

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.06.006

镀铜优化对AZ91D镁合金疏水膜性能的影响

牟世辉, 尹鸿鹄, 代肇一

(沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 使用HF在AZ91D镁合金表面刻蚀微纳结构, 并采用镀铜方法加以优化, 然后以硬脂酸为主要成分在表面构成疏水膜, 提高镁合金的耐蚀性能。从沉积温度、时间和电流密度等因素优化电镀铜工艺, 使用激光共聚焦显微镜、扫描电子显微镜和水接触角测量仪研究镁合金的表面形貌、粗糙度和疏水性能。结果表明, 电镀铜可优化镁合金表面的微纳结构, 最佳的镀铜工艺为温度10℃、时间15 min、电流密度为0.25 A/dm²。镁合金进行疏水化处理, 接触角最大可达142.3°。

关键词: 镁合金; 镀铜; 疏水膜; 接触角

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Effect of Copper Plating Optimization on the Performance of AZ91D Magnesium Alloy Hydrophobic Membrane

MU Shihui, YIN Hongkun, DAI Zhaoyi

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Micro-nano structure was etched on AZ91D magnesium alloy surface by HF, and the structure was optimized using copper plating method. After that, stearic acid was used as the main component to form a hydrophobic film on the surface in order to improve the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. The copper plating process was optimized from the aspect of deposition temperature, time and current density. The morphology, roughness and hydrophobic properties of the magnesium alloy were studied using laser confocal microscope, scanning electron microscope, and water contact angle meter. The results showed that the optimal conditions for copper plating was the deposition temperature of 10℃, time of 15 min and current density of 0.25 A/dm². The maximum contact angle could reach 142.3° after hydrophobic treatment for magnesium alloy.

Keywords: magnesium alloy; copper plating; hydrophobic film; contact angle

镁及其合金在各方面表现出的优越性能使其广泛应用于新兴领域^[1-2], 而镁合金极易腐蚀的特性, 又限制了它的发展与应用^[3-4]。镁合金电极电位相对较低, 化学活性高, 在镁合金表面制备疏水膜可减少镁合金与腐蚀介质的接触面积, 可降低材料

腐蚀速率, 并可使表面具有自清洁和不粘的特性^[5-9]。在镁合金表面构建微纳结构, 在一定范围内增加镁合金表面的粗糙程度, 然后使用电镀的方法对这种微纳结构进行优化, 再使用低表面能物质修饰, 可获得性能优良的疏水膜^[10-12]。

本文使用HF在AZ91D镁合金表面刻蚀微纳结构,采用电镀铜的方法进行微纳结构的优化,然后采用硬脂酸在镁合金表面构成疏水膜,通过优化电镀铜工艺来提高镁合金表面疏水膜的疏水性能。

1 实验

1.1 材料及工艺

基体材料为AZ91D镁合金,规格为90 mm × 60 mm × 5 mm。实验所用化学试剂包括HF、CuSO₄、硬脂酸、乙醇等,所用试剂均为分析纯。

实验流程:320#、1000#砂纸打磨基体→碱洗除油→热水洗→纯水洗→刻蚀→纯水洗→电镀铜→纯水洗→疏水化处理→晾干。

刻蚀工艺:HF 0.1 mol/L、Na₂MoO₄ 1 mol/L、温度0~45 ℃、时间30~150 s。

电镀铜工艺:CuSO₄ 200 g/L、H₂SO₄ 40 g/L、氯离子20 g/L、温度0~45 ℃、时间5~45 min、电流密度0.15~0.55 A/dm²。

疏水化工艺:硬脂酸 0.03 mol/L,溶剂 95%乙醇。

2.2 测试表征

采用LEXT OLS4100激光共聚焦显微镜表征镁合金表面粗程度及其表面三维形貌;采用JCY接触角测量仪测量镁合金疏水膜在两项界面的疏水角。

2 结果与分析

2.1 电镀铜工艺优化

2.1.1 沉积温度

表1所示为在不同沉积温度下对刻蚀的镁合金进行镀铜优化,并经疏水处理后测得的镁合金—水两相界面的接触角。可以看出,接触角随镀铜温度升高先变大后降低,镀铜温度10 ℃时,接触角最大为130.1°。其原因为,沉积温度过低时镀铜的结晶受到影响,破坏了镁合金表面的微纳结构,影响

疏水膜的形成。而当温度超过20 ℃,镀铜沉积速度加快,使镁合金表面的粗糙度增加,降低疏水膜的疏水性能。

铜沉积温度10 ℃时,疏水化处理后的镁合金的形貌如图1所示。可以看出,当温度控制在10 ℃时,铜沉积速度稳定,沉积颗粒细微,对原有微纳结构进一步做了优化。进行疏水处理后,镁合金表面的微纳结构形成一层不规则的沟槽,沟槽部分被空气充满,构成一种类空气薄膜的膜层,使得水滴与镁合金表面的疏水膜层的乳突顶部只能以点接触方式接触,降低了水滴与疏水膜的实际接触面积,水滴在界面张力作用下,收缩并自然滚动。

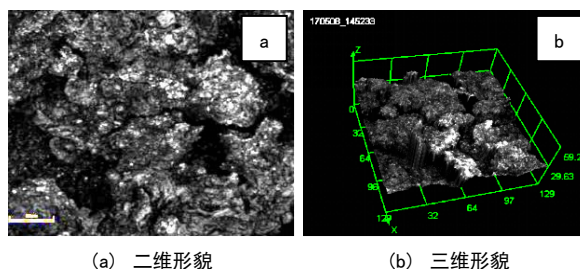


图1 镀铜温度10 ℃下疏水化处理后的镁合金的形貌

2.1.2 沉积时间

表2为在不同沉积时间下对刻蚀的镁合金进行镀铜优化,并经疏水处理后测得的接触角。由表2可知,铜沉积时间为15 min时,所得接触角最大。电镀时间从5 min增加到15 min,镁合金接触角逐渐增加,电镀铜的方法对镁合金表面已有的微纳结构具有良好的优化作用。镀铜时间超过15 min后,接触角呈下降趋势,其原因在于电镀时间主要影响镀层的厚度,镀覆时间过长,致使镁合金形成更加粗糙表面,微纳结构遭到破坏,影响形成的疏水膜的性能。

铜沉积时间15 min时,疏水化处理后的镁合金形貌如图2所示。可以看出,在最佳镀铜条件下,

表1 沉积温度对镁合金表面粗糙度及接触角的影响

沉积温度/℃	表面粗糙度/μm	接触角/(°)
0	2.563	102.5
10	2.893	130.1
20	3.698	122.6
30	4.056	118.4
40	4.225	115.5

表2 沉积时间对镁合金表面粗糙度及接触角的影响

沉积时间/min	表面粗糙度/μm	接触角/(°)
5	3.964	126.4
15	2.943	134.5
25	4.148	128.1
35	4.830	115.7
45	4.971	111.8

镁合金镀铜并经过疏水化处理后,合金表面的坑穴增多,有效降低了水滴与表面的接触面积,相对增大表面粗糙度的同时,使疏水性能得到优化。

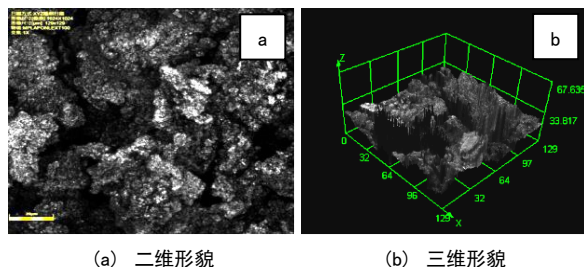


图2 镀铜时间15 min下疏水化处理后镁合金的形貌

2.1.3 沉积电流密度

表3为在不同沉积电流密度下对刻蚀的镁合金进行镀铜优化,并经疏水处理后测得的接触角。可以看出,温度为10℃、时间为15 min,不同电流密度在镁合金表面所构建的微纳结构有较大的差异,当电流密度为0.25 A/dm²时,接触角最大。初始电流密度过小,铜在镁合金表面的沉积速度慢且不均匀,膜层不致密,没有对原有的微纳结构形成有效的优化。当电流密度过高时,铜沉积速度过快在合金表面形成粗大颗粒的镀层,改变镁合金表面的形貌,导致后续生成的疏水膜疏水性能下降。

表3 沉积电流密度对镁合金表面粗糙度及接触角的影响

沉积电流密度/ (A·dm ⁻²)	表面粗糙度/ μm	接触角/(°)
0.15	2.931	137.5
0.25	3.021	142.3
0.35	4.633	130.8
0.45	4.357	123.3
0.55	4.094	118.2

铜沉积电流密度为0.25 A/dm²下,疏水化处理后的镁合金形貌如图3所示。可以看出,镁合金表面经过刻蚀和疏水化处理,坑穴沟槽深度逐渐加深,可载留空气的面积相对增加,水滴与疏水膜之间的点接触面积增大,疏水性能达到最佳。

2.2 镀铜对镁合金表面疏水性的影响分析

各状态的镁合金表面形貌如图4所示。镁合金基体的表面划痕由机械打磨导致,经HF刻蚀后,其表面上呈现出由条纹与沟壑复合而成的微/纳粗糙表面。刻蚀后的镁合金镀铜时,铜镀层顺着刻蚀

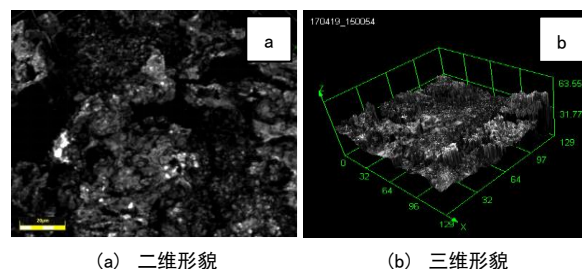
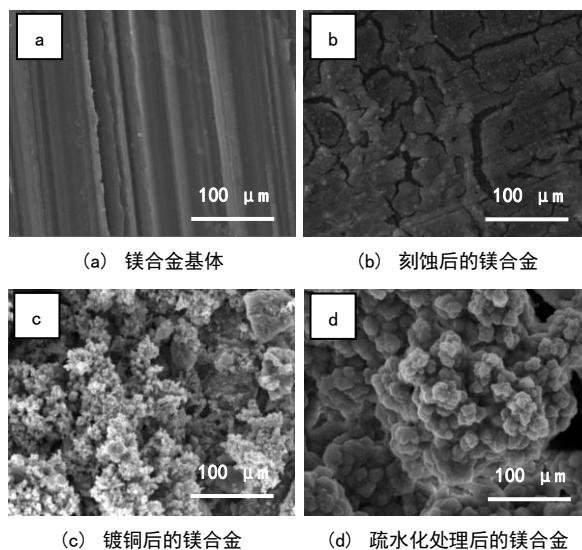


图3 沉积电流密度0.25 A/dm²下疏水化处理后镁合金的形貌

产生的沟槽和条纹生长,且其本身带有一定粗糙度,可以看出铜镀层呈现出均匀的针粒状颗粒覆盖在镁合金表面。镁合金再经疏水化处理,铜镀层上的针状颗粒被低表面能的物质所覆盖,形成具有微/纳凸起结构的疏水膜,且其边角变的圆润,使得镁合金呈现出良好的疏水性能。微/纳凸起结构的空穴中可以载留的空气面积相对增大,这使得水滴与镁合金表面形成一层类空气薄膜,这种结构可以减小水滴与镁合金表面的接触面积,使水滴与镁合金表面的以点接触的方式接触,接触效果如图4(e)所示。



(e) 接触角

图4 各状态的镁合金表面形貌

3 结论

(1) 镀铜工艺参数温度为 10 ℃、时间为 15 min、电流密度为 0.25 A/dm², 可对镁合金刻蚀后的微纳结构进行优化。

(2) 刻蚀的镁合金先进行镀铜优化再经疏水化处理, 可以有效提升镁合金疏水膜的疏水性能, 其接触角最大可达 142.3°。

参考文献

- [1] 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 等. 高性能镁合金研究及应用的新进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(8):37-45.
- [2] 赵明, 吴树森, 罗吉荣, 等. 镁合金磷酸盐-高锰酸盐化学转化处理工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(6):328-329.
- [3] 钱伯章. 合理采用防腐蚀技术可免近半损失[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 3:40-40.
- [4] Hamdy A S, Doench I, Möhwald H. Vanadia-based coatings of self-repairing functionality for advanced magnesium electron ZE41 Mg-Zn-rare earth alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(17):3686-3692.
- [5] 殷波, 方亮, 唐安琼, 等. 镁合金超疏水表面制备的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(7):89-93.
- [6] 叶宏, 冯燕熹, 王希山. 镁合金化学镀镍工艺研究[J]. 表面技术, 2002, 31(6):32-36.
- [7] 李杰, 郭浩正, 石文天. 镁合金超疏水表面制备技术的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(12):15-22.
- [8] 朱亚利, 范伟博, 冯利邦, 等. 超疏水镁合金表面的防黏附和耐腐蚀性能[J]. 材料工程, 2016, 44(1):66-70.
- [9] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. Annals of Botany, 1997, 79(6):667-677.
- [10] 杜晨光, 夏帆, 王树涛, 等. 仿生智能浸润性表面研究的新进展[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3):421-431.
- [11] Yan Y Y, Gao N, Barthlott W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2011, 169(2):80-105.
- [12] 梁伟欣, 张亚斌, 王奔, 等. 仿生超疏水性表面的生物应用[J]. 化学学报, 2012, 70(23):2393-2403.

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地 2019 年两期(总 77、78 期) 电镀技术、真空镀膜技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

中表协电镀分会第七次会员代表大会上为济南浩金表面技术有限公司颁发了《中国电镀教育培训基地》的资质证书, 授予“中国电镀培训基地”济南基地”。在中表协电镀分会的直接领导下, 与山东省及国内相关高校联合举办电镀技术、真空离子镀、化验员、废水治理学习班, 系统地讲解基础理论、新技术、新工艺。

一 招生对象及培养目标

初中以上文化水平、具有一定生产知识的技术骨干, 通过学习掌握电镀基础知识, 常用工艺, 真空离子镀技术, 电镀液及电镀废水的治理、分析方法, 镀层测试技术等, 提高分析解决故障的能力, 可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计, 推广清洁生产技术。

二 开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

开设《电镀化学基础》《电化学与电镀原理》《电镀工艺学》《电镀液及电镀废水化学分析》《电镀测试技术》《镀层质量标准及检测方法》《电镀废水治理》《真空离子镀》等 8 门课程。以课堂教学为主, 理论联系实际, 开设 30~35 个实验, 进行生产实习; 请专家进行讲座, 并组织学员赴国内先进地区参观。学习期满经考试合格者可颁发中国电镀协会结业证书; 也可再次报名, 根据考试者条件技能水平, 经考核合格者, 由机械工业职业技能鉴定指导中心颁发初、中、高、技师、高级技师五个等级职业能力认定证书, 作为工作上岗的资格证明, 协助推荐工作及赴外研修。

三 开学具体事项

1、**学习时间**: 第 77 期-2019 年 4 月 20 日至 5 月 18 日, 第 78 期-2019 年 9 月 20 日至 10 月 18 日, 每期 28 天, 五一节、国庆节前 10 天开学; (如在生产淡季或企业和个人需要, 经协商, 暑假 6 月至 8 月, 寒假 11 月至次年 3 月, 皆可举办学习班和个人培训, 学习技术项目、时间、人数不限, 费用等另行协商!)

2、**学习费用**: 培训费(含实验费、资料费、参观费等)3800 元(不含税), 中途退学者不退。

3、**食宿安排**: 食宿自理, 由公司协助安排, 标准由各单位决定, (住宿费一般每天 100 元左右)。

4、**联系方式**: 联系人: 济南市高新区世纪大道与凤凰路交汇处海信创智谷 1 号楼 12A08 室(13 层), 济南浩金表面技术有限公司, 石勇 石磊 石金生; 固话: (0531) 88278889 88267136 QQ: 2236599787 手机: 18660813836, 13001715085, 13006594941 E-mail: yang-yang88@sdjzu.edu.cn。

5、**开学时间**: 第 77 期-2019 年 4 月 19 日全天报到, 第 78 期 2019 年 9 月 19 日全天报到, 次日正式上课。参加学习班者请于开学前 15 天将回执寄给联系人(或电话通知), 以便安排学习资料、食宿。来校时请带 1 寸彩色免冠照片 2 张, 参加国家机械工业职业技能鉴定指导中心职业资格证书考试者请带身份证、最后学历证明及二寸彩色免冠照片 5 张。

6、**报到公交线路**: ①由机场乘大巴至市区电话联系; ②由济南西站(高铁)乘 K910 至牛旺庄站换乘 10、122、47 至济南世纪大道与凤凰路交汇处海信创智谷; ③由济南西站乘 BRT1 至济南长途汽车总站南区换乘 K50 至济南中心医院换乘 47 路至工业南路凤凰路下(海信创智谷); ④由济南火车站乘 11 路至花园路二环东路站换乘 10 路至工业南路凤凰路下(海信创智谷)。

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地
济南浩金表面技术有限公司