

LAZ900 镁锂合金化学镀镍前处理工艺 *

郭晓光^{1,2}, 解海涛¹, 刘旭贺¹, 肖 阳¹, 赵红亮²

(1. 中国铝业股份有限公司郑州研究院 轻金属材料研究所, 郑州 450041; 2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘 要: 为了优化镁锂合金化学镀镍前处理工艺, 采用磷酸、硝酸和磷酸+硝酸混合溶液 3 种工艺对镁锂合金进行酸洗, 采用氢氟酸、氟化氢铵和磷酸+氟化氢铵混合溶液 3 种工艺对镁锂合金进行活化, 并对活化后的镁锂合金进行镀镍处理。使用金相显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对处理后试样进行表面分析。结果表明: 经硝酸+磷酸混合处理的试样表面氧化皮去除完整、有光泽, 3 种工艺活化后的试样表面均有氟化镁膜生成, 经氟化氢铵活化后的试样表面制得的镍磷合金颗粒均匀, 排列致密。最优前处理工艺为: 酸洗 H_3PO_4 2 mL/L, HNO_3 10 mL/L, NaF 1 g/L, 室温浸蚀 5~30 s; 活化 NH_4HF_2 20 g/L, 室温活化 1~3 min。

关键词: 化学镀镍; 腐蚀; 镁锂合金; 酸洗; 活化

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)01-0069-07

Pretreatment for Electroless Nickel Planting on LAZ900 Mg-Li Alloy

GUO Xiao-guang^{1,2}, XIE Hai-tao¹, LIU Xu-he¹, XIAO yang¹, ZHAO Hong-liang²

(1. Light Metal Materials Division, Zhengzhou Research Institute of CHALCD, Zhengzhou 450041; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract: To find a better way of pretreatment for electroless nickel planting on Mg-Li alloy. Mg-Li alloy was pickled by using three different processes: phosphoric acid solution, nitric acid solution, phosphoric acid, and nitric acid solution. Mg-Li alloy was activated by using three different processes: hydrofluoric acid, ammonium hydrogen fluoride solution, and phosphoric acid and Ammonium hydrogen fluoride solution. Electroless nickel planting on Mg-Li alloy has been finished after different activations. The specimen was analyzed after activation and after nickel plating using metallurgical microscope, SEM, EDS and XRD. The results show that the oxide layer on the surface of Mg-Li alloy has been completely dismissed during pickling by phosphoric acid and nitric acid solution, and the surface is glossy. A layer of magnesium fluoride is formed on the surface of the sample after each activation process. The nickel-phosphorus alloy coating is formed, and the particles are uniform and arrange tight. The best process of pretreatment is phosphoric acid 2 mL/L, nitric acid solution 10 mL/L, sodium fluoride 1 g/L, and 5~30 s at room temperature for pickling; ammonium hydrogen fluoride 20 g/L, 1~3 min at room temperature for activation.

Keywords: electroless nickel planting; corrosion; Mg-Li alloy; pickling; activation

收稿日期: 2014-06-11; 修回日期: 2014-10-06; 基金项目: * 中国博士后科学基金(2013M541085); 郑州市科技创新团队项目(131PCXTD601)

通讯作者: 郭晓光(1989-), 男(汉), 硕士生; 研究方向: 镁锂合金表面处理; Tel: (0371) 6891 8410; E-mail: guoxiaoguang8136@163.com

网络出版日期: 2015-01-05 17:00; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150105.1700.002.html>

引文格式: 郭晓光, 解海涛, 刘旭贺, 等. LAZ900 镁锂合金化学镀镍前处理工艺 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 69-75. Guo X G, Xie H T, Liu X H, et al. Pretreatment for electroless nickel planting on LAZ900 Mg-Li alloy [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(1): 69-75.

0 引言

Mg-Li 合金作为一种性能较为优异的超轻结构材料,在通讯电子和航空航天工业等领域有良好的应用前景^[1-3]。Mg-Li 合金非常活泼,在大气中表面形成的氧化膜疏松多孔,不能起到保护基体的作用^[4-5],因此对镁锂合金进行表面防护是一项重要工作^[6-7]。

相对于其他表面处理方式^[8],化学镀镍具有镀层均匀、孔隙率低、耐磨性及耐腐蚀性好、硬度高和操作方便等优点,适用于各种金属、非金属材料以及复杂零件,被广泛应用于航天、汽车、电子等多个领域^[9]。化学镀镍可以有效的提高镁合金的耐蚀性和耐磨性^[10-11],因此,镁合金的化学镀镍受到了广泛的关注。

从以往的研究中可知,前处理对化学镀成功与否起着决定性作用^[12],前处理一般包括碱性除油、酸性浸蚀和活化 3 部分^[13]。不适当的前处理会导致镀层外观变差、结合力低、孔隙率增加^[14]。

由于 Li 元素的引入,合金的活泼性强于其它镁合金^[15],所以 Mg-Li 合金化学镀镍的前处理过程也不同于其它镁合金。文中重点讨论镁锂合金化学镀镍前处理过程中的酸洗过程和活化过程,从而得到最佳的前处理工艺。

1 材料和方法

1.1 材料

使用 LAZ900 镁锂合金作基材,合金主要成分见表 1。采用真空熔炼合金,将铸态合金轧制并加工成 15 mm×15 mm×3 mm (酸洗),40 mm×30 mm×3 mm (活化)的试样。为便于悬挂,在试样上钻直径为 2 mm 的孔,将试样依次用 150、1 000 和 1 500 号水性砂纸打磨后在无水乙醇中超声清洗 10 min 备用。

表 1 LAZ900 合金的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of the LAZ900 alloy (ω/%)

Element	Li	Al	Zn	Mg
Content	9.31	0.46	0.45	Bal.

1.2 碱性除油

碱性除油过程目的在于去除合金表面附着的油污,不作对比研究,参考前人研究^[16]确定碱

洗配方及条件见表 2。

表 2 镁锂合金碱洗配方及工艺
Table 2 Alkaline cleaning formula and process for the Mg-Li alloy

Parameters	Value
$C_{\text{NaOH}}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	30
$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	24
$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	16
Temperature/℃	80
Time/min	8-10

1.3 酸洗浸蚀

参照 AZ 系列镁合金酸洗工艺,文中采用 3 种酸洗溶液,分别是磷酸溶液、硝酸溶液和磷酸+硝酸混合溶液。因镁锂合金的活性高于其它镁合金,酸洗的浓度低于 AZ 系列镁合金的酸洗处理,并添加少量 NaF(1 g/L)作为缓蚀剂,每种溶液根据浓度不同分设 5 组试验,在室温反应 5~30 s,具体配方见表 3。通过单因素试验、外观等级评价法,得出每种酸液最佳的配方,然后综合对比得出最优酸洗工艺。

表 3 镁锂合金酸洗配方
Table 3 Pickling formula for the Mg-Li alloy (mL·L⁻¹)

Group	Phosphoric acid	Nitric acid
A1	2	
A2	7	
A3	12	
A4	17	
A5	22	
B1		2
B2		7
B3		12
B4		17
B5		22
C1	10	2
C2	8	4
C3	6	6
C4	4	8
C5	2	10

1.4 活化

活化的目的主要是在合金表面形成一层保护膜,并为镀镍反应提供活化点,氢氟酸以及氟化氢铵均为镁合金化学镀镍过程中比较常用的活化剂^[17]。取最佳酸洗配方处理后的试样进行活化,温度 25 ℃,时间为 1~5 min,采用的 3 种活化配方见表 4。

表 4 镁锂合金活化配方及工艺

Table 4 Activation formula and process for the Mg-Li alloy

Group	Compositions	Concentration
1	C _{HF} (40%) / (mL · L ⁻¹)	50
2	C _{NH₄HF₂} / (g · L ⁻¹)	20
3	C _{H₃PO₄} (70%) / (mL · L ⁻¹) +	10+10
	C _{NH₄HF₂} / (g · L ⁻¹)	

1.5 镀镍

将活化后的试样放入镀液中进行化学镀镍,所用镀液的配方及工艺见表 5。观察镍能否顺利地在镁合金表面沉积,以此对比活化工艺对镁合金直接化学镀镍镀层性能的影响。

表 5 镁锂合金镀镍工艺

Table 5 Nickel planting process for the Mg-Li alloy

Parameters	Value
C _{NiCO₃-2Ni(OH)₂-4H₂O} / (g · L ⁻¹)	10
C _{NaH₂PO₂} / (g · L ⁻¹)	12
C _{NH₄HF₂} / (g · L ⁻¹)	10
C _{C₆H₈O₇} / (mL · L ⁻¹)	15
C _{HF} / (mL · L ⁻¹)	12
C _{NH₃ · H₂O} / (g · L ⁻¹)	A little bit
pH	7
Temperature/℃	85
Time/min	30

1.6 测试方法

酸洗速率由式(1)^[18]计算,镁锂合金酸洗表面状态等级按表 6 进行评定。

$$V = \frac{m_0 - m_1}{s_0 t}$$

(1)

其中, m_0 为试样初始质量,g; m_1 为试样酸洗后质量,g; S_0 为试样表面积,m²; t 为反应时间,s。

采用 Leica DM2700 M 型金相显微镜观察酸洗和活化过后的试样表面形貌。采用 JSM-6360 LV 型扫描电子显微镜(日本电子公司)观察镀镍后试样表面形貌。并用其附带的能谱仪对镀层成分进行分析。采用 Ultima IV 型 X 射线衍射分析仪(日本理学仪器)对活化后试样表面物相进行分析。条件为管电压 40 kV,管电流 40 mA,步长 0.02°,扫描速度 2°/min,扫描范围 20~80°。采用 RST5200 电化学工作站测试镀镍样品的极化曲线,对比镍磷镀层的耐蚀性强弱。

表 6 镁锂合金表面状态等级

Table 6 Grade of status on surface of the Mg-Li alloy

Surface quality	Level
Bright, smooth	5
Bright, coarsening	4
Few small etch pits	3
Lots of small etch pits,dark	2
Lots of big etch pits,dark	1

2 结果与讨论

2.1 不同酸洗工艺结果对比

采用 3 种酸洗溶液分别对试样进行酸洗,不同酸洗工艺对应的试样表面形貌见图 1,不同酸洗溶液对应的酸洗速率及表面等级见表 7。经磷酸处理的镁锂合金表面整体腐蚀不均匀,存在大量类似于蚀坑的麻点,颜色较暗,见图 1 中 A1~A5,外观等级应为 1~3 级,酸洗速率为 3 种配方中最小的;经硝酸处理的镁锂合金表面光洁,但粗化严重,见图 1 中 B1~B5,外观等级应为 2~4 级,酸洗速率为 3 种配方中最大的;经磷酸+硝酸混合溶液处理的镁锂合金表面平整,不存在蚀坑,见图 1 中 C1~C5,外观等级应为 4~5 级,酸洗速率适中。从腐蚀速率和外观等级综合考虑,配方 C 明显优于配方 A 及配方 B。最佳的酸洗溶液配方为 H₃PO₄ 2 mL/L,HNO₃ 10 mL/L,NaF 1 g/L,室温浸蚀 5~30 s。

磷酸在室温时对金属的浸蚀能力弱,对镁锂合金的浸蚀不均匀,但是磷酸的存在会在合金表

面形成一层磷酸盐保护膜。硝酸是一种强氧化性酸,对金属的抛光作用较强,处理后工件表面干净。硝酸和磷酸的混合液可以有效地去除镁

合金表面的氧化皮,也会对表面进行适当的粗化,并对后续处理具有一定的保护作用,不会对基体造成过多的腐蚀。

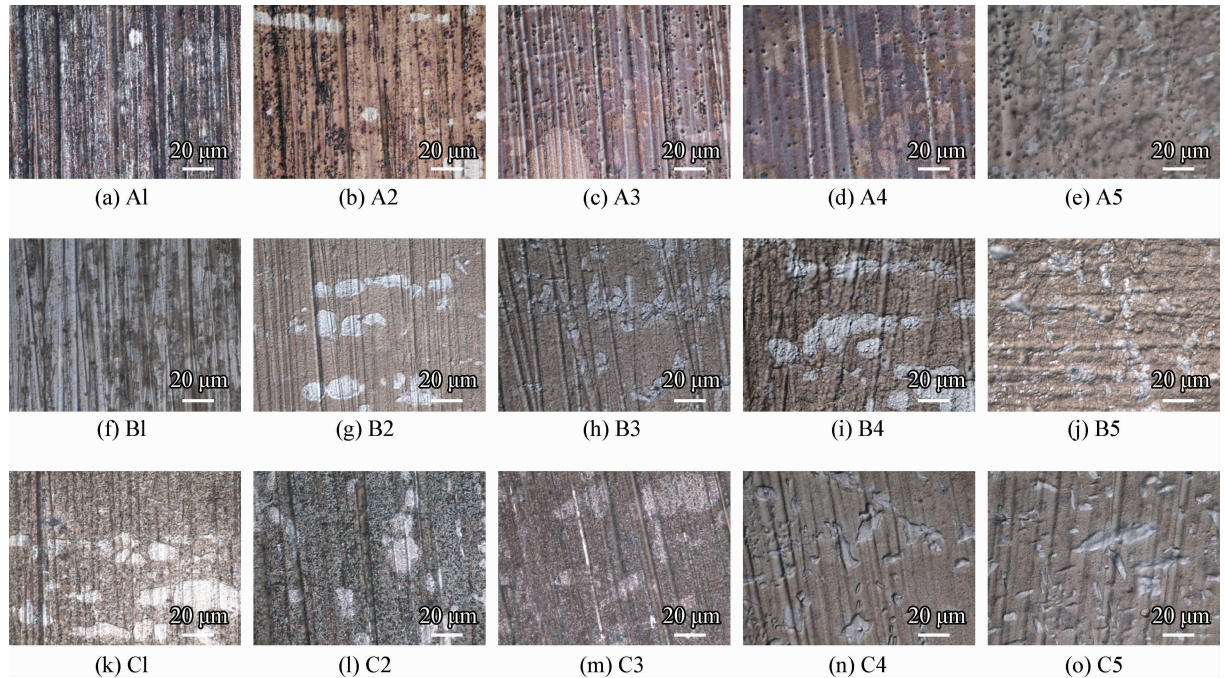


图 1 不同酸洗工艺酸洗后镁锂合金的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of the Mg-Li alloy using different pickling solutions

表 7 酸洗处理结果

Table 7 Results of the pickling process

Group	Original mass/g	Mass after pickling/g	Pickling rate/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Level
A1	1.195 9	1.195 4	0.040	1
A2	1.135 9	1.135 2	0.056	1
A3	1.098 1	1.097 2	0.071	2
A4	1.174 2	1.172 2	0.159	2
A5	1.156 9	1.154 1	0.222	3
B1	1.182 9	1.182 8	0.008	2
B2	1.209 9	1.208 4	0.119	4
B3	1.190 1	1.187 6	0.198	4
B4	1.174 7	1.171 1	0.286	4
B5	1.206 5	1.200 7	0.460	3
C1	1.210 5	1.208 6	0.151	1
C2	1.238 8	1.236 3	0.198	1
C3	1.220 0	1.216 8	0.254	1
C4	1.219 4	1.214 9	0.357	5
C5	1.190 0	1.185 5	0.357	5

2.2 不同活化工艺对比

试样在酸洗配方 C5 中室温浸蚀 5~30 s 后, 分别用 3 种活化工艺处理 1 min, 所得试样表面形貌如图 2 所示。从图中可以发现, 经氢氟酸活化的试样 β 相上出现了明显的裂纹, 不利于在镀镍过程中形成完整的平面; 经氟化氢铵活化的试

样表面浸蚀均匀, 无明显缺陷; 经磷酸+氟化氢铵混合溶液活化的试样表面粗化严重, 不利于提高界面结合力, 局部有少量细孔形成。

对 3 种活化液处理后的试样分别进行 XRD 分析, 如图 3 所示。活化处理后试样的 MgF_2 相峰强均高于未活化的试样, 且均有 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相存在。

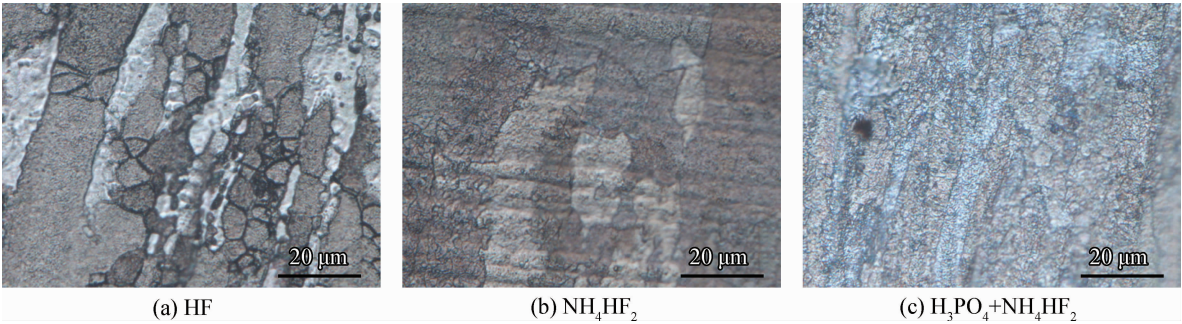


图 2 镁锂合金经不同活化液活化后的形貌
Fig. 2 Morphologies of the Mg-Li alloy treated by different activation solutions

这是因为酸洗用的是磷酸与硝酸混合液, 有少量 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相形成, 而 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{HF}_2$ 活化由于磷酸的引入, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 相所对应峰的强度要明显高于前两个配方。

将 3 种活化液处理后的镁锂合金分别进行镀镍处理。经氢氟酸活化的试样在镀液中反应缓慢, 施镀 20 min, 镀层存在剥落现象, 局部基体有腐蚀痕迹; 经氟化氢铵活化的试样在镀液中反应迅速, 施镀 20 min, 镀层覆盖完整; 经磷酸+氟化氢铵混合溶液活化的试样在镀液中反应较快, 施镀 20 min, 镀层覆盖完整, 表面有轻微鼓泡脱落现象, 镀层宏观形貌见图 4。

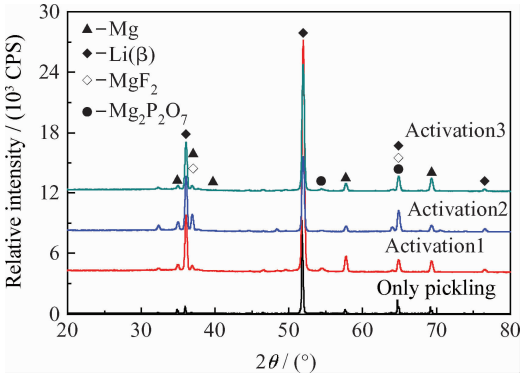


图 3 经不同活化液处理后镁锂合金的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the Mg-Li alloy treated by different activation solutions

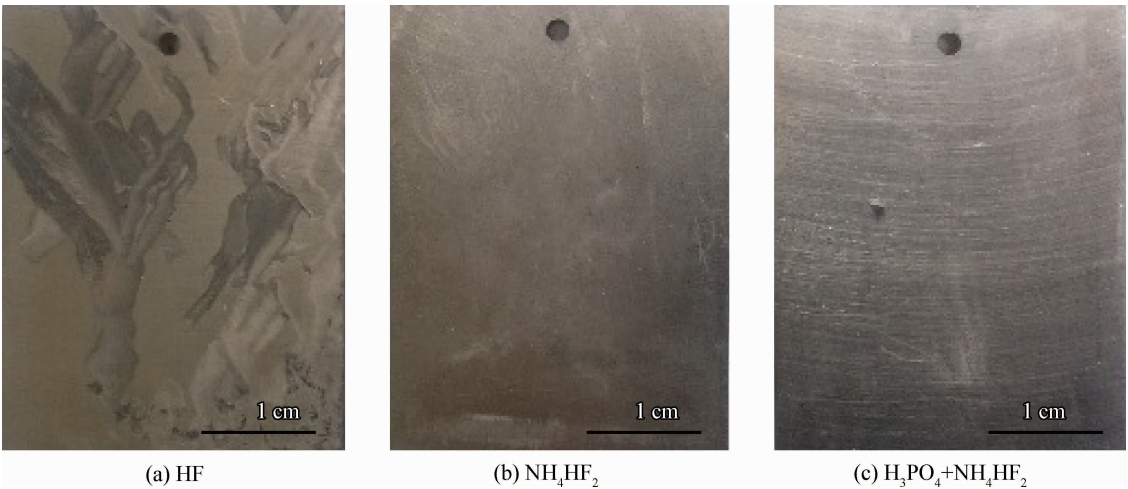


图 4 经不同活化液处理后镀层的宏观形貌
Fig. 4 Macroscopic morphologies of the Ni-P coating after activation by different activation solutions

活化配方 NH_4HF_2 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{HF}_2$ 所对应镀镍试样的极化曲线见图 5。从图中可以看出,两种活化对应试样自腐蚀电位分别为 -1.239 V 、 -1.235 V ,均较未处理试样的自腐蚀电位 -1.736 V 有所提高。说明 Ni-P 涂层在腐蚀介质中形成了稳定性好的保护膜,具有钝化膜的特征,化学镀镍有效地提高了镁锂合金的耐蚀性。

将 NH_4HF_2 活化对应的试样用扫描电镜进行观察,其表面形貌见图 6。低倍形貌显示所制得的镍磷合金镀层颗粒细小,排列均匀;高倍观察所制得的镍磷合金胞体间排列紧致,无孔隙,能够阻碍腐蚀介质对基体的侵蚀。

对所得镍磷镀层进行能谱和 XRD 分析,成分如图 7 所示,合金中镍元素质量分数为 95.35%,磷元素质量分数为 4.65%,属低磷合金镀层(见图 7(a))。

由图 7(b)可以看出,镍磷合金的特征峰在

45° 角出现“馒头”峰,表明镀层属于非晶态结构,这种非晶结构没有晶界、位错及成分偏析等现象,在腐蚀介质中不易形成腐蚀微电池,化学镀 Ni-P 涂层的显微结构为其提供了优异的耐蚀性能。

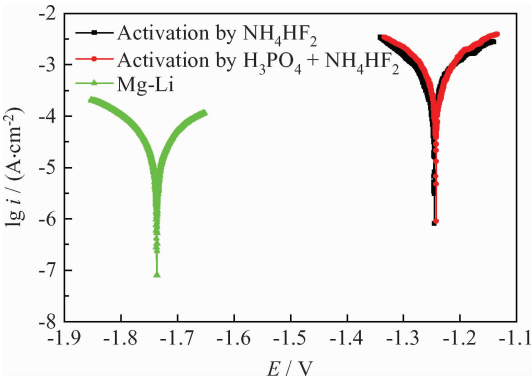
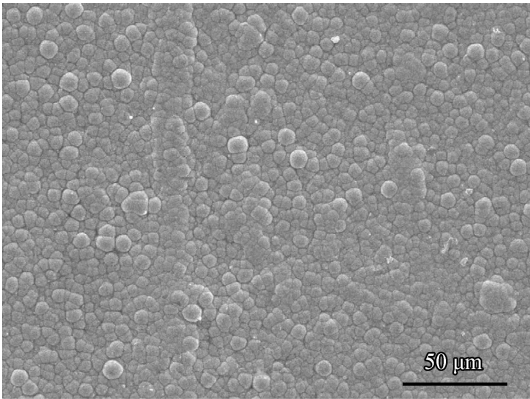
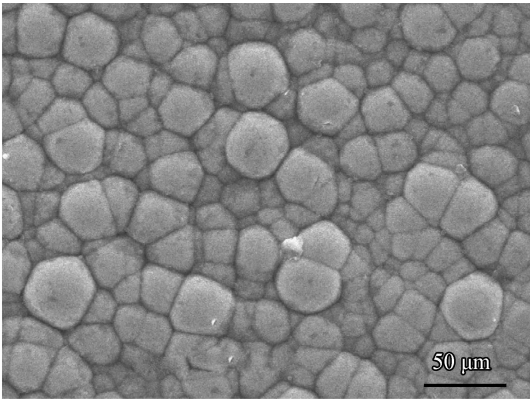


图 5 不同活化液处理后镀镍试样的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of the nickel plating samples after different activation



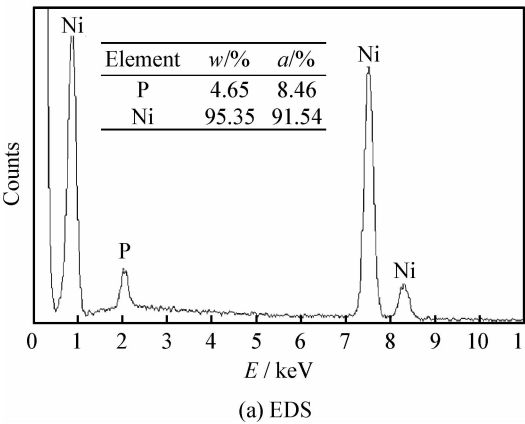
(a) Low magnification



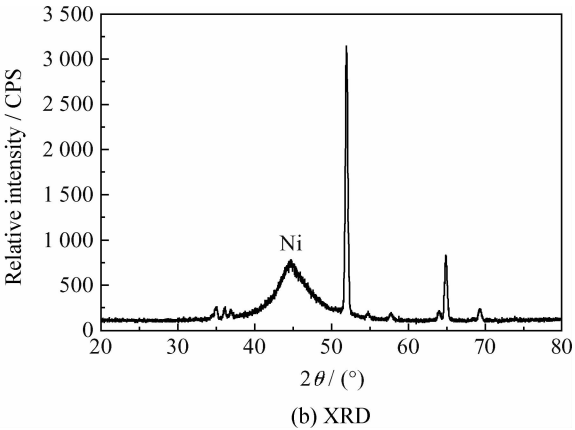
(b) High magnification

图 6 镍磷镀层在不同倍数下的形貌

Fig. 6 SEM morphologies of the Ni-P coating under different multiples



(a) EDS



(b) XRD

图 7 氟化氢铵活化后制得镍磷合金 EDS 图谱

Fig. 7 EDS and XRD patterns of the Ni-P alloy after NH_4HF_2 activation

3 结 论

(1) 经试验优化后的酸洗工艺为: H_3PO_4 (85%) 2 mL/L, HNO_3 (70%) 10 mL/L, NaF 1 g/L, 常温 5~30 s。活化工艺为: NH_4HF_2 20 g/L, 常温 1~3 min。

(2) 通过优化前处理过程实现在镁锂合金表面直接化学镀镍磷合金层是完全可行的, 所制得的镍磷合金镀层颗粒均匀细小、排列致密、无孔洞, 为低磷合金镀层。镀镍后镁锂合金的耐蚀性明显增强。

参考文献

- [1] 仲志国, 卢志文, 赵亚忠. 镁锂合金的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2012, 41(4): 76-79.
Zhong Z G, Lu Z W, Zhao Y Z. Progress in research on Mg-Li alloy [J]. Journal of Hot Working Technology, 2012, 41(4), 76-79 (in Chinese).
- [2] Kainer K U. Magnesium alloys and their applications [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2000: 168.
- [3] 陈刚, 董天顺, 刘金海, 等. Mg-Li 合金研究现状及发展方向 [C]. 2013 中国铸造活动周论文集, 济南: 中国机械工程学会, 2013, 4.
Chen G, Dong T S, Liu J H, et al. Research status and development trend of Mg-Li Alloy [C]. 2013 Proceedings of China Foundry Action Week, Jinan: Chinese Mechanical Engineering Society, 2013, 4 (in Chinese).
- [4] Haferkamp H, Niemeyer M, Boehm R. Development, processing and applications range of magnesium lithium alloys [J]. Materials Science Forum, 2000, 350(3): 55-62.
- [5] 杨潇薇, 安茂忠, 杨培霞, 等. 镁合金化学镀镍的研究进展 [J]. 电镀与环保, 2010, 30(5): 4-7.
Yang X W, An M Z, Yang P X, et al. Research progress in the electric Ni on magnesium alloys [J]. Journal of Electroplating & Pollution Control, 2010, 30(5): 4-7 (in Chinese).
- [6] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Song G L. Corrosion and protection of magnesium [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).
- [7] Mahallawy, Bakkar A, Shoeib M. Electroless Ni-P coating of different magnesium alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(21): 5151-7.
- [8] 李俊刚, 吕迎, 李慕勤, 等. 镁锂合金表面处理技术研究现状及展望 [J]. 材料保护, 2011, 44(7): 38-42.
Li J G, Lv Y, Li M Q, et al. Status and prospect of research on magnesium-lithium alloy surface treatment technology [J]. Journal of Materials Protection, 2011, 44(7): 38-42 (in Chinese).
- [9] 黄天尉. 化学镀镍技术应用研究 [J]. 科技创新导报, 2009, 32: 90-92.
Huang T W. Study on the application of electroless nickel plating process [J]. Journal of Science and Technology Innovation Herald, 2009, 32: 90-92 (in Chinese).
- [10] Lei X P, Yu G, Gao X L. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni-P plating on magnesium alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(16): 4058-63.
- [11] 赵立新, 胡荣, 邵忠财, 等. 镁合金镍磷化学复合镀的研究现状 [J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(9): 20-23.
Zhao L X, Hu R, Shao Z C, et al. Research status of electroless Ni-P composite plating on magnesium alloy [J]. Journal of Electroplating and Coating, 2009, 28(9): 20-23 (in Chinese).
- [12] 谷长栋, 连建设, 李光玉, 等. AZ91D 镁合金的化学镀镍 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 271-274.
Gu C D, Lian J S, Li G Y, et al. Electroless nickel plating on AZ91D magnesium alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(5): 271-274 (in Chinese).
- [13] Xiang Y H. Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2001, 79(1): 30-32.
- [14] 郑臻, 余新泉, 孙扬善, 等. 前处理对镁合金化学镀镍结合力的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(4): 221-226.
Zheng Z, Yu X Q, Sun Y S, et al. Effects of pretreatment on the adhesion of electroless nickel plating on magnesium alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2006, 26(4): 221-226 (in Chinese).
- [15] Cao D, Cao X, Wang G L. Electrochemical discharge performance of Mg-Li based alloys in NaCl solution [J]. Solid State Electrochem, 2010, 14: 851-855.
- [16] 陈志勇. 镁合金在中性镀液中直接化学镀 Ni-P 工艺及镀层性能的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2008.
Chen Z Y. Study of direct electroless Ni-P plating technique and coating performance of direct electroless Ni-P plating in neutral solution [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2008 (in Chinese).
- [17] 张道军. AZ91D 镁合金化学镀镍-磷合金研究 [D]. 江苏: 江苏大学, 2008.
Zhang D J. Study on electroless Ni-P alloy plating on AZ91D magnesium alloy [D]. Jiangsu: Jiangsu University, 2008 (in Chinese).
- [18] 胡荣. 镁合金化学镀镍工艺研究 [D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2010.
Hu R. Study of electroless nickel plating on magnesium alloy [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2010 (in Chinese).