

前处理对镁合金化学镀镍结合力的影响

郑臻 余新泉 孙扬善 薛烽 任世科

(东南大学材料科学与工程系 南京 210096)

摘要:研究了镁合金多种前处理工艺对化学镀镍层与基体之间结合力的影响.采用弯曲法、锉刀实验法和划线划格实验3种镀层结合力测试方法,对化学镀镍层与镁合金基体之间结合力的优劣进行了定性评价.结果表明,采用一步法前处理工艺的试样,镀层与基体之间具有良好的结合力,金相显微观察发现镀层与基体之间具有最薄的中间过渡层.用浸锌工艺能较好地改善镀层与基体间的结合力.但镁合金浸锌工艺值得做进一步的研究.

关键词:镁合金 化学镀镍 前处理 结合力 浸锌

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)04-0221-06

1 前言

镁合金作为轻金属结构材料,能有效地减轻产品自重、节约能耗,呈现出独特的性能优势,在汽车和航空等工业领域中,具有广阔的应用前景.然而即使在大气环境下,镁合金也极易被氧化和腐蚀.这大大限制了镁合金在工业和民用产品上的应用.可以说腐蚀防护是镁合金大规模实用化进程中的一个最需要解决的问题.

镁合金在用于产品零件时必需采用表面防护技术.目前国内外用于工程镁合金的防护技术主要有电化学氧化(阳极氧化和微弧氧化)、电镀、化学镀和涂装(涂覆有机涂料)等^[1].与其它防护技术相比,化学镀镍由于其本身的一系列特点而逐渐被应用到镁合金的表面处理上.可是由于镁合金化学性质活泼,对化学镀镍来说属于难镀基体材料,因此合理的前处理工艺对镁合金整个化学镀技术能否实施、镀层质量以及镀层与基体之间的结合力等均具有至关重要的作用^[2].本文对比研究了不同前处理工艺对镁合金化学镀镍的影响,重点探讨了对镀层与基体之间的结合力的影响.

2 实验方法

实验材料为AZ31镁合金,属Mg-Al-Zn系合金,其化学成分(mass%)为:95.5% Mg, 2.90% Al, 0.98% Zn, 0.21% Mn,其他杂质为0.4%.

试样预先剪切成尺寸为40 mm×20 mm×2 mm

的薄片,经预磨机水磨并最终经600#砂纸打磨,以去除表面缺陷后备用.

本文涉及到的前处理工艺如下.

除油工艺:为使化学镀镍层有良好的质量,首先须将试样表面油污除尽,对除油工艺优劣的评价标准是除油后试样表面能否形成均匀的水膜.本文均采用以下工艺进行除油:首先超声波丙酮除油10 min,然后进行碱性化学除油,碱性化学除油液配方为25 g/L NaOH、20 g/L Na₃PO₄·12H₂O、10 g/L Na₂SiO₃·12H₂O、20 g/L Na₂CO₃、3 mL/L OP-10.工艺参数为温度60℃±3℃,时间10 min~30 min.

酸洗工艺:由于镁合金具有很高的化学活性,接触空气表面即会形成氧化膜,如果在化学镀之前不将表面氧化膜除去将会严重影响镀层与基体的结合^[3].本文配制了3种溶液分别进行试验.1#,120 g/L CrO₃+100 mL/L HNO₃,室温,时间45 s;2#,200 g/L CrO₃+5 g/L NaF,室温,时间1 min;3#,10 g/L C₂H₂O₄·2H₂O,室温,时间1 min.

活化工艺:活化工艺的目的是为了去除酸洗后表面另产生的极薄氧化层,活化对基体表面有弱浸蚀的作用^[4].经过多次试验,本文取用了3种相对较合理的活化工艺方案:

1#,360 mL/L HF(40%),室温,时间10 min;2#,200 mL/L H₃PO₄(85%)、100 g/L NH₄HF₂,室温,时间0.5 min;3#,60 g/L Na₄P₂O₇·3H₂O、20 g/L Na₂CO₃、10 g/L Na₂SiO₃·12H₂O,温度60℃±3℃,时间1 min.

一步法前处理工艺为简化前处理工艺,结合相关研究^[5],本文试验了一步酸洗活化工艺.其溶液配方为5 g/L C₂H₂O₄·2H₂O、12.5 g/L NH₄HF₂,

定稿日期:2005-12-30

基金项目:江苏省自然科学基金重点项目(BK2004208)

作者简介:郑臻,1981年生,男,硕士研究生,研究方向为金属材料表面改性

25 mL/L H_3PO_4 (85%), 添加剂 10 mL/L, 室温, 时间 1 min.

为改善镀层与基体的结合力, 还对比研究了在酸洗活化后, 进一步采用了浸锌的工艺方法^[6], 浸锌工艺配方如下: 1[#], 30 g/L $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、60 g/L $K_4P_2O_7$ 、5 g/L Na_2CO_3 、8 g/L NaF, 温度 $65\text{ }^\circ\text{C} \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$, 时间 3 min, $pH = 10 \pm 0.2$ (氨水调节); 2[#], 120 g/L NaOH、40 g/L ZnO、1 g/L $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 添加剂 10 g/L, 室温, 时间 6 min.

在一次浸锌完成之后, 在室温环境下 1:15 的 $HNO_3:H_2O$ 退锌溶液中, 经 10 s 退除锌层再第二次浸锌.

镁合金经过不同的前处理之后, 化学镀镍实验均采用相同的工艺, 结合相关研究^[7], 本文化学镀镍溶液配方及工艺参数如下: 20 g/L $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 20 g/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, 5 g/L $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 10 g/L NH_4HF_2 , 30 mL/L NH_4OH (25%), 10 mL/L HF(40%), 添加剂 A 5 g/L, 添加剂 B 5 mL/L, 添加剂 C 10 mL/L, $pH = 6.5 \pm 0.2$ (氨水调节), 温度 $70\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, 时间 2 h.

用 OLYMPUS 金相显微镜观察镀层形貌; 根据

国家标准 GB/T13913-92 中规定的弯曲试验, 锉刀试验以及划线划格试验法分别评价了镀层的结合力.

3 结果与讨论

3.1 酸洗工艺对化学镀的影响

经过除油以后, 试样表面形成了均匀的水膜, 说明本文采用的除油配方对镁合金的除油效果比较理想. 图 1 为 3 种不同的酸洗液处理后的表面形貌.

从图 1a 可见, 酸洗后镁合金表面出现凹坑不平的块状黑斑, 说明铬酸 + 硝酸的酸洗工艺对试样表面产生比较严重的腐蚀; 而图 1b 的表面形貌显示 2[#] 酸洗液对试样的腐蚀相对要轻一些, 尽管如此, 两种工艺酸洗后均有大量的腐蚀产物存在于试样表面, 显然这层腐蚀产物会阻挡镀层和基体镁合金的结合, 导致镀层结合力变差, 图 1c 是经过草酸酸洗后的试样表面形貌, 与图 1a、1b 相比, 表面比较均匀, 没有出现严重的腐蚀斑, 而且酸洗后表面也未发现明显的腐蚀产物存在.

图 2 为经过两种不同酸洗处理, 经 2[#] 活化工艺处理后, 进行化学镀镍的试样截面照片. 图 2a 是酸

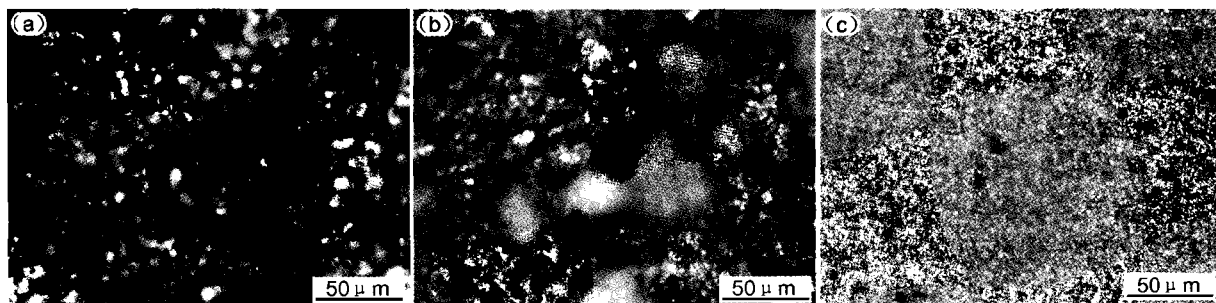


Fig.1 Surface morphologies of the samples after pickling at room temperature

(a) pickling in 120 g/L CrO_3 + 100 mL/L HNO_3 for 45 s(1[#]); (b) pickling in 200 g/L CrO_3 + 5 g/L NaF for 1 min(2[#]); (c) pickling in 10 g/L $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ for 1 min(3[#])

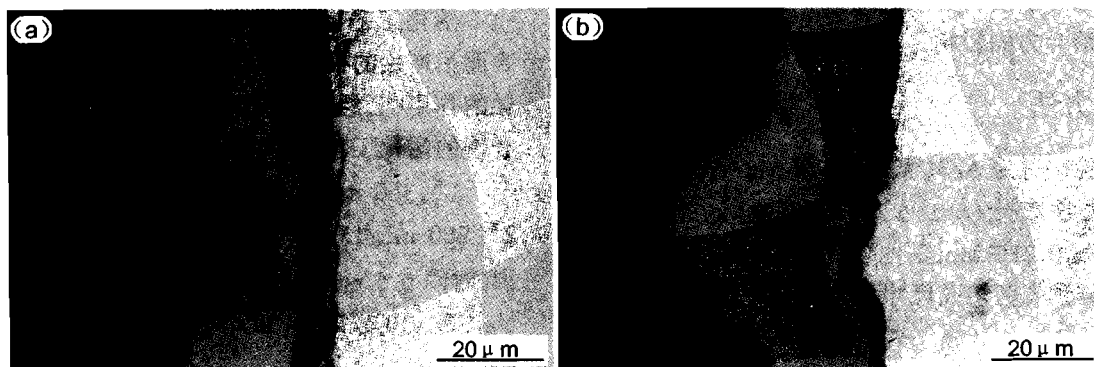


Fig.2 Cross section of specimens electroless nickel plated after pickling in

(a) 200 g/L CrO_3 + 5 g/L NaF at room temperature for 1 min(2[#]); (b) 10 g/L $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ at room temperature for 1 min(3[#]); and activating in 200 mL/L H_3PO_4 (85%) + 100 g/L NH_4HF_2 activation solution at room temperature for 0.5 min

洗采用 2[#] 的化学镀试样,可见镀层与基体之间夹杂着一层约 3 μm 厚的黑色中间层,这是经前处理后产生的腐蚀产物层,这一松散的中间层将会大大降低镀层与基体的结合力.图 2b 是酸洗用 3[#] 工艺的化学镀试样,与图 2a 相比,镀层与镁合金基体间的中间层厚度明显减薄,约为 1 μm 左右.中间腐蚀产物层减薄有利于镀层结合力的改善,这从化学镀镍的施镀过程中即可得到显现,试验中发现采用 1[#] 和 2[#] 酸洗工艺的试样,在施镀 1.5 h 左右表面就出现镀层起泡、起皮和部分剥落现象,而且化学镀后表面不平整;而 3[#] 酸洗工艺的试样未出现这种现象,且镀后试样表面较平整、光滑、半光亮.

3.2 活化工艺对化学镀的影响

镁合金经除油并均采用 3[#] 酸洗工艺酸洗后,试样分别进行了不同活化工艺的处理,然后进行同一工艺的化学镀.采用 3 种活化工艺的试样化学镀后截面形貌见图 3.

进行活化处理时发现,试样在 1[#] 活化液中进行处理时反应剧烈,处理后试样表面呈现灰黑色,干燥后用手抚摸有黑色粉末剥落,在化学镀过程中表面

镀层产生局部起泡、剥落;其镀镍截面形貌(图 3a)告之,镀层与基体之间存在着一层约 2 μm 的中间层.

使用 2[#] 活化工艺进行处理时,试样在活化液中反应依然剧烈,处理后试样表面呈现略暗淡的银色,与镁基体的颜色较为接近;试样在化学镀施镀过程中反应稳定,没有出现镀层起皮、起泡现象;图 3b 为该工艺的试样截面形貌,可见镀层和基体间的中间层较薄,镀层与基体结合良好.

试样在 3[#] 活化液中进行处理时反应平和,活化结束后表面呈现淡淡的金黄色;在化学镀镍过程中试样表面出现一些直径约为 1 μm 的孔洞;从图 3c 中可见镀层上有黑点气泡状缺陷,夹杂的中间层比较薄约 0.8 μm ,但这层中间层会影响镀层与基体的结合.

3.3 一步法前处理对化学镀的影响

前文所述的前处理工艺中酸洗和活化都是分开进行的,为减少前处理的工序,在多次实验基础上,本文选用了一种较为合理的一步酸洗活化配方和工艺进行前处理.一步酸洗活化试样经化学镀后的

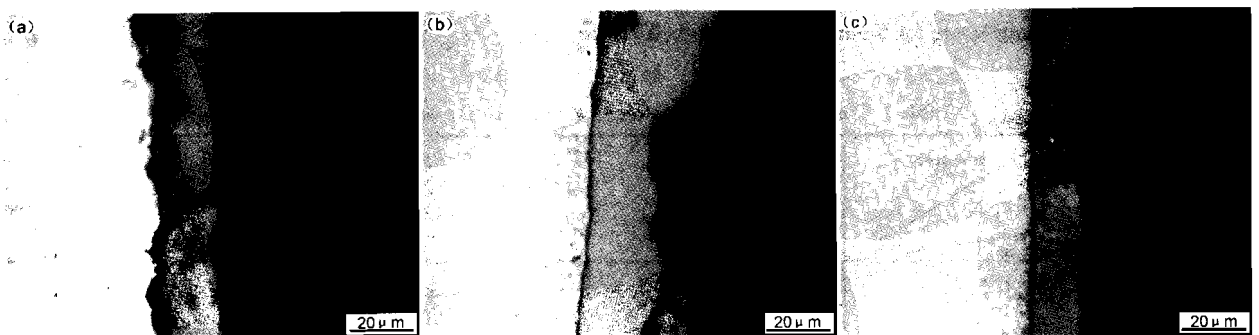


Fig. 3 The cross section of electroless nickel plating after pickling in 10 g/L $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for 1min and activating in (a) 360 mL/L HF(40%) at room temperature for 10 min(1[#]); (b) 200 mL/L H_3PO_4 (85%) + 100 g/L NH_4HF_2 activation solution at room temperature for 0.5 min(2[#]); (c) 60 g/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 20 g/L Na_2CO_3 + 10 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ activation solution at 60 $^\circ\text{C}$ for 1 min(3[#])

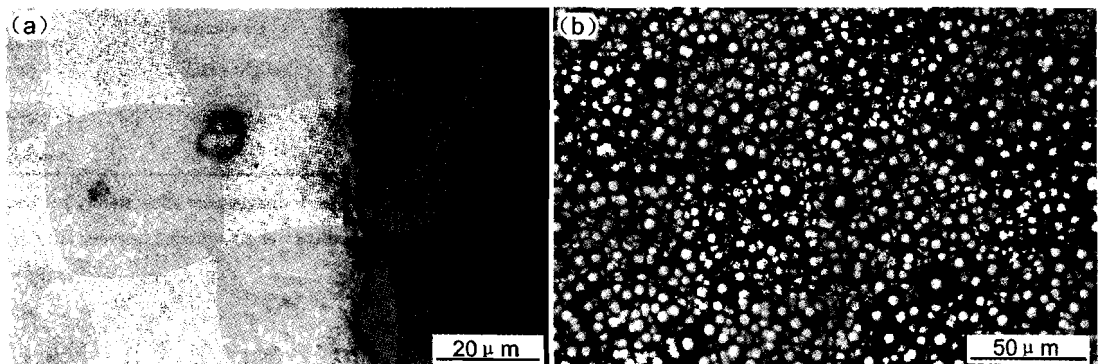


Fig. 4 Micrographs taken from the electroless nickel plated specimens after one step pretreatment(5 g/L $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 12.5 g/L NH_4HF_2 + 25 mL/L H_3PO_4 (85%) + 10 mL/L additive at room temperature for 1 min) (a) morphology of cross section; (b) morphology of surface

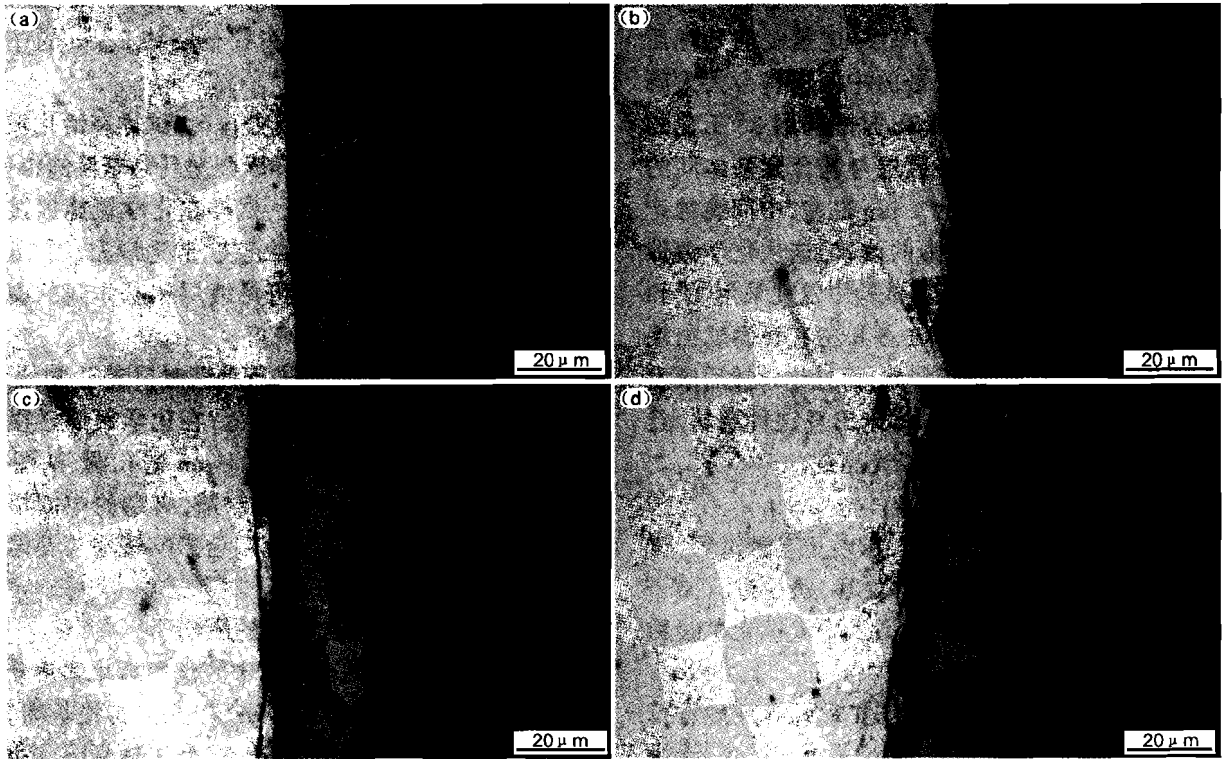


Fig.5 The cross section of electroless nickel plating after zincification in 30 g/L ZnSO₄·7H₂O + 60 g/L K₄P₂O₇ + 5 g/L Na₂CO₃ + 8 g/L NaF at 65 °C for 3 min(1[#]), (a) once; (b) twice and in 120 g/L NaOH + 40 g/L ZnO + 1 g/L FeCl₃·6H₂O + 10 g/L additive at room temperature for 6 min(2[#]), (c) once; (d) twice

Table 1. Evaluation of adhesive force between coating and substrate

adhesive force evaluation	adhesive test	scribe test	file test	bend test	estimation of adhesive force
pickling	1 [#]	peel off	peel off	peel off	bad
	2 [#]	peel off	peel off	peel off	bad
	3 [#]	slight crack	crack	peel off	unsatisfactory
activation	1 [#]	peel off	peel off	peel off	bad
	2 [#]	excellent	slight crack	crack	good
	3 [#]	slight crack	crack	peel off	unsatisfactory
one step pretreatment		excellent	excellent	slight crack	excellent
zincification	1 [#] once	excellent	excellent	excellent	excellent
	1 [#] twice	slight crack	excellent	slight crack	good
	2 [#] once	excellent	slight crack	crack	good
	2 [#] twice	slight crack	crack	crack	unsatisfactory

Notes: excellent; the film has the best adhesive force, no crack or peel off; good; the film adheres on magnesium alloy stably, but there are slight cracks in some area; unsatisfactory; pieces of coating were peeled off from magnesium substrate; bad; there was no adhesion between the coating film and substrate.

截面(图 4a)和表面形貌(图 4b)呈现, 镀层与基体之间的中间层非常薄, 部分区域甚至不存在中间层, 显示出镀层与基体的良好结合(图上的圆点为烘干时的水渍); 同时, 发现整个镀层表面分布着均匀细小

的镍磷层, 质量较好, 无气泡、针孔等缺陷存在.

3.4 浸锌工艺对化学镀的影响

为进一步改善镀层与基体的结合力, 结合相关文献^[9], 将镁合金试样除油并均采用一步酸洗活化

工艺后,分别进行了不同浸锌工艺的处理,然后进行同一工艺的化学镀。

由 1# 浸锌工艺进行一次浸锌后的截面形貌(图 5a)可见,化学镀层与基体之间有一层很薄的过渡层,由相关文献可知该过渡层应为锌层^[10];经二次浸锌后可见带有金属光泽的浸锌层明显加厚(图 5b),浸锌层的厚度在一定程度上会影响镀层与基体的结合力。用 2# 浸锌工艺进行一次浸锌,其截面形貌可观察到化学镀层与基体之间存在着较厚的浸锌层(图 5c);而同一工艺经二次浸锌后,浸锌层也有所加厚(图 5d)。整个图 5 表明,经浸锌处理后的化学镀镍试样,镁合金基体与锌层,以及锌层与镀镍层之间整体结合良好。

3.5 镀层结合强度测评

根据国家标准 GB/T 13913-92 中对镀层结合强度的评价方法,采用了锉刀实验、弯曲实验和划线划格实验^[11]3 种方法对结合强度进行了定性评价。

表 1 是对各个试样结合强度的评价结果。虽然本文试验的多种前处理工艺处理后镁合金表面均可化学沉积镍镀层,但从表可见,使镀镍层与基体具有良好结合强度的前处理工艺却并不多,这充分反映了镁合金化学镀镍需采用合理有效的前处理工艺的重要性。结合前面的金相观察,可以发现表中结合强度较好的前处理工艺,如采用一步法酸洗活化工艺,或采用一步法酸洗活化然后 1# 浸锌工艺进行一次浸锌的前处理工艺,其共同特点是镀镍层与镁基体之间的中间层(可能是各种前处理的产物)较薄,说明要改善镀层的结合力,通过前处理尽可能获得新鲜表面是非常有效的。但由于镁合金本征的活泼特性,要获得新鲜表面也是非常困难的,因此,采用合理的过渡层(如合理浸锌)不失为一种值得进一步研究的实用方法。

4 结论

(1)前处理在镁合金表面形成一层疏松的腐蚀产物是导致镀层与基体结合力下降的主要原因。

(2)经过结合力实验论证,使用一步酸洗活化前处理工艺的镁合金化学镀镍层具有最好的结合力。

(3)浸锌工艺能较好地改善镀层与基体的结合力,开发适合于镁合金的浸锌工艺是值得进一步研

究的实用方法。

参考文献:

- [1] Yu G, Liu Y L, Li Y, et al. The corrosion and protection of magnesium alloy[J]. Chin. J. Nonferr. Metal., 2002, 12(6):1087-1098 (余刚,刘跃龙,李瑛等. Mg 合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6):1087-1098)
- [2] Hu W B, Liu L. The Technology of Electroless Nickel Plating on Difficult Plating Material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003 (胡文彬,刘磊. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003)
- [3] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336:88-113
- [4] Yan H. New Technology of Electroless Nickel Plating and Compound Plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999 (闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京:国防工业出版社, 1999)
- [5] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H, et al. Electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. Metal Finishing, 1998, 96(3):10-18
- [6] Jiang X X, Shen W. The Fundamentals and Practice of Electroless Plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000 (姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社, 2000)
- [7] Li N, Tu Z M. Operative Technology of Electroless Nickel Plating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 (李宁,屠振密. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004)
- [8] Xiang Y H. A studying on surface state during the pretreatment of electroless nickel plating on magnesium alloys[J]. Trans. Inst. Met. Finish., 2001, 79(1):27-29
- [9] Liu X K, Xiang Y H, Hu W B. Adhesion mechanism of direct electroless nickel coating on magnesium alloys[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22(4):233-236 (刘新宽,向阳辉,胡文彬. 镁合金化学镀镍层的结合机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4):233-236)
- [10] Huang X M, Li N, Jiang L M, et al. The parametric measurement of zincification process[J]. Surf. Technol., 2005, 34(3):20-24 (黄晓梅,李宁,蒋丽敏等. 浸锌合金过程参数测定[J]. 表面技术, 2005, 34(3):20-24)
- [11] Zhang J S, Shi J S. The Solution of Electroplate and Significance Testing of Coating Film[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003 (张景双,石金声. 电镀溶液与镀层性能测试[M]. 北京:化学工业出版社, 2003)

INFLUENCE OF PRETREATMENT ON THE ADHESION OF ELECTROLESS NICKEL PLATING ON MAGNESIUM ALLOY

ZHENG Zhen, YU Xinquan, SUN Yangshan, XUE Feng, REN Shike

(*Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096*)

Abstract: The influences of different pretreatment techniques on the adhesion of electroless nickel plating on magnesium alloy have been studied in this paper. The adhesive force between the coating and the magnesium substrate has been estimated by using bend test, file test, and scribe test. The results indicate that the samples which is one step pretreated has the best adhesion and the thinnest mesosphere between the coating film and magnesium substrate. The adhesive force between the coating and the magnesium substrate can be improved significantly by using proper technique of zincification. Further study aiming at the development of zincification techniques for magnesium alloy is needed.

Key words: magnesium alloy, electroless nickel plating, pretreatment of substrate, adhesion, zincification

第八届全国化学镀会议

主办单位:中国腐蚀与防护学会耐蚀金属材料专业委员会

协办单位:天津市朝日科贸有限公司

扬中市丹爱化工有限公司

杭州水星表面技术有限公司

吉林吉恩镍业股份有限公司

第八届全国化学镀会议(The 8th China Electroless Plating Conference, 简称 CEPC-8)将于 2006 年 9 月 16~20 日在杭州市东茂宾馆举行。化学镀技术在我国经过十几年的发展已经有了广泛的应用和市场,本化学镀年会也已成为行业中,科研、生产、应用及原料设备配套厂商最集中,覆盖面最广,信誉最好的行业盛会。随着高科技的发展和环境保护要求的提高,化学镀技术也在不断发展。本届年会的主题即为:

发展环保型(无铅、镉)化学镀技术,将化学镀应用推向新高度。

行业年会将为所有从事化学镀技术研究开发、生产应用以及配套厂商提供一个平台,交流最新的发展动态和技术,沟通与合作。会议并将邀请国际著名厂商的技术代表、科研单位及研发应用一线的专家作专题报告。并在会议期间将组织研讨,题目是:“我国化学镀产业面临的挑战”,欢迎各相关企业踊跃参加。

我们欢迎更多的相关人士参加本届全国化学镀年会。

一. 会议时间地点

时间:2006 年 9 月 16~20 日,16 日报到

地点:杭州市东茂宾馆(杭州市凯旋路 451 号,电话总机:0571-86028888)

二. 展示交流,贸易洽谈

会议期间还将安排化学镀生产厂、化学镀浓缩液、添加剂等供应商、化学镀原料和设备配套厂等展示交流、贸易洽谈活动。欢迎有关厂商积极参加。会议论文集可为厂商提供广告版面。

三. 会议联系

通信地址:北京学院路 30 号 中国腐蚀与防护学会 邮编:100083

电话:010-62332201,82372302 传真:010-82372302 e-mail:fsxh@ustb.edu.cn

联系人:张钦京 杨德钧