

文章编号: 1003-7837(2006)04-0250-04

铝合金化学镀镍复合层工艺及性能研究

朱正涛, 谢红希

(华南理工大学机械工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 先将铝合金样品阳极氧化 30 min, 然后电镀铜 5 min, 最后化学镀镍 30 min, 可以在铝合金表面获得颜色稳定、结合性能良好的复合层, 且复合层致密, 厚度可达 20 μm 以上, 复合层的硬度 $\text{HV}_{0.025/20}$ 达到 450 以上. 阳极氧化和电镀铜所用溶液相同, 给生产带来了方便.

关键词: 铝合金; 阳极氧化; 电镀铜; 化学镀镍; 复合层

中图分类号: TQ153.1; TQ153.6 **文献标识码:** A

铝合金表面化学镀镍因具有诸多的优良性能及特性而在电子工业、石油化工、机械、航天等领域的应用不断增加^[1-4], 如何优化工艺、提高镀镍质量日益成为人们关注的热点^[5-8]. 在铝硅合金上直接化学镀镍的难度较大, 特别是在大面积施镀的情况下, 经常会出现起泡、镀层脱落等缺陷. 一般采用二次镀锌工艺进行预处理, 但其锌离子易对镀液造成污染. 本试验采用先对铝合金表面进行阳极氧化, 然后在氧化层上电镀铜, 最后进行化学镀镍的工艺, 可获得最外层为镍磷镀层, 次外层是阳极氧化层的复合膜层. 本文探讨了影响复合层的工艺因素, 给出了复合层硬度、厚度及显微形貌等研究结果.

1 实验部分

1.1 试验仪器及材料

试验仪器: DF1700SC 系列可调式直流稳压稳流电源; HH-42 型快速恒温数显水箱; 自制电解槽(图 1); XJP-6A 型金相显微镜; HVS-1000 型数显显微硬度计.

试验材料: 用铝合金作为基体材料, 并加工成 50mm \times 15mm \times 2mm 的矩形板条状试样, 主要化学成分见表 1. 用纯铜作为电极, 所用试剂均为分析纯.

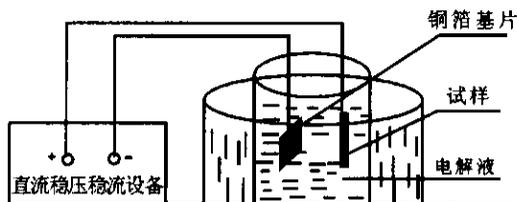


图 1 电解槽示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrolytic tank

表 1 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Al-alloy

元素	Si	Fe	Mg	Al
含量 $w/\%$	0.67	0.36	0.14	余量

1.2 工艺流程

镀膜的工艺流程为: 铝合金试样/夹具 \rightarrow 加热脱脂 \rightarrow 热水清洗 \rightarrow 冷水清洗 \rightarrow 出光 \rightarrow 冷水清洗 \rightarrow 上夹具 \rightarrow 硫酸阳极氧化 \rightarrow 电镀铜 \rightarrow 冷水清洗 \rightarrow 化学镀镍 \rightarrow 冷水清洗 \rightarrow 干燥.

1.2.1 阳极氧化工艺

在多次试验的基础上, 确定氧化工艺为: 0.9~1.0 mol/L H_2SO_4 , 0.75~0.85 mol/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.1~0.2 mol/L 添加剂, 氧化温度 20~25

收稿日期: 2006-10-16

作者简介: 朱正涛(1982-), 男, 湖北人, 硕士研究生.

万方数据

℃,电流密度 1.0~2.5 A/dm²,氧化时间 30~60 min,用纯铜箔作电极。

1.2.2 电镀铜工艺

电镀铜镀液与阳极氧化所用溶液相同,电镀铜的电流密度为 0.2~1.0 A/dm²,镀铜时间为 5~30 min。

1.2.3 化学镀镍工艺

化学镀镍的基本工艺为:0.09~0.10 mol/L 硫酸镍(NiSO₄·6H₂O),0.15~0.20 mol/L 次亚磷酸钠(NaH₂PO₃·H₂O),0.025~0.03 mol/L 柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O),0.08~0.09 mol/L 醋酸钠(NaAc),15 mol/L 乳酸(C₃H₆O₃),化学镀镍温度为 80~90 ℃,时间为 30~90 min,镀液 pH4.8~5.0。

1.3 测试方法

按照国标 GB2933—86 结合强度的测试方法,用如下两种方法定性地检测了复合层的结合强度。

(1)锉磨法:用锉刀从基体沿 45°角锉向镀层或用高速旋转的砂轮对试样边沿部分磨削,磨削方向与锉削方向相同,当完全露出基体与镀层的断面时,以镀层不起皮、不脱落为合格。(2)划痕法:用硬质刀片在试样表面纵横交错地各划 5 条线,将镀层划穿成 2mm 间距的方格,镀层划痕交错处无任何起皮或剥落,再进一步用刀片在划痕处挑撬镀层,以挑撬后镀层不脱落为合格。

2 结果与讨论

2.1 处理时间对复合层的影响

2.1.1 阳极氧化时间对复合层的影响

分别将样品阳极氧化 30,45,60 min,然后在金相显微镜下观察,发现随着时间的增加膜厚也增加,氧化膜厚度在 7.5~12.5 μm 之间。对氧化膜厚度不同的三种样品进行电镀铜 5 min 的试验,并观察其表面形貌,发现氧化膜均未被破坏,在氧化膜的表面上分布着大量的颗粒状铜,见图 3(b)。试验结果(表 2)表明,阳极氧化时间对复合层结合性能的影响不大。

2.1.2 镀铜时间对复合层的影响

将样品阳极氧化 60 min 后,分别进行 5,10,15,30 min 电镀铜的试验。镀铜后样品表面的金相观察显示,随着镀铜时间的增加,在氧化膜上形成的铜颗粒增多并逐渐长大,但并未形成完整连续的铜层。从图 2(a)样品的横断面观察可见,镀铜 30 min 的氧化层出现了较严重的崩脱现象。这是由于电镀铜时,氢离子在氧化膜微孔的阻挡层上阴极放电而形成氢气,当氢气聚集并达到临界压力时,就会破坏阻挡层而逸出。因此,电镀铜的时间不能太长,以免氧化膜崩脱。试验结果表明,电镀铜的时间以不超过 15 min 为宜。

2.1.3 化学镀镍时间对复合层的影响

将样品在阳极氧化 60 min 和电镀铜 5 min 之后,分别进行 30,60,90 min 的化学镀镍,试验结果列于表 2。由表 2 可知,化学镀镍时间对复合层的厚度和结合性能都有较大的影响,而对硬度的影响不大;化学镀镍时间为 30 min 时,复合层的结合性能较好。

表 2 复合层结合性能、硬度和厚度的测试结果

Table 2 Test results of bonding property,hardness and thickness

样品类型	厚度/μm	硬度 HV _{0.025/20}	结合强度	
			锉磨法	划痕法
阳极氧化 60 min	10~12.5	200~300		
化学镀 90 min	32.5~35	450~500		
阳极氧化 30 min+镀铜 5 min+化学镀 30 min	20~22(其中 Ni-P 层为 10~12.5)	450~500	不起皮 不脱落	不起皮 不脱落
阳极氧化 60 min+镀铜 5 min+化学镀 30 min	22~24(其中 Ni-P 层为 10~12.5)	450~500	不起皮 不脱落	不起皮 不脱落
阳极氧化 60 min+镀铜 5 min+化学镀 60 min	28~30(其中 Ni-P 层为 17.5~20)	450~500	脱落	起皮
阳极氧化 60 min+镀铜 5 min+化学镀 90 min	38~40(其中 Ni-P 层为 27.5~30)	450~500	脱落	起皮

2.2 复合层形貌

2.2.1 复合层横截面形貌

图 2(a)和图 2(b)分别是镀铜 30 min 和 15 min 的复合层横截面的形貌图. 图 2 显示, 镀铜 30 min 时, 氧化层大面积崩脱; 镀铜 15 min 时, 复合层的氧化膜保存完整. 图 2(b)复合层的最外层是亮白色的

Ni-P 层, 在氧化膜和镍磷层之间有明显的界线. 氧化膜作为基体和镍磷层的过渡层, 由于其多孔性, 可在氧化膜上沉积铜来活化其表面. 在氧化膜和 Ni-P 层之间, 有少量的铜颗粒, 但由于未形成铜层, 因此在样品的横截面上未能显现出来.

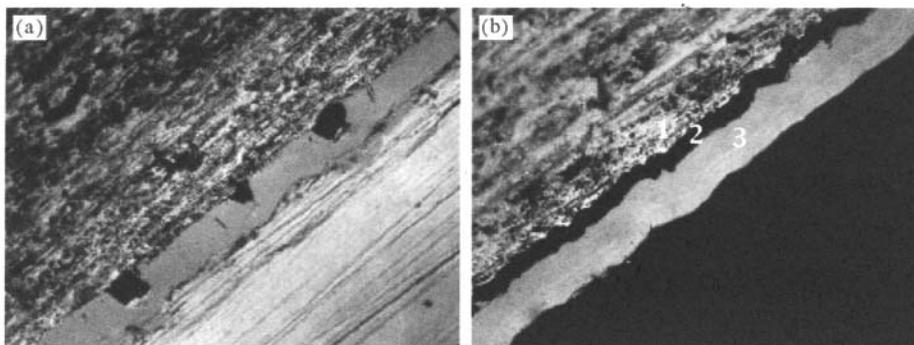


图 2 复合层横断面形貌图, 400×

(a) 镀铜 30 min; (b) 镀铜 15 min(1—基体; 2—氧化膜; 3—镍层)

Fig. 2 Transverse section topography of composite coating, 400×

(a) copper electroplating 30 min; (b) copper electroplating 15 min(1—matrix; 2—oxide film; 3—Ni layer)

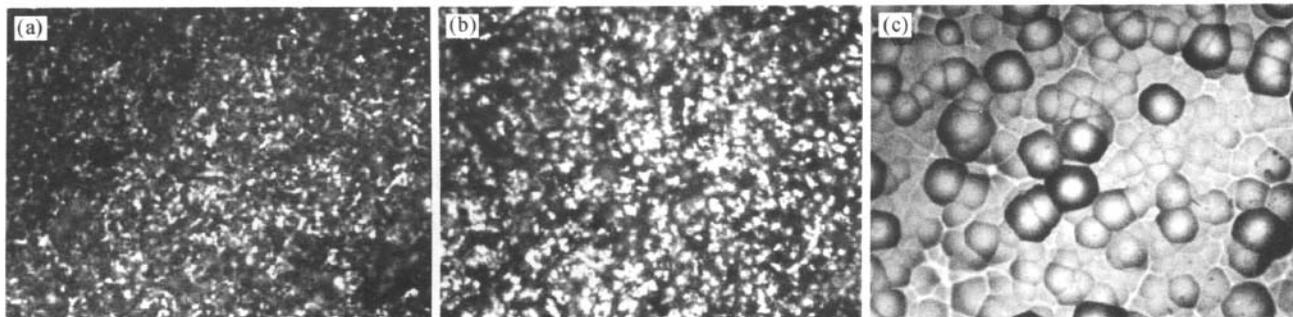


图 3 复合层表面形貌图, 400×

(a) 氧化层; (b) 氧化层+铜颗粒; (c) 镍层

Fig. 3 Surface topography of composite coating, 400×

(a) oxidizing layer; (b) oxidizing layer+copper grain; (c) Ni layer

2.2.2 复合层的表面形貌

图 3 是在铝硅合金基体上通过阳极氧化、电镀铜及化学镀镍所得到的复合层各层的表面形貌. 由图 3(a)可知, 氧化膜颗粒细小, 组织致密. 图 3(b)显示, 分布在氧化膜上的铜未连成片, 铜只是以颗粒状较均匀地分布在氧化膜上. 由图 3(c)可知, 在经过阳极氧化、电镀铜及化学镀镍后, 复合层表面的颗粒突出且增大. 这是由于化学镀镍层首先以电沉积的铜

颗粒为核心生长, 铜颗粒周围的镍磷起镀快, 所以有的颗粒比较大, 使镀层表面比较粗糙, 镀件外观呈半光亮略带黄色.

3 结论

先将铝合金样品阳极氧化 30 min, 然后电镀铜 5 min, 最后化学镀镍 30 min, 可以在铝合金表面获得颜色稳定、结合性能良好的复合层, 且复合层致

密,厚度可达 $20\ \mu\text{m}$ 以上,镀层硬度 $\text{HV}_{0.025/20}$ 达到 450 以上. 阳极氧化和电镀铜所用溶液相同,给生产带来了方便.

参考文献:

- [1] DHAR S, CHAKRABARTI S. Electroless Ni plating on n- and p- type porous Si for ohmic and rectifying contacts [J]. Semiconductor Science and Technology, 1996, 11 (8): 1231-1234.
- [2] SANKARA N T, SESHADRI S. Cathodic electrosynthesis of alumina thin films and powders [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(19): 1715-1718.
- [3] HIRATSUKA K, ABE Y, KAWASHIMA S. Effect of in-situ electroless plating on friction and wear of metals [J]. Wear, 2003, 255(7): 910-916.
- [4] 蔡业彬, 周其林. Ni-P 化学镀层在糠醛精制装置中的防腐应用 [J]. 表面技术, 2003, 32(6): 53-57.
- [5] ALAMGIR F M, JAIN H, MILLER A C, et al. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of bulk Pd-Ni-P metallic glasses [J]. Philosophical Magazine B, 1999, 79 (2): 239-247.
- [6] WANG Feng, LI Laishou, ZHANG Junhun. Research on the effect of bedrock upon the stress of a gravity dam bulk by the photoelastic method [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 123(2): 236-240.
- [7] ALAM M O, CHAN Y C, TU K N. Effect of reaction time and P content on mechanical strength of the interface formed between eutectic Sn-Ag solder and Au/electroless Ni(P)/Cu bond pad [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(6): 4108-4115.
- [8] 牛振江, 吴廷华, 李则林. 化学镀镍-高磷合金晶化行为的现场 XRD 研究 [J]. 物理化学学报, 2003, 19(8): 705-708.

Study on the technology and properties of composite coating of chemical plating Ni-P on aluminum alloy

ZHU Zheng-tao, XIE Hong-xi

(Department of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The composite coating was prepared on an aluminum alloy by anodizing, copper electroplating and chemical plating Ni-P. The microstructures and hardness of the surface layer were analyzed by using metallographic microscope and microhardness instrument, and the adhesion property of the composite coating was analyzed qualitatively. It is found that the hardness of composite coating is up to $450\ \text{HV}_{0.025/20}$, and could gain a good combination of adhesion strength under certain conditions.

Key words: aluminum alloy; anodizing; copper electroplating; chemical plating Ni; composite coating