

一种无铬低氟的镁合金化学镀镍前处理工艺

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: 为了获得一种更加环保的镁合金化学镀镍前处理工艺, 通过多种方法和手段对比研究了 3 种不同的酸洗活化工艺对镁合金化学镀镍的影响。通过开路电势-时间 (OCP- t) 曲线解释了不同前处理方法导致不同沉积速度的原因。采用 SEM、EDX 和 XRD 分析发现, 3 种工艺所得镀层均为高磷合金镀层 (P 含量约为 11%), 镀层的表面形貌和结构比较接近。动电位极化曲线表明, 采用 $H_3PO_4+HNO_3$ 酸洗, $K_4P_2O_7$ 和 NH_4HF_2 分别活化的前处理工艺所得镀层耐蚀能力略优于传统工艺镀层。新工艺酸洗液对镁合金存在横向的刻蚀, 可增强镀层与基底间的机械咬合作用, 使得镀层的结合力更强。

关键词: 镁合金; 化学镀; 酸洗活化; 环保; 腐蚀

中图分类号: TQ153.1+2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0192-05

化学镀技术因其优异的均镀能力而广泛用于各种材料改性或表面处理^[1,2]。通过对镁合金进行化学镀镍可以显著提高其耐蚀能力。AZ91D 镁合金表面电势分布不均匀, 由主相 (α 相) 和第二相 (β 相) 构成^[3]。镁合金化学镀镍前必须进行前处理, 常规的化学镀镍前处理主要包括机械打磨、碱性除油、酸洗、活化、浸锌和转化膜等内容。

目前, 镁合金化学镀镍前处理工艺主要包含浸锌的前处理, 化学转化膜前处理和直接化学镀工艺^[4]。为了提高镀层良品率, 浸锌前处理工艺施镀时通常需要严格遵照工艺条件, 而且该工艺通常包含较多的步骤而显得繁杂^[5]。因此, 其在工厂的应用受到了较大的限制。化学转化膜也称为金属转化膜, 是指通过化学或电化学的方法使金属表面表层原子与介质中的阴离子相互反应形成的一层氧化膜层或化合物膜层^[4]。早期转化膜的共同特点是在其成膜液中都含有对环境有害的铬或铬的化合物^[6,7]。近年来, 已经有诸多关于环保性转化膜的研究报道, 例如, 锡酸盐转化膜^[8]、钼酸盐转化膜^[9]、磷酸锌转化膜^[10]。另外, 也有一些研究者通过有机硅抗热漆^[11]、鞣酸^[6]或植酸^[12]等使镁合金化学镀镍前表面先形成一层有机膜, 这为制备镁合金耐蚀性涂层提供了一条新的思路。目前, 应用较多、操作较简单方便的工艺仍然是直接化学镀工艺。不过, 与大部分的化学转化膜工艺类似, 目前工业应

用中的直接化学镀镍前处理工艺多数都不可避免地使用铬离子 (VI) 及对人体剧毒、挥发性很大的氢氟酸。前者对环境非常不友好, 在很多国家和领域已受到严格限制^[13], 而氢氟酸因挥发性强、不易控制, 对车间操作人员的身体健康构成了极大的威胁^[14]。由此可知, 传统成熟的前处理工艺对环境污染严重, 而一些新开发的环保型前处理工艺也尚处于试验阶段, 其稳定性和可靠性都还有待于进一步验证。开发一种更加绿色环保的镁合金直接化学镀镍前处理工艺势在必行。

本实验使用电化学工作站、SEM、EDX 和 XRD 等多种手段对比研究镁合金经不同的前处理工艺后其表面状态的变化以及对应镀层的表面形貌、结合力和耐蚀能力等性能, 以获得一种低污染、更环保的镁合金化学镀镍酸洗活化工艺。

1 实验

实验选用的 AZ91D 镁合金基材由重庆奥博镁业提供, 其化学成分 (质量分数, %) 为 8.77Al, 0.74Zn, 0.18Mn, K<0.01, Si<0.01Ca<0.01, Fe<0.001, Ni<0.001, 余量为 Mg。使用的所有化学试剂均为分析纯。

实验采用的主要工艺流程和镀液配方参阅早期研究成果^[15]。实验采用的几种不同酸洗活化工艺配方及条件为: 方法一 (PA1, 铬酸法): 酸洗, HNO_3 110 $cm^3 dm^{-3}$, CrO_3 125 $g dm^{-3}$, 温度 20 $^\circ C$, 时间 1 min。

收稿日期: 2015-01-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51501157); 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 (CSPC2014-4); 西华师范大学基本科研业务费专项资金 (13E006)

作者简介: 谢治辉, 男, 1986 年生, 博士, 副教授, 西华师范大学化学化工学院, 四川 南充 637002, 电话: 0817-2568081, E-mail: zhihuixie@yeah.net

活化, $\text{HF } 385 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$, 温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 10 min ;
 方法二 (PA2, 浸锌法): 酸洗配方同铬酸法。第1次活化, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 15 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 65 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{KF } 7 \text{ g dm}^{-3}$, 温度 $75 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 2.0 min 。第2次活化, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 150 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{ZnSO}_4 \text{ } 50 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 5 \text{ g dm}^{-3}$, pH $10.2\sim 10.4$, 添加剂适量, 温度 $65 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 3.0 min ;
 方法三 (PA3, 二次活化法): 酸洗, $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ } 605 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$, $\text{HNO}_3 \text{ } 30 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$, 温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 $30\sim 40 \text{ s}$ 。第1次活化, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 160 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 20 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{KF } 11 \text{ g dm}^{-3}$, 温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 $2\sim 3 \text{ min}$ 。第2次活化, $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ } 180 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$, $\text{NH}_4\text{HF}_2 \text{ } 95 \text{ g dm}^{-3}$, 温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 $2\sim 3 \text{ min}$ 。

镀层覆盖度的测定是将化学镀镍后的镁合金试样浸入质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 2 h 后, 计算其单位面积上的腐蚀点数^[13]。镀层耐蚀性的评定通过 CHI660B (上海辰华公司) 型电化学工作站, 采用三电极体系的动电位极化曲线的方法完成, 介质选用 3.5% 的 NaCl 溶液。基底或镀层表面、截面形貌表征使用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (日本电子株式会社) 进行; 基底或镀层表面成分分析使用 JSM-5610 型 X 射线能谱分析仪 (EDX, 日本电子株式会社) 完成; 镀层结构分析采用型号为 D/max2550 的 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学电机株式会社) 完成; 镀层的结合力采用 SEM 与划格试验相结合的方法进行评估。

2 结果与讨论

2.1 基底表面结构和成分变化

镁合金经 3 种不同酸洗活化处理后的表面形貌及成分分别见图 1 和表 1。由图 1 可知, 试样经不同前处理后表面都形成了凹凸不平的腐蚀坑, PA1 前处理试样表面刻蚀均匀, 腐蚀坑明显 (图 1a); PA2 前处理试样 (图 1b) 表面的刻蚀情况与 PA1 相似, 但刻蚀程度不如 PA1。生成的锌膜有利于保护基底^[13], 但副产物多, 可能形成夹杂物, 降低结合力; PA3 前处理试样 (图 1c) 表面腐蚀坑形貌比较粗糙, 这种特殊的结构有利于增强镀层与基底间的机械咬合作用, 增强基底与镀层间的结合力。

2.2 基底的初始沉积分析

镁合金酸洗活化后表面会形成一层临时性保护膜, 施镀时这层膜会发生溶解。测定试样酸洗活化后在镀液中的开路电势-时间曲线 (OCP- t) 有助于理解化学镀镍的初始沉积过程。图 2 为镁合金经不同的酸洗活化液处理后在镀液中的 OCP- t 曲线。由图 2 中曲线 A 可知, PA1 前处理试样表面形成的钝化膜和镀层在镀液中的稳定电势接近, 但此钝化膜不稳定, 浸入镀液后, 会发生去钝化过程而溶解, 电势降低并在 70 s 时达到最低值, 其后沉积反应逐渐占据主导作用, 电势上升并在 400 s 后达到稳定。由图 2 中曲线 B 和 C 可知, 工艺 PA2 和 PA3 处理的基底表面电势较负, 浸入镀液后二者的电势开始都迅速增大, 随后增加速度变慢并最终达到稳定。但 PA2 试样从开始到电势稳定所需时间最短, 仅需 87 s, 说明此工艺的初始沉积速度非常快, 反应异常剧烈。这种差异主要是由酸洗活化后基底表面的氟化物和氧化物的含量决定的。氟

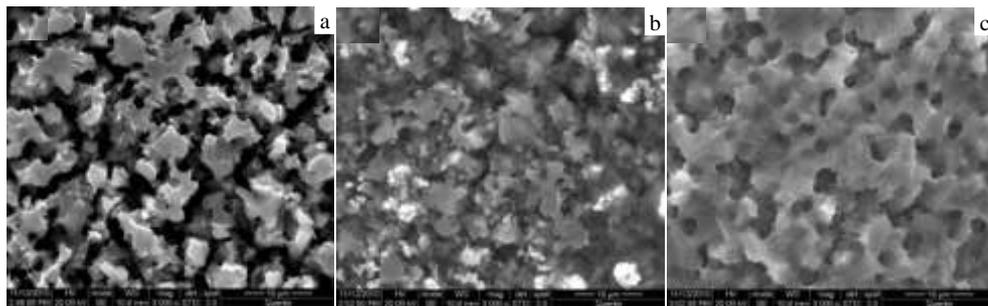


图 1 基底经不同酸洗活化后的表面形貌

Fig.1 Morphologies of substrates after different PA processes: (a) PA1, (b) PA2, and (c) PA3

表 1 不同酸洗活化后镁合金表面成分

Table 1 EDX composition of activation films on substrate after various PA treatments (at%)

Process	O	F	Mg	Al	Fe	Zn	Bal.	F/O
PA1	2.81	9.79	83.2	3.7	—	0.5	—	3.5
PA2	15.82	—	51.8	3.0	0.9	21.6	7.0	—
PA3	3.09	3.7	86.3	6.2	—	—	0.7	1.2

化物可以保护基底不被镀液强烈腐蚀, 氧化物溶解则催化初始沉积反应^[16]。因此, 基底表面的氟与氧的比值 (氟氧比, F/O) 可导致不同的初始沉积速度^[17]。PA1 试样 F/O 最高 (3.5), 几乎是 PA3 的 (1.2) 3 倍, 表明 PA1 试样表面氟化物含量高, 氧化物少, 活性区域少, 沉积速度更低。PA2 试样表面氧含量高, 且不

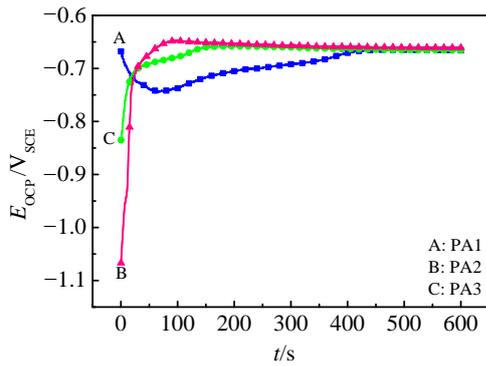


图 2 3 种不同酸洗活化基底在镀液中的 OCP-t 曲线

Fig.2 OCP-t curves of different substrate in EN bath

存在氟元素，活性区域多，初始沉积速度非常快。

2.3 镀层的显微组织及成分分析

镁合金经 3 种不同酸洗活化工艺前处理后获得的镀层表面形貌如图 3 所示。由图 3 可知，3 种镀层都具有镍磷合金镀层典型的胞状或花椰菜结构，镀层表面均匀无缺陷。3 种不同镀层表面成分见表 2。由表 2 可知，3 种镀层均为高磷合金镀层，表面 P 含量均超过 11%。3 种不同镀层的 XRD 图谱如图 4 所示。根据

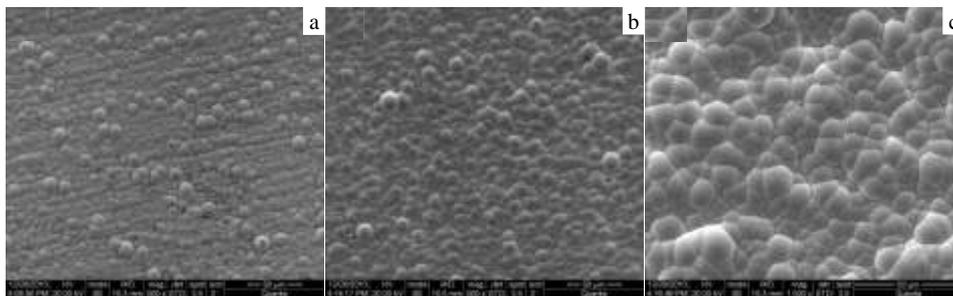


图 3 不同酸洗活化所得镀层的表面形貌

Fig.3 Morphologies of Ni-P coatings obtained by various PA treatments: (a) PA1, (b) PA2, and (c) PA3

表 2 不同工艺镀层表面成分、晶粒尺寸和性能

Table 2 EDX compositions and grain size of coatings and performance of Ni-P coatings by various PA treatments

Process	PA1	PA2	PA3
Ni Content, ω/%	88.30	88.27	88.76
P Content, ω/%	11.70	11.73	11.24
D/nm	8.9	6.7	9.7
Adherence*	Δ	Δ	O
Corrosion spots/cm ² (25 °C)	0	0	0

* “Δ” indicates that a small blister occurs sometimes, but there is no peeling off; “O” represents good quality without blister or peeling off

谢乐公式 (Scherrer) 可以计算得到每种镀层晶粒尺寸 (D) 的大小 (表 2)。由图 4 和表 2 可知，镀层表面成分比较单一，没有发现其它的杂质元素。3 种镀层在衍射角约 44.5° (2θ=44.5°) 时，都表现出了很明显的宽化漫散射峰。这是因为磷原子嵌入了面心立方的 Ni 晶格，镀层为非晶态结构，或者与微晶的混合组织结构。PA2 试样晶粒尺寸最小，峰形略显尖锐，含有的微晶态成分比例相对更多。PA1 和 PA3 试样晶粒尺寸差异不大，后者衍射峰最为宽化，非晶态成分最多。

2.4 镀层的结合力与耐蚀性

镁合金经 3 种不同酸洗活化工艺前处理后获得的镀层截面背散射形貌及极化测试 (25 °C) 结果如图 5 所示。由图 5 可知，PA2 试样 (图 5b) 镀层明显厚于其它 2 种工艺，但是其与基底结合区域较为疏松。其原因主要是初始沉积速度过快，产生的大量氢气无法迅速从反应界面扩散逸出，使得镀层疏松多孔，应力增大。从表 2 可知，PA3 试样 (图 5c) 镀层的结合力最好。这主要归因于该新工艺酸洗活化后基底表面形成的特殊形貌 (见 2.1 部分)。

由表 2 可知，3 种酸洗活化工艺镀层浸泡后都未观察到腐蚀孔。图 5 中的极化曲线也表明，3 种镀层

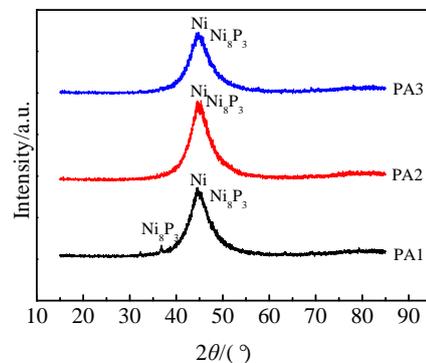


图 4 不同工艺所得 Ni-P 合金镀层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Ni-P coatings obtained by various PA treatments

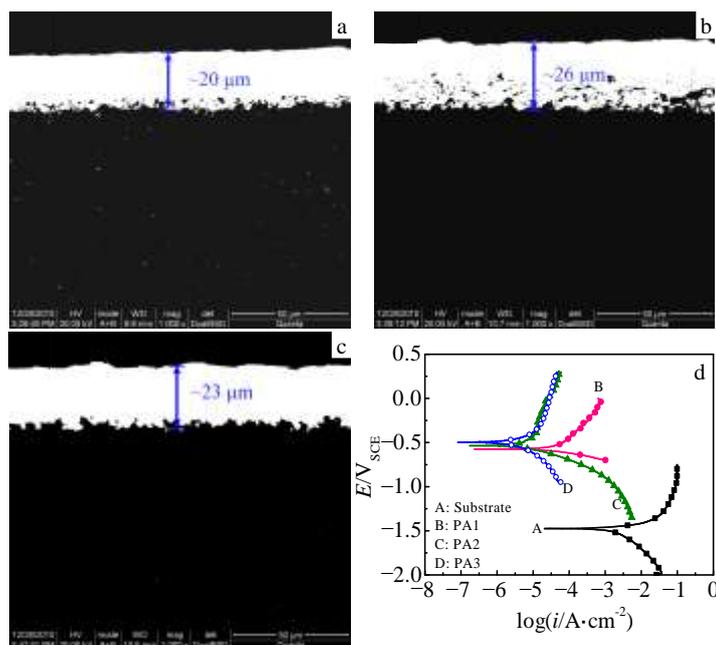


图5 不同前处理方法所得镀层断面的背散射电子像和极化曲线

Fig.5 Cross-section BSE images of different coatings: (a) PA1, (b) PA2, and (c) PA3; (d) polarization curves

的耐蚀能力较镁合金基底都得以大幅度提高, 自腐蚀电位提高了约 1 V, 腐蚀电流显著下降。可见, 在耐蚀性方面, 3 种工艺镀层差异不大, 都具有良好的耐蚀能力。

3 结 论

1) 3 种不同的镁合金化学镀镍酸洗活化工艺, 都可以获得高 P 含量 (约 11%), 高耐蚀能力的 Ni-P 合金镀层, 镀层自腐蚀电位由约 -1.5 V 提高至约 -0.5 V。

2) 采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 酸洗, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NH_4HF_2 分别活化的二次活化新工艺处理后的基底表面 F/O 比适中, 沉积反应得以平稳进行, 镀层耐蚀能力相对传统工艺不降低。

3) 由于新工艺处理后的基底表面形成了一种特殊的表面形貌, 有利于增加基底与镀层间的机械咬合作用, 镀层结合力明显增强。

4) 新的工艺配方避免了六价铬金属, NH_4HF_2 的挥发性也明显降低, 是一种绿色环保的镁合金化学镀镍酸洗活化工艺。

参考文献 References

[1] Mao Guobing(冒国兵), Sun Yufeng(孙宇峰), Zhang Guangsheng(张光胜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 2039
 [2] Qin Tienan(秦铁男), Ma Liqun(马立群), Yao Yan(姚妍) *et al.*

Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1586

- [3] Mathieu S, Rapin C, Hazan J *et al. Corros Sci*[J], 2002, 44(12): 2737
 [4] Gray J E, Luan B. *J Alloy Compd*[J], 2002, 336(1-2): 88
 [5] Lima-Neto P, Silva G P, Correia A N. *Electrochim Acta*[J], 2006, 51(23): 4928
 [6] Cui X F, Jin G, Li Q F *et al. Mater Chem Phys*[J], 2010, 121(1-2): 308
 [7] Elsentriecy H H, Azumi K. *J Electrochem Soc*[J], 2009, 156(2): 70
 [8] Balaraju J N, Jahan S M, Anandan C *et al. Surf Coat Technol* [J], 2006, 200(16-17): 4885
 [9] Lian J S, Li G Y, Niu L Y *et al. Surf Coat Technol*[J], 2006, 200(20-21): 5956
 [10] Zhao M, Wu S S, Luo J R *et al. Surf Coat Technol*[J], 2006, 200(18-19): 5407
 [11] Huo H W, Li Y, Wang F H. *Corros Sci*[J], 2004, 46(6): 1467
 [12] Takács D, Szirák L, Török T I *et al. Surf Coat Technol*[J], 2007, 201(8): 4526
 [13] Chen J L, Yu G, Hu B N *et al. Surf Coat Technol*[J], 2006, 201(3-4): 686
 [14] Chen X M, Li G Y, Lian J S *et al. Appl Surf Sci*[J], 2008, 255(5): 2322
 [15] Xie Z H, Yu G, Hu B N *et al. Appl Surf Sci*[J], 2011, 257(11):

5025

- [16] Liu Xinkuan(刘新宽), Xiang Yanghui(向阳辉), Hu Wenbin(胡文彬) *et al. J Chinese Soc Corros Prot(中国腐蚀与防护学报)*[J], 2002, 22(4): 233
- [17] Qian Jiangang(钱建刚), Teng Xiaoming(滕晓明), Liu Yufen(刘玉芬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)* [J], 2010, 39(9): 1593

A Chromium-free and Low Fluoride Pre-treatment Process of Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloys

Xie Zhihui

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

Abstract: The effects of three different pretreatments on direct electroless nickel plating of magnesium alloys have been studied by several methods in order to obtain an environmentally friendly process of pretreatment. The reason of different pretreatments leading to different deposition rates on magnesium alloy was clarified by open circuit potential-time curves. The surface morphology, chemical composition and structure of these coatings were characterized using SEM, EDX and XRD. The results show that all of these nickel coatings have high P content (about 11%), similar surface morphology and structure. Polarization curves indicate that the coatings obtained by $H_3PO_4+HNO_3$ pickling, $K_4P_2O_7$ and NH_4HF_2 activation separately, possess slightly stronger corrosion resistance than the traditional chromic acid methods. The new pretreatment bring about etched deep cavities, which increase the mechanical occlusive force between the coatings and the substrate. Thus, the adherence between the coating and the substrate is improved ultimately.

Key words: magnesium alloys; electroless plating; pickling-activation; environmentally friendly; corrosion

Corresponding author: Xie Zhihui, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, P. R. China, Tel: 0086-817-2568081, E-mail: zhihuixie@yeah.net