

镁合金表面化学镀镍前处理工艺的研究进展

宿辉¹, 张春波², 王作凯¹, 丁大林¹, 王文静¹, 许天月¹, 刘辉¹

(1. 黑龙江工程学院 材料与化学工程学院, 哈尔滨 150050;

2. 哈尔滨中飞新技术股份有限公司, 哈尔滨 150050)

摘要: 镁合金作为最轻的金属结构材料, 具有密度低、比强度高、弹性模量大等优势, 在航天航空、汽车工业、电子通讯等领域广泛应用, 但其化学性质非常活泼, 在常温下很容易发生腐蚀, 严重限制了其进一步推广应用。化学镀镍具有镀层致密、环境友好等优点, 可有效提高镁合金的耐蚀性和耐磨性, 但与普通基体相比, 镁合金属于难镀金属, 化学镀镍前既要去除基体表面原有的疏松多孔的氧化膜, 又要生成具有保护和催化作用的新膜层, 因此前处理工艺是影响镀层质量及镁合金防腐性能提高的关键因素。以化学镀镍前处理工艺为研究内容, 介绍了镁合金化学镀镍前处理工艺的国内外研究现状, 从除油、酸洗、活化、浸锌法、预镀层和化学转化膜等方面进行了文献综述和分析, 指出相应工艺的优缺点, 并探讨了研发方向。根据前处理技术的机理和不同牌号镁合金的特点, 研发工艺简单、镀层性能优良、可控性强、环境友好、通用性强的低成本工艺, 将是镁合金化学镀镍前处理的研究方向和发展趋势。

关键词: 前处理工艺; 化学镀镍; 镁合金; 酸洗; 活化; 中间过渡层; 环境友好

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0087-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.014

Research Progress of Pretreatment Process for Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy Surface

XU Hui¹, ZHANG Chun-bo², WANG Zuo-kai¹, DING Da-lin¹, WANG Wen-jing¹, XU Tian-yue¹, LIU Hui¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China;

2. Harbin Zhongfei New Technology Company Limited, Harbin 150050, China)

ABSTRACT: Magnesium alloy is the lightest metal structural material, which has many advantages, such as low density, high specific strength and high elastic modulus. And it can be widely used in the aerospace, automotive industry, electronic communication, and other fields. However, its chemical properties are very lively, and it is easy to corrode at room temperature, which seriously limits its further application. The method of electroless nickel coating showed a lot of features including compact, environment friendly and other advantages, which has become the effective method to improve the corrosion resistance of magnesium alloy and abrasion resistance, but compared with the ordinary matrix, magnesium alloy belongs to metal plating, it may be necessary to remove the original loose long-short oxide film in the substrate surface for electroless nickel plating, and to generate a new film with protection and catalysis. The pretreatment process is a key factor affecting the coating quality and improve the corrosion resistance of magnesium alloy. The results based on process of electroless nickel plating as the research content,

收稿日期: 2017-02-08; 修订日期: 2017-03-24

Received: 2017-02-08; Revised: 2017-03-24

基金项目: 哈尔滨市应用技术与开发项目 (2016RAXXJ043); 黑龙江工程学院大学生创新训练项目 (20171180208114)

Fund: Supported by Harbin Application Technology and Development Project (2016RAXXJ043); Heilongjiang University of Engineering Students Innovation Training Program (20171180208114)

作者简介: 宿辉 (1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面技术。

Biography: XU Hui (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: material surface technology.

introduces the research status of electroless nickel plating on magnesium alloy pretreatment technology at home and abroad, from degreasing and pickling activation, zinc dipping method, pre coating and chemical conversion film and other aspects of the literature review and analysis, which points out the advantages and disadvantages of the corresponding process and discusses the research direction. According to the characteristics of R & D process mechanism of pretreatment technology and different grades of alloy magnesium coating, the technology of simple, excellent performance, strong controllability, environmental friendly, strong versatility and low cost process will be the research direction and development trend of electroless nickel plating on magnesium alloy before treatment.

KEY WORDS: pretreatment process; electroless nickel plating; magnesium alloy; pickling; activation; intermediate transition layer; environmental friendly

镁的密度为 1.74 g/cm^3 , 是铁的 $1/4$, 铝的 $2/3$, 其合金具有比强度高、比弹性模量大、导热导电性好、可回收等优点, 被誉为“21 世纪的绿色工程材料”, 已广泛应用于国防军工、汽车工业、电子通讯等领域^[1-3]。但镁的标准电极电位仅为 -2.37 V , 具有很高的化学活性, 易形成电偶腐蚀。镁合金腐蚀的实质是镁被氧化成 MgO 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的自发且不可逆的过程, 而形成的 MgO 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质地疏松, 对镁基体基本无保护能力, 故镁合金的腐蚀问题已成为限制其应用的重要原因^[4-5]。

化学镀技术于 1944 年由 A. Brenner 和 G. Riddle 提出, 目前已在低碳钢等多种基体上应用成功。Ni-P 合金镀层具有耐磨性和抗蚀性良好、不需要外加电源等优点, 成为改善镁合金上述不足的主要有效方法^[6-9]。镁合金化学镀镍前, 必需去除氧化膜, 同时生成具有保护和催化作用的新膜层, 因此前处理工艺的研究尤其重要^[10-13]。本文介绍了镁合金化学镀镍前处理工艺的研究现状, 从除油、酸洗、活化、预制中间层等方面进行了综述, 并对当前研究存在的问题和发展趋势进行了探讨和展望。

镁合金化学镀镍的前处理步骤主要包括除油、酸洗、活化和预制浸中间层等, 下面分别进行介绍。

1 除油

镁合金化学镀前处理除油一般包括有机溶剂除油、碱洗除油及电化学除油。有机溶剂除油通常采用无水乙醇、丙酮等, 使用无水乙醇在超声波环境中对 AZ91D 镁合金进行除油, 效果良好^[14]。该方法操作简单, 除油速度快, 但除油污量少, 除油效果不理想。碱洗除油可除去较多油污并使镁合金表面钝化, 其成分以氢氧化钠为主, 根据污染物的不同, 可加入磷酸钠、碳酸钠等^[15-16]。对比氢氧化钠+磷酸钠+OP 乳化剂和磷酸氢二钠+碳酸钠+焦磷酸钠的碱洗效果, 发现前者的除油效果更好^[16]。电化学除油又称电解除油, 是在直流电作用下将镁合金表面油污除去的方法^[17], 除油效果较好, 但操作相对复杂。

2 酸洗活化

2.1 酸洗

酸洗可去除镁合金表面的锈迹、氧化皮等, 同时粗化表面, 提高基体与镀层的结合力。酸洗包括含铬酸洗和无铬酸洗。

2.1.1 含铬酸洗

含铬酸洗液通常以 CrO_3 为主要成分, 具有很强的氧化性。 CrO_3 酸洗后, 中温下对 AZ91D 镁合金进行化学镀镍, 极化曲线显示, 镀层的腐蚀电位高于基体, 腐蚀速率明显降低^[18]。文献[19]研究了含铬酸洗液对镀层性能的影响, 确定了最佳的酸洗工艺为: 240 g/L CrO_3 , 40 mL/L HNO_3 , 酸洗时间 30 s 。含铬酸洗液具有良好的刻蚀效果, 且不会对镁合金基体造成较大的过腐蚀, 应用较多, 但铬酐是剧毒物质, 对环境及人体健康都存在严重的影响, 故无铬酸洗成为酸洗工艺的研究趋势。

2.1.2 无铬酸洗

无铬酸洗液包括酸性酸洗液及碱性刻蚀液。Nwaogu U C 指出^[20], 无机酸中, 硝酸对镁合金的刻蚀作用最好, 磷酸稍差, 硫酸不宜。Lei 等^[21]采用无铬的酸洗液(H_3PO_4 200 mL/L 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L) 在 45°C 下处理 $5\sim 10 \text{ s}$, 活化后酸洗并化学镀镍, 得到了耐蚀性良好的 Ni-P 镀层。谢治辉等^[22]以硝酸+磷酸代替含铬酸洗液, 开发了一种无铬、低氟的镁合金化学镀镍工艺。图 1 为酸洗工艺 1 (CrO_3 125 g/L , $68\% \text{ HNO}_3$ 110 mL/L , 室温处理 $30\sim 60 \text{ s}$) 和工艺 2 ($68\% \text{ HNO}_3$ 30 g/L , $85\% \text{ H}_3\text{PO}_4$, 室温处理 $30\sim 40 \text{ s}$) 的酸洗效果比较, 可知工艺 2 处理后, 镁合金获得了更好的腐蚀形貌, 增加了镀层和基底间的结合力。

邵忠财^[23]对比了 3 种无铬酸洗液对 AZ91D 镁合金的酸洗效果, 发现以 $\text{HNO}_3+\text{H}_3\text{PO}_4$ 为酸洗液时, 既可充分去除氧化皮, 粗糙表面, 又不会对基体造成过腐蚀, 见图 2。在磷酸酸洗液中加入氟化钾、钼酸盐, 可抑制磷酸对镁基体的腐蚀^[24], 将酸洗液中的磷酸含

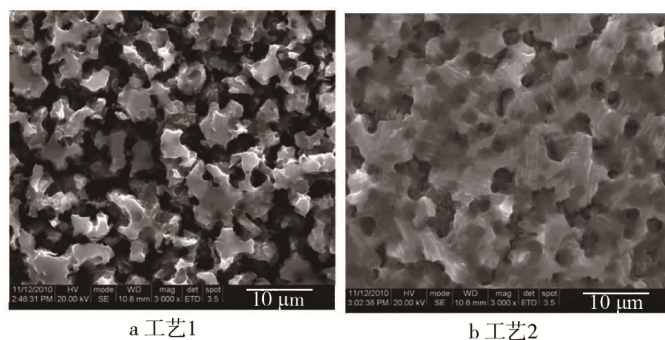


图 1 不同工艺处理后涂层的表面形貌

Fig.1 The surface morphologies of coating after different pretreatments

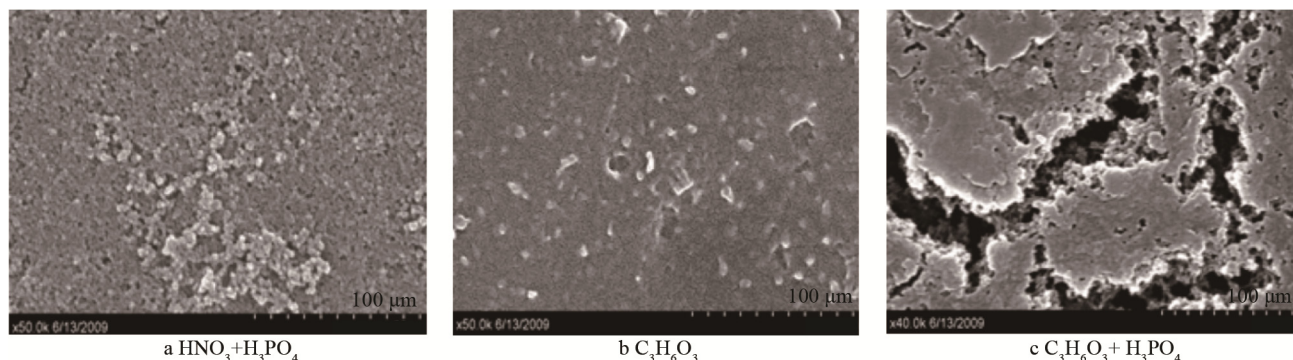


图 2 镁合金经不同酸洗液酸洗后的表面形貌

Fig.2 SEM Images of Magnesium Alloy with Different Picking Solution Washing:

量降低至 20~40 mL/L, 也有较好的酸洗效果^[25]。碱性刻蚀液主要以焦磷酸盐为主, 利用 $[P_2O_7]^{4-}$ 与 MgO 和 $Mg(OH)_2$ 配位形成 $[MgP_2O_7]^{2-}$, 使镁合金基体被均相刻蚀, 以获得良好镀层^[26]。

无铬酸洗工艺已引起了大家的关注, 但目前大多研究仍停留在试验阶段, 既能除去锈渍、氧化层, 粗化镁合金表面, 又不对基体产生过腐蚀的工艺还需进一步探索。

2.2 活化

活化的目的是去除氧化膜, 并在镁合金表面生成新膜层。膜层一般是 MgF_2 、 MgO 混合物, MgF_2 保护基体, MgO 能促进镍的沉积。镁合金活化分为含氟活化、无氟活化。

2.2.1 含氟活化

使用 HF (40% 370 mL/L), 室温下对镁合金进行活化, 可提高 Ni-P 镀层的耐蚀性能^[23]。对比 3 种活化液对镁合金的处理效果, 发现镁合金经 $NH_4H_2PO_4$ 80~100 g/L、 NH_4F 30~50 g/L 活化处理后, 所得镀镍层均匀细致, 镀层结合力良好, 自腐蚀电位较基体提高了 1.1 V^[27]。含氟活化易于控制, 效果好, 但 HF 对人体和环境非常不利。

2.2.2 无氟活化

Zang 等^[27]采用 Na_2MoO_4 、 $NaOH$ 取代酸性含氟活化液, 在室温、 $pH \geq 12$ 条件下获得了耐腐蚀、结

合力好的 Ni-P 镀层。植酸($C_6H_{18}O_{24}P_6$)是一种新型、环保的金属表面处理剂, 研究发现经植酸处理后, 膜层的电化学性能得到改善, 腐蚀速率降低。文献[28]研究了植酸活化处理工艺, 指出植酸处理后, 镁合金的耐蚀性能显著提高, 确定了最佳活化工艺为: 植酸 20 g/L, $\theta=50^\circ C$, $pH=8$, $t=25$ min。

目前使用氢氟酸或以氟化钠、氟化氢铵等氟化物代替氢氟酸的无氟工艺较多, F^- 能刻蚀基体, 并能与镁合金生成 MgF_2 保护基体, 故使用较多。但氟也是环境保护必需严格控制元素, 其含量增加必将对生态环境造成严重影响, 而真正有效的无氟活化工艺是未来的研究趋势。

2.3 酸洗活化一步法

为了简化步骤, 提高效率, 研究者们将酸洗和活化一步完成。Wang X J 等^[29]开发了以磷酸盐和高锰酸盐为主的一步法工艺, 在镁合金表面形成了均匀、细致的磷酸盐膜, 经化学镀镍后, 镀层的致密性和结合力均得到了改善。王建泳^[30]在 $\theta=25^\circ C$ 、 $pH=2$ 的条件下, 对 H_3PO_4 、 H_3BO_3 、 NH_4HF_2 混合液处理后的 AZ91D 镁合金直接进行化学镀镍, 也获得了耐腐蚀镀层。Wang 等^[31]以醋酸和硝酸钠为酸洗液, 对 AZ91D 镁合金进行酸洗, 在基体表面形成了银白色蜂窝状膜层, 提高了镀层的结合力。

酸洗活化一步法简化了工艺流程, 并且多采用无

铬、低氟配方和较温和的实验条件,降低了对环境和人体的危害,减少了试剂消耗和后续处理步骤,节省了成本,但一步酸洗活化的效果、工艺的稳定性、适用范围及镀层性能等,还有待进一步提高。

3 中间过渡层

3.1 浸锌法

浸锌法指镁合金化学镀镍之前,在其表面预镀一层铜或锌,以提高基体与镀层结合强度的方法。Gao Y R 改进了传统 Dow 工艺,实现了 ZM6 镁合金浸锌后直接化学镀镍^[32]。Mahallawy N E 等^[33]对经焦磷酸盐浸锌处理后的 AZ31B、AE42 和 ZRE1 镁合金进行化学镀镍,结果显示,三种镁合金均能得到结合力良好、均匀致密、耐蚀性好的 Ni-P 镀层。Jin^[34]对 Mg-10Gd-4.8Y-0.6Zr 合金浸锌预处理后进行化学镀,所得 Ni-P 镀层为非晶态,其中磷的质量分数为 9.43%,沉积 2 h 后,镀层厚度达到 50 μm (如图 3 所示)。相比 Mg-10Gd-4.8Y-0.6Zr 合金基体,涂层的腐蚀电位正移 1090 mV,腐蚀电流密度降低了一个数量级,在 3.5%NaCl 溶液中, Ni-P 镀层耐盐雾试验时间为 210 h。

Dennis 等^[35]认为控制 Zn 在镁合金表面阴极区的择优生长是浸锌工艺的关键。在浸锌液中加入 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 及表面活性剂,也可以改善浸锌层的性能。二次浸锌可进一步提高镀层的性能。Chen^[36]

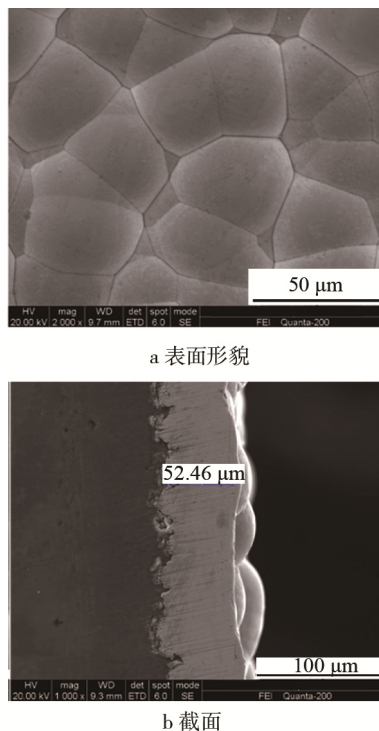


图 3 施镀 2 h 后 Ni-P 化学镀层的 SEM 图像
Fig.3 SEM Images of the Electroless Ni-P Coating after 2 h:
(a) surface morphology; (b) the corresponding cross-section morphology

以 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 为配位剂,研究了 AZ91D 镁合金二次浸锌后化学镀镍,发现二次浸锌后,镀镍层更加致密、耐蚀,并且浸锌液中加入适量 FeCl_3 ,可改善锌合金的结构,提高镀层的耐蚀性。

浸锌工艺是一种传统工艺,其原理简单,操作容易。浸锌后,对镁合金进行化学镀镍时,镀层和基体间的结合力及镀层的耐蚀性能均得到明显提高,但浸锌过程步骤相对繁琐,对工业化生产极为不利,研究者正在研究其他代替方法。

3.2 预镀层

预镀层指化学镀前,通过电镀或化学镀方法,在镁合金表面预镀一层中间层。传统 DOW 工艺以氰化镀铜为预镀层,提高了基体与镀层间的结合力,但安全隐患严重。对浸锌后镁合金电镀锌,之后再化学镀镍,可以提高锌过渡层在镁合金表面的覆盖度,增强耐蚀性能。如图 4 所示,腐蚀电位正移的顺序是:浸锌后镀镍层>浸锌层>镁合金基体^[37]。

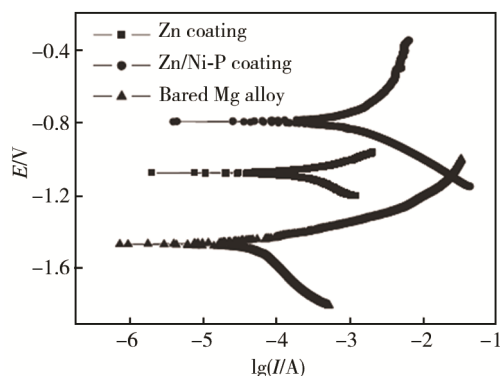


图 4 镁合金、浸锌层及锌/镍-磷复合镀层的极化曲线
Fig.4 The Potentiodynamic Polarization Curves of the Bared Magnesium Alloy, Zn Coating and Zn/Ni-P Composite Coating

采用“两步”电镀锌作中间层,将酸洗、活化后的镁合金分别在焦磷酸盐镀锌液、碱性镀锌液中预镀锌,再化学镀镍,所得镀层的耐蚀性增加,并提高了镀层与基体间的结合力^[38]。Zuleta 等^[39]先在 $\text{pH}=10.5$ 的碱性镀液中预镀低磷化学镀层,再在 $\text{pH}=6.5$ 的微酸性镀液中施镀,获得高磷 Ni-P 镀层。

李丹等通过二步化学镀法在 AZ31 镁合金表面制备了高耐蚀纳米复合镀层,如图 5 所示,结果表明从不同镀液中得到的镀层相对于从同一镀液得到的镀层的耐蚀能力更强,当纳米粒子的质量浓度为 5 g/L 时,复合镀层的耐蚀能力最强。图 5 显示,纳米粒子的复合没有改变镀层的非晶态结构,镀层在约 45° 时出现了宽化的 Ni 非晶峰。

预镀层是在镀层和基体之间添加了金属中间层,从而提高了镀层与镁合金基体间的相容性和结合力,但工艺步骤偏多,影响因素多,不利于推广应用。

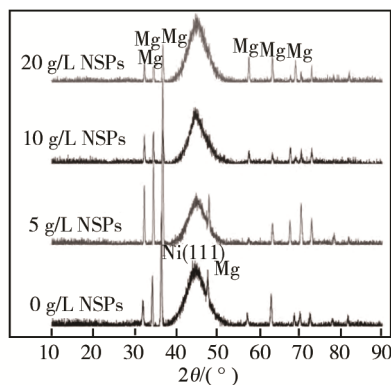


图 5 不同浓度纳米 SiO_2 镀液所得镀层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of coating obtained in different concentration of SiO_2

3.3 化学转化膜

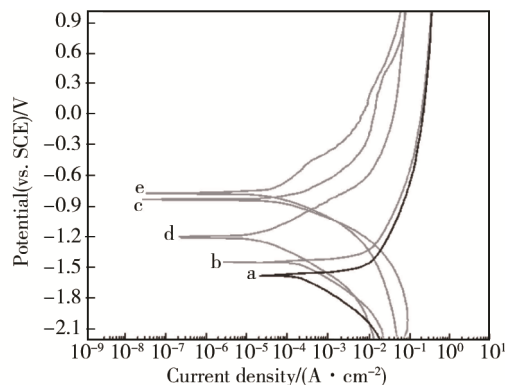
化学转化膜指金属表面与处理液发生化学反应生成保护性钝化层的方法,分为有铬转化^[41-43]和无铬转化^[44-45]。有铬转化工艺目前比较成熟,但 Cr^{6+} 毒性较大,对环境和人体均有严重危害。无铬转化主要包括磷酸盐、磷酸-高锰酸盐、锡酸盐等。

Liu H P 等^[44]以磷酸盐为主盐,乙醇为溶剂,在 AZ31 镁合金上获得了化学转化膜,提高了镀层的结合力和耐蚀性。以 0.5 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、31.6 g/L KMnO_4 体系转化膜为中间层,对 AZ91D 镁合金进行了前处理,所得 Ni-P 合金镀层均匀、致密,厚度约为 45 μm ,提高了基体的耐腐蚀性能^[15]。Lian 等^[45]在锌系磷化液中添加钼酸钠,使得磷化膜中可催化 Ni-P 合金沉积的晶核增多。Huo H W^[46]采用锡酸盐、焦磷酸盐转化膜作为 AZ91D 镁合金镀镍的中间层,经 SnCl_2 敏化、 PdCl_2 活化和还原后进行化学镀镍,所得镀层的阳极极化曲线具有明显的钝化区间。锡酸盐具有良好的导电性,但膜层的柔韧性、抗摩擦性和耐蚀性相对较差。Sudagar J^[47]研究了 AZ91D 镁合金表面钒酸盐化学转化膜和鞣酸化学转化膜工艺,所制备 Ni-P 镀层的耐蚀性和结合力较好,为化学转化前处理提供了新的研究方向。

化学转化膜是提高镁合金基体和镀层间结合力的常用方法,但膜比较薄(0.5~3.0 μm)且质脆多孔,一般只能作为装饰或中间过渡层。一些化学转化膜层没有催化活性,难施镀,需要再通过敏化、活化过程才能进行,处理过程比较复杂。

3.4 其他方法

J. Sudagar^[48]在激光处理(LST)后的 AZ91D 镁合金表面进行化学镀镍(EN),结果显示,镀层(AZ91D/LST/EN)的机械性能和耐蚀性能明显提高。图 6 为不同条件表面的极化曲线,可见激光处理后的化学镀镍层的电流密度最小,电压最高,即耐蚀性最高。



a. AZ91D 基体; b. 单纯激光处理; c. 单纯化学镀镍; d. 基体化学镀镍后激光处理; e. 基体激光处理后化学镀镍

图 6 不同材料的极化曲线

Fig.6 Polarization Curves of different materials.

张向艳等^[49]对 AZ91D 镁合金微弧阳极氧化后,对氧化层敏化、活化和还原后进行化学镀镍,实现了 2 种膜层的性能互补。Sun S^[50]等对 AZ91D 镁合金阳极氧化后,浸渍一层含有 TiB_2 粉末的催化层,实现了无钼活化的化学镀镍。李均明等^[51]利用多孔结构的特殊活性,直接在多孔微弧氧化层上进行化学镀镍,获得了耐蚀性优异的化学镀镍层。Zhao 等^[52]在 AZ31 镁合金表面预浸 8604 有机硅清漆后,再化学镀镍,所得镀层致密且耐蚀性高,但膜层需要经过粗化、敏化、活化、解胶之后再行化学镀镍,工艺较为复杂。

化学转化、微弧氧化和涂层等表面处理技术为镁合金化学镀镍预处理提供了更多的思路。预浸和预镀虽可大幅改善镀层与基体间的结合力,但工艺复杂,不利于大规模生产。

4 镁合金表面前处理工艺的主要技术问题及展望

目前国内外学者对镁合金表面前处理的研究方法多种多样,并已取得了一些突破性的进展,但还有一些技术问题亟待解决。

1) 工艺繁琐、成本高。相对传统工艺,现代工艺已有较大的进步,但步骤偏多——机械打磨、碱性除油、酸性浸蚀、活化、预制浸中间层、施镀等,而且很多中间层还要再次进行敏化、活化、还原等,势必提高成本,对后续工艺带来众多不利影响。

2) 污染严重,镀层质量不理想。目前正由传统的含铬、含氟工艺逐渐转向无铬、无氟工艺发展,但现有的无铬无氟工艺还不成熟,制备的镍磷镀层的结合力、耐蚀性能等还不能满足要求,很难进行规模化生产。

3) 工艺的均一性较差,需要进一步提高前处理工艺的可重复性和可控制性,以促进规模化生产。

4) 通用性偏弱。目前报道多为 AZ91D、AZ31 镁合金的前处理工艺, 不同牌号镁合金的成分不同, 适用性差。根据处理技术的机理及不同牌号的镁合金的相关性, 设计、探索一种通用的处理技术, 针对不同牌号的镁合金进行有规律的修改、实施, 值得期待。

综上, 根据前处理技术的机理和不同牌号镁合金的特点, 研发工艺简单、镀层性能优良、可控性强、环境友好、通用性强的低成本工艺, 将是镁合金化学镀镍前处理的研究方向和发展趋势。

参考文献:

- [1] ORLOV D, RALSTON K D, BIRBILIS N, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Mg Alloy ZK60 after Processing by Integrated Extrusion and Equal Channel Angular Pressing[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59 (15): 6176-6186.
- [2] LIU L, SCHLEINGER M. Corrosion of Magnesium and Its Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(8): 1733-1737.
- [3] SONG G, ATRENS A. Recent Insights into the Mechanism of Magnesium Corrosion and Research Suggestions[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 44(9): 177-183.
- [4] 高志恒. 镁合金的腐蚀特性及防护技术[J]. *表面技术*, 2016, 45(3): 169-176.
GAO Zhi-heng. Corrosion Characteristics and Protection Techniques for Mg Alloys[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(3): 169-176.
- [5] LIN M, UGOWIZER P J, SCHMUTZ P, et al. Calculated Phase Diagrams, Iron to Lence Limits, and Corrosion of Mg-Al Alloys[J]. *JOM*, 2008, 60(12): 39-44.
- [6] ASHASSI H, MOOSA E. Corrosion Resistance Enhancement of Electroless Ni-P Coating by Incorporation of Ultrasonically Dispersed Diamond Nanoparticles[J]. *Corrosion Science*, 2013, 77(5): 185-193.
- [7] SUDAGAR J, LIAN J S, SHA W. Electroless Nickel, Alloy, Composite and Nano Coatings—A Critical Review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 571(3): 183-204.
- [8] ROCCA E, JUE R S C, STEINMETZ J. Corrosion Behaviour of Chemical Conversion Treatments on As-cast Mg-Al Alloys: Electrochemical and Non-electrochemical Methods[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 2172-2178.
- [9] QIN T N, MA L Q, YAO Y, et al. An In-situ Measure Method to Study Deposition Mechanism of Electroless Ni-P Plating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(12): 2790-2797.
- [10] SHAO Z Ci, LI J Z, KANG F D, et al. Deposition Process of Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2005, 56(2): 301-305.
- [11] 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.
- [12] SHARTAL K M, KIPOUROS G J. Electroless Nickel Phosphorus Plating on AZ31[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2009, 40(2): 208-222.
- [13] AMBAT R, ZHOU W. Electroless Nickel-plating on AZ91D Magnesium Alloy : Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 179(2): 124-134.
- [14] 邱敬东, 贾素秋, 关景鑫, 等. 以磷酸盐-高锰酸钾体系化学转化作为前处理的 AZ91D 镁合金化学镀镍工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2014, 33(15): 644-647.
QIU Jing-dong, JIA Su-qiu, GUAN Jing-xin, et al. Process of Electroless Nickel Plating on AZ91D Magnesium Alloy Pretreated by Chemical Conversion in Phosphate Potassium Permanganate System[J]. *Electroplating and Finishing*, 2014, 33(15): 644-647.
- [15] IRANIPOUR N, AZARI KHOSROSHAHI R, PARVINI AHMADI N. A Study on the Electroless Ni-P Deposition on WE43 Magnesium Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(7): 2281-2286.
- [16] 曾宇, 梁启超, 王骏, 等. 镁合金化学镀镍工艺研究[J]. *江西化工*, 2015(2): 117-119.
ZENG Yu, LIANG Qi-chao, WANG Jun, et al. Study on Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy [J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2015(2): 117-119.
- [17] 李昇, 李建三. 电镀前处理与后处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 192-193.
LI Yi, LI Jian-san. Pretreatment and Post Treatment of Electroplating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 192-193.
- [18] 葛昆, 侯华, 赵宇宏. 中温碱性镁合金化学镀镍研究[J]. *中国铸造装备与技术*, 2014(3): 41- 43.
GE Kun, HOU Hua, ZHAO Yu-hong. Study on Electroless Nickel Plating of Medium Temperature Alkaline Magnesium Alloy [J]. *China Casting Equipment and Technology*, 2014(3): 41- 43.
- [19] 杨金花, 俞宏英, 孙冬柏, 等. 镁合金 AZ91D 化学镀前处理工艺的研究[J]. *电镀与涂饰*, 2008, 27(11): 24-27.
YANG Jin-hua, YU Hong-ying, SUN Dong-bai, et al. Research Progress of Pretreatment Process for Elec-

- troless Nickel Plating on Magnesium Alloy Surface[J]. Electroplating and Finishing, 2008, 27 (11): 24-27.
- [20] NWAOGU U C, BLAWERT C, SCHARNAGL N, et al. Influence of Inorganic Acid Pickling on the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy AZ31 Sheet[J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2544-2556.
- [21] LEI X P, YU G, GAO X L, et al. A Study of Chromium Free Pickling Process Before Electroless Ni-P Plating on Magnesium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(16): 4058-4063.
- [22] 谢治辉. 环保型 AZ91D 镁合金直接化学镀镍工艺研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 24-29.
- XIE Zhi-hui. An Environmentally-friendly Process of Direct Electroless Nickel Plating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 24-29.
- [23] 邵忠财, 胡荣, 赵立新, 等. 镁合金直接化学镀镍层的制备与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(11): 259-264.
- SHAO Zhong-cai, HU Rong, ZHAO Li-xin, et al. Preparation and Properties Study of Electroless Nickel Plating Directly on Magnesium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(11): 259-264.
- [24] ZHANG H, WANG S L, YAO G C, et al. Electroless Ni-P Plating on Mg-10Li-1Zn Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474(1/2): 306-310.
- [25] GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZENG Rong-chang et al. Influence of pH Values on Electroless Ni-P-SiC Plating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Trans Non-ferrous Met Soc, 2010, 20: 674-678.
- [26] 马冰, 吴向清, 谢发勤. ZM5 镁合金无铬前处理化学镀镍层的性能[J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 33-38.
- MA Bing, WU Xiang-qing, XIE Fa-qin. Properties of Coating on ZM5 Magnesium Alloy Prepared by Chromium Free Electroless Nickel Plating[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(1): 33-38.
- [27] ZANG H, WANG S L, YAO G C, et al. Electroless Ni-P Plating on Mg-0Li-1Zn Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474(1/2): 306-310.
- [28] 王娟, 丁毅, 尹明勇, 等. 镁合金化学镀镍前植酸活化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2012(8): 25-28.
- WANG Juan, DING Yi, YIN Ming-yong, et al. Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloys before Phytic Acid Activation Process[J]. Electroplating and Finishing, 2012(8): 25-28.
- [29] WANG X J, YU G, OUYANG Y J, et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2009, 19(2): 504-510.
- [30] 王建泳, 成旦红, 张炜, 等. 镁合金化学镀镍工艺[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(12): 42-45.
- WANG Jian-yong, CHENG Dan-hong, ZHANG Wei, et al. Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy[J]. Electroplating and Finishing, 2005, 24(12): 42-45.
- [31] WANG Z C, JIA F, YU L, et al. Direct Electroless Nickel-boron Plating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(17): 3676-3685.
- [32] GAO Y R, LIU C M, FU S L, et al. Electroless Nickel Plating on ZM6 Magnesium Alloy Substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(21/22): 3629-3635.
- [33] MAHALLAWY N E, BAKKAR A, SHOEIB M, et al. Electroless Ni-P Coating of Different Magnesium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 5151-5157.
- [34] JIN Jing, LIU Chu-ming, SHENG Li-fu, et al. A Study of Chromium Free Pickling Process before Electroless Ni-P Plating on Magnesium Alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206: 348-353.
- [35] DENNIS J K, WAN M K Y Y, WAKE S J. Plating on Magnesium Alloy Diecastings[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1985, 63: 74-80.
- [36] CHEN J L, YU G, HU B N, et al. A Zinc Transition Layer in Electroless Nickel Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 686-690.
- [37] XIE Hong-mei, JIANG Bin, LIU Bo, et al. An Investigation on the Tribological Performances of the SiO₂/MoS₂ Hybrid Nanofluids for Magnesium Alloy Steel Contacts[J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11(1): 1-17.
- [38] 周婉秋, 王晓民, 韩恩厚. 镁合金上二步法电镀锌的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(1): 31-33.
- ZHOU Wan-qiu, WANG Xiao-min, HAN En-hou. Magnesium Alloy Two-step Electro Galvanized Research [J]. Materials Protection, 2008, 41(1): 31-33.
- [39] ZULETA A A, CORREA E, SEPULVEDA M, et al. Effect of NH₄HF₂ on Deposition of Alkaline Electroless Ni-P Coatings as a Chromium Free Pre-treatment for Magnesium [J]. Corrosion Science, 2012, 55: 194-200.
- [40] 李丹, 陈芳, 谢治辉. 二步法制备镁合金高耐蚀纳米复合镀层[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(1): 16-20.
- LI Dan, CHEN Fang, XIE Zhi-hui. Preparation of High Corrosion Resistance Nanocomposite Coatings on Mg Alloy by Two-step Method[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2017, 40(1): 16-20.
- [41] SAKASEGAWA H. Correlation between Chemical Composition and Size of Very Small Oxide Particles in the MA957 ODS Ferritic Alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 384: 115-118.
- [42] CORREA E, ZULETA A A, SEPULVEDA M, et al. Nickel-Boron Plating on Magnesium and AZ91D Alloy

- by a Chromium-free Electroless Process [J]. Surf Coat Technol, 2011, 206: 3088-3092.
- [43] WANG Z C, JIA F, YU L, et al. Direct Electroless Nickel-Boron Plating on AZ91D Magnesium Alloy [J]. Surf Coat Technol, 2012, 206(17): 3676-3671.
- [44] LIU H P, BI S F, CAO L X, et al. The Deposition Process and the Properties of Direct Electroless Nickel Phosphorous Coating with Chromium-free Phosphate Pickling Pretreatment on AZ31 Magnesium Alloy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012(7): 8337-8355.
- [45] LIAN J S, LI G Y, NIU L Y, et al. Electroless Ni-P Deposition Plus Zinc Phosphate Coating on AZ91D Magnesium[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20/21): 5956-5962.
- [46] HUO H W, LI Y. Corrosion of AZ91D Magnesium Alloy with a Chemical Conversion Coating and Electroless Nickel Layer[J]. Corrosion Science, 2004, 46 (6): 1467-1477.
- [47] SUDAGAR J, LIAN J S, CHEN X M, et al. High Corrosion Resistance of Electroless Ni-P with Chromium-free Conversion Pre-treatments on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(4): 921-928.
- [48] JOTHI S, RUAN D Y. Influence of Surfactants on the Corrosion Properties of Chromium-free Electroless Nickel Deposit on Magnesium Alloy [J]. Surface Review and Letters, 2012, 19(3): 12500251-9.
- [49] 刘向艳, 郭锋, 李鹏飞, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层表面化学镀镍研究[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 8-10.
LIU Xiang-yan, GUO Feng, LI Peng-Fei, et al. Study on Electroless Nickel Plating on Micro Arc Oxidation Ceramic Coating on Magnesium Alloy [J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 8-10.
- [50] SUN S, LIU J G. A Novel Process for Electroless Nickel Plating on Anodized Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(16): 5016-5022.
- [51] 李均明, 薛晓楠, 王爱娟, 等. 镁合金微弧氧化预处理化学镀镍研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1): 23-27.
LI Jun-ming, XUE Xiao-nan, WANG Ai-juan, et al. Electroless Nickel Plating of Magnesium Alloy with Micro-arc Oxidation Pretreatment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(1): 23-27.
- [52] ZHAO H, HUANG Z H, CUI J Z. A New Method for Electroless Ni-P Plating on AZ31 Magnesium Alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(1): 133-139.