铝合金表面碱性化学镀镍工艺研究

朱力,丁毅,文江平
(南京工业大学材料学院,江苏 南京 210009)

[摘 要] 为了改善铝合金表面的可钎焊性能,采用碱性化学镀镍工艺在6063铝合金表面进行化学镀镍。通过正交试验方法对碱性化学镀镍工艺进行了优化,并获得了具有良好钎焊性能的化学镀镍层。采用扫描电镜和能谱分析等手段,分析了化学镀镍层的成分和组织形貌。研究结果表明,有利于明显提高化学镀镍层钎焊性能的最佳配方和工艺为:5g/L 硼酸、30g/L 硫酸镍、30g/L 次亚磷酸钠,温度50℃。

[关键词] 6063铝合金;化学镀镍;钎焊性
[中图分类号]TQ153.1 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2008)02-0059-02

Study on Alkaline Electroless Nickel Plating Technology for Aluminum Alloys

ZHU Li, DING Yi, WEN Jiang-ping
(Material College of Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

[**Abstract**] Using electroless plating process, the coating was prepared on the surface of aluminum alloy 6063 to improve braze welding performance. The orthogonal experiment was designed to optimize electroless nickel plating process. The brazing property of coating surface was excellent. SEM and EDS methods were applied to investigate the composition, microstructure and surface morphology of the electroless plating nickel coating. The results show that the optimized process which is in favor of improving the brazing property of the electroless plating nickel coating obviously is as follows: boric acid concentration of 5 g/L, nickel sulfate concentration of 30 g/L, sodium hypophosphite concentration of 30 g/L, temperature of 50℃.

[**Key words**] Al alloy 6063; Electroless nickel plating; Brazing property

0 引 言

在铝合金表面化学镀镍是提高铝合金综合性能的一种有效方法,不但可以有效提高铝合金表面的硬度、耐磨和耐蚀性,还可以改善铝合金表面的某些工艺性能,如钎焊性、可抛光性等[1]。目前,铝合金已在很多领域取得了广泛的应用,但是由于铝合金表面难于直接进行钎焊(如锡焊等),使得铝合金在某些领域(如电子电器等)的应用受到了很大的限制,如何提高铝合金表面的可钎焊性就成为当今铝合金表面处理技术研究的一个热点。本文采用碱性化学镀镍工艺进行了提高铝合金表面可钎焊性能的研究。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

施镀基体材料为6063铝合金试片,其化学成分为:0.2%~0.6%Si、0.45%~0.9%Mg、0.35%Fe、0.1%Cu,余量为Al。所采用的主要药剂为:氢氧化钠、硝酸、氧化锌、酒石酸钾钠、三氯化铁、硫酸镍、次亚磷酸钠、焦磷酸钠、柠檬酸三钠、氯化铵、硼酸、三乙醇胺等,均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程

本文采用的工艺流程为:试样脱脂→热水洗→一次浸锌→水洗→退锌→水洗→二次浸锌→水洗→碱性化学镀镍→水洗→烘干。在前处理工序中,浸锌工艺较为重要,浸锌工艺采用碱性浸锌以达到去除铝合金表面致密氧化膜的目的,并在铝合金表面形成锌的置换层,阻止铝合金表面发生进一步氧化。由于第1次浸锌的锌层通常不能完全覆盖铝合金表面,因而会影响随后的化学镀镍层的结合力,镀层往往会产生局部剥离现象,因此采用硝酸去锌(第1次浸锌层),露出富铝表面,再进行第2次浸锌,从而获得更均匀、更薄、更致密的浸锌层(此时锌层为青灰色)。一次浸锌时试片浸入浸锌液中1.5min,二次浸锌时试片浸入浸锌液中0.5min。两次浸锌液配方相同,均为:500g/L NaOH、100g/L ZnO、10g/L $KNaC_4H_4O_6$、1g/L $FeCl_3$。该浸锌液不能在超过40℃以上的温度下使用,因此二次浸锌工艺在室温下进行即可。

1.2.2 正交试验设计及评价依据

本文采用正交试验方法对硼酸(A)、硫酸镍(B)、次亚磷酸钠(C)、温度(D)等4个主要因素进行4因素×3水平正交试

[收稿日期]2007-11-16
[作者简介]朱力(1982-),男,江苏南京人,硕士,主要从事材料表面工程研究工作。

验，即 $L_9(3^4)$，各因素和水平设计见表 1。正交试验主要评价依据为表面可钎焊性，是根据商用焊锡（MSD-B 型）在镀层表面的铺展性（润湿性）来进行具体评价，分为好（1）、中（2）、差（3）三个等级，同时给出镀速数据以供参考。正交试验过程中，施镀时间统一为 4min。

表 1　正交试验因素水平表

Table 1 Factors and values for orthogonal experimental design

水平	因素			
	A/(g·L^{-1})	B/(g·L^{-1})	C/(g·L^{-1})	D/℃
1	5	20	20	30
2	10	25	25	40
3	15	30	30	50

1.2.3　镀层质量分析方法

根据 MSD-B 型商用焊锡在镀层表面的铺展性（润湿性）评价镀层的可钎焊性。采用热震试验对镀层结合强度进行测试，镀层试样在电阻炉内加热至 250℃，保温 1h，随即投入冷水中骤冷，反复 3 次，镀层无起皮、脱落为合格。采用扫描电镜（JEOL JSM-5610LV 型）对镀层表面形貌进行观察并评价镀层表面质量，采用 Thermo NORAN-vantage 型能谱仪进行镀层成分分析。

2　试验结果与分析

2.1　正交试验结果与分析

6063 铝合金碱性化学镀镍正交试验的极差分析见表 2，根据钎焊性能的好坏，4 因素的影响从大到小依次为次亚磷酸钠 > 温度、硼酸 > 硫酸镍，从尽量提高镀速这一工艺性能角度考虑，确定最终工艺配方为 A1B3C3D3，因此本试验确定最佳工艺为：5g/L 硼酸、30g/L 硫酸镍、30g/L 次亚磷酸钠、10g/L 焦磷酸钠、30g/L 柠檬酸三钠、30g/L 氯化铵、12mL/L 三乙醇胺，用氨水调节溶液 pH 值至 9 ~ 10，温度为 50℃。

表 2　碱性施镀正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental result of alkaline electroless plating

编号	因素				镀速/(μm·h^{-1})	钎焊性能
	硼酸(A)	硫酸镍(B)	次亚磷酸钠(C)	温度(D)		
1	1	1	1	1	1.7	差(3)
2	1	2	2	2	6.0	差(3)
3	1	3	3	3	10.4	好(1)
4	2	1	2	3	12.1	中(2)
5	2	2	3	1	2.6	好(1)
6	2	3	1	2	5.2	中(2)
7	3	1	3	2	6.9	好(1)
8	3	2	1	3	2.6	中(2)
9	3	3	2	1	1.7	差(3)
$k_1 = K_1/3$	2.333	2	2.333	2.333		
$k_2 = K_2/3$	1.667	2	2.667	2		
$k_3 = K_3/3$	2	2	1	1.667		
R	0.666	0	1.667	0.666		

2.2　镀层质量分析

采用优化后的工艺配方对 6063 铝合金进行碱性化学镀镍 4min，即可获得 1.0 ~ 2.0μm 厚度的镀层，镀层表面为均匀一致的白亮色，表面各部位镀层厚度基本一致。采用 MSD-B 型商用焊锡在镀层表面进行钎焊试验，焊锡铺展完全，焊合牢固，钎焊性能优良。碱性镀镍层表面扫描电镜照片见图 1，碱性镀镍后的铝合金表面获得了一层比较均匀的 Ni-P 合金层，合金层的胞状组织大小均匀，这说明镀层微区沉积速度基本均匀。由图 1 看出胞状物直径约 2μm，部分胞状物顶端存在细小孔隙，在钎焊过程中可以通过熔化焊锡的渗入提高钎焊层的结合强度，从而改善镀镍后铝合金的钎焊性能。

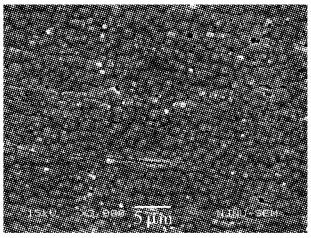


图 1　镀层 SEM 照片

Figure 1 SEM morphology of coating

碱性镀镍层的 EDS 成分分析如图 2 所示，可知碱性化学镀镍所得 Ni-P 合金层中 P 的含量为 4.19%（质量分数），属于低磷镀层类型[2]。与酸性化学镀的高磷镀层相比，碱性化学镀镍所获得的低磷镀层更易于进行钎焊，这是由于高磷镀层表面容易形成钝化膜，随着镀层中磷含量的增加，镀层表面形成钝化膜的速率加快，而镀层表面形成的这层结构均匀致密的钝化膜降低了钎焊时钎料的润湿性，因此低磷化学镀镍层的钎焊性能优于高磷镀层[3]。图 2 中同时出现的铝元素特征谱线表明镀层并没有致密覆盖基体表面，这与镀层表面存在大量孔隙有关。镀层表面的孔隙虽然对提高钎焊性能有利，但是可能会对镀层的耐腐蚀性能产生不利的影响。经热震法试验后，除第 9 组试样表面镀层有轻微起皮外，其余各组试样均未发生镀层起皮脱落，表明该碱性化学镀镍层与铝合金基体结合良好。

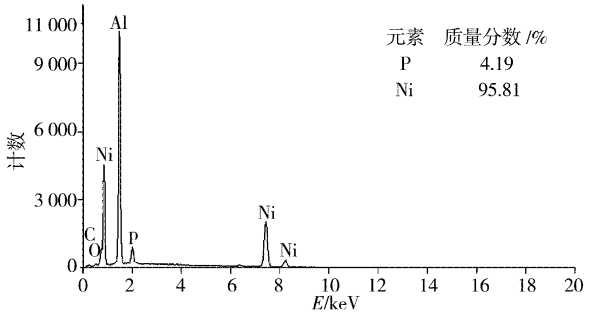


图 2　镀层 EDS 成分分析

Figue 2 EDS composition analysis of coating

3　结　论

采用本文碱性化学镀镍工艺可以在 6063 铝合金表面获得钎焊性能优良的低磷 Ni-P 合金镀层，镀层厚度约 1.0 ~ 2.0μm，并与铝合金基体结合良好。该工艺时间短、镀层薄、外观白亮美观，具有较高的工业应用价值。

（下转第 87 页）

准确、最科学的方法之一。

[参 考 文 献]

[1] Sun Y, Bell T, Zheng S. Finite element analysis of the critical ratio of coating thickness to indentation depth for coating property measurements by nanoindentation [J]. Thin Solid Films, 1995,258:198-204

[2] Jonsson B, Hogmark S. Hardness measurements of thin films [J]. Thin Solid Films, 1984, 114: 257-269

[3] Weissmantel C, Schürer C. Mechanical properties of hard carbon films [J]. Thin Solid films, 1979, 61:L5-L7

[4] Burnett P J, Rickerby D S. The mechanical properties of wear-resistant coatings[J]. Thin Solid Films,1987, 148:41-65

[5] Musil J, Kunc F, Zeman H, et al. Relationships between hardness, young's modulus and elastic recover in hard nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology,2002,154:304-313

(上接第 60 页)

[参 考 文 献]

[1] 罗守福,胡文彬. 铝合金化学镀镍镀层的性质和工业应用[J]. 材料保护,1996,29(9):9-11

[2] 胡文彬,刘磊,仵亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 134

[3] 闫洪,窦明民,陈越,等. 化学镀镍基合金的性能优势和应用[J]. 中国表面工程,2001,14(4):11-14

(上接第 63 页)

[5] Froes F H, Eliezer D, Aghion E J. The science, technology and application of magnesium[J]. Mine Metals and Mater Soc,1998,5(9):30-34

[6] 宋光龄. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京:化学工业出版社,2006. 383-386

[7] 李青. 镁的表面处理[J]. 腐蚀与防护,1995,16(3):130-135

[8] 张永君,严伟川,曹楚南,等. 镁及镁合金阳极氧化工艺综述[J]. 材料保护,2001,34(9):25-29

[9] 郭洪飞,安茂忠. 镁及镁合金阳极氧化技术[J]. 轻金属加工,2003,31(12):1-5

[10] 李瑛,余刚,刘跃龙,等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术,2003,32(2):1-5

[11] Zhang Y J, Yan C W, Wang F H, et al. Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology,2002,161(1):37-44

[12] 张永君. 镁及镁合金环保型阳极氧化表面改性技术研究[D]. 北京:中国科学研究院金属研究所,2003. 45-84

[13] Ding Y R, Guo X W, Ding W J, et al. Effects of organic solution on performance and microstructure of oxide film of magnesium alloy[J]. Surface Technology,2005,34(1):14-16

[14] Zhang yongjun, Yan Chuanwei, Lou hanyi, et al. Progress on anodizing technology for magnesium and its alloy [J]. Corros. Sci. Prot. Technol. ,2001,13(4):215-216

[15] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) [J]. Cryst. Res. Technol. ,1984,19(7):973-979

(上接第 82 页)

知相关售后服务部门做好相关准备。

至此,事故调查完毕:"元凶"——盐分(偶然因素),"帮凶"——"高湿、高温"气候,二者缺一不可。当然,深层的原因还是工艺管理不严格:如烘干不规范,裸手触车,工作服肮脏、不按时清洗、更换等。看似很小的问题,却造成了重大质量事故。

3.3 验证——水泡重现试验

为验证上述分析的正确性,涂装组与相关涂料供应商制定了"水泡重现试验方案",方案如下:

1) 随机抽取两台样车(有裸手、工作服接触车体的车辆,面漆后 1 ~ 2 天内没有"水泡"出现)。

2) 淋雨试验:露天淋雨台,白天淋 1h,曝晒 1h,午休时曝晒,夜晚淋雨停止,样车露天停放。

3) 试验时间:1 周。

试验过程及结果:2 台车在淋雨的第 2 天均出现"水泡",出现部位符合原来的统计部位。且在连续观察过程中发现,气泡在夜晚或气温较低时会自行消失,而在第 2 天曝晒数小时后(接近中午时分)则自动重现,反复的消失、鼓起。

3.4 解决措施

针对种种情况分析,采取了以下措施进行防治:

首先,对油漆工的工装如工作服、手套等进行检查,要求严格按工艺要求进行清洗、更换,工作时必须保持工作服、手套等的干净、整洁。

第二,在工作中严禁裸手、工作服接触车体,防止漆膜表面污染。

第三,调整涂装工艺:在喷涂完中涂、烘干、腻子找补后,取消"湿打磨",而采用干打磨(带吸尘器),避免灰尘污染车间,还可以提高生产节拍、减少工作量,降低能耗等。

第四,干打磨后的清洁、擦拭用脱脂棉纱必须保持清洁,清洗时必须用干净自来水,清洗后拧干、晾置,保持微潮即可。

第五,敦促涂料供应商进一步改善涂料涂膜的耐水性、耐潮湿性。

4 结 语

漆膜起"水泡"原因多种多样,需具体问题具体分析,但最根本的问题还在于加强工艺的管理,严格按照工艺规定执行,否则,一个小的疏漏,都可能会造成重大质量事故。平时注意积累相关经验,遇到问题时才能迅速找对解决问题的方向,然后细加分析,才能找出其原因。希望本文能举一反三,有助于大家解决实际生产中出现的漆膜问题。

[参 考 文 献]

[1] 王锡春. 汽车涂装工艺技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 166-167