

工艺研究

## 镁及其合金表面化学镀银工艺的研究

赵惠, 崔建忠

(东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

**[摘要]** 研究了镁合金表面化学镀银的工艺:利用涂膜及化学镀的方法对镁合金进行处理,即先在镁及其合金表面涂覆有机涂膜,然后再进行化学镀。工艺利用有机涂膜充当基体镁合金与镀层之间的中间层,使基体与镀层之间不直接接触,当化学镀进行时,镀层直接在中间层表面形成。虽然镁的化学活性高,但中间层的存在使化学镀银可以在镁及其合金表面实现。以AZ31镁合金轧板为基体,采用该工艺在其表面得到了理想的银镀层。通过SEM和XRD分析了银镀层的生长过程。十字切割法测量结果表明,涂膜与基体之间的结合力能满足使用要求。用极化曲线法研究了化学镀后试样在NaCl溶液中的腐蚀行为,结果表明:化学镀后试样的自腐蚀电位明显正移,腐蚀电流远远小于基体,具有良好的耐蚀性。

**[关键词]** 有机涂膜;中间层;化学镀;银镀层

**[中图分类号]** TQ153.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)04-0045-04

## Study on Electroless Silver Plating on Magnesium and Its Alloys

ZHAO Hui, CUI JIAN-zhong

(The Key lab. of Ministry of Education of Materials Electromagnetic Processing,  
Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**[Abstract]** Electroless silver plating on AZ31 Mg alloys via electroless plating and organic coatings (organosilicon heat-resisting varnish) was studied. The organic coating was made after simple immersion of the samples in organosilicon heat-resisting varnish. In this method the organic coating acted as the interlayer between the substrate and the silver film. When the reaction started, silver would deposit virtually onto the interlayer. Metallized films-ray diffraction and SEM analysis were used to investigate the morphology of the interlayer and silver film growing process. The silver coatings have a rather perfect crystal structure. Also, the potentiodynamic polarization curves for corrosion studies of the coated magnesium alloys were performed in a corrosive environment of 3.5% wt NaCl at neutral pH (7). The results reveal: comparing with the substrate, the corrosion resistance of coated AZ31 magnesium alloys increases greatly. The method proposed in this work is environmentally friendly: non-toxic chemicals are used. In addition, it provides a new concept for the corrosion inhibition of magnesium alloys.

**[Key words]** Organic coatings; Interlayer; Electroless plating; Silver plating film

## 0 引言

镁是金属结构材料中最轻的一种,密度为 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 。纯镁的力学性能很差,但是镁合金因体积小、比强度高、加工性能好、电磁屏蔽性好、具有良好的减震及导电、导热性能而备受关注。镁合金从早期被用于航天航空工业到目前在汽车材料、光学仪器、电子电信、军工工业等方面的应用,有很大发展。从镁合金的这些特点可以预见它将会有很好的应用前景,因而受到材料科学界的高度重视。但是镁的化学稳定性低,电极电

位很负( $-2.34\text{V}$ ),其标准电极电位比铁、铝、锌、铜等金属的电极电位都负,极易被氧化。氧化后所形成的表面氧化膜一般都稀疏多孔,易发生点蚀,而难以保护基体,所以镁及其合金的抗蚀性很差。其电化学腐蚀过程主要以析氢为主,以点蚀或全面腐蚀的形式迅速溶解直至粉化。镁及镁合金的抗蚀能力很低,使其应用范围受到了很大的限制。因此,在实际应用中对镁合金进行适当的表面处理以增强其抗蚀能力,已成为必不可少的一环<sup>[1-10]</sup>。

化学镀是近年来应用广泛的一种表面处理方法。它是在无外加电流时,在待镀金属表面和沉积层自身的催化作用下进行的金属沉积过程。化学镀以其成本低、操作简单、镀层均匀致密、仿形性好等优点一直受到人们的青睐<sup>[11-14]</sup>。银为贵金属,标准电位为 $0.799\text{V}$ ,具有良好的装饰性、抗菌性、导电性、可焊性、反光性、耐蚀性和光亮银白色外观。在航空航天、光学仪表、

**[收稿日期]** 2007-03-14

**[作者简介]** 赵惠(1979-),女,辽宁本溪人,在读博士,主要从事表面技术的研究。

无线电通讯器材、激光、探照灯、餐具和工艺品等方面经常采用镀银处理<sup>[15]</sup>。然而由于镁金属的不稳定性,在镁及镁合金的表面获取化学镀银层具有很大的难度。本文针对这一问题,提出了镁合金表面化学镀的新工艺。该工艺利用涂膜和化学镀结合的方法对镁合金表面进行保护。涂膜在该工艺中充当中间层的作用,将基体材料与镀层分离开来。利用该工艺对 AZ31 镁合金轧板进行化学镀银处理,在镁合金表面获得了致密的银镀层。

## 1 试验方法

### 1.1 试验材料

试验所用镁合金为 AZ31 镁合金轧板,由银口银河镁合金有限公司提供。试样尺寸为 40mm×60mm。有机涂膜为江苏长江油漆有限公司生产的 8604 有机硅耐热漆,这种漆膜具有良好的耐水、耐盐雾和耐热性。

### 1.2 工艺流程

试验工艺流程为:试样→打磨→化学除油→水洗→酸洗→水洗→干燥→涂膜→干燥→粗化→水洗→敏化→水洗(去离子水)→化学镀银→水洗→干燥。

1) 除油 除油的工艺条件为:3~10g/L 水玻璃、2~6g/L 碳酸钠、0.5~2g/L 氢氧化钠、0.1~1g/L 铬酸钾。

2) 酸洗 经过反复试验,确定了以 5% 的硝酸在室温下酸洗,时间为 3~5min。

3) 涂膜 首先将试样浸入有机硅耐热漆中,取出试样后,置于室温条件下至试样表面基本达到表干。将试样放入烘箱内,让温度缓慢升高到 150℃,保温 1~3h,使试样表面的涂膜最终达到实干。重复 1 次上述步骤。

4) 粗化 400~600g/L 氢氧化钠,使用温度为 50℃,时间为 30min。

5) 敏化 敏化液:5~10g/L 氯化亚锡、1~16mL/L 盐酸,余量为去离子水。

6) 化学镀银 镀液由银盐溶液和还原剂两部分组成。银盐溶液:58g/L 硝酸银、42g/L 氢氧化钠,氨水适量(直到溶液变澄清为止),余量为去离子水。还原剂:45g/L 葡萄糖,100mL/L 乙醇,3g/L 酒石酸,余量为去离子水。按银盐液与还原剂体积比为 1:(1~2) 混合两种溶液,使用温度为常温,时间不超过 30min。试验时,先将试样放入盛有还原剂的烧杯中,然后将银盐溶液缓慢倒入杯中,同时微微搅拌液体,这样可以减轻银镜现象,减少镀液中银盐的浪费<sup>[16]</sup>。

### 1.3 试验检测

以漆膜评定标准 GB/T9286-1998(等效于 ISO 2409:1992)为参考,用十字切割法观测涂膜与基体的结合情况<sup>[17]</sup>。涂膜和化学镀层的微观形貌用 SS-550 扫描电镜(SEM)观察。用 X 射线衍射仪(X'Pert Pro MPD)分析镀层的相成分。利用 Autolab PGSTAT 302 电化学测试系统对试样进行极化测试,介质为中性 3.5% NaCl 溶液,测试温度为室温。电解池采用标准三电极体系,以被测样品为工作电极(为了计算方便,控制工作表面积为 1cm<sup>2</sup>,非工作面用硅胶密封),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),

辅助电极为铂片。对基体和化学镀处理的样品,动电位扫描从相对开路电位 -1800~250mV,扫描速度 1mV/s。

## 2 结果与讨论

涂膜试样的微观形貌见图 1。从涂膜的截面形貌图 1a 可以看出,膜厚约 40μm,无空隙、孔洞和裂纹等缺陷。膜与基体的界面间无分离、剥落的现象。用十字切割法考察涂膜与基体的结合情况。根据 GB/T9286-1998(等效采用 ISO2409:1992)中的规定,按照漆膜试验面剥落情况,漆膜的附着力可以从“0”到“5”分为 6 个等级,其中,对于一般性的用途而言,前 3 级是令人满意的。而此次试验结果显示涂膜对基体的附着力达到了 2 级,满足使用要求,这说明涂膜与基体结合良好。涂膜表面粗化前后的微观形貌如图 1b 所示。从图 1b 中的 I 部分可以看出,粗化前的表面是平整、光滑和憎水的,这对后续的敏化和化学镀过程十分不利,必须进行粗化处理。化学粗化的实质是使表面形成无数凹槽、微孔,造成表面微观粗糙,从而增大表面积,确保化学镀所需要的“锁扣效应”,提高镀层与基体的结合强度。同时,粗化提高了涂膜对敏化液、活化液的浸润性,使涂膜表面由憎水变为亲水,有利于活化时形成尽量多的、分布均匀的催化活性中心。由图 1b 中的 II 部分可以看出,与粗化前相比,涂膜表面凹凸不平,微观粗糙度明显增大。

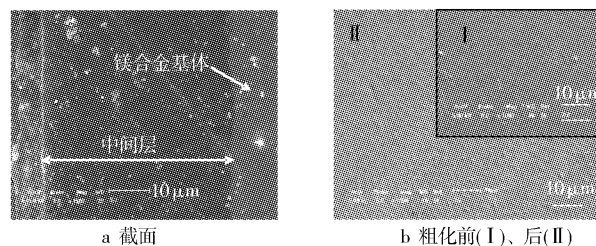


图 1 涂膜后试样截面和粗化前后表面的微观形貌

Figure 1 SEM photograph showing the cross sections after plating and before and after etching of the interlayer on the substrates

涂膜属于聚合物,表面不具有催化活性,在化学镀过程中,无法使金属颗粒沉积在其表面,因而,粗化后的试样必须进行敏化处理。敏化处理是使试样表面吸附一层易于氧化的亚锡离子,以保证下一步化学镀时试样表面发生如下的还原反应:



反应生成的 Ag 粒子替代了氯化亚锡沉积在涂膜表面。这些 Ag 粒子在化学镀银过程中充当催化活性中心,保证化学镀在试样表面顺利进行。化学镀过程中,在一定的 pH 值条件下,银离子被还原,形成金属银。反应方程式见式(2)。

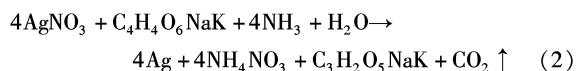


图 2a~图 2c 是经过 6、15、24min 化学镀后试样表面的 SEM 微观形貌,图 2d 是相应于图 2a 的 EDX 能谱。图 2d 的结果表明试样表面已经沉积了银。此时从表面上看,如图 2a 所示,银覆盖了整个试样表面,镀层表面平整。但是如果不经喷金处理,扫描电镜下试样的表面形貌是模糊的,说明试样表面此时是不导电的。这是因为初始沉积时,银粒子尺寸还很小,颗粒与颗粒之间没有相互连接,因而涂膜表面还未形成连续的镀层<sup>[18]</sup>。

随着施镀时间的延长,银粒子聚集长大,直到彼此之间能够相互连接,在试样表面形成连续的镀层。化学镀 15min 后,如图 2b 所示,试样表面未经喷金处理,扫描电镜下的微观形貌仍然清晰,这说明表面已经形成了连续的镀层。从图 2b 中可以看出镀层均匀、致密,无空隙、孔洞和裂纹等缺陷,随着银的沉积,镀层增厚,甚至出现了银簇团。化学镀 24min 后,如图 2c 所示,银簇团的数量明显增多。继续延长施镀时间,溶液中银离子的浓度逐渐降低,当达到临界时反应停止。

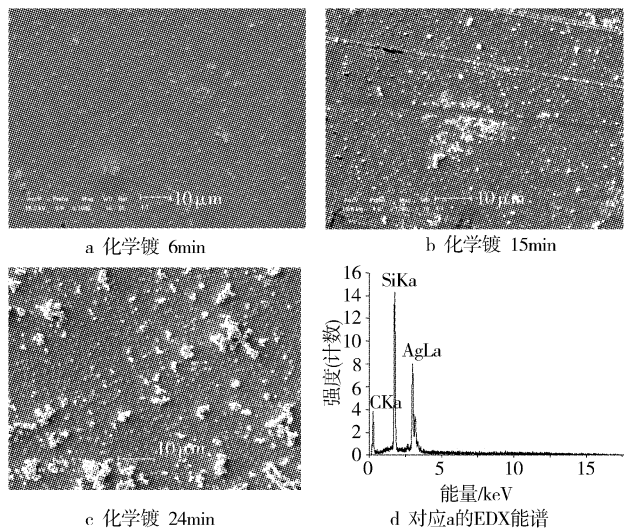


图2 试样表面化学镀后的微观形貌和对应于 a 的 EDX 能谱

Figure 2 SEM micrographs showing the growth of silver grains plating and EDX spectrum of the sample plated for 6 min

化学镀前后试样的 X 射线衍射谱见图 3。比较化学镀前后的 XRD 谱可以看出,镀后试样表面只存在金属银的特征衍射峰,这表明试样表面只沉积了金属银,而无其它杂质。XRD 谱显示,化学镀后,在  $2\theta$  为  $38.121^\circ$ 、 $44.307^\circ$ 、 $64.456^\circ$  和  $77.414^\circ$  时出现的 4 个新衍射峰,它们分别是 Ag(111)面、Ag(200)面、Ag(220)面和 Ag(311)面的峰,说明镀层银的晶体结构为面心立方结构。比较图 3 曲线 c、b、d 可以看出,随着施镀时间的延长,还原出的银不断沉积在试样表面,基底的衍射峰强度逐渐下降,而银的衍射峰强度在不断增加,尤其在 Ag(111)方向,衍射峰强度增加明显。在化学沉积较短的时间内,Ag(220)和 Ag(311)方向的衍射峰并不存在。化学镀 15min 后,Ag(220)和 Ag(311)方向的衍射峰出现,但强度不大。这与 Mei Fang 和 Shi Donglu 所报道的一致<sup>[18]</sup>。

本次试验采用动电位极化方法研究了化学镀 24min 后试样的耐蚀性。基体和化学镀后试样在 3.5% NaCl 介质中的塔菲尔极化曲线如图 4 所示,基体试样自腐蚀电位为  $-1.569V$ ,而化学镀后的试样自腐蚀电位为  $-1.259V$ ,比基体电位正移了约 300mV。从图 4 中可以看出,基体极化曲线的阳极分支表现出活性溶解,阳极极化电流密度随极化电位急剧增大,表明基体在 NaCl 溶液中腐蚀严重。与基体的极化曲线相比,当电位向正方向移动时,化学镀试样的腐蚀电流逐渐增大,但远远小于相同电位下基体的腐蚀电流。而且当电位在  $-0.6V$  左右时,随着电位的正移,试样的腐蚀电流基本保持不变。试验结果说明经本工艺处理的试样具有较好的耐蚀性能。

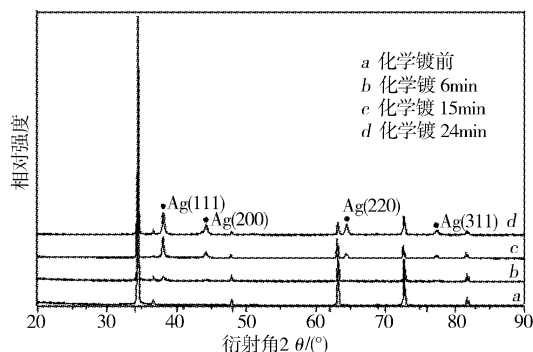


图3 涂膜后试样与化学镀后试样的 X 射线衍射图谱

Figure 3 X-ray diffraction patterns of the substrate, silver films coated on the samples for 6 min, 15 min and 24 min

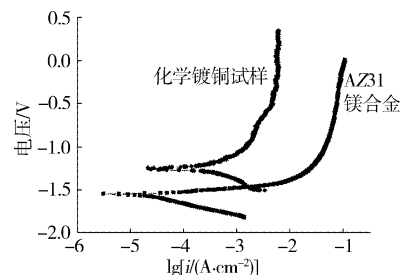


图4 AZ31 镁合金基体与化学镀 30min 后的试样的动电位极化曲线

Figure 4 The potentiodynamic polarization curves of the substrate and the sample plated for 24 min in 3.5% NaCl at  $30^\circ C$

### 3 结 论

1) 涂膜与基体的结合强度满足使用要求,但涂膜表面光滑、憎水,必须对涂膜表面进行粗化处理。经过反复试验,粗化的时间控制在 30min 左右时粗化效果最好。此时,涂膜表面由憎水变为亲水,微观粗糙度大大提高。涂膜表面不具备催化活性,必须对其进行敏化处理,以保证后继的化学镀顺利进行。涂膜将基体与镀层完全隔开,这就避免了由于镀层开裂等原因造成的基体-镀层电偶腐蚀。

2) SEM 和 XRD 结果显示:化学镀后,试样表面沉积了银。镀层银的晶体结构为面心立方结构。极化曲线测试结果表明:镀后试样的自腐蚀电位正移,腐蚀电流远低于基体,具有良好的耐蚀性。另外,银镀层本身具有优良的装饰性和抗菌性。

3) 在化学镀过程中,镀层直接沉积在涂膜表面,因而本工艺除了可以在镁及其合金表面进行化学镀银以外,还可以在其它表面镀覆其它多种材料,如镀铜、镍及其合金等。同时,除了可以对镁及其合金进行化学镀以外,还适用于其它活性较高的材料,如钛及其合金、铝及其合金、锌及其合金等。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Ambat Rajan, Zhou W. Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters [J]. Surface and coatings Technology, 2004, 179(2/3): 124-134
- [2] Cole S G, Sherman M A. Lightweight Materials for automotive Applications [J]. Materials Characterization, 1995, 35(6): 3-9

- [3] Mordike B L, Ebert T. Magnesium Properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 302(1): 37-45
- [4] Majumdar J Jutta, Galun R, Mordike B L, et al. Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A361(3): 119-129
- [5] 袁华, 于宏英, 孙东柏, 等. 化学镀制备高耐蚀耐磨 Ni-P-SiC 复合镀层[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(9): 16-19
- [6] 王鸿莹, 冉均国, 苟立, 等. 镍包覆铁复合粉末的化学镀制备工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 32-34
- [7] 许越, 陈湘, 吕祖舜, 等. 镁合金表面的腐蚀特性及其防护技术[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(6): 12-15
- [8] 吴振宁, 李培杰, 刘树勋, 等. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造, 2001, 50(10): 63-67
- [9] 刘正, 王中光, 王越, 等. 压铸镁合金在汽车工业中的应用和发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 1999, 5(6): 55-58
- [10] 姚军, 孙广平, 贾树盛. 镁合金表面处理的研究进展[J]. 焊接技术, 2004, 33(6): 4-8
- [11] Domenech S C, Lima J E, Drago V. Electroless plating of nickel-phosphorous on surface-modified poly films [J]. Applied Surface Science, 2003, 220(1-4): 238-250
- [12] Gray J E, P R, Griffiths K. Mechanism of adhesion of electroless-deposited silver on poly(ether urethane) [J]. Thin Solid Films, 2005, 484(1/2): 196-207
- [13] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 126-132
- [14] Bierwagen Gordon P. Reflections on corrosion control by organic coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 28(1): 43-48
- [15] 李贤成. 镀银防变色处理[J]. 材料保护, 2002, 35(11): 61-62
- [16] 王宇, 张骁勇, 毛丽, 等. 空心玻璃微珠化学镀银的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(5): 753-756
- [17] GB/T 9286-1998. 1999, Paints and varnishes-cross cut test for films [S].
- [18] Mei Fang, Shi Donglu. Electroless plating of thin silver films on porous  $Al_2O_3$  substrate and the study of deposition kinetics [J]. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6): 680-689

(上接第 33 页)

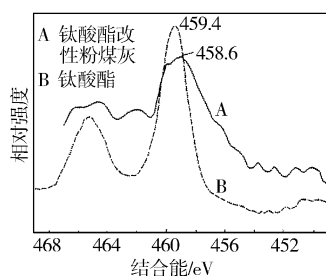


图 6 钛酸酯改性粉煤灰表面  $Ti_{2p}$  XPS 图谱

Figure 6 The  $Ti_{2p}$  XPS pattern of fly ash treated by titanate

3) 钛酸酯在粉煤灰表面既有化学吸附, 又有物理吸附, 其中以化学吸附为主。

#### [参 考 文 献]

- [1] 鲁彦玲. 钛酸酯偶联剂在铜-环氧导电涂料中的作用研究[J]. 表面

(上接第 44 页)

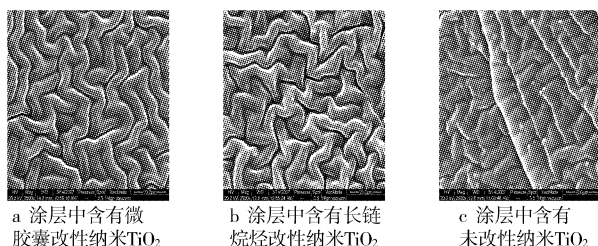


图 6 纳米复合涂层微观形貌 2500 ×

Figure 6 The micromorphology picture of nano-composite coatings 2500 ×  
体在有机高分子物质中的分散比长链烷烃改性的纳米  $TiO_2$  粉体更为均匀, 因此证明微胶囊法对纳米  $TiO_2$  粉体进行表面改性更为有效。

#### [参 考 文 献]

- [1] 温霖, 张人韬, 田红. 纳米  $TiO_2$  分散及对涂料的改性研究[J]. 化

技术, 2006, 35(2): 21-23

- [2] 王德海. 改性煤矸石粉对轻便雨靴外底补强性能的影响[J]. 非金属矿, 1995, 103(1): 47-49
- [3] 罗少杰. 钛酸酯偶联剂改性  $CaCO_3$  及在生产中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1989, 10(3): 21-23
- [4] 吴季怀, 魏从容, 沈振, 等. 作为硅橡胶增强填料的超细改性矿物粉体研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 413-418
- [5] 彭树文, 赵振民, 鲁建春, 等. 改性膨润土在 NR 胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 1998, 45(8): 474-475
- [6] 乔放, 晓光, 关淑敏. 硅灰石增稠聚合物的界面粘接判据[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 12(6): 63-67
- [7] 沈振, 吴季怀. 滑石-硅灰石复合矿物填充剂应用于硅橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(3): 174-176
- [8] 陈友治, 丁庆军, 徐瑛, 等. 粉煤灰的改性及应用研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(11): 19-21
- [9] WU Jihuai, HUANG Jinling, CHEN Waisheng. Preparation of Modified ultra-fine mineral powder and interaction between mineral filler and silicone rubber [J]. Journal of Materials processing Technology, 2003, 137(7): 40-44
- [10] 学工程师, 2004, 108(9): 17-19
- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 2-8
- [3] 李宗威, 朱永法.  $TiO_2$  纳米粒子的表面修饰研究[J]. 化学学报, 2003, 1(9): 1484-1487
- [4] 林玉兰. 钛酸酯偶联剂对包硅铝钛白粉表面的有机改性[J]. 物理化学学报, 2001, 17(2): 169-172
- [5] 王子银, 张征林, 夏明芳.  $SnO_2$  改性  $TiO_2$  光催化涂料的制备及性能测试[J]. 涂料工业, 2003, 33(8): 16-19
- [6] 邹玲. 表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理[J]. 物理化学学报, 2001, 17(4): 305-309
- [7] 陈云辉, 李文芳, 杜军, 等. 纳米  $SiO_2$  粉体新型表面活性剂复合改性工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 34-36
- [8] Teofil Jesionowski, Andrzej Krysztafkiewicz. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas [J]. Applied Surface Science, 2001, 172: 18-32
- [9] 王小燕, 姚素薇, 张卫国. 纳米二氧化硅的分散及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(10): 42-45