

铝基化学镀镍浸镍前处理的研究进展

孙硕, 宋贡生, 马正华

(沈阳工业大学 理学院, 沈阳 110870)

摘 要: 铝基表面欲获得结合力好的镀层,关键在于前处理工艺的选择。尽管浸锌法是目前研究较多、效果较好的前处理方法,但仍存在一些不足,而浸镍法可以避免这些不足,有望取代浸锌法。较详细地阐述了浸镍法的原理及研究现状,并将文献中涉及的浸镍法分为活化浸镍、碱性预镀镍和二次浸镍。活化浸镍液中一般不含还原剂,主要通过置换反应生成一层具有催化作用的镍,进而促使化学镀过程中镍紧密均匀地沉积;碱性预镀镍则是通过含有还原剂的镍盐溶液,在铝基表面预化学镀上一薄层镍,其原理与化学镀镍相同。同时,对比分析了两种浸镍法及其组合处理法之间的区别与联系。最后,指出了浸镍法未来的发展方向:其一,简化工艺,用一次浸镍法代替二次浸镍法;其二,无毒、低污染,研发出无氟浸镍液;其三,获得高性能,即优化浸镍液配方,使得镀层与基体结合强度更好。

关键词: 铝; 化学镀镍; 浸镍; 前处理

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)11-0021-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.11.004

Development of Nickel Immersion Pretreatment of Electroless Nickel Plating on Al Alloy Surface

SUN Shuo, SONG Gong-sheng, MA Zheng-hua

(School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

ABSTRACT: The key line to obtain electroless nickel plating with excellent adhesion to the substrate is the pretreatment process. The zincate treatment method as a pretreatment process has been studied by many researchers, and its effect is good. However, its disadvantages cannot be ignored. The nickel immersion method can avoid these shortages, and it is expected to replace zinc immersion method. The present article introduced the research status and the principle of zincate treatment. At the same time, this paper divided the relative zincate treatment into activation-nickel immersion method, alkaline electroless nickel pre-plating method, and double nickel immersion method. The solution of activation-nickel immersion method normally does not contain reducing agent. This method produces a thin layer of nickel catalyst by substitution reaction, prompting the deposition of electroless nickel plating

收稿日期: 2015-09-14; **修订日期:** 2015-10-09

Received: 2015-09-14; **Revised:** 2015-10-09

基金项目: 辽宁省教育厅科研项目(L2010396);沈阳工业大学博士启动基金(2008-33);辽宁省聚合物催化合成技术重点实验室资助项目;2015年辽宁省大学生创新创业训练计划项目(201510142000055)

Fund: Supported by Scientific Research Project of Liaoning Province Department of Education (L2010396), Doctor Start up Funds of Shenyang University of Technology (2008-33), the Key Laboratory of Polymer Catalytic Synthesis Technology of Liaoning Province, and Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Liaoning Province(201510142000055)

作者简介: 孙硕(1972—),男,辽宁人,博士,副教授,主要从事材料化学与表面技术等方面的研究。

Biography: SUN Shuo(1972—), Male, from Liaoning, Doctor, Associate professor, Research focus: materials chemistry and surface technology.

closely and evenly in the later process. The solution of alkaline nickel pre-plating is a kind of nickel salt solution with certain reducing agent which pre-plates a thin layer of nickel on the surface of aluminium base. The principle of this method is the same as electroless nickel plating. This paper analyzed the difference and the relationship of the two kinds of nickel immersion methods and the combined treatment. Finally, this paper pointed out the development direction of nickel immersion pretreatment process for aluminium alloy as follows. First, in order to simplify the process, the single nickel immersion method is expected to replace the double nickel immersion method. Second, the non-poisonous, low-contaminative and fluoride-free solution of nickel immersion is expected to be developed. Third, the formulation of nickel immersion solution should be optimized to make the bonding strength better.

KEY WORDS: aluminum; electroless nickel plating; nickel immersion; pretreatment

铝及其合金具有密度小、延展性好、比强度高、易于压力加工等特点,被广泛应用于诸多领域,但易产生晶间腐蚀、表面硬度低、不耐磨损等弱点又限制了其应用范围^[1-8]。铝基表面化学镀镍磷合金是一种较好的表面处理工艺,所得镀层具有抗腐蚀、表面硬度高、耐磨损等优点,并兼有装饰性,可延长铝基的使用寿命,扩大其应用范围^[9-13]。

铝属于难镀金属^[14],其主要原因是:1)铝属于活性金属,电极电位约为 -1.67 V ,具有很强的亲氧性,所以在自然状态下,其表面往往会自动生成一层极薄的氧化膜,而这层氧化膜疏松、多孔,不能为化学镀镍过程提供合适的表面状态;2)铝具有较强的电负性,在化学镀镍溶液中会很快与镍离子发生置换反应,生成的这层镍由于形成过快,因此表面状态并不佳,显得比较粗糙、不均匀,这样得到的化学镀镍层结合力也不佳;3)由于置换反应的发生,铝将以离子形式进入镀液,成为杂质离子,影响镀液的稳定性。所以,在铝基表面化学镀镍之前必须进行前处理^[15-16],国内外的学者在此领域已经做了大量的研究工作。研究显示,浸锌法是目前研究较多的前处理方法,其处理效果也相对较好,但仍存在不足之处。浸镍法则可以避免这些不足,有望替代浸锌法。文中对浸锌法前处理进行了简述,对浸镍法前处理的研究现状进行了综述,并展望了浸镍法未来的发展方向。

1 浸镀前的预处理

浸镀前的预处理一般包括除油、碱蚀、酸洗、活化工艺,可使基体表面充分活化,在此表面进行浸镀处理后可以获得良好的活性表面。碱蚀一般采用 NaOH 溶液,目的是除去铝件表面残余的油污和氧化膜。因为氧化膜生成速度极快,所以后续几道工艺也需进一步除去新生成的氧化膜。酸洗采用的是 HNO_3 +硫脲或 HNO_3 +HF溶液^[17]。

由于铝基表面初始状态的差异,所需的预处理也

有所不同。文献[18]在含碳酸钠和磷酸钠的除油液中加入少量的OP-乳化剂,之后直接在碱性浸锌液中处理。因为浸锌液为碱性,所以对去除铝表面的氧化膜也有一定的作用。

浸镀前的预处理对于浸镀层的结合力具有很重要的影响,已有人专门研究了浸镀前的预处理对后续工艺的影响^[19]。

2 浸锌法

浸锌法又叫锌酸盐处理法,其原理是在除油、酸洗、活化后的铝基体上,通过铝和锌离子发生置换反应,生成一薄层锌,阻止氧化膜的再生,从而使化学镀镍过程中能够生成均匀、致密的镍层。该法具有耗时短、成本低、工艺和浸锌液成分简单等优点。浸锌法最早出现于1927年,传统的浸锌液主要成分是氧化锌和氢氧化钠,随着浸锌工艺的发展,人们在浸锌液中加入络合剂或重金属盐,这样就形成了后来的二次浸锌法和改良浸锌法。研究表明,与一次浸锌法相比,二次浸锌法和改良浸锌法的处理效果更好。此外,随着铝合金中合金元素的不同,浸锌工艺的处理效果也存在较大差异。Koji Murakami^[20]通过一次浸锌制得了 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 厚的锌层,二次浸锌后得到的锌层厚约 $30\sim 40\text{ nm}$,而且更均匀。他还发现^[21],在铝铁合金、铝锰合金和高纯铝表面一次浸锌不能获得结合力好的镀层是因为浸锌过程中锌的过量沉积。

Makoto Hino^[22]分别进行了一次、二次、三次浸锌前处理,结果显示,二次浸锌后化学镀获得的镀层结合力最好。他还发现^[23],在不同的铝合金上一次浸锌后所得镀层的结合力比未经浸锌时有所提高,但提高程度与铝合金中的合金元素有关,而二次浸锌后所得镀层的结合力更好,且结合力提高程度与铝合金中的合金元素无关。二次浸锌比一次浸锌所得镀层结合力好的原因是,二次浸锌后的锌层与基体形成了冶金结合^[24]。Shinnosuke Egoshi^[25]则发现,铝铜合金、

铝硅合金及纯铝经过二次浸锌后,所得浸锌层的厚度和均匀性不同。Saeed Shirmohammadi Yazdi^[26]研究发现,浸锌层的形貌将直接影响化学镀层的颗粒结构。Chun-Jen Chen^[27]通过浸锌法在铝上制得了性能优良的 Ni-Cu-P 合金镀层。S. G. Robertson^[28]分析了在浸锌液中加入三价铁离子的作用,结果表明,三价铁离子的加入可以使锌颗粒以更小的尺寸沉积在铝基表面,即成核尺寸变小,同时可以使铝表面形成锌铁合金层,这也正是改良浸锌法的优势。Koji Murakami^[29]也证明了加入三价铁离子确实能够提高二次浸锌的处理效果,提高镀层的结合强度。Mikiko Saito^[30]针对浸锌过程对化学镀镍磷合金的影响进行了电化学分析。Chang Xia^[31]先进行二次浸锌,之后在铝上制得了化学镀镍磷合金层,并研究了热处理对镀层性能的影响。

3 浸镍法

研究表明^[32-33],浸锌处理后不宜直接进行化学镀镍。其原因是浸锌层将会部分溶解在酸性镀液中,污染镀液,缩短镀液寿命;同时,未被溶解的锌将成为基体与镀层间的夹层,这样一来,在潮湿的环境中易形成腐蚀电池,而锌因电极电位负于镍而作为阳极,优先被腐蚀,最终会导致镀层剥落。不少研究显示,浸镍法可以避免这些不足,有望代替浸锌法。目前关于浸镍法的定义暂未明确,文中将化学镀镍前经过含镍溶液处理的方法均视为浸镍法。文献中提及的浸镍方法主要包括:活化浸镍、碱性预镀镍及二次浸镍。

3.1 活化浸镍

活化浸镍是指在传统的除油、碱洗、酸洗后的活化步骤中,用含镍盐溶液处理,从而使基体表面生成一层具有一定活性的镍层。该法往往不含还原剂,主要成分为镍盐和络合剂,有些还含有 H⁺ 活性抑制剂和铝缓蚀剂。其原理是,通过含镍的络合物的溶液与铝基发生置换反应,在基体表面形成具有镀层金属生长活性的微薄镍^[34-36],提高后续镍磷合金沉积的晶体生长活性,进而提高镀层的结合强度、沉积速率等。表 1 中给出了几种典型活化浸镍液的工艺配方。

有研究表明^[41],活化浸镍时间对后续镀层性能的影响较大。活化时间过短,活化不充分,会使基体表面浸镀层较薄,从而使镀速降低;随着活化时间的延长,活化镍层颜色从灰色逐渐变为黑色,并伴有浮灰

表 1 几种典型的活化浸镍液配方

Tab. 1 Several typical processes and formulations of activation-nickel immersion method

编号	配方
1 ^[37]	硫酸镍 28 g/L,氢氟酸 90 g/L,硼酸 40 g/L
2 ^[38]	乙酸镍 2 g/L,柠檬酸钠 6 g/L,乳酸 10 mL/L,三乙醇胺 10 mL/L
3 ^[39]	硫酸镍 30 g/L,柠檬酸钠 20 g/L,氟化钠 0.5 g/L,氯化铵 7 g/L
4 ^[40]	氯化镍 8 g/L,柠檬酸钠 17 g/L,乳酸 100 g/L,乙酸钠 10 g/L

产生。因此,活化时间的长短应控制在出现灰黑色时为止,否则随着颜色的加深,浮灰增多,结合力变差,镀层质量会下降。活化时间为 5 min 时^[42],基体活化较充分,镍磷合金沉积速率较快,可得到致密、均匀的镀层。此外,活化液的组成也会影响后续镀层的性能。根据实验结果及镍离子和络合剂的络合形式分析,应控制活化液中络合剂与镍离子的摩尔比。有文献指出^[43],络合剂与镍离子的摩尔比在 10 及以上时,活化效果较好。

Jothi Sudagar^[40]采用活化浸镍法处理,其活化液主要成分为 HF、镍盐和硼酸,制得了干摩擦磨损性能很好的化学镀镍磷层。实验结果显示,与浸锌法和次磷酸盐处理法相比,活化浸镍法处理后制得的镀层干摩擦磨损性能更好。Mohan Kumar^[44]也采用相同的活化浸镍法处理,制备出了化学镀镍层,并采用标准 ASTM-E399 对其机械性能进行评价。结果表明,化学镀镍层明显改善了基体的断裂行为,并且镀层与基体结合牢固。H. Beygi^[39]采用含 30 g/L 硫酸镍+20 g/L 柠檬酸钠+7 g/L 氯化铵+0.5 g/L NaF 的浸镍处理液,在铝纳米颗粒上沉积出均匀且仅 30 nm 厚的 Ni 层,并优化了镀液成分和工艺条件。当 $n(\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.35 : 1$, $n(\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.4 : 1$ 时,控制 pH 为 9~10,操作温度为 75~85 ℃,施镀时间为 30 min,镀层的各项性能最佳。

赵婉惠^[45]介绍了一种微酸性的 GLEN 浸镍液,其组分包括镍盐、络合剂、缓冲剂、H⁺ 活性抑制剂和铝缓蚀剂,适用于多种铝合金化学镀镍前处理。成都某电子公司器材厂采用该浸镍新工艺以后,不仅产品达到了热震试验要求,而且简化了工艺步骤,节约了能

源,成品率由原来的 60% 提高到了 90%。成都泰格公司的产品应用在舰船上,铝产品化学镀镍采用的前处理液即为该浸镍液。该浸镍液配方已获得专利,在国内尚属首创。目前 2 号 CLEN 浸镍液已研制成功,仍为绿色透明溶液,pH 近中性,操作温度仍是室温,时间 12 ~ 15 min,比浸锌工艺减少了 7 道工序。欧昌亚^[46-48]也研制了一种浸镍液配方,并获得了专利,其组成为:硫酸镍 3050 g/L,酒石酸钠或柠檬酸钠 20 ~ 30 g/L,醋酸铵或硫酸铵 20 ~ 30 g/L,乙二胺或苯胺 5 mL/L,2-乙基己基磺酸钠 1 g/L,氢氟酸 1 ~ 5 mL/L。该浸镍液适用于多种铝合金,并且与二次浸锌法相比,该浸镍法处理后所得镀层的各项性能都更好。Suqiu Jia^[49]用含镍盐的处理液代替了含 HF 活化工艺,并优化了化学镀镍液的配方,制得了形貌类似菜花状的高耐蚀 Ni-P 镀层。

3.2 碱性预镀镍

碱性预镀镍即碱性预化学镀镍,处理液中往往含有还原剂,其镍沉积的方式含有化学镀镍的沉积方式,即以还原剂(如次磷酸钠)提供的还原氢使镍离子还原在基体表面。能谱分析也证明,该预镀镍层中确实含有磷元素^[50],而置换反应则不会在铝基表面生成磷。几种典型的碱性预镀镍工艺配方见表 2。

表 2 几种典型的碱性预镀镍工艺配方

Tab.2 Several typical processes and formulations of alkaline electroless nickel pre-plating method

编号	配方
1 ^[51]	硫酸镍 25 g/L,次磷酸钠 25 g/L,柠檬酸钠 30 g/L,焦磷酸钠 10 g/L,氯化铵 30 g/L,三乙醇胺 10 ~ 15 mL/L
2 ^[38]	硫酸镍 13 g/L,次磷酸钠 30 g/L,柠檬酸钠 40 g/L,氯化铵 30 g/L
3 ^[52]	硫酸镍 28 g/L,次磷酸钠 90 g/L,柠檬酸钠 40 g/L,氯化铵 50 g/L
4 ^[53]	硫酸镍 28 g/L,次磷酸钠 34 g/L,焦磷酸钠 50 g/L,乙酸铅 0.3 mg/L

有研究表明^[54],预化学镀镍层的外观和活化浸镍层相似,通常为均匀、光滑的浅灰色,金相显微镜下显示分布有较多密布球形胞状物。预镀时间对预镀层的表面状态有很大影响:预镀时间短,则预镀不充分,镍沉积层太薄,均匀性较差,在化学镀镍过程中易

产生漏镀现象;预镀镍时间大于 7 min 后,镀层的结合力又会下降。这可能与预镀镍层的含磷量较高有关。经测定,预化学镀镍层中 P 的质量分数为 13.7%。因为含磷量高,所以镀层变脆,与基体的结合力降低。由于各工艺的条件不同,处理液浓度也有差别,因此最佳预镀时间可能会有误差。此外经分析,预镀镍层的厚度在 0.4 ~ 0.8 μm 时,所得镀层性能较好。肖鑫^[51]对各种预处理工艺进行筛选,确定了适用于铝合金化学镀镍磷合金的预处理工艺,然后在传统化学镀镍磷镀液中加入镀镍中间体和无机盐,组合出了一种新的全光亮化学镀镍磷合金工艺。

M. Vijayanand^[52]分析了活化浸镍和碱性预镀镍对镀层耐磨性的影响,结果显示,碱性预镀镍的处理效果要好于活化浸镍。其中活化浸镍液为硫酸镍+氢氟酸+硼酸混合溶液,碱性预镀镍溶液主要成分包括硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸钠和氯化铵。王勇^[55]对碱性预镀镍工艺进行优化,并得到了最佳预镀液配方:25 g/L 硫酸镍,25 g/L 次磷酸钠,30 g/L 柠檬酸三钠,10 g/L 焦磷酸钠,10 ~ 15 mL/L 三乙醇胺,30 g/L 氯化铵。弯曲试验表明,镀镍层与铝基体结合强度很高。SEM 照片显示,镀镍层晶粒大小均匀,各晶粒间结合紧密,孔隙率低,耐腐蚀能力强。Yuansheng Huang^[56]也优化了预镀镍工艺,即:硫酸镍 30 g/L,次磷酸钠 25 g/L,柠檬酸钠 20 g/L,三乙醇胺 120 g/L,温度 35 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$,pH 值 9 ~ 11,时间 10 min。他采用该预镀镍工艺进行处理,在铸造铝合金上制得了化学镀镍-金刚石镀层,镀层硬度可达 730HV,结合力和耐蚀性都很好。也有学者^[57]采用三酸处理后进行预化学镀镍,制得的镀层结合力能够达到 ASTM 标准。

3.3 二次浸镍

文献中提到的二次浸镍可以分为两种:一种是活化浸镍+碱性预镀镍;另一种是两次预化学镀镍。较多研究显示,在活化浸镍处理后,由于置换反应速率过快,生成的镍层较为粗糙且不均匀,用浓硝酸退镍后再碱性预镀镍,可以生成致密且具有催化作用的镍层,从而提高镀层的结合强度及耐蚀性。其原理是,粗糙的活化浸镍层经过浓硝酸退镍后,结合力不好的镍层溶解在浓硝酸中,同时颗粒大的镍粒子变得更小,有利于下一步预镀镍过程中生成更均匀、致密的预镀镍层。

孙华^[53]采用活化浸镍+碱性预镀镍作为铝化学镀镍前处理工艺,确定了最佳配方及工艺条件。活化

浸镍为:乳酸 100 g/L,乙酸钠 10 g/L,氯化镍 8 g/L,柠檬酸钠 17 g/L,活化时间 5 min。碱性预镀镍为:硫酸镍 28 g/L,次磷酸钠 34 g/L,焦磷酸钠 50 g/L,乙酸铅 0.3 mg/L,pH 值 9.1,温度 60 ℃,时间 5 min。所得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。

尹国光^[54]也研究了活化浸镍+碱性预镀镍的方法,确定活化工艺为:活化剂 QZ-106 150 g/L,pH 为 9.5,室温,时间 30 s。预化学镀镍工艺为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 g/L,QZ-34 复合配合剂 50 g/L,表面活性剂 15 mg/L,稳定剂 0.3 mg/L,pH 值 9.1,温度 62 ℃,时间 5 min。在该工艺条件下进行前处理,所得镀层的结合强度最大,耐蚀性最好。

杨防祖等人^[38]利用开路电位-时间曲线研究了铝表面化学镀镍浸镍前处理及化学沉积镍的初期行为,结果显示,未经及经过前处理的铝表面,化学沉积镍的初期行为都经历去氧化膜、活化、混合控制及化学沉积过程。他们分析了不同前处理下浸镍过程的初期行为,结果表明,经过浸镍和化学预镀镍前处理后的铝表面附着了细小的镍颗粒。他们还在含有络合剂和还原剂的碱性预镀镍溶液中,经二次化学预镀镍前处理,成功实现了铝基底弱酸性化学镀镍。所获得的化学镀镍层与铝基底结合牢固,呈团颗粒状形貌和非晶态结构。

陈明辉^[58]采用相同的预镀镍液比较了一次预镀镍和二次预镀镍,结果显示,二次预镀镍可以改善预镀层的覆盖率。经碱性预镀镍后再进行化学镀镍,镍沉积速率适中,形成的镀层为均匀、致密的 Ni-P 非晶态镀层,结合力好,硬度为 621 kg/mm²。

Zuwei Yin^[59]采用活化浸镍液、碱性预镀镍液及二者组合进行处理,在铝基表面制得化学镀镍层。其中,活化浸镍液含柠檬酸钠、乙酸镍、乳酸和三乙醇胺。碱性预化学镀镍液含硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸钠和氯化铵。检测结果表明,所有经浸镍法处理的试样,耐蚀性都比没有处理过的要好,先经活化浸镍再经碱性预化学镀镍的试样表现出了最好的耐蚀性。经分析,镀层好的耐蚀性主要归因于镀层高的含磷量和低的孔隙率。

4 展望

铝基表面化学镀镍前处理工艺研究已经取得了较大的成就,各类方法也在不断更新和完善。浸锌法

研究较多,应用较广,但存在一定不足。浸镍法作为一种有望代替浸锌法的前处理方法,很有研究价值。目前浸镍法存在的问题主要是浸镍液复杂,且处理效果好的浸镍液往往含有氟化物,这对人体和环境都有较大的危害。所以,铝基浸镍前处理未来的发展方向应为:1)研究出合适的含络合剂的镍盐处理液,既能去除铝氧化膜,又能使镍离子很好地沉积在基体上,从而得到良好的活性表面;2)研究出特殊条件处理液,可以直接活化铝表面,又能够得到结合力优良的镀层。总而言之,工艺简单、环保、低成本、高性能、应用广泛是未来浸镍前处理发展的主要趋势。

参考文献

- [1] ABDEL HAMID Z, ABOU ELKHAIR M T. Development of Electroless Nickel-Phosphorous Composites for Wear Resistance of 6061 Aluminum Alloy[J]. Materials Letters, 2002, 57: 720—726.
- [2] FETOHI A E, ABDEL HAMEED R M, EL-KHATIB K M. Ni-P and Ni-Mo-P Modified Aluminium Alloy 6061 as Bipolar Plate Material for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 240: 589—597.
- [3] BAI C Y, CHOU Y H, CHAO C L, et al. Surface Modifications of Aluminum Alloy 5052 for Bipolar Plates Using an Electroless Deposition Process[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183(1): 174—181.
- [4] MILLER W S, ZHUANG L, BOTTEMA J, et al. Recent Development in Aluminium Alloys for the Automotive Industry[J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 280(1): 37—49.
- [5] 王安东, 陈跃良, 张勇, 等. 基于灰色马尔科夫模型的 2A12 铝合金腐蚀预测方法研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 22—28.
WANG An-dong, CHEN Yue-liang, ZHANG Yong, et al. The Research on 2A12 Aluminum Corrosion Prediction Method Based on Gray Markov Model[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 22—28.
- [6] 陈跃良, 王冬冬, 张勇, 等. T700 碳纤维环氧树脂复合材料与 2A12 铝合金电偶腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 40—44.
CHEN Yue-liang, WANG Dong-dong, ZHANG Yong, et al. Research for Galvanic Corrosion between T700 CFRP and 2A12 Aluminum Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 40—44.
- [7] 刘马宝, 王巧云, 张勇, 等. 铝合金结构腐蚀传感器综述[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 29—34.

- LIU Ma-bao, WANG Qiao-yun, ZHANG Yong, et al. Review on Corrosion Sensors for Aluminium Alloy Structure [J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11 (6) : 29—34.
- [8] 李旭东, 朱武峰, 穆志韬, 等. LD2 铝合金腐蚀行为研究 [J]. 装备环境工程, 2013, 10 (1) : 8—12.
- LI Xu-dong, ZHU Wu-feng, MU Zhi-tao, et al. Corrosion Behavior Investigation of LD2 Aluminum Alloy [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10 (1) : 8—12.
- [9] HARI KRISHNAN K, JOHN S, SRINIVASAN K N. An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions—A Review Article [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2006, 37 (6) : 1917—1926.
- [10] AGARWALA R C, AGARWALA V. Electroless Alloy/Composite Coatings: A Review [J]. Sadhana, 2003, 28 (3/4) : 475—493.
- [11] WANG C Y, WEN G W, WU G H. Improving Corrosion Resistance of Aluminium Metal Matrix Composites Using Cerium Sealed Electroless Ni-P Coatings [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2011, 46 (4) : 471—476.
- [12] HUTT D A, LIU C Q, CONWAY P P, et al. Electroless Nickel Bumping of Aluminum Bondpads — Part II: Electroless Nickel Plating [J]. Components & Packaging Technologies IEEE Transactions on, 2002, 25 (1) : 98—105.
- [13] HUTT D A, LIU C Q, CONWAY P P, et al. Electroless Nickel Bumping of Aluminum Bondpads—Part I: Surface Pretreatment and Activation [J]. IEEE Transactions on Components & Packaging Technologies, 2002, 25 (1) : 87—97.
- [14] 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.
- LI Li-ming, HU Wen-bin, LUO Shou-fu, et al. Electroless Nickel Plating on Difficult Plating Substrate [J]. Electroplating & Pollution Control, 2002, 22 (3) : 13—17.
- [15] MONTEIRO F J, BARBOSA M A. Pretreatments of Improve the Adhesion of Electrodeposition Aluminium [J]. Surface and Interface Analysis, 1991, 17 : 519—528.
- [16] 李酩, 刘刚, 刘红霞, 等. 化学镀层的性能及基体的镀前处理 [J]. 航空制造技术, 2004 (7) : 86—88.
- LI Yan, LIU Gang, LIU Hong-xia, et al. The Performance of the Electroless Coating and the Pretreatment of Substrate before Plating Processing [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2004 (7) : 86—88.
- [17] 武剑, 陈阵, 司云森, 等. 1060 铝材两步化学浸锌工艺 [J]. 材料保护, 2011, 44 (5) : 37—39.
- WU Jian, CHEN Zhen, SI Yun-sen, et al. The Two-steps Process of Leaching Zinc on 1060 Aluminum Alloy [J]. Materials Protection, 2011, 44 (5) : 37—39.
- [18] 罗扬, 崔景毅, 石高峰, 等. 浸锌工艺对铝/电镀镍结合强度的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25 (3) : 634—640.
- LUO Yang, CUI Jing-yi, SHI Gao-feng, et al. The Effect of Leaching Zinc Process on Adhesion of Electroplating Nickel on Alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25 (3) : 634—640.
- [19] 解奕炯. 脱脂、除油、酸洗一步法热浸锌前处理工艺: 中国, CN 101423924 [P]. 2009-05-06.
- XIE Yi-jiong. A Hot-dip Zinc Pretreatment Process of One-step of Degreasing, Pickling: China, CN 101423924 [P]. 2009-05-06.
- [20] MURAKAMI K, HINO M, HIRAMATSU M, et al. Effect of Zincate Treatment on Adhesion of Electroless Nickel-Phosphorus Coating for Commercial Pure Aluminum [J]. J Japan Inst Light Metals, 2007, 57 : 125—130.
- [21] MURAKAMI K, HINO M, USHIO M, et al. Formation of Zincate Films on Binary Aluminum Alloys and Adhesion of Electroless Nickel-Phosphorus Plated Films [J]. Materials Transactions, 2013, 54 (2) : 199—206.
- [22] HINO M, MURAKAMI K, HIRAMATSU M, et al. Effect of Zincate Treatment of Adhesion of Electroless Ni-P Plated Film for 2017 Aluminum Alloy [J]. Materials Transactions, 2005, 46 (10) : 2169—2175.
- [23] HINO M, MURAKAMI K, MITOOKA Y, et al. Effect of Zincate Treatment on Adhesion of Electroless Ni-P Coating onto Various Aluminum Alloys [J]. Materials Transactions, 2009, 50 (9) : 2235—2241.
- [24] HINO M, MURAKAMI K, MITOOKA Y, et al. Zincate Treatment on 2017 Aluminum Alloy and Evaluation of Its Adhesion [J]. Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 2005, 56 (5) : 293—295.
- [25] EGOSHI S, AZUMI K, KONNO H, et al. Effects of Minor Elements in Al Alloy on Zincate Pretreatment [J]. Applied Surface Science, 2012, 261 : 567—573.
- [26] YAZDI S S, ASHRAFIZADEH F, HAKIMIZAD A. Improving the Grain Structure and Adhesion of Ni-P Coating to 3004 Aluminum Substrate by Nanostructured Anodic Film Interlayer [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 232 : 561—566.
- [27] CHEN C J, LIN K L. The Deposition and Crystallization Behaviors of Electroless Ni-Cu-P Deposits [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146 (1) : 137—140.
- [28] ROBERTSON S G, RITCHIE I M. The Role of Iron (III) and Tartrate in the Zincate Immersion Process for Plating Aluminium [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27 (7) : 799—804.
- [29] MURAKAMI K, HINO M, FURUKAWA R, et al. Effects of Alloying Elements in Aluminum Alloys and Activations on

- Zincate Treatment and Electroless Nickel-Phosphorus Plating[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2010, 60(2): 78—84.
- [30] SAITO M, MAEGAWA T, HOMMA T, et al. Electrochemical Analysis of Zincate Treatments for Al and Al Alloy Films[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(5): 1017—1020.
- [31] CHANG X, ZHANG X B. Study on Electroless Nickel Plating Process and Property of Aluminum Alloy[J]. Advanced Materials Research, 2013, 756—759: 60—63.
- [32] 王玲. 铝合金化学镀 Ni-P 前处理工艺[J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(12): 21—23.
- WANG Ling. The Pretreatment Process of Electroless Nickel on Aluminum Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 1996, 15(12): 21—23.
- [33] 范建凤, 曲济方, 刘森华, 等. 铝基直接化学镀镍的活化前处理工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2010, 30(4): 26—28.
- FAN Jian-feng, QU Ji-fang, LIU Sen-hua, et al. The Study of Activation Pretreatment Process on Direct Electroless Nickel on Aluminum[J]. Electroplating & Pollution Control, 2010, 30(4): 26—28.
- [34] 陈宇, 吕广庶, 蔡刚毅. 铝合金化学镀镍前处理工艺及镀液稳定性研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(6): 18—22.
- CHEN Yu, LV Guang-shu, CAI Gang-yi. The Study of Pretreatment Process of Electroless Nickel on Aluminum Alloy and the Stability of the Bath[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(6): 18—22.
- [35] YANG Y, WU H. Microstructure and Microhardness of Tempered Ni-Al Alloyed Layer[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(10): 937—940.
- [36] 于光. 铝合金化学镀镍[J]. 材料保护, 1995, 28(9): 16—17.
- YU Guang. Electroless Nickel on Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 1995, 28(9): 16—17.
- [37] TAKÁCS D, SZIRÁKI L, SÓLYOM J, et al. Effects of Pretreatments on the Corrosion Properties of Electroless Ni-P Layers Deposited on AlMg₂ Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(8): 4526—4535.
- [38] 杨丽坤, 杨防祖, 田中群, 等. 铝表面前处理及化学沉积镍初期行为[J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 414—420.
- YANG Li-kun, YANG Fang-zu, TIAN Zhong-qun, et al. The initial Behavior of Pretreatment on Aluminum and Electroless Nickel Deposition[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(2): 414—420.
- [39] BEYGI H, VAFAEENEZHAD H, SAJJADI S A, et al. Modeling the Electroless Nickel Deposition on Aluminum Nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(19): 7744—7750.
- [40] SUDAGAR J, VENKATESWARLU K, LIAN J. Dry Sliding Wear Properties of a 7075-T6 Aluminum Alloy Coated with Ni-P (h) in Different Pretreatment Conditions[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009, 19(6): 810—818.
- [41] 尹国光, 潘小芳, 陈延民, 等. 铝合金化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护, 2004, 37(1): 30—32.
- YIN Guo-guang, PAN Xiao-fang, CHEN Yan-min, et al. The Study on Process of Electroless Nickel on Aluminum Alloy[J]. Material Protection, 2004, 37(1): 30—32.
- [42] 孙华, 马洪芳, 刘科高, 等. 前处理工艺对铝基 Ni-P 化学镀层性能的影响[J]. 化工学报, 2010, 61(12): 3200—3204.
- SUN Hua, MA Hong-fang, LIU Ke-gao, et al. The Effect of Pretreatment on the Properties of Electroless Nickel on Aluminum[J]. Journal of Chemical Engineering, 2010, 61(12): 3200—3204.
- [43] 夏承钰. 铝表面预镀镍工艺的研究[J]. 热加工工艺, 1998(1): 32—34.
- XIA Cheng-yu. The Study of Electroless Nickel Preplating on Aluminum[J]. Hot Working Technology, 1998(1): 32—34.
- [44] MOHAN KUMAR S, PRAMOD R, SHASHI KUMAR M E, et al. Evaluation of Fracture Toughness and Mechanical Properties of Aluminum Alloy 7075, T6 with Nickel Coating[J]. Procedia Engineering, 2014, 97: 178—185.
- [45] 赵婉惠. 铝件直接化学镀镍前处理新工艺[C]//2005(贵阳)表面工程技术创新研讨会论文集. 贵阳: 出版者不详, 2005: 132—133.
- ZHAO Wan-hui. The New Pretreatment Process of Direct Electroless Nickel on Aluminum[C]//2005(Guiyang) Surface Engineering Technology Innovation Seminar "Proceedings". Guiyang: [s. n.], 2005: 132—133.
- [46] 欧昌亚. 铝材直接酸性化学镀镍(Ni-P)前处理生产工艺研究及实践[C]//2004年全国电子电镀学术研讨会论文集. 重庆: 出版者不详, 2004: 388—390.
- OU Chang-ya. Research and Practice of the Pretreatment Processing Technology of Direct Acidic Electroless Nickel (Ni-P) on Aluminum[C]//2004, The Proceedings of National Electronic Electroplating Academic Symposium. Chongqing: [s. n.], 2004: 388—390.
- [47] 欧昌亚. 一种铝及铝合金化学镀镍前浸镍液: 中国, CN1435509A[P]. 2003-08-13.
- OU Chang-ya. A Nickel Immersion Solution of Electroless on Aluminum and Aluminum Alloy: China, CN1435509A[P]. 2003-08-13.
- [48] 欧昌亚. 铝材酸性化学镀镍(Ni-P)前处理工艺研究[J]. 涂装与电镀, 2005, 3(3): 10—13.

- OU Chang-ya. The Study of Pretreatment Process on Acidic Electroless Nickel on Aluminum[J]. Coating and Electroplating, 2005, 3(3): 10—13.
- [49] JIA S Q, GUAN J X, QIU J D, et al. Electroless Ni-P Plating on Mg-7Al Alloy by Chemical Conversion Pretreatment[J]. Advanced Materials Research, 2013, 652—654: 1908—1911.
- [50] WEI X C, WANG J B, ZHANG X M, et al. Study on the Development of Pretreatment Processes of Electroless Nickel Plating on Al Alloy Surface[J]. Materials Science Forum, 2014, 809/810: 412—418.
- [51] 肖鑫, 许律, 刘万民. 铝及铝合金全光亮化学镀镍磷合金工艺优选[J]. 材料保护, 2011, 44(3): 64—67.
- XIAO Xin, XU Lv, LIU Wan-min. The Process Optimization of Whole Bright Electroless Nickel on Aluminum[J]. Material Protection, 2011, 44(3): 64—67.
- [52] VIJAYANAND M, ELANSEZHIAN R. Effect of Different Pretreatments and Heat Treatment on Wear Properties of Electroless Ni-B Coatings on 7075-T6 Aluminum Alloy[J]. Procedia Engineering, 2014, 97: 1707—1717.
- [53] 孙华, 马洪芳, 刘科高, 等. 铝合金化学镀 Ni-P 前处理工艺条件的优化[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 67—70.
- SUN Hua, MA Hong-fang, LIU Ke-gao, et al. The Optimization of Pretreatment Process of Electroless Nickel on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2010, 39(1): 67—70.
- [54] 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.
- YIN Guo-guang. The New Pretreatment Process of Electroless Nickel on Aluminum[J]. Surface Technology, 2004, 33(2): 43—45.
- [55] 王勇, 万家瑰, 万德立, 等. 铝材表面化学镀镍技术[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(12): 46—49.
- WANG Yong, WAN Jia-gui, WAN De-li, et al. Electroless Nickel on Aluminum[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(12): 46—49.
- [56] HUANG Y S. Nickel-Diamond Compound Electroless Plating on Cast Aluminum Alloys[J]. Advanced Materials Research, 2011, 189—193: 265—268.
- [57] 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.
- GAO Yan, ZHENG Zhi-jun, CAO Da-hua. The Effect of Pretreatment Process on Adhesion of Electroless Nickel on Aluminum[J]. Electroplating & Pollution Control, 2005, 25(2): 21—23.
- [58] 陈明辉, 杨丽坤, 傅锴铭, 等. 铝表面化学镀镍工艺研究[C]//2013年海峡两岸(上海)电子电镀及表面处理学术交流会. 上海: 出版者不详, 2013: 236—241.
- CHEN Ming-hui, YANG Li-kun, FU Kai-ming, et al. The Study of Electroless Nickel on Aluminum[C]//2013, The Academic Communication of the Taiwan Strait (Shanghai) Electronic Electroplating and Surface Treatment. Shanghai: [s. n.], 2013: 236—241.
- [59] YIN Z W, CHEN F Y. Effect of Nickel Immersion Pretreatment on the Corrosion Performance of Electroless Deposited Ni-P Alloys on Aluminum[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 34—40.

(上接第6页)

- HUANG Mei-dong, LI Yun-ke, WANG Meng-meng, et al. Structure and Properties of TiAlN/TiN Multilayers by Arc Ion Plating[J]. Journal of Tianjin Normal University(Natural Science Edition), 2015, 35(1): 26—29.
- [13] 陈东, 曾志辉, 丁鹏. 钛基/TiN 涂层接触应力有限元分析[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 59—63.
- CHEN Dong, ZENG Zhi-hui, DING Peng. Finite Element Analysis of the Contact Stress of TiN Coating/Ti Alloy Substrate[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 59—63.
- [14] 魏永强, 张艳霞, 文振华, 等. 脉冲偏压占空比对 TiN/TiAlN 多层薄膜微观结构和硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 1—6.
- WEI Yong-qiang, ZHANG Yan-xia, WEN Zhen-hua, et al. Effects of Different Pulsed Bias Duty Cycle on the Microstructure and Hardness of TiN/TiAlN Multilayer Coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 1—6.
- [15] 李忠厚, 宫学博, 郭腾腾, 等. 基片偏压改变对镁合金 Ti/TiN 膜质量的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 88—91.
- LI Zhong-hou, GONG Xue-bo, GUO Teng-teng, et al. Effect of Change of Bias Voltage on the Quality of Ti/TiN Film on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 88—91.