

AZ91D 镁合金表面 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的制备与性能研究

刘秋月, 张修庆, 浦海洲, 徐金鹏

(华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海 200237)

摘要: 目的 提高 AZ91D 镁合金的耐腐蚀性能, 扩大其应用范围。方法 先在 AZ91D 镁合金表面化学镀 Ni-P 镀层, 再化学镀 Ni-Sn-P 镀层, 形成 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层。研究 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的表面形貌和耐腐蚀性能, 并与 Ni-P 单镀层进行对比。结果 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层表面分布更均匀平整, 缺陷较少, 孔隙率较低, 具有无定形结构。二次 Ni-Sn-P 镀层的腐蚀电位约为 -0.77 V , 略低于一次化学镀 Ni-P 层 (约 -0.68 V), 两镀层间的电位差使得其构成了微腐蚀电偶, Ni-P 层作为阴极, Ni-Sn-P 层作为阳极, 阳极优先被腐蚀。结论 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的 Ni-Sn-P 外层能为 Ni-P 内层提供阴极保护, 较好地横向分散腐蚀电流, 从而增强 AZ91D 镁合金基底的耐腐蚀性能。

关键词: AZ91D 镁合金; Ni-P 镀层; Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)02-0034-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.007

Study on the Preparation and Properties of Ni-P/Ni-Sn-P Duplex Coatings on AZ91D Magnesium Alloy

LIU Qiu-yue, ZHANG Xiu-qing, PU Hai-zhou, XU Jin-peng

(School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy and expand the range of application. **Methods** Ni-P coating was first prepared on AZ91D magnesium alloy by electroless plating, then Ni-Sn-P coating was prepared on this basis, forming Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings. The microstructure and corrosion resistance of Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings were investigated and compared with those of Ni-P coating. **Results** The results showed that the surface of Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings was more uniform, compact, with fewer defects, lower porosity and amorphous structure. The corrosion potential of the secondary Ni-Sn-P coating was about -0.77 V , which was lower than that of the first Ni-P coating (-0.68 V). The potential difference between the two coatings formed micro etching point, with Ni-P coating as the cathode, and Ni-Sn-P coating as the anode, and the anode was corroded first. **Conclusion** The outer layer of Ni-Sn-P coating in the Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings could

收稿日期: 2014-10-20; 修订日期: 2014-11-26

Received: 2014-10-20; Revised: 2014-11-26

作者简介: 刘秋月 (1988—), 女, 湖北人, 硕士生, 主要研究镁合金材料的耐腐蚀性能。

Biography: LIU Qiu-yue (1988—), Female, from Hubei, Master graduate student, Research focus: corrosion resistance of magnesium alloy materials.

通讯作者: 张修庆 (1974—), 男, 山东人, 工学博士, 副教授, 主要研究方向为有色金属合金及其复合材料, 材料的腐蚀、磨损及防护。

Corresponding author: ZHANG Xiu-qing (1974—), Male, from Shandong, Doctor of engineering, Associate professor, Research focus: non-ferrous metal alloy and their matrix composites, the corrosion, wear and protection of materials.

protect the first Ni-P coating from corroding and diffuse the corrosion current in the horizontal direction, thus greatly enhancing the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy.

KEY WORDS: AZ91D magnesium alloy; Ni-P coating; Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings; corrosion resistance

金属镁及镁合金由于具有密度小、比强度、比刚度和比弹性模量高,抗冲击性、可焊接性和尺寸稳定性良好等优点,可替代部分金属及塑料制品,在汽车工业、航空航天、3C 产品、军工装备以及冶金工业、电化学工业等方面具有广阔的应用空间^[1-4]。但镁合金的化学活性非常高,导致其在实际应用中很容易被氧化,耐蚀性能差,因而进一步的大规模推广应用受到严重阻碍。人们主要通过表面处理技术改善镁合金的耐腐蚀性能。

目前,镁合金表面常用的表面防护技术主要有电镀^[5]、化学镀^[6]、转化膜^[7]、阳极氧化处理^[8]、气相沉积^[9]、扩散涂层^[10]、有机/聚合物涂层^[11]、表面激光熔覆技术^[12]等。其中,化学镀技术获得的 Ni-P 镀层具有硬度高、耐磨性好、耐腐蚀性强、表面光洁光亮、致密、厚度均匀、可镀形状复杂、被镀材料广泛等优点,应用领域比较广泛^[13]。同时,Ni-P 镀层还成为了提高镁合金各方面性能的重要技术手段。但是随着生产技术和各领域应用要求的提高,单镀层二元 Ni-P 系,乃至三元 Ni 系和多元 Ni 系已经不能完全满足需要^[14]。文中先在 AZ91D 镁合金表面化学镀 Ni-P 镀层,再二次化学镀 Ni-Sn-P 镀层,以期获得耐腐蚀性能良好的双镀层,从而更好地保护 AZ91D 镁合金基体。

1 试验

1.1 施镀

AZ91D 镁合金基体的化学成分(以质量分数计)为:Al 8.64%,Zn 0.73%,Mn 0.36%,Si≤0.02%,Fe≤0.003%,Cu≤0.025%,杂质<0.0001%,余量为 Mg。试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm,先用砂纸依次打磨,直至表面光滑,无明显划痕。

化学镀工艺流程为:砂纸打磨→丙酮清洗→碱洗→酸洗→活化→化学镀 Ni-P→化学镀 Ni-Sn-P。各步骤间均用去离子水快速冲洗。碱洗配方及条件为:15 g/L NaOH+20 g/L Na₂CO₃,80 ℃下清洗 10~15 min。酸洗配方及条件为:120 g/L CrO₃+110 mL/L 68% (质量分数)的 HNO₃,室温下清洗 40~60 s。活化配方及条件为:40% (质量分数)的 HF 溶液,在室温下浸泡

10~15 min。
化学镀 Ni-P 的配方和条件为:10 g/L NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O,15 g/L C₆H₈O₇·H₂O,12 mL/L 40% (质量分数)的 HF,10 g/L NH₄HF₂,25 g/L NaH₂PO₂·H₂O,1 mg/L 硫脲;用 NH₃·H₂O 调节 pH 为 7.5,温度 80 ℃,时间 60 min。

化学镀 Ni-Sn-P 的配方和条件为:15 g/L NiSO₄·H₂O,8 g/L Na₂SnO₃·3H₂O,20 g/L NaH₂PO₂·H₂O,80 g/L Na₃C₆H₅O₇·2H₂O,15 g/L NH₄HF₂,1 mg/L 硫脲;用 NH₃·H₂O 调节 pH 为 8.0,温度 80 ℃,时间 60 min。

1.2 性能测试

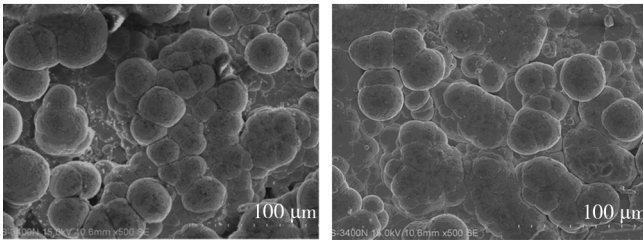
采用 JSM-6360LV 扫描电镜观察试样的表面形貌,并用附带的 Falion 能谱分析仪(EDS)测定镀层的化学成分。采用 D/max255V 型 X 射线衍射仪(XRD)对镀层进行物相分析。

在 3.5% (质量分数,后同)NaCl 溶液中静态浸泡 4 h 后,以腐蚀失重率表征镀层的静态耐腐蚀性能。采用上海辰华 CHI660 型电化学工作站,以标准三电极体系测定镀层在室温下的塔菲尔曲线,暴露面积 1 cm² 的试样为工作电极,Pt 电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。腐蚀溶液为 3.5% NaCl 溶液。

2 结果及讨论

2.1 镀层表面形貌

图 1 为 Ni-P 单镀层与 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的表面微观形貌。从图 1 可以看出,两种镀层均由胞状物



a Ni-P单镀层 b Ni-P/Ni-Sn-P双镀层

图 1 镀层的表面 SEM 形貌

Fig.1 Surface SEM images of Ni-P coating and Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings

组成,与 Ni-P 单镀层相比, Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的胞状物颗粒较细小,大小较均匀,同时镀层表面更平整,胞状物与胞状物之间结合也更紧密,孔隙率较低。这可能是由于 Sn 的存在使表面胞状物细化,镀层分布更均匀、平整,缺陷较少,孔隙率较低^[15],从而获得了表面致密的 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层。

2.2 镀层结构

图2为 AZ91D 镁合金基底和两种镀层的 XRD 谱。如曲线 a 所示, AZ91D 镁合金的衍射峰呈尖锐状,为晶体结构,其对应的物相为 α -Mg。由曲线 b 可以看出, Ni-P 单镀层在 $2\theta=45^\circ$ 左右出现了明显的“馒头状”衍射峰,对应 Ni 的宽化主衍射峰,此外还存在 Ni 的次衍射峰,因而该镀层仍属于晶体结构。由曲线 c 可以看出, Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层也在 $2\theta=45^\circ$ 左右出现了明显的“馒头状”衍射峰,但是无 Ni 的其他次衍射峰,这是典型的非晶体物质的衍射峰特点,说明 AZ91D 镁合金表面的 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层为非晶态镀层。这表明 Sn 的添加能促进非晶结构镀层的形成。曲线 c 中未出现 Sn 或 P 以及合金相的衍射峰,这可能是由于镀层中只含有微量的 Sn 或 P 元素,通过 XRD 无法检测出来^[16]。

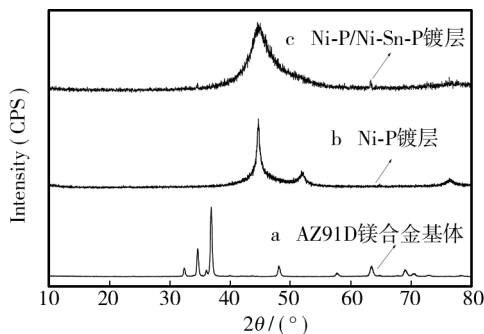


图2 AZ91D 镁合金基底及镀层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the AZ91D alloy substrate, the Ni-P coating and the Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings

2.3 镀层成分

图3为 Ni-P 单镀层及 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的 EDS 分析结果。分析图 3a 可知,元素 Ni 和 P 的质量分数分别为 92.14% 和 7.86%,原子数分数分别为 86.08% 和 13.92%。从图 3b 可知, Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层表面除了含量很高的元素 Ni 之外,还有元素 P 和 Sn 的存在,剩下的为极少量的杂质元素,其中 P 和 Sn 的质量分数分别为 5.50% 和 2.02%,原子数分数分别为 6.84% 和 0.66%。双镀层的 P 含量比单镀层

有所下降,这可能是由于添加 Sn 后, Sn 和 Ni 的沉积与 P 的沉积构成了竞争关系,使得沉积的 P 有所减少。

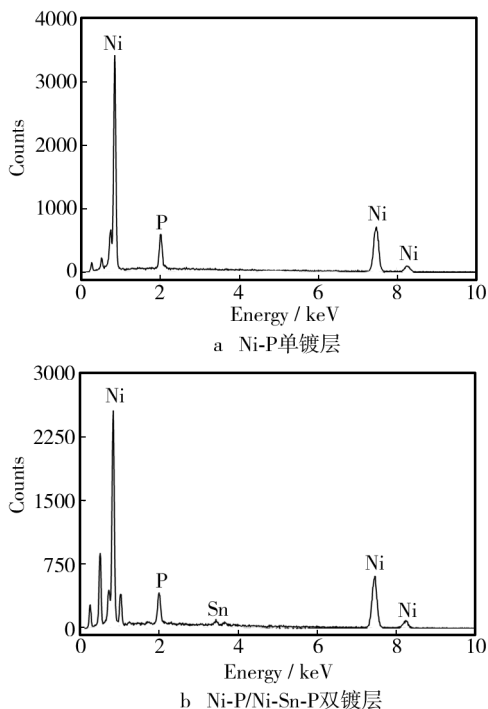


图3 镀层的 EDS 图谱

Fig. 3 EDS spectrograms of Ni-P coating and Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings

2.4 镀层耐腐蚀性

图4为 AZ91D 镁合金基体和两种镀层在 3.5% NaCl 溶液中的塔菲尔曲线。由图4可知, AZ91D 镁合金的腐蚀电位为 -1.47 V, Ni-P 单镀层和 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的腐蚀电位分别约为 -0.68, -0.77 V。Ni-P 镀层的腐蚀电位较基体提高了 0.8 V 左右,且腐蚀电流密度明显减小,有利于镁合金耐蚀性的提高。Ni-Sn-P 二次化学镀层的腐蚀电位低于 Ni-P 一次化学镀层,前者是外层,后者是内层,两层之间由于存在电位差,所以构成了微腐蚀电偶, Ni-P 层作为阴极, Ni-Sn-P 层作为阳极,在腐蚀过程中, Ni-Sn-P 层优先被腐蚀, Ni-P 层则受到外层的保护,破坏趋于困难。亦即, AZ91D 镁合金表面二次化学镀 Ni-Sn-P 层起到了一次化学镀 Ni-P 层的阳极性金属保护层的作用,较好地横向分散了腐蚀电流^[17]。所以,在一次 Ni-P 镀层的表面继续镀一层 Ni-Sn-P 层,能更好地提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性能。

实验中测得 AZ91D 镁合金基体、Ni-P 单镀层和 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层在 3.5% NaCl 溶液中的静态失

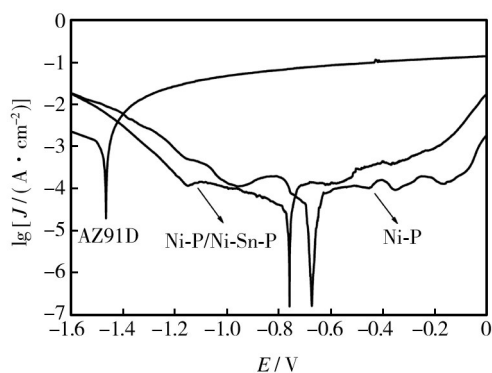


图4 AZ91D 镁合金基体和镀层的塔菲尔曲线

Fig.4 Tafel curves of the AZ91D alloy substrate, the Ni-P coating and the Ni-P/Ni-Sn-P duplex coatings

重率分别为 1.90% , 0.88% , 0.45% 。可见 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的腐蚀失重率约为 Ni-P 单镀层的 0.51 倍, 约为 AZ91D 镁合金基体的 0.24 倍, 说明 Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层能较好地提高 AZ91D 镁合金的耐腐蚀性能。这一静态耐腐蚀性实验结果与塔菲尔曲线得出的结果相符。

3 结论

1) 与 Ni-P 单镀层相比, Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层的胞状物颗粒更细小, 大小较均匀, 同时镀层表面更平整, 胞状物结合也更紧密, 孔隙率较低。

2) Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层表面有少量 Sn 元素的存在。

3) Ni-P/Ni-Sn-P 双镀层能更好地提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性。二次 Ni-Sn-P 镀层可以为一次 Ni-P 镀层提供保护作用, 较好地横向分散腐蚀电流, 达到降低腐蚀速率的效果。

参考文献

[1] 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.

[2] 李铁, 程培元, 华林. 镁合金在汽车工业和 3C 产品中的应用[J]. 江西有色金属, 2007, 21(2): 30—33.
LI Tie, CHENG Pei-yuan, HUA Lin. Application of Magnesium Alloys in Automobile Industry and 3C Products[J].

Jiangxi Nonferrous Metals, 2007, 21(2): 30—33.

[3] 丁文江, 付彭怀, 彭立明, 等. 先进镁合金材料及其在航空航天领域中的应用[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(2): 103—109.
DING Wen-jiang, FU Peng-huai, PENG Li-ming, et al. Application of Advanced Magnesium Alloys in Aviation and Aerospace Fields[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2011, 28(2): 103—109.

[4] 康鸿跃, 陈善华, 马永平, 等. 镁合金在军事装备中的应用[J]. 金属世界, 2008(1): 61—64.
KANG Hong-yue, CHEN Shan-hua, MA Yong-ping, et al. Applications of Magnesium Alloys in Military Equipment[J]. Metal World, 2008(1): 61—64.

[5] 王赫莹, 李德高. 镁和镁合金表面电镀镍工艺的研究[J]. 表面技术, 2004, 33(5): 48—54.
WANG He-ying, LI De-gao. Nickel Electroplating Technology on Magnesium and Its Alloy[J]. Surface Technology, 2004, 33(5): 48—54.

[6] 沟引宁, 黄伟九, 朱翊. 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.

[7] 赵明, 何广平, 孙德辉. AZ91D 镁合金多元转化膜结构与耐腐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 28—30.
ZHAO Ming, HE Guang-ping, SUN De-hui. Study on the Structure and Corrosion Resistance of Multi-elements Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 28—30.

[8] ARDELEAN H, FRATEUR I, ZANNA S, et al. Corrosion Protection of AZ91 Magnesium Alloy by Anodizing in Niobium and Zirconium Containing Electrolytes [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 3030—3038.

[9] 李思思, 马捷, 贾平平, 等. AZ31 镁合金表面化学气相沉积钨涂层工艺及其耐蚀性和耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 40—44.
LI Si-si, MA Jie, JIA Ping-ping, et al. Abrasive Resistance and Corrosion Resistance of Tungsten Coating Prepared on AZ31 Magnesium Alloy by Chemical Vapor Deposition[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(1): 40—44.

[10] 何美凤, 刘磊, 仵亚婷, 等. AZ91D 镁合金表面熔盐置换扩散涂层组织及耐腐蚀性能研究[J]. 材料工程, 2010(4): 86—93.
HE Mei-feng, LIU Lei, WU Ya-ting, et al. Microstructure and Corrosion Properties of AZ91D Magnesium Alloy by Molten Salt Bath Treatment[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(4): 86—93.

- [14] 谢孟华. 钢桥面喷砂除锈施工工艺研究[J]. 交通标准化, 2014, 42(9): 32—34.
XIE Meng-hua. Construction Technology of Sandblasting Rust Treatment for Steel Bridge Deck[J]. Transportation Standardization, 2014, 42(9): 32—34.
- [15] 易丞波. 钢渣作船体喷砂除锈磨料的可行性研究[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 91—93.
YI Cheng-bo. The Study on Feasibility of Steel Slag Abrasive Used in Shot Peening Derusting in Hull[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 91—93.
- [16] 钟鹏. 风淬转炉渣作为喷砂磨料的可行性及效果研究[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 49—54.
ZHONG Peng. Feasibility and Application Effect Research of the Wind Quenching Slag as Sand Blasting Abrasive[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 49—54.
- [17] 陈玲, 刘鹏. 炸药与火药[M]. 武汉: 武汉军械士官学校出版社, 2008.
CHEN Ling, LIU Peng. Explosive[M]. Wuhan: Wuhan Ordnance Petty Officer School Press, 2008.

(上接第 37 页)

- [11] HU Rong-gang, ZHANG Su, BU Jun-fu, et al. Recent Progress in Corrosion Protection of Magnesium Alloys by Organic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73: 129—141.
- [12] 许晨阳, 杨盼, 刘彩梅, 等. AZ91D 镁合金表面激光熔覆 Al60Si40 涂层研究[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 21—23.
XU Chen-yang, YANG Pan, LIU Cai-mei, et al. Laser Surface Cladding of Al60Si40 Coating on AZ91D Mg Alloy[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 21—23.
- [13] 王霞, 彭健锋, 张志东, 等. 化学镀 Ni-P 镀层的应用现状[J]. 西部探矿工程, 2006(增刊): 135—137.
WANG Xia, PENG Jian-feng, ZHANG Zhi-dong, et al. The Application Status of Ni-P Coating[J]. West-china Exploration Engineering, 2006(S): 135—137.
- [14] 朱丹, 丁毅, 朱靖, 等. AZ31 镁合金化学镀 Ni-Cu-Sn-P 前处理工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2012, 32(3): 25—27.
ZHU Dan, DING Yi, ZHU Jing, et al. A Study of the Pre-treatment for Electroless Ni-Cu-Sn-P Plating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2012, 32(3): 25—27.
- [15] ZHANG W X, JIANG Z H, LI G Y, et al. Electroless Ni-Sn-P Coating on AZ91D Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 2570—2576.
- [16] 刘克铭, 马壮, 李海玉, 等. Ni-Sn-P 化学镀层对镁合金耐腐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(8): 142—144.
LIU Ke-ming, MA Zhuang, LI Hai-yu, et al. Effect of Ni-Sn-P Coating on Corrosion Resistance of Magnesium Alloy[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(8): 142—144.
- [17] 贺忠臣. AZ31 镁合金在碱性溶液中化学镀 Ni-P/Ni-Sn-P 工艺研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2007: 46—57.
HE Zhong-chen. Investigation of Electroless Plating Ni-P/Ni-Sn-P in an Alkaline Solution on AZ31 Magnesium Alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2007: 46—57.

(上接第 114 页)

- [14] 田伟, 谢发勤, 吴向清. 锌镍合金电镀工艺研究[J]. 材料保护, 2008(1): 34—35.
TIAN Wei, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing. Electroplating of Zinc Nickel Alloy[J]. Materials Protection, 2008(1): 34—35.
- [15] 何为. 锌镍合金的异常共沉积与正常共沉积的转变[J]. 表面技术, 1998, 27(2): 22—24.
HE Wei. Anomalous Codeposition of Zinc Nickel Alloy Deposits Normal Shift[J]. Surface Technology, 1998, 27(2): 22—24.