

## 【机械制造与检测技术】

## 镁合金表面化学镀铜工艺

袁振海<sup>1</sup>, 史国中<sup>2</sup>

(1. 大庆石油装备制造研究院, 黑龙江 大庆 163311; 2. 空军驻安顺地区军事代表室, 贵州 安顺 561000)

**摘要:**针对镁合金开发一种新的表面防护方法,即使用有机涂膜与化学镀铜的方法对合金表面进行防护。这种方法是先将有机涂层涂覆在镁合金表面,再对镁合金进行化学镀铜处理。当进行化学镀时,铜将沉积有机涂膜表面,有机涂膜作为中间层,使基体与铜层之间不能直接接触,避免了电偶腐蚀的发生。十字切割法表明涂膜与基体之间的结合力符合标准要求。SEM和X-ray证明化学镀后,试样表面沉积了致密的镀铜层。极化曲线测试结果表明经工艺处理过的试样的耐蚀性能优异,可对镁合金起到理想的防护作用。另外,此工艺以次磷酸钠代替甲醛为还原剂,避免污染环境。

**关键词:**镁合金;有机涂膜;中间层;化学镀;铜层

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-0707(2012)05-0081-03

金属镁及其合金是迄今在工程中最轻的结构材料,被誉为21世纪的绿色工程材料。纯镁的密度为 $1.736 \text{ g/cm}^3$ ,普通镁合金的密度为 $1.3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ ,常规镁合金比铝合金轻30%~50%,比钢铁轻70%以上,应用在工程中可大大减小结构件质量,具有铝和钢不可替代的性能。近十几年来,随着汽车工业和电子工业的迅速发展,大量的镁合金零部件被用来代替塑料、铝合金,甚至钢制零件。但是,镁及镁合金是一种非常活泼的金属,其标准电极电位比铁、铝、锌、铜等金属的电位都低,在空气中就易被氧化,氧化后在镁合金表面形成一种氧化膜。然而,这种氧化膜通常稀疏多孔,不仅不能保护基体,而且将导致基体发生点蚀,加速基本的腐蚀速率,因此镁及镁合金的抗蚀能力都较低。镁及镁合金的耐蚀性差大大地限制了他们的应用范围。为改善镁及镁合金的耐蚀性,必须对其进行处理。目前最简单的方法是对镁合金表面进行处理<sup>[1-3]</sup>。目前常用的表面处理方法主要有化学镀、阳极氧化、化学转化膜、有机涂膜处理等等。这些表面防护的方法中,化学镀以其操作简单、镀层均匀致密、仿形性好等优点一直受到人们的青睐<sup>[4-6]</sup>。化学镀铜工艺具有成本低、污染小、副反应少、废水处理简单等优点,而且镀层本身具有良好的耐蚀性、抗电磁干扰性和装饰性。但是,由于镁及其合金的电位比铜低,因此在镁及镁合金的表面获取镀铜层难度较大。针对这一现象,本文引入了有机涂膜,开发出一种新的化学镀工艺,即现在合金表面涂覆一层有机涂膜,然后再进行化学镀层。采用新工艺对AZ31镁合金表面进行处理后,获得了致密的铜镀层,并对表面处理后的合金的耐蚀性能进行研究。

## 1 实验方法

## 1.1 实验材料

基体试样为AZ31镁合金,化学成分见表1。试样尺寸为 $1.2 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的薄板。有机涂膜为8604有机硅耐热漆,该涂膜具有良好的耐水和耐热性。

表1 AZ31 镁合金化学成分 %

元素	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ca	Mg
含量	2.9	1.3	0.6	0.03	0.02	0.03	Bal

## 1.2 工艺流程

表面防护方法的工艺流程为:表面处理→除油( $4 \sim 10 \text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3, 2 \sim 7 \text{ g/L NaCO}_3, 0.5 \sim 2 \text{ g/L NaOH}, 0.1 \sim 1 \text{ g/L KCrO}_3$ , 室温, 10 min)→水洗→酸洗中和( $60 \text{ mL/L HNO}_3$ , 室温, 3 min)→干燥→涂膜→干燥→粗化( $400 \sim 600 \text{ g/L NaOH}, 50 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$ )→水洗→敏化( $5 \sim 10 \text{ g/L SnCl}_2, 1 \sim 16 \text{ mL/l HCl}$ , 余量为去离子水)→水洗→活化( $10 \sim 15 \text{ g/L AgNO}_3, 10 \sim 15 \text{ g/L NaOH}$ , 余量为去离子水)→水洗→化学镀铜→水洗→干燥。

化学镀铜液组成及含量: $8 \text{ g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, 20 \text{ g/L NaH}_2\text{PO}_3, 32 \text{ g/L Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 0.5 \text{ g/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 45 \text{ g/L H}_3\text{BO}_3, 0.2 \text{ mg/l}$  稳定剂, pH10.1, 温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 100 min。

主要设备与仪器:电热恒温水浴锅, 鼓风式干燥箱, 数显酸度剂。

收稿日期:2012-03-19

作者简介:袁振海(1977—),男,主要从事石油装备材料研究。

### 1.3 分析测试

利用十字切割法观测涂膜与基体的结合情况(执行 GB/T 9286—1998)。采用 SS-550 扫描电镜(SEM)观察涂膜和化学镀层的微观形貌。镀层的组成由随机附带的能量色散谱(EDX)测定。采用 X 射线衍射仪(X'Pert Pro MPD)测定了镀层的结构。利用 Autolab PGSTAT302 电化学测试系统对试样及镁合金进行了对比测试,介质为中性 NaCl 溶液,测试温度为室温,电解池采用标准三电极体系,被测样品为工作电极,为了计算方便,试样的工作表面积为  $1 \text{ cm}^2$ ,非工作面用硅胶密封,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片。对 AZ31 镁合金和经表面处理的样品,在相对开路电位  $-1800 \sim 250 \text{ mV}$  范围内,采用动电位扫描;扫描速度为  $1 \text{ mV/s}$ 。同时,本文还采用浸泡腐蚀考察了镀后试样的耐蚀性,浸泡液为  $3.5\% \text{ NaCl}$  溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体表面的有机涂膜

如图 1(a)所示,有机涂膜的厚度约为  $50 \mu\text{m}$ ,图内无裂纹、孔洞等缺陷。涂膜与基体的界面间无分离、剥落的情况,这表明两者结合良好。根据十字切割法的结果,参考 GB/T9286—1988(等效采用 ISO2409-1972)中的规定,涂膜与基体的结合达到了 2 级,满足常规使用要求。图 2 是试样粗化前后的试样表面微观形貌。可以看出,涂膜表面是平整、光滑的(图 2(a)),而且此时的涂膜表面是憎水的。这对后续的敏化、活化及化学镀过程是十分不利的,因而涂膜后的试样表面必须被处理。粗化处理的实质是对涂膜表面进行刻蚀,使表面形成无数凹槽、微孔,增加了表面接触面积,易于化学镀时铜粒子沉积在涂层表面,形成“锁扣效应”,提高镀层与涂层的结合强度。另外,对涂膜表面进行粗化处理,也提高了涂膜对后继敏化液、活化液和化学镀液的浸润性,使涂膜表面由憎水变为亲水,活化时形成尽量多的、分布均匀的催化活性中心,有利于后继铜粒子的快速沉积和成膜。经过反复试验,粗化的时间控制在  $30 \text{ min}$  时,粗化效果最好。从图 2(b)中可以看出,与粗化前相比,涂膜表面凹凸不平,微观粗糙度明显增加。

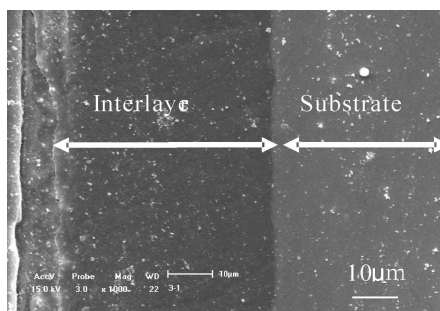


图 1 涂覆有机涂膜后试样的剖面形貌

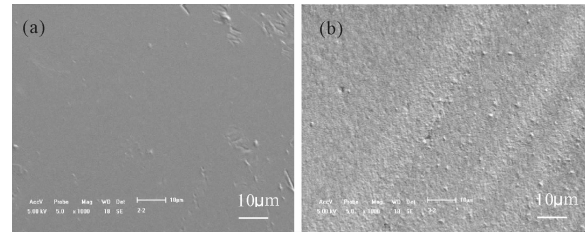


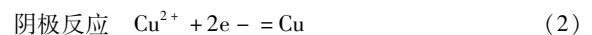
图 2 粗化前(a)后(b)涂膜表面的微观形貌

### 2.2 化学镀铜原理

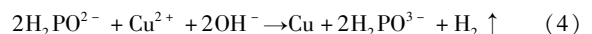
本文所用化学镀铜液的基本组成为:铜盐、还原剂、络合剂和再活化剂等。为避免对环境的污染,本次实验选用对环境无污染的次亚磷酸钠为还原剂。因此,镀液中的主要氧化还原反应为:铜离子还原成金属铜,次亚磷酸根离子转化为亚磷酸根离子<sup>[5]</sup>。但是,由于有机涂膜本身无催化性能,即它不能诱发次磷酸钠释放电子,铜离子得不到电子不能被还原成铜粒子。因此,化学镀铜前,必须对试样表面进行敏化和活化处理,从而诱导铜粒子的沉积。敏化时,由于涂膜粗化后表面微观粗糙度较大,因此试样的将吸附大量的亚锡离子。这些亚锡离子具有强还原性,很容易被氧化。随后,将这样的试样投入到活化液中,很快,试样表面就会吸附具有催化活性的银粒子。反应方程式为



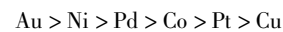
这些银粒子在试样表面充当催化活性中心,使化学镀铜能顺利在试样表面进行。根据电化学混合电位理论,在基体的同一表面同时伴随着阳极和阴极的反应发生,可由 2 个半电池反应描述<sup>[5-6]</sup>。因此,以次亚磷酸钠作还原剂的碱性化学镀铜过程,2 个电极反应为



总反应是 2 个半反应组成的氧化还原电池反应:



将表面活化后的试样放入化学镀铜溶液中,铜离子被次亚磷酸钠还原为单质 Cu,随着单质 Cu 的不断沉积,涂层表面逐渐被沉积的铜镀层覆盖。次磷酸钠为还原剂时,其金属的催化活性顺序为



根据以上金属催化活性顺序,Cu 对次磷酸钠还原催化活性小,由于反应不能被沉积的铜催化,当催化表面被铜完全覆盖时反应便停止。为了保证化学镀反应的顺利进行,通常镀液中添加再活化剂。在镀液中加入少量的  $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$  能被还原成催化活性很高的金属镍,使自催化反应继续进行。化学镀约  $100 \text{ min}$  后,对试样进行分析,分析结果如图 3 所示。EDX 能谱分析表明,镀层的化学组成元素为铜和磷(图 3(c))。其中,镀层中磷含量为  $0.319\%$ ,这是说明化学反应过程中少量磷被还原,从而与铜共沉积在试样表面。但是 EDX 中并没有 Ni 的存在,这可能是生成的金属镍在催化次亚磷酸钠的氧化反应时,与溶液中的铜离子反应



反应(5)说明金属镍又进入了溶液中,这就保证了反应(3)的存在,从而促使整个化学镀过程持续进行。

### 2.3 镀层的表面形貌

EDX 的分析结果说明此时试样表面已经沉积了铜镀层。图3(a)、(b)和(d)是试样表面化学镀铜 100 min 后,镀层表面和截面的微观形貌。由图3(a)可以看出,铜镀层致密,无裂纹、孔洞等缺陷。在高倍显微镜下(图3(b))可以看出,镀层表面的铜颗粒呈近球形,且大小均匀,排列紧密。图3(d)是试样的截面图,从图中可以看出,镀铜层厚度均匀,有 7~8  $\mu\text{m}$  厚,沿着基底表面分布。同时镀层与涂膜结合良好,未见镀层出现开裂和剥落。

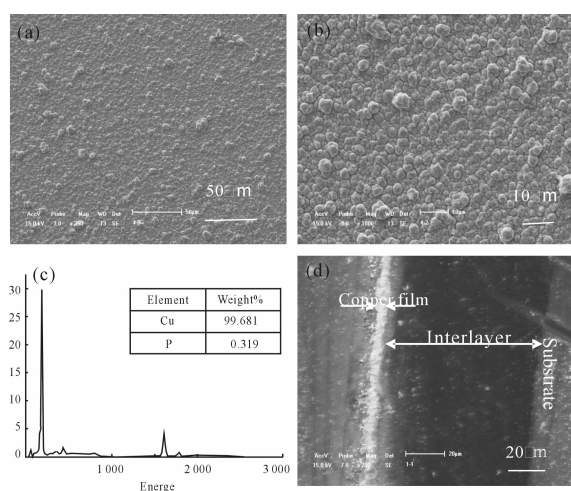


图3 化学镀铜层表面微观形貌(a)、(b);  
(c)镀铜层的EDX能谱;(d)试样截面的微观形貌

### 2.4 镀层的结构

图4为化学镀前后试样的X射线衍射图。图4中谱线a是涂膜试样的衍射峰,这些衍射峰来源于基体和涂膜。而图4(b)是化学镀后试样的衍射图谱。从图中可以看到,由于镀层的存在,对应图4a位置的衍射峰强度大大降低了,甚至强度小的衍射峰完全消失了,而铜的特征峰增强,分别对应于铜的(111)、(200)和(220)晶面。其中,铜的(111)晶面衍射峰最强,具有择优取向。但是,此图谱中并没有出现磷的衍射峰,这可能是由于磷在镀层中的含量非常小。

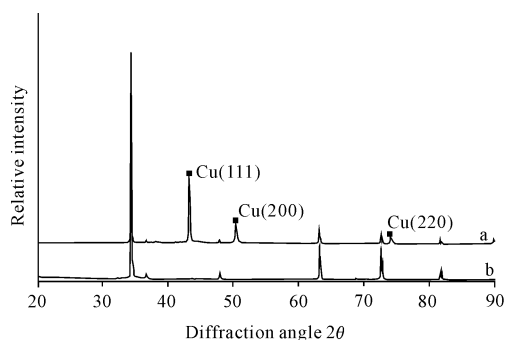


图4 涂膜后试样与化学镀后试样的X-ray衍射

### 2.5 镀层的耐蚀性能

实验测定了试样在 3.5% NaCl 中性水溶液极化曲线。结果表明,表面处理后的试样与基体的自腐蚀电位分别为 -1.368 v 和 -1.569 v,表面处理后的试样自腐蚀电位与基体相比正移大约 200 mv。而且表面处理后的试样的自腐蚀电流也比基体降低了约有两个数量级。上述实验表明,经化学镀铜处理的试样具有较好的耐蚀性能,镀层为基体提供了良好的保护。

## 3 结论

1) 有机涂膜将基体与镀层完全隔开,避免电偶腐蚀的发生。镁合金表面涂膜后,必须经粗化、敏化和活化处理。涂膜最佳粗化工艺条件为:NaOH 溶液浸泡 30 min,此时涂膜表面微观粗糙度提高;

2) 实验所获镀层比较致密,厚度均匀,与基体结合良好。除含微量的磷外,其余全部为铜,这说明镀层纯度高。而且镀覆后的试样的自腐蚀电位高于基体合金,耐蚀性能好,对镁合金起到了理想的保护作用。

3) 本工艺除了可以在镁及其合金表面进行化学镀铜以外,还可以在其表面镀覆其它多种材料,如镀银、镍及其合金等。另外,这种工艺除了可以对镁及其合金表面进行处理外,还适用于其他活性较高的材料,如钛及其合金,铝及其合金,锌及其合金等。

## 参考文献:

- [1] 刘正,王中光,王越,等. 压铸镁合金在汽车工业中的应用和发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金,1999(5):55-58.
- [2] 吴振宇,李培杰,刘树勋,等. 镁合金腐蚀问题研究现状[J]. 铸造,2001,50(10):63-67.
- [3] 马幼平,陆旭忠,许可为. 镁合金表面处理研究的新发展[J]. 轻合金加工技术,2002,30(9):30-33.
- [4] Domenech S C, Lima Jr E, Drago V, et al. Electroless plating of nickel-phosphorous on surface-modified poly (ethylene terephthalate) films [J]. Applied Surface Science, 2003(220):238-250.
- [5] Kuiqing Peng, Jing Zhu, Morphological selection of electroless metal deposits on silicon in aqueous fluoride solution [J]. Electrochimica Acta, 2004(49):2563-2568.
- [6] Vaskelis A, Norkus E, Stalnioniene I. Effect of the Cu electrode formation conditions and surface nano-scale roughness on formaldehyde anodic oxidation. Electrochemical Acta, 2004(49):1613.

(责任编辑 周江川)