

镁合金微弧氧化层化学镀镍的镍盐活化工艺研究

郭锋, 尹建代, 李鹏飞

(内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051)

[摘要] 通过差热分析、扫描电镜观察等手段,对镁合金微弧氧化层化学镀镍的镍盐活化工艺进行了研究,并与钯盐活化的效果进行了对比。结果表明:用镍盐对镁合金微弧氧化陶瓷层进行化学镀镍的活化是可行的,活化需要通过活化液室温浸泡和热还原两个步骤完成,活化液配方和热还原工艺是影响活化效果的重要因素;与钯盐活化相比,镍盐活化后化学镀镍的镀速低,最终形成的镀层厚度小,但有利于保持化学镀液在施镀过程中的稳定性。

[关键词] 镁合金;陶瓷层;化学镀镍;无钯活化

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0062-03

Study on Nickel Salt Activation Process for Electroless Nickel Plating on MAO Ceramic Layer of Magnesium Alloy

GUO Feng, YIN Jian-dai, LI Peng-fei

(College of Material Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

[Abstract] By the means of DSC and SEM, the nickel salt activation process for electroless nickel plating on MAO ceramic layer of magnesium alloy was studied, the activation effect of nickel salt was compared with that of palladium salt. The results show that, nickel salt is practicable to activation of MAO ceramic layer before electroless nickel plating. The activation process includes impregnation in the activator at room temperature and thermal reduction two steps, the activator formula and the thermal reduction process are two important influence factors to activation effect. Comparing the activation effect of nickel salt with palladium salt, the deposition rate of electroless is lower and ultimate thickness of plating layer is thinner, however, the stability of plating solution is better during the plating.

[Key words] magnesium alloy; ceramic layer; electroless nickel plating; nickel salt activation

化学镀镍是改善镁合金耐蚀和耐磨性能的有效方法^[1-4],但由于镁合金化学性质比较活泼,直接在其表面进行化学镀镍较为困难,因此在改进传统化学镀镍工艺的同时^[5-7],开发新的化学镀镍技术也正在成为镁合金化学镀镍研究的一个重要方面。镁合金适宜于微弧氧化处理,形成的氧化层可以使镁合金基体在化学镀过程中不接触化学镀液,而氧化层表面的多孔结构也有利于镀镍层的附着,因此,利用微弧氧化技术对镁合金进行预处理,再在微弧氧化陶瓷层上化学镀镍,能够在镁合金表面获得性能良好的化学镀镍层^[8-10]。

镁合金微弧氧化后,将形成以氧化镁为主的陶瓷层。对于非金属陶瓷层表面的化学镀镍,采用钯盐进行表面活化是常见的镀前处理工艺^[11-12],但是其活化成本较高,而且影响镀液的稳定性。镍具有自催化作

用,文中研究了用镍盐代替钯盐对微弧氧化陶瓷层进行活化的工艺,证实了用镍盐对陶瓷层进行镀前活化的可行性。

1 实验

基体材料为 AZ91D 镁合金,用线切割方法加工成圆形片状试样。试样表面经砂纸打磨和乙醇超声清洗后,在硅酸盐体系电解液中进行微弧氧化预处理,得到厚度约 30 μm 且主要由 MgO 和 MgSiO₃ 相组成的陶瓷层。

活化液主要由 NiSO₄ · 6H₂O, NaH₂PO₂ · H₂O 和 N(CH₂CH₂OH)₃ 组成。活化处理分浸泡-热还原两步进行:首先在室温下,将微弧氧化后的试样于活化液中浸泡一定时间,提拉出来后自然干燥;然后置于恒温干

[收稿日期] 2012-08-14; **[修回日期]** 2012-09-08

[基金项目] 教育部高等学校博士学科专项科研基金项目(20091514110003)

[作者简介] 郭锋(1963—),男,陕西人,博士,教授,主要从事材料表面工程的教学与研究。

燥箱内进行热还原,使试样表面附着的活化液组分在一定温度下发生还原反应,从而使得陶瓷层表面形成具有催化作用的活性镍单质,为后续的化学镀提供催化中心。

用日立 S3400 型扫描电镜观察活化后试样表面的状况,测定元素分布情况。将活化液干燥后,用差热分析方法(所用仪器为耐驰 STA409PC 型综合热分析仪)确定热还原温度。将活化后的试样在碱性镀液中施镀 5 min,根据镀镍层的表面形貌,即施镀初期的效果,对活化液的组分进行优化。

2 结果与讨论

2.1 活化基本状况

活化试样表面的选区能谱分析和元素面分布分别如图 1、图 2 所示。从图 1 可以看出,在试样表面检测到的元素主要为 Mg, Si 和 O,其次为 Na,这些元素来自于微弧氧化层。从图 1 还可以看出,活化后的试样含有少量的 Ni, P 等元素,这表明经过浸泡-热还原之后,微弧氧化层表面附着了还原出来的低磷镍合金。由图 2 可见,陶瓷层表面的元素分布与其形貌有一定的对应关系: Ni, P 元素主要分布在微弧氧化层凹陷的位置,说明包括微孔在内的凹陷位置更有利于浸泡后活化液的存留。

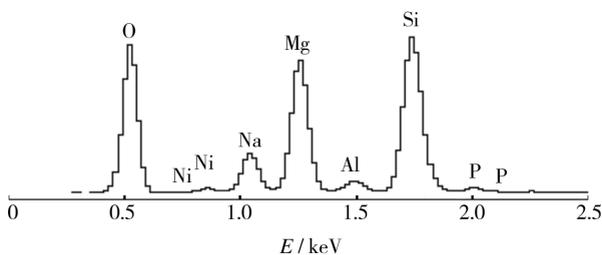


图 1 活化试样表面的能谱分析

Fig. 1 Energy spectrum analysis of sample after activation



图 2 活化试样表面 Ni 和 P 元素的分布

Fig. 2 Distribution of Element Ni, P on sample surface after activated

2.2 热还原条件

试样经活化液浸泡后,后续热还原过程中的温度和时间是影响其活化效果的重要因素。活化液自然干燥后所得粉体的差热扫描结果(升温速率 10 °C/min)如图 3 所示,可见在 185 °C 时,反应放热峰最高。考虑

到 DSC 分析是在恒速升温的条件下进行,粉体发生的热还原反应较恒温条件下有所滞后,即在恒温条件下热还原发生的温度应该不高于 DCS 分析得到的温度,因此确定试样经活化液浸泡后,在恒温干燥箱内的热还原反应温度为 185 °C。

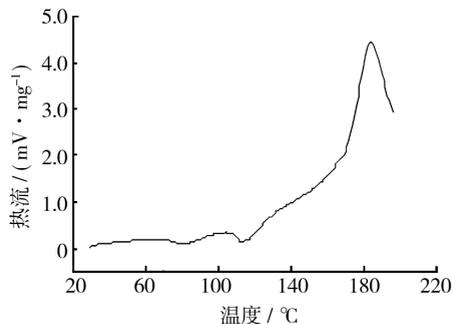


图 3 活化液组分 DSC 曲线

Fig. 3 The DSC curves of activator composition

由于附着在试样表面的镍盐与还原剂组分分散均匀,且接触紧密,因此热还原的反应速度较快。若热还原保温时间较长,还原出来的镍存在被氧化毒化的可能,同时陶瓷层出现裂纹的可能性增大。因此,在确保热还原效果的同时,热还原时间不宜长。实验表明,热还原时间为 20 min 即可保证良好的还原效果。

2.3 活化液配方优化

活化液的主要组分为主盐 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和还原剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,二者的比例和浓度对活化效果的影响较大。

按照 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 化学反应的计量关系,算得二者等当量反应时的物质的量比为 1 : 4。活化液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的总浓度不变,其物质的量比分别为 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 和 1 : 7 时,试样活化后施镀 5 min,所得镀层的表面形貌见图 4。可以看出,当比值为 1 : 3 时,试样表面有

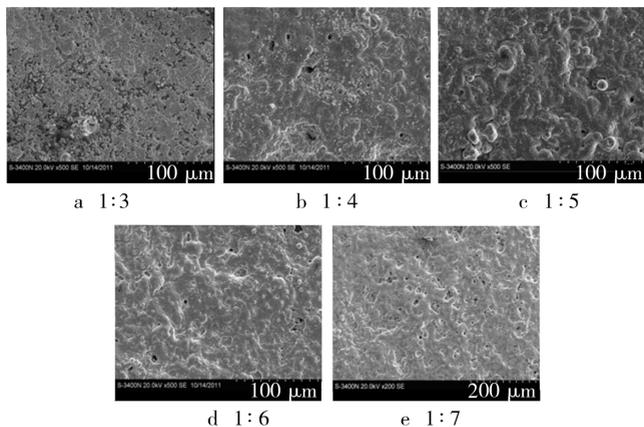


图 4 不同镍磷比活化液中的活化效果

Fig. 4 The activation effect activated in the activators with different ratio of Ni^{2+} and H_2PO_2^-

严重的漏镀现象;随着还原剂配比逐渐增加至比值为1:6,镀层逐渐覆盖整个试样表面,而且越来越平整;但是当比值为1:7时,试样表面的镀镍层不均匀,镀层同时出现团聚凸起和漏镀现象。这一结果表明,活化液中 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的适当过量有利于镍的还原,提高活化效果;但若其比例太高,会导致试样表面的镍分布不均,使得镀层局部快速生长,并出现漏镀现象。

试样在 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 物质的量比均为1:6,总浓度分别为3.0,3.5,4.0,4.5,5.0 mol/L的活化液中活化后,化学镀5 min所得镀层的表面形貌见图5。可见当总浓度达到4.0 mol/L后,镀层基本覆盖试样表面,没有漏镀现象。这一结果表明,活化液中镍盐和还原剂组分浓度的提高,有利于产生较多的活化中心,提高活化效果。但实验中也发现,当总浓度增加到5 mol/L时,在浸泡过程中,活化液会发生分解,从而影响活化效果。

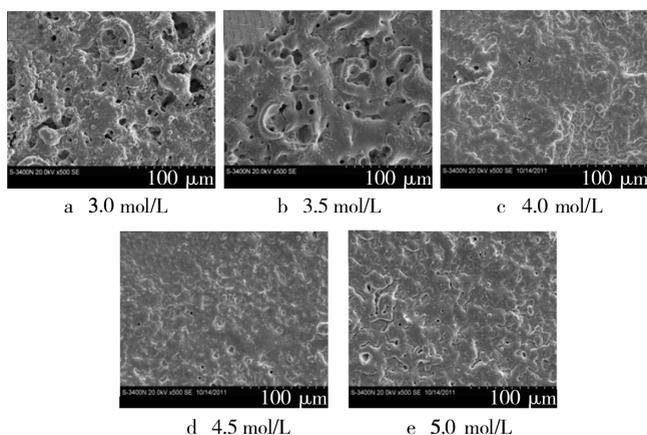


图5 在组分总浓度不同的活化液中的活化效果

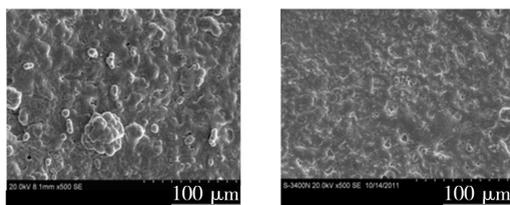
Fig. 5 The activation effect activated in the activators with different total concentration

综合考虑活化液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的比例及总浓度对活化效果和溶液稳定性的影响,确定二者的物质的量比为1:6,总浓度为4.5 mol/L。实验中也对表面活性剂 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 用量的影响进行了研究,确定其用量为70 mL/L。

2.4 镍盐活化和钯盐活化的比较

根据文献[13]给出的敏化液、活化液组成和浓度,对试样进行了钯盐活化,并采用与镍盐活化后相同的镀镍工艺进行化学镀镍,比较了两种工艺活化后化学镀镍的效果,镀层的表面形貌如图6所示。

对比可见,钯盐活化镀层表面的胞状特征较为明显,而镍盐活化镀层虽然在高倍下也能看到胞状生长的特征,但表面的胞状凸起相对较小。层厚检测也表明,钯盐活化镀层最终较厚,可以达到镍盐活化镀层的2倍以上。上述情况表明,对于微弧氧化陶瓷层来说,



a 镍盐活化

b 钯盐活化

图6 钯盐与镍盐活化后化学镀镍层的表面形貌

Fig. 6 The surface morphology of nickel plating after activated in palladium salt or nickel salt activators

钯盐和镍盐都可以起到活化效果,能够促使化学镀液中的镍盐组分被催化还原,还原出来的镍以活性中心为基外延生长,最终完全覆盖微弧氧化层。钯盐的活化效果要优于镍盐,而且施镀过程中还原出来的镍也有较好的自催化活性。不过,虽然钯盐活化后化学镀镍的镀速快,但同时也会引起施镀过程中化学镀液的分解,而镍盐活化可以使镀液保持相对较好的稳定性。

3 结论

1) 可以用镍盐替代钯盐对镁合金微弧氧化陶瓷层进行化学镀镍前的活化处理。适宜的活化液配方如下:主盐 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和还原剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的总浓度为4~4.5 mol/L,二者物质的量比为1:6,表面活性剂 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 为70 mL/L。对应的热还原工艺为:还原温度185℃,还原时间20 min。

2) 与钯盐活化相比,镍盐活化后化学镀镍的镀速低,最终形成的镀层较薄,但是镀液在施镀过程中的稳定性更好。

[参 考 文 献]

- [1] 杨潇薇,安茂忠,杨培霞,等. 镁合金化学镀镍的研究进展[J]. 电镀与环保,2010,30(5):4—7.
- [2] GRAY J E, LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys—A Critical Review [J]. Journal of Alloys and Compounds,2002,336(1):88—113.
- [3] LIU Z M, GAO W. Electroless Nickel Plating on AZ91 Mg Alloy Substrate [J]. Surface and Coatings Technology,2006,200(11):5087—5093.
- [4] 肖伟,单大勇,陈荣石. 熔模铸造ZA93镁合金的化学镀镍工艺研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2012,32(2):90—94.
- [5] 赵彦彪,杨培霞,杨炜婧,等. AZ91D镁合金化学镀镍前处理工艺研究[J]. 电镀与环保,2011,31(6):9—11.
- [6] 刘海洋,王艳青,毕四富,等. 镁合金直接化学镀镍的无铬无氟前处理研究[J]. 电镀与环保,2010,30(4):14—16.

(下转第67页)

的吸收也少,因此透过率较高;溅射功率较大时,膜层表面粗糙度增大,增加了表面的散射,加之膜层较厚时对光的吸收也多,因此透过率迅速降低。为了得到透过率为 50% 的半透明镍膜,必须选择合适的溅射功率。

表 1 不同溅射功率所得镍膜的透过率

Tab. 1 Transmittance of the nickel coating under sputtering power

行车速度/(mm·s ⁻¹)	溅射功率/kW	透过率/%	膜厚/nm
50	0.34	84.81	4
50	0.50	76.75	5
50	0.80	66.77	6
50	2.00	49.60	8

2.4 行车速度对薄膜透过率的影响

行车速度对镍膜透过率的影响如图 3 所示。在线式溅射镀膜系统中的靶材是垂直放置且固定不动的,镀膜车与靶材平行,并且可以在镀膜系统中与靶材相对平行方向作运动。随着行车速率加大,相同时间内沉积到玻璃上的原子数量减少,膜层厚度降低,透过率增大。

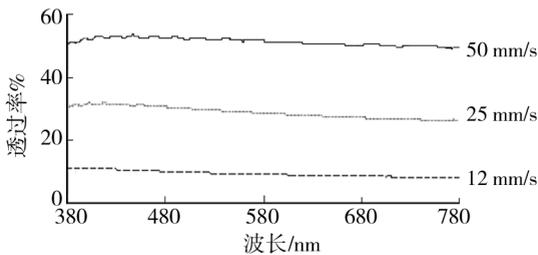


图 3 行车速度对镍膜透过率的影响

Fig. 3 The effect of different carrier moving speed on the transmittance of the nickel coating

3 结论

采用直流磁控溅射法在玻璃基板上制备半透镍

膜,溅射功率、工作气体压强及实际工作的行车速度都对薄膜生长具有重要的影响。在较高溅射功率下制备的膜层较厚,且表面粗糙度高,透过率低。薄膜的沉积速率则随溅射气压的增大而先增大,后减少,控制好合适的溅射气压可以获得较好的溅射效率,有利于提高靶材利用率。在溅射功率 2 kW、溅射气压 0.35 Pa 和行车速度 50 mm/s 的条件下,可以得到透过率为 50% 的半透镍膜。

[参 考 文 献]

- [1] LI Hong-yan, BIN Gang-liu, et al. Dielectric Properties of Polyimide/Al₂O₃ Hybrids Synthesized by In-situ Polymerization [J]. Material Letters, 2007(61):1507—1510.
- [2] KANDARY Sh Al, M ALI A A, AHMAD Z. Morphology and Therm-mechanical Properties of Compatibilized Polyimide-silica Nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005(98):2521—2525.
- [3] CHEN Bor-Kuan, CHIU T M, TSAY Sunyuan. Synthesis and Characterization of Polyimide/ Silica Hybrid Nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004(94):382—386.
- [4] XIE Shu-hui, ZHU Bao-ku, WEI Xiu-zhen, et al. Polyimide/BaTiO₃ Composites with Controllable Dielectric Properties [J]. Composites: Part A, 2005(36):1152—1155.
- [5] 段玲珑. 磁控溅射制备 Ti 膜的结构与性能研究[D]. 兰州:兰州大学, 2008.
- [6] 李海凤, 牛玉超, 苏超, 等. 工艺参数对直流磁控溅射膜沉积的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(5):67—71.
- [7] 胡传圻. 表面处理手册[M]. 第一版. 北京:北京工业大学出版社, 2004.
- [8] 霍纯青. 磁控溅射制备硅铝阻隔膜的研究[J]. 包装工程, 2007, 28(8):81—85.
- [9] 于文忠, 俞宏英, 王玉, 等. 流动镀 Ni-P 合金镀层工艺的研究[J]. 装备环境工程, 2007(3):101—104.

(上接第 64 页)

- [7] 毛泽旭, 李鹏飞, 郭锋, 等. 前处理工艺对 AZ91D 镁合金直接化学镀镍的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33(5):68—71.
- [8] 李均明, 薛晓楠, 王爱娟, 等. 镁合金微弧氧化预处理化学镀镍研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1):23—27, 37.
- [9] 刘向艳, 郭锋, 李鹏飞. 镁合金微弧氧化陶瓷层表面化学镀镍研究[J]. 表面技术, 2010, 39(5):8—10, 18.
- [10] 郭锋, 刘向艳, 李鹏飞. 镁合金微弧氧化层上低温化学镀镍研究[J]. 表面技术, 2011, 40(5):73—76.
- [11] 刘西德, 柏冬. 玻璃纤维表面化学镀镍的研究[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(1):20—23.
- [12] 李丽波, 安忠茂, 武高辉. 陶瓷表面的化学镀[J]. 电镀与环保, 2004, 24(5):19—22.
- [13] 刘向艳. 以微弧氧化陶瓷层为基的镁合金表面化学镀镍[D]. 呼和浩特:内蒙古工业大学, 2010:14.