

文章编号:1671-6833(2004)02-0097-04

镁合金化学镀及其添加剂研究

张雪敏¹, 赵海鹏²

(1. 平顶山天鹰集团电镀厂, 河南 平顶山 467000; 2. 平顶山工学院化学化工系, 河南 平顶山 467000)

摘 要: 精选镁合金化学镀的前处理工艺和镀镍液配方, 根据该工艺得到的镀层试验检测表明: 该合金具有耐腐蚀性强、硬度高、结构致密、光泽性好, 且有一定延展性; 并通过实验比较了 4 种添加剂对镁合金化学镀镀速及镀液稳定性的影响, 实验结果表明, 钇和铈对镀液的稳定性影响较大, 氟化铵和碳酸钠对镀速的影响较为显著, 尤其是添加的 Y^{3+} 浓度为 0.02 g/L 时, 镀液的稳定性提高最多, 而碳酸钠在 19 g/L 左右时加速作用最为明显. 文中并分析了它们的影响机理.

关键词: 镁合金; 化学镀; 添加剂; 稳定性; 沉积速度

中图分类号: TQ 153.12

文献标识码: A

0 引言

“镁合金开发应用及产业化”是科技部“十五”国家科技攻关重大项目之一, 其目标是发挥我国的镁资源优势, 通过技术集成创新与体制创新, 加快镁合金应用开发, 将镁资源优势转化为经济优势. 国家之所以对镁合金如此重视, 是因为镁及镁合金具有密度小, 强度高, 阻尼性、切削加工及铸造性能优良, 且容易加工制备等优点, 在汽车、机械、航空航天领域以及便携式电子仪表、计算机、手动工具及照相机部件等方面得到日益广泛的应用. 从 20 世纪 80 年代起, 随着人类对能源危机和环境污染问题的日益关切, 世界上许多国家对镁及其合金的研究与开发高度重视起来, 在世界范围内镁及镁合金的产量急剧攀升, 20 世纪 90 年代, 其产量年增长速度已经达到 $70\%^{[1]}$.

尽管镁及镁合金有上述诸多的优异性能, 但镁合金在使用性能上仍然存在一些缺陷, 如高的化学反应活性、较差的耐蚀性、较低的熔点及凝固时高的收缩率等. 而耐蚀性差是限制镁合金得到更广泛应用的主要因素之一^[2]. 因而, 如何改善镁及镁合金的性能, 提高其耐蚀性是科学工作者面临的重大课题. 目前, 对镁及镁合金进行表面处理以提高其耐蚀性的方法已有很多, 如化学氧化、电化学氧化、着色、铬酸盐转化膜层、化学镀法等. 化学氧化法可获得 $0.5\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜层, 电化学

氧化法可获得 $10\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜层. 但由于化学氧化膜薄而软, 电化学氧化膜脆而多孔, 故氧化处理法除用作装饰和中间保护工序外, 很少单独使用. 而化学镀镍层具有硬度高、耐磨性好、镀层致密、耐腐蚀性能优良及镀层厚度均匀等优点, 因此化学镀镍近年来已成为应用较广泛的一种表面处理方法. 由于镁金属的不稳定性, 获取镁及镁合金的化学镀镍层具有很大的难度, 因此采用怎样的工艺以及添加什么添加剂才能得到高质量的镍镀层是目前镁合金表面化学镀研究的热点. 本试验就以上问题进行了研究, 得出了提高镀镍层质量及提高镀液稳定和镀速的一些方法.

1 工艺过程及实验方法

从研究报道来看, 目前进行的镁合金的化学镀镍方法主要有两种, 一种是浸锌法, 另一种是直接化学镀法. 后者工艺简单, 毒性小, 废水处理容易, 但镁合金在活化时形成的氟化物膜在镀液中不会溶解消失, 而是夹杂在镀层中, 成为镀层与基体结合的最薄弱部位^[3], 而使镀层稳定性存在问题. 故本试验采用浸锌法, 但对镀前的酸浸蚀采用 85% 的磷酸进行, 不用通常的铬酐和三氯化铁配合液, 因后者工艺条件不易掌握^[4].

1.1 试验材料

以 $Mg-9Al-0.8Zn-0.2Mn$ (AZ91) 铸造镁合金作为实验材料.

收稿日期: 2004-01-06; 修订日期: 2004-03-11

作者简介: 张雪敏 (1962-), 女, 河南省堰城县人, 平顶山天鹰集团高级工程师, 主要从事金属防腐方面的研究.

1.2 工艺流程及工艺参数

工艺流程为:试样打磨→化学除油→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→浸锌→水洗→氰化镀铜打底→水洗→预镀中型镍→水洗→化学镀镍→水洗→钝化→干燥.

活化工艺参数: H_3PO_4 为(85%) 200 mL/L, NH_4HF 为 100 g/L, 促进剂适量, 温度为室温, 时间为 1~2 min.

浸锌工艺参数: $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 60 g/L, Na_2CO_3 为 6 g/L, KF 为 3 g/L, 络合剂为 100 g/L, pH 值为 10.4, 温度为 60℃, 时间为 3~5 min.

镀铜打底工艺参数: $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 为 50 g/L, NaCN 为 60 g/L, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为 40 g/L, Na_2CO_3 为 30 g/L, pH 值 9.5~10.5, 温度 50℃, 时间 13~15 min, $D_k=1\sim1.5\text{ A/dm}^2$, 冲击电流 $2\sim3\text{ A/dm}^2$, 冲击时间 1~3 min, 阴极移动 20~30 次/min.

预镀中性镍工艺参数: NiSO_4 为 120~150 g/L, 柠檬酸钠为 130~140 g/L, NaCl 为 10~16 g/L, H_3BO_3 为 25~30 g/L, pH 值 6.8~7, 温度 45℃, 时间 $\geq 20\text{ min}$, $D_k=1\sim1.5\text{ A/dm}^2$. 冲击电流 $2\sim4.5\text{ A/dm}^2$, 冲击时间 5~7 min, 阴极移动 20~30 次/min.

化学镀镍工艺参数: NiSO_4 为 20~35 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 20~30 g/L, 络合剂 50 ml/L, 添加剂 B(稳定剂) 适量, 添加剂 B(加速剂) 适量, pH 值 4.8~5.2, 温度 85~95℃, 时间为 30~60 min.

1.3 实验方法

本试验在烧杯中进行, 由恒温水浴控制镀液温度, 稀土金属以硫酸盐形式加入基础镀液, 用化学分析法来调整镀液成份. 经过分析, 选取钇(Y)和铕(Eu)的硫酸盐、氟化铵及碳酸钠等进行试验.

沉积速度的测量采用称重法, 即根据化学镀前后镀件的增重, 换算成单位时间内沉积镀层的厚度. 计算公式为

$$v=10^4\Delta m/(s\cdot\rho\cdot t).$$

式中: Δm 为施镀前后质量差, mg; s 为镀件表面积, cm^2 ; t 为施镀时间, h; ρ 为镀层的密度.

稳定性的测量采用氯化钡试验. 钡是一种很强的催化剂, 一定量的氯化钡溶液加入化学镀镍溶液中, 能加速催化溶液中的氧化还原反应. 过量的亚磷酸根离子与游离的镍离子生成沉淀, 发生自分解. 因此可以用氯化钡试验来测定化学镀镍溶液的稳定性, 从而表征化学镀镍溶液抵抗自分

解的能力.

2 试验结果与讨论

根据经验, 确定镀前工艺及所用镀液, 得到了表面光洁、厚薄均匀、外观良好、无起泡脱皮、耐腐蚀性能优良的镀层, 并具有较好的稳定性和沉积速度. 在热处理之前, 用维氏硬度计对镀层进行测定, 其维氏硬度为 535 kg/mm^2 , 在 400℃ 下加热热处理 1h 后, 此硬度值进一步提高到 920 kg/mm^2 , 呈现出极高的耐磨性; 对该镀件基体作 0.01% 的拉伸时, 镀层上未发现有明显的裂纹出现, 说明该镀层也具有良好的延展性; 将镀件放入盐雾试验箱中, 经过 4 个周期 96h 的试验, 未发现主要表面有明显的腐蚀产物出现. 通过实验测定分析, 其氯化钡的稳定行为 85s, 沉积速度为 $11.0\sim15\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. 图 1 为钇(Y)和铕(Eu)对稳定性的影响.

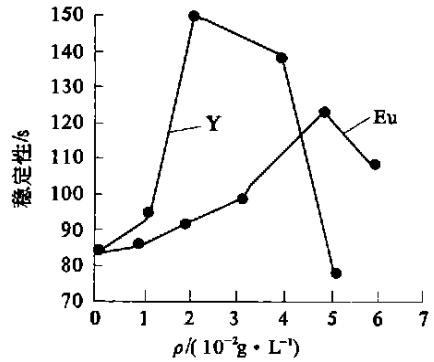


图 1 Y 和 Eu 对稳定性的影响

Fig. 1 Effect of Y and Eu on the stability

由图 1 可以看出, Y 对稳定性的影响较为显著, 当 Y 浓度达到 0.02 g/L 时, 溶液的稳定性达到最大值. 微量的 Y 加入后, 对镀液的稳定性产生极大影响的原因是稀土元素可以和硫酸镍中硫酸根形成 $\text{RE}(\text{SO}_4)_2^-$ 及 $\text{RE}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 络阴离子, 与络合剂柠檬酸形成稀土柠檬酸盐络合物 $[\text{RE}(\text{Cit})_3]^{3-}$ 及 $[\text{RE}(\text{Cit})_2]^-$ 稳定的络合阴离子, 减少亚磷酸镍沉淀, 同时达到缓冲剂的作用. 并且, 离子半径越大, 其络合能力越小. 稀土元素随离子半径的减小, 同类型络合物的络和稳定常数递增. 由于 Y^{3+} 的半径比 Eu^{3+} 的小, 而且它也是稀土离子半径最小的, 故 Y^{3+} 的影响更大些.

从图 2 可以看出, 随着 NH_4F 含量的增加, 沉积速度加快, 在 $10\sim25\text{ g/L}$ 范围内, 沉积速度变化不大, 超过 25 g/L 有下降趋势. NH_4F 具有加速作用, 主要是在氧化还原过程中起到了电子载体的作用. Na_2CO_3 含量增加, 沉积速度显著增

加,在 20g/L 左右出现极大值,但浓度太大时,由于会出现碳酸物沉淀使镀液混浊,故其含量不宜太高,钠的加速机理可能与其能增强导电性有关.

另外,从一般意义上来讲,化学镀镁合金镀液中最好不要含硫酸根离子和氯离子,因为二者对镁合金基体腐蚀较为严重.但试验表明,只要酸洗和活化工艺得当,在浸锌工艺中能得到较好的浸锌层,就能掩盖镁基体表面得缺陷并获得与镁合金基体及后续镀铜层的良好结合,然后再适当增厚铜镀层,就可有效避免两种离子对基体的腐蚀.再者,硫酸根的存在对稀土元素能起到络合作用,这也是本工艺采用硫酸镍的另一个原因.

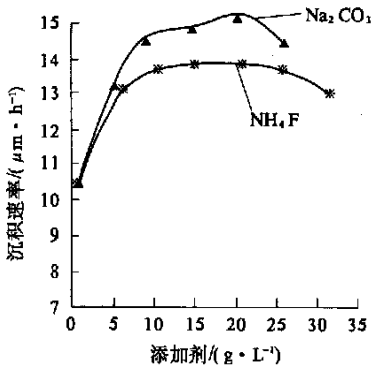


图2 NH₄F 和 Na₂CO₃ 对沉积速度的影响
Fig.2 Effect of NH₄F and Na₂CO₃ on deposition rate

从试验中我们还可以了解到,NH₄F 由于其水解产物对 N²⁺ 有络合作用,对提高镀液的稳定性也起极大作用.钇(Y) 和铈(Eu) 由于具有较强的内吸附作用,通过它在催化金属表面的吸附,能降低系统的能量,使得镍晶核生成快,还原快.并与同时吸附在金属表面上的次亚磷酸根相互作用,加速次亚磷酸根中 P—H 键的断裂,从而能加速镍的沉积和氢的析出.

3 结论

(1) 本试验表明,在对传统 Dow 法镁及镁合金化学镀的前处理工艺中酸洗浸蚀和浸锌工艺作适当的改进,用磷酸酸洗代替原来的酸酐加三氯化铁浸蚀并采用新的络合剂,并增加浓度和浸锌时间,就可为含铝较高的难镀镁合金 AZ91 上获得优良镀层打下基础.

(2) 从精选的工艺和配方获得的镀层检验来看,该镀层具有耐腐蚀性强、硬度高、结构致密、光泽性好等特点,并且有一定延展性.

(3) 镀液中加入适量的稀土元素钇和铈的硫酸盐以及氟化铵,对镀液稳定性的提高能起较大作用.尤其是添加的 Y³⁺ 浓度为 0.02g/L 时,镀液的稳定性提高最多.

(4) 氟化铵、碳酸钠以及稀土元素中的钇和铈都能起到加速剂的作用,但氟化铵能在较宽的浓度范围(10~25g/L) 内起加速作用;碳酸钠在 19g/L 左右时加速作用明显,但浓度高时易使镀液混浊;钇和铈只有在较低浓度(≤0.03g/L) 时,才能起到加速作用,浓度大时,反而不起加速作用.

参考文献:

[1] ORDIKE B L M,EBERT T.Magnesium properties — application — potential [J].Materials Science Engineering, 2001, A 302: 37~39.
[2] MAKAR G L, KROGER J. Corrosion of magnesium[J]. Inter. Mater. Rev, 1993, 38(3): 138~153.
[3] 刘新宽. 镁合金化学镀镍层的结合机理[J]. 中国腐蚀与防腐学报, 2002, 22(4): 144~146.
[4] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社, 2000.

Study of Electroless Nickel Coating on Magnesium Alloys

ZHANG Xue-min¹, ZHAO Hai-peng²

(1.Electroplating Factory ,Tianying Ltd. ,Pengdingshan 467000,China ;2.Department of Chemistry & Chemical Engineering ,Pengding-shan Engineering College ,Pengdingshan 467000,China)

Abstract : In the light of usual existing problems in electroless nickel coating on magnesium alloys ,this paper elaborately selects its pretreatment process and a formula for electroless nickel —plating solution by means of experiments . The test results show that the coating obtained from the process and formula possesses strong corrosion resistance , high hardness , fine and close structure , good gloss and quite ductility ; and at the same time through experiment the effects of four kinds of additives on the rate of deposition of electroless nickel solution and the stability of

plating solution are compared reaching the conclusion that the effects of Y and Eu on the stability of plating solution are more remarkable , and those of NH₄F and Na₂CO₃ on the rate of deposition are more notable especially the stability of plating solution is enhanced to the most extent when the added concentration of Y³⁺ is 0.02g/L while effect of acceleration is the obvious when the added concentration of Na₂CO₃ is about 19g/L . Also this paper analyzes the mechanism of effect of the additives on the rate of deposition and the stability of plating solution .

Key words : magnesium alloy ; electroless plating ; additives ; stability ; rate of deposition

(上接第 93 页)

Esti nation Method of Semiparametric Regression Model with Contaminated and Censored Data

HU Yu -ping¹, LU Yi -qing²

(1·Depart ment of System Science & Mathematics ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450052,China ;2·Zhengzhou College of Animal Hus - bandry Engineering ,Zhengzhou 450008,China)

Abstract : This paper studies the semiparametric regression model $y_1=x_j\beta+g(t_j)+\xi_j,j=1,2,\cdots,n$, where $E\xi=0,E\xi^2=\sigma_1^2$.But y_1,\cdots,y_n are contaminated by another i i -d random variable sequence u_1,\cdots,u_n in two differ - ent ways .And $\{u_i\}$ is independent of $\{y_i\}$ while they are censored by another i i -d random variable sequence .This paper also presents the estimations of β,g and contamination parameter respectively .

Key words :Censored data ; semiparametric regression model ; contamination parameter ; contamination data