

7075 铝合金化学镀 Ni-P/Ni-W-P 双层镀层研究

王良洪, 谢红希, 肖刚锋

(华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东 510640)

[摘要] 以 7075 铝合金为基体, 采用直接连续化学镀法制备 Ni-P/Ni-W-P 双层膜, 并采用 SEM, EPMA, XRD 和显微硬度计、电化学工作站等对膜层热处理前后的表(断)面形貌、成分、结构、硬度和耐腐蚀等性能进行了研究。结果表明: 获得了致密无孔且与基体及层间相结合紧密的非晶态 Ni-P/Ni-W-P 膜; 热处理后, 镀层硬度提高, 而耐蚀性略有降低。

[关键词] 铝合金; Ni-P/Ni-W-P 膜; 化学镀; 热处理; 显微硬度

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0043-04

Research of the Electroless Ni-P/Ni-W-P Duplex Coatings on 7075 Aluminium Alloy

WANG Liang-hong, XIE Hong-xi, XIAO Gang-feng

(School of Mechanical & Automotive Engineering,

South China University of Technology, Guangdong 510640, China)

[Abstract] The electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings were deposited directly on 7075 aluminium alloy. The morphology of surface and cross-section, composition, structure, microhardness and corrosion properties of coating before and after heat treating were studied by SEM, EPMA, XRD, microhardness tester, electrochemical workstation. The result shows that amorphous Ni-P/Ni-W-P duplex coatings with good adhesion between interfaces and the substrate fully covered without pores are got. The hardness is improved and corrosion properties are a little decreased after heat treatment.

[Key words] aluminium alloy; Ni-P/Ni-W-P coatings; electroless plating; heat treatment; microhardness

铝合金因具有比重小、比强度高、价格低廉等优点而被广泛应用。铝在空气中能自发形成厚 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 的氧化膜, 但氧化膜因薄、多孔、硬度低且耐磨性差等缺点, 远远满足不了使用要求, 因而常在使用前进行表面处理。化学镀以其工艺简便、可大面积均镀等优点, 已广泛应用于实际生产中。具有特定功能的复合镀层和梯度镀层已受到关注^[1], 其中 Ni-P/Ni-W-P 双镀层是研究的一个热点。Ni-P 镀层较基体有更高的硬度和耐磨性, 若加入钨则有可能使其性能进一步提高^[2-3]。用 Ni-P 作为中间层, 使基体与 Ni-W-P 镀层在硬度上有一个过渡梯度^[4], 避免了基体与镀层之间由于硬度突变而引起结合力下降。此外, 非晶态的 Ni-P 镀层的耐蚀性比 Ni-W-P 镀层要好。因此, Ni-P/Ni-W-P 双镀层的耐蚀性以及其与基体的结合力均优于单一的 Ni-W-P 镀层^[5-6]。

铝属难镀基材, 其化学镀的关键是前处理。传统

工艺的前处理是除油后浸锌, 再电镀铜, 或者两次浸锌后化学镀镍, 这两种工艺较为复杂且效率低。也有改进后的工艺, 即除油后用铬酸浸渍和氢氟酸处理, 再进行化学镀镍, 此工艺过程相对简单, 但所用的 HF 具有强腐蚀性, 可能对基材过度腐蚀, 同时也易带来操作隐患^[7]。而胡永俊等^[8]先预植催化质点, 再进入镀液诱发沉积镍的方法, 效果较好。文中借鉴高岩等^[9]的“直接镀”前处理工艺, 并进行了工艺优化。

1 实验

1.1 化学镀

基材为 $\phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 7075 铝合金。双镀层施镀工艺流程为: 脱脂除油→水洗→盐酸溶液活化→水洗→硝酸溶液浸蚀→水洗→硫酸溶液活化→水洗→镀 Ni-P→水洗→镀 Ni-W-P→水洗→干燥。

[收稿日期] 2012-01-08; **[修回日期]** 2012-02-20

[作者简介] 王良洪(1985—), 男, 重庆人, 硕士生, 主攻材料表面处理技术。

[通信作者] 谢红希(1958—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为薄膜技术。

脱脂除油液组成及工艺为:25 g/L 碳酸钠,8 g/L 硅酸钠,30 g/L 磷酸钠,70 ℃处理 5~10 min。盐酸活化溶液由体积比 1:4 的盐酸与水组成,硝酸溶液由体积比 1:1 的硝酸与水组成,硫酸活化溶液中硫酸的

质量分数为 10%,均是在室温条件下处理 20 s。化学镀施镀温度为 80 ℃。同时,分别制备了单镀层 Ni-P 与 Ni-W-P 样品,以进行性能比较。化学镀液成分见表 1。

表 1 Ni-P/Ni-W-P 镀液主要成分

Tab.1 Main composition of Ni-P /Ni-W-P plating solution

镀液	硫酸镍 /(g·L ⁻¹)	次磷酸钠 /(g·L ⁻¹)	醋酸钠 /(g·L ⁻¹)	乳酸 /(mL·L ⁻¹)	钨酸钠 /(g·L ⁻¹)	柠檬酸钠 /(g·L ⁻¹)	添加剂	pH
Ni-P	22	27	7	18		8	少量	4.8~5.5
Ni-W-P	15	25			40	50	少量	8.5~9.5

1.2 试样性能测试

- 1) 用 FEI Quanta 200 扫描电镜(美国)观察镀层的表(断)面形貌。
- 2) 用 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪(德国)分析镀层的结构特征。
- 3) 用岛津 EPMA-1600 电子探针(日本)分析镀层成分。
- 4) 用 HX-1000TM/LCD 显微硬度计测试镀层的显微硬度。
- 5) 用 Biologic SP-150 电化学工作站(法国)分析镀层的耐蚀性。

形成非晶态^[2-3]。

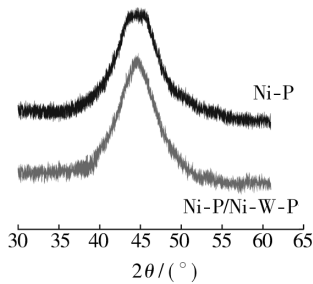


图 2 镀层表面的 X-射线衍射图
Fig.2 XRD patterns of coatings

2 结果与讨论

2.1 镀态镀层表面形貌及组织结构

从图 1a 可知,Ni-P 镀层已完全覆盖基体,但镀层不很致密,表面有少许空洞。从图 1b 可看出,双镀层没有明显的孔隙,镀层均匀致密,团簇界清晰。对比可知,Ni-P 与 Ni-W-P 表面形貌相似,均呈现出沿三维方向生长的胞状结构,为紧密堆积似突起的小圆丘。

2.2 镀态镀层断面形貌及成分

从图 3 的镀层断面可看出,双镀层浑然一体且厚薄均匀,这是因为镀层为交错叠层生长而成,这种层状特征是由镀层中 P 或 W 含量的周期性变化造成的。这对性能有益,因为在一个层上的孔隙会被另一个片层阻挡,能尽量减少未覆盖的孔隙,而 W 的存在使镀层孔隙变少,总的孔隙率得到降低,形成点蚀的几率就随之降低。因此,Ni-P/ Ni-W-P 双层镀层的结合性与耐蚀性较单层镀层大大提高。

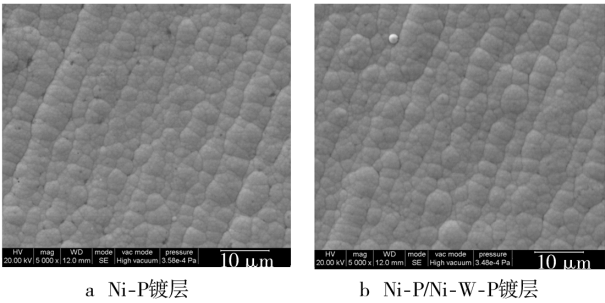


图 1 镀层的表面形貌
Fig.1 Surface morphologies of coatings

图 2 的 XRD 分析结果证实两者均为非晶态。如图 2 所示,两种镀层中镍的 X 射线衍射谱线均向两侧漫射开来,呈现出一个“馒头形”的散射峰,而且 Ni-P/ Ni-W-P 合金的散射峰比 Ni-P 合金更平缓,说明双层镀层的非晶态特征更为完全。这是因为外镀层(Ni-W-P)的磷和钨总体含量相对较高,从而使其更趋向于

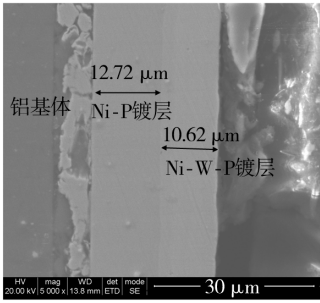


图 3 Ni-P/Ni-W-P 镀层断面
Fig.3 Cross-section morphology of Ni-P/Ni-W-P coatings

从图 4 可知,文中涉及的施镀工艺可获得 P 质量分数为 14.01%的 Ni-P 镀层,W 和 P 质量分数分别为 8.52%和 11.06%的 Ni-W-P 镀层。分别施镀 90 min 后,Ni-P 镀层厚度为 12.72 μm,Ni-W-P 镀层厚度为 10.62 μm,见图 3。Ni-P 的镀速大于 Ni-W-P,这可能是因为 W 的还原方式为共沉积,同时还还原剂的含量相

对钨酸钠和硫酸镍总量较少的缘故。

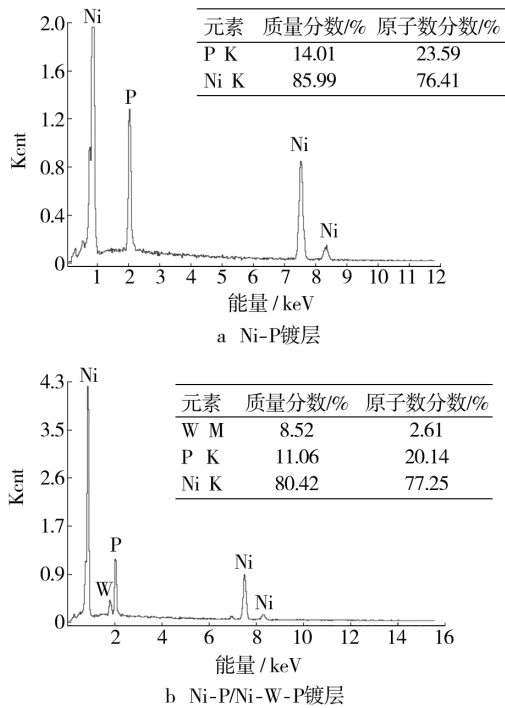


图 4 镀层表面的成分分析
Fig. 4 Compositions analysis of coatings

笔者曾对 400 °C 热处理前后的镀层断面做过线性扫描,未发现明显的成分变化,尤其是 W 几乎未进入 Ni-P 层。这应该是各元素,尤其是 W 具有较高的热稳定性,其迁移需要较高能量的缘故。

2.3 热处理后镀层表面形貌及结构特征

从图 5a 看出,Ni-P 镀层经过 400 °C 热处理后,表面出现较多的微孔,可能是施镀过程中溶解在镀层里的气体受热逸出后形成。从图 5b 可以看出,在 Ni-P/Ni-W-P 表层有白色的小颗粒生成。

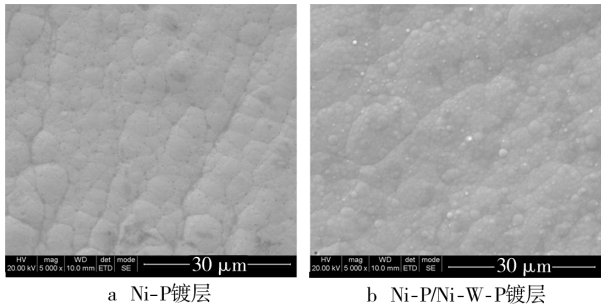


图 5 镀层热处理后的表面形貌
Fig. 5 Surface morphology of coatings after heat treatment

图 6 为 Ni-P/Ni-W-P 镀层的衍射图,其中出现了 Ni(111)和 Ni(200)尖锐的衍射峰,说明非晶态 Ni-W-P 合金已经开始晶化。在 Ni(111)周围还出现弱的衍射峰,为 Ni₃P 相,此衍射峰不明显的原因是 Ni₃P 含量少且晶粒微小,其自身强衍射峰密集地集中于 45°附近,恰好被 Ni(111)所覆盖,即 45°左右处明显的衍射

峰应该是 Ni(111)和 Ni₃P 衍射峰的叠加。而 Ni₃P 含量少是因为合金中高熔点 W 元素的存在,它增强了原子间的结合力,对 P 原子的扩散起钉扎作用,影响了 Ni₃P 的形成。

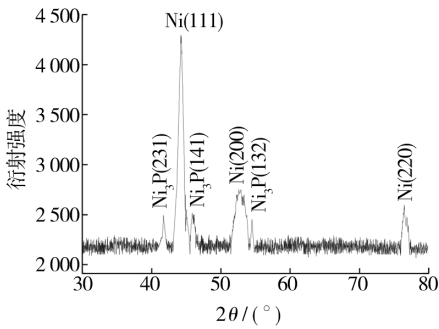


图 6 镀层热处理后的 X 射线衍射谱
Fig. 6 XRD patterns of coatings after heat treatment

2.4 镀层的显微硬度及结合力

测试表明,所用 7075 铝合金基材的显微硬度为 175HV,单层 Ni-P 和 Ni-W-P 的硬度分别为 530, 680HV。而 Ni-P/Ni-W-P 镀层的显微硬度为 620HV,明显高于 Ni-P 镀层,但比单层 Ni-W-P 略低。这是由于 W 的加入使得镀层的微观结构细化,增强了原子间结合力,使镀层塑性变形时位错运动的阻力大大增加,从而使 Ni-W-P 合金的硬度更高;而双层合金镀层的硬度主要由表层的 Ni-W-P 合金镀层决定,所以具有与 Ni-W-P 单镀层相近的显微硬度。在硬度测试过程的第一个阶段,当压头下压,最外层在外力作用下发生形变;第二阶段压头进一步加载,中间层开始发生形变,由于中间层的硬度低,抵抗形变的能力低于外层,所以双镀层的压痕较长,其形变程度大于 Ni-W-P,故其硬度低于 Ni-W-P 单镀层^[4]。

400 °C 热处理之后,双镀层硬度提高到 800HV。硬度上升的原因是非晶态 Ni-W-P 合金发生了一定程度的晶化,形成了稳定且弥散分布的 Ni₃P 相。又由于钨提高了镀层的热稳定性,在一定程度上限制了发生晶化的程度^[3],故硬度提升幅度不大。

根据 ASTM 的热淬试验标准判断镀层与基体结合力的强弱,即将试样加热至 250 °C 保温 1 h,之后立即淬入冷水中,根据镀层是否出现鼓泡或开裂来判断结合力好坏。测试结果表明,Ni-P/Ni-W-P 镀层样品未出现鼓泡或开裂现象,说明此镀层与基体间的结合力符合标准要求。

2.5 镀层的耐腐蚀性能

测试镀态和进行了热处理的两种双镀层在 25 °C, 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中的阳极极化曲线,见图 7。可以看出,两种镀层的极化曲线相似,均有一个明

显的钝化区。双层镀层在镀态时的 $E_{\text{corr}} = -0.670 \text{ V}$, $J_{\text{corr}} = 6.349 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 热处理后的 $E_{\text{corr}} = -0.770 \text{ V}$, $J_{\text{corr}} = 8.154 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。从钝化区所对应的维钝电流密度可知, 镀态下的维钝电流密度比热处理后的小。阳极溶解电流与腐蚀速率成正比关系, 因而镀态膜的腐蚀速率比热处理膜的要小, 可见镀态双层膜具有更好的耐蚀性。这是因为热处理导致部分晶相转变, 产生少许空隙, 同时析出的 Ni_3P 相会使得腐蚀电池形成, 在一定程度上加速了合金的腐蚀, 使镀层耐蚀性降低。

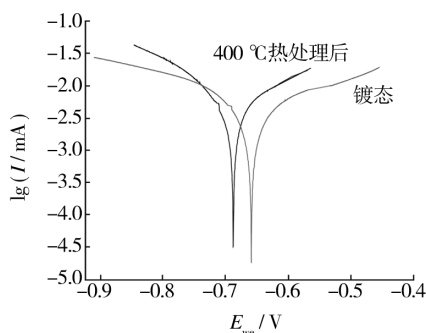


图 7 两种镀层的阳极极化曲线

Fig. 7 Anodic polarization curves of two coatings

3 结论

采用直接化学沉积, 在 7075 铝合金基体表面制备出 Ni-P/Ni-W-P 双镀层, 该镀层致密、无孔、有光泽, 膜基结合良好。对双镀层进行 400 °C 热处理后, 镀层未破裂, 显微硬度明显提高, 经 XRD 证实存在非晶态

向晶态的结构转变。该双镀层热处理前后都具有较好的耐蚀性能。

[参 考 文 献]

- [1] 陈步明, 郭忠诚. 化学镀研究现状与发展趋势[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 11—15, 25.
- [2] 郑志军, 高岩. 钨对化学镀 Ni-W-P 合金镀层结构及性能的影响[J]. 电镀与环保, 2005, 25(3): 19—22.
- [3] 宋锦福, 郭凯铭. 钨对 Ni-W-P 合金镀层的结构和性能的影响[J]. 福州大学学报(自然科学版), 1998, 26(6): 57—61.
- [4] 张旭明. Ni-P 梯度镀层及 Ni-P/SiC 梯度镀层研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008: 6—7, 27.
- [5] 何凤娇, 王晓强, 赵汝山, 等. Ni-Fe/Ni-P-W 双层合金镀层的制备及性能[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(10): 5—7.
- [6] CHEN Xiao-ming, LI Guang-yu, LIAN Jian-she. Deposition of Electroless Ni-P/Ni-W-P Duplex Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008(18): s323—s328.
- [7] 胡文彬, 刘磊, 作亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 58—67.
- [8] 胡永俊, 成晓玲, 张海燕, 等. 一种在铝及铝合金表面化学镀镍的方法: 中国, ZL200810029009. X[P]. 2008-12-10.
- [9] 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.

(上接第 25 页)

[参 考 文 献]

- [1] 李志忠. 激光表面强化[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992.
- [2] 陈国锋. 激光重熔处理对含 Al, Ti, TiO₂ 等离子喷涂热障涂层组织的影响[J]. 金属热处理, 1999(9): 10—12.
- [3] SANG O C, AKIRA O. Microstructures of ZrO₂-8% Y₂O₃ Coatings Prepared by a Plasma Laser Hybrid Spraying Technique [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 153: 304—312.
- [4] BATISTA C, PORTINHA A. Surface Laser-glazing of Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings [J]. Applied Surface Science, 2005, 247: 313—319.
- [5] 张永康. 激光加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] 刘开琪, 徐强, 张会军. 金属陶瓷的制备与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [7] 陈泉, 张仁元, 李风. MoB/CoCr 金属陶瓷涂层的制备、组织结构及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 28(6): 1516—1521.
- [8] 陈泉, 张仁元, 李风. 20G 钢表面喷涂 MoB/CoCr 金属陶瓷涂层的组织性能研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(1): 266—272.