

铝基化学镀镍前处理工艺在我国的研究进展

范建凤^{1,2}, 马晓玲²

(1. 山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006; 2. 忻州师范学院, 山西 忻州 034000)

[摘要] 化学镀作为一种新兴的表面处理技术,已经广泛地应用于各个领域,化学镀的体系和工艺也得到了快速的发展。铝基前处理对于化学镀镍是最为重要的一个环节。根据近十年的文献资料,评述了国内铝及铝合金化学镀镍前处理工艺的研究进展,分类叙述了几种主要前处理工艺,着重介绍除油后中间处理过程,并展望了其发展方向。

[关键词] 化学镀镍; 铝; 铝合金; 前处理; 工艺

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0047-04

Progress of Research on Electroless Nickel Plating Pretreatment Technology for Aluminum

FAN Jian-feng^{1,2}, MA Xiao-ling²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Xinzhou Teachers College, Xinzhou 034000, China)

[Abstract] As a new surface-treatment method, electroless plating is widely applied to various fields. The composition system and the procedure of electroless plating are developed rapidly. Electroless nickel plating pretreatment for aluminum is the most important tache. The national progress on electroless nickel plating pretreatment technology for aluminum and aluminum alloy was reviewed on the basis of the documentary of the recent decade. Several pretreatment technologies were reviewed and the middle process after removing oil was mainly introduced. In addition, the ideas for further research were presented.

[Key words] Electroless nickel plating; Aluminum; Aluminum alloy; Pretreatment; Technology

0 引言

铝及铝合金由于其密度小、比强度高、易于压力加工等特点,在电子、航空航天、国防等诸多领域得到了极大的应用。但其硬度低、耐磨和耐腐蚀性差,越来越不能满足其应用要求,常常需要采用表面处理技术来改进其制件的表面性能。铝及铝合金化学镀镍可明显提高表面硬度、耐磨和耐腐蚀性,而且还可赋予表面其它许多功能特性,如钎焊性、可抛光性等,可进一步扩大其应用领域。

由于铝是一种比较活泼的金属,在大气中其表面极易生成一层薄且致密的氧化膜,又由于它电极电位较负,在镀液中与多种金属离子发生置换反应,在铝材表面形成疏松粗糙的接触性镀层,严重影响镀层与基体间的结合强度。另外,铝属于两性金属,在酸、碱溶液中都不稳定,给化学镀镍造成很大的困难。而且,当环境温度发生变化时,由于铝基体与镀镍层的膨胀系数不一样,极易产生内应力而破坏镀层,导致镀镍层脱落。

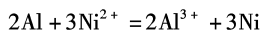
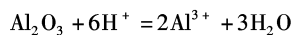
因此,要在铝基材料上获得结合力良好的化学镀镍磷合金镀层,必须解决上述问题,结合力的好坏直接取决于前处理工艺的优劣,这就对铝基材料化学镀的前处理工艺有了较高的要求。

目前铝及铝合金前处理方法有两大类,一是选用适当的浸蚀液(多数为酸),对铝及铝合金进行活化处理后直接化学镀镍;二是先在铝及铝合金表面制取中间过渡层,再化学镀镍。

本文仅就近10年来国内对铝基化学镀镍各种预处理研究状况进行分类评述。

1 直接镀

直接镀是对铝基除油后酸浸蚀,除去表面脏物及氧化膜,新生成的氧化膜在酸性和碱性镀液中去除,并获得置换层的一种工艺。反应机理为:



工艺过程列于表1。从表1可知,直接镀可以简化铝基化学镀镍的前处理工艺,提高效率、降低成本,其难点是镀液中络合剂与 Ni^{2+} 的摩尔比及pH值较难控制。

[收稿日期] 2006-10-30

[基金项目] 忻州师范学院科研基金资助项目(20040803)

[作者简介] 范建凤(1965-),女,山西原平人,副教授,在读硕士,主要从事应用化学方面的研究。

2 制取中间层

2.1 浸锌法^[4-20]

二次浸锌法是铝基化学镀镍前处理工艺中较常用的方法之一,它的作用有以下3点:

表1 直接镀中间预处理工艺

Table 1 Pretreatment technology of direct Ni-P plating

| 方法 | 铝基型号 | 配方及工艺条件 |
|-----------------------------|---|---|
| 单酸一步 浸蚀 ^[1-3] | 112Y | 室温,30~60s |
| | LY11、LY12、纯铝、铝板、 电极板、锻铝6063、超硬铝 7003、5454 铝合金 | 室温,20~30s |
| 单酸分步 浸蚀 ^[4] | LY12 | 第1次酸蚀:1:4 盐酸, 室温,0.1~1min 第2次酸蚀:1:1 硝酸, 室温,几秒钟 活化:10% 硫酸溶液, 室温,1min 左右 |

1) 通过第一次浸锌除去铝基表面氧化膜,并使活性较强的铝表面变成活性相对较弱的锌表面,从而防止铝基表面在除去氧化铝膜后再次生成氧化膜。

2) 第二次浸锌在退除第一次浸锌时所获得的较粗糙、覆盖不完全且含有夹杂物的锌层后进行,以获得更薄、更均匀、更致密的浸锌层。

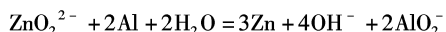
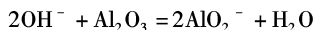
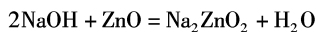
3) 通过浸锌法可以在一定程度上避免生成会严重影响镀层与基体间结合力的接触性镀层。

这种工艺的缺点是工艺过程复杂,生产周期过长,而且表面置换出来的锌层在随后的化学镀时会溶解于镀液中,毒化镀液

并缩短镀液的寿命。同时,使用这种工艺会在镀层与基体间形成一层影响镀层结合强度及耐蚀性能的锌夹层。

二次浸锌工艺:碱性除油→酸蚀→第一次浸锌→活化→第二次浸锌。

“二次浸锌法”的反应机理如下:



人们对浸锌液成份及浓度进行了大量研究,并且多数文献提到二次浸锌后需碱性预镀镍,可以避免铝基体件直接进入酸性化学镀镍溶液中锌层被迅速溶解,产生结合力不良现象,并且降低锌层对化学镀镍液的污染。文献[19]根据6063铝合金材质特点,研究了脱脂后不进行碱蚀、酸蚀的三次浸锌工艺;文献[20]研究了铝上一次浸锌工艺,都在一定程度上简化了操作程序,并保证镀层性能优异。

2.2 改良浸锌合金法^[9,21-25]

沉锌层的合金数越多,沉锌膜层就越稳固,目前的沉锌技术已发展到沉三元合金和四元合金,三元合金是指锌、铁、镍合金,四元合金是指锌、铁、镍、铜合金。

这种多元锌合金层改变了浸锌层电极电位,使浸镀层平整、光滑且结合力好,提高了整个镀镍层的耐蚀性,但工艺更加复杂。文献[22]中的沉锌工艺:75g/L 氢氧化钠、15g/L 氧化锌、10g/L 络合剂A、1g/L 氯化铁、0.3g/L 氯化镍,室温,浸锌时间为第一次1~2min,第二次20~60s。文献[23]、[25]研制了一种中等浓度的含镍、铁多元合金浸锌液。

2.3 条件处理-预化学镀镍

研究现状总结如下,部分文献涉及的条件处理-预化学镀镍工艺见表2。

表2 条件处理-预化学镀镍工艺及机理

Table 2 Technology and mechanism of conditions treatment and pre-plating with electroless nickel

| 文献 | 条件处理液 | 预镀液 | 机 理 |
|---------|--|--|---|
| [4] | 碱性除油:30g/L Na_3PO_4 、25g/L Na_2CO_3 、 8g/L Na_2SiO_3 ,70~75℃,2~5min; 第1次活化:1:4 盐酸溶液,室温下6~60s 酸蚀:1:1 硝酸溶液,室温,几秒钟 第2次活化:10% 硫酸溶液,室温下1min 左右 | 0.020~0.038mol/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.020~ 0.38mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、0.020~ 0.038mol/L $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, pH 值 10~ 11,室温下1~2min | 当清洗干净的铝试样进入强碱性预镀镍溶液中,发生反应: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。当氧化膜被溶解后,铝的新鲜表面暴露在溶液中,于是铝与溶液中的 Ni^{2+} 发生置换反应,在铝表面生成镍的沉积层: $2\text{Al} + 3\text{Ni}^{2+} = 3\text{Ni} + 2\text{Al}^{3+}$,络合剂与 Ni^{2+} 的摩尔比值及pH值是键工艺因素。 |
| | | 20g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、30g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot$ H_2O 、50g/L 复合配合剂 QZ-34、15mg/L 表面活性剂、0.3mg/L 稳定剂, pH 值 9.1,62℃,5min | 经活化后在表面产生一薄层催化性的镍,然后预化学镀镍磷合金,形成薄层致密镍后再进行下一道镀覆。 |
| [26-27] | 活化剂 QZ-106(主要成分是镍的络合物) 150g/L,pH 值 9.5,25℃,30s | | 条件处理液可进行一步去除其表面氧化膜,并且柠檬酸钠与裸露的铝得到充分络合,能有效防止氧化膜的再形成,从而可使铝合金表面保持充分的活化状态。预镀液中加入适量络合剂,使镍离子能得到充分络合并形成稳定的络合物后,置换反应在较慢的速度下进行,从而可在铝合金表面上获得均匀、致密、与基体结合良好的镍沉积层。 |
| [28-29] | 200~250mL/L 氢氧化铵、5~6g/L 柠檬酸钠,室温,20~30s | 200~250mL/L 氢氧化铵、5~6g/L 柠檬酸钠、3~5g/L 络合剂A、1~2g/L 醋酸镍,pH 值 10~11,室温,10~20s | |

续表 2

| 文献 | 条件处理液 | 预镀液 | 机 理 |
|------|---|---|---|
| [30] | 15 ~ 25g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 20 ~ 30mL/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 25g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、20g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、40g/L 络合剂, 75 ~ 85℃, 时间 < 1min, pH 值 8.5 ~ 9 | 预镀液中进行闪镀, 闪镀是一种快速的化学镀镍, 类似于电镀工艺中大电流冲击镀, 这也是提高结合力的重要措施, 闪镀均匀完满是铝及铝合金制件化学镀镍成功的关键。 |

文献[31]提到目前比较好的前处理工艺为: 除油 + 碱蚀 + 含氟混酸处理 + 浸镍 (或浸镍铁合金或镀碱性化学镀); 文献[32]研究了用浸镀镍代替浸镀锌的前处理工艺, 浸镀液由硫酸镍 (提供 Ni^{2+})、羟基酸络合剂、铵盐缓冲剂、 $\text{R}-\text{NH}_2$ 胺类 H^+ 活性抑制剂组成。文献[17]提到, 在强碱性的镍盐和强络合剂溶液中将铝表面的氧化膜溶解去除, 使镍离子与露出的铝表面置换一薄层镍, 保护铝表面不再被重新氧化, 而且预镀镍层也是随后化学镀镍层的基础。

2.4 特殊处理液

蒙铁桥^[33]、张天顺等^[34]仿照其它材料的处理方法研制了有机活化液, 使工艺进一步简化。文献[33]有机活化液组成为: 硫酸镍、络合剂、缓冲剂等。文献[34]有机活化液组成为: 镍盐、络合剂、无机酸、乙醇、表面活性剂等。

王向荣等^[35]研究的特殊处理液由无机酸和氧化剂组成, 工艺为: 150mol/L 无机酸、75mL/L 氧化剂、室温处理 20min。

3 展 望

综上所述, 人们对铝基化学镀镍前处理工艺进行了大量研究, 取得了明显进展, 浸锌法及改良浸锌合金法仍是目前研究最为活跃的方法, 但也存在一定缺陷。采用特殊处理液对铝表面活化来代替浸锌的活化处理, 是一种操作比较简单的铝及铝合金化学镀镍新工艺。如何简化工序、降低成本、改善生产环境、增强镀层与基体结合强度, 使镀液性能稳定, 使之走向工业化, 仍需不断探索。

[参 考 文 献]

- [1] 张照军. 铝及铝合金件化学镀 Ni-P 的研究与应用[J]. 热加工工艺, 2000, (5): 33-35
- [2] 刘英, 弓金霞. 化学镀 Ni-P 合金在铝合金剑杆头上的应用[J]. 热加工工艺, 2002, (3): 31-32
- [3] 孔南方. 铝及铝合金化学镀镍的工艺实践[J]. 电镀与精饰, 1994, 16(3): 34
- [4] 高岩, 郑志军, 曹达华. 铝基化学镀 Ni-P 前处理工艺对镀层结合力的影响[J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 21-23
- [5] 李醇, 刘刚, 刘红霞, 等. 化学镀层的性能及基体的镀前处理[J]. 航空制造技术, 2004, (7): 86-88
- [6] 沈伟. 化学镀镍的表面预备(2)[J]. 材料保护, 1995, 28(3): 40-41
- [7] 彭明, 张春玲. 铸铝合金化学镀镍工艺[J]. 材料保护, 2003, 36(6): 53
- [8] 刘海飞. 铝合金表面化学镀镍[J]. 有色金属, 2000, (4): 44-46
- [9] 刘波, 李明. 铝合金化学镀镍的预处理研究[J]. 电镀与环保, 2001, 21(6): 14-15
- [10] 黄昌明, 王琼芳. 铝合金基体化学镀镍工艺研究[J]. 电镀与精饰,

- 1998, 20(3): 8-14
- [11] 黄昌明. 铝合金化学镀镍工艺研究与应用[J]. 电子工艺技术, 1999, 20(5): 194-198
- [12] 蒙铁桥. 铝合金化学镀镍工艺[J]. 材料保护, 2000, 33(2): 25-26
- [13] 王晓峰. 铝及铝合金表面化学镀镍技术研究[J]. 铝加工, 1996, 19(2): 39-42
- [14] 赖继发. 钢铁和铸铝件化学镀镍磷合金工艺的应用[J]. 材料保护, 2001, 34(7): 46-47
- [15] 许维源, 马金娣. 铝硅合金超声波浸锌化学镀镍[J]. 表面技术, 1994, 23(6): 276-277
- [16] 辛建安. 铝合金轮毂化学镀镍处理新工艺[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(5): 25-27
- [17] 郝清伟, 康凤娣, 邵忠财, 等. 铝及其合金表面改性技术的进展[J]. 有色矿冶, 2004, 20(6): 30-33
- [18] 罗守福, 胡文彬. 铝、镁合金的化学镀镍[J]. 轻合金加工技术, 1997, 25(2): 28-29, 44
- [19] 冯立明, 王月, 王玉景. 6063 铝合金化学镀 Ni-P 合金工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(2): 69-71
- [20] 李宁, 黎德育, 袁国伟, 等. 铝上一次浸锌工艺的研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(3): 17-20
- [21] 关颖中. ZL104 铸铝化学镀镍[J]. 材料保护, 2001, 34(4): 46
- [22] 谢金平, 王红娟, 彭峰. 铝基上光亮化学镀镍工艺研究[J]. 广东化工, 2005, (1): 14-16
- [23] 王勇, 万家瑰, 万德立, 等. 铝材表面化学镀镍技术[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(12): 46-49
- [24] 沈伟. 铝件化学镀镍工艺[J]. 表面工程资讯, 2005, 5(2): 36
- [25] 雷鸣, 万家瑰, 万德立, 等. 铝材化学镀镍预处理工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2006, 26(2): 18-20
- [26] 尹国光, 潘小芳, 陈延民, 等. 铝合金化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护, 2004, 37(1): 30-32
- [27] 尹国光. 铝合金化学镀镍预处理新工艺[J]. 表面技术, 2004, 33(2): 43-45
- [28] 于光. 铝合金化学镀镍[J]. 材料保护, 1995, 28(9): 16-17
- [29] 肖鑫, 龙有前, 李金柱, 等. 铝及铝合金光亮化学镀镍工艺研究[J]. 湘潭机电高等专科学校学报, 2000, (2): 39-43
- [30] 殷遇春, 许慧. 铝及铝合金制件化学镀镍工艺实践[J]. 江苏冶金, 1995, (2): 18-19
- [31] 王晓伟. 硬铝合金化学镀镍耐蚀机理[J]. 电镀与精饰, 2002, 24(4): 14-17
- [32] 欧昌亚. 铝材酸性化学镀镍(Ni-P)前处理工艺研究[J]. 涂料涂装与电镀, 2005, 3(3): 10-13
- [33] 蒙铁桥. 铝合金化学镀镍前处理工艺的探讨与实践[J]. 表面技术, 2000, 29(1): 43-44
- [34] 张天顺, 张晶秋, 张琦. 铝及铝合金化学镀 Ni-P 合金工艺研究[A]. 第七届全国化学镀会议论文集[C]. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2004. 67-69
- [35] 王向荣, 田彦文. 铝合金化学镀镍工艺对镀层沉积速度的影响[J]. 轻合金加工技术, 2006, 34(3): 28-31