

镁合金化学镀镍磷研究

刘新宽 向阳辉 胡文彬 丁文江

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 上海 200030)

摘 要 综述了镁合金化学镀镍的研究现状,重点论述了镁合金化学镀镍工艺的发展,包括 DOW 浸锌法及直接化学镀工艺以及对工艺的改进、应用情况和存在问题。报道了目前重点研究的问题,如提高耐蚀性、长周期使用与废水处理、镍沉积机制、镀层结合机制等,在此基础上指出了目前化学镀研究尚存在的问题及发展方向。

关键词 镁合金,化学镀,机制

A Review of Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloys

Liu Xinkuan Xiang Yanghui Hu Wenbin Ding Wenjiang

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composite Shanghai 200030)

Abstract Development of electroless nickel plating on magnesium alloys is overviewed in this paper, including DOW's zinc immersion technology and direct electroless deposition method, as well as their applications and existent problems. Some significant researching topics such as mechanism of nickel deposition and adhesion, disposal to liquid waste, and corrosion resistance are also presented. A future development view is then given.

Key words Magnesium alloys, Electroless nickel plating, Mechanism

1 引言

镁合金具有密度小、比强度、比刚度高,阻尼性、切削加工性、铸造性能好等优点,在汽车、机械、航空航天领域,便携式电子仪表、计算机、手动工具及照相机部件等方面正得到日益广泛的应用。近年来,镁合金应用量在世界范围内的年增长率高达 20%,显示了极好的应用前景,但是耐蚀性差是镁合金广泛应用的障碍之一。为了对镁合金提供保护,已经研究开发了许多表面处理方法和工艺,如化学氧化、阳极氧化、电镀或化学镀等^[1]。与其它方法相比,在镁合金上进行化学镀镍磷处理,不仅可以获得高的耐蚀性和耐磨性,而且能够在形状复杂的铸件上得到厚度均匀的镀层,镀层的性能可以根据不同的要求进行调节,在要求表面具有导电、导热性、钎焊性

的场合,更是一种不可替代的表面处理方法。

围绕镁及镁合金的化学镀镍磷的研究与开发,世界各国都投入了相当大的人力物力,研究开发了多种化学镀镍的工艺方法,而国内这方面的研究很少。本文综述了镁合金化学镀研究的进展,指出研究尚存在的问题及今后研究的重点。

2 镁合金化学镀基本工艺

镁合金化学镀镍磷工艺与相比其它基底如钢铁、铝及铝合金的化学镀工艺要复杂和困难^[2],因为:(1)Mg 很活泼,MgO 在合金表面迅速生成,妨碍了沉积的金属与基底形成金属—金属键;(2)Mg 在普通镀液中与其它金属离子置换反应很激烈,而这一置换层通常是松散无结合力;(3)第二相(如相、稀土相)有不同的电化学特性,可能导致沉积不均

收稿日期:2000-12-08;修回日期:20001-04-09

刘新宽,1970 年出生,博士,主要从事镁合金表面处理的研究工作

匀;(4)难以得到质量满意的铸件,基底表面的孔隙和夹杂可能成为镀层孔隙的来源。由于镀层的标准电位远大于Mg合金基底,所以镀层必须保证无孔,否则任一通孔都会由于大的腐蚀电流而产生严重的电化学腐蚀,这可能比不镀的情况更糟。

镁合金的电镀或化学镀研究开始于20世纪四五十年代,首先由Dow公司设计了浸锌法工艺^[3,4],这一工艺类似于铝合金的电镀或化学镀,以后对这一工艺进行了许多改进。但浸锌法仍是最常用的工艺之一。表1为Dow工艺的流程^[5,6]。

表1 镁合金化学镀或电镀Dow工艺

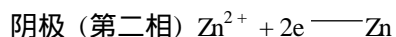
Tab.1 Dow technology of eletroless nickel plating on magnesium alloys

流程序号	工序名称		工艺条件
1	丙酮或三氯乙烯脱脂		
2	水洗		
3	阴极清洗		
4	水洗		
5	酸洗	配方1 CrO ₃ 180 g/L Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O 40 g/L KF 3.5 g/L 配方2 CrO ₃ 180 g/L	腐蚀速度约 3 μm/min 室温 2 min 时间 2 min ~ 10 min 腐蚀速度慢
6	水洗		
7	活化	NH ₄ HF ₂ 105 g/L H ₃ PO ₄ 200 g/L	室温 2 min
8	水洗		
9	浸锌	ZnSO ₄ ·H ₂ O 30 g/L Na ₄ P ₂ O ₇ 120 g/L LiF 3 g/L Na ₂ CO ₃ 5 g/L pH 10.2 ~ 10.4	温度 80 时间 8 min
10	水洗		
11	氰化物预镀铜	工艺1 CuCN 38 g/L ~ 42 g/L KCN 64.5 g/L ~ 71.5 g/L KF 28.5 g/L ~ 31.5 g/L pH 9.6 ~ 10.4 工艺2 CuCN 38 g/L ~ 42 g/L NaCN 50 g/L ~ 55 g/L NaCO ₃ 30 g/L KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O 40 g/L ~ 48 g/L pH 9.6 - 10.4	起始电流密度 5 A/dm ² ~ 10 A/dm ² 工作电流密度 1 A/dm ² ~ 2.5 A/dm ² 时间 6 min 温度 45 ~ 60
12	水洗		
13	电镀或化学镀		

浸锌法可以在镁及镁合金上成功进行化学镀。但是,浸锌法的缺点也很明显。

(1) 工艺复杂,共有十三步之多。

(2) 锌层不容易与基底结合牢固。在焦磷酸盐除去镁表面的氧化物与氢氧化物后,浸锌反应实际上是如下发生的(以 AZ91 为例):



在第二相上沉积的锌层是无结合力的,所以对最常用的高铝含量的合金如 AZ91,浸锌法很难得到满意效果^[7]。

(3) 由于铸件通常形状较复杂,在氟化物镀铜时,低电流密度区域,如凹槽小孔处,铜沉积慢,所以这一区域很难得到满意的镀层。

(4) 氟化物还会产生废物处理的问题。

3 对浸锌法工艺的改进

由于浸锌法有以上缺点,研究者对其改进的工艺大致可分为两种:一类是针对前处理,浸锌法的主要步骤浸锌与氟化物镀铜仍然保留;另一类是针对化学镀本身,其突出代表是直接化学镀工艺。

3.1 前处理的改进

对浸锌法前处理的改进主要是对工艺中的酸洗与活化的改进,如 Olsen 提出的 Norsk Hydro 工艺^[8,9]以及 Dennis 提出的 WCM 工艺^[10]。Norsk Hydro 工艺采用的酸洗配方为:

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 10 g/L

湿润剂 0.5 g/L

活化液为碱性溶液活化,配方为:

$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 65 g/L

Na_2CO_3 15 g/L

Dennis 又改进了 Norsk Hydro 工艺,采用 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /氟化物溶液代替 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / Na_2CO_3 溶液作为活化液(WCM 工艺)。

为克服 Dow 工艺处理高铝含量镁合金如 AZ91 镀层质量不理想的缺点,Chen 等人^[11]又提出了改进方法,采用两步活化法,即在酸性活化后,再加入碱性活化,据称在 AZ91 上可得到效果很好的镀层。

3.2 直接化学镀工艺

近年来,不经过浸锌与氟化物预镀铜,通过在化学镀液中加入氟化物和控制 pH 值的直接化学镀镍方法逐渐受到重视,这一工艺最初也是由 Dow 公司

宇航材料工艺 2001 年 第 4 期

设计的,主要包括碱洗、酸洗、活化、化学镀等几步^[12]。近来报道 Ingram & Glass 公司运用这一工艺进行直接化学镀的研究开发生产,取得了突破,已实现了规模化生产,已生产了上百万件产品^[13]。

碱洗的目的是为了除去镁合金表面的油脂和污物,但由于镁的化学性质不同于铝,在强碱溶液中不会受到腐蚀,所以可以使用适用于低碳钢的碱洗溶液,只要 pH 值大于 11。碱洗液一般包括氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐以及一些表面活性剂,浓度在 30 g/L ~ 90 g/L,温度在 70 ~ 100 之间。

酸洗从本质上讲是为了除去金属表面的氧化物,松散附着的冷加工金属屑和已经嵌入表面的污垢。酸洗一般以铬酸为基,但为安全起见,有时也可以不用铬酸。Dow 工艺的酸洗液为:

含铝合金 CrO_3 120 g/L

HNO_3 (70 %) 110 mL/L

其它合金 CrO_3 60 g/L

HNO_3 (70 %) 90 mL/L

酸洗时间为 20 s ~ 2 min

在化学镀工艺中,活化的目的在于进一步去除工件表面的氧化物,并且去除从酸液中带来的任何残留铬酸盐。一般采用氢氟酸,为了安全和健康,采用 NH_4HF_2 代替氢氟酸,浓度为 60 g/L ~ 90 g/L,但是这样做会导致施镀窗口减小,不容易得到黏附性良好的镀层。

Dow 工艺的活化液为:

含铝合金 HF (70 %) 220 mL/L

其它合金 HF (70 %) 54 mL/L

化学镀配方为:

$2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 10 g/L

HF 10 mL/L

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 5 g/L

NH_4HF_2 10 g/L

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L

NH_4OH 30 mL/L

pH 6.0 ~ 6.5

温度 75 ~ 80

由于镁合金化学性质活泼,为控制基体的腐蚀,镁合金的化学镀液中不含 SO_4^{2-} 或 Cl^- ,作为杂质,允许其少量存在。这样排除了使用硫酸镍或氯化镍

作为镍盐的可能,而碳酸镍的价格是硫酸镍的两倍,造成引入镍盐成本太高。设法对工艺进行改进,以采用较便宜的硫酸镍作为镍盐引入。在这方面,日本的柴田光男作了努力,使得硫酸镍可作为镍盐引入^[14]。

Sakata 设计了不同于 Dow 工艺的直接化学镀工艺,采用两步活化方法,即在酸性活化后加入碱性活化,不经水洗直接进行碱性化学镀镍,然后再在普通酸性镀液中电镀或化学镀^[15]。

4 镁合金化学镀存在问题及研究方向

4.1 提高镀层的耐蚀性

镁合金上的化学镀层属于阴极保护镀层,镀层的标准电极电位远高于镁合金基底,如果镀层中存在通孔,会产生很大的腐蚀电流而对镁合金基底造成严重的电化学腐蚀,这可能比不镀的情况更糟,所以要提高镀层的耐蚀性,必须保证镀层无通孔。

关于如何减少化学镀层的孔隙率,已有不少报道^[16]。研究表明,基底的质量对于化学镀层的孔隙率影响很大。由于镁合金大部分以铸件形式生产,产生疏松、夹杂、气孔等缺陷的可能性很大,而表面缺陷本身就是镀层孔隙的来源。所以很有必要在化学镀工作者与铸件提供者之间进行沟通,对铸造工艺进行严格的控制以提高铸造本身的质量。

镀层的厚度对孔隙率的影响也很大,随着镀层厚度的增加,镀层的孔隙率降低,因为随后的沉积过程可以填没先前沉积产生的孔隙或使之形成闭孔,从而降低它对耐蚀性的不利影响。

此外,加强过滤和搅拌也有助于降低镀层的孔隙率,因为化学镀反应产生的气体、亚磷酸盐沉淀、镀液中的杂质粒子吸附在工件表面,也可能在镀层中形成孔隙。因此,最好在镀覆过程中进行连续的过滤和搅拌。

如果镀层的孔隙由于铸件本身的质量等因素不可避免,为安全起见,可以进行多层镀层设计,如在化学镀镍磷后进行锌或锌合金电镀。由于锌及锌合金与镍形成电化学腐蚀时阴阳极的电极电位差较小,腐蚀电流也较小。实际上,镁合金表面电镀 Cu - Ni - Cr 的腐蚀试验表明^[17],由于多层镀层电极电位的差异,镀层本身形成腐蚀电偶时,使腐蚀限制在镀层中,并未触及镁合金基体。对化学镀 Ni - Zn 或锌合金也是如此。化学镀 Ni 后镀 Sn 也有好处,因

为锡层在电化学腐蚀中产生很大的阴极极化,同样可以减小腐蚀电流。

4.2 镁合金化学镀镍机理研究

镁合金的化学镀研究主要是针对化学镀的工艺,其基础性的研究较少。目前,在以下几个方面对镁合金化学镀镍机理进行了研究。

(1) 预处理

预处理对化学镀过程影响较大,理想的预处理过程应该产生清洁无污物的表面,对基底的腐蚀较小,不产生明显的选择性腐蚀,但为适应工件不同的氧化程度,常常要调整浸蚀过程的腐蚀程度。试验发现^[18],腐蚀程度大的配方($\text{CrO}_3 + \text{HNO}_3$)容易造成基底的选择性腐蚀,从而在相界面形成较深的狭缝。在用碱性腐蚀时,用 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{NaNO}_3$ 可产生均匀腐蚀效果^[15]。Fairweather 则认为,用 CrO_3 浸蚀,增加基体的表面粗糙度,有利于镀层的机械楔入效果^[19]。

(2) 镀层初始沉积机理

在镁合金直接化学镀镍工艺中,镀前需经氢氟酸活化,在镁基体表面形成一层氟化物膜,可阻止镁的氧化,但这层氟化物对镍的沉积是没有催化活性的,镍是如何开始初始沉积的,对此曾进行了很多研究。结果发现^[20],由于种种原因,氟化物膜呈多孔的非致密膜,实际上为 MgF_2 与 MgO 的混合物,膜中氧化镁充当了化学镀反应的活性点,从而实现镍的初始沉积,并以初始沉积的镍粒子为中心,镀层开始生长,逐渐铺展开,最后覆盖整个基体。

(3) 镀层结合机理

在镁合金直接化学镀镍工艺中,由于基底上覆盖了一层氟化物膜,这层氟化物膜在施镀过程中不会分解,因而就可能形成镁 - 氟化物 - 镍这样的结合方式,当然也有镁镍直接结合的方式以及机械咬合的结合方式,哪一种是主要的方式,经研究发现^[21],氟化物膜在镍镀层平面方向生长时,可将氟化物膜掀起,这样就增大了镍 - 镁直接结合的可能性,因此氟化物膜在镀层结合时并没有起到隔离作用。有关这方面研究正在进行中。

4.3 镁合金化学镀液的再生利用和废液处理

受目前环境保护和资源利用意识的影响,化学镀的使用寿命和废液的处理也受到越来越多的关注。镁合金镀液不同于钢铁等其它合金的镀液,其

宇航材料工艺 2001 年 第 4 期

再生问题有其特殊性:如镀液补充,因所用镍盐为碳酸镍,而碳酸镍需要氢氟酸溶解,这样,镍补充的结果是镀液中 F^- 浓度增加,而 F^- 浓度增加到一定程度,对镀液产生什么影响还不清楚,如何减少这种影响还需要研究;随着镀覆的进行,镀液中的亚磷酸盐不断积聚,当镀液中亚磷酸盐浓度增大到一定浓度时,能引起镀液分解。镀液中亚磷酸根如何去除,现在还未见到。如何处理含高浓度 F^- 的废液,也是急需解决的问题。

5 展望

镁合金目前最具潜力的市场是移动电话,据估计,现在全球移动电话的需求量可达每周一百万只,在这一领域,镁合金是塑料和铝合金的强有力的竞争对手,镁合金不仅可减轻移动电话的质量,而且可对无线电波实现有效的屏蔽。随着镁合金在移动电话及手提电脑壳体上的应用,镁合金的应用范围大大拓宽,对表面处理也提出了新的要求,可以预见,在将来几年,关于镁合金的表面处理研究会有较大的需求,作为镁合金表面处理的一种方法,镁合金化学镀镍由于其性能优点,必将会占据一席之地。我国具有丰富的镁资源,原镁产能和产量均居世界首位。为尽快提高我国镁合金研究的水平,充分利用镁资源,需要广大研究工作者,包括化学镀工作者,进行细致的基础研究,探索性的工艺并开拓出镁合金性的应用范围,以适应市场的要求。

参考文献

- 1 Makar GL, Kruger J. Corrosion of magnesium. *Inter Materials Rev.*, 1993;38(3):138~153
- 2 丹尼斯 J K, 萨奇 T E. 镀镍和镀铬新技术. 孙天梁, 张玉华, 苏效斌译. 北京:科学技术文献出版社, 1990:418~423
- 3 De Long H K. Method of producing a metallic coating on magnesium and its alloys. U S Patent ,252 6544, 1950 - 10 - 06
- 4 De Long H K. Electrodeposition of metal from alkaline cyanide bath. U S Patent ,2 654 702, 1948 - 09 - 03
- 5 ASTM B480 - 88
- 6 Delong H K. Plating on magnesium. *Metal Finishing Guidebook*, 1978 :175 ~ 183
- 7 Hepfer I G. Plating on magnesium. *Light Metal Age*, 1964 ;22(9 - 10) :4 ~ 7
- 8 Olsen A L. Method for electrolytical metal coating of magnesium articles. European Patent Application ,0030305, 1981 - 06 - 17
- 9 Olsen A L. Plating of magnesium high pressure die casting. *Trans. IMF*, 1980 ;58 :29 ~ 32
- 10 Dennis J K, Wan M K Y Y, Wake S J. Plating on magnesium alloy die casting. *Trans. IMF*, 1985 ;63 :74 ~ 80
- 11 Chen J H, Chang C C, Lee T S. Pretreatment for plating on magnesium alloys. *AESF SUR/ FIN '91*, 754 ~ 758
- 12 Delong H K. Electroless nickel plating. U S Patent , 3152 009, 1962 - 05 - 17
- 13 Brown L. UK company leads the way in magnesium plating. *Finishing*, 1994 ;18(11) :22 ~ 23
- 14 柴田光男. Direct electroless nickel plating on magnesium alloys. *表面技术*, 1997 ;48(4) :413 ~ 416
- 15 Sakata Y. Electroless nickel plating directly on magnesium alloy die castings. *AESF SUR/ FIN '87*, 1 ~ 6
- 16 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践. 北京:国防工业出版社, 2000 :61 ~ 91
- 17 Busk R S. Magnesium products design. N Y: Marcel Dekker Inc., 1987
- 18 Xiang Y H. A study on surface state during the pretreatment of electroless nickel plating on magnesium alloys. *Trans. IMF*, 2001 ;79(1) :1 ~ 3
- 19 Fairweather W A. Electroless nickel plating of magnesium. *Trans. IMF*, 1997 ;75(3) :113 ~ 117
- 20 Xiang Y H. Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys. *Trans. IMF*, 2001 ;79(1) :4 ~ 6
- 21 向阳辉. 直接化学镀镍的初始沉积机制. *上海交通大学学报*, 2000 ;34(12) :1 638 ~ 1 640