

AZ31 镁合金化学镀镍镀层分析

闫 鹏¹, 游国强^{1,2}, 丁煜瀚¹, 张秀丽¹, 童 鑫¹

(1. 重庆大学, 重庆 400044)

(2. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400030)

摘 要: 以 $H_3PO_4+HNO_3$ 酸洗与 $NH_4HF_2+H_3PO_4$ 活化为前处理工艺, 对 AZ31 镁合金进行化学镀镍研究。应用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 与 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 等方法对化学镀镍层进行形貌、成分分布、相结构以及元素分析。结果表明: 化学镀镍层表面平整光亮, 镀层为高磷非晶结构。化学镀镍层表面, 镍主要以单质镍 (26.75%)、NiO (32.96%) 以及 $Ni(OH)_2$ (40.29%) 形式存在, 磷主要以单质磷 (20.17%)、 PO_4^{2-} (17.37%) 以及 PO_4^{3-} (62.46%) 形式存在; 化学镀镍层内部, 镍基本为金属单质镍, 磷主要以单质磷 (74.11%) 以及 PO_4^{2-} (25.89%) 形式存在。

关键词: AZ31 镁合金; 前处理; 化学镀镍

中图分类号: TG153.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2381-05

镁合金是工业应用中最轻的金属结构材料, 具有比强度比刚度高、阻尼减震与电磁屏蔽性能好、易于加工成形与可回收再生等优点, 被誉为“21 世纪绿色材料”。这些优点使得镁合金广泛应用于路面交通工具、航空航天与国防军工以及 3C 产品等领域^[1,2]。

然而镁合金标准电极电位极负 (-2.36 V), 在大气中经自然氧化后形成的氧化膜疏松多孔, 基本不具备保护作用, 耐腐蚀性能差。实际应用中, 镁合金零部件多需要进行表面防护处理。目前较为成熟并有工程应用的镁合金表面防护处理技术主要包括: 化学转化膜、阳极氧化、微弧氧化、有机涂层、激光表面处理、化学气相沉积、化学及电镀等^[3,4]。与其他表面处理技术相比, 化学镀具备工艺流程简单、可在复杂形状镁合金制件表面形成均匀统一的镀层等优势, 因此化学镀已成为镁合金最重要的表面处理方法之一^[5-7]。

关于镁合金化学镀镍工艺, 主要有 2 种^[8-11]典型流程: ① 浸锌-氰化预镀铜后化学镀, ② 活化处理后直接化学镀镍。由于工艺①流程复杂, 不易实现工业化生产, 且氰化镀铜剧毒, 不利于环保, 很少被使用。而工艺②活化处理后直接化学镀镍避免了上述缺点, 也逐渐备受关注。当前, 科学界关于镁合金直接化学镀镍的研究较多, 也取得了丰硕的成果, 邵忠财等^[12]发现通过对镁合金酸洗活化后得到的镀镍层均匀细致, 镀层的自腐蚀电位较基体提高了 1.1 V。Wang 等^[13]

采用醋酸和硝酸钠对 AZ91D 镁合金进行酸洗, 在基体表面沉积镍-硼涂层, 提高镁合金耐腐蚀性能。除此之外也存在些许问题值得探讨。例如: (1) 当前技术成熟且工业化应用的镁合金镀镍工艺, 其前处理方法是 CrO_3 、 HNO_3 酸洗与 HF 活化^[14,15], 其工艺配方含 Cr^{+6} 与 F⁻, 对环境与身体存在潜在危害; (2) 当前研究主要集中在镁合金镀镍工艺以及镀层性能研究, 但有有关于表面镀层深层次分析却相对较少。

针对上述问题, 本研究采用 $H_3PO_4+HNO_3$ 酸洗与 $NH_4HF_2+H_3PO_4$ 活化前处理工艺, 此工艺无铬低氟, 减少对环境与身体的危害。应用此前处理工艺对镁合金进行化学镀镍, 并重点对所得镀镍层进行形貌分析以及镀层结构与元素分析, 提高对化学镀镍层的认识深度。

1 实 验

以 AZ31 镁合金为研究对象, 试样规格为: 30 mm×20 mm×10 mm, 其化学成分如表 1 所示。

镁合金直接化学镀镍工艺流程为: 砂纸打磨→超声波丙酮清洗→碱洗→酸洗→活化→化学镀镍 (各部

表 1 AZ31 镁合金化学成分
Table 1 Chemical composition of AZ31 magnesium alloy ($\omega/\%$)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ca	Fe	Others	Mg
2.93	0.12	0.83	0.05	0.025	0.001	0.005	0.01	Bal.

收稿日期: 2017-08-10

基金项目: 南充市应用技术与开发 (14A0101); 重庆大学大型仪器设备开放基金 (201612150058)

作者简介: 闫 鹏, 男, 1992 年生, 硕士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, E-mail: 994694228@qq.com

之间水洗)。其溶液配方与操作条件如表 2 所示。

采用场发射扫描电镜 (SEM) 来观察化学镀镍层表面与截面形貌, 并用电镜附带能谱仪分析仪 (EDS) 测定镀层表面成分分布; 用 X 射线衍射仪 (XRD) 对化学镀镍层进行相结构分析; 利用 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 对化学镀镍镀层表面 10 nm 范围内的元素及元素的化学态进行定性定量分析, 并通过深度剖析的方法对镀层深度方向的化学组分分布进行研究。

2 结果与讨论

2.1 镀层表面与截面形貌

镁合金化合镀镍镀层的表面与截面形貌如图 1 所示。由表面 SEM 图可见, 镍层呈现典型的胞状结构, 表面形貌平整、光亮致密, 胞状结构之间无明显界限与缺陷。由截面 SEM 图可见, 镀层厚度约为 31 μm, 镀层与基体结合优良, 未见明显缺陷, 这也保证镀层在结构上可以起到对镁合金的良好保护作用。

化学镀镍镀层 EDS 点扫描能谱如图 2 所示。由图 2 可以得出化学镀镍镀层 Ni 与 P 元素的质量分数分别为 85.39% 与 14.61%。由此可知化学镀镍镀层为高磷镀层。

2.2 化学镀镍镀层结构分析

对化学镀镍层进行了 X 射线衍射分析, 其结果如图 3 所示。由图 3 可知: 在 2θ 约 45° 附近出现了弥散

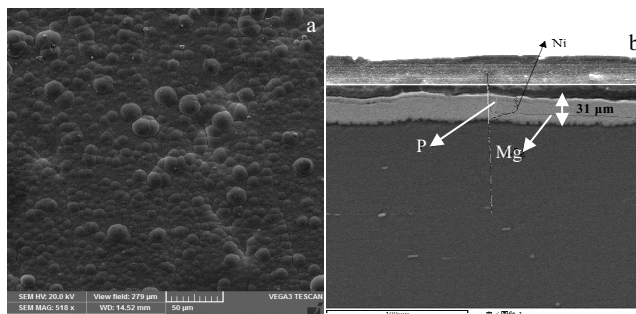


图 1 化学镀镍镀层的表面形貌与截面形貌

Fig.1 Surface morphology (a) and section view (b) of the electroless nickel plating coating

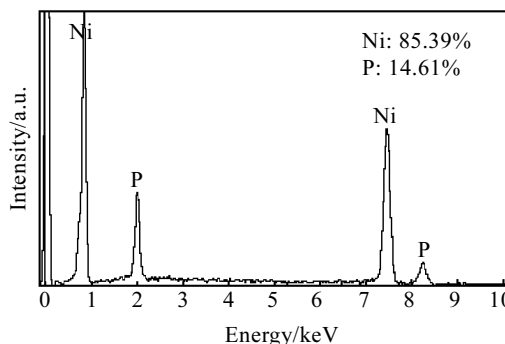


图 2 化学镀镍镀层 EDS 能谱

Fig.2 EDS spectrum of the electroless nickel plating coating

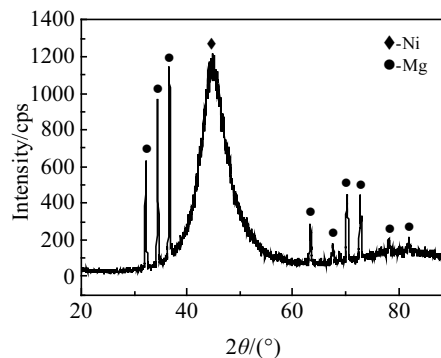


图 3 化学镀 Ni-P 镀层 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the electroless nickel plating coating

状宽化衍射峰, 参考现有研究文献[7,9,16]可知, 镀层应是非晶结构或含有非晶结构; 同时, 根据文献[17], 磷质量分数大于 9% 的镍磷合金在镀态时呈非晶态, 本研究的 Ni-P 镀层中 P 含量为 14.61% (如图 2 所示), 大于 9%, 符合非晶态的形成条件, 进一步佐证了上述推测。

另外, XRD 谱中出现了镁的衍射峰, 这应该是由于 Ni-P 镀层厚度较小 (25 μm)、X 射线穿透了镀层到达了 Mg 基体所致。

表 2 镁合金前处理与电镀镍工艺配方

Table 2 Process of pretreatment and electroless nickel plating

Technology	Solution composition	Concentration	Operating conditions
Ultrasonic cleaning	Acetone		Room temperature, 15 min
Alkaline washing	NaOH	30~60 g/L	60~80 °C time: 15 min
	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	15~40 g/L	
	Na ₂ CO ₃	15~40 g/L	
Pickling	H ₃ PO ₄ (85%)	600~605 cm ³ /L	Room temperature, time: 3~5 s
	HNO ₃ (69%)	30 cm ³ /L	
Activation	NH ₄ HF ₂	105 g/L	Room temperature, time: 2 min
	H ₃ PO ₄ (85%)	200 mL/L	
Chemical nickel plating	NiCO ₃ ·3(OH) ₂ ·4H ₂ O	8~14 g/L	90 °C pH value: 5.5~6.5 time: 1 h
	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	5~9 g/L	
	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	15~30 g/L	
	HF (40%V/V)	10~18 mL/L	
	NH ₄ HF ₂	2.5~12 g/L	
	NH ₃ ·H ₂ O (25%)	20~40 mL/L	
Thiourea	0.3~1.2 mg/L		

2.3 化学镀镍镀层元素分析

2.3.1 化学镀镍镀层的 XPS 全谱分析

利用 XPS 测定化学镀镍镀层表面的元素组成。图 4 为化学镀镍表面镀层的 XPS 全谱。从全谱中可以发现: 化学镀镍表面镀层主要有 Ni、P、C 和 O 元素以及少量的 F 元素。化学镀镍层表面的 C、O 元素来源于环境污染。少量 F 元素来源于镀液的污染。

2.3.2 镀层组成元素的深度分析

利用 XPS 对镀层进行 Ar⁺离子溅射测定其元素组成。图 5 所示为 AZ31 镁合金表面化学镀镍层组成元素的含量随溅射时间的变化曲线。从图 5 中可以看出: 随着溅射时间的增加, Ni 含量(摩尔分数)持续升高, O 含量则呈现与 Ni 含量相反的变化趋势; C 含量变化趋势为先下降然后有些许升高; P 含量表层较少, 随着深度增加有些许增加并趋于稳定。

在化学镀镍层表面, C、O 含量较高, Ni、P 含量较低, 且 O 与 Ni 的摩尔比大于 1。C 含量较高的原因是环境造成镀层表面污染, O 含量较高的原因是表层的 Ni 被氧化成 NiO 与镀液中 Ni²⁺水解形成 Ni(OH)₂

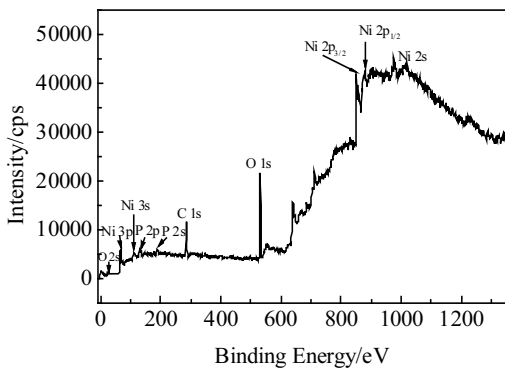


图 4 镁合金化学镀镍表面镀层的 XPS 全谱

Fig.4 XPS spectrum of the layer on electroless nickel plating coating

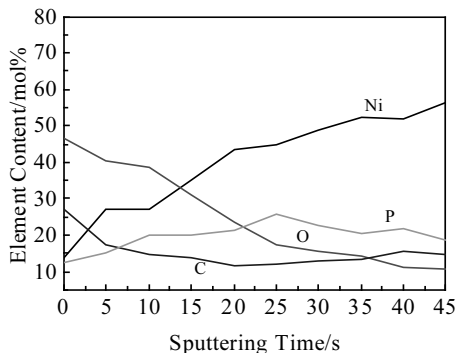


图 5 镀层组成元素的含量随溅射时间的变化曲线

Fig.5 Change curves of element contents in layers with sputtering time

以及镀层表面吸附了一层 O₂所引起的; 在镀层的内部(深度刻蚀第十层), C、O、P 的含量趋于稳定, 而 Ni 的含量很高, 这表明此时的镀层主要由单质镍组成。

2.3.3 化学镀镍镀层元素分析

为了确定化学镀镍层中元素随镀层深度的变化趋势, 分别取溅射时间为 0 s (镀层外层)、45 s (镀层内部), 着重对镀层 XPS 的 C 峰、O 峰、Ni 峰和 P 峰展开分析。

图 6 为化学镀 Ni-P 层外层的 C 1s、O 1s、Ni 2p 和 P 2p 峰的 XPS 图谱。由于 XPS 实验存在荷电效应, 需用 C 1s 为标准将其结合能校准为 284.9 eV, 如图 6a 所示。根据图 6b 得出 O 1s 的结合能为 531.49 eV, 查 XPS 手册得知此处的 O 与 Ni(OH)₂ 中的 O 相对应。Ni 2p 峰有 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 2 个主峰, 且主峰附近有对应的卫星峰(伴峰)。图 6c 为 Ni 2p 的 XPS 图谱, 对比标准图谱, 根据结合能可以确定 Ni 的存在状态有 Ni⁰ 与 Ni²⁺, 化学态为 Ni²⁺ 有 NiO 与 Ni(OH)₂, 其峰位产生了相互重叠, 需对其进行分峰处理来定量定性分析。图 7a 为对 Ni 2p_{3/2} 进行分峰处理, 其结果如表 3 所示, 0 价态金属 Ni 含量为 26.75%, NiO 含量为 32.96%, 而 Ni(OH)₂ 含量为 40.29%, 可以看出镀层表面 0 价金属 Ni 含量很少, Ni 主要以 NiO 与 Ni(OH)₂ 状态存在。表层 Ni²⁺ 离子的存在, 一方面是表层 0 价 Ni 金属在空气中被氧化成 NiO, 另一方面可能是镀液中 Ni²⁺ 水解形成 Ni(OH)₂ 吸附在镀层表面。图 6d 为 P 2p 的 XPS 图谱, 根据 P 的结合能, P 的化学价态有 P⁰、P³⁺、P⁵⁺,

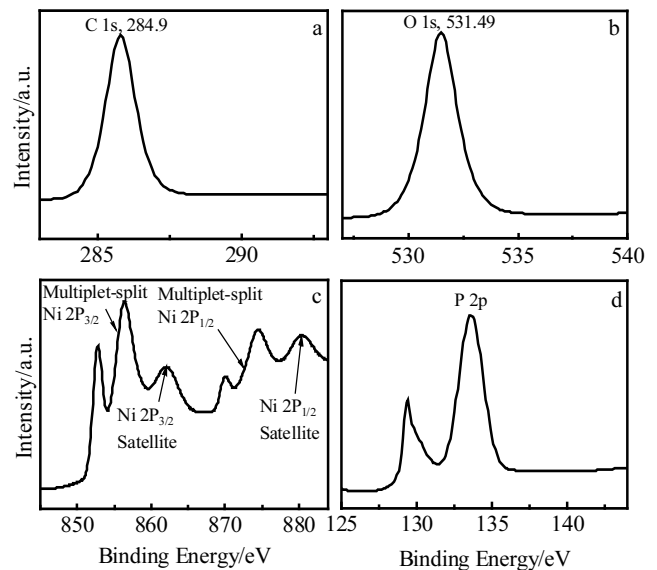


图 6 镀层外层 C 1s、O 1s、Ni 2p 及 P 2p 的 XPS 图谱

Fig.6 XPS spectra of C 1s (a), O 1s (b), Ni 2p (c) and P 2p (d) of outer layers

对 P 2p 进行分峰处理如图 7b 所示。结果如表 3 所示, 0 价态 P 含量为 20.17%, P³⁺ (PO₄²⁻) 含量为 17.37%, P⁵⁺ (PO₄³⁻) 含量为 62.46%。这表明表层 P 单质含量很少, 主要以结合能为 133.58 eV 的 P⁵⁺ (PO₄³⁻) 及结合能为 129.97 eV 的 P³⁺ (PO₄²⁻) 形式存在, 这是镀液中磷酸盐被氧化并吸附在镀层表面引起的。

化学镀镍层内部 (Ar⁺ 溅射第 10 层) 的 C 1s、O 1s、Ni 2p 和 P 2p 峰的 XPS 图谱如图 8 所示。如图 8a 所示, 将 C 1s 的结合能为校准为 284.9 eV。根据图 8b 得出 O 1s 的结合能为 530.8 eV, 参考 XPS 手册可以得出, 吸附在 Cr₁₈Ni₈₂ 合金上的 O₂ 的 O 1s 峰位于 530.8 eV, 由此可以断定此处的 O 应该是 0 价的 O₂。这可能是电解过程中阳极上产生的 O, 有少量吸附在阴极上, 导致制得的镁合金化学镀镍层中含有少量 O₂。图 8c 为 Ni 2p 的 XPS 图谱, 参考 0 价金属 Ni 的 XPS 标准图

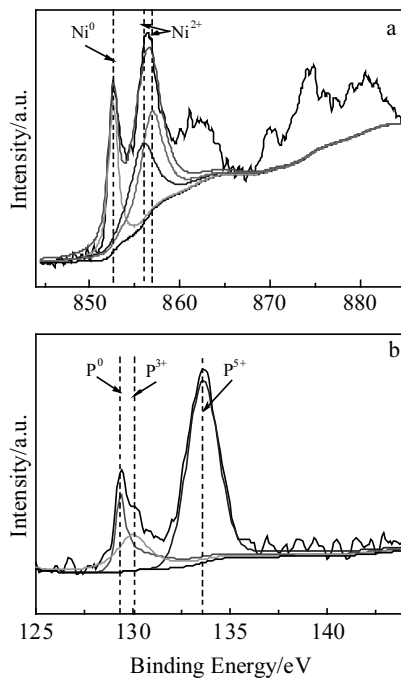


图 7 镀层外层 Ni 2p_{3/2} 与 P 2p 分峰处理

Fig.7 Peak processing of Ni 2p_{3/2} (a) and P 2p (b) of outer layers

表 3 Ni、P 峰标定结果 (Ar⁺ 溅射前)

Spectrum line	Number position	Binding energy/eV	Chemical state	Content/at%
Ni 2P _{3/2}	1	856.89	Ni ²⁺ (Ni(OH) ₂)	40.29
	1	855.91	Ni ²⁺ (NiO)	32.96
	3	852.76	Ni ⁰	26.75
P 2P	1	133.58	P ⁵⁺ (PO ₄ ³⁻)	62.46
	2	129.97	P ³⁺ (PO ₄ ²⁻)	17.37
	3	129.35	P ⁰	20.17

谱, 得知镀层内部主要为金属单质 Ni。P 2p 的 XPS 图谱如图 8d 所示, 图 9 为对 P 2p 进行分峰处理, 其结果如表 4 所示。结合能为 129.35 eV 的 0 价单质 P 含量为 74.11%, 结合能为 129.97 的 P³⁺ (PO₄²⁻) 含量为 25.89%。这表明内部镀层 P 主要以 0 价态的单质存在, 也有少量 P³⁺ (PO₄²⁻) 生成。

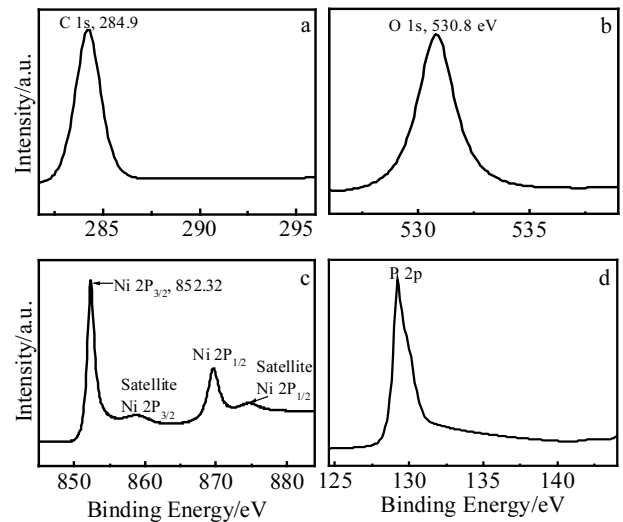


图 8 镀层中间 C 1s、O 1s、Ni 2p 及 P 2p 的 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of C 1s (a), O 1s (b), Ni 2p (c) and P 2p (d) of intermediate layers

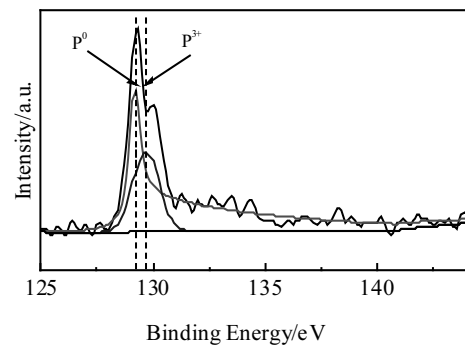


图 9 镀层内部 P 2p 的分峰处理

Fig.9 Peak processing of P 2p of intermediate layers

表 4 Ni、P 峰标定结果 (Ar⁺ 溅射第 10 层)

Spectrum line	Number position	Binding energy/eV	Chemical state	Content/at%
Ni 2P _{3/2}	1	852.32	Ni ⁰	100
P 2P	1	129.97	P ³⁺ (PO ₄ ²⁻)	25.89
	2	129.35	P ⁰	74.11

3 结 论

1) 前处理工艺为 H_3PO_4 、 HNO_3 酸洗与 NH_4HF_2 、 H_3PO_4 活化所得化学镀镍层表面平整光亮, 镀层为高磷非晶结构。

2) 在化学镀镍层表面, 镍主要以单质镍(26.75%)、 NiO (32.96%) 以及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (40.29%) 形式存在, 磷主要以单质磷(20.17%)、 PO_4^{2-} (17.37%) 以及 PO_4^{3-} (62.46%) 形式存在; 化学镀镍层内部, 镍基本为金属单质镍, 磷主要以单质磷(74.11%) 形式存在, 也有少量 PO_4^{2-} (25.89%) 生成。

参考文献 References

- [1] Zeng Rongchang(曾荣昌), Ke Wei(柯伟), Xu Yongbo(徐永波) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(7): 673
- [2] Mordike B L, Ebert T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302(1): 37
- [3] Wang Heying(王赫莹), Li Degao(李德高). *Surface Technology* (表面技术)[J], 2004, 33(5): 48
- [4] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H et al. *Metal Finishing*[J], 1998, 96(3): 10
- [5] Jin J, Liu C M, Fu S L et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 206(2-3): 348
- [6] Chen M A, Cheng N, Li J M et al. *Surface Engineering*[J], 2012, 28(7): 491
- [7] Iranipour N, Khosroshahi R A, Ahmadi N P. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205(7): 2281
- [8] Lei X P, Yu G, Gao X L et al. *Surface & Coatings Technology* [J], 2011, 205(16): 4058
- [9] Zhang Daojun(张道军), Shao Honghong(邵红红). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2008, 20(2): 146
- [10] Wang Juan(王娟), Ding Yi(丁毅), Yin Mingyong(尹明勇) et al. *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2012, 31(8): 25
- [11] Wang X J, Yu G, Ouyang Y J et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(2): 504
- [12] Shao Zhongcai(邵忠财), Hu Rong(胡荣), Zhao Lixin(赵立新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 259
- [13] Wang Z C, Jia F, Yu L et al. *Surface & Coatings Technology* [J], 2012, 206(17): 3676
- [14] Yang Jinhua(杨金花), Yu Hongying(俞宏英), Sun Dongbai(孙冬柏) et al. *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2008(11): 24
- [15] Nwaogu U C, Blawert C, Scharnagl N et al. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(6): 2143
- [16] Gu Changdong(谷长栋), Lian Jianshe(连建设), Li Guangyu(李光玉) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2005, 25(5): 271
- [17] Li Pengxing(李鹏兴). *Surface Engineering*(表面工程)[M]. Shanghai: Profile of Shanghai Jiao Tong University Press, 1989: 190

Analysis of Electroless Nickel Plating on the Surface of AZ31 Magnesium Alloys

Yan Peng¹, You Guoqiang^{1,2}, Ding Yuhang¹, Zhang Xiuli¹, Tong Xin¹

(1. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloy Materials, Chongqing 400030, China)

Abstract: Electroless nickel plating on AZ31 magnesium alloy was performed, based on the pretreatment process of $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{HNO}_3$ pickling and $\text{NH}_4\text{HF}_2+\text{H}_3\text{PO}_4$ activation. The morphology, composition distribution, phase structure and elemental analysis of electroless nickel plating coating were investigated through scanning electron microscope (SEM), energy dispersive analysis of X-ray (EDS), X-ray diffractometer (XRD), and X ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The results indicate that the surface of the electroless nickel plating coating is smooth and bright, and the structure of deposits is amorphous with high content of phosphorous. The form of nickel on the surface of deposits is pure nickel (26.75%), NiO (32.96%) and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (40.29%), and that of phosphorous is pure P (20.17%), PO_4^{2-} (17.37%) and PO_4^{3-} (62.46%). Furthermore, the form of nickel in the intermediate layers of the coating is almost 100% pure nickel, and that of phosphorus is pure P (74.11%) and PO_4^{2-} (25.89%).

Key words: AZ31 magnesium alloy; pretreatment; electroless nickel plating

Corresponding author: You Guoqiang, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, E-mail: ygq@cqu.edu.cn