

环保型 AZ91D 镁合金直接化学镀镍工艺研究

谢治辉

(西华师范大学 化学合成与污染控制四川省重点实验室, 四川 南充 637002)

摘要: **目的** 开发一种无铬、低氟、稳定的镁合金直接化学镀镍工艺。**方法** 通过 SEM, EDX 及浸泡实验、动电位极化曲线、划格试验等方法, 以稳定系数和镀速等参数为对象, 对比新工艺和传统工艺对镀层或镀液性能的影响。**结果** 在以硫酸镍为主盐的基础液中, 添加质量浓度为 0.5 mg/L 的硫脲, 镀液的稳定性可得到明显的提高。在使用硝酸+磷酸酸洗后的镁合金试样表面, 获得了良好的腐蚀形貌结构, 这种结构有利于增强镀层与基底间的机械咬合作用。新工艺获得的镀层属高 P 镀层 (P 的质量分数约为 11%), 在 NaCl 溶液中的自腐蚀电位由 -1.5 V 正移至 -0.5 V, 腐蚀电流密度降低了约 3 个数量级。**结论** 以硫酸镍主盐镀液获得的镀层耐蚀性优于碱式碳酸镍主盐镀液获得的镀层, 镀液的最佳 pH=5, 化学镀镍温度为 82 ℃。

关键词: 镁合金; 化学镀; 前处理; 稳定性

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)02-0024-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.005

An Environmentally-friendly Process of Direct Electroless Nickel Plating on AZ91D Magnesium Alloy

XIE Zhi-hui

(Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province,
China West Normal University, Nanchong 637002, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop a chromium-free and stable direct electroless nickel plating (ENP) technology for magnesium alloy. **Methods** SEM, EDX, immersion test, polarization curves, scribe and grid test as well as the stability factor and deposition rate were used to compare the effects of the new and traditional processes on the characteristics of the performance of Ni-P coating and plating bath. **Results** The stability of the base solution with nickel sulfate as the main salt could be obviously improved when 0.5 mg/L of thiourea was added. A good corrosion morphology structure of the AZ91D magnesium alloy was achieved after pickling in a mixture of nitric acid and phosphoric acid. This specific surface structure could improve the mechanical adhesion between the substrate and the coating. The coating prepared using the new technology belonged to high-P coating, with a P content of about 11%. Compared to the bare magnesium alloy, the potentiodynamic polarization test in NaCl solution showed that the corrosion po-

收稿日期: 2014-10-06; 修订日期: 2014-12-15

Received: 2014-10-06; Revised: 2014-12-15

基金项目: 四川省教育厅自然科学基金项目(14ZB0147); 化学合成与污染控制四川省重点实验室项目(CSPC-2014-4-2); 西华师范大学基本科研业务费专项(13E006)

Fund: Supported by the Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department (14ZB0147), the Open Project of Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province (CSPC-2014-4-2) and the Fundamental Research Funds of China West Normal University (13E006)

作者简介: 谢治辉(1986—), 男, 四川人, 博士, 讲师, 主要从事金属的腐蚀与防护、材料表面改性等方面的研究。

Biography: XIE Zhi-hui (1986—), Male, from Sichuan, Ph. D., Lecturer, Research focus: corrosion and protection of metal, material surface modification.

tential and the corrosion current density of the new coating increased positively from -1.5 V to -0.5 V and decreased by three orders of magnitude, respectively. **Conclusion** The corrosion resistance of coating obtained from a plating bath using nickel sulfate as the main salt was better than that from a plating bath using basic nickel carbonate as the main salt. The optimal pH and temperature of the ENP processes were 5 and 82°C , respectively.

KEY WORDS: magnesium alloy; electroless plating; pretreatment; stability

镁合金因密度小、比强度高等诸多优点而广泛应用于航空、电子等领域,由于其化学性质活泼,耐腐蚀能力差,使用前必须进行适当的表面修复处理^[1]。常见的镁合金表面处理方法包括阳极氧化、化学转化膜、有机及金属涂层等^[2-3]。与其他表面涂层技术相比,化学镀技术具有镀层均匀、耐蚀能力好、强度高、表面光亮等许多优点^[4]。

一般认为,镁合金化学镀镍液中应避免氯离子或硫酸根离子,因为它们可能加速对镁合金的腐蚀,因而在镁合金化学镀中以碱式碳酸镍为主盐的镀液较多^[5-7]。碳酸镍水溶性不好,若添加 HF 溶解,镀液在循环过程中又可能会析出 NiF_2 和 NaF ,降低镀层的质量和缩短镀液寿命^[6]。碳酸镍价格比硫酸镍高出约一倍^[8],若能使用硫酸镍作为镁合金化学镀镍的镍源,可以显著降低生产成本,延长镀液寿命。

镁合金表面电势的不均匀性给化学镀镍带来了极大困难,镁合金常被归为难镀金属^[9]。在化学镀镍前必须对镁合金进行前处理。镁合金化学镀镍前处理工艺主要有浸锌氰化镀铜和直接化学镀镍^[10]。浸锌氰化镀铜工艺中使用的氰化物对人体和环境极不友好,而后者因工艺简单近年来受到了研究者的青睐。直接化学镀镍的传统前处理工艺会使用对环境有害的六价铬以及易挥发的氢氟酸。在镁合金化学镀镍工艺中,寻找一种无铬环保型的前处理工艺迫在眉睫。另外,化学镀镍液中混入固体微粒或具有大面积的活性中心时,镀液可能自发分解,因此有必要在镀液中加入适量的稳定剂,以保证镀液的稳定性^[11]。传统的铅镉稳定剂具有毒性,已逐渐被世界各国禁用^[12]。

可见,镁合金化学镀镍工艺还存在许多不足,有待进一步研究和改善。本文从主盐的选择、镁合金的前处理及镀液稳定性等方面介绍新开发的直接化学镀镍工艺。

1 实验

采用重庆奥博镁业提供的 AZ91D 压铸镁合金为基材,化学成分(以质量分数计)为:Al 8.5% ~ 9.5%,Zn 0.45%~0.9%,Mn 0.17%~0.4%,Mg 余

量。工艺流程为:试样机械打磨→超声波清洗→碱洗→酸洗→活化→化学镀镍,各步间用蒸馏水洗。

镀液的稳定系数为沉积到镁合金表面的镍与镀液中实际消耗的镍的质量比,镀层的沉积速度采用称量法计算^[13]。按照 GB/T 5270—1985 测试镀层结合力^[13]。镀层孔隙率的计算如下:将化学镀 Ni-P 后的镁合金浸入 3.5% (质量分数,下同) NaCl 水溶液中浸泡,2 h 后计算试样单位表面积上的腐蚀点数。试样棱角处的腐蚀点不计算在内,为保证重现性,实验次数不少于 3 次。

利用电化学工作站测试镀层电化学极化曲线,测试采用三电极体系,饱和甘汞电极为参比电极,铂片电极(表面积大于 1 cm^2) 为辅助电极,介质为 3.5% 的 NaCl 水溶液,溶液温度通过恒温水浴锅控制。

使用美国 Quanta 200 扫描电镜观察镀层的表面或断面形貌,使用自带的能谱仪测定镀层表面组成。

2 结果与讨论

2.1 不同主盐镀液的影响

以硫酸镍为主盐的化学镀液组成及操作条件为:六水硫酸镍 20 g/L,40% (质量分数,后同) HF 12 mL/L, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5 g/L, NH_4HF_2 10 g/L, 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 mL/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L; pH 3.5 ~ 6.5, 温度 $75 \sim 85^{\circ}\text{C}$, 时间 60 min。以碱式碳酸镍为主盐的化学镀液组成及操作条件为:碱式碳酸镍 10 g/L,40% HF 12 mL/L, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5 g/L, NH_4HF_2 10 g/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 mL/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L; pH 6.5 ± 1.0 , 温度 $(80 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, 时间 60 min^[14-15]。在以上施镀温度下,镁合金在硫酸镍镀液中表面可发生再钝化,溶解电流小,说明该施镀温度下镀液不会对基底造成明显腐蚀^[16]。

采用传统铬酸洗和氢氟酸活化的前处理方法对镁合金进行化学镀镍,结果见表 1。由浸泡实验可知,浸泡时间在 2 h 内,两类镀液得到的镀层均无明显的腐蚀点。当浸泡时间延长至 2.5 h,碳酸镍镀液对应试样出现明显腐蚀点;当浸泡时间延长至 3.0 h

时,腐蚀点变得更为明显。同时,以硫酸镍为主盐的镀液对应试样在 3.0 h 时也出现了腐蚀。可见,以硫酸镍为主盐的镀液获得的镀层在 NaCl 溶液中的耐腐蚀能力并不低于在碱式碳酸镍为主盐的镀液中所得到的镀层。

表 1 两种镀液获得的镀层性能对比

Tab.1 Performance of Ni-P coatings prepared in two different plating baths

镀液	镀速/ ($\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	表面 形貌	腐蚀时 间/h	腐蚀点 数/ cm^{-2}
硫酸 镍镀液	33.16	光滑	2.0	0
			2.5	0
			3.0	0.13
碱式碳酸 镍镀液	17.36	光滑	2.0	0
			2.5	0.33
			3.0	1.03

表 2 不同的酸洗活化工艺配方及操作条件

Tab.2 Compositions and operation conditions of different pickling and activation processes

工艺	名称	组成	条件
工艺 1	铬酸酸洗	CrO_3 125 g/L, 68% HNO_3 110 mL/L	室温, 30 ~ 60 s
	氢氟酸活化	40% HF 385 mL/L	室温, 8 ~ 19 min
工艺 2	硝酸+磷酸酸洗	68% HNO_3 30 g/L, 85% H_3PO_4 605 mL/L	室温, 30 ~ 40 s
	焦磷酸钾一次活化	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 120 ~ 200 g/L, Na_2CO_3 10 ~ 30 g/L	(70±5) °C, 2 ~ 3 min
	氟化氢铵二次活化	$\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 11 g/L, NH_4HF_2 95 g/L, H_3PO_4 180 g/L	室温, 2 ~ 3 min

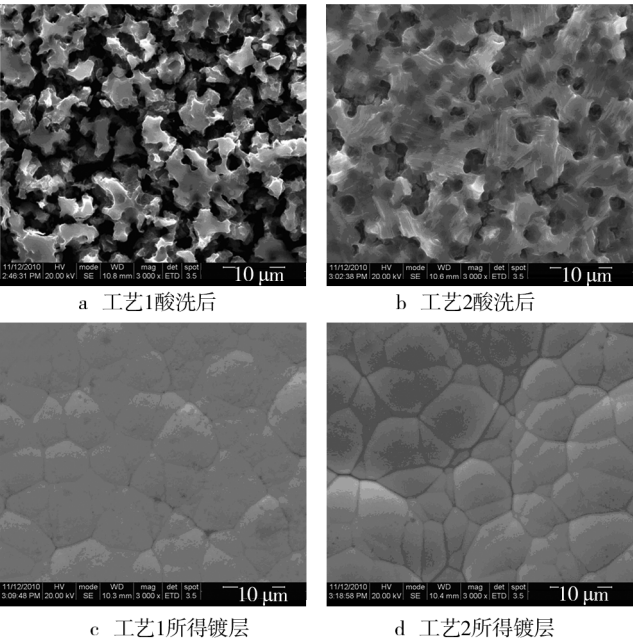


图 1 不同前处理后基底及镀层表面形貌(质量分数)

Fig.1 The surface morphologies of substrate and coa-ting after different pretreatments

2.2 化学镀前处理工艺的影响

相对于传统的铬酸酸洗和氢氟酸活化,使用磷酸加硝酸酸洗,氟化氢铵活化的前处理方法更加环保和易于操作,两种不同的酸洗活化工艺配方及操作条件见表 2。采用表 2 不同工艺处理得到的镀层试样的表面形貌和成分见图 1 和表 3。从图 1 可知,传统工艺对镁合金的刻蚀主要表面为纵向(图 1a),新工艺同时兼有横向刻蚀效果(图 1b),后者将有利于增强基底与镀层间的机械咬合作用,改进镀层的结合力。由表 3 中基底表面的氟和氧的含量可知,新工艺形成的活化膜较传统工艺会更稀疏,不过更高的 O 含量可提供更多的沉积活性中心,提高沉积速度。图 1c 和图 1d 显示两种镀层表面均匀细致。从表 3 知,两种前处理方法均获得了良好耐腐蚀能力的高 P 含量合金镀层,两者在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 2 h 后均没有出现腐蚀点,但新工艺的结合力较传统工艺更加出色。

表 3 不同前处理镁合金及镀层表面组成(以质量分数计)

Tab.3 The surface compositions of substrate and coating after different pretreatments %

工艺	AZ91D 镁合金					Ni-P 镀层		
	O	F	Mg	Al	Na	P	腐蚀点	结合力
工艺 1	2.6	9.8	83.8	3.8	—	11.7	0	△
工艺 2	3.1	3.7	86.3	6.2	0.7	11.2	0	○

注:△表示镀层结合力良好,胶带拉扯后有少许掉落;○表示镀层结合力好,划格胶带拉扯后无镀层脱落。

2.3 镀液稳定性的影响

镀液中添加不同浓度的硫脲或碘酸钾后的沉积速度和稳定系数如图 2 所示。无论是添加硫脲还是碘酸钾,化学镀镍的沉积速度都表现为先增加后降低,而且这种变化对硫脲而言显得尤为明显。当硫脲的质量浓度为 0.5 mg/L 时,沉积速度达到最大,约为 20 $\mu\text{m}/\text{h}$;碘酸钾质量浓度为 5 mg/L 时,可以获得最

大的沉积速度,约 14 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。实验发现当碘酸钾质量浓度超过 20 mg/L 后,沉积速度过慢,无法得到合格的镀层。导致以上变化的原因是:硫脲浓度较低时,可与次磷酸根形成中间产物,加速后者氧化,从而提高沉积速度^[17];硫脲浓度过高时,可能造成反应界面金属离子的吸附量减少,降低镍离子的还原速度^[18]。

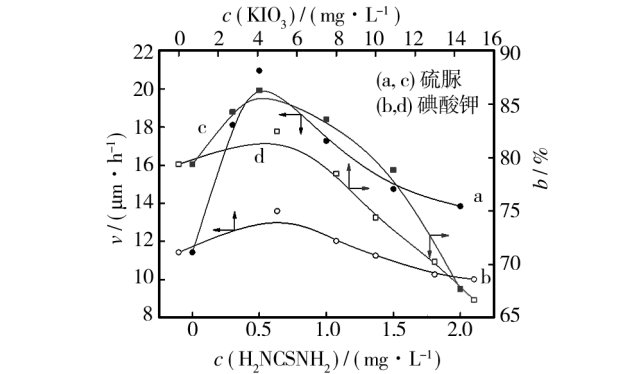


图 2 不同稳定剂浓度对沉积速度和稳定系数的影响
Fig. 2 The effects of the concentration of different stabilizers on the deposition rate and the stability factor

从图 2 还可以看出,稳定系数随稳定剂浓度的变化趋势与稳定剂浓度对沉积速度的影响类似。当稳定剂浓度处于较低范围时,其值的增加有利于提高镀液的稳定性,浓度过高时会降低镀液的稳定性。当硫脲质量浓度为 0.5 mg/L 时稳定系数达到最大,约为 86.3%;添加碘酸钾后,稳定系数的最大值(82.5%)出现在质量浓度为 5 mg/L 时。同样的,相比而言,硫脲浓度的变化对沉积速度的影响比碘酸钾更加明显。

由于硫脲在最优浓度时可以获得更高的沉积速度和稳定系数,选取硫脲质量浓度为 0.5 mg/L 的化学镀镍液考察 pH 值对沉积速度和稳定系数的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着 pH 值的增加,沉积速度持续增加,说明化学镀镍的总反应宏观表现为碱性催化的特性。当镀液 pH 值由低至高增加时,镀液的稳定系数先增加后降低。这主要是由于 pH 值较高时,镀液的沉积速度较大,造成镀液的不稳定性增加^[19],因而镀液的 pH 值不易过高或过低,在本体系中 pH 值控制在 5.0 左右为宜。

镀液温度对沉积速度和稳定系数的影响如图 4 所示。由图 4 可知,温度增加,沉积速度线性增大,而稳定系数则随温度升高先增加后降低。可见,温度对化学镀镍反应的影响极为明显。当施镀温度较低时,因无法达到启镀温度或者镀速过低而不能得到合格的镀镍层;当温度太高时,镀液的稳定性显著下降,因

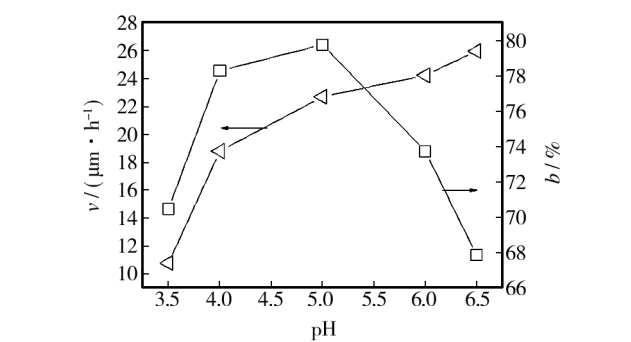


图 3 硫脲镀镍液中 pH 值对沉积速率和镀液稳定性的影响
Fig. 3 The effects of pH of the thiourea-containing Nickel plating bath on the deposition rate and the stability factor

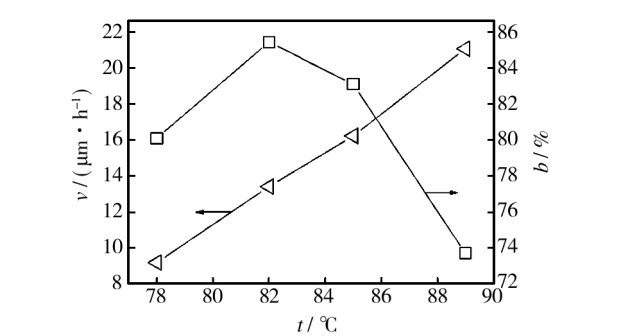


图 4 硫脲镀镍液中温度对沉积速率和镀液稳定性的影响
Fig. 4 The effects of temperature of the thiourea-containing Nickel plating bath on the deposition rate and the stability factor

而温度不宜过高。综合考虑二者的影响,化学镀镍的温度应在 82 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

在以上最优条件(硫脲 0.5 mg/L , pH 值 5.0, 温度 82 $^{\circ}\text{C}$)下得到的化学镀镍层的动电位极化曲线如图 5 所示。相对于镁合金基底,镀层的自腐蚀电位明显增加,腐蚀电流密度显著下降,试样的耐蚀能力得到极大的提升。

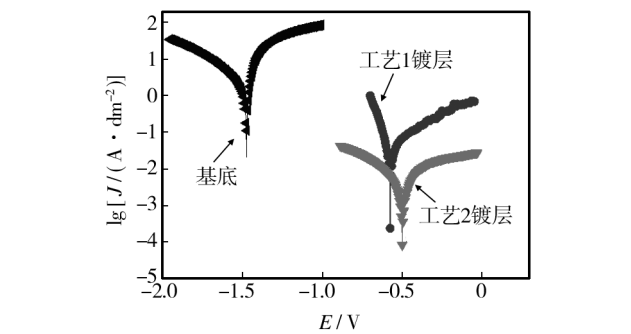


图 5 基底及化学镀镍层的极化曲线
Fig. 5 The potentiodynamic polarization curves of substrate and coatings

2.4 化学镀技术在电镀中的实际应用

镁合金轮毂以及电动车外壳等零部件通常都不具有规则的形状,若直接进行电镀,会由于电力线分布不均而导致镀层厚度不一致,甚至无法电镀。利用化学镀分散能力好、均镀能力强的特点先在镁合金零部件表面化学镀镍打底,再组合电镀镍或后续镀种,可以得到耐腐蚀能力和外观都非常优异的金属镀层。使用自主研发的直接化学镀镍工艺对镁合金轮毂进行预镀镍,再电镀的方法,获得了光亮度好、结合力强、耐蚀性高的组合镀层。

3 结论

选择适当的添加剂及工艺条件,使用硫酸镍代替碳酸镍为主盐,可以得到良好的化学镀镍层。硝酸+磷酸洗,焦磷酸钾和氟化氢铵分别进行一次、二次活化的方法,可以取代传统的铬酸工艺。新的前处理工艺无铬低氟,所得镀层的耐蚀能力与传统工艺相当,结合力更强。适当浓度的硫脲作稳定剂,不但可以加快沉积速度,还能够提高镀液的稳定系数。对镁合金摩托车零部件使用预镀镍、再电镀的新工艺,可获得性能优良的镀层。

参考文献

- [1] 沟引宁,黄伟九,朱翔. 镁合金表面化学镀 Ni-P 和 Ni-P-SiC 的对比[J]. 表面技术,2014,43(1):16—20.
GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZHU Yi. Comparative Study of Electroless Ni-P and Ni-P-SiC on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(1):16—20.
- [2] SUDAGAR J, LIAN J, SHA W. Electroless Nickel, Alloy, Composite and Nano Coatings—A Critical Review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 571:183—204.
- [3] 慕伟意,李争显,杜继红,等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展[J]. 表面技术,2011,40(2):86—91.
MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Application and Surface Treatment Research Progress of Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2011, 40(2):86—91.
- [4] 郭瑞,朱绍峰,吴真先. 化学沉积 Ni-P-荧光粉复合镀层及其性能研究[J]. 表面技术,2014,43(4):74—77.
GUO Rui, ZHU Shao-feng, WU Zhen-xian. Preparation and Performance Study of Electroless Ni-P-Phosphor Composite Plating[J]. Surface Technology, 2014, 43(4):74—77.
- [5] 叶宏,冯燕熹,王希山. 镁合金的化学镀镍工艺研究[J].

表面技术,2002,31(6):32—36.

YE Hong, FENG Yan-xi, WANG Xi-shan. Technology of Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2002, 31(6):32—36.

- [6] ELSENTRIECY H H, AZUMI K. Electroless Ni-P Deposition on AZ91D Magnesium Alloy Prepared by Molybdate Chemical Conversion Coatings [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(2):70—77.
- [7] 胡波年,谢治辉,余刚,等. 镁合金直接化学镀镍存在的问题与发展趋势[J]. 材料保护,2010,43(4):19—25.
HU Bo-nian, XIE Zhi-hui, YU Gang, et al. Problems and Development Trend in Direct Electroless Nickel Plating of Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2010, 43(4):19—25.
- [8] 刘新宽,向阳辉,胡文彬,等. 镁合金化学镀镍溶液的老化[J]. 中国有色金属学报,2003,13(4):1046—1050.
LIU Xin-kuan, XIANG Yang-hui, HU Wen-bin, et al. Ageing of Electroless Nickel Bath of Magnesium Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4):1046—1050.
- [9] ZHAO H, HUANG Z, CUI J. A New Method for Electroless Ni-P Plating on AZ31 Magnesium Alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(1):133—139.
- [10] SHAO Z C, CAI Z Q, HU R, et al. The Study of Electroless Nickel Plating Directly on Magnesium Alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 249:42—47.
- [11] CHEONG W J, BEN L L, DAVID W S. The Effects of Stabilizers on the Bath Stability of Electroless Ni Deposition and the Deposit[J]. Applied Surface Science, 2004, 229(1/4):282—300.
- [12] 刘海萍,李宁,毕四富,等. 无铅无镉化学镀镍复合添加剂的研究[J]. 电镀与涂饰,2008,27(3):19—21.
LIU Hai-ping, LI Ning, BI Si-fu, et al. Study on Lead and Cadmium-free Composite Additive for Electroless Nickel Plating[J]. Electroplating & Finishing, 2008, 27(3):19—21.
- [13] XIE Z H, YU G, HU B N, et al. Effects of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on the Characteristics of the Deposits and Properties of an Electroless Ni-P Plating Solution[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(11):5025—5031.
- [14] SHARMA A K, SURESH M R, BHOJRAJ H, et al. Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy [J]. Metal Finishing, 1998, 96(3):10—18.
- [15] SONG Z W, YU G, XIE Z H. Performance of Composite Coating on AZ31B Magnesium Alloy Prepared by Anodic Polarization Treatment and Electroless Electrophoresis Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 242:83—91.

(下转第47页)

- 耐蚀强化性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 69—71.
- LI Peng, PAN Lin, ZHANG Liang-jie, et al. Study on Structure and Corrosion Resistance Analysis of Carburizing Organization of Austenitic Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 69—71.
- [10] SHEN L, WANG L, WANG Y Z, et al. Plasma Nitriding of AISI 304 Austenitic Stainless Steel with Pre-shot Peening[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(20): 3222—3227.
- [11] 江亮, 罗厚杉, 赵程. 等温扩散对氮碳共渗不锈钢表面的硬度影响的研究[J]. 热处理技术与装备, 2011, 32(5): 25—27.
- JIANG Liang, LUO Hou-shan, ZHAO Cheng. Study on Effects of Isothermal Diffusion on Surface Hardness of the Nitrocarburized Layer of Stainless Steel[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2011, 32(5): 25—27.
- [12] 陈康, 赵玮霖. 304 奥氏体不锈钢氮离子注入层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 18—20.
- CHEN Kang, ZHAO Wei-lin. Study on Organization and Performance of Nitrogen Ion Implantation Layer of 304 Austenitic Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 18—20.
- [13] GÜNEN A, GÖK M S, ERDOĞAN A, et al. Investigation of Microabrasion Wear Behavior of Boronized Stainless Steel with Nanoboron Powders[J]. Tribology Transactions, 2013, 56(3): 400—409.
- [14] GÜNEN A, KARAKAS M S, KURT B, et al. Corrosion Behavior of Borided AISI 304 Austenitic Stainless Steel[J]. Anti-corrosion Methods and Materials, 2014, 61(2): 112—119.
- [15] 张菁, 董仕节, 黄伦. Cr12MoV 钢渗硼层脆性与耐磨性研究[J]. 湖北汽车工业学院学报, 2006, 19(2): 16—19.
- ZHANG Jing, DONG Shi-jie, HUANG Lun. Study of Brittleness and Wear Resistance of Boride Layer to Steel of Cr12MoV[J]. Journal of Hubei Automotive Industries Institute, 2006, 19(2): 16—19.
- [16] TAKTAK S. Some Mechanical Properties of Borided AISI H13 and 304 Steels[J]. Materials and Design, 2007, 28(6): 1836—1843.
- [17] QIN L, YANG K K, LIU C S, et al. Enhanced Plasma Boriding with Molybdenum Using Double Glow Plasma Surface Alloying Technique[J]. Materials Letters, 2012, 82: 127—129.
- [18] XU Z. Method and Apparatus for Introducing Normally Solid Materials into Substrate Surfaces; US, 4520268[P]. 1985-05-28.
- [19] XU Z, LIU X, ZHANG P, et al. Double Glow Plasma Surface Alloying and Plasma Nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9): 4822—4825.
- [20] HE Z Y, WANG Z X, WANG W B, et al. Surface Modification of Titanium Alloy Ti6Al4V by Plasma Niobium Alloying Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9): 5705—5709.
- [21] 陈飞, 周海, 潘俊德. 钛合金表面辉光等离子渗钽的研究[J]. 材料热处理学报, 2009(4): 156—159.
- CHEN Fei, ZHOU Hai, PAN Jun-de. Study on Double-glow Discharge Plasma Tantalizing on Titanium Alloy Surface[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009(4): 156—159.
- [22] 王冰莹, 袁霄梅, 王文慧. 双层辉光等离子表面共渗 Cr-Ni-Mo-Co 工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 83—85.
- WANG Bing-ying, YUAN Xiao-mei, WANG Wen-hui. Double Glow Plasma Surface Metallurgy Cr-Ni-Mo-Co Technology Research[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 83—85.
- [23] LI Z H, LIU S S, CHEN Z Y. Study on Plasma Discharge Parameters in Double-glow Plasma Surface Alloying Furnace[J]. Vacuum, 2009, 83(5): 801—804.
- [24] OZDEMIR O, OMAR M A, USTA M, et al. An Investigation on Boriding Kinetics of AISI 316 Stainless Steel[J]. Vacuum, 2008, 83(1): 175—179.
- [25] 陈蕴博, 姜超, 张亮, 等. 304 不锈钢硼化层的微观组织结构分析[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(3): 91—94.
- CHEN Yun-bo, JIANG Chao, ZHANG Liang, et al. Microstructure Analysis of Boride Layer of 304 Stainless Steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(3): 91—94.

(上接第 28 页)

- [16] 李亨憬, 谢治辉, 余刚, 等. 镁合金无铬前处理直接化学镀镍磷新工艺[J]. 材料保护, 2011, 44(7): 26—29.
- LI Ting-jing, XIE Zhi-hui, YU Gang, et al. Process for Direct Electroless Nickel-Phosphorous Plating of Magnesium Alloy Based on Chromium-free Pretreatment[J]. Materials Protection, 2011, 44(7): 26—29.
- [17] HAN K P, FANG J L. Stabilization Effect of Electroless Nickel Plating by Thiourea[J]. Metal Finishing, 1997, 95(2): 73—75.
- [18] XIE Z H, YU G, LI T J, et al. Dynamic Behavior of Electroless Nickel Plating Reaction on Magnesium Alloys[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2012, 9(1): 107—114.
- [19] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- LI Ning. Practical Electroless Plating Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.