

## pH 值对镁合金化学镀 Ni-P 合金的影响

徐加有<sup>1</sup>, 吴连波<sup>1</sup>, 张继红<sup>1</sup>, 赵明慧<sup>2</sup>

(1. 长春工业大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

2. 垒高汽车零部件有限公司, 吉林 长春 130022)

**[摘要]** 为进一步确定 pH 值对镁合金化学镀 Ni-P 合金的影响, 利用扫描电镜 (SEM), 能谱仪 (XPS), 显微硬度仪以及极化曲线等方法分析镀层的形貌和性能。结果表明: pH 值对镀层的性能影响较大, pH 值很低时难于施镀, 形貌在 pH 值为 8 时最好, 镀层的含磷量随着 pH 值的升高而降低; 在一定范围内, 硬度随着 pH 值的升高而降低; 在 pH 值为 4 时, 其镀层的自腐蚀电位最高达到 -0.92V, 耐腐蚀性能最好。

**[关键词]** 镁合金; 化学镀镍; pH 值; 镀镍磷合金

**[中图分类号]** TG174; TQ153.3

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)01-0065-03

## Effects of pH Value on Electroless Ni-P Plating on Magnesium Alloys

XU Jia-you<sup>1</sup>, WU Lian-bo<sup>1</sup>, ZHANG Ji-hong<sup>1</sup>, ZHAO Ming-hui<sup>2</sup>,

(1. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Lego Motor Component and Accessory Co., Ltd. Changchun 130012, China)

**[Abstract]** To further determine the effects of the pH value on chemical plating Ni-P alloy on the magnesium alloys, the pattern and the performance of plating were analyzed using scanning electron microscope (SEM), energy spectrometer (XPS), microhardness device as well as polarization curve and so on. The result indicates that the pH value influences the coating performance greatly, as the pH value is very low, it is difficult to plate, the pattern is best when the pH value is 8, the content of phosphorus reduces with the increasing of pH value; in certain scope, hardness reduces with the increasing of the PH value; when the PH value is 4, the corrosion electric potential of plating is highest and gets to -0.92 V, the corrosion resistance is best.

**[Key words]** Magnesium alloys; Electroless nickel plating; pH Value; Ni-P plating alloy

## 0 引言

近年来镁合金在汽车和 3C 产品上的广泛应用格外引人注目<sup>[1-3]</sup>。镁合金具有高的导热性, 抗磁干扰性, 可压铸薄壁件和易于回收等优点。但镁合金化学性质活泼, 耐腐蚀性差, 表面硬度低, 尤其是较差的耐腐蚀性是制约其应用的一个不利因素<sup>[4]</sup>, 为提高镁合金表面硬度和耐腐蚀性, 化学镀是一种很好的化学保护方法。

化学镀镍-磷是利用自还原机理, 在机体表面沉积合金的新型表面处理技术。与其他处理方法相比, 化学镀镍-磷合金是可使机体材料获得良好的耐腐蚀性和耐磨性。同时还具有镀层均匀, 化学稳定性好, 表面光洁平整, 可操作性强, 方法简单, 易于控制。可以在形状复杂的铸件上得到均匀的镀层, 镀层的性能可以根据不同的需要进行调节等优点。历经半世纪的迅猛发展, 化学镀镍-磷工艺已被广泛用于电子通讯, 汽车等各种工业领域。

目前, 国外已经有了自动控制的生产线, 国内正处于推行应用阶段, 尤其是近年来复合镀技术的发展, 进一步扩大了化学镀镍-磷工艺的应用范围。化学镀镍磷多用于钢铁表面上, 在镁合金上运用得较少<sup>[5-7]</sup>。原因是镁合金化学镀镍磷工艺很难控制。作者在大量实验的基础上, 发现 pH 值的高或低对化学镀镍磷工艺的不同影响, 并对各种 pH 值的镀层形貌、含磷量、硬度以及耐腐蚀性进行了初步的研究。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

本试验主要采用 AZ91D 压铸镁合金, 其成分见表 1, 试样尺寸为 15mm × 15mm × 5mm。

表 1 试验材料 AZ91D 的化学成分 (质量分数 %)

Table 1 Chemical constitution of test material AZ91D (w %)

| 合金    | Al    | Mn    | Zn    | Si    | Cu    | Ni     | Fe    | Mg |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|----|
| AZ91D | 9.100 | 0.330 | 0.910 | 0.040 | 0.018 | 0.0006 | 0.003 | 余量 |

AZ91D 镁合金的基体组织是由两相组成,  $\alpha$  固溶体及主要分布在其晶界的金属间化合物  $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ ), 如图 1。两者腐蚀电位不等, 形成微电池, 引起表面的电化学腐蚀; 同时镁有很

**[收稿日期]** 2006-10-23

**[作者简介]** 徐加有 (1976-), 男, 山东日照人, 在读研究生, 主要从事镁合金表面处理的研究。

高的化学活性,在空气中极易产生氧化膜。这两点是造成镁合金难于施镀的主要原因<sup>[8]</sup>。

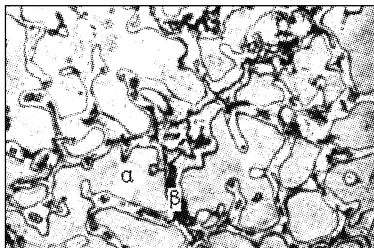


图1 AZ91D 镁合金金相组织 200 ×

Figure 1 Metallurgical structure of AZ91D magnesium alloys 200 ×

## 1.2 化学镀工艺

工艺流程:预磨试样→碱洗→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→化学镀→水洗→吹干。

1) 预磨 先用粗砂纸除去表面覆盖物,再用细砂纸打磨,直到表面光亮平滑为止。

2) 化学除油 去除镁合金表面的油脂和污物。

工艺条件:60g/L NaOH, 10 ~ 20g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 温度 60℃, 时间 8 ~ 10min。

3) 酸洗 除去表面的氧化物,嵌入表面的污垢及附着在表面的金属杂质。

工艺条件:180 ~ 200g/L  $\text{CrO}_3$ , 1g/L KCl, 室温, 时间 6 ~ 10min。

4) 活化 进一步除去表面的氧化物及酸洗后的残留物。

工艺条件:380g/L HF, 室温, 时间至到不产生气泡。

5) 化学镀镍

工艺条件:10g/L  $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 15g/L  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 24g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 10g/L  $\text{NH}_4\text{HF}$ , 20ml/L HF (注 HF 的质量分数为 40%), 用氨水调整 pH 值到 3 ~ 10, 操作条件:温度 80℃, 时间 60min。

## 1.3 试验设备

运用日本 JSM-5500 扫描电镜 (SEM) 观察镀层形貌;用 EDAX-Falcon 能谱仪 (EDS) 测量镀层含磷量;用 MVK-H3 型显微硬度仪测量镀层硬度;用 LK9805 型电化学分析系统测极化曲线。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 镀层的形貌

采用上述工艺分别调整镀液的 pH 值,在扫描电镜下观察发现:在 pH 值为 4 的情况下镀层成为网状 (如图 2a), 不能把镁合金基体覆盖完整。也就是说,在 pH 值很低的情况下很难施镀, pH < 3 时,基体上就很难沉积出镍磷镀层。当 pH 值增加到 6 时,在镁合金基体上能得到均匀的镀层 (如图 2b), 镀液也很稳定,但镀速很慢。随着 pH 值的升高,反应速度增加,得到表面更均匀的镀层 (如图 2c)。

可得到外观良好的镀层,镀层上颗粒更加均匀,紧凑和细小,由胞状物组成,立体感明显,胞致密,大小均匀。仔细观察可以发现几乎所有较大的胞都是由若干个小胞组成的,这些小胞

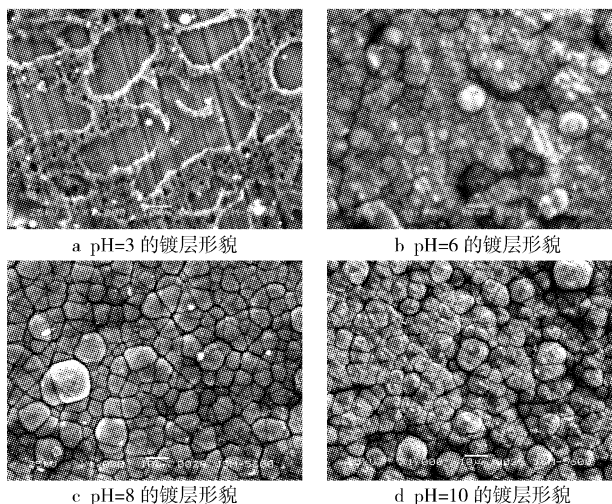


图2 不同 pH 值下镀层形貌

Figure 2 Plating pattern of different pH

之间都有明显的界线,界线基本为直线,也就说明小胞在长大过程中相互受到挤压而发生了变形,这应该与施镀过程中的形核点的位置和数量有关,而关于形核后的胞状,可能与形核过程中的总界面自由能有关,当总界面自由能趋于最小时,形核将沿着基体表面以胞状方式三维生长<sup>[5]</sup>。pH 值进一步增大得到的镀层的外观 (如图 2d) 又会降低,其颗粒变得稀疏和不均匀,但反应变得更加剧烈,镀速加快,镀液很快分解。

综上所述:随溶液 pH 值的升高,沉积速度加快,亚磷酸盐溶解度降低,容易引起镀液的自分解发生。如果 pH 值过高,次磷酸盐氧化成亚磷酸盐的反应加快,而催化反应转化为自发性反应,使镀液很快失效。反过来, pH 值太低时反应无法进行,不能在镁基体上得到很好的镀层<sup>[9]</sup>。

### 2.2 镀层含磷量

影响镁合金镀层磷含量的因素有很多,如镀液的 pH 值、还原剂 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 络合剂等。一般情况下,镀层中磷含量对镀液的 pH 值较为敏感。故可用调整镀液的 pH 值的方法来控制镀层中磷的含量。Ni-P 镀层按 P 含量增加的结构变化规律为:晶态→晶态+微晶→微晶→微晶+非晶态→非晶态。相关资料表明:P 镀层 ( $3\% \leq \text{P}$  的质量分数  $\leq 8\%$ ) 一般为晶体+非晶体的混合<sup>[10]</sup>。镀层的含磷量随 pH 的变化曲线见图 3。从图可以看出,当 pH 值小于 3 时,磷的含量很低,那是因为在 pH 值很小时,镍磷很难在镁合金基体上沉积,那么镀层中磷的含量当然就很低,这与上面看到 pH 值为 3 的镀层形貌相吻合。随着 pH 值的升高,磷的含量也骤然升高,在 pH 值为 4 时达到最大值。随后,随着 pH 值的升高,磷的含量又会降低。但是变化趋势并不稳定,这是因为镀层中磷的含量并不是只受 pH 值一个因素影响,是由很多因素共同影响的<sup>[11]</sup>。

### 2.3 镀层硬度

化学镀镍磷层的硬度一般在 HV300-600,最高可达 HV700 以上,而电镀镍的硬度仅为 HV160-180,显然,化学镀镍的硬度远高于电镀镍层的硬度。而且化学镀镍层在经过一定的热处理之后,其硬度还可以进一步提高。在一定范围内,化学镀镍磷层的硬度是随 pH 值的增加而降低,其原因是随着 pH 值的升高,镀层的含磷量降低<sup>[12]</sup>。在 pH 值为 4 时,镀层的硬度可达到 500HV;

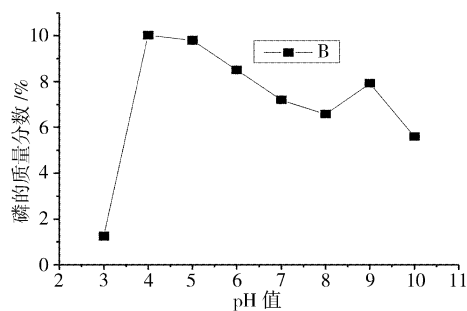


图3 磷的质量分数随 pH 值的变化曲线

Figure 3 Change curve of P content with pH value

当 pH 值为 10 时,硬度只有 260HV 左右。结果如图 4 所示。

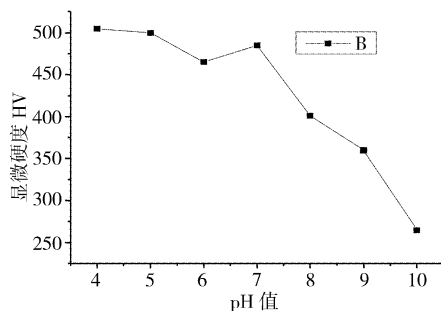


图4 镀层硬度随 pH 值的变化曲线

Figure 4 Change curve of plating hardness with pH value

## 2.4 镀层的耐蚀性

镀层的耐腐蚀能力与其结构和表面均匀性有很大关系,本试验镀层的耐腐蚀性与 P 的含量有很大关系,一般 P 含量越高,其耐腐蚀性能越好。

本试验耐蚀性是用 LK9805 型电化学分析系统测极化曲线。试样边缘用绝缘漆封闭,参比电极为甘汞电极,对比电极为铂电极,试样为工作电极。各试样的极化曲线如图 5 所示,曲线 a 为镁合金基体,其腐蚀电位为 -1.42 伏,曲线 c、d、e、b 的自腐蚀电位随着镀液 pH 值的升高含磷量的依次降低而降低,含磷量最高的 c 曲线为 pH 值为 4 时的镀层,其腐蚀电位最高为 -0.92V,说明其耐腐蚀性最好。这主要是镀层中磷含量的增加使得镀层内部组织结构的变化导致的<sup>[13]</sup>。

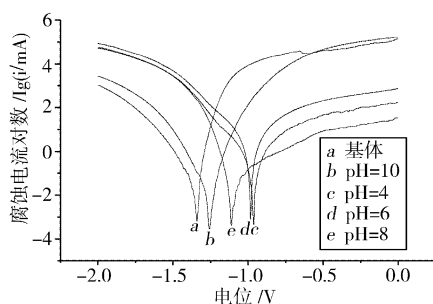


图5 不同 pH 值镀层的极化曲线

Figure 5 Polarization curve of different pH for plating

## 3 结论

通过对压铸 AZ91D 合金表面化学镀 Ni-P 的研究,经过对

SEM、XPS、显微硬度和极化曲线的测量分析,pH 值对镀层性能的影响有如下结论:

1) 在 pH 值低于 3 时很难在镁合金表面上得到良好的镀层;随着 pH 值升高,镀层的表面形貌趋于均匀;在 pH 为 8 左右时镀层形貌最好。pH 值再升高,镀层形貌又会变得不均匀。

2) pH 值小于 3 时,镀层的含磷量很低;当 pH 值为 4 时,镀层的含磷量最高可达到 10% 左右,而后,随着 pH 值的升高而降低。

3) 镀层的硬度随着 pH 值的升高而降低,当 pH 值为 4 时镀层的显微硬度可达到 500HV 左右。

4) 镀层的自腐蚀电位随着 pH 升高而降低。当 pH 值为 4 时,镀层的自腐蚀电位最高可达 -0.92V。

### [参考文献]

- [1] Rulien T J, Albrigt D L. Hight ductility magnesium alloys in automotive applications [J]. Advanced Mater and Processes, 1999, 145(6): 28-32
- [2] 刘正,王越,王中光,等. 镁基轻质材料的研究与应用[J]. 材料研究学报, 2000, 14(6): 449-456
- [3] Clark J B. Age hardening in a Mg-9wt. % Al alloy [J]. Aata Metallurgica, 1968(16): 141-152
- [4] 李瑛,余刚,刘跃龙,等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J], 表面技术, 2004, 30(1): 8-10
- [5] 向阳辉. 直接化学镀镍的初始沉积机制[J]. 上海交通大学学报, 2000, 34(12): 1638-1644
- [6] Xing Y H. A study on surface state during the pretreatment of electroless plating on magnesium alloys [J]. Trans IMF, 2001, 79(1): 30-35
- [7] Fairweather W A. Electroless plating on magnesium alloys [J]. Trans IMF, 1997, 75(3): 113-117
- [8] 霍宏伟,李瑛,王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 14-17
- [9] 李宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000. 195
- [10] 秦开明,刘冬梅,顾艳红. 影响化学镀(Ni-P)镀速的部分因素[J]. 大庆石油学院学报, 2004, 28(5): 37-42
- [11] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 64-90
- [12] 向阳辉,刘新宽,胡文彬,等. 镁合金化学镀镍的磷含量控制[J]. 电镀与环保, 2001, 21(2): 25-27
- [13] 李宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000. 75-81

(上接第 59 页)

## 3 结论

1) 电流效率与镀液温度和阴极丝移动速度有关,当温度确定时,电流效率仅与阴极丝移动速度有关。

2) 当电镀温度确定时,阴极电流密度值亦随之确定,镀金层厚度仅与阴极丝移动速度有关。

3) 镀液温度为 45℃,阴极电流密度为 2.9A/dm<sup>2</sup>,阴极丝移动速度为 3.2m/min 时,镀金层厚度为 1.0μm。