

镁合金化学镀镍层孔隙率的影响因素*

邵忠财¹ 田彦文² 李建中² 张红杰¹ 张弘¹

1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院 沈阳 110168

2. 东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004

摘要 根据基体元素与相应的指示剂显色原理,采用贴试纸法,测定了镁合金化学镀层的孔隙率,研究了镀液参数对孔隙率的影响。结果表明,采用铬黑 T 作指示剂溶液测定镁合金化学镀层孔隙率的效果最佳,镍试剂 I 效果次之,茜素磺酸钠指示剂最差;络合剂、缓冲剂、氟化物和稳定剂等镀液参数对化学镀层孔隙率的影响趋势为:先减小,后增加。采用贴试纸法测定化学镀层孔隙率是可行的。

关键词 镁合金,化学镀镍,孔隙率,耐腐蚀性

分类号 TQ153.1

文章编号 1005-3093(2006)04-0403-04

The deposition process of electroless nickel plating on magnesium alloy

SHAO Zhongcai^{1**} TIAN Yanwen² LI Jianzhong² ZHANG Hongjie¹ ZHANG Hong¹

1. Faculty of Environment and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004

* Supported by Natural Science Foundation of Liaoning No.2040189.

Manuscript received December 22, 2005; in revised form June 13, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)24681225, E-mail: zhongcsh@163.com

ABSTRACT According to a color reaction between the element of the substrate and indicators, the coating porosity was evaluated by filter paper method. The effect of the plating parameters on the coating porosity was investigated. The results show that the eriochrome black T indicator used as an indicator of the coating porosity for coatings on magnesium alloy is more effective than magneson indicator and sodium alizarinesulfonate indicator. An affecting trend of the plating bath parameters on the coating porosity was obtained. For the effect of ligands, buffer agents, fluoride and stabilizer, the porosity decreases with increase of the concentration, and then increases gradually. The filter paper method was a practicable way of evaluating the porosity in electroless nickel deposits on magnesium alloy.

KEY WORDS magnesium alloy, electroless nickel plating, porosity, corrosion resistance

镁合金具有密度低、比强度、比刚度和比弹性模量高等特点,且具有很好的铸造性能和切削加工性能,在汽车、航空航天、电子和通讯等领域得到了广泛的应用。但是,镁合金的化学活性较高和耐蚀性差,限制了它的应用^[1,2]。

采用化学镀方法在镁合金表面形成厚度均匀,具有良好的耐蚀性和耐磨性阴极保护镀层,是镁合金表面处理的重要方法之一^[3~8]。但是,在化学镀过程中产生的氢气、亚磷酸盐沉淀以及镀液中的杂质粒子,可能导致在镀层中形成孔隙,从而影响化学镀层耐

蚀性、密度以及韧性等性能^[9~12]。因此,孔隙率是表征镀层质量的重要指标之一,孔隙率的测定极为重要。本文测定镁合金化学镀层的孔隙率,研究化学镀液参数对孔隙率的影响。

1 实验方法

实验用铸造镁合金的化学成分为: Mg93%, Al6.5% 和其它 0.5%,试样尺寸为 1 cm×1 cm×4 cm。采用直接化学镀镍工艺完成镁合金的化学镀^[13]。所使用的酸性浸蚀配方为: CrO₃ 120 g/L, HNO₃ 110 ml/L;活化溶液用 HF(70%) 220 ml/L;镀液的组成为: 2NiCO₃·3Ni(OH)₂·4H₂O, NaH₂PO₄·H₂O, NH₃·H₂O, HF(70%), NH₄HF₂, 络合剂, NaCO₃, CH₃COONa, 硫脲, pH 为 6.5 左右,温度为 80±2 ℃,

* 辽宁省自然科学基金 No.2040189 资助项目。

2005 年 12 月 22 日收到初稿;2006 年 6 月 13 日收到修改稿。

本文联系人:邵忠财,教授

采用恒温水浴锅加热. 采用贴滤纸法进行孔隙率的测定, 分别使用铬黑 T、镁试剂 I、茜素磺酸钠为指示剂 [13], 工艺流程: 化学镀镍 → 腐蚀液浸泡 → 指示剂浸泡 → 滤纸包吸 → 计算孔隙率 (各步间水洗). 按照文献 [13], 镀层的孔隙率为 n/S , 其中 n 为孔隙斑点数, S 为被测镀层面积 (cm^2). 在计算孔隙数目时, 腐蚀点直径在 1 mm 以下, 每点以 1 个孔隙计; 腐蚀点直径在 1 mm 以上、3 mm 以下时, 每点以 3 个孔隙计; 腐蚀点直径在 3 mm 以上、5 mm 以下时, 每点以 10 个孔隙计. 采用扫描电镜 (SEM) 观察高孔隙率和低孔隙率的试样表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 络合剂对化学镀层孔隙率的影响

由图 1 可见, 在指示剂不同的条件下, 随着还原剂与镍盐比的增大, 镀层的孔隙率都先减小, 后增大. 当还原剂与镍盐比为 1.75 时, 孔隙率最低. 其原因是, 当这个比值过小, 还原剂的量相对较少, 因反应能力下降而使孔隙率增加; 如果这个比值过大时, 还原剂的浓度大而使氢气气泡增多产生通孔, 同时, 镀液稳定性下降也导致孔隙率增大. 在几种指示剂中, 以铬黑 T 作指示剂所测得的化学镀层孔隙率最高, 而以茜素磺酸钠作指示剂所测得的孔隙率最低, 这是测量误差造成的. 镁基体中含有铝元素相对较少, 一些孔隙中浸腐出的铝离子浓度极低, 而不能使指示剂显色, 从而引起比较大的误差. 而指示剂铬黑 T 对镁离子显色较灵敏, 甚至强于镁试剂指示剂, 能够准确的反映出化学镀层的孔隙所在, 引起的误差小.

图 2 表明, 随着络合剂或乳酸浓度的提高, 孔隙率先降低, 后增加. 因为络合剂浓度过低不能充分络合镍离子, 使得镀液不稳定而产生沉淀, 导致镀液分解使孔隙率较大; 当络合剂或乳酸的浓度适当时, 络合剂完全与镍离子络合, 使镀液更加稳定, 不产生沉淀, 且激发次磷酸根释放活性原子氢, 增大了反应速度, 使镀层孔隙率减少. 但是, 如果络合剂的浓度过高, 过多络合剂使镀液过于稳定, 镀速过慢导致镀液中的 H^+ 离子腐蚀镀层, 导致孔隙率提高. 在几种络合剂中, 丁二酸对化学镀层的孔隙率影响较为平缓, 而对于乳酸和甘氨酸, 随着其浓度的变化, 化学镀层孔隙率变化较大. 这可能是络合剂对镍离子的不同络合效果引起的.

2.2 缓冲剂、氟化物和稳定剂对化学镀层孔隙率的影响

随着缓冲剂浓度的增加, 孔隙率先减小后增大 (图 3a). 在化学镀镍过程中, 伴随氢离子的产生使溶液 pH 值随着施镀进程而逐渐降低, 缓冲剂的加入,

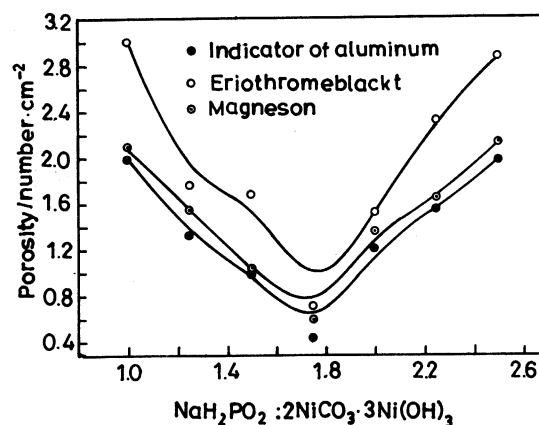


图 1 使用不同指示剂所测得镀层的孔隙率与还原剂与镍盐比之间关系

Fig.1 Relationship between porosity and the mass ratio of reducing agent to nickel salt for the plating coating with the different indicator

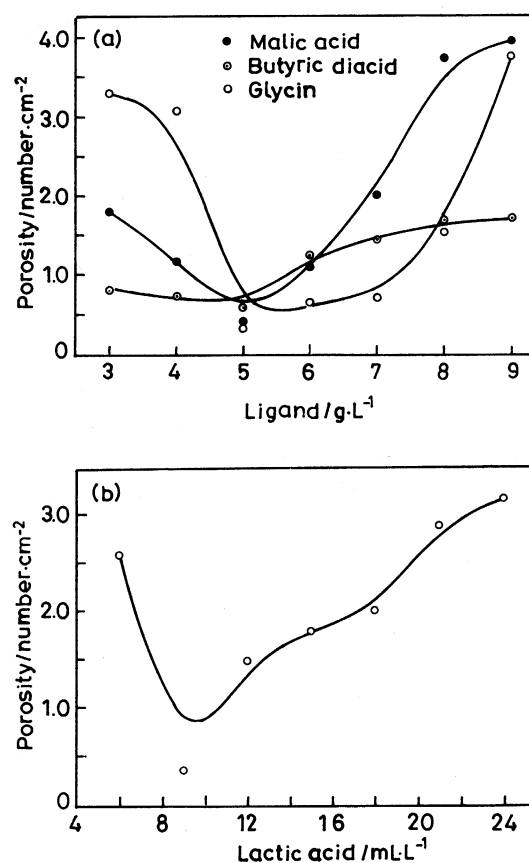


图 2 络合剂和乳酸对化学镀层孔隙率的影响

Fig.2 Effect of the ligand (a) and lactic acid (b) on porosity of the plating coating

使化学镀镍体系具备缓冲能力, 使之在施镀过程中 pH 值不至于变化太大, 稳定了镀速, 改进了镀层质

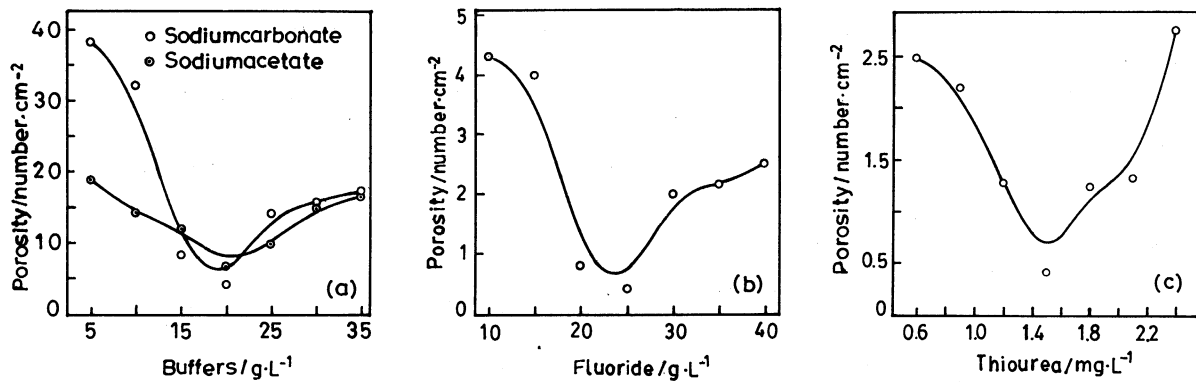


图 3 缓冲剂、氟化物和稳定剂对化学镀层孔隙率的影响

Fig.3 Effect of buffers agent (a), fluoride (b) and thiourea (c) on porosity of the plating coating

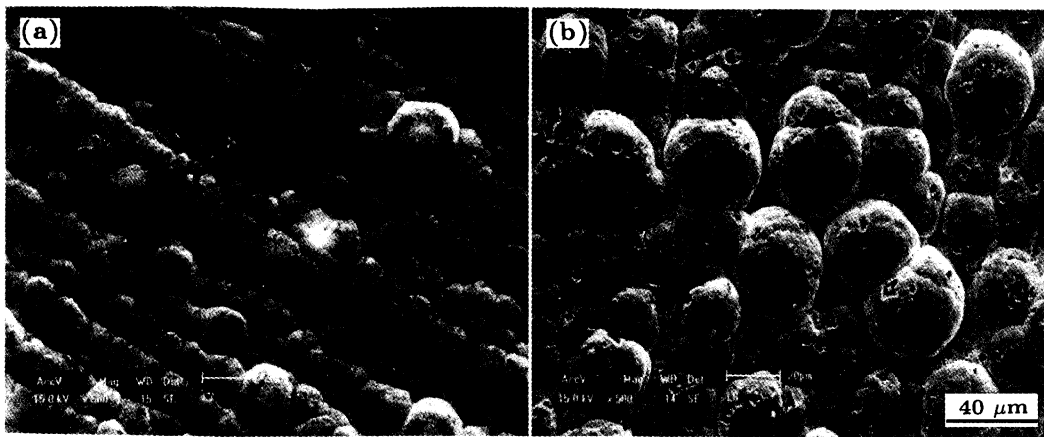


图 4 低孔隙率和高孔隙率化学镀层的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of the plating coating with low porosity (a) and high porosity (b)

量. 如果缓冲剂的浓度过小, 则缓冲能力不够, pH 值的变化较大, H⁺ 离子浓度增加, 腐蚀化学镀层, 导致孔隙率过高; 如果缓冲剂的浓度过大, Na⁺ 离子的浓度提高, 引起钠盐微量沉淀^[9], 也造成孔隙率偏大. 对于不同的缓冲剂, 醋酸钠对化学镀层孔隙率的影响较为平缓, 而碳酸钠对化学镀层孔隙率的影响较为明显, 因为碳酸钠的缓冲能力比醋酸钠强.

氟化物作为加速剂, 如果其浓度较低, 则化学镀的速度低, 在相同的时间内, 镀层厚度小, 孔隙率低; 如果其浓度过高, 镀速过快, 在产生连续氢气泡的表面, 镍离子没有机会沉积上去形成镀层, 从而造成高孔隙率. 同时, 氟化钠达到饱和度时镀液不稳定也引起过高的孔隙率^[9]. 因此, 随着氟化物浓度的增加, 孔隙率先减小后增大(图 3b).

随着稳定剂浓度的增大, 孔隙率先减小后增大(图 3c). 其原因是, 稳定剂硫脲除了起稳定镀液的作用, 还能提高化学镀的速度, 在相同化学镀时间内镀

层比较厚, 从而降低孔隙率. 但是, 过高浓度的稳定剂硫脲会使镀液毒化, 导致化学镀速下降, 孔隙率升高.

使用具有最佳组成的化学镀液, 得到低孔隙率的化学镀层(图 4a); 相反, 高孔隙率化学镀层(图 4b), 不仅颗粒与颗粒之间有孔隙, 而且在局部颗粒上有较大孔隙. 这可能是化学镀进行得过快, 产生的大量氢气来不及排除造成的. 根据浓硝酸试验法^[14], 即通过化学镀层在浓硝酸溶液里变色时间来反应其耐蚀性, 低孔隙率化学镀层的耐蚀性高于高孔隙率化学镀层.

3 结 论

以铬黑 T 为指示剂, 测定镁合金化学镀层孔隙率的效果最佳. 使用还原剂与主盐比适当(例如 1.75)的化学镀液, 能得到孔隙率较低的化学镀层. 络合剂、稳定剂、缓冲剂和氟化物等对化学镀层孔隙率均有较大的影响, 用帖试纸法测定镁合金化学镀层的孔隙率是可行的.

参 考 文 献

- 1 B.L.Mordike, T.Ebert, *Materials Science and Engineering*, **A302**, 37(2001)
- 2 LIU Zheng, WANG Yue, WANG Zhongguang, *Chinese Journal of Materials Research*, **14**(5), 449(2000)
(刘 正, 王 越, 王中光, *材料研究学报*, **14**(5), 449(2000))
- 3 Rajan Ambat, Zhou W., *Surface and Coating Technology*, **179**, 124(2004)
- 4 H.W.Huo, Y.Li, F.H.Wang, *Corrosion Science*, **46**, 1467(2004)
- 5 W.A.Fairweather, *Trans. IMF*, **75**(3), 113(1997)
- 6 L.Brown, *Finishing*, **18**(11), 22(1994)
- 7 A.K.Sharma, M.R.Suresh, H.Bhojraj, *Metal Finishing*, **3**, 10(1998)
- 8 HUO Hongwei, LI Ying, WANG Fuhui, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, **1**(22), 13(2002)
(霍宏伟, 李 瑛, 王福会, *中国腐蚀与防护学报*, **1**(22), 13(2002))
- 9 LIU Xinguan, XIANG Yanghui, HU Wenbin, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **4**(13), 1046(2003)
(刘新宽, 向阳辉, 胡文彬, *中国有色金属学报*, **4**(13), 1046(2003))
- 10 Gavin W. Reade, Charles Kerr, B.Des Barker, Frank C. Walsh, *Trans. IMF*, **76**(4), 149(1998)
- 11 C.Kerr, D.Barker, F.C.Walsh, *Trans. IMF*, **74**(6), 214(1996)
- 12 Hong Deng, Per Moller, *Trans. IMF*, **71**(4), 142(1993)
- 13 Wuhan University, *Experiment of Analytical Chemistry* (Beijing, Higher Education Press, 1999) p.58, 59, 75
(武汉大学, *分析化学实验* (北京, 高等教育出版社, 1999) p.58, 59, 75)
- 14 JIANG Xiaoxia, SHEN Wei, *The Fundamentals and Practice of Electroless Plating* (Beijing, National Defense Industry Press, 2000) p.26
(姜晓霞, 沈 伟, *化学镀理论及实践* (北京, 国防工业出版社, 2000) p.26)