

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.03.005

超声波辅助化学镀工艺及性能研究

贾启华*

(北京交通大学海滨学院 化学工程系, 河北 沧州 061100)

摘要: 以镁合金作为基体,研究了超声波功率和施镀温度两个反应条件对超声波辅助化学镀Ni-P沉积速率、镀层硬度、耐蚀性等方面的影响。结果表明,与常规化学镀相比,在超声波作用下制得的镀层质量得到有效改善,沉积速率得到明显提高。在65℃,150 W的条件下,镀层的综合质量最佳,是非晶态结构的高磷镀层。

关键词: 超声波;化学镀;沉积速率;Ni-P镀层

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A

Study on Ultrasound-assisted Electroless Plating Technology and Properties

JIA Qihua *

(Department Of Chemical Engineering, Haibin College of Beijing Jiaotong University, Cangzhou 061100, China)

Abstract: Ni-P alloy was deposited on the surface of Magnesium alloys by using ultrasound-assisted electroless plating method. The effects of ultrasonic power and plating temperature on deposition rate, hardness and corrosion resistance were studied. The results showed that the quality and deposition rate of the coatings prepared by ultrasonic wave were improved effectively compared with conventional electroless plating. The comprehensive quality of the coatings was the best under the conditions of 65℃ and 150 W. The coatings were high phosphorus layer with amorphous structure.

Keywords: ultrasound; electroless plating; deposition rate; Ni-P coating

化学镀在表面处理技术中占有极其重要的地位,优异的均镀能力使其适用于各种结构复杂的零部件,在汽车、电子、兵器制造、航空航天等领域得到广泛应用。其中常用的是化学镀Ni-P合金,镍基镀层具有硬度高,耐腐蚀性,耐摩擦,磁学和力学性能好等优异特性,镁合金表面镀覆Ni-P层后,可以满足工业对轻质结构材料的要求^[1-3]。然而,传

统的化学镀需要在80~90℃的水浴加热下完成,能耗高,镀液稳定性差,并且镀液中常含有对环境有害的成分,所以研究者们致力于探索新型环保的化学镀工艺。

近些年来,超声波作为一种特殊的能量输入形式,在化学合成,材料处理等领域中得到成功应用^[4-6],目前,超声波辅助化学镀的研究已经开展,但

收稿日期: 2019-08-27

修回日期: 2019-10-13

通信作者: 贾启华, 1758486504@qq.com

基金项目: 河北省重点研发计划项目(18273622);沧州市重点研发计划指导项目(172303003)

是将超声波技术应用于镁合金化学镀Ni-P的报道较少。本文将AZ91D镁合金为基体,经过无铬低氟的前处理后,在超声波作用下进行化学镀Ni-P,研究了施镀温度,超声波功率两个重要参数对镀层性能的影响,并对优化条件下获得的镀层进行表征,为超声波辅助化学镀新工艺的研究提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

尺寸为10 mm×10 mm×5 mm的AZ91D镁合金。

1.2 实验流程

预处理:(1)依次使用400#,800#,1200# SiO₂砂纸打磨试样,直至每个表面光亮平整;(2)室温下,于超声波清洗器中使用丙酮溶液清洗15 min;(3)碱洗去油,60 g/L NaOH,20 g/L Na₂PO₃,70℃,8~10 min;(4)酸洗刻蚀,20 ml/L HNO₃,25 ml/L H₃PO₄,室温,60~80 s;(5)活化,60 g/L NH₄HF,20 ml/L H₃PO₄,室温,3~5 min。

化学镀:20 g/L NiSO₄·6H₂O,20 g/L NaH₂PO₂·H₂O,5 g/L C₃H₆O₃,5 g/L NH₄HF,1 g/L 稳定剂,pH 6.0~6.5,65~85℃,60 min。

本文进行常规水浴加热与不同温度、不同超声波功率条件下化学镀的对比实验。超声波频率为40 kHz,功率为90 W、150 W两个水平,温度为65℃、85℃两个水平。实验方案如表1所示。

表1 实验方案

编号	1	2	3	4	5
温度/℃	65	65	85	85	85
功率/W	90	150	90	150	无

1.3 镀层性能测试

1.3.1 沉积速率

通过增重法计算镀层的沉积速率:

$$v = \frac{m_2 - m_1}{s\rho t} \times 10^4$$

式中, v 为沉积速率, $\mu\text{m}/\text{h}$; m_2 和 m_1 分别为化学镀前后样品的质量,g; s 为样品表面积, cm^2 ; t 为沉积时间,h; ρ 为镀层密度,一般取 $7.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

1.3.2 其他性能

采用扫描电子显微镜获得镀层的微观形貌;采用X射线衍射仪检测镀层物相;采用中性盐雾喷雾试验(NSS),参照GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀

试验》检测其耐腐蚀性能;采用显微硬度计测量镀层硬度,加载载荷为0.5 kg、加载时间为10 s;采用轮廓仪测量镀层的粗糙度;通过划线法和热震试验法,参照GB/T 5270-2005《金属基体上的金属覆盖层附着强度试验方法评述》测量镀层的结合力。

2 结果与讨论

2.1 超声波辅助化学镀工艺优化

2.1.1 沉积速率

表2为不同施镀条件下的沉积速率。可以发现,超声波功率和施镀温度的提高都有利于沉积速率的增加,第4组(85℃、150 W)的沉积速率达到 $24.6 \mu\text{m}/\text{h}$,比常规化学镀提高了近40%,尤其在低温下,超声波功率对沉积速率的影响更明显。超声波能够有效提高沉积速一方面因为,在超声波作用下,基体表面得到清洁,提高了基体表面的催化活性^[7],同时水分子被分解出活化态氢原子^[8],在其催化作用下,有助于加速 Ni^{2+} 、 H_2PO_2^- 氧化还原生成Ni-P的反应进程,提高沉积量。另一方面,超声波在镀液中传播时,会产生声流和微声流,和空化作用产生的高速微射流会共同作用于镀液,具有增强搅拌,加快溶质扩散的作用。由于功率越大,这些作用越强,所以沉积速率越大。

表2 沉积速率

编号	1	2	3	4	5
沉积速率/ $(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$	19.3	23.8	23.5	24.6	17.6

2.1.2 形貌组织

图1为不同超声波条件下,制备的镀层表面微观形貌。可以观察到,化学镀Ni-P镀层是由球形胞状物堆积而成。在65℃施镀时,超声波功率在150 W的条件下,镀层胞状颗粒更细小,直径在2~3 μm 左右,结构致密;在85℃施镀时,仍具有类似的形貌特征。不同的是,镀层表面出现了体积很大的突出胞状颗粒,导致整体均匀性下降,超声波功率为150 W时胞状物表面甚至出现了大小不一的孔洞。分析原因为,在低温下适当提高超声波功率,有利于细化镀层表面的胞状颗粒,这是由于超声波的空化作用产生的冲击波会使较粗大的晶粒破碎,抑制晶粒的长大,晶粒得到细化。但是在85℃施镀条件下,超声波在水中产生局部瞬间高温,使得镀液温度更高,导致反应过于激烈,沉积速率过快,

从而在表面沉积了大量体积较大的胞状颗粒,甚至由于镀层上的气泡未来得及脱附,造成镀层表面出现针孔,麻点等缺陷。同时,镀液的稳定性下降,在反应后期,镀液出现浑浊,严重影响镀层质量,所以超声波辅助化学镀 Ni-P 更适合在低温下进行,这个结果为低能耗化学镀工艺的研究提供了方向。

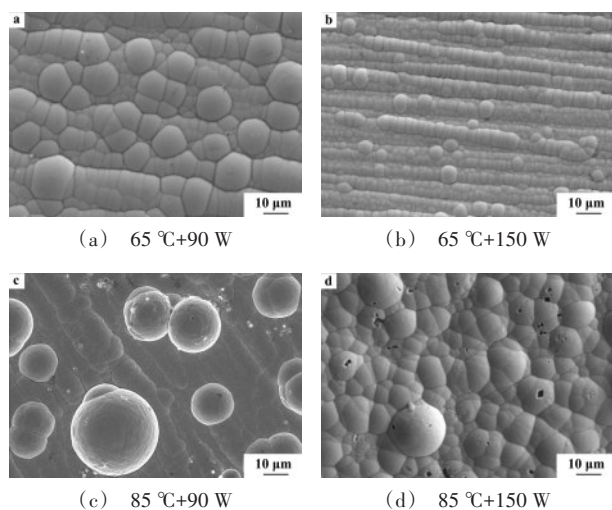


图1 镀层的表面微观形貌

2.1.3 硬度

硬度是衡量镀层质量的重要性能指标之一,检测不同条件下获得的镀层的硬度,结果如表3所示。可以看出,超声波可以有效提高 Ni-P 镀层的硬度。第2组 65 °C、150 W 条件下制备的镀层硬度可达 598 HV,是常规化学镀的 1.29 倍。这主要是因为超声波的空化作用,能够释放出巨大能量轰击镀层表面,使镀层产生加工硬化,并呈现压应力状态^[9],其次超声波的自身搅拌作用,可促使复合镀层中的第二相粒子均匀分布在镀层中,通过阻碍晶粒之间的滑移,产生弥散强化作用,提高镀层显微硬度。

表3 镀层的显微硬度

编号	1	2	3	4	5
硬度/HV	556	598	549	523	465

2.1.4 耐腐蚀性

镀层的完整性是对基体起到保护作用的前提。Ni-P 镀层是按梗球不规则密堆模型沉积的,这导致了其不可避免的会存在孔隙^[10],此外,磷元素的分布不均会加剧孔隙的产生。表4为镀层盐雾试

验结果。随着盐雾时间的延长,超声波辅助低温化学镀层表现出更为优秀的耐蚀性。第2组 65 °C、150 W 条件下镀层的耐蚀性最佳,这是由于超声波的存在改善了镀液中微粒的分散度,防止粒子间的团聚,使 P 均匀分布在镀层中,另外晶粒的细化使得镀层致密度提高,孔隙率下降,从而提高了镀层的耐腐蚀性能、第4组 85 °C、150 W 的条件下耐蚀性下降是由于镀层孔隙率太高,加速了腐蚀的进行。

表4 盐雾试验结果

编号	孔隙率/ (个·cm ⁻¹)	盐雾时间/h		
		48	72	96
1	0.44	无	无	表层变暗
2	0.21	无	无	无
3	0.58	无	无	表层发花
4	1.46	无	少量腐蚀斑点	腐蚀面积增大,鼓包
5	0.82	无	失去光泽	少量腐蚀斑点

根据以上的检测结果可知,第2组 65 °C、150 W 条件下制备的镀层的综合性能是最佳的,下面对该条件下制备的镀层性能进行进一步表征。

2.2 镀层的性能研究

2.2.1 物相分析

研究表明^[11],Ni-P 镀层中的 P 含量可以影响 Ni 的存在形态。磷含量较少时(<5%),镀层为晶态结构;磷含量足够多时(>11%),磷原子会进入 Ni 的晶格中,导致晶格畸变,从而转变为非晶态结构。由图2可知,在 65 °C、150 W 条件下,超声波辅助化学镀 Ni-P 镀层的磷含量为 12.3%,所以,该镀层属于高磷镀层。图3为镀层的 X 射线衍射谱,可以观察到,在 2θ 为 45° 处的镍的特征峰呈宽化的馒头状,是典型的非晶峰,由于非晶态结构不存在晶界,位错等缺陷,所以具有优异的耐蚀性和硬度^[12]。

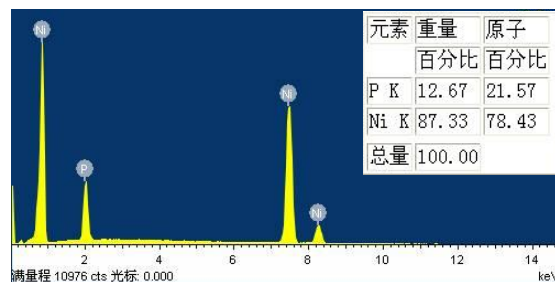


图2 镀层的能谱分析图

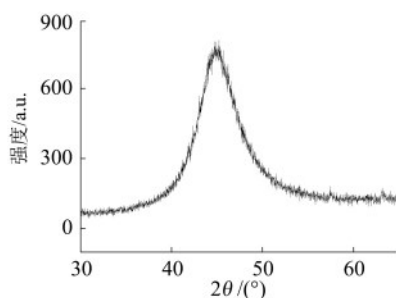


图3 镀层的X射线衍射谱

2.2.2 结合力

强大的结合力是镀层对基体起到防护作用的前提。本文通过划痕法和热震实验检测镀层的结合力,结果表明,镀层无任何起皮,剥离,脱落等现象。图4为热震实验后镀层的线扫描曲线,可以观察到,在超声波作用下,磷和镍在整个镀层中分布是比较均匀的,并且在镀层中出现了少量的镁元素,在镀层向基体过度的界面处,镍和磷元素的含量逐渐减少,呈连续变化的趋势,说明两种元素已经扩散进入到镁合金基体中。这种不同材料之间能够发生成分扩散的现象,表明二者之间的界面处是紧密结合的,这种扩散会进一步加强镀层与基体之间的结合力。

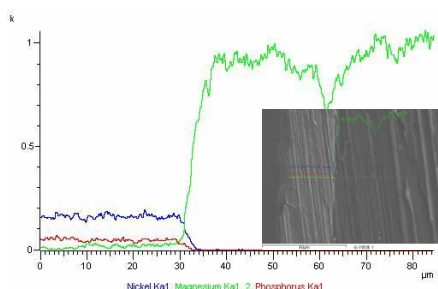


图4 镀层截面线扫描曲线图

2.2.3 粗糙度

图5为镀层表面的二维形貌图,粗糙度Ra仅为0.037 μm,说明镀层表面平整光亮,装饰性好,同时有利于提高镀层的耐磨性,抗疲劳性等性能。

3 结论

(1)在化学镀Ni-P过程中引入超声波可以显著提高沉积速率,且沉积速率随反应温度和超声波功率的增大而升高。

(2)在超声波作用下,镀层表面胞状颗粒得到细化,致密度提高,孔隙率明显降低,同时,硬度和耐蚀性得到有效提高。

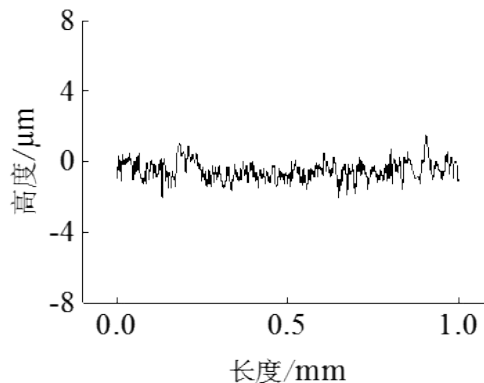


图5 镀层表面二维形貌图

(3)在65℃、150 W的优化条件下,制备的镀层综合性能最佳,表面粗糙度为0.037 μm,镀层属于非晶态的高磷镀层,与基体结合力良好。

参考文献

- [1] 张贤,胡建文,张楠,等. AZ91HP镁合金化学镀镍磷及镀层性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 73-77.
- [2] 陈婷婷,亢淑梅,赵超山. AZ91D镁合金化学沉积Ni-P合金镀层工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(04): 5-8.
- [3] 闫鹏,游国强,段平安,等. AZ91D镁合金化学镀镍工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2018, 38(1): 26-29.
- [4] 李峰,夏法锋,高媛媛. 超声电沉积在制备纳米复合镀层中的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(03): 125-127.
- [5] Cobley A J, Saez V. The use of ultrasound to enable low temperature electroless plating[J]. Circuit World, 2012, 38(1): 12-15.
- [6] 徐火平,孙静精. 超声波对印制板电镀铜和化学镀铜的影响研究[J]. 电子工艺技术, 2017, 38(05): 268-271.
- [7] 侯勇. 汽车用镁合金超声波辅助化学镀Ni-P-Al₂O₃镀层的耐蚀性[J]. 电镀与环保, 2018, 38(04): 34-36.
- [8] 刘丽,张维洪,杨惟翔. 超声波对铝合金表面化学镀Ni-Cu-P层性能的影响[J]. 材料保护, 2015, 48(11): 18-20.
- [9] 魏超,任婷. 超声波辅助化学镀Ni-P工艺研究[J]. 表面技术, 2017, 46(03): 91-95.
- [10] 徐明,胡传顺,于跃. Ni-P化学镀层耐蚀性的优化措施[J]. 电镀与环保, 2016, 36(01): 5-7.
- [11] 袁亮,马立群,秦铁男. 磷含量对AZ31镁合金化学镀Ni-P层结构和耐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(09): 696-699.
- [12] 段海龙,傅强,钟毅. 磷含量及热处理对化学镀镍磷合金硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(16): 138-139.