文章编号: 1004-0609(2013)07-1819-07

零污水排放镁合金化学镀镍沉积机制及 Ni-P 镀层的耐蚀性

方信贤,巴志新,甄 睿,王章忠

(南京工程学院 材料工程学院,南京 211167)

摘要:对传统镁合金化学镀工艺进行改进,分析"零污水排放"化学镀镍新工艺的沉积机制。并以316L不锈钢作为对比材料,研究该化学镀镍层的耐蚀性能。结果表明:新工艺获得的Ni-P镀层具有非晶结构,且组织均匀致密;在20%H₂SO₄溶液中,镀态和经200℃热处理的镀层的耐蚀性均优于316L不锈钢的;Ni-P镀层与316L不锈钢在20%H₂SO₄溶液中的动电位极化曲线对比表明,Ni-P镀层具有更正的腐蚀电位,可对AZ91D镁合金起到有效的保护作用。氟化镁转化膜在镀液中是稳定的,化学镀后与镀镍层和镁合金基体间的界面结合良好。
 关键词:镁合金;化学转化膜;沉积机制;耐蚀性;零污水排放工艺中图分类号:TG174.4

Deposition mechanism of wastewater-free electroless nickel plating on magnesium alloy and corrosion resistance of Ni-P coating

FANG Xin-xian, BA Zhi-xin, ZHEN Rui, WANG Zhang-zhong

(School of Material Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Traditional process of electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy was improved, and the deposition mechanism of a new wastewater-free electroless nickel plating was investigated. Meantime, the corrosion resistance of the Ni-P coating was studied using stainless steel 316L as contrast material. The results show that the Ni-P coating prepared with the new process is amorphous, and its microstructure is compact and uniform. The corrosion resistance of both as-plated and heat-treated Ni-P coating at 200 °C is superior to that of stainless steel 316L in 20%H₂SO₄ solution. The potentiodynamic polarization curves in 20%H₂SO₄ solution indicate that the Ni-P coating has more positive corrosion potential than that of stainless steel 316L, and can provide good protection to magnesium alloy substrate. The MgF₂ conversion film on the surface of magnesium alloy is stable in the bath. Good interface coherences, both in Ni-P coating-MgF₂ film and in magnesium alloy matrix-MgF₂ film, are formed.

Key words: magnesium alloy; chemical conversion film; deposition mechanism; corrosion resistance; wastewater-free process

镁合金是目前工程应用中最轻质的金属结构材料,在汽车、航空航天等轻量化设计领域备受关注。 但由于镁合金耐蚀耐磨性较差,限制了其更广泛的工程应用^[1]。应用具有良好耐磨耐蚀性^[2-6]的化学镀镍层对其进行表面改性,是解决该问题的有效途径之一。 然而,尽管在钢铁材料表面化学镀镍技术已很成熟, 但由于镁合金化学活性高,其表面化学镀镍与钢铁材 料化学镀镍有很大差异,传统的镁合金表面化学镀镍 DOW 氏浸锌法不仅工序长(除油→水洗→酸洗→水洗 →活化→水洗→浸锌→水洗→氰化镀铜→水洗→化学 镀镍),而且氰化镀铜工序中存在大量剧毒氰化物,污 水处理难度大。缩短镁合金化学镀的工艺流程和改善

基金项目:南京工程学院创新基金重大项目(CKJA201202);江苏省高校自然科学研究课题(12KJB430007)

收稿日期: 2012-08-13; 修订日期: 2013-03-22

通信作者: 方信贤, 副教授, 博士; 电话: 025-86118276; E-mail: fangxinxian@njit.edu.cn

其环境协调性是近年来人们关注的焦点之一。为解决 传统 DOW 氏浸锌法中的氰化物污染问题,成旦红 等^[7]提出了二次浸锌化学镀镍技术;国栋等^[8]、李端阳 等^[9]、邵忠财等^[10]、袁亮等^[11]和邵红红等^[12]分别报道 了直接化学镀镍技术;SUDAGAR^[13]和霍宏伟等^[14-15] 则报道在转化膜上的化学镀镍技术。这些新的化学镀 镍技术虽解决了传统 DOW 法中的氰化物污水处理问 题,但依然存在某些不足而有待进一步改进,如直接 化学镀镍法由于采用含六价铬的混合酸酸洗^[8-10]和氢 氟酸溶液活化^[8-12]的前处理技术,存在六价铬离子和 氟离子的污水排放问题,而转化膜上化学镀镍技术则 存在采用氢氟酸溶液活化产生的氟离子污染^[13]和采 用贵金属钯溶液活化^[14-15]的局限性。

针对目前镁合金化学镀镍技术中尚存在的上述问题,从减少化学镀镍的工序和改善工艺的环境协调性 角度出发,依据尽量避免前道工序对后道工序产生不 利影响的原则,本文作者提出用中性氟化钠溶液制备 转化膜,代替直接化学镀镍中的氢氟酸溶液活化工序, 研制一种新的"零污水排放"镁合金化学镀镍工艺,即 将打磨后的镁合金试样用有机溶剂超声波清洗后,接 着进行化学转化处理,然后直接进行化学镀镍。这里 着重探讨这种化学镀镍新工艺的镍磷沉积机制,并以 316L 不锈钢作为对比材料,研究 AZ91D 镁合金表面 Ni-P 镀层和不锈钢 316L 在强酸溶液中的腐蚀及电化 学行为。

1 实验

1.1 MgF2转化膜和 Ni-P 镀层制备

从 AZ91D 镁合金铸锭上线切割的试样尺寸为 10 mm×15 mm×5 mm。经过砂纸打磨、超声波酒精清 洗后放入 60 ℃、20 g/L NaF 溶液中分别转化处理为 1、 5、10、20 和 30 min,其中经 30 min 转化处理的试样 取出后直接放入硫酸镍为主盐的高温镀液中化学镀镍 磷,镀液温度用 HH-S 恒温水浴锅控制在(82±1)℃,化学镀时间则分别为 5、10、30、60 和 120 min。腐 蚀实验试样为化学镀 120 min 的镁合金试样及加热到 200 ℃保温 120 min 的热处理试样。金相显微镜测量 表明,镁合金试样镍磷镀层平均厚度为 25 μm。

为了研究转化膜在化学镀中的作用,对用酒精超 声波清洗但未转化处理的镁合金试样进行了同样的化 学镀,时间分别为 60 和 180 min。

1.2 硬度、耐蚀性及结合力表征

用 HVS-1000 显微硬度计测量化学镀镍层硬度,加载载荷为 0.98 N。参照 QJ/Z134-85 标准,用 30 mL 的 65%HNO₃、0.5 g KMnO₄和 950 mL 的去离子水配制的溶液,通过点滴法测定的变色时间来评定镁合金基体和氟化镁转化膜的耐蚀性。

1 mm 厚冷轧板上切割的 316L 不锈钢试样尺寸为 10 mm×15 mm×1 mm。用浸泡实验和质量损失法测 定 316L 和化学镀镁合金试样的平均腐蚀速率,浸泡 介质为 20%(体积分数,下同)硫酸溶液,介质温度分 别为 20、50、65 和 80 ℃,对应的浸泡时间分别为 3、 2、1 和 0.5 h。用 TP-214 型电子分析天平测量浸泡腐 蚀前后试样质量(精度为 0.1 mg)。根据下式计算平均 腐蚀速率:

$v = \Delta m/(St)$

式中: Δ*m* 为浸泡前后试样质量损失; *S* 和 *t* 分别为试 样表面积和浸泡时间。用 *R*₁ 和 *R*₂ 分别表示镀态和热 处理态化学镀镁合金与 316L 试样平均腐蚀速率比。

用 PARSTAT2273 电化学测试系统检测镍磷镀层 和 316L 耐蚀性,腐蚀介质为 20%硫酸溶液,测试温 度为室温,采用标准三电极系统,参比电极为饱和甘 汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为样品。用样 品做工作电极时,留出的工作面为10 mm×10 mm, 其他表面用环氧树脂封固。用 WS-2005 涂层附着力 自动划痕仪测量镀层与基体间的结合力。

1.3 MgF2转化膜和 Ni-P 镀层成分、形貌及结构分析

用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察试 样表面组织形貌,用 GENESLS2000XMS60 能谱仪 (EDS)对试样成分进行分析,用 UltmaIV型 X 射线衍射 仪(XRD)对镍磷镀层的结构进行分析。

2 结果与分析

2.1 转化处理时间对转化膜组织及耐蚀性影响

对不同时间转化处理的转化膜组织 SEM 观察表 明,转化膜不是连续膜,而是由近似立方体的(尺寸约 为 0.7 µm)等轴状颗粒在镁合金表面密排而成,随着转 化处理时间延长,氟化镁颗粒在镁合金表面的分布变 得更均匀致密,但转化处理时间对颗粒尺寸影响较小, 如图 1 所示。



图 1 不同时间化学转化处理膜的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of chemical conversion film treated for different times: (a) 5 min; (b) 30 min

由图 2 可见,变色时间随着转化处理时间延长而 增大,当转化处理时间为 30 min 时,其变色时间是未 转化处理试样的 1.85 倍,表明转化处理可显著提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性。转化处理时间对变色时间的 影响与转化膜组织变化有关,因为化学转化处理时间 越长,镁合金表面形成的氟化镁转化膜越均匀致密, 滴定液与镁合金基体间接触面积越小,镁合金基体与



Fig. 2 Relationship between color change time and chemical conversion treatment time

滴定液间的反应速度越慢,滴定液的变色时间越长,即转化膜的耐蚀性越好。

2.2 转化膜上化学镀镍机制

AZ91D 镁合金表面化学镀镍大致可以分成3个阶段。第一阶段为表面形成牢固附着具有自催化活性的 镍微粒。对于未转化处理试样,超声波酒精清洗后的 试样直接放入镀液后,表面不稳定的氧化膜将很快被 溶解,裸露出的新鲜镁合金基体与镀液直接接触后, 化学活性高的镁与镀液中氢离子将发生如下反应:

$$Mg+2H^{+} \rightarrow Mg^{2+} + H_{2} \uparrow$$
 (1)

实验观察表明,试样一放入镀液,即有大量氢气 泡沿试样表面逸出,说明试样与镀液接触时存在上述 置换反应。

对化学镀 1 h 试样的 SEM 观察发现,在试样表面 形成了大量的星形颗粒,如图 3(a)和(b)所示,且星形 颗粒在试样表面的分布极不均匀。能谱分析表明,星 形颗粒由氧、氟、钠、镁和铝元素组成,由于氧化镁 在镀液中是不稳定的^[8],铝来自基体,因而星形颗粒 是氟化镁颗粒。该结果表明,在镁合金--镀液界面区, 反应(1)形成的部分 Mg²⁺与镀液中的 F 通过下述反应 沉积在试样表面:

$$Mg^{2+}+2F^{-}\rightarrow MgF_{2}$$
⁽²⁾

对图 3(b)中颗粒聚集团微区 A 的能谱分析表明, 微区中镍的质量分数为 3.87%, 且不含磷元素, 说明 镁合金与镀液中镍离子发生了如下反应:

$$Mg+Ni^{2+} \rightarrow Ni+Mg^{2+}$$

(3)

在微区内形成了具有自催化活性的镍微粒。

对于化学转化处理试样,因转化液膜的保护作用 和在空气中停留时间短暂,故试样转入镀液后,通过 试样表面转化液膜与镀液间的互扩散,试样表面的氟 化镁颗粒和裸露的镁合金基体将直接与镀液中的各种 离子直接接触。由于镁和氟化镁颗粒没有自催化活 性^[8],因而不会像碳钢放入镀液后直接通过自催化反 应在表面形成镍磷核心。另外,由于氟化镁在镀液中 是稳定的^[16],因此,上述反应(1)~(3)仅局限于镀液与 氟化镁颗粒间隙中裸露的镁合金基体界面上进行。因 为镀液与镁合金基体间接触面积较小,而反应(2)和(3) 在间隙中形成的氟化镁和镍颗粒又将进一步减小这种 直接接触面积,由此可以推断,转化处理的试样在放 入镀液初期,通过反应(1)产生的氢气必然较少。实验 观察表明,转化处理试样在放入镀液后初始数分钟内, 从试样表面逸出的氢气泡较少,这既与上述推断相符, 还表明转化处理试样表面形成的氟化镁膜在镀液中是 稳定的,且对镁合金基体形成良好的保护作用。

第二阶段为镍磷核心形核生长阶段。试样表面通 过置换反应(3)形成具有自催化活性的镍微粒后,接着 将在镍微粒上通过自催化氧化还原反应形成镍磷核 心。随着化学镀时间延长,镍磷核心的不断增多和长 大,相邻镍磷颗粒将相互搭接而在试样表面形成一层 镍磷镀层。

实验表明,试样原始表面组织不同,形成这种镍磷镀层所需时间也不同。对于未转化处理试样,化学 镀3h后,试样表面仅仅形成了分布极不均匀的多孔 镍磷膜(见图3(c))。对图3(c)中位置B的高倍组织观察 表明,多孔膜中镍磷颗粒呈球形(见图3(d))。与此相 比,转化处理试样化学镀5min后,其表面即观察到 了球形镍磷颗粒(化学镀1h的未转化处理试样表面没 有观察到球形镍磷颗粒),化学镀30min表面即形成 了较均匀分布的镍磷多孔膜(见图4(a)和(b)),图4(c) 所示为孔内等轴状氟化镁颗粒形貌。

导致转化和未转化处理试样形成上述镍磷膜所需时间不同的原因在于,未转化处理试样在化学镀初期, 表面存在如图 3(a)和(b)中箭头 *C、D*所示的类似干枯 河床的裂纹,当反应(1)沿着裂纹向基体内部发展时, 极易造成局部表层从基体剥落,而这种剥落、重新成 膜的不断反复,造成形成多孔镍磷膜所需时间的显著 延长。此外,随着附着在剥落微区表面上的镍微粒和 镍磷颗粒进入镀液并不断累积,必然造成化学镀液的 不稳定,这与实验过程中发现未转化处理试样化学镀时镀液容易发生自分解情况一致。与此相比,转化处理试样由于在放入镀液前在试样表面形成了良好保护作用的氟化镁转化膜,一方面,由于反应(1)比较缓慢,产生的氢气逸出在界面区内造成的扰动较小;另一方面,因反应(1)局限于氟化镁颗粒间隙中的镀液-镁合金基体界面,界面上的溶液和外部镀液间的离子扩散交换受到间隙形状尺寸的限制,因而随着反应(1)~(3)的进行,反应(1)将逐步被抑制,因此,通过反应(3)形成的镍磷颗粒较易牢固附着在间隙中的试样表面, 其形成镍磷膜所需时间相应也较短。

第三阶段为镍磷膜的生长阶段。随着试样表面一 层镍磷膜的形成,随后镍磷膜的生长增厚过程与碳钢 表面化学镀类似。图 4(d)所示为转化处理试样化学镀 120min 表面镍磷镀层形貌。由图 4 可见,镍磷镀层具 有典型的胞状结构,且组织均匀致密。能谱分析表明, 镍磷镀层中镍和磷的质量分数分别为 88.4%和 11.6%。

对化学转化处理后化学镀 2 h 的镁合金试样横截 面组织观察表明,在镍磷镀层和镁合金基体间有一厚 度约为 0.8 μm 的白亮层,其厚度与氟化镁颗粒尺寸接 近(见图 5)。对白亮层区域线扫描分析表明,从镍磷镀 层-白亮层界面至白亮层-镁合金基体界面,镍和磷含 量逐渐降低,镁和铝含量逐渐升高,且白亮层内含较 多氟。这与镁合金基体-白亮层界面、白亮层中间位 置和镍磷镀层-白亮层界面的能谱分析结果一致(见表 1),表明转化处理形成的氟化镁转化膜在化学镀液中



图 3 未转化处理镁合金化学镀不同时间后 Ni-P 镀层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of Ni-P coating plated on untreated magnesium alloy for different times: (a), (b) 1 h; (c), (d) 3 h



图 4 转化处理镁合金化学镀不同时间后 Ni-P 镀层的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of Ni-P coating deposited on chemical conversion film of magnesium alloy for different times: (a) 5 min; (b), (c) 30 min; (d) 120 min



图 5 镀层-基体界面 SEM 形貌及线扫描图 Fig. 5 SEM morphology and line scanning curve of interface of nickel coating-matrix

是稳定的。由图 5 还可见,过渡层与镍磷镀层和镁合 金基体间的界面结合良好,没有孔洞等不良缺陷。

横截面结构及白亮层区域元素分布规律也较好说 明了化学镀镍第一、第二阶段镍磷沉积过程。即因为 氟化镁膜在化学镀液中是稳定的且不具有催化活 性^[8,16],因而第一阶段所发生的化学反应(1)~(3)只能 在镀液与氟化镁颗粒间隙裸露的镁合金基体界面进 行,也即横截面照片中镁合金基体--白亮层界面,并 通过反应(3)在该位置形成具有自催化活性的镍微粒, 这与该位置能谱分析具有较低磷含量的实验结果一致 (见表 1)。随着镍微粒形成并不断增加,在镍微粒上通 过自催化氧化还原反应形成的镍磷核心也不断增多和 长大,氟化镁颗粒间间隙将逐渐被置换反应形成的镍 颗粒和自催化氧化还原反应形成的镍磷所封闭,而反 应界面也逐步从白亮层--镁合金基体界面向白亮区内 转移,此时,置换反应(3)将逐渐被抑制,代之以自催 化氧化还原反应为主,这与白亮区内具有较白亮层--镁合金基体界面更高的磷含量的能谱分析结果一致。 随着化学镀镍进入到白亮层--镀层界面,多孔的镍磷 膜已基本形成,此时,一方面镀层成分以镍磷为主, 另一方面也意味着化学镀镍过程进入第三阶段。

2.3 化学镀镍磷镀层耐蚀性、硬度和结合力

由图 6 可见,在 20~80 ℃的 20%H₂SO₄ 溶液中, 200 ℃热处理化学镀镍磷镁合金与 316L 的平均腐蚀 速率比值 *R*₂低于 0.17,而镀态试样该比值 *R*₁则低于 0.14,表明 AZ91D 镁合金化学镀镍磷后,在强酸环境 中获得了远优于 316L 不锈钢的抗腐蚀性能。

图 7 所示为镀态化学镀镁合金和 316L 试样在常 温 20%H₂SO₄溶液中测量的极化曲线。由图 7 可见, 化学镀镁合金和 316L 的自腐蚀电位分别约为-0.236 V和-0.307 V,而 316L 的自腐蚀电流密度则远大于化 学镀镁合金试样的,表明 AZ91D 镁合金化学镀镍后 其耐蚀性优于 316L 不锈钢的,该结果和上述浸泡腐 蚀实验结果一致。 表1 白亮层不同位置成分

Table 1	Chemical	composition	of bright	layer at	different	positions
---------	----------	-------------	-----------	----------	-----------	-----------

Desition	Mass fraction/%					
FOSITION	F	Mg	Al	Р	Ni	
Matrix-bright layer interface	2.28	74.36	8.18	1.44	13.74	
Middle position of bright layer	2.37	39.56	3.55	4.55	49.97	
Nickel coating-bright layer interface	0.10	11.67	0.87	5.94	81.42	

中国有色金属学报

X 射线衍射分析表明,镁合金表面化学镀镍磷镀 层的 XRD 谱在 45°处出现一个漫散射馒头峰(见图 8), 表明镍磷镀层具有非晶结构。由于这种非晶结构没有 晶界、相界和位错等缺陷,因而具有比多晶 316L 不 锈钢更优异的耐腐蚀性能。

用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪测量界面间的附着力,结果表明:镀层与基体间的临界载荷 F。



图 6 化学镀镍磷镁合金与 316L 平均腐蚀速率比值及腐蚀 介质温度之间的关系曲线

Fig. 6 Variation curves of corrosion rate ratio of electroless nickel and 316L with medium temperature





Fig. 7 Polarization curves of Ni-P coating and 316L



图 8 镍磷镀层 XRD 谱 Fig. 8 XRD pattern of Ni-P coating

约为 12 N,表明镍磷镀层与镁合金基体间具有良好的 结合力。硬度测量表明,化学镀镁合金试样表面硬度 为 478HV,是基体硬度 86HV 的 5.5 倍,因而化学镀 镍可显著改善镁合金耐磨性。

2.4 镁合金化学镀镍工艺比较

"零污水排放"镁合金化学镀镍具有以下两个重要 特点,即:1) 工序少。传统 DOW 氏浸锌法需要 11 道工序(含工序间水洗,下同);二次浸锌法^[7]需要 10 道工序;直接化学镀镍技术^[8-12]需要8道工序,转化 膜上化学镀需要 7 道工序[13-15]。本文作者提出的"零 污水排放"化学镀镍只需3道工序,即有机溶液超声波 清洗→氟化钠溶液转化处理→化学镀。2) 化学镀过程 没有污水排放。传统 DOW 氏浸锌法存在难处理的氰 化物污水排放,二次浸锌法、直接化学镀法和转化膜 上化学镀法存在氟离子污水[7-13]和六价铬离子[8-10]污 水排放。与氢氟酸溶液活化[7-13]相比,研制的化学镀 镍新工艺采用氟化钠溶液对镁合金进行化学转化处理 后,无需水洗即可直接进行化学镀,因为氟化钠溶液 是中性的,不会对化学镀液的 pH 值产生影响,而不 经中间水洗由构件带入镀液中的少量氟离子恰好是对 化学镀过程镀液中消耗氟离子的有效补充。

结论

3

 研制的镁合金化学镀镍新工艺工序少,且"零 污水排放"。镍磷镀层为高磷非晶镀层。

 在 20~80 ℃的 20%H₂SO₄ 溶液中, R₁和 R₂值 分别低于 0.14 和 0.17。在常温 20%H₂SO₄ 溶液中, 化 学镀镍层具有较 316L 更正的自腐蚀电位和更小的自 腐蚀电流密度。

3) 镀液中稳定的氟化镁膜在化学镀后存在于镁 合金基体和镍磷镀层之间,且它们间的界面结合良好。 氟化镁膜的耐蚀性优于 AZ91D 镁合金的。

REFERENCES

- 曾荣昌,柯 伟,徐永波. Mg 合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673-681.
 ZENG Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo. Recent development and application of magnesium alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 673-681.
- [2] 李建中,邵忠财,田彦文. 以硫酸盐为主盐的镁合金化学镀 镍[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 152-156.
 LI Jian-zhong, SHAO Zhong-cai, TIAN Yan-wen. Electroless nickel plating on magnesium alloy in solution with NiSO₄ as main salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 152-156.
- [3] 胡波年,陈珏伶,余 钢,刘 正,叶立元. 镁合金在镀液中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 463-470.
 HU Bo-nian, CHEN Jue-ling, YU Gang, LIU Zheng, YE Li-yuan. Corrosion behavior of magnesium alloy in electroless nickel plating bath[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 463-470.
- [4] 宋影伟,单大勇,陈荣石,韩恩厚. AZ91D 镁合金化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 的工艺与性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 625-630.
 SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, CHEN Rong-shi, HAN En-hou. Processes and properties of electroless Ni-P-ZrO₂

composite coating on AZ91D magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 625–630. GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZENG Rong-chang, ZHU Yi.

- [5] GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZENG Rong-chang, ZHU Yi. Influence of pH values on electroless Ni-P-SiC plating on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(S2): s674–s678.
- [6] LI Zhong-hou, CHEN Zhi-yong, LIU Sha-sha, ZHENG Feng, DAI A-gan. Corrosion and wear properties of electroless Ni-P plating layer on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 819–824.
- [7] 成旦红,王建泳,张 炜,李科均,张 庆. 镁合金化学镀镍 磷方法:中国,200510110738.4[P].2008-01-30.
 CHENG Dan-hong, WANG Jian-yong, ZAHANG Wei, LI Ke-jun, ZHANG Qing. An electroless nickel plating method on surface of magnesium alloy: China, 200510110738.4[P].

2008-01-30.

[8] 国 栋, 樊占国,杨中东,赵 林,高 鹏. 镁合金化学镀中 预处理氟化镁膜的特征与作用[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 789-794.

GUO Dong, FAN Zhan-guo, YANG Zhong-dong, ZHAO Lin, GAO Peng. Effects and characteristics of MgF₂ during electroless nickel plating of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 789–794.

- [9] 李端阳, 沈 波, 任玉平, 裴文利, 杨中东, 王继杰, 秦高梧.
 AZ91D 镁合金化学镀 Ni-P及 Ni-W-P 镀层的结构与耐蚀性[J].
 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 177-180.
 LI Duan-yang, SHEN Bo, REN Yu-ping, PEI Wen-lin, YANG Zhong-dong, WANG Ji-jie, QIN Gao-wu. Structure and corrosion resistance of electroless plating Ni-P and Ni-W-P coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(3): 177-180.
- [10] 邵忠财,田彦文,李建中,张红杰,张 弘. 镁合金化学镀镍 层孔隙率的影响因素[J]. 材料研究学报,2006,20(4):403-406. SHAO Zhong-cai, TIAN Yan-wen, LI Jian-zhong, ZHANG Hong-jie, ZHANG Hong. The deposition process of electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(4): 403-406.
- [11] 袁 亮,马立群,贺忠臣,丁 毅. NH4HF2对 AZ31 镁合金化 学镀镍层性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(5): 385-388.
 YUAN Liang, MA Li-qun, HE Zhong-chen, DING Yi. Influence of NH4HF2 on property of electroless Ni-P plating on AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(5): 385-388.
- [12] 邵红红,刘贵维,张晨曦. 络合剂对 AZ31D 镁合金化学镀
 Ni-P 合金的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(2):
 139-141.
 SHAO Hong-hong, LIU Gui-wei, ZHANG Chen-xi. Effect of

complexing agent on electroless plated Ni-P alloys on AZ31D magnesium alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(2): 139–141.

- [13] SUDAGAR J, LIAN Jian-she, CHEN Xiao-min, LANG Peng, LIANG Ya-qin. 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.
- [14] 霍宏伟,李 瑛, 王福会. 化学转化膜上沉积镍对镁合金耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 267-272.
 HUO Hong-wei, LI Ying, WANG Fu-hui. Effect of chemical conversion film plus electroless nickel plating on corrosion resistance of magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 267-272.
- [15] HUO H W, LI Y, WANG F H. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1467–1477.
- [16] LIU Xin-kuan, LIU Zi-li, LIU Ping, XIANG Yang-hui, HU Wen-bin, DING Wen-jiang. Properties of fluoride film and its effect on electroless nickel deposition on magnesium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(11): 2185–2191.