

## 铝合金化学镀 Ni-P 前处理工艺条件的优化

孙华, 马洪芳, 刘科高, 刘义  
(山东建筑大学, 济南 250101)

**[摘要]** 化学镀 Ni-P 可以改善铝合金易产生晶间腐蚀、表面硬度低、不耐磨损等缺陷, 欲使镀层与铝合金基体具有很好的结合力, 前处理工艺则显得尤为重要。采用正交试验, 用极差法分析了活化和预镀镍各工艺参数对后续化学镀 Ni-P 镀速影响的主次顺序, 确定了活化和预镀镍镀液的最佳配方及各工艺条件, 并利用金相显微镜、扫描电镜能谱、增重法、热震实验和失重法等测试了采用最佳活化、预镀镍工艺所得镀层的形貌和性能, 结果表明: 所确定的活化、预化学镀镍前处理工艺可显著提高镀层的硬度、沉积速率及其与基体的结合强度, 镀层组织致密均匀, 耐蚀性优良。

**[关键词]** 化学镀; Ni-P 合金; 沉积速率; 镀层性能; 活化-预化学镀; 预镀镍

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)01-0067-04

## Optimization of Technology of Electroless Ni-P Pretreatment Process on the Aluminum Alloy Surface

SUN Hua, MA Hong-fang, LIU Ke-gao, LIU Yi

(Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**[Abstract]** The electroless Ni-P coating could improve the defects of aluminum alloy such as intercrystalline corrosion occurred easily, low surface hardness, poor abrasion resistance. To obtain good combination force of the coating and aluminum substrate the pre-treatment process is even more important. Analyzed by orthogonal tests and maximum difference method, the important orders that the processing parameters of activation and pre-nickel plating affect the subsequent electroless plating Ni-P plating rate are determined. The optimal formula and processing conditions of activation and pre-nickel plating were also determined. The morphology and properties of the coatings obtained by activation and pre-nickel plating were investigated by metallographic microscope, scanning electron microscope, weight gain and loss method and thermal shock tests. Experimental results show that: the new activation and pre-electroless technology can significantly improve the microhardness, deposition rate and bonding strength with the substrate of Ni-P coating. The coating obtained as such has dense and homogenous microstructures and good corrosion resistance.

**[Key words]** Electroless plating; Ni-P alloy; Deposition rate; Coating performance; Activation and pre-electroless process

化学镀 Ni 是铝合金理想的表面改性技术之一, 它不仅能使其抗蚀性、耐磨性、可焊性能得到提高, 而且可通过镀覆不同的镍基合金赋予铝合金各种新的功能。但铝是一种难镀的金属基体, 其表面极易生成氧化膜, 这种氧化膜与镀层的结合力很差; 此外, 铝的标准电极电位很负 ( $-1.66\text{V}$ ), 在镀液中容易与电位较正的金属离子发生置换反应生成疏松层, 也会影响镀层与铝基体的结合力<sup>[1]</sup>。鉴于此, 铝合金化学镀镍的前处理显得尤为重要。综合相关文献, 本实验对效果较好的活化-预化学镀镍前处理工艺进行了深入研究,

而前处理工艺中, 主要的控制步骤为活化和预化学镀<sup>[2]</sup>。由于影响活化、预化学镀镍工艺的因素诸多, 各种因素之间既存在相互促进的作用, 也存在相互制约的作用, 因此, 必须考虑各工艺参数的交互作用, 而文献中在这方面的报道则不多见。

为了使实验结果更加科学性, 更具有代表性, 本文对活化、预化学镀的主要工艺参数进行正交试验, 优化工艺条件, 拟获得一种使后续化学镀 Ni-P 镀速高、镀层结合强度好且耐蚀性优良的前处理工艺。

**[收稿日期]** 2009-07-31

**[基金项目]** 山东省博士基金项目(2007BS04006); 山东建筑大学科研基金项目(XN080102)

**[作者简介]** 孙华(1964-), 女, 山东济南人, 副教授, 硕士, 研究方向为材料表面工程。

# 1 实 验

## 1.1 基体材料与药品

实验基材为铝合金。实验所用药品均为分析纯,包括硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、次磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、焦磷酸钠( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、乳酸( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ )、乙酸钠( $\text{NaAc}$ )、乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{Ac})_2]$ 、柠檬酸钠( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。

## 1.2 施镀工艺流程

化学除油→水洗→脱氧化膜→水洗→出光→水洗→活化→水洗→预化学镀镍→水洗→化学镀 Ni-P→水洗→封闭→水洗→烘干。

## 1.3 正交实验

正交设计具有整齐可比性及均衡分散性的特点。结合文献和前期试验数据<sup>[3]</sup>,固定活化液其他组分:乳酸 100 g/L、乙酸钠 10 g/L、氯化镍 8 g/L、柠檬酸钠 17 g/L;固定预镀液其他组分及相关工艺条件:乙酸铅 0.3 mg/L,pH 为 9.1,温度 60 ℃。对预镀液中硫酸镍含量(A)、次磷酸钠含量(B)、焦磷酸钠含量(C)以及活化时间(D)、预化学镀时间(E)进行组合搭配,做 5 因素 4 水平正交试验  $L_{16}(4^5)$ ,因素及水平选取见表 1,试验方案设计见表 2。用增重法测定每次实验的镀速,并以镀速为评价指标,用极差法分析这 5 种因素对镀速影响的主次顺序,探讨各因素对镀速的影响规律,拟寻求 5 因素之间的最佳搭配,从而获得较高的镀速。

表 1 因素水平表

Table 1 List of factors and levels

水 平	因 素				
	A	B	C	D	E
	$/(g \cdot L^{-1})$	$/(g \cdot L^{-1})$	$/(g \cdot L^{-1})$	$/min$	$/min$
1	15	26	46	3	4
2	20	30	50	4	5
3	24	34	54	5	6
4	28	38	58	6	7

## 1.4 性能测试

对采用优化前处理工艺所得的镀层进行性能测试,验证该前处理工艺的优劣。利用 4XC 型金相显微镜、JSM-6380LA 型扫描电镜观察镀层形貌,用能谱仪测定镀层成分。采用失重法测定镀层耐蚀性,镀速仍采用增重法测定。采用 HX-1 型显微硬度计测量镀层的显微硬度,热震实验和网格实验测定镀层与铝合金基体的结合强度。

# 2 实验结果与讨论

## 2.1 工艺参数优化

### 2.1.1 试验方案设计

正交试验结果及相关数据处理见表 2,表中的  $k_1, k_2, k_3, k_4$  分别表示各因素相应水平的镀速平均值,极差  $R$  表示数据离散程度。分析极差  $R$  可知,各因素对镀速的影响从主到次依次为:预化学镀时间、活化时间、焦磷酸钠浓度、次磷酸钠浓度、硫酸镍浓度。

表 2 正交试验方案  $L_{16}(4^5)$

Table 2 Arrange of orthogonal tests  $L_{16}(4^5)$

试验 号	A $/(g \cdot L^{-1})$	B $/(g \cdot L^{-1})$	C $/(g \cdot L^{-1})$	D $/min$	E $/min$	镀速 $/(μm \cdot h^{-1})$
1	15	26	46	3	4	5.40
2	15	30	50	4	5	11.76
3	15	34	54	5	6	14.04
4	15	38	58	6	7	8.24
5	20	26	50	5	7	13.12
6	20	30	46	6	6	14.64
7	20	34	58	3	5	13.6
8	20	38	54	4	4	7.56
9	24	26	54	6	5	12.04
10	24	30	58	5	4	9.32
11	24	34	46	4	7	10.12
12	24	38	50	3	6	12.28
13	28	26	58	4	6	11.32
14	28	30	54	3	7	7.44
15	28	34	50	6	4	17.12
16	28	38	46	5	5	16.52
$k_1$	9.86	10.47	11.67	9.68	9.85	
$k_2$	12.23	10.79	13.57	10.19	13.48	
$k_3$	10.94	13.72	10.27	13.25	13.07	
$k_4$	13.10	11.15	10.62	13.01	9.73	
$R$	3.24	3.25	3.30	3.57	3.75	

### 2.1.2 工艺参数对镀速的影响

活化的目的是在基体表面形成具有镀层金属生长活性的微薄镍,能促进预镀镍时的氧化还原反应,以利于预镀层的紧密沉积,从而提高后续镍磷合金沉积的晶体生长活性,进而提高镀层的沉积速度。活化时间对镀速的影响见图 1。活化时间过短时,活化不充分会使基体表面镀层较薄,因而使镀速降低;在活化时间为 5 min 时,基体活化较充分,镍磷合金沉积速度较快,基体表面可得到致密、均匀的镀层。

铝试样经活化处理后形成的催化性薄镍膜孔隙率较大,不宜直接进入酸性化学镀镍溶液,否则会出现局部无镀层现象,预化学镀的目的则是在基体表面形成

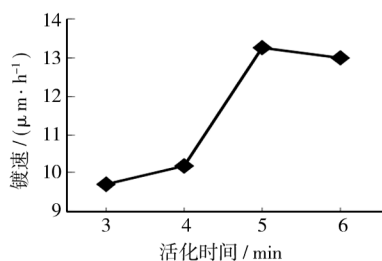


图 1 活化时间对镀速的影响

Fig. 1 Effect of activation time on deposition rate

致密的活化膜。预镀时间对镀速的影响见图 2。当预镀时间较短时,基体表面预镀层相对较薄或多孔,且存在漏镀现象,使后续化学镀镀速较低;当预镀时间为 5 min 时,基体表面预镀层致密、均匀,从而使后续化学镀镍磷层沉积速度达到最高。

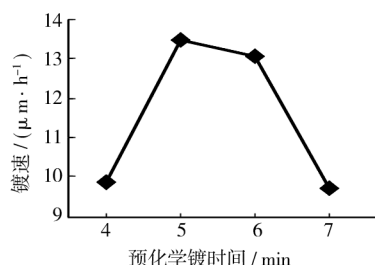


图 2 预化学镀时间对镀速的影响

Fig. 2 Effect of pre-electroless time on deposition rate

预镀液中硫酸镍、次磷酸钠浓度对后续化学镀镀速的影响见图 3—4。根据氧化还原原理,增加预镀液中  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_2^+$  的浓度,可提高预镀镍反应的还原电极电势,氧化还原电位正移,反应自由能变化向负方

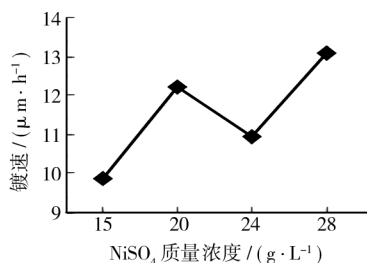


图 3 硫酸镍浓度对镀速的影响

Fig. 3 Effect of concentration on deposition rate

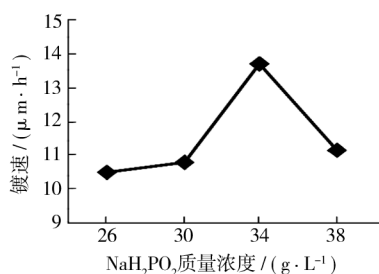


图 4 次磷酸钠浓度对镀速的影响

Fig. 4 Effect of concentration on deposition rate

向移动,预镀反应速率增大,使基体表面产生一层具有较强催化作用的预镀镍活化薄膜,进一步提高后续 Ni-P 合金沉积的晶体生长活性,有利于化学镀 Ni-P 合金的紧密沉积,形成显微组织连续、致密的 Ni-P 镀层<sup>[4-5]</sup>。在硫酸镍、次磷酸钠质量浓度分别为 28 g/L, 34 g/L 时,后续化学镀镍可获得较高的镀速。

预镀液中的焦磷酸钠可以防止镀液中过多游离  $\text{Ni}^{2+}$  存在而导致产生亚磷酸镍沉淀,同时可作为缓冲剂调节 pH 值的变化,达到调节镀速和保证镀层质量的目的。预镀液中焦磷酸钠浓度对后续化学镀镀速的影响见图 5。当焦磷酸钠浓度较低时,预镀液易分解;当焦磷酸钠浓度过高时,由于焦磷酸钠与镍离子过度络合,使预镀液中有效镍离子浓度降低,阻止了镍离子的还原,不利于形成致密、均匀的预镀镍活化薄膜。在焦磷酸钠质量浓度为 50 g/L 时,后续化学镀 Ni-P 镀层的沉积速度达到最高。

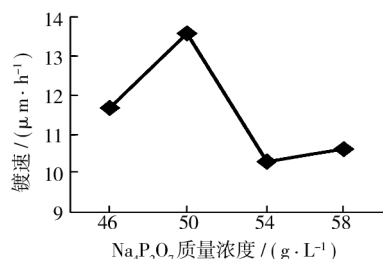


图 5 焦磷酸钠浓度对镀速的影响

Fig. 5 Effect of concentration on deposition rate

### 2.1.3 优化方案的确定

优化方案是指在所做的试验范围内,各因素较优的水平组合。各因素较优水平的确定与实验指标有关,若指标越大越好,则应选取指标大的水平(即各列  $k_i$  中最大值对应的水平)。根据表 2, A(硫酸镍)列:  $k_4 > k_2 > k_3 > k_1$ ; B(次磷酸钠)列:  $k_3 > k_4 > k_2 > k_1$ ; C(焦磷酸钠)列:  $k_2 > k_1 > k_4 > k_3$ ; D(活化时间)列:  $k_3 > k_4 > k_2 > k_1$ ; E(预化学镀时间)列:  $k_2 > k_3 > k_1 > k_4$ 。因此,优化方案为:硫酸镍 28 g/L、次磷酸钠 34 g/L、焦磷酸钠 50 g/L、活化时间 5 min,预化学镀时间 5 min,这与 2.1.2 中的结果相一致。

### 2.2 镀层分析

采用优化后的前处理工艺,按 1.2 中的流程制备化学镀 Ni-P 镀层,通过分析镀层的形貌、成分及性能来验证前处理工艺的优劣。

#### 2.2.1 前处理试样的金相显微形貌

图 6 为铝试样经优化前处理工艺处理时在各阶段的金相显微照片。对比图 6a 和图 6b 可见,铝基体经活化处理后,表面生成了分散的云雾状薄层物质。由于活化液的主要成分是  $\text{Ni}^{2+}$  的络合物,因而该薄层物

质很可能是活性镍,它能促进预镀时的氧化还原反应<sup>[6]</sup>。预镀镍层分布有较多密布球形胞状物,见图6c。由于活化膜的存在,使预镀镍层沉积晶体的生长活性提高,析  $H_2$  减少,因而预化学镀镍层的孔隙减少,预镀层致密度提高,有利于提高耐蚀性。

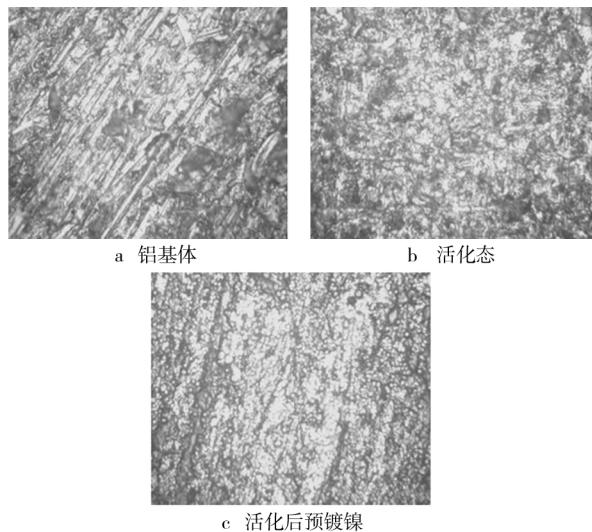


图6 金相显微照片 400×

Fig. 6 Metallographic microscope of different pretreatment process

### 2.2.2 镀层形貌及成分分析

图7为镀层的SEM图,可见化学镀Ni-P合金镀层的胞状物尺寸较小,胞状形貌明显、数量多且分布较均匀,组织致密,有利于提高镀层的结合强度和耐蚀性。图8为镀层的EDS分析结果,可知镀层中P和Ni的质量分数分别为7.96%,92.04%,属于中磷镀层。

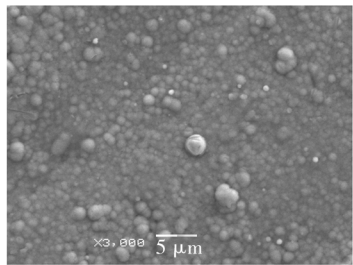


图7 Ni-P 镀层 SEM 3 000×

Fig. 7 SEM image of Ni-P coating

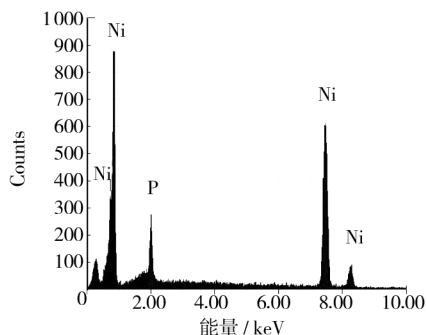


图8 Ni-P 镀层的 EDS

Fig. 8 EDS image for electroless Ni-P coating

### 2.2.3 镀层性能测试

经测试,采用优化前处理工艺后,后续化学镀镀速为  $14.1 \mu\text{m/h}$ ,镀层硬度为 HV607,耐蚀性测试中失重为  $3.45 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ 。镀层外观光滑、平整,且经热震试验和划格试验后不起泡,有较高的结合强度。

## 3 结 论

1) 活化和预化学镀的各工艺参数对后续化学镀Ni-P镀速的影响顺序依次为:预化学镀时间>活化时间>焦磷酸钠浓度>次磷酸钠浓度>硫酸镍浓度,各因素最佳搭配为:硫酸镍  $28 \text{ g/L}$ ,次磷酸钠  $34 \text{ g/L}$ ,焦磷酸钠  $50 \text{ g/L}$ ,活化时间  $5 \text{ min}$ ,预化学镀时间  $5 \text{ min}$ 。

2) 采用优化前处理工艺所获得的镀层与基体的结合强度较高,组织致密均匀,硬度较高,耐蚀性优良。

### [参 考 文 献]

- [1] 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.
- [2] 李立明, 胡文彬, 罗守福, 等. 难镀基材化学镀镍[J]. 电镀与环保, 2002, 22(3): 13—17.
- [3] 万家瑰, 雷鸣, 万德立, 等. 难镀铝材化学镀镍中碱性预镀镍工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(8): 412—414.
- [4] 范建凤, 马小玲. 铝及铝合金直接化学镀镍前处理工艺研究[J]. 忻州师范学院学报, 2007, 23(2): 7—8.
- [5] 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.
- [6] 尹国光, 潘小芳, 陈延明, 等. 铝合金化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护, 2004, 37(1): 30—32.