

1060 铝化学镀镍直接置换锌前处理工艺

陈远军, 刘锦云, 王敏, 骆峰, 赵齐林

(西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

[摘 要] 探讨了在铝基体上化学镀镍-磷合金镀层的工艺中,采用酸性条件下直接置换锌进行前处理的可行性,并用正交实验法对该预处理工艺进行了优化。结果表明:当置换时间为 10 s, HF 用量为 10 mL/L, 置换温度为 25 ℃, OP 乳化剂用量为 20 mL/L 时,施镀后,可得到厚约 38 μm ,硬度约 503HV,且与基体结合良好的高磷镍-磷合金镀层。

[关键词] 铝基体; 镍-磷化学镀; 前处理; 直接置换锌

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0077-04

Pretreatment of Electroless Ni-P Coating on 1060 Aluminum Substrate by Replacing Zinc Directly

CHEN Yuan-jun, LIU Jin-yun, WANG Min, LUO Feng, ZHAO Qi-lin

(School of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

[Abstract] Discussed Ni-P alloy plating process on aluminium substrate of electroless, used acid zinc directly under the condition of displacement to the feasibility of pretreatment and optimized the pretreatment process using the orthogonal experiment method. The experiments show that the high phosphorous nickel-phosphorus alloy coating can be got when the replacement time is 10 s, the HF concentration is 10 mL/L, the replacement temperature is 25 ℃, OP emulsifier concentration is 20 mL/L. The thickness of the coating is about 38 μm , the hardness of the coating is about 503HV, the combines of the coating with the aluminum substrates is well.

[Key words] aluminum substrate; electroless plating Ni-P; pretreatment; direct replacement zinc

铝合金具有密度小、强度高的优点,在各行各业应用广泛,但铝的腐蚀电位较负,易被腐蚀,通过化学镀处理可以解决这一问题^[1]。关于铝合金的表面处理技术,目前已有化学镀镍、复合化学镀、阳极氧化、电子束、镀层退火处理等的研究报道^[2-5],生产实践广泛应用的是化学镀镍。镀镍层不但可以提高铝合金的硬度和耐蚀性,而且增加了装饰性、可焊性等功能^[6]。

铝合金化学镀镍的难点主要在预处理阶段^[7],预处理工艺主要有浸锌、预镀镍等。浸锌工艺按溶液性质,可分为酸性、碱性两种,实际生产中以碱性溶液为主,适用于大部分型号的铝材。广泛应用的“二次浸锌”工艺就属于碱性溶液浸锌,该工艺流程长,工序较多,耗时较长。早在 1942 年,人们就提出过含氟化物的酸性浸锌,对于某些合金,特别是铝硅合金,所获得的沉积层与锌酸盐浸锌的沉积层相比,结合力相当,甚至更高,这是由于酸性氟化物对铝氧化膜的溶解能力

比碱性锌酸盐强。在 1949 年,Heiman 报道了应用于铝电镀的酸性浸锌工艺,所用酸性溶液包含硫酸锌和氢氟酸。目前对酸性条件下浸锌的报道较为少见,为了探索高效的预处理工艺^[8-9],文中尝试采用酸性条件下直接置换锌,不采用碱性原料,不经过“两次浸锌”,旨在减少工序,降低成本。

1 实验

1.1 直接置换锌

1060 铝试片的尺寸为 20 mm×12 mm×1 mm。置换锌的工艺流程为:铝片→水清洗→丙酮超声清洗→水洗→酸洗→水洗→活化处理→水洗→直接置换锌→酸性化学镀镍→水洗(水洗均采用蒸馏水)。

酸洗溶液为 5% (体积分数) HF 蒸馏水稀释溶液。活化液按浓 HNO_3 , HF, 蒸馏水体积比 1 : 1 : 3 配制而

[收稿日期] 2013-04-25; **[修回日期]** 2013-05-31

[作者简介] 陈远军(1986—),男,重庆人,硕士生,主攻材料表面处理。

[通讯作者] 刘锦云(1963—),女,教授,主要研究方向为材料表面处理、高性能结构材料等。

成,处理后,得到银白色的富铝表面。酸性化学镀镍-磷合金的基础镀液组成及工艺条件为:硫酸镍 0.12 ~ 0.15 mol/L,亚磷酸钠 0.37 ~ 0.40 mol/L,乙酸钠 0.05 ~ 0.07 mol/L,柠檬酸钠 0.03 ~ 0.05 mol/L,乳酸 0.03 ~ 0.05 mol/L;pH 值 4.5 ~ 5.0(用氨水和乳酸调节),温度 85 ~ 88 ℃(水浴控温),施镀时间 2 h。

直接置换锌所用的置换溶液为含 HF 和 OP 乳化剂的硫酸锌溶液。将铝片浸入置换液后,表面迅速附着一层暗灰色的锌层,实验发现,这层锌的厚度、形貌特征、覆盖情况是影响镀层性能的关键因素。锌层太厚或太薄都会使镍磷镀层附着力不足,太厚会长出第二层,太薄则无法施渡;锌层形貌凹凸不平较明显时,镀层有可能产生“鼓泡”,也可能只能得到几微米厚的镀层,并且镀层“夹砂”;锌层覆盖不完整,会出现部分区域不能施渡、镀层与基体明显未附着等问题。调整置换时间、置换温度、HF 浓度、OP 乳化剂浓度可以避免这些不利因素,从而得到附着均匀、完整、厚度合适的锌层。

1.2 正交实验优化置换锌工艺

采用 $L_9(3^4)$ 正交实验表,以置换时间、置换温度、HF 浓度、OP 乳化剂浓度作为四个因素,研究它们对铝片化学镀镍层性能的影响规律,从而优化置换锌工艺。表 1 为实验的因素水平表,表 2 为正交实验方案,每个方案同时施镀 2 个试样。

表 1 因素水平表

Tab.1 Factors and levels of orthogonal test

水 平	因素			
	置换时间(A)	HF(B)	置换温度(C)	OP(D)
	/s	/(mL · L ⁻¹)	/℃	/(mL · L ⁻¹)
1	10	10	25	0
2	20	15	35	20
3	30	20	45	50

表 2 正交试验方案

Tab.2 Orthogonal test scheme

编号	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

肉眼观察镀层的外观质量。表面光亮,与基体结合良好的镀层,视为“良好”;有轻微脱皮、起皮现象的

镀层视为“一般”;脱皮严重,或是存在鼓泡的镀层,视为“较差”。用 OLYMPUS 金相显微镜观察镀层的截面形貌,并测定镀层的厚度,用 HVS-1000 型显微硬度计测量镀层硬度,分析测定值的极差,以确定最佳工艺。

1.3 镀层表征及结合力测试

1) 用 S-3400N 型扫描电镜观察镀层的微观形貌,用 EMAX 能谱仪分析镀层的成分。

2) 根据 QB/T 3821—1999《轻工产品金属镀层的结合强度测试方法》,采用弯曲法和锉刀法定性检测镀层的结合强度。弯曲法是将试样用钳子夹住,反复弯曲直至基体断裂,检查断裂处,看镀层是否有起皮或脱落。锉刀法是将镀件夹在台钳中,用锉刀按与镀层表面大约呈 45°方向,由基体金属向镀层方向锉镀层的棱边,看锉口附近的镀层是否有脱落。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

表 3 所示,方案 1,2,3,6,7 所得镀层的厚度均在 10 μm 以上,硬度相对比较高,外观良好;方案 4,5,8,9 所得镀层的厚度均不高于 10 μm,硬度低,外观存在褶皱、起皮、鼓泡或者表面有夹杂等缺陷。由于其他条件,特别是施镀条件一致,因此可以认为这些缺陷是由预处理锌层不同而引起的。观察方案 1,2,3,6,7 预处理的锌层,锌层均匀,覆盖完整,厚度合适。观察方案 4,5,8,9 预处理的锌层,有的附着不太均匀,中部比较厚(厚处呈深灰色),边部薄,部分边角还是银白色(无锌层覆盖);有的锌层附着比较完整,但整体较厚。

表 3 正交试验结果

Tab.3 Results of orthogonal test

方案 编号	镀层厚度 /μm	镀层硬度 /HV	镀层外 观质量
1	17.5	683	良好
2	25.0	675	良好
3	12.5	563	良好
4	10.0	200	良好
5	8.0	359	一般
6	17.5	730	良好
7	20.0	646	良好
8	8.0	318	一般
9	9.0	400	较差

用极差法对正交试验结果进行分析,分析结果见表 4。由表 4 可见,各因素对镀层厚度的影响由大到小依次为 $D \gg A > B > C$,对镀层硬度的影响由大到小依次为 $D > A > C > B$ 。对镀层厚度和硬度,D 因素都是最显著影响因素,并且 D 因素都是水平 2 对应的均值最大,

因此置换溶液中 OP 乳化剂的浓度以水平 2 (20 mL/L) 为最佳。对镀层厚度和硬度, A 因素都是次显著影响因素, 并且 A 因素都是水平 1 对应的均值最大, 故置换时间以水平 1 (10 s) 为最佳。对镀层厚度和硬度, B 因素和 C 因素都是影响显著性较弱的因素, 对两者的

最大均值都不同。B 因素对镀层硬度的影响最弱, 其较佳水平的选择以镀层厚度均值为依据, 故置换溶液中 HF 浓度以水平 1 (10 mL/L) 为较佳。C 因素对镀层厚度的影响最弱, 其较佳水平的选择以镀层硬度的均值为依据, 即置换温度以水平 1 (25 ℃) 为较佳。

表 4 实验结果极差分析表
Tab. 4 Range analysis of test result

项目	镀层厚度/ μm				显微硬度/HV			
	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
水平 1 均值	15.0	15.8	14.3	11.5	640	510	577	481
水平 2 均值	11.8	13.7	14.7	20.8	430	451	425	684
水平 3 均值	12.3	13.0	13.5	10.2	455	564	523	360
极差	3.2	2.8	1.2	10.6	210	113	152	324

综上所述, 用“直接置换锌”法作预处理的最佳工艺为 A1B1C1D2, 该工艺参数组合在 9 组正交实验方案中并未出现, 因此对此优化的预处理工艺进行验证。

2.2 优化工艺的验证

采用优化工艺进行预处理, 制备的镀层表面光亮, 测得厚度约为 38 μm , 硬度为 503HV。镀层在金相显微镜下的截面形貌见图 1, 可见镀层厚度均匀, 与基体结合良好。用弯曲法检验时, 反复弯曲后, 镀层未见起皮和脱落; 用锉刀法检验时, 挫完后, 锉口附近的镀层未见脱落。

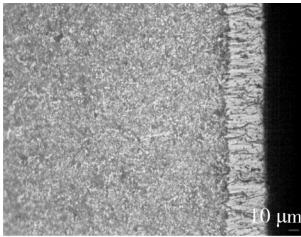


图 1 镀层的截面形貌

Fig. 1 The cross-section photo under the optimal conditions

2.3 镀层微观分析

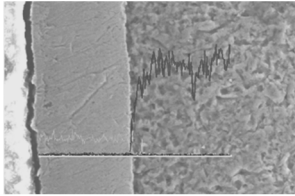
如图 2 所示, Ni 及 P 元素集中分布在距镀层表面 0 ~ 40 μm 的区域内, 这证实了镀层厚度在 38 μm 左右, 且 Ni 和 P 元素沿着镀层深度方向分布较均匀。

由图 3 及表 5 可知, 镀层为高磷镀层 (P 质量分数大于 9%)。由于含磷高, 镀层在酸性环境中, 作为活性元素的磷具有阳极去极化作用, 促使外层镍溶解, 进而形成磷钝化膜, 故该镀层在酸性环境中的耐蚀性较强。化学镀高磷镀层主要用于计算机零件、海洋船只零件、航空航天领域等, 综合性能优于电镀层^[10]。

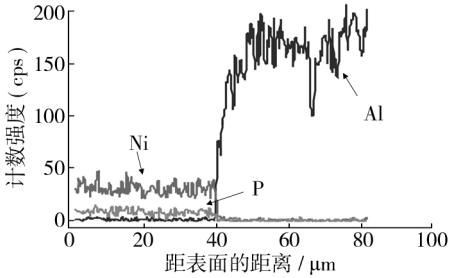
表 5 镀层元素定量分析结果

Tab. 5 Coating elements quantitative analysis results

元素	质量分数/%	原子数分数/%
P K	9.60	16.75
Ni K	90.40	83.25

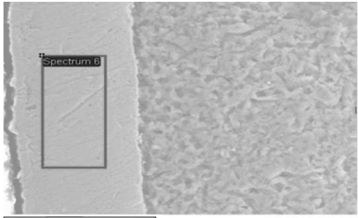


60 μm
a 镀层微观形貌及线扫描位置

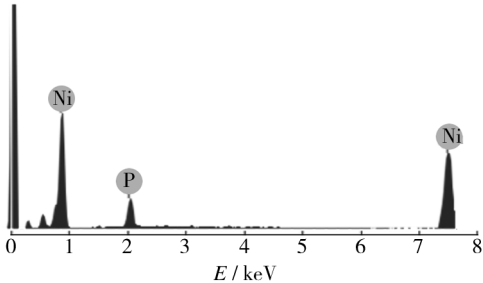


b 元素分布曲线

图 2 镀层的微观形貌及能谱线扫描分析
Fig. 2 SEM image of composite plating and spectral line scanning analysis



60 μm
a 分析区域



b 能谱

图 3 能谱定量分析区域及谱图
Fig. 3 EDS analysis region and spectrum

3 结论

1) 采用直接置换锌法进行预处理,可以在铝基体上得到结合力良好的镍-磷合金镀层。

2) 优化的预处理工艺为:置换时间 10 s, HF 用量 10 mL/L, 置换温度 25 ℃, OP 乳化剂用量 20 mL/L。采用该工艺进行预处理,得到的镀层厚度达 38 μm, 硬度为 503HV, 表面光洁, 与基体结合强度良好, 磷的质量分数达 9.6%, 属高磷合金镀层。

[参 考 文 献]

- [1] 黄昌明, 陈天军, 李忠宝. 铝上化学镀镍层耐蚀性研究[J]. 电子工艺技术, 2003, 24(6): 254—259.
- [2] 刘宏, 卞建胜, 李莎. 化学镀镍磷基合金镀层耐磨性的研

究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 91—94.

- [3] 王良洪, 谢红希. 7075 铝合金化学镀 Ni-P/Ni-W-P 双层镀层研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 43—46.
- [4] 李刚, 赵云龙, 唐明忠. LY12 铝合金电子束表面改性层组织结构及腐蚀性能[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 48—50.
- [5] 李志祯, 卫英慧, 侯利峰. 高 Ni-P 镀层的 AFM 表征及耐蚀性[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 52—55.
- [6] 唐娟, 程凯, 张韧, 等. 化学镀镍-磷的研究与应用[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(8): 24—27.
- [7] 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.
- [8] 李宁, 黎德育, 袁国伟, 等. 铝上一次浸锌工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(3): 17—20.
- [9] 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.
- [10] 翁星星. 化学镀高磷 Ni-P 合金及高/低磷双层 Ni-P 合金工艺研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.

(上接第 65 页)

- [2] 高玉华, 吴运娟, 刘振法, 等. 聚天冬氨酸衍生物在水处理行业中的研究进展[J]. 河北工业科技, 2008, 25(3): 181—185.
- [3] 李凤亭, 张冰如, 李璐, 等. 聚天冬氨酸的合成及应用研究进展[J]. 工业水处理, 2007(7): 5—7.
- [4] TANG J S, DAVIS R V. Use of Biodegradable Polymers in Preventing Scale Build-up: US, 577-6875[P]. 1998-07-07.
- [5] TANG J S, FU S L, EMMONS D H. Biodegradable Modified Polyaspartic Polymers for Corrosion and Scale Control: US, 6022401[P]. 2000-02-08.
- [6] WON C Y, CHU C C, LEE J D. Novel Biodegradable Copolymers containing Pendant Amine Functional Groups Based on

Aspartic Acid and Poly (Ethylene Glycol) [J]. Polymer, 1998, 39(25): 6677—6681.

- [7] 赵彦生, 闫丰文, 宋鸿梅, 等. 水体系中合成羟化聚天冬氨酸及其阻垢性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(11): 44—46.
- [8] 利军, 郭宁, 牟庆平, 等. 聚天冬氨酸衍生物的合成及性能研究[J]. 石油化工, 2003(9): 792—795.
- [9] 王吉龙, 王亭, 酆和生, 等. 含膦酰基聚天冬氨酸的阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(9): 22—24.
- [10] 梁志群, 李景宁, 智霞. 改性聚天冬氨酸的合成及阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(8): 38—40.

(上接第 69 页)

- [12] BECCARTA A M, CHTARUTTINI L. The Inhibitive Action of Methacryloxypropylmethoxysilane on Aluminium Corrosion in NaCl Solutions [J]. Corrosion Science, 1999, 41(5): 885—899.
- [13] ZUCCHI F, GRASSI V, FRIGNANI A, et al. Influence of a Silane Treatment on the Corrosion Resistance of a WE43 Magnesium Alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12/13): 4136—4143.
- [14] MONTEMOR M F, PTINTO R, FERREIRA M G S. Chemical Composition and Corrosion Protection of Silane Films Modi-

fied with CeO₂ Nanoparticles [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(22): 5179—5189.

- [15] KONG G, LU J T, ZHANG S H, et al. A Comparative Study of Molybdate/Silane Composite Films on Galvanized Steel with Different Treatment Processes [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 545—550.
- [16] GHAREBA S, OMANOVIC S. Interaction of 12-aminododecanoic Acid with a Carbon Steel Surface: Towards the Development of "Green" Corrosion Inhibitors [J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 2104—2113.