

预化学镀镍时间对铝基化学镀镍层性能的影响

孙硕, 宋贡生, 马正华

(沈阳工业大学 理学院, 沈阳 110870)

摘要:目的 揭示试样的显微形貌随预化学镀镍时间的变化规律,并探讨试样的显微形貌、镀层的结合强度及耐蚀性能的相关性。方法 以预化学镀镍时间为变量,通过化学沉积方法制得化学镀镍层。采用扫描电镜观察预镀层及化学镀镍层的表面形貌,采用热震试验、弯曲试验和划格试验测试镀层的结合力,并对化学镀镍层与铝基体之间的结合力进行评价。采用电化学方法对镀层在模拟燃料电池腐蚀介质中的耐蚀性进行评价。结果 随着预化学镀镍时间的延长,颗粒尺寸不断增大,预化学镀镍层形貌先逐渐变得均匀、致密,之后又变得粗糙不均匀。化学镀镍层的耐蚀性以及和基体的结合力呈现出先增加后降低的趋势。结论 预化学镀镍时间在5 min时,所得化学镀镍层的表面形貌最平整,结合力最好,耐蚀性最佳。

关键词:预化学镀镍;前处理;铝基;化学镀镍;性能;表面形貌;结合力;耐蚀性

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)01-0049-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.01.008

Effect of Electroless Nickel Pre-plating Time on Properties of Electroless Nickel on Aluminum

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

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

ABSTRACT: **Objective** To reveal the variation trend of surface morphology of the sample along with the different pre-plating time and discuss the correlations between surface morphology, adhesion of coatings with aluminum matrix, and corrosion resistance. **Methods** Electroless nickel coatings were prepared by chemical deposition at different pre-plating time. The surface morphology of coatings was characterized by SEM. The adhesion of coatings with aluminum matrix was determined and evaluated by bending test, thermal shock test and scribe test. And the corrosion resistance of coatings in a simulated fuel cell corrosion medium was also characterized by the electrochemical workstation. **Results** With the electroless nickel pre-plating time increasing, the surface morphology of pre-plating nickel coating gradually became dense and uniform. And the particle size of pre-plating coating became bigger. Elec-

收稿日期: 2015-10-08; 修订日期: 2015-10-18

Received: 2015-10-08; Revised: 2015-10-18

基金项目: 辽宁省教育厅科研项目(L2015392); 2015年辽宁省大学生创新创业训练计划项目(201510142000055); 国家科技基础条件平台建设项目(2005DKA10400-15-Z04)

Fund: Supported by Scientific Research Project of Liaoning Province Department of Education (L2015392); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Liaoning Province (201510142000055); The National R&D Infrastructure and Facility Development Program of China (2005DKA10400-15-Z04)

作者简介: 孙硕(1972—),男,辽宁人,博士,副教授,主要研究方向为材料化学与表面技术。

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

troless nickel coating first became smooth and then rough, and its corrosion resistance and adhesion with matrix also first increased and then decreased with the electroless nickel pre-plating time increasing. **Conclusion** The best surface morphology, corrosion resistance and the maximum adhesion of the coating was obtained at 5 min of electroless nickel pre-plating time.

KEY WORDS: electroless nickel pre-plating; pretreatment; aluminum; electroless nickel; properties; surface morphology; adhesion; corrosion resistance

铝及铝合金密度小、比强度高,常被用于医疗、运输、航天、石油和天然气管道、汽车等行业,但其硬度低、耐磨和耐腐蚀性差,已不能满足工业化的应用要求。铝及其合金化学镀镍后可显著提高表面硬度、耐磨和耐腐蚀性,并改善表面钎焊性、可抛光性等功能特性^[1-3]。然而铝属于难镀基材^[4],故在其表面化学镀镍之前需要进行特殊的前处理。目前浸锌法是工业生产中比较成熟的前处理方法之一^[5-6],浸锌法可以在铝基表面获得性能较好的化学镀镍层,但也有两个缺点:其一,因为锌的电极电势比镍负,所以锌将会和镀液中的镍发生置换反应,从而污染化学镀镍溶液,缩短镀液寿命;其二,有部分未反应的锌残留在镀层与基体之间成为中间层。相对而言,浸镍法不存在上述问题,国内外也有不少学者都在研究。目前对浸镍法的研究主要集中在三个方面:一是用浸镍代替浸锌,然后预化学镀镍和化学镀镍,有学者也称之为活化+预镀镍前处理^[7-8];二是采用二次浸镍,该方法相对复杂,且中间有浓硝酸退镍步骤,易造成环境污染^[9];三是采用一次浸镍处理^[10-11],但目前的浸镍液成分复杂,且含有有毒的氟离子,不易维护。针对上述问题,文中采用一种直接预化学镀镍工艺在铝表面制备结合力合格、耐蚀性较好的化学镀镍层。该工艺简化了浸镍法的工艺流程,具有较好的应用前景。

1 实验

1.1 铝基表面化学镀镍

所用基材为纯铝片,其成分(以质量分数计)为:Si 0.15%,Fe 0.015%,Cu 0.015%,N 0.005%,Al 余量。

将纯铝片切割为20 mm×12.5 mm×0.1 mm的薄片,化学镀镍步骤为:除油→碱蚀→水洗→中和→水洗→预化学镀镍→水洗→化学镀镍→水洗→烘干。

除油条件为:室温下,采用蘸有无水乙醇的棉球擦拭。碱蚀条件为:在50℃ 20 g/L的NaOH溶液中处理15 s。中和条件为:室温下,在20%(体积分数)的硝酸溶液中处理3 min。

预化学镀镍镀液组成为:13 g/L 硫酸镍,30 g/L 次磷酸钠,40 g/L 柠檬酸钠,30 g/L 氯化铵。预镀条件是:镀液温度50℃,处理时间5~10 min。

化学镀镍镀液组成为:27 g/L 硫酸镍,30 g/L 次磷酸钠,1.2 g/L 柠檬酸钠,20 g/L 乙酸钠,31 mL/L 乳酸,3.7 mL/L 丙酸,5 mg/L 硫酸铜,5 mg/L 硫代硫酸钠。施镀条件是:镀液温度(91±1)℃,处理时间60 min。

1.2 测试表征

1) 镀层形貌。采用日立S3400型扫描电子显微镜(SEM)和日立SU8010场发射扫描电子显微镜观测试样表面的微观形貌特征。

2) 镀层的结合力。参考GB/T 13913—1992《自催化镍-磷镀层技术要求和试验方法》^[13]中的弯曲试验和热震试验进行镀层结合力定性判定。采用划格试验^[14],即用硬质钢刀在样品表面将镀层划成1 mm×1 mm格子100个,划痕一刀完成,深及基体,用4倍放大镜观察,根据平行线或网格间是否有镀层脱落或从基体裂开来判定镀层结合力的好坏。

3) 镀层的耐蚀性。采用CHI604D电化学工作站进行动电位极化曲线测试,腐蚀介质为0.5 mol/L的H₂SO₄溶液。测试在室温下进行,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,样品作为工作电极,扫描速度为0.5 mV/s,测试范围为 $E_{ocp} \pm 150$ mV。

2 结果与讨论

2.1 预化学镀镍时间对镀层表面形貌的影响

图1为碱蚀、中和后不同预化学镀镍时间处理后试样的SEM图,由图1可知,碱蚀、中和后,除去了铝表面的氧化膜,使基体裸露了出来。预化学镀镍1 min后试样表面有细小颗粒生成,这是因为基体表面的氧化膜溶解之后,预化学镀镍液中的镍离子将和裸露出来的铝发生置换反应,生成一层镍转化层。随着预化学镀镍时间的增加,这些置换镍层将作为化学镀过程中的活性中心,催化化学镀镍反应的发生^[15]。

当预化学镀镍 5 min 时,基体表面形成了较均匀的预化学镀镍层,预镀 10 min 以上时,预化学镀镍层几乎全部覆盖基体表面,而且镍颗粒尺寸也在不断增大。研究表明,化学镀镍在反应初期,镍核的横向生长速度大于或等于纵向生长速度时,镍磷合金镀层主要以胞状形式生长,随着反应的进行,镍的横向生长速度

远大于纵向生长速度时,镀层以叠层形式生长^[16]。图 2 是不同预化学镀镍时间处理后的样品经 1 h 化学镀镍后的 SEM 图,可以看出,没有经过预镀镍处理的样品在化学镀过程中形成了粗糙的镍层,原因是其化学镀镍过程是直接在铝表面上进行的,铝基体直接在酸性化学镀镍液中发生快速的置换反应,基体表

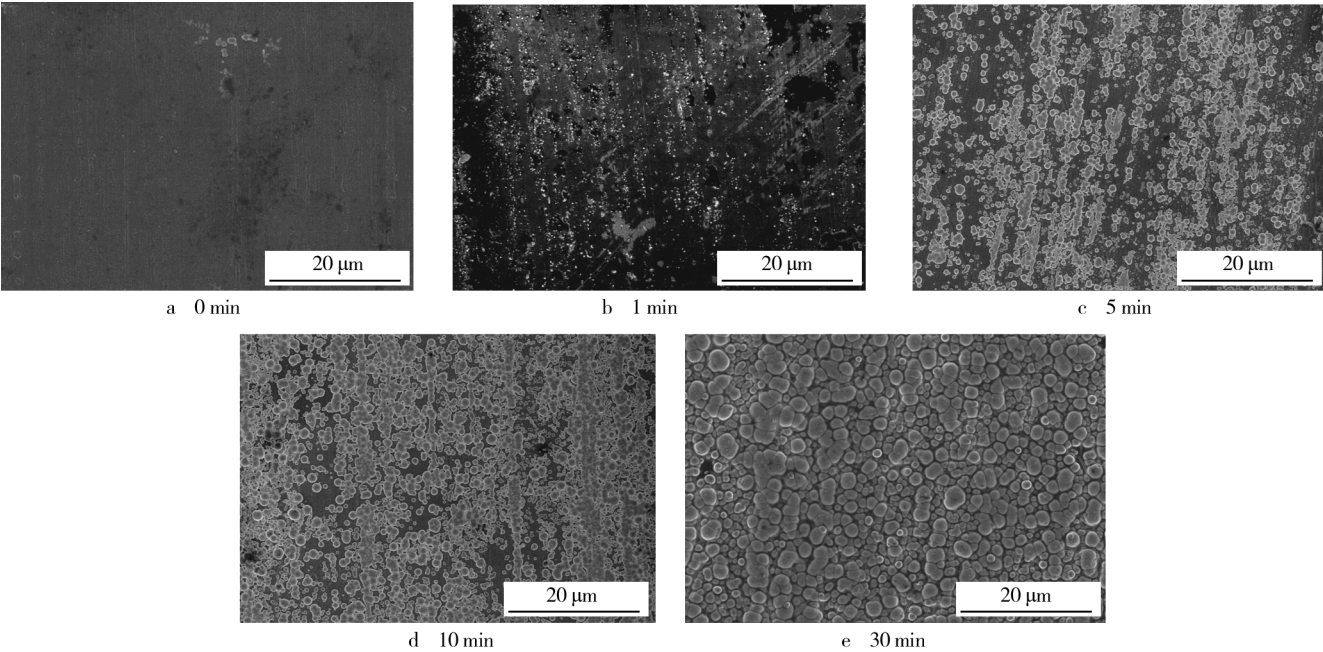


图 1 不同预镀镍时间处理后的试样的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of Al with different processing time of electroless nickel pre-plating

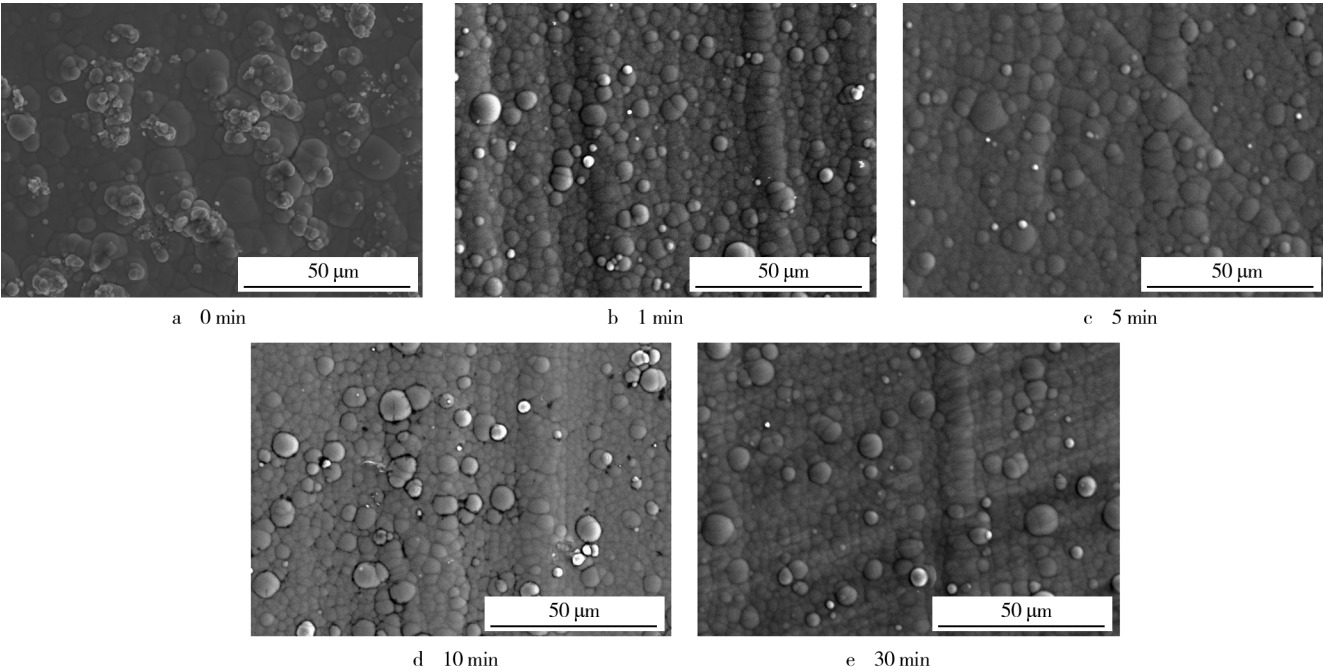


图 2 不同预镀镍时间处理后的试样经化学镀镍后的 SEM 图

Fig. 2 Surface morphology of electroless nickel on Al with different treating time of electroless nickel pre-plating

面生成粗糙的置换层而导致后面的化学镀镍表面粗糙。经过预化学镀镍处理 1 min 的样品,其表面相对平整。随着预化学镀镍时间的增加,化学镀镍层的表面形貌逐渐变得更加平整。在预镀 5 min 左右时,化学镀镍层最为平整,颗粒大小也相对均匀。但在预镀 10 min 以上时,镀层变得凹凸不平,且颗粒尺寸相差较大,这可能与之前的预化学镀镍层颗粒逐渐变大有关。由此可见,预化学镀镍时间对于预镀层和化学镀层的表面形貌都有较大的影响。

实验表明,随着预镀时间的延长,预镀镍层颜色从灰色逐渐变为黑色,并伴有浮灰产生,同时氢气的析出增多,水洗后浮灰脱落,表明此时的预镀层与基体的结合强度变差。因此,预镀镍时间应控制在出现灰黑色时为宜,否则,随着颜色的加深,浮灰增多,结合力变差,导致镀层质量下降。预化学镀镍时间过短,预镀不充分,预镀层催化活性较差,沉积速率慢,形成的镀层颗粒尺寸不均匀。在预镀时间为 5 min 时,一方面该预镀层与基体结合力好,另一方面基体催化也比较充分,镍磷合金沉积速率较快,可得到致密、均匀的镀层。这可能是因为铝在预化学镀镍处理过程中,将发生铝与镍配位离子的置换反应,同时溶液中还含有次磷酸盐,将发生次磷酸根氧化、镍配位离子还原及析氢反应。因此反应过程中,置换及化学还原的镍原子附着于铝表面并逐渐增多和团聚,另外预化学镀镍过程伴随的析氢反应随处理时间的增长而加剧,将导致预镀镍颗粒部分脱落^[17]。

2.2 预化学镀镍时间对镀层结合力的影响

由表 1 可知,在没有预化学镀镍的条件下直接化学镀镍,所得到的镀层与基体的结合力不好。这是因为,碱蚀、中和之后,铝基体裸露在外,由于铝的活性较强,在化学镀镍过程中容易快速地和溶液中的镍发生置换反应,生成一层粗糙多孔的镍层。同时由于化学镀镍过程中产生的氢气来不及从基体表面脱附而有部分残留在镍层中,导致镀镍层疏松、多孔,从而降低镀层与基体的结合力^[18]。预化学镀镍时间对镀层结合力的影响可以结合图 1 和图 2 进行分析,由表 1 结合力测试结果可知,预化学镀镍 1 min 后再进行化学镀镍可以适当提高结合力。这是因为在预化学镀镍过程中生成的镍层在化学镀过程中作为活性中心,催化化学镀反应的发生,从而避免了部分金属铝和镍离子发生置换反应,使镍较缓慢地在基体表面均匀致密地形成^[19]。但预镀镍时间少于 5 min 时,预镀层

镍层相对较少,酸性化学镀镍溶液有可能侵蚀铝基体,使镀层在做结合力试验时出现起泡等瑕疵^[20]。预化学镀镍 5 min 时,表面出现比预镀 1 min 时更多的薄镍层,此时表面避免了置换反应的发生,使自催化反应较缓慢有序地进行,生成的化学镀镍层也更加致密。但当预镀镍时间超过 20 min 时,镀层与基体的结合力开始下降。这或许是由于预镀层变厚,颗粒尺寸变大,在化学镀镍过程中作为催化活性中心的成核尺寸就会变大^[21],其形成的镀层较为粗糙,颗粒较大,排列不够紧密,故结合力较差,所以预镀层不宜太厚。有文献^[22]表明,预镀镍层的厚度最佳范围应为 0.4 ~ 0.8 μm 。在预化学镀镍时间为 5 min 时,化学镀镍层与基体的结合强度最好,结合强度好的原因可能是此时的预镀层可以阻止铝氧化膜的再生成,另外其表面较少和薄的膜层既为后续化学镀提供了较好的催化活性,又防止了过厚夹杂对结合力的不利影响。

表 1 不同预化学镀镍时间对镀层结合力的影响

Tab. 1 The effect of electroless nickel pre-plating time on adhesion

预镀时间/min	热震试验	弯曲试验	划格实验
0	鼓泡	起皮	脱落
0.5	鼓泡	起皮	脱落
1	鼓小泡	轻起皮	网格交界处脱落
2	鼓小泡	轻起皮	网格交界处脱落
3	不鼓泡	不起皮	无脱落
4	不鼓泡	不鼓泡	无脱落
5	不鼓泡	不起皮	无脱落
10	不鼓泡	不起皮	无脱落
20	鼓小泡	轻起皮	网格交界处脱落
30	鼓泡	起皮	脱落
60	镀层脱落	镀层脱落	脱落

2.3 预化学镀镍时间对镀层耐蚀性的影响

实验模拟质子交换膜燃料电池双极板所处的环境,考察其在 0.5 mol/L 硫酸介质中的耐蚀性。图 3 是不同预化学镀镍时间处理后再化学镀 1 h 所得化学镀镍层在 0.5 mol/L 硫酸中的动电位极化曲线,图 4 是分析极化曲线后所得的腐蚀电位和腐蚀电流密度与预化学镀镍时间的关系曲线。分析图 4a 可知,随着预化学镀镍时间的增加,自腐蚀电位逐渐变正,尤其在 3 ~ 5 min 之间增加较大。预化学镀镍时间超过 5 min 后,自腐蚀电位开始下降。自腐蚀电位越

正,表明其腐蚀倾向越小,这与图4b的腐蚀电流数据相符,即自腐蚀电位越正的样品,其腐蚀电流越小。预化学镀镍5 min时自腐蚀电位最正,其腐蚀电流值最小。这也说明了,预化学镀镍5 min后进行化学镀镍,所得镀层的耐蚀性最好。镀层的耐蚀性在预化学镀镍5 min时最好(见图2),可能是由于在预化学镀镍5 min时,再化学镀镍时生长的镀层结构致密,减小了镀层的孔隙率,从而提高了耐蚀性。

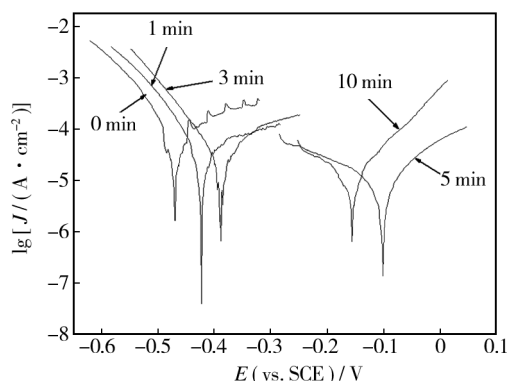


图3 不同预化学镀镍时间处理后再化学镀1 h所得化学镀镍层在0.5 mol/L硫酸中的动电位极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of electroless nickel coatings with different electroless nickel pre-plating time in 0.5 mol/L sulfuric acid after chemical plating for 1 hour

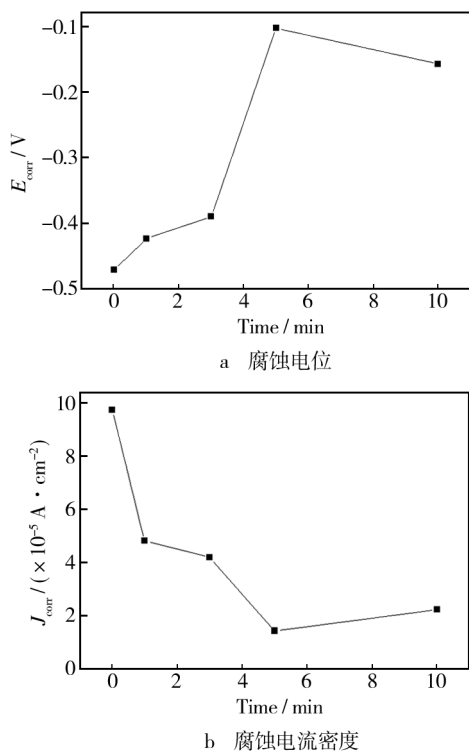


图4 预化学镀镍时间对自腐蚀电位和电流密度的影响
Fig. 4 The effect of electroless nickel pre-plating time on E_{corr} and J_{corr}

3 结论

1) 预化学镀镍时间对预镀层和化学镀镍层的表面形貌都有较大的影响,随着时间的增长,预镀层越来越致密、平整,化学镀镍层呈现出从粗糙到平整又到粗糙的趋势,所以要得到表面平整的化学镀镍层,预化学镀镍时间应在5 min左右。

2) 在预化学镀镍5 min时,化学镀镍层与基体的结合强度最好,结合强度好的原因可能是此时的预镀层可以阻止铝氧化膜的再生成,另外其表面较少和薄的膜层既为后续化学镀提供了较好的催化活性,又防止了过厚夹杂对结合力的不利影响。

3) 镀层的耐蚀性在预化学镀镍5 min时最好,这是由于在此预镀层表面上再生长的化学镀镍层结构致密,减小了镀层的孔隙率,从而提高了耐蚀性。

参考文献

- [1] 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.
- [2] MILLER W S, ZHUANG L, BOTTEMA J, et al. Recent Development in Aluminum Alloys for the Automotive Industry [J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 280(1): 37—49.
- [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] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] GB/T 13913—1992, 自催化镍-磷镀层技术要求和试验方法 [S].
- GB/T 13913—1992, Autocatalytic Nickel-phosphorus Coating-Specification and Test Methods [S].
- [14] 郝龙, 冯全芬, 沈伟, 等. 前处理对不锈钢表面化学镀 Ni-P 镀层结合力影响的研究 [J]. *材料保护*, 2008, 41(3): 25—27.
- HAO Long, FENG Quan-fen, SHEN Wei, et al. Effect of Pretreatment on Adhesion of Electroless Nickel on Stainless Steel [J]. *Materials Protection*, 2008, 41(3): 25—27.
- [15] 金永中, 杨奎, 曾宪光, 等. 温度对化学镀 Ni-P 合金层形貌、硬度及耐蚀性的影响 [J]. *表面技术*, 2015, 44(4): 23—26.
- JIN Yong-zhong, YANG Kui, ZENG Xian-guang, et al. Effect of Plating Temperature on Morphology, Hardness and Corrosion of Electroless Ni-P alloy Coating [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(4): 23—26.
- [16] 王天旭, 蒙继龙, 李子全. 化学镀 Ni-P 镀层的生长机理研究 [J]. *材料保护*, 2007, 40(12): 4—6.
- WANG Tian-xu, MENG Ji-long, LI Zi-quan. Study of Growth Mechanism of Electroless Nickel Coating [J]. *Materials Protection*, 2007, 40(12): 4—6.
- [17] 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.
- [18] 胡永俊, 熊玲, 蒙继龙, 等. 铝合金的前处理对 Ni-Co-P 化学镀层沉积特性和耐腐蚀性能的影响 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(2): 194—196.
- HU Yong-jun, XIONG Ling, MENG Ji-long, et al. Effect of Pretreatment on Deposition Characteristics and Corrosion Resistance of Electroless Ni-Co-P Alloy Coating on Aluminum Alloy [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2009, 21(2): 194—196.
- [19] 刘丽红, 张子华, 闫杰, 等. 化学镀镍磷合金在海洋环境中的腐蚀行为 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2010, 30(5): 369—373.
- LIU Li-hong, ZHANG Zi-hua, YAN Jie, et al. Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Alloy Coating in the Marine Environment [J]. *Journal of China Society for Corrosion and Protection*, 2010, 30(5): 369—373.
- [20] 胡光辉, 吴辉煌, 杨防祖, 等. 镍磷化学镀层的耐蚀性及其与磷含量的关系 [J]. *物理化学学报*, 2005, 21(11): 1299—1302.
- HU Guang-hui, WU Hui-huang, YANG Fang-zu, et al. The Relationship between Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Alloy Coating and P Content [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2005, 21(11): 1299—1302.
- [21] 李国华, 郝建民, 陈永楠, 等. 温度对 AZ91D 镁合金化学镀镍层结构和耐蚀性能的影响 [J]. *铸造技术*, 2014, 35(2): 305—308.
- LI Guo-hua, HAO Jian-min, CHEN Yong-nan, et al. Effect of Plating Temperature on Structure and Corrosion Resistance of Electroless Nickel on AZ91D Magnesium Alloy [J]. *Foundry Technology*, 2014, 35(2): 305—308.
- [22] 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.