

镁合金浸锌前处理对化学镀镍层的影响

管秀荣, 朱宏达, 史敬伟, 邵忠财, 戴诗行

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: **目的** 优化出镁合金浸锌前处理的络合剂及工艺条件。**方法** 研究镁合金浸锌前处理络合剂, 确定出适用的络合剂, 并在最佳络合剂条件下, 研究前处理液 pH 值和温度的变化对化学镀镍层的影响。采用电化学测试、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对化学镀镍层进行耐蚀性评价, 并对其微观形貌进行表征, 确定出最佳络合剂和工艺条件。**结果** 通过对镀镍层厚度的测量及 SEM 微观形貌观测, 确定最优的前处理液络合剂为苹果酸。在该条件下确定最佳的工艺条件为: pH=10, 温度 80 ℃。所制得的化学镀镍层的自腐蚀电位为 -0.6 V, 与镁合金基体的腐蚀电位 -1.47 V 相比, 提高了 0.87 V, 腐蚀电流密度由镁合金基体的 $1.26 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 下降到 $1.26 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 自腐蚀电流密度降低了 2 个数量级。镀层的钝化区间在 -0.6~0.2 V, 且结合力好, 外形美观。**结论** 镁合金浸锌前处理处理液的最佳络合剂为苹果酸, 最佳工艺条件为 pH=10、温度 80 ℃。

关键词: 镁合金; 浸锌; 前处理; 化学镀镍; 苹果酸

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0140-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.021

The Influence of Zinc-dipping Pretreatment Technological Conditions on the Electroless Nickel Coating on Magnesium Alloy

GUAN Xiu-rong, ZHU Hong-da, SHI Jing-wei, SHAO Zhong-cai, DAI Shi-hang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize the complexing agent of zinc-dipping pretreatment solution before zinc-dipping and the process conditions of zinc-dipping pretreatment. The main method is, studying zinc-dipping complexing agent before processing, determined the best complexing agent, and under the best conditions, studying the influence of pH value and temperature in the former treatment solution on the electroless nickel plating layer. The corrosion resistance of electroless nickel coating was evaluated by electrochemical test, scanning electron microscope (SEM) and X ray diffraction (XRD). The best complexing agent and technological conditions were determined. Through the measurement and SEM observation of the micro-structure of nickel plating layer thickness, to determine the optimal complexing agent is malic acid; In this condition to determine the optimal processing conditions is pH=10, temperature is 80 ℃, the electroless nickel plating layer of the corrosion potential is -0.6 V, compared with the corrosion potential of magnesium alloy substrate potential -1.47 V, improved 0.87 V, the corrosion current decreased from $1.26 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ to $1.26 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, the corrosion current density is reduced by 2 orders of, the passivation interval of the coating was -0.6~0.2 V, plating layer with good adhesion, beautiful appearance. In conclusion, the

收稿日期: 2017-10-30; 修订日期: 2018-03-10

Received: 2017-10-30; Revised: 2018-03-10

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (201602648)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Liaoning Province (201602648)

作者简介: 管秀荣 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: GUAN Xiu-rong (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

optimum complexing agent for the pretreatment solution of magnesium alloy is malic acid. The optimum technological conditions are pH=10 and temperature 80 °C.

KEY WORDS: magnesium alloy; zinc dipping; pretreatment; electroless nickel plating; malic acid

作为结构材料，镁合金的优点^[1-3]及性能早为人所知，但至今仍未广泛使用，其主要原因是镁比较活泼^[4-7]，导致镁合金耐蚀、耐磨性能差。表面处理方法是提高镁合金应用性能行之有效的方法，解决好镁合金表面处理工艺，关键在于做好前处理，前处理方法得当能得到耐蚀、耐磨性好的镀层。采用化学镀^[8-11]方法可以在镁合金表面形成厚度均匀、具有良好耐蚀性^[12-13]和耐磨性的阴极保护镀层，同时还可以赋予其他方面某些功能特性，且能在形状复杂的工件上施镀，是镁合金表面处理^[14-15]的重要方法之一。本文优化了前处理工艺并探讨了浸锌液 pH 值、温度对化学镀镍层的影响，制备出了抗腐蚀性能优良的化学镀镍层。

1 试验

1.1 实验材料及工艺流程

实验材料：AZ91D 镁合金试样尺寸为 10 mm×10 mm×30 mm。

工艺流程：机械打磨→碱性除油→酸性浸蚀→活化→浸锌→化学镀镍（各步间水洗）。

1.2 实验配方及工艺条件

分别用四种浸锌液（见表 1）对镁合金进行前处理，浸锌时间为 6 min。浸锌后进行化学镀镍，镀镍液配方及工艺条件为：NaH₂PO₂·H₂O 30 g/L，乳酸 25 g/L，NiSO₄·H₂O 25 g/L，HF（40%）12 mL/L，NH₄HF₂ 10 g/L，硫脲 0.5 mg/L，NH₃·H₂O 调节 pH 值至 8，温度 90 °C。镀镍后选择镀层厚度最大的样品进行 SEM 观察。

表 1 不同浸锌液配方
Tab.1 Formulations of different immersing zinc pre-treatment solution

编号	成分
1 组	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 30 g/L+Na ₄ P ₂ O ₇ 120 g/L+NaF 3 g/L
2 组	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 30 g/L+C ₄ H ₄ O ₆ KNa·4H ₂ O 120 g/L+NaF 3 g/L
3 组	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 30 g/L+柠檬酸 50 g/L+NaF 3 g/L
4 组	ZnSO ₄ ·7H ₂ O 30 g/L+C ₄ H ₆ O ₅ 50 g/L+NaF 3 g/L

1.3 性能测试及结构观察

采用 VEGA3 XMU 型扫描电镜对化学镀镍层进

行微观分析。利用岛津 6100 型 XRD 衍射仪分析化学镀镍层成分。

采用三电极电解体系在型号为 CHI660E 的电化学工作站上进行电化学测试。以饱和甘汞电极为参比电极，以铂片为辅助电极，镁合金为工作电极，工作面积为 1.0 cm²，用去离子水配制 3.5% NaCl 溶液为测试溶液。扫描速率为 0.005 V/s，扫描频率为 10⁶~0.1 Hz，非工作区以环氧树脂密封。

2 结果及讨论

2.1 络合剂的选择

图 1 为不同络合剂下镀层厚度为最大时的镀层截面图。图 1 a 的镀层厚度约为 20 μm，右边镀层较平整，左边镀层有缺陷，镀层与基体之间的浸锌层厚度不均匀且有空隙，使得镀层与基体之间的结合力较差。图 1b 的镀层较均匀且致密，厚度约为 30 μm，但浸锌层呈颗粒状，非常粗糙，空隙尺寸最大约为 25 μm，镀层易脱落。图 1c 的镀层较均匀致密，厚度接近 30 μm，浸锌层呈疏松块状，与酒石酸钾钠为络合剂的浸锌层相比，情况虽有好转，但仍然存在结合较差的情况。图 1d 的浸锌层嵌入基体，在 SEM 500 倍下观察，浸锌层与基体无明显边界，基体和镀层之间结合紧密，镀层约为 22 μm，镀层均匀致密。综上所述，本实验选择苹果酸作络合剂。

2.2 浸锌液 pH 值对镀镍层的影响

图 2 为镀镍层厚度随 pH 值变化的曲线。由图 2 可知^[16]，镀镍层厚度随 pH 值的增大呈先增加后降低的趋势。pH=10 时，镀镍层厚度达到最大值。这是由于在弱碱性条件下，被置换出的 Zn 易附着在基体 Mg 表面，确保化学镀时金属离子沉积速率远大于腐蚀速率，使得镀层厚度较大。pH 继续增大时，根据热力学计算可以预示：在 pH 值大于 11 的条件下形成稳定的 Mg(OH)₂。图 3 为浸锌液 pH=10 时的镀层表面形貌和断面形貌，由图 3 可以看出，镀镍层表面呈球形颗粒状，表面无缺陷，镀层厚度约为 26 μm，镀层与浸锌层结合力良好。因此，浸锌液的最佳 pH 值为 10。

2.3 浸锌液温度对镀层的影响

图 4 为不同浸锌液温度下的镀镍层厚度测试结

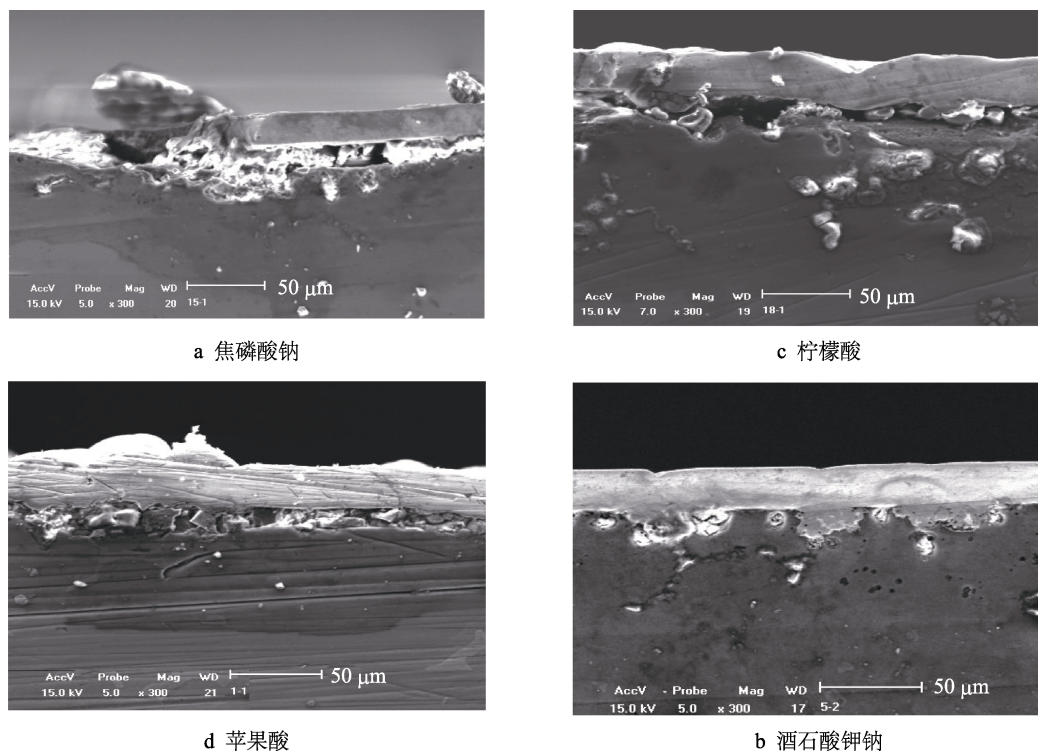


图1 不同络合剂下的镀层截面

Fig.1 Coating cross-section of different complexing agents: a) sodium pyrophosphate, b) potassium sodium tartrate, c) citric acid, d) malic acid

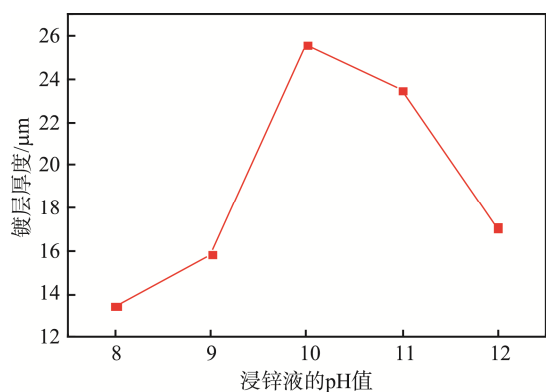


图2 不同pH值下的镀镍层厚度

Fig.2 Thickness of nickel coating with increasing pH

果。由图4可知,镀镍层厚度随浸锌液温度的增加先上升后下降。当浸锌液温度为80℃时,镀镍层厚度达到最大值。这是由于在温度较低条件下,浸锌液中络合反应较慢或者不能进行,所以镀层较薄。随着浸锌液温度的升高,络合反应增大,镀层增厚。当温度超过80℃时,镀镍层厚度反而降低,这是由于镁合金在浸锌过程中除发生锌的置换反应,同时高温水溶液中也伴随着镁基体的溶解而发生析氢反应。图5为浸锌温度80℃时的镀层表面形貌和断面形貌,可以看出镀层表面形貌呈堆砌颗粒状,化学镀镍层已完全覆盖镁合金基体,表面平整、光滑,无缺陷,与基体结合力较好。最终确定最佳浸锌液温度为80℃。

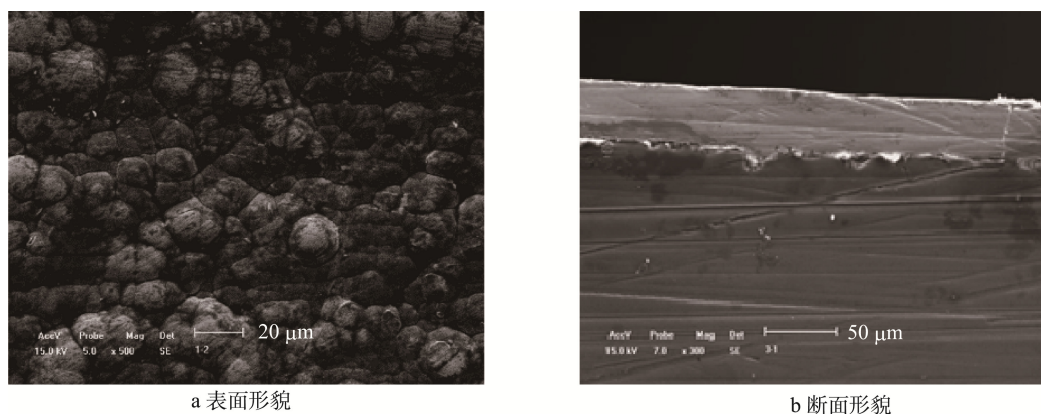


图3 浸锌液pH=10时的镀层

Fig.3 Surface morphology (a) and cross-section morphology (b) of the coating when pH of zinc-dipping is 10

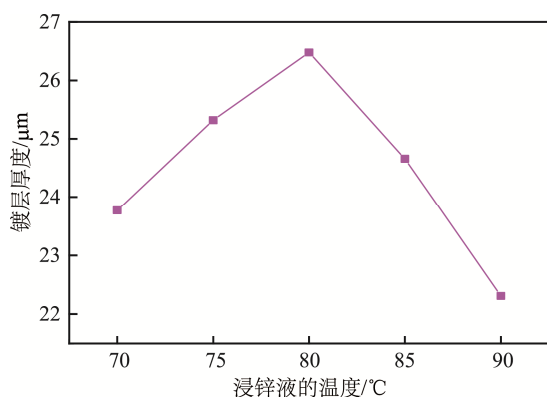
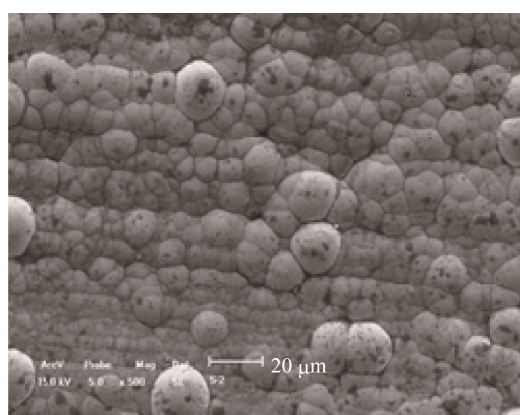
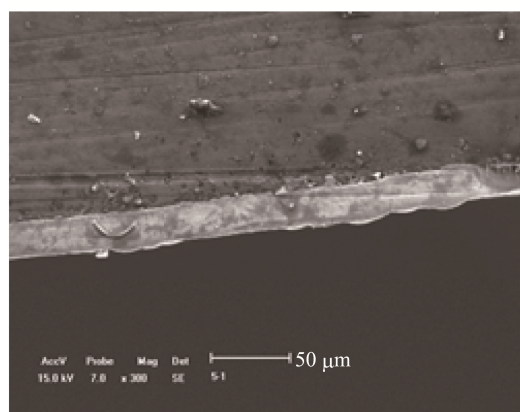


图 4 不同温度下的镀镍层厚度

Fig.4 Thickness of nickel coating under different temperature



a 表面形貌



b 断面形貌

图 5 浸锌液温度为 80 °C 时镀层表面形貌和断面形貌
Fig.5 Surface morphology (a) and cross-section morphology (b) of the coating when zinc-dipping temperature is 80 °C

2.4 XRD 及耐腐蚀性能分析

图 6 为化学镀镍层的 XRD 测试曲线, 由图 6 可以看出, 镍的特征峰在衍射角 $2\theta=45^\circ$ 出现, 呈漫散射宽化峰, 说明镀层属于非晶态结构, 其他物质峰值较弱。几乎检测不到基体物质, 表明镀层较厚且致密。

图 7 为镁合金基体与化学镀镍层的电化学极化曲线, 可以看出镀镍层的自腐蚀电位为 -0.6 V , 与镁合金基体的腐蚀电位 -1.47 V 相比, 提高了 0.87 V ,

腐蚀电流密度由镁合金基体的 $1.26\times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ 下降到 $1.26\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$, 自腐蚀电流密度降低了 2 个数量级, 镀层的钝化区间在 $-0.6\sim 0.2\text{ V}$, 可以明显地看出镀镍层对镁合金基体起到了保护作用。这是由于镁合金经过以苹果酸为络合剂的浸锌液中处理后, 增加了镀层与基体之间的结合力, 而镀层 Ni/Ni^{2+} 的标准电极电位为 -0.250 V , 比 Mg/Mg^{2+} 的标准电极电位 (-2.363 V) 高很多, 因此镀 Ni 层明显提高了镁合金的抗腐蚀性能。

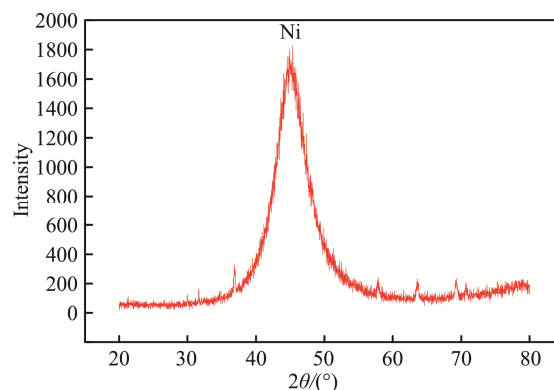


图 6 化学镀镍层的 XRD 曲线

Fig.6 The XRD curve of electroless nickel plating

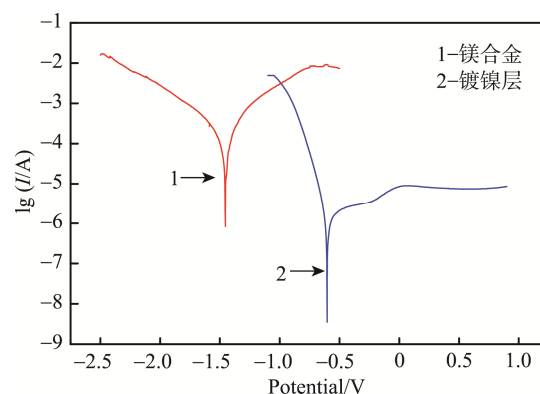


图 7 镀镍层和镁合金基体的 Tafel 极化曲线

Fig.7 The polarization curve of nickel plating and magnesium alloy

3 结论

1) 镁合金浸锌前处理液的最佳络合剂为苹果酸, 最佳浸锌液工艺配方为: $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30 g/L + $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ 50 g/L + NaF 3 g/L 。

2) 镁合金浸锌前处理的最佳工艺条件为: $\text{pH}=10$, 温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3) 镀层为非晶态结构。镀镍层与镁合金基体相比, 自腐蚀电位提高了 0.87 V , 腐蚀电流密度由 $1.26\times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ 下降到 $1.26\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$, 自腐蚀电流密度降低了 2 个数量级。镀层的钝化区间在 $-0.6\sim 0.2\text{ V}$ 。镀镍层使镁合金的抗蚀性大大提高。

参考文献:

- [1] 董凯辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 74-80.
DONG Kai-hui, SONG Ying-wei, DAN Da-yong, et al. Research Progress of Micro-arc Oxidation Technology for Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 74-80.
- [2] 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): 86-90.
MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Application of Magnesium Alloy and Its Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 86-90.
- [3] HUANG Xin-sheng, CHINO Y, YUASA M, et al. Microstructure and Mechanical Properties of AZX912 Magnesium Alloy Extruded at Different Temperatures[J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 679: 162-171.
- [4] ASGARI H, SZPUNAR J A, ODESHI A G, et al. Experimental and Simulation Analysis of Texture Formation and Deformation Mechanism of Rolled AZ31B Magnesium Alloy under Dynamic Loading[J]. Materials Science and Engineering A—Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2014, 618(17): 310-322.
- [5] GAO H T, ZHANG M, YANG X, et al. Effect of Na_2SiO_3 Solution Concentration of Micro-arc Oxidation Process on Lap-shear Strength of Adhesive-bonded Magnesium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2014, 314(30): 447-452.
- [6] YAHIA A, QIU D, JIANG B, et al. Current Research Progress in Grain Refinement of Cast Magnesium Alloys: A Review Article[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619(15): 639-651.
- [7] BAYES M, ELLIS R, HOUSE R. The Effect of Bath pH and Operating Temperature on the Composition of Electroless Nickel Deposits[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1993, 71(2): 62-64.
- [8] 郑润芬, 梁成浩, 邵林. AZ91D 镁合金植酸转化膜组成与耐蚀性能研究[J]. 大连理工大学学报, 2006, 46(1): 16.
ZHENG Run-fen, LIANG Cheng-hao, SHAO Lin. Composition and Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2006, 46(1): 16.
- [9] 余刚, 刘跃龙, 李瑛, 等. Mg 合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报, 2002, 6(12): 1087-1095.
YU Gang, LIU Yue-long, LI Ying, et al. Corrosion and Protection of Magnesium Alloy[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 6(12): 1087-1095.
- [10] 蒲以明, 张志强, 杜荣. 镁及镁合金表面处理的初探[J]. 铝加工, 2002, 25(4): 32-36.
PU Yi-ming, ZHANG Zhi-qiang, DU Rong. Study on Magnesium and Magnesium Alloy Surface Treatment[J]. Aluminium Fabrication, 2002, 25 (4): 32-36.
- [11] 向阳辉, 胡文彬, 沈彬, 等. 镁合金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): 1638-1640.
XIANG Yang-hui, HU Wen-bin, SHEN Bin, et al. Initial Deposition Mechanism of Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2000, 34 (12): 1638-1640.
- [12] 李宁, 袁国伟, 黎德育, 等. 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: 32.
LI Ning, YUAN Guo-wei, LI De-yu, et al. Theory and Technology of Electroless Nickel Planting[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2000: 32.
- [13] HU Li-fang, MENG Qing-sen, CHEN Shao-ping, et al. Effect of Zn Content on the Chemical Conversion Treatments of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 816-823.
- [14] SHAO Zhong-cai, CAI Zhi-qiang, HU Rong, et al. The Study of Electroless Nickel Plating Directly on Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 249 (25): 42-47.
- [15] MONTEMOR M F, SIMÕES A M, CARMEZIM M J. Characterization of Rare-earth Conversion Films Formed on the AZ31 Magnesium Alloy and Its Relation with Corrosion Protection[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 6922-6931.
- [16] 周传哲. 镁合金表面浸锌过程的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008: 12.
ZHOU Chuan-zhe. Study on the Process of Zinc Plating on Magnesium Alloy Surface[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008: 12.