

A356 合金化学镀 Ni-P 工艺及性能研究

任鑫, 李刚, 邱星武

辽宁工程技术大学材料科学与工程系, 辽宁阜新 (123000)

E-mail: lnuren@163.com

摘要: 为了进一步提高 A356 合金的耐蚀性能, 本实验对该合金进行了两种工艺的处理: A356 合金基体上直接化学镀 Ni-P 和 A356 合金基体电镀 Ni 后化学镀 Ni-P。利用恒电位极化、盐雾实验、扫描电镜和显微硬度计等分析测试手段研究了两种工艺处理后的镀层的性能。结果表明: 两种不同工艺得到的镀 Ni-P 样品均具有优异的耐蚀性、很高的硬度及较好的结合力, 对铝合金基体都具有很好的保护作用。其中带镀 Ni 中间层的化学镀 Ni-P 层更致密, 具有更好的耐蚀性和硬度。

关键词: A356 合金, 耐蚀性, 化学镀 Ni-P, 电镀

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

1. 引言

铝及铝合金具有导电性好、散热性好、易于成形、价格低廉、比强度高和易于进行多种加工等特点, 是轻合金中应用最广、用量最多的合金之一^[1]。由于科学技术的不断进步, 铝的优良性能不断地被认识和利用, 其用途日益扩大。除在建筑工业、包装工业上已取得巨大成功外, 目前汽车上扩大用铝量已成为全球的潮流, 而且, 铝由于比塑料、玻璃钢等材料更易于回收处理的特性, 使其在当今推崇保护环境、净化人类生存空间的时代中, 倍受绿色环保人士的青睐^[2]。在众多的Al合金品种中, Al-Si系的A356 合金(美国牌号)具有热膨胀系数小、合金流动性和铸型填充性好等特点, 并且通过添加少量的Cu、Mg、Ni等元素后可以制得强度很高的合金, 正在成为研究和应用的热点。该合金被广泛用于汽车、摩托车、航空航天工业及家用电器等产品之中^[3]。但由于其化学活性高、硬度低、特别是耐蚀性差等弱点, 严重阻碍了它的应用, 故在一些场合需要采用表面处理技术来改进其耐蚀性能。通常用电镀、化学转化膜、涂料及涂装、高能束表面改性等技术可以防止或减缓Al合金的腐蚀。其中化学镀镍具有耐蚀性和耐磨性优异、与基体结合力好、表面镀层均匀、硬度高等优点, 已经成为很多金属及合金常用的表面防护方法^[4], 但目前还没有关于A356 合金化学镀方面的研究。本研究就是从这个角度出发, 为了进一步提高A356 合金的防护性能, 扩展其应用范围, 研究了该合金的化学镀Ni-P工艺及其性能。

2 实验方法

2.1 A356 铝合金直接化学镀 Ni-P

将A356 合金线切割成 10mm×20mm×3mm的试样若干, 顶端打孔。用水砂纸从 400#依次打磨至 1200#, 丙酮清洗, 晾干后置于干燥器内待用。

化学镀 Ni-P 工艺流程为: 试样准备→除油→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→化学镀 Ni-P→水洗→干燥→成品。

化学镀 Ni-P 的前处理工艺见表 1。

表 1 化学镀 Ni-P 的前处理

成分		温度	时间	条件
(1) 除油	①无水乙醇 ②NaOH: 15g/L; Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O: 22.5g/L	室温	20min	10min
(2) 水洗	蒸馏水	室温		
(3) 酸洗	CrO ₃ :180g/L	室温	10min	搅拌
(4) 活化	HF(40%):375ml/L	室温	10min	中等搅拌

通过正交实验得出了 A356 直接化学镀 Ni-P 的最佳配方及工艺条件, 见表 2。

表 2 A356 合金直接化学镀 Ni-P 最佳工艺配方

成分	用量	操作条件
醋酸镍	17~20g/L	
次亚磷酸钠	18~23g/L	pH=6.0~6.5
柠檬酸	5g/L	温度:85±2°C
氟化氢氨	20g/L	时间:1.5~2h
乙酸钠	20~25g/L	
碘酸钾	0.02g/L	

2.2 A356 电镀 Ni 后化学镀 Ni-P

为了提高镀层的结合力, 获得性能优异的化学镀 Ni-P 层, 采用电镀 Ni 预处理工艺。A356 合金电镀 Ni 工艺为:

硫酸镍: 275g/L; 硼酸: 35~38g/L; 氯化钠: 4~8g/L; 温度: 30~40°C; pH值: 2.0~4.0; 电流密度: 0.5~1.2 A/dm²。

经本工艺在 A356 合金基体上电镀 Ni 的形貌如图 1。

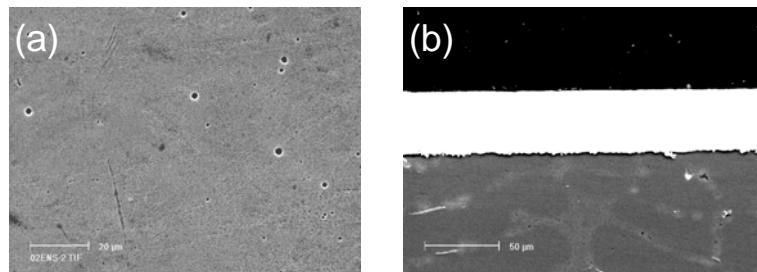


图 1 A356 合金基体上电镀 Ni 的表面(a)和截面(b)形貌

从图 1 中可以看出, 镀层除了在电镀过程中由于气体析出而产生的少量针孔以外, 表面无缺陷, 镀层与基体结合紧密, 厚度 35 μm 左右。

随后的化学镀 Ni-P 工艺同 A356 合金直接化学镀 Ni-P (表 2)。

3 实验结果

3.1 形貌分析

3.1.1 A356 合金直接化学镀 Ni-P 层形貌

利用 SSX-550 型扫描电子显微镜对化学镀 Ni-P 层的形貌进行观察 (图 2)。

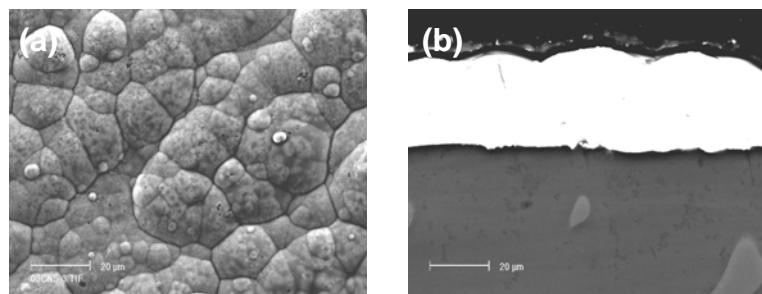


图 2 A356 合金直接化学镀 Ni-P 的表面(a)和截面(b)形貌

图 2(a)是经活化的试样化学镀 Ni-P 层的表面形貌, 为典型的“菜花状”, 表面致密无缺陷。图 2(b)是化学镀 Ni-P 层的截面形貌, 镀层厚度均匀, 约为 25 μm , 与基体结合良好, 无贯穿性孔洞, 为镀层的耐蚀性能提供了保证。

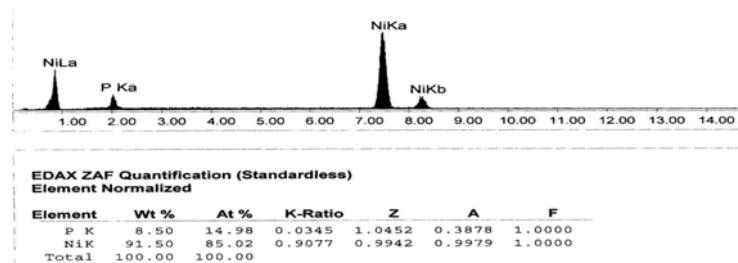


图 3 A356 合金直接化学镀 Ni-P 的能谱分析

通过能谱分析 (图 3) 可知, 镀层由Ni和P元素组成, 其中Ni含量为 91.50%wt, P含量为 8.50%wt。Ni-P镀层结构取决于P含量, 当P \geq 80wt%时, 镀层结构为非晶态^[5]。因此, 本实验得到的镀层为非晶结构, 非晶的特征是不存在长程有序, 无平移周期性。这种原子排列的长程无序, 使非常均匀的Ni-P固溶体组织中不存在晶界、位错、孪晶或其它缺陷^[6]。

3.1.2 A356 合金电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 层形貌

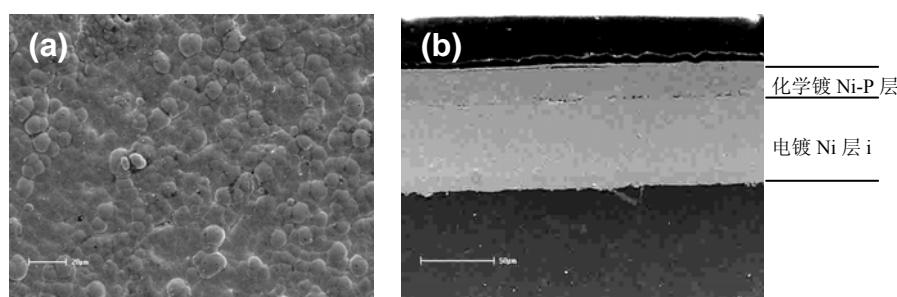


图 4 A356 合金电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 的表面和截面形貌

图 4 为 A356 合金电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 层的表面和截面形貌。与图 2 相比, A356 合金电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 的镀层表面质量要比基体直接化学镀 Ni-P 的好, 因为是在具有自催化活性 Ni 表面进行化学镀 Ni-P, 更利于 Ni-P 的形核, 因此镀层更加致密、细小^[7]。另外, 电镀 Ni 后化学镀所得的 Ni-P 层与基体结合更好, 使铝合金基体得到更好的保护。

能谱分析表明, 镀层由 Ni 和 P 组成, 其中 Ni 含量为: 91.34%wt, P 含量为 8.66%wt, 此镀层也为非晶结构。与 A356 合金基体直接化学镀 Ni-P 相比, P 含量有所提高, 这也与在电镀 Ni 表面进行化学镀有关。

3.2 性能测试

3.2.1 耐蚀性

中性盐雾实验: 腐蚀速率是评定镀层耐蚀性的重要指标。利用 FDY-03E 型盐雾实验机采用经典的失重法对三种样品进行腐蚀速率测试, 计算公式为: $V = (W_1 - W_2) / At$, 其中 W_1 、 W_2 分别为样品的原始重量和实验后清除腐蚀产物后样品的重量, 单位: mg; A 为样品的面积, 单位: dm^2 ; t 为实验时间, 单位: h。经计算, 三种样品的腐蚀速率见表 3。

表 3 三种样品的腐蚀速率

实验样品	腐蚀速率 $V/\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}\text{h}^{-1}$
A356 合金基体	2.59×10^{-3}
A356 合金基体直接化学镀 Ni-P	1.75×10^{-3}
A356 合金电镀 Ni 后化学镀 Ni-P	0.22×10^{-3}

从表可以看到, 化学镀 Ni-P 的样品与铝合金基体相比, 腐蚀速率明显降低。A356 合金电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 腐蚀速率最小, 说明电镀后化学镀所得的镀层对基体起到了很好的保护作用。原因在于电镀层和化学镀层均为保护性镀层, 相当于对铝合金基体起到双重保护, 使得合金的腐蚀速率大大下降。

极化曲线: 图 5 为 A356 基体合金、化学镀 Ni-P 层 (有和没有电镀中间 Ni 层) 在 3.5wt%NaCl 溶液中的动电位极化曲线。

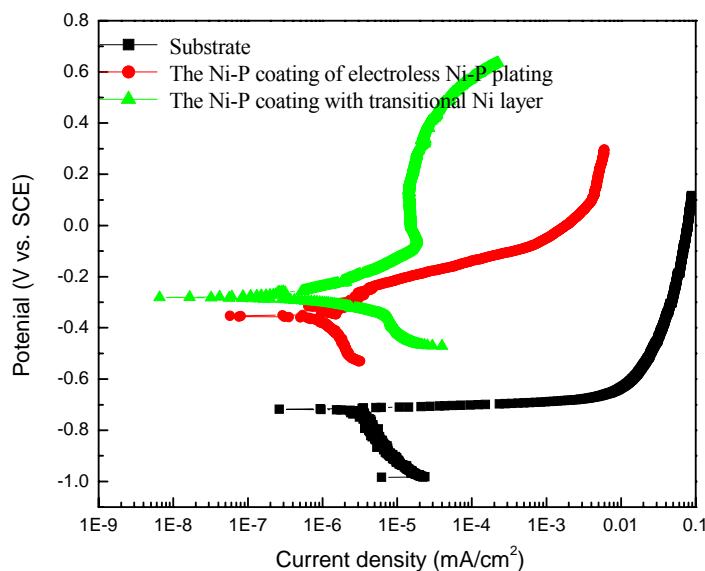


图 5 A356 合金电镀处理前后及镀镍层在 3.5wt% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

由图可见, 化学镀 Ni-P 处理后合金自腐蚀电位显著提高, 在相同的极化电位下, 样品的极化电流密度降低。电镀 Ni 上沉积 Ni-P 的样品, 在阳极极化过程中发生明显的钝化现象。利用线性拟合得出的腐蚀过程中的自腐蚀电位和自腐蚀电流如表 4 所示。

表 4 线性拟合所得的腐蚀过程动力学参数

样品	E_{corr}/mV	$I_{corr}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
A356 合金基体	-721	4.075×10^{-6}
A356 直接化学镀 Ni-P 层	-354	1.75×10^{-7}
A356 电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 层	-281	1.6×10^{-8}

通过比较可以发现, 化学镀处理后腐蚀电流密度明显降低, A356 合金直接化学镀 Ni-P 后腐蚀电流密度降低一个数量级, 经电镀 Ni 的 A356 合金化学镀 Ni-P 后腐蚀电流密度降低两个数量级, 对基体起到了理想的保护作用。

3.2.2 硬度

利用 HX-1 型显微硬度计测试 A356 合金基体、A356 直接化学镀 Ni-P 层、A356 电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 层的显微硬度。结果如表 5 所示。

表 5 三种样品的显微硬度

样品	显微硬度 HV
A356 合金基体	121
A356 直接化学镀 Ni-P 层	523
A356 电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 层	579

由表 5 可以看出: 化学镀 Ni-P 样品的显微硬度与基体相比有显著提高。由于 A356 合金基体预先电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 的 P 含量比 A356 直接化学镀 Ni-P 高, 因此其镀层硬度也

更高, 对铝合金基体的保护作用最理想。

3.2.3 结合力

本试验利用钢刀尖在 A356 直接化学镀 Ni-P 和 A356 电镀 Ni 后化学镀 Ni-P 样品上划互相平行和交错深达基体的划痕(二线之间距离 1.5mm, 形成 1.5mm×1.5mm 方格), 再用钢丝刷刷光。两种样品均未见镀层起皮脱落, 表明镀层与基体结合良好。

4 结论

- ① 通过正交实验, 获得了 A356 合金化学镀 Ni-P 的最佳工艺配方。
- ② 获得了两种化学镀 Ni-P 样品, 所得镀层致密, 与基体结合良好, 无贯穿性的孔洞, 为镀层的耐蚀性提供了保证。
- ③ 与基体合金相比, 化学镀 Ni-P 样品具有更好的耐蚀性、更高的显微硬度, 镀层与基体结合良好, 可以对基体起到很好的保护。带有电镀 Ni 中间层的化学镀 Ni-P 比直接化学镀 Ni-P 有更好的耐蚀性能和硬度。

参考文献

- [1] Kcong K G, Sha W.Crystallisation and phase transformation behavior of electroless nickel-phosphorus deposits and their engineering properties[J].Surface Engineering,2002,18(5):329~343.
- [2] 王文忠.铝及其合金化学镀镍[J].电镀与环保,2001, 21(4):4~6.
- [3] 王冰, 谭秀琴.A356 合金的研制[J].汽车工艺与材料, 1997, (1):19~20.
- [4] 刑书命.A356 铝合金半固态剪切变形特性研究[J].金属学报, 2001, (2):6~7.
- [5] 李吉学,国秀珍.化学镀 Ni-P 金镀层相结构与硬度的研究表面技术[J].金属学报,2001, 30(1):6~9.
- [6] 蒋晓霞, 沈伟.化学镀理论及实践[M].北京:国防工业出版社, 2000.
- [7] 胡文彬, 刘磊, 仵亚婷.难镀基材的化学镀镍技术[M].北京:化学工业出版社, 2003.
- [8] 黄昌明.铝合金化学镀镍工艺研究与应用[J].电镀工艺技术,1999,20(5):194~198.

Technology and properties research of electroless Ni-P plating on A356 alloy

Ren Xin, Li Gang, Qiu Xingwu

Department of Materials Science and Engineering, Liaoning technical university, Fuxin (123000)

Abstract

In order to improve the corrosion resistance of the A356 alloy, the electroless Ni-P coatings with and without electroplating Ni layer were investigated by Potentiodynamic Polarization, Salt Spary Test, SEM, Microhardness etc. The results showed that two kinds of coatings had excellent corrosion resistance, high hardness and binding force with the substrate, which protected the alloy effectively. In addition, the Ni-P coating with electroplating Ni layer had better corrosion resistance and higher hardness than the direct electroless Ni-P plating.

Keywords: A356 alloy; corrosion resistance; Electroless Ni-P; Electroplating

作者简介: 任鑫, 男, 1974 年生, 副教授, 博士, 主要研究方向: 材料表面改性。