镁合金表面 Ni-P/Ni 镀层的制备与性能研究

许刚，张秀芝，张义帅
（太原科技大学，太原 030024）

[摘 要] 在镁合金表面先化学镀 Ni-P 层，再电镀 Ni，获得高耐蚀性 Ni-P/Ni 镀层，并用静态腐蚀浸泡法研究了化学镀时间和电镀时间对所得镀层在 5%NaCl 溶液中的耐蚀性能的影响。结果表明，先化学镀 40 min，再电镀 15 min 所得的 Ni-P/Ni 镀层具备高耐蚀性能，电化学测试结果表明，此种镀层在酸性和碱性溶液中都具有较好的耐蚀性能。在 200 ℃热处理 24 h 后，Ni-P/Ni 镀层的耐蚀性提高，同时外层 Ni 层的显微硬度从 HV460 增大到 HV550。镀层侧面的 SEM 照片显示，镀层均匀致密，与基体结合良好，化学镀层与电镀层之间没有明显的界限。

[关键词] 双镀层；化学镀；电镀；镀镍；热处理
[中图分类号]TQ153.1 [文献标识码]A [文章编号]1001－3660(2010)01－0071－03

Study on the Preparation and Properties of Ni-P/Ni Duplex Coating on the Surface Magnesium Alloys

XU Gang, ZHANG Xiu-zhi, ZHANG Yi-shuai
(Taiyuan University of Science & Technology, Taiyuan 030024, China)

[**Abstract**] The high corrosion resistance Ni-P/Ni duplex coating was deposited on the surface of magnesium alloys by electroless depositing Ni-P and following electrodepositing Ni. The effect of electroless deposition and electrodeposition time on the corrosion resistance of the duplex coating was investigated by static corrosion immersion in the 5% NaCl aqueous solution. the results indicate that only the electroless deposition time no less then 40 min, the duplex coating get high corrosion resistance. The observations of linear sweep polarization curve experiments indicate that both in the acidic solution and alkalic solution the duplex coating has good corrosion resistance. After heat treatment at 200 ℃ for 24 hours the corrosion resistance of the Ni-P/Ni duplex coating increases and the microhardness of the eletrodeposition exterior Ni layer increases from HV460 to HV550. The SEM observation of the cross section of the duplex coating indicates that the coating is connected well to the magnesium substrate and there isn't obviously interface between the Ni-P layer and Ni layer.

[**Key words**] Duplex coating; Electroless deposition; Electrodeposion; Ni plating; Heat treatment

在地壳含有的金属中，镁的储量仅次于铁和铝，位于第 3 位[1]。镁合金具有比强度和比刚度高、屏蔽电磁干扰性能好等优异的性能，被广泛应用于军工、汽车、摩托车、飞机、手机、电脑等工业领域[2－4]。然而镁合金也具有非常高的电化学活性[5－6]，这使其在各种应用环境中非常容易被氧化腐蚀，因此，镁合金表面的腐蚀与防护就成为镁合金应用研究的首要课题。

化学镀镍是研究得较多的镁合金防腐蚀方法之一，但是它存在工艺稳定性不强，抗干扰能力差，镀速较慢等缺点；而且镁合金表面的保护层都属于阴极保护层，要有效地保护镁基体，表面镀层必须致密无孔隙。有研究[7]表明，要使镁合金表面的化学镀层有较好的防护性能，化学镀的时间必须达到 2 h 以上，而且镀层孔隙率难以稳定控制，这使得生产的成本高、效率低。为了在一定程度上解决这些问题，本文研究了在镁合金表面先用化学镀方法制备一层 Ni-P 层作为保护层，再电镀 Ni，制备高耐蚀性 Ni-P/Ni 双镀层的工艺。与单一化学镀层相比，该工艺节省了时间，并且镀层具有更加优异的耐蚀性能。

1 试 验

1.1 试验材料

基体材料为 AZ91D 镁合金，试样经线切割后尺寸

[收稿日期]2009－11－03
[作者简介]许刚(1983－)，男，湖北汉川人，硕士生，主攻镁合金表面处理。

为 15 mm×15 mm×5 mm，其化学成分(质量分数)为：8.5%～9.5% Al，0.45%～0.90% Zn，0.17%～0.40% Mn，Si<0.05%，Fe<0.004%，Ni<0.001%，Cu<0.002 5%，余量为 Mg。

1.2 镀层制备

工艺流程为：打磨→碱洗→酸洗→活化→化学镀 Ni-P→电镀 Ni，各步骤间用蒸馏水冲洗。

1) 碱洗。碱洗液配方为：45 g/L NaOH，5g/L $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$。碱洗在 60℃下进行，时间为 10 min 左右。

2) 酸洗。酸洗液配方为：125 g/dm³ CrO_3，100 cm³/dm³ HNO_3(65%)。酸洗在室温下进行，时间为 0.5～1 min。

3) 活化。活化液配方为：350 mL/L HF(40%)。活化处理在室温条件下进行，时间为 15 min。

4) 化学镀 Ni-P。镀液组成为：20 g/L $NiSO_4 \cdot 6H_2O$，20 g/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$，5 g/L $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$，8 g/L NH_4HF_2，10 mL/L $CH_3CHOHCOOH$，10 mL/L HF(40%)，1 mg/L $NCSNH_2$，50 mL/L NH_4OH。固定 pH 值 6.2±0.5、温度(80±2) ℃，分别选择化学镀镍时间 15，25，30，35，40 min 进行试验。

5) 电镀 Ni 层。镀液组成如下：300 g/L $NiSO_4 \cdot 6H_2O$，40 g/L $NiCl_2 \cdot 6H_2O$，40 g/L H_3BO_3，0.6 g/L $C_7H_5O_3NS$。固定 pH 值 4.0±0.5、温度 30 ℃、电流密度 3 A/dm²，分别选择电镀时间 0，15，30，45 min 进行试验。

1.3 镀层热处理

在 200 ℃恒温电热炉中保温 48 h。

1.4 性能测试

1) 静态腐蚀浸泡测试。将试样边角用绝缘漆涂封，使镀层中心表面露出 1 cm² 的暴露面，用 5%NaCl 浸泡镀层，观察表面形貌，记录表面出现第 1 个腐蚀孔的时间。

2) 电化学测试。以待测试样为工作电极(镀层中心表面暴露面积为 1 cm²，其余部分用绝缘漆涂封)，饱和甘汞电极为参比电极，Pt 电极为辅助电极进行动电位极化曲线扫描。扫描速率为 0.166 mV/s，电位扫描范围为－1.00 V～＋0.50 V。

3) 用金相显微镜观察试样的表面形貌，用 SEM 观察镀层的截面形貌。

4) 用 HXS-1000 型显微硬度仪进行硬度测试。

2 结果分析与讨论

2.1 化学镀时间和电镀时间对镀层耐蚀性能的影响

选择不同的化学镀时间和电镀时间进行组合，制备了 17 种双镀层试样，并记录了这些试样从开始浸入 5%NaCl 溶液到镀层表面首次出现腐蚀点的时间，见表 1。由表 1 可知，当化学镀时间为 15 min 时，双镀层不能为基体提供良好的保护，即使电镀时间延长，试样耐蚀性能的增加也很有限。这是由于镁合金的化学性质非常活泼，若化学镀时间太短，厚度不均的化学镀层在电镀时不能对镁合金基体形成有效保护，没有被化学镀层有效覆盖的地方在电镀液中会发生氧化溶解反应，溶解析氢使得镀层产生通孔，导致镀层疏松，因此双镀层的结合力、耐蚀性能差。当化学镀时间达到 20 min 时，化学镀层在电镀时已经能给予镁基体较有效的保护，但此时的化学镀层依然不完整，表面仍有较小的孔隙，电镀 Ni 虽然能将较小的孔隙覆盖，但仍不足以给予基体良好的保护。当化学镀时间达到 40 min 时，只需电镀 15 min，双镀层就已经具有良好的耐蚀性能了；而当电镀时间达到 30 min 时，双镀层具有优异的耐蚀性能。所以制备双镀层时，化学镀和电镀时间分别为 40 min，30 min 较佳。

表 1 试样的静态腐蚀浸泡结果

Tab.1 Static immersion results of samples

试样编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
化学镀时间/min	15	15	15	25	25	25	30	30	30	35	35	35	40	40	40	40	120
电镀时间/min	15	30	45	15	30	45	15	30	45	15	30	45	15	30	45	0	0
第 1 次出现腐蚀点的时间/h	0	0.5	1	2	3.5	4	5	9	10	15	22	24	32	≥48	≥48	0.8	42

化学镀 40 min 所得的单一镀层经静态腐蚀浸泡测试后，首次出现点蚀的平均时间只有 0.8 h，表明镀层表面存在孔隙。但是先化学镀 40 min，再电镀 30 min 所得的双镀层却有非常好的耐蚀性，说明后续的电镀层对化学镀层的空隙有很好的填埋作用，大大改善了镀层的耐蚀性；而施镀时间 2 h 所得的单一化学镀层也不具备这样的耐蚀性能。

2.2 电化学测试结果与分析

测试施镀 40 min 后剥离的 Ni-P 化学镀层和先化学镀 40 min 再电镀 30 min 的双镀层试样在 5% NaOH 和 5%HCl 溶液中的动电位极化曲线，见图 1、图 2。由图 1 可知，在酸性溶液中，电镀 Ni 层的腐蚀

电位高于化学镀 Ni-P 层的腐蚀电位，而且具有范围较宽钝化电位，因此，在酸性腐蚀环境下，电镀 Ni 层具有较高的耐蚀性。在碱性条件下，表面电镀 Ni 层有较宽的钝化电位范围和较低的钝态电流（见图 2），使得镀层在碱性条件下同样具有较高耐蚀性。

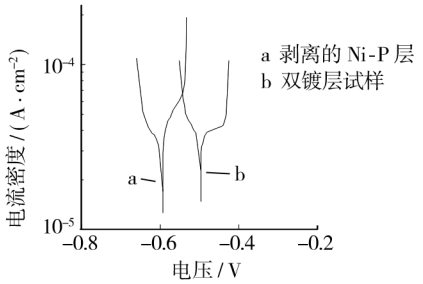


图 1　试样在 5%HCl 溶液中的极化曲线

Fig. 1 The electrochemical polarization curves of the samples in 5% HCl solution

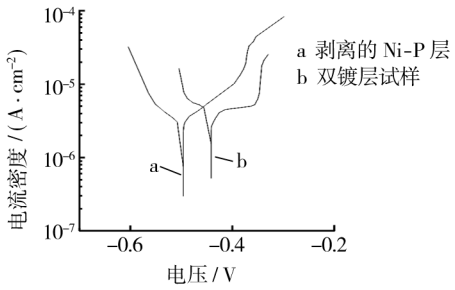
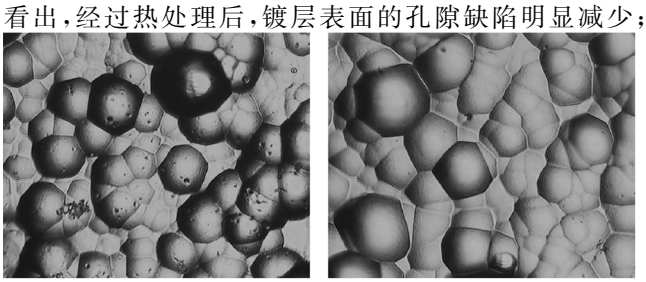


图 2　试样在 5%NaOH 溶液中的极化曲线

Fig. 2 The electrochemical polarization curves of the samples in 5% NaOH solution

2.3　热处理对镀层性能的影响

按 1.3 中的方法对化学镀 40 min 所得镀样进行热处理，然后在空气中自然冷却，再对试样进行静态腐蚀浸泡测试，结果表明：与热处理前相比，镀层首次出现点蚀的时间延长，镀层的耐蚀性进一步增加。这是由于经过 200 ℃低温热处理后，镀层中残余的氢逸出，镀层在晶态结构没有发生改变的前提下发生结构弛豫，使得镀层空隙减少，结构更加致密。图 3 为化学镀 40 min 所得镀样热处理前后的表面形貌，从图中可以看出，经过热处理后，镀层表面的孔隙缺陷明显减少；



a 热处理前 400×　　b 热处理后 400×

图 3　化学镀 Ni-P 层试样的表面形貌

Fig. 3 The surface appearance of electroless Ni-P coating

此外，低温热处理还能消除镀层中的应力[8]，也使得镀层缺陷减少，进而增强其耐蚀性。

按 1.3 中的方法对先化学镀 40 min 再电镀 30 min 所得双镀层试样进行热处理，然后进行静态腐蚀浸泡测试，结果表明：热处理后，试样的耐蚀性较热处理前有了进一步提高。测试未经热处理和经过热处理的双镀层试样的显微硬度，分别为 HV460，HV550，可见热处理使得镀层的表面硬度增大，从而增强其耐磨性。图 4 为热处理试样截面的扫描电子显微镜图片，可见镀层与基体结合良好，电镀层与化学镀层之间没有明显的界限，镀层均匀致密。

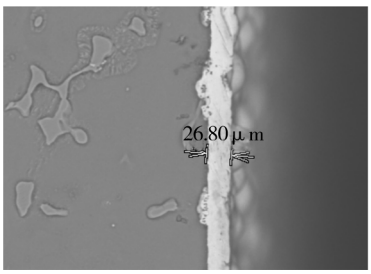


图 4　Ni-P/Ni 镀层侧面的 SEM 照片

Fig. 4 The cross section SEM photographs of duplex Ni-P/Ni coating

3　结　论

1）化学镀 40 min 后电镀 30min，在镁合金表面制备的 Ni-P/Ni 双镀层具有优异的耐蚀性能，在酸性和碱性溶液中的耐蚀性能都较好，后续电镀层对化学镀层的空隙有很好的填埋作用。

2）经过 200 ℃低温热处理后，Ni-P/Ni 镀层耐蚀性增强，镀层表面硬度增大，因此耐磨性增强。

3）镀层与基体结合良好，电镀层与化学镀层之间间没有明显的界限，镀层均匀致密。

［参　考　文　献］

[1] Kojima Y. Platform science and technology for advanced magnesium alloys[J]. Mater Sci Forum, 2000, 350/351: 3−18.

[2] Friedrich H, Schumann S. Research for a new age of magnesium in the automotive industry[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117: 276−281.

[3] Aghion E, Bronfin B. The role of the magnesium industry in protecting the environment [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117: 381−385.

（下转第 80 页）

还原效果明显降低，特别是 O 杂质含量降低不明显。保持处理温度 600 ℃、H_2 流速 10 L/h 不变，处理时间增加为 2 h 时，C，O 杂质含量进一步降低；若延长处理时间至 4 h，纤维发生烧结。此外，不同工艺条件下处理的 SiO_2 包覆纤维，当纤维无烧结时，其电阻率无明显变化，表明该条件下纤维表面 SiO_2 包覆层无明显破坏；而当纤维发生烧结时，其电阻率显著降低。综上所述，对 SiO_2 包覆纤维进行 H_2 还原处理的最佳工艺参数为：温度 600 ℃、H_2 流速 10 L/h、时间 2 h。

表 2 H_2 还原工艺参数对 SiO_2 包覆纤维性能的影响

Tab.2 Influence of H_2 reduction process parameters on performance of the SiO_2 coated fiber

编号	工艺参数			性能			
	温度 /℃	时间 /h	H_2 流速 /(L·h^{-1})	C / %	O / %	电阻率 /(Ω·cm)	是否烧结
S2				0.86	2.09	10^5	
H1	500	1	10	0.83	2.01	10^5	否
H2	550	1	10	0.65	1.90	10^5	否
H3	600	1	10	0.38	1.08	10^5	否
H4	650	1	10	0.20	1.01	10	是
H5	600	1	5	0.45	1.60	10^5	否
H6	600	1	15	0.38	1.07	10^5	否
H7	600	1	20	0.37	1.07	10^5	否
H8	600	2	10	0.24	1.05	10^5	否
H9	600	4	10			10^2	是

另外，试验中还发现，纤维在还原前后的电磁参数变化不明显，可能是由于所选纤维本身杂质含量较低(Fe 纯度约为 97%)，还原处理对提高纤维电磁性能的贡献不大。

3 结 论

超细铁纤维 SiO_2 包覆处理的优化工艺条件为：以每 100 mL 乙醇溶剂计算，纤维添加量为 20 g，氨水添加量为 4 mL，TEOS 添加量为 0.7 mL，氨水及 TEOS 均间隔相同时间分 4 次添加，反应时间 4 h。在优化工艺条件下可得到薄(平均厚度约为 3 nm)而均匀的 SiO_2 包覆层，该包覆层可使铁纤维表面达到较好的绝缘化效果，有效降低纤维混合媒质的介电常数，显著提高纤维的抗氧化性能，并使铁纤维吸波涂层的吸波性能提高。

在 600 ℃、H_2 流速 10 L/h 的条件下对 SiO_2 包覆铁纤维进行 H_2 还原处理 2 h，可有效降低其 C、O 杂质的含量，且纤维无烧结，电阻率无明显变化。

[参 考 文 献]

[1] 谢炜，程海峰，周永江，等. 铁纤维表面涂覆二氧化硅后的抗氧化性能及机理[J]. 材料保护，2005，38(8)：5－8.

[2] 高国华. 用 SiO_2 包裹铁复合粒子的研究[D]. 武汉：武汉理工大学，2004.

[3] 李江霞，李新其. 二氧化硅包覆超微镍粉的制备与性能表征[J]. 表面技术，2007，36(1)：28－30.

[4] 王炳根，孙其顺. 羰基铁粉的热处理[J]. 四川冶金，1998，20(6)：46－50.

[5] 邹田春，赵乃勤，师春生，等. 吸波材料吸波性能的计算及其优化设计[J]. 功能材料，2005，36(7)：889－891.

[6] 亓家钟，陈倍京，陈利民. 多层吸波材料反射损失计算机模拟[J]. 金属功能材料，2006，13(2)：33－36.

(上接第 73 页)

[4] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-applications-potential[J]. Mateiral Science and Engineering, 2001, A302: 37－45.

[5] Baril G, Pebere N. The corrosion of pure magnesium in aerated and sodium sulphate solution[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 471－484.

[6] Shigematus I, Nakamura M, Satiou N, et al. Surface treatment of AZ91D magnesium alloy by aluminum diffusion coating[J]. Jounral of Materials Science Letters, 2000, 19(6): 73－74.

[7] 熊俊波，张秀芝，许刚. 镁合金 AZ91 表面化学镀镍层的制备及性能研究[J]. 表面技术，2009，38(2)：34－36.

[8] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京：北京化工出版社，2003.