

铜含量对镁合金化学镀 Ni-Cu-P 镀层性能的研究

马壮, 王堯, 李智超

(辽宁工程技术大学材料科学与工程系, 辽宁 阜新 123000)

[摘要] 为研究镀液中不同铜离子含量对镁合金 AZ91D 化学镀 Ni-Cu-P 镀层性能的影响, 采用硫酸镍为镍源, 在镁合金化学镀 Ni-P 的镀液中加入不同含量的铜离子, 可直接得到不同的 Ni-Cu-P 镀层, 但都较均匀致密, 结合力良好。经过耐醋酸腐蚀、磨粒磨损试验, 结果表明: 在硫酸铜含量为 0.5g/L 的镀液中获得的 Ni-Cu-P 镀层, 较基体的耐蚀性提高了 0.84 倍, 耐磨性提高了 0.56 倍。由此得出结论: 镀液中硫酸铜含量为 0.5g/L, 所得到的镀层性能最佳。

[关键词] 镁合金; 化学镀; Ni-Cu-P; 耐磨性; 耐蚀性

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0034-03

The Study on the Effect of Different Copper Content on Electroless Ni-Cu-P Plating for Magnesium Alloy

MA Zhuang, WANG Chong, LI Zhi-chao

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] For study on different copper content on magnesium alloys AZ91D electroless planting Ni-Cu-P, using nickel sulfate as nickel resource, adding different content copper ion to the bath of electroless Ni-P plating on magnesium alloys, the Ni-Cu-P plating coat can be obtained. The coating is uniform and dense and has good adhesion. The corrosion and wear test result shows that when the bath is 0.5 g/L CuSO_4 the basal body may get Ni-Cu-P plating coat, the corrosion resistance can improve 5.08 to basal body, the wear resistance of Ni-Cu-P plating coat can improve 6.77. This conclusion is that when the content of cupric sulfate is 0.5 g / L in plating solution, the plating has the best effect.

[Key words] Magnesium alloy; Electroless planting; Ni-Cu-P; Wear resistance; Corrosion resistance

0 引言

镁合金具有高的导热性和抗磁干扰性、可压铸薄壁件及易于回收等优点, 因而人们期待着用镁合金作为轻质材料应用于汽车, 以减轻汽车重量, 节约能源, 降低污染, 改善环境。发达国家现在正在大力度开发镁基材料, 镁基材料被认为是 21 世纪最具开发和应用潜力的“绿色材料”^[1-2]。镁合金至今没有得到铝合金那样大规模的应用, 其中最重要的一个原因就是耐腐蚀性能差。镁合金化学性质活泼, 耐蚀性差, 表面硬度低, 尤其是较差的耐蚀性是制约其应用的一个不利因素。针对提高镁合金表面硬度和耐蚀性, 已有很多的表面处理方法可以对镁合金提供保护, 化学镀就是其中研究得较多的一种金属镀层保护工艺。在镁合金上化学镀 Ni-P 的工艺已有很多研究^[3-5], 但化学镀 Ni-Cu-P 的研究便不多见。

本文将不同含量的硫酸铜加入到化学镀 Ni-P 工艺的镀液中, 测试其镀速、结合力以及镀层的耐磨、耐蚀性能, 分析不同铜含量对镀层性能的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料

选用 AZ91D 为基体。

1.2 前处理工艺

化学镀工艺流程为: 试样打磨→超声波丙酮清洗→水洗→碱洗除油→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→化学镀 Ni-Cu-P→水洗→吹干。

其中前处理工艺配方及条件为:

- 1) 碱洗 15g/L NaOH、22.5g/L $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 温度 85℃, 时间 10min。
- 2) 酸洗 200g/L CrO_3 、1g/L KF, 温度为室温, 时间 5min。
- 3) 活化 385mL/L HF(40%), 温度为室温, 时间 10min。

1.3 镀液配方及条件

化学镀液配方如下:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15g/L
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16g/L
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10g/L
HF(40%)	12mL/L
NH_4HF	16g/L
稳定剂	适量
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.4 ~ 0.6g/L

[收稿日期] 2007-08-18

[基金项目] 辽宁省教育厅科学技术研究项目(20060375)

[作者简介] 马壮(1963-), 男, 辽宁阜新人, 教授, 博士, 从事金属材料及表面改性技术方面的研究。

pH 6.7
温度 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$

部分试样 Ni-Cu-P 进行热处理:在 250°C 下加热 2h。

1.4 性能测试

1) 沉积速率的测定 采用增重法,用电子天平称量试样化学镀 Ni-Cu-P 前后的质量,得到试样的增重,再根据时间、电镀的总面积换算成沉积速度。

2) 结合力的评价 根据 GB/T13913-92,利用锉刀试验评价镀层的结合力^[6]。

3) 耐磨性测试 采用 ML-100 试验机进行磨料磨损的检测,所加载荷为 0.2kg,每次行程 40cm,行程 3 次。用电子天平称得试样磨损前后的质量,计算磨损失重。

4) 耐蚀性测试 采用浸渍腐蚀失重法测定镀层腐蚀失重,浸渍腐蚀液为 3.5% NaCl 溶液和 5% 的醋酸溶液,用分析天平称量试样腐蚀前后的质量,计算腐蚀失重^[7-8]。

2 试验结果分析

2.1 沉积速率及结合力

由图 1 可以看出,在硫酸铜含量为 0.4g/L 时,镀速最大为 $8.01\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,随着硫酸铜含量的增加,在硫酸铜含量为 0.6g/L 时镀速为 $6.44\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,其沉积速率呈线性下降的趋势。这是因为铜优先沉积在试样表面后,由于铜的覆盖而降低了试样表面活性,使其表面催化能力大大降低,自催化反应速度减慢,所以随着铜含量的不断增加,铜的抑制作用明显,导致沉积速率下降。

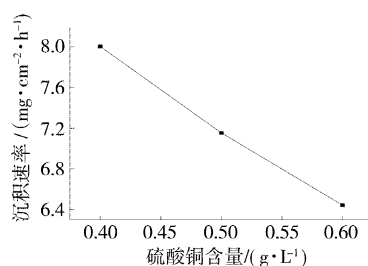


图 1 铜含量对沉积速率影响

Figure 1 The effect of Cu content on deposition rate

在化学镀 Ni-Cu-P 镀层上进行锉刀试验:将试样固定在台钳上,用粗齿的扁形锉刀挫其断面,锉刀与镀层表面成 45° 。结果表明:镀层与基体均未出现剥离,表明镀层的结合力良好。

2.2 耐磨性分析

AZ91D 及 Ni-Cu-P 镀层(热处理前后)在相同磨粒磨损条件下的耐磨数据如表 1 所示。

由表 1 可知:随着镀液中铜含量的增加,耐磨性逐渐增加,当含量为 0.5g/L 时,相对耐磨性为 2.30,耐磨性最佳;当含量为 0.6g/L 时,耐磨性开始下降。

镀层的耐磨性增加是由于铜的加入,与镍可以无限固溶,形成固溶体,达到固溶强化的作用,所以随着铜含量的增加,镀层的耐磨性增加;另外,铜含量的增加强烈地抑制了磷的沉积,由于镀层含磷量低时镀层的耐磨性较高,所以化学镀 Ni-Cu-P 镀层的耐磨性是较好的。但是当镀层中的铜含量过多时,镀层的

表 1 热处理前后 Ni-Cu-P 镀层相对耐磨性

Table 1 The wear resistance of chemistry Ni-Cu-P plating after heat treatment

硫酸铜含量 / (g · L ⁻¹)	热处理前		热处理后	
	质量损失 / (mg · cm ⁻²)	相对耐磨性 ε	质量损失 / (mg · cm ⁻²)	相对耐磨性 ε
AZ91D	6.16	1.00	6.16	1.00
0.4	2.90	2.12	1.04	5.92
0.5	2.68	2.30	0.91	6.77
0.6	2.96	2.08	1.58	3.90

耐磨性反而降低,这是由于铜增多,镀层的质量下降,表面粗糙,孔隙率增大,所以结合力也下降,镀层不耐磨。

为进一步提高 Ni-Cu-P 镀层的耐磨性,对镀有 Ni-Cu-P 镀层的试样进行了热处理。热处理后镀层耐磨性有很大的提高,镀液铜含量为 0.5g/L 所得的试样能达到热处理前的 2.95 倍,相对耐磨性达到 6.77。这是由于热处理后会有新相生成,变成晶体结构,耐磨性有所提高。

2.3 耐蚀性分析

AZ91D 及 Ni-Cu-P 镀层在盐、酸溶液中的腐蚀数据分别列于表 2、表 3、表 4。

表 2 基体与镀层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀速率

Table 2 The corrosion rate of AZ91D and plating coat in 3.5% NaCl

硫酸铜含量 / (g · L ⁻¹)	质量损失 / (mg · cm ⁻²)		平均腐蚀速率 / (mg · cm ⁻² · h ⁻¹)
	0.5h	1.0h	
AZ91D	0.82	1.70	1.69
0.4	0.41	1.12	1.13
0.5	0.16	0.60	0.60
0.6	0.46	1.02	1.02

表 3 基体与镀层在 5% 醋酸中的平均腐蚀速率

Table 3 The corrosion rate of AZ91D and plating coat in 5% HAC

硫酸铜含量 / (g · L ⁻¹)	质量损失 / (mg · cm ⁻²)			平均腐蚀速率 / (mg · cm ⁻²)
	0.5h	1.0h	1.5h	
AZ91D	3.33	6.79	9.93	6.62
0.5	0.49	1.04	1.63	1.09

从表 2 中可以看出,经过化学镀 Ni-Cu-P 的镁合金试样比 AZ91D 镁合金在腐蚀液中耐蚀得多。化学镀 Ni-Cu-P 镀层能够很大程度上改善镁合金的耐蚀性。当硫酸铜含量为 0.5g/L 时的镀件是最耐腐蚀的,它的腐蚀失重不仅大大低于镁合金,而且比其它含 Cu 量的镀件也耐蚀得多。这是由于在此镀液中含有活性元素 P, P 是 1 种阳极去极化元素,会促使其附近的镍、铜溶解,使表面富集 1 层磷化钝化膜,从而阻碍镀层的进一步腐蚀,镀层的耐蚀性能增加。

由表 3 和表 4 可以看出,在醋酸腐蚀液中,镁合金极不耐蚀,所以在醋酸溶液中,腐蚀最为严重;若铜含量不当,镀层仍然不能对基体起到良好的保护作用,当硫酸铜含量为 0.4g/L 或 0.6g/L 时,镀层的耐腐蚀性能较 0.5g/L 时的差。当硫酸铜含量为 0.5g/L 时,镀层的孔隙率较低,保护性良好的镀层可以很

表4 基体与镀层在5%醋酸中的腐蚀现象
Table 4 The phenomenon of AZ91D and plating coat in 5% HAc

基体与镀层	0.5h	1h	1.5h	2h
AZ91D	放入后有大量气泡生成,腐蚀相当严重,腐蚀坑很多,银白色镁变黑。	气泡量增多,继续严重腐蚀。	气泡继续增加,全部覆盖在镁表面,很难观察到镁基体。	镁基体只剩下很薄的1层镁片
镀液含 0.4g/L CuSO ₄	有气泡产生,有些许气泡、掉皮现象。	—	—	—
镀液含 0.5g/L CuSO ₄	没有任何反应	表面没有变化,但仔细观察可以看到有少许气泡停留在试样表面。	仍然是没有明显的变化,有少许气泡停留。	有1个小表面出现部分掉皮现象。
镀液含 0.6g/L CuSO ₄	没有严重反应,悬孔处有少许气泡。	气泡有所增加。	基体产生气泡	气泡增多,有2个面出现掉皮现象。

好地保护基体,质量损失很小,镀层的平均腐蚀速率为 1.09 mg/(cm²·h),比镁基体提高了 0.84 倍,镀层的耐蚀性得到了改善。

3 结 论

1) AZ91D 在加入硫酸铜的硫酸镍镀液中可直接获得 Ni-Cu-P 镀层,镀层的结合力良好。

2) 在硫酸铜为 0.5g/L 的镀液中获得的镀层的耐磨性最好,相对于 AZ91D 基体而言,其相对耐磨性为 2.30,热处理后相对耐磨性为 6.77。

3) 在硫酸铜为 0.5g/L 的镀液中获得的镀层的耐蚀性最好,在氯化钠中镀层的平均腐蚀速率为 0.6mg/(cm²·h),在醋酸中镀层的平均腐蚀速率为 1.09mg/(cm²·h)。

[参 考 文 献]

- [1] Ruden T J, Albright D L. Hight ductility magnesium alloy sinauto motiveap plications[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] Luo A, Renau D J, Nakatsugawa I, et al. Magnesium casting for auto mobile applications[J]. JOM, 1995, 47(7): 28-31
- [5] Hu H. Squeeze of magnesium alloy sand their composite[J]. Mater Sci., 1998, (3): 1579-1589
- [6] 向阳辉,胡文彬,沈彬,等. 镁合金化学镀的初始沉积机制[J]. 上海交通大学学报, 2000, 34(12): 1638-1644
- [7] Xing Y H. A study on surface state during theore treatment of electroless nickel plating on magnesium alloys[J]. Trans IMF, 2001, 79(1): 30-35
- [8] Fairwenther W A. Electroless nickel plating of magnesium[J]. Trans IMF, 1997, 75(3): 113-117

(上接第 10 页)

位共晶组织,也使得周围组织更容易被腐蚀,最终形成了黑色的条纹状形貌。通过高温热处理可以有效地消除这种缺陷,但热处理会影响材料的力学性能,且耗时过长。应当通过完善镁合金压铸的工艺设计,提高镁合金产品铸件质量。

[参 考 文 献]

- [1] 刘正,张奎,曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京:机械工业出版社, 2002. 1-34, 142-163
- [2] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1/2): 88-113
- [3] 王莹,张津,麻彦龙,等. 镁合金表面处理新进展[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 61-64
- [4] 郑臻,余新泉,孙扬善. 环保型镁合金化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护, 2006, 39(8): 22-25

- [5] 陈飞,周海,杨英歌,等. 镁合金表面处理新技术[J]. 石油化学院学报, 2005, 3(4): 6-10
- [6] Ye H Z, Liu X Y. Microstructure and tensile properties of Ti6Al4V/AM60B magnesium matrix composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 402(1/2): 62-169
- [7] 长崎诚三,平林真. 二元合金状态图集[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004. 35
- [8] 夏明许,袁森,蒋百灵,等. 镁合金铸件收缩缺陷分析及对策[J]. 特种铸造及有色合金, 2002, 22(6): 23-25
- [9] 廖慧敏,龙思远,曹韩学,等. 镁合金压铸热裂纹形成机制及工艺对策[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(6): 350-352
- [10] 王业双,丁文江,王渠东,等. 镁合金的热裂行为测试研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2001, 21(3): 13-15
- [11] 于海朋,王峰,于宝义,等. 工艺参数和热处理对压铸 AZ91D 力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2002, 22(2): 27-28
- [12] 董文超,王朝晖,康永林,等. T61 热处理和过热度对 AM60 镁合金组织及力学性能的影响[J]. 汽车工艺与材料, 2004, (7): 26-28