

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2014.03.003

Al-Si 复合材料化学镀 Ni-P 合金研究

易伟红, 杨 萍

(中航工业雷达与电子设备研究院 江苏 无锡 214063)

摘要: 对 Al-Si 复合材料表面进行催化活化前处理, 然后经过碱性预镀与酸性化学镀 Ni-P 合金两步工艺在其表面获得 Ni-P 合金镀层; 利用扫描电镜、成分分析、热震试验和盐雾腐蚀试验研究了镀层的组织结构与性能。结果表明, 此方法可获得均匀、致密, 无明显表面缺陷的 Ni-P 合金镀层, 镀层呈胞状结构, 与基体结合良好; 对镀层进行 96 h 的盐雾腐蚀试验后仍呈现出较好的耐腐蚀性, 可对基体起到良好的防护作用。

关键词: Al-Si 复合材料; 化学镀 Ni-P 合金; 催化活化

中图分类号: TQ153.12

文献标识码: A

Electroless Nickel-Phosphorus Alloy Plating on Al-Si Composite Materials

YI Wei-hong, YANG Ping

(AVIC Radar and Avionics Institute, Wuxi 214063, China)

Abstract: Pre-process of catalytic activation was applied on the surface of Al-Si composite materials, and then Ni-P alloy coating was prepared by alkaline pre-plating and acidic electroless plating. Surface morphology and chemical composition of the coating were observed and determined by scanning electron microscopy (SEM), and the coating performance was studied by thermal shock and salt spray tests. The results show that by this method Ni-P coating is in a uniform, compact and cellular structure with no obvious defects and higher bonding strength. After continuous 96 hours' salt spray corrosion test, Ni-P coating still presents a higher corrosion resistance and has a better protection effect to the substrate.

Keywords: Al-Si composite material; electroless Ni-P alloy plating; catalytic activation

引言

铝/硅之间有良好的润湿性, 在制备过程中没有中间相化合物产生, 所以 Al-Si 复合材料较好地继承了增强体和基体的优良特性, 具有热膨胀系数低, 导热性好, 相对密度低, 易加工成型等特性, 能对芯片起良好的支撑和保护作用, 目前已适用于航空航天领域对电子封装材料要求密度小的场合。

化学镀 Ni-P 合金在工业、民用、国防等各领域的应用日益广泛, 对其组织结构和性能的要求也日益提高。化学镀 Ni-P 合金层具有抗蚀性、耐磨性和

可焊性好等优点, 可赋予铝基合金各种新的功能, 如磁性能、润滑性能等, 被广泛应用于航空航天、国防、电子和民用工业等领域^[1]。目前, 对 Al-Si 复合材料表面化学镀 Ni-P 合金层的研究不多见^[2-3], 尹明勇等^[4-5]对 SiCp/Al 材料镀镍工艺做过改进, 但在实际工艺应用中仍存在许多困难, 本工作在普通铝合金化学镀镍的基础上改进前处理工艺^[6-9], 利用扫描电子显微镜、热震试验、盐雾腐蚀试验等考察 Al-Si 复合材料 Ni-P 合金镀层组织结构、结合力、耐腐蚀性和可焊性, 以期在该复合材料表面获取优良的 Ni-P 合金镀层。

收稿日期: 2013-07-09

修回日期: 2013-07-27

1 实验部分

1.1 化学镀镍

采用催化活化法在 Al-Si 复合材料表面进行化学镀 Ni-P 合金,试样为 $20\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的 Al-40% Si 复合材料,成分为 40.8% Si, 0.63% Mg, 0.005% Cu, 0.004% Mn, 0.01% Ti, 0.001% Cr, 其余为 Al。

化学镀镍工艺流程为:装挂→碱洗除油→HF 酸活化→微酸蚀→催化活化→碱性预镀镍→酸性化学镀镍→钝化封闭→烘干。

催化活化采用质量浓度为 $30 \sim 80\text{ mg/L}$ 的 PdCl_2 活化液,用 HCl 调节 pH 至 3.5。Al-Si 复合材料试样在 PdCl_2 活化液中活化,使试样表面附有较高催化活性的物质,清洗去除表面附着不牢的物质后施镀 5 min 后采用 200 倍电子显微镜观察试样表面,根据表面镀层的覆盖程度评价活性情况,完全覆盖为 100%,完全镀不上为 0^[10-11]。

碱性预镀镍工艺为 $30\text{ g/L NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $24\text{ g/L NaH}_2\text{PO}_2$, 10 g/L 柠檬酸三钠, $10\text{ g/L NH}_4\text{Cl}$, 镀液 pH 为 8.5, θ 为 45°C 。

酸性化学镀镍工艺为 $30\text{ g/L NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $12\text{ g/L NaH}_2\text{PO}_2$, $10\text{ mL/L H}_3\text{BO}_3$, 12 g/L 乳酸, $1 \sim 4\text{ mg/L}$ 稳定剂,镀液 pH 为 4.5 ~ 5.0, θ 为 $(75 \pm 2)^\circ\text{C}$, t 为 2 h。

1.2 性能测试分析

利用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察镀层表面和截面形貌,以自带的能谱分析仪分析镀层成分。采用热震试验和锉刀试验检验镀层的结合力;参照 GJB《军用设备环境试验方法 盐雾试验》对镀层进行盐雾腐蚀试验,考察其耐蚀性;采用布面积法考察镀层钎焊性能。

2 实验结果与讨论

2.1 Ni-P 合金镀层表面形貌及成分分析

图 1 为不同 Si 含量的 Al-Si 复合材料表面 Ni-P 合金镀层表面的 SEM 照片。由图 1 可以看出,镀层表面致密均匀,无局部漏镀、起泡及分层等缺陷,呈典型的胞状形态特征,胞状结构间结合紧凑,界限清晰,不存在明显的表面缺陷,在组织上保证了镀层具有良好的耐蚀性能。这主要是因为纯镍具有面心立方 (f. c. c.) 晶体结构^[12],本实验中采用 NaH_2PO_2 作为还原剂,使类金属 P 进入镀层中,镍

原子按面心结构排列受阻,随着反应的进行,镀层中磷含量增加,使镀层逐渐转变为胞状结构。随着 Al-Si 复合材料中 Si 质量分数增加,镀层表面仍表现为胞状,但其尺寸却明显粗化,胞状颗粒间排布更加疏松,镀层表面胞状颗粒逐渐变大。

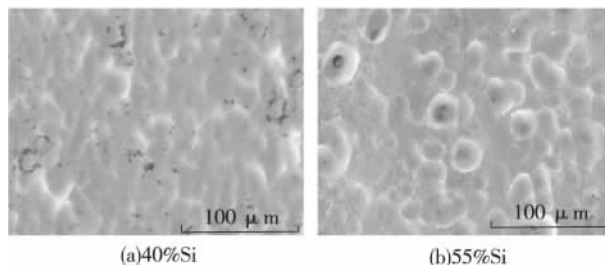


图 1 不同 $w(\text{Si})$ 复合材料 Ni-P 合金镀层 SEM 照片

图 2 为 Ni-P 合金镀层的截面 SEM 照片,从图 2 中可以看出,镀层 δ 为 $15 \sim 17\text{ }\mu\text{m}$,厚度均匀性好,镀层结构紧密,无疏松的小孔、裂纹出现,镀层断面厚薄均匀,这可能是因为施镀过程中有大量氢气产生,导致镀层表面附近镀液的 pH 周期性变化,影响磷沉积速率发生周期性变化,因此镀层出现均匀叠层生长^[13-14]。同时,在一个层上的孔隙会被另一个片层阻挡,能尽量减少未覆盖的孔隙,而磷的存在使镀层孔隙变少,总的孔隙率得到降低,形成点蚀的几率随之降低。

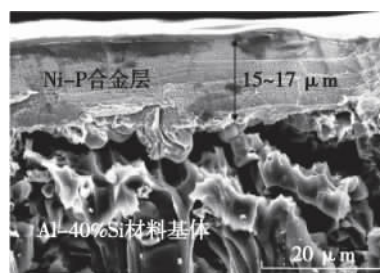


图 2 Al-Si 复合材料 Ni-P 合金镀层截面图

图 3 为采用能谱仪 (EDS) 测得 Ni-P 合金镀层中的磷的质量分数为 11.0% ~ 11.5%,属高磷镀层,因而具有良好的耐蚀性和耐磨性。

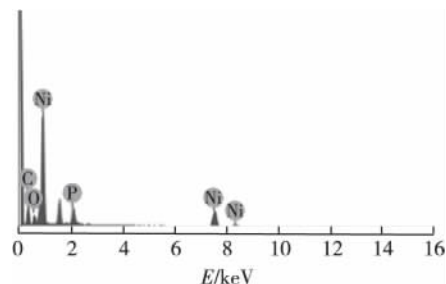


图 3 Ni-P 合金镀层 EDS 谱图

2.2 Ni-P 合金镀层结合力

根据 GB/T13913 利用热震试验和锉刀试验评价 Ni-P 合金镀层的结合力,样品在 $(220 \pm 10)^\circ\text{C}$ 下保温 1h 后放入水中骤冷,镀层无任何起皮、局部脱落等不良现象;利用锉刀沿 45° 挫去非主要表面,露出基体与镀层的界面,镀层未出现起皮。因此 Ni-P 合金在 Al-Si 复合材料表面具有良好的沉积性,镀层与基体材料具有较好的结合强度,可以满足使用要求。

2.3 Ni-P 合金镀层盐雾腐蚀性能

参照 GJB《军用设备环境试验方法 盐雾试验》对化学镀 Ni-P 合金镀层进行耐盐雾腐蚀性能检测。试验溶液为 5% NaCl 溶液, pH 为 6.5 ~ 7.2, 试验 θ 为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, 盐雾沉降率为 $1.25 \sim 2.50 \text{ mL}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ 。腐蚀试验 96h 后,化学镀 Ni-P 合金镀层仍然具有较好的保护能力,抗盐雾腐蚀性能较好。

2.4 Ni-P 合金镀层钎焊性能

参照 GB/T16745 将焊料加热到 255°C ,将试样在熔融的焊料中润湿 3 ~ 5s,待冷却后取下,采用 10 倍放大镜检查焊料覆盖层,并计算焊料流布面积。

图 4 给出 Ni-P 合金镀层钎焊性能检验照片, Ni-P 合金镀层表面焊料的流布面积为 90% ~ 95%,由于流布面积愈大,镀层的钎焊性能愈好,即表明该法可获取钎焊性能良好的 Ni-P 合金镀层;用锐利的刀片挑、刮焊料覆盖层,焊料与镀层结合力良好,即该 Ni-P 合金镀层可满足 Al-Si 复合材料钎焊性能的要求。

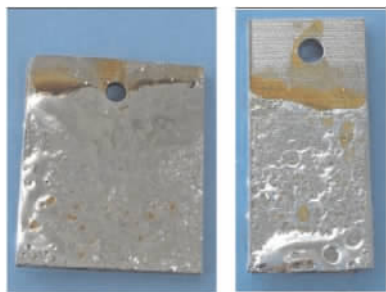


图 4 化学镀 Ni-P 合金镀层钎焊性能检验照片

2.5 催化活化工艺参数控制

由于镀层性能的试验结果是基于对 Al-Si 复合材料进行催化活化后进行的化学镀 Ni-P 合金获取镀层,活化过程工艺参数的控制尤为重要。

2.5.1 活化时间对镀层覆盖率的影响

活化时间不同,基体表面活化液的吸附情况也

不同,活化时间短,基体材料对活化液吸附不足,不能保证化学镀 Ni-P 合金镀层完整性,镀覆效果不好。图 5 为镀层覆盖率与活化时间的关系曲线,由图 5 可知,化学镀 Ni-P 合金镀层覆盖率随着活化时间延长呈现先增加后减小的趋势,当活化 t 为 2.5 min 时镀层覆盖率最大,活化 2.5 min 以后,镀层覆盖率几乎保持不变,延长活化时间意义不大。

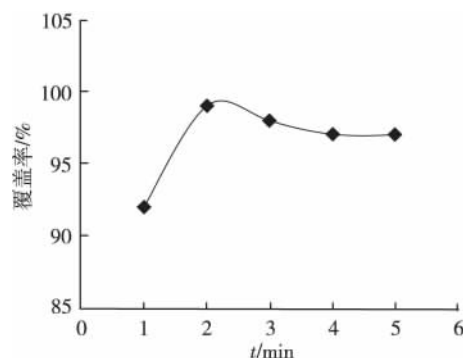


图 5 镀层覆盖率与活化时间关系

2.5.2 活化温度对镀层覆盖率的影响

控制活化温度的目的是使活化反应具有较高的反应活性,从而在 Al-Si 复合材料表面形成有效的催化活性单元,这些单元主要是含量适当的金属钯。由图 6 可知,当活化 θ 为 15°C 时,化学镀 Ni-P 合金镀层覆盖率为 92%,随着温度升高,镀层覆盖率随之增加,当活化 θ 达 25°C 时覆盖率最佳。

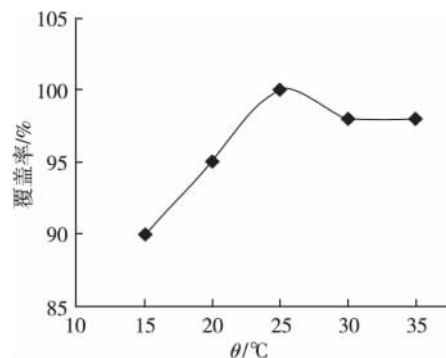


图 6 镀层覆盖率与活化温度关系

3 结 论

1) 通过催化活化法在 Al-Si 复合材料表面可获取性能优良的 Ni-P 合金镀层,镀层呈胞状结构,厚度均匀,镀层结合力良好,耐盐雾腐蚀性能优良,焊料流布面积 90% ~ 95%,可满足 Al-Si 复合材料钎焊性能要求。

2) 复合材料催化活化预处理的最佳活化 t 为 2.5 min,最佳活化 θ 为 25°C 。(下转第 42 页)

聚苯胺与电极的结合力是聚苯胺涂层电极使用寿命的关键因素。采用聚苯胺复合材料作为电极涂层, 需要加强复合的聚苯胺与基体之间的结合作用。通过对聚苯胺合成性能的探索研究, 逐步改进聚苯胺不溶性阳极涂层的性能。

参考文献

- [1] 胡新发, 刘全兵, 廖世军. 钛基涂层不溶性阳极的开发与研究进展[J]. 材料保护, 2008, 41(8): 41-45.
- [2] 李宁, 王旭东, 吴志良, 等. 高速电镀锌用不溶性阳极[J]. 材料保护, 1999, 32(9): 7.
- [3] 张招贤. 钛电极工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 171~182.
- [4] 王丽艳, 王宝辉, 吴红军, 等. 阳极涂层的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(2): 176-177.
- [5] 胡耀红, 陈力格. DSA 涂层钛阳极及其应用[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(5): 58-59.
- [6] 杨梅. 钛基复合氧化物涂层电极的制备及性能研究[D]. 华南师范大学, 2010: 18-19.
- [7] 李祥, 甘卫平, 张文超, 等. 涂覆热分解与电化学聚合法制备聚苯胺/RuO₂ 复合电极材料[J]. 复合材料学报, 2012, 29(5): 1-5.
- [8] 白春钰, 梁燕萍. 不锈钢表面导电聚苯胺薄膜的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2008, 41(7): 1-3.
- [9] 王少龙. 电化学沉积聚苯胺膜及其耐蚀性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003: 35-38.
- [10] 龙晋明, 郭忠诚, 朱晓云. 铅电极上电聚合聚苯胺及其析氧电催化性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(12): 18.
- [11] 赵仲凯, 付玉彬, 辛学荣, 等. 樟脑磺酸掺杂聚苯胺复合阳极在海底微生物燃料电池中的应用[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(4): 33-37.
- [12] 周海晖, 焦树强, 陈金华. Pt 微粒修饰纳米纤维聚苯胺电极对甲醇氧化电催化[J]. 物理化学学报, 2004, 20(1): 13.
- [13] 黄惠, 周继禹, 杨志鸿. 聚苯胺阳极的性能研究[J]. 化学通报, 2010, (3): 275-279.
- [14] 马利, 贺玲, 甘孟瑜. 复合酸掺杂聚苯胺电极膜的制备及其电化学性能的研究[J]. 功能材料, 2009, 40(40): 30-35.
- [15] 郝国栋, 曹延华. 聚苯胺电极的制备及其电化学聚合的影响因素[J]. 牡丹江师范学院学报, 2006, (1): 24-26.
- [16] 刘万民, 何拥军, 李芝坛. 循环伏安法制备掺杂聚苯胺涂层的防腐性研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 58-59.

(上接第 12 页)

参考文献

- [1] 李宁, 袁国伟, 黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002: 13-15.
- [2] Libo Li, Maozhong An. Electroless nickel-phosphorus plating on SiCp/Al composition from acid bath with nickel activation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461: 85-91.
- [3] Li Jianzhong, Tian Yanwen, Li Ying, et al. Effect of rare earth addition on structure and properties of Ni-P coating on SiCp/Al composition[J]. Journal of Rare Earth, 2010, 28(5): 769-772.
- [4] 王向荣, 田彦文, 李建中. SiCp/Al 复合材料化学镀镍耐蚀性研究[J]. 轻合金加工技术, 2006, 11(34): 43-50.
- [5] 尹明勇, 马立群, 王娟, 等. SiCp/Al 复合材料表面化学镀镍磷合金层的工艺改进[J]. 机械工程材料, 2012, 36(9): 47-50.
- [6] 张朝阳, 魏锡文. 化学镀镍活化或诱发方法[J]. 表面技术, 2002, 31(6): 62-64.
- [7] 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): 13-16.
- [8] Sankara Narayanan T S N, Baskaran I, Krishavnavai K, et al. Deposition of electroless Ni-P graded coating and evaluating of their corrosion resistance[J]. Surface & Coating Technology, 2006, 200(11): 34-38.
- [9] 雷鸣, 万家瑰, 万德立, 等. 铝材化学镀镍预处理工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2006, 26(2): 18-20.
- [10] 黄洁, 刘祥萱, 吴春. 非金属材料表面化学镀活化方法的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(12): 14-15.
- [11] 张永峰, 马玲俊, 郭为民. 非金属化学镀的活化工艺[J]. 材料开发与应用, 2008, 15(2): 30-34.
- [12] 胡光辉. 化学镀镍中添加剂作用和活化过程的机理研究[D]. 厦门: 厦门大学博士学位论文, 2004: 36-50.
- [13] Liu W L, Hsieh S H, Tsai T K, et al. Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon[J]. Thin Solid Films, 2006, 510(1/2): 102-106.
- [14] 胡光辉, 吴辉煌, 杨防祖. 镍磷化学镀层的耐蚀性及其与磷含量的关系[J]. 理化学报, 2005, 21(11): 1299-1302.