

For citation: Zhu Hongwei, Mei Shunqi, Burial Lygdenov. Recent advances in pretreatment technologies for chemical Ni-P plating on aluminum alloys // Grand Altai Research & Education — Выпуск 1 (26)'2026 (DOI: 10.25712/ASTU.2410-485X.2026.01) — EDN: <https://elibrary.ru/WKVPDB>

UDK 669

RECENT ADVANCES IN PRETREATMENT TECHNOLOGIES FOR CHEMICAL Ni-P PLATING ON ALUMINUM ALLOYS

Zhu Hongwei¹, Mei Shunqi¹, Burial Lygdenov^{1,2,3}

1 Hubei Digital Textile Equipment Key Laboratory, Wuhan Textile University, Wuhan, 430073, China;

2 East-Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, 670013, Russia;

3 Zhejiang Xinchang Sanxiong Bearing Co., Ltd, Zhejiang Xinchang, 312500, China

E-mail: 1012638251@qq.com

Abstract. Due to the presence of a dense oxide layer on the surface of aluminum alloys, pretreatment prior to electroless plating is of critical importance. This paper introduces major pretreatment processes, including direct plating, nickel immersion, zinc plating and copper immersion. These methods aim to effectively activate the surface, remove or convert the oxide layer, and provide a suitable substrate for electroless nickel-phosphorus (Ni-P) plating. Research indicates that appropriate pretreatment can significantly enhance coating adhesion and corrosion resistance. Obtaining Ni-P coatings with controllable phosphorus content and a dense structure is a critical step in achieving effective protection and functional applications for aluminum alloys.

Keywords: Aluminum alloy; Electroless plating; Pretreatment; Zinc immersion

铝合金化学镀 Ni-P 前处理技术研究进展

朱宏伟¹, 梅顺齐¹, 吕格登诺夫 布里杨^{1,2,3}

1 武汉纺织大学, 湖北省数字化纺织装备重点实验室, 中国, 武汉, 430073;

2 俄罗斯东西伯利亚国立技术与管理大学

3 浙江新昌三雄轴承有限公司, 浙江新昌, 312500

E-mail: 1012638251@qq.com

摘要: 铝合金因表面致密氧化膜的存在, 化学镀前处理至关重要. 本文介绍了直接镀, 浸镍, 镀锌, 浸铜等主要前处理工艺. 这些方法旨在有效活化表面, 去除或转化氧化膜, 为化学镀镍磷 (Ni-P) 提供良好基底. 研究表明, 适宜的预处理能显著提升镀层结合力与耐蚀性, 获得磷含量可控, 结构致密的 Ni-P 镀层, 是实现铝合金高效防护与功能化应用的关键环节.

关键词: 铝合金; 化学镀; 前处理; 浸锌

0 引言

铝合金在潮湿和含盐环境中的耐腐蚀性是阻碍其使用的主要障碍, 虽然铝合金表面会生成一层致密的氧化层 [1], 从而将基板与空气隔离起来, 但这层膜在酸性或碱性的介质中易被腐蚀. 在受到腐蚀性介质影响时, 铝表面会形成一层不均匀的多孔氧化膜, 加剧这些部位的局部腐蚀 [2]. 由于铝合金材料较低的硬度, 耐磨性和耐腐蚀性, 影响了其在一些特定环境的应用, 故而应用了表面处理技术.

表面处理技术 [3] 包括电镀, 化学镀, 激光熔覆, 热喷涂, 溶胶-凝胶, 高能束表面改性和化学气相沉积等技术, 其中化学镀因其较低的成本和良好的涂层均匀性, 得到了广泛的应用. 其中化学镀, 也就是无电解金属沉积, 是一种化学还原工艺. 在没有外部电流源的情况下沉积金属的自催化过程, 加入化学还原剂后,

还原剂在基底上自发或经适当活化后催化氧化, 并提供还原金属离子所需的电子, 这种沉积方法, 可以获得均匀的镀层厚度, 而不受沉积基底形状的限制 [4].

在铝材表面镀制 Ni-P 涂层面临诸多挑战. 一方面, 铝属于活泼金属, 其表面天然形成一层致密的氧化膜, 这层氧化膜阻碍了无电解 Ni-P 电镀工艺的顺利进行. 另一方面, 铝的电位较镍更为负, 即铝的正电性高于镍, 在无电解 Ni-P 镀液中, 铝会与镍离子发生电化学置换反应. 这种反应会在铝基体上生成一层结构松散的镍层, 进而导致 Ni-P 涂层的附着力显著下降. 最后, 铝在酸性和碱性溶液中的溶解会污染镀液, 导致化学沉积溶液分解. 因此, 为解决这些问题, 必须对铝合金进行有效的预处理 [5].

1 直接镀工艺与浸镍工艺

化学镀的直接镀工艺是指省去传统工艺中复杂的中间步骤 (如铝合金的二次浸锌), 使基体表面能够直接被催化并进行化学镀的方法.

例如 MEGHNA NARAYANAN [6] 等人通过控制碱性浴 (即通过氢氧化钠控制 PH 值), 直接去除原生氧化物, 达到不进行任何表面处理而直接进行化学沉积的目的. 首先氧化层在进行局部的溶解, 同时在这些溶解的地方会形成镍核, 形成岛状生长, 单个的“岛”合并在一起, 形成一层连续的薄膜. 同时发现 PH 值或温度的升高, 会加快氧化铝的溶解和沉积速率.

浸镍预处理方法是铝合金基体与含镍的络合物的溶液发生置换反应, 在铝合金表面上生长一层薄薄的镍镀层, 用来提高后续镍磷合金沉积与基体的结合力.

浸镍工艺目前研究的有活化浸镍, 二次浸镍等, 比如 Zuwei Yin [7] 等人研究了一种类似双锌酸盐处理方法的双浸镍预处理方法 (NIP), 并发现这种预处理方法之所以能提高合金的耐腐蚀性, 主要归功于高磷含量和低微孔率.

2 镀锌工艺

由于铝及其合金上顽固氧化膜的存在, 在沉积 Ni-P 镀层之前, 有必要进行镀锌的预处理来获得良好的附着力. 镀锌是溶液中的锌络合物与铝基底之间的电化学反应, 以铝溶解为代价沉积锌晶体, 锌层可以防止铝合金表面在化学镀之前再次被氧化.

浸锌工艺可以多次进行, 并且对之后的沉积有着重要的影响, 通常第一次浸锌后, 金属表面会形成一层粗糙的锌层, 经过硝酸溶液进行脱锌处理之后的二次浸锌会形成一层更紧密的锌层. A.G. Gonza'lez Gutie'rrez [8] 等人研究了不同次数镀锌对于铝合金 6061 在耐腐蚀性上的影响, 通过设定不同的浸锌条件, 如表 1 所示, 经过电化学阻抗测量和电位极化曲线结果表明, 腐蚀电流密度随着镀锌步骤的增加而降低, 耐腐蚀性随着浸锌的次数而增加.

表 1 Ni-P 镀层前 AA6061 样品的表面预处理 [8]

Table 1 Surface pretreatments of AA6061 samples before coating with Ni-P

	Time/s	Simple zincating	Double zincating	Triple zincating
H ₂ SO ₄ 1M	15	↓	↓	↓
zincating	20	↓	↓	↓

H ₂ SO ₄ 1M	10
zincating	20
H ₂ SO ₄ 1M	10
zincating	20

↓

↓

↓

↓

↓

↓

Electroless Nickel: 1 h, pH 5, 80°C

Bo Wang [9] 等人在航空铝合金上制备了一种由不同磷含量 Ni-P 镀层组成的梯度镀层, 研究了不同温度 and 不同时间浸锌对锌层的影响. 如图 1 所示, 随着浸锌温度的增加, 空穴也变得更少, 更浅, 这样显然会损害基底和镀层之间的附着力, 而较大的空穴会产生大量的活性区域, 会导致初始沉积速率高, 在沉淀初期形成多孔层, 从而降低附着力, 故而 25°C 的浸锌温度为最佳.

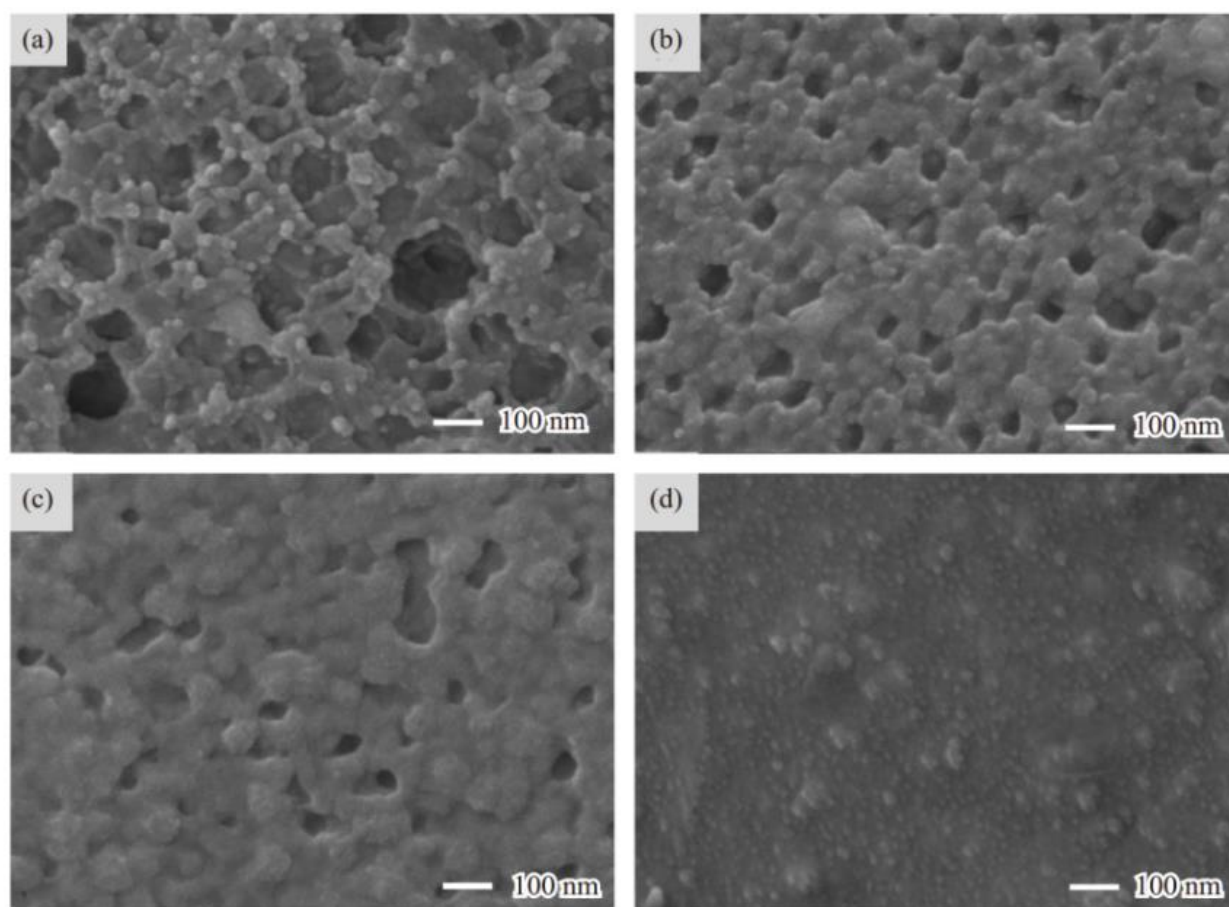


图 1 不同浸泡温度下锌层的表面形态: (a) 10, (b) 15, (c) 25 和 (d) 35°C 30 秒 [9]

Figure 1. Surface morphology of the zinc layer at different immersion temperatures: (a) 10, (b) 15, (c) 25, and (d) 35°C for 30 seconds

如图 2 所示, 随着浸锌时间的增加, 镀层表面的孔洞逐渐减少, 这些孔洞是腐蚀基底的通道, 因此孔洞的减少可以增加镀层的耐腐蚀性. 但可以注意到这些孔洞有助于基层与镀层之间良好的互锁, 可以提供良好的附着力.

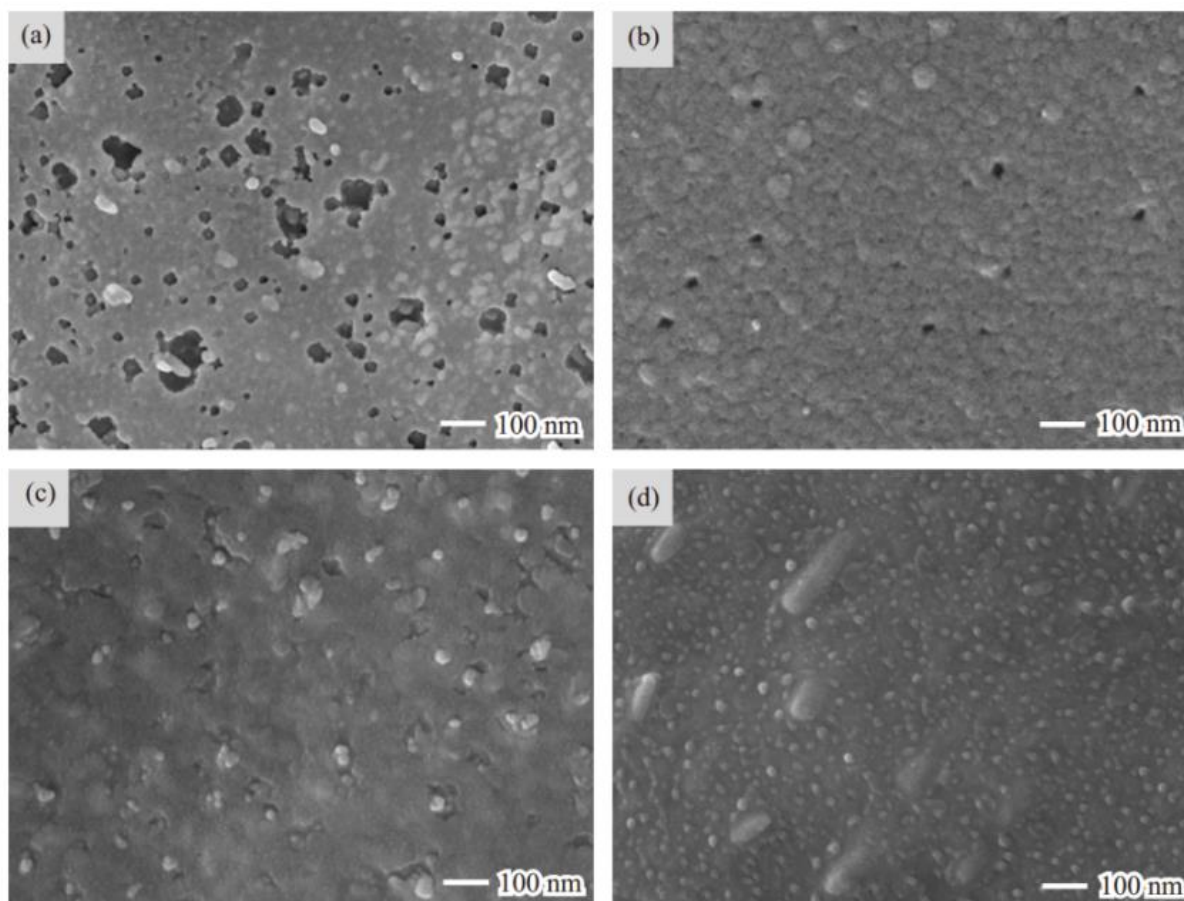


图 2 在 25°C 下经过不同时间的二次浸锌处理后锌层的表面形态: (a) 10 秒, (b) 30 秒, (c) 60 秒和 (d) 90 秒 [9]
Figure 2. Surface morphology of the zinc coating after secondary hot-dip galvanizing at 25°C for different durations: (a) 10 seconds, (b) 30 seconds, (c) 60 seconds, and (d) 90 seconds

有研究人员在进行浸锌处理之前, 采取了纹理处理, 例如 ShaliniMohanty [10] 等人在进行涂层实验之前, 使用模槽放电加工机进行了纹理加工, 在铝合金 (Al6060) 表面加工出 0.1mm 的深度轮廓, 具体的流程如图 3 所示. 他们发现在纹理和非纹理样品上制备镀层, 发现与无纹理样品相比, 有纹理涂层样品的显微硬度值更高, 草酸浴分别为 91.995HV_{0.2} 和 62.43HV_{0.2}, 胂浴分别为 80.65HV_{0.2} 和 61.265HV_{0.2}. 使用胂浴时, 有纹理试样的表面粗糙度为 1.425 μ m, 使用草酸浴时为 1.72 μ m. 对于无纹理样品, 胂浴和草酸浴的表面粗糙度分别为 2.535 μ m 至 2.665 μ m. 可以看出与无纹理样品相比, 有纹理涂层的样品具有更好的耐磨性能和微硬度, 并显示出良好的表面特性.

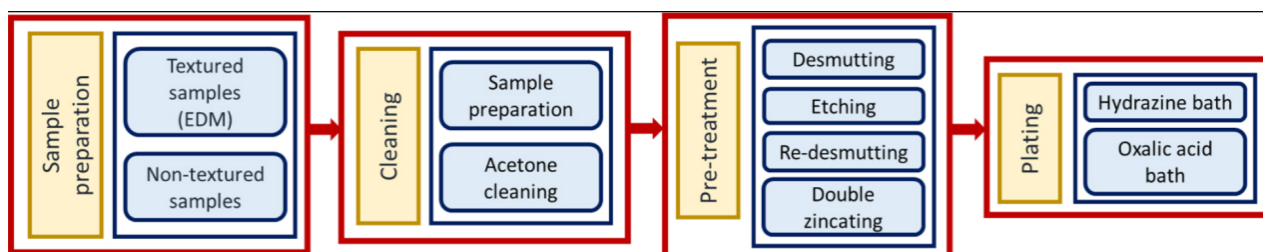


图 3 预处理和 ELP 流程图 [10]
Figure 3. Flowchart of Preprocessing and ELP

3 浸铜工艺

由于铜对次磷酸盐氧化的惰性, 通常不将铜作为化学镀 Ni-P 的活化剂考虑, 不过, Qiuping Zhao [11] 等人在研究中发现电化学置换法在铝表面获得的铜层可作为铝表面化学镀 Ni-P 的活化剂, 且浸铜层的活化能力与浸钼层相当, 他们通过使用硫酸铜和氨的碱性水溶液的方便的原电池置换反应, 在铝基底上沉积铜浸渍层, 氨水不仅可以作为络合剂防止硫酸铜溶液的沉淀, 同时可以腐蚀铝表面的氧化铝层. 如图 4 所示, 在化学镀 Ni-P 沉淀 1 分钟时, 只有少量小于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒, 可以看到随着时间的增加, 在沉淀 3 分钟时已经有了明显的块状, 这表面铜在 Ni-P 化学沉积过程中起着关键作用, 铜镀层可以在其自身和铝基材之间形成原电池, 产生的电子会转移到铜上, 而镀液中的镍离子得到电子被还原成镍原子.

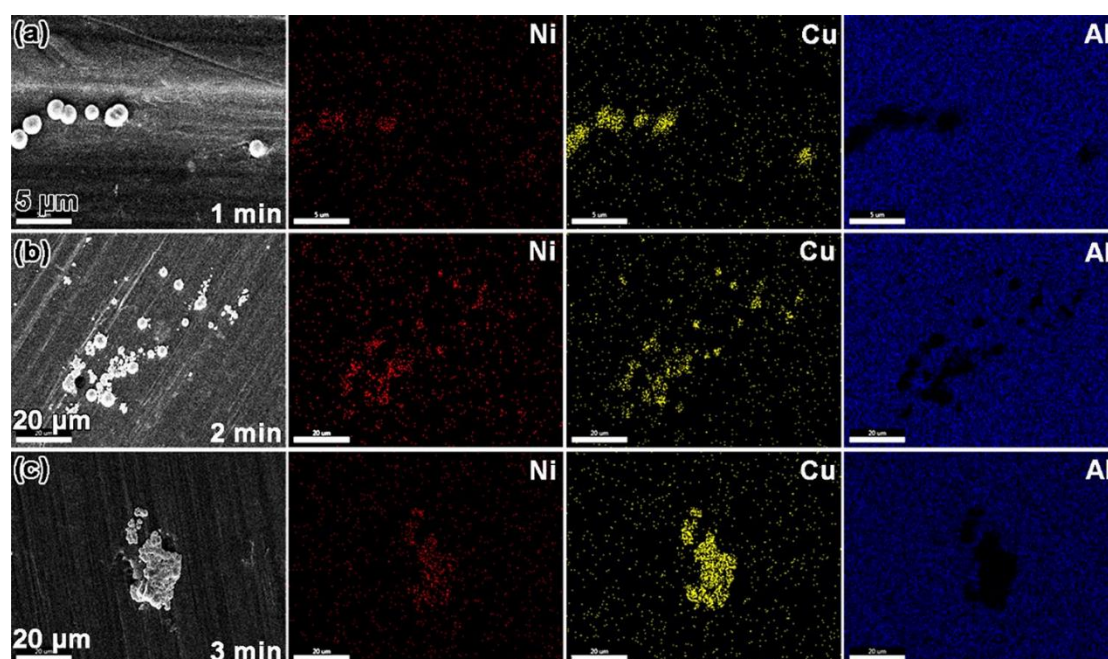


图 4 在铜表面沉积 Ni-P 镀层, 活化不同时间 (a — 1 min; b — 2 min; c — 3 min) 后的 SEM 图像和相应的 Ni, Cu 和 Al 元素分布图 [11]

Figure 4. SEM images of Ni-P coatings deposited on a copper surface after different activation times (a — 1 min; b — 2 min; c — 3 min) and the corresponding elemental distribution maps of Ni, Cu, and Al

镀液温度对镀层质量有很大影响, 镀液温度越低, 沉积速率和镀层质量越差, 通常如果温度低于 50°C , 沉积效率会急速下降, 几乎停止沉积活动.

通过更改铜镀层的结构, 能够实现在更低温度下进行 Ni-P 化学沉积, 例如 Ruixue Kang [12] 等人在由氯化胆碱和乙二醇组成的环保型深共晶溶剂中进行电化学置换沉积法, 在铝金属表面沉积一层铜镀层, 研究出了一种具有分级结构的铜镀层. 如图 5 所示, 浸铜相对于浸锌在不同温度下, 在沉积速率方面, 浸铜都有着明显的优势, 而浸铜在 60°C 时的沉积速率同样略高于浸锌, 这意味着浸铜可在较低温度下以适当的沉积速率进行无电解 Ni-P 电镀. 由图 5 (c,d) 中可以看出, 不管在酸性或碱性的条件下, 浸铜后的 Ni-P 镀层都更厚, 更密集.

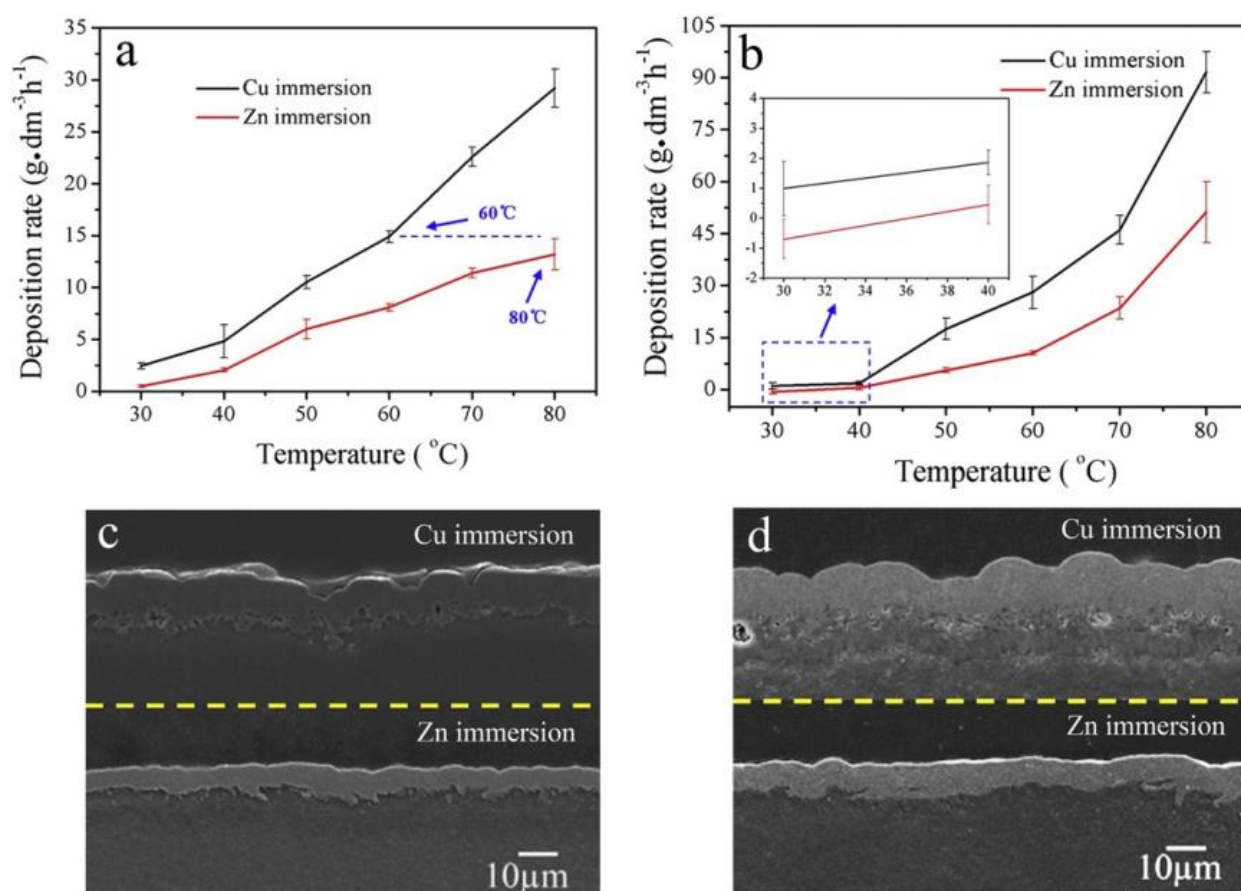


图 5 碱性 (a) 和酸性 (b) 溶液中, 经铜和锌浸渍预处理的铝合金上无电解镍磷 (Ni-P) 沉积速率 (a, b) 在 30 至 80°C 范围内的变化, (c, d) 经碱性 (c) 和酸性 (d) 溶液中 2 小时预处理后, 在 70°C 下获得的 Ni-P 涂层的截面 SEM 图像 [12]

Figure 5. Variation of the deposition rate of electroless nickel-phosphorus (Ni-P) on aluminum alloys pretreated by copper and zinc immersion in alkaline (a) and acidic (b) solutions (a, b) over the temperature range of 30–80°C; (c, d) Cross-sectional SEM images of Ni-P coatings obtained at 70 °C after 2-hour pretreatment in alkaline (c) and acidic (d) solutions

4 结论

铝合金化学镀的预处理不仅是工艺流程的开端, 更是决定镀层质量与结合力的基石. 其核心作用在于彻底清除表面顽固的氧化膜, 活化金属基体, 并为后续镀层提供洁净, 稳定的沉积界面. 相对于直接镀而言, 通过浸镍, 浸锌, 浸铜等预处理通常会得到更好的镀层. 未来的发展方向将具体聚焦于以下三个方面: 一是研发更环保的处理体系, 以减少对环境的污染并符合日益严格的工业标准; 二是优化自动化控制技术, 通过精准调控工艺参数提升预处理的一致性与效率; 三是探索更稳定的新型活化工序, 以替代传统浸锌等高精度依赖型方法, 从而增强镀层与基体的结合性能. 这些技术路径的协同推进, 将为铝合金表面处理技术在高端制造领域的应用奠定坚实基础.

参考文献

- [1] 马雨杭. 铝合金表面化学沉积光亮 Ni-P/Ni-P-BN 合金镀层制备工艺及性能研究 [D]. 长春工业大学, 2025. DOI: 10.27805/d.cnki.gccgy.2025.001098.
- [2] Davoodi F., Ashrafizadeh F., Atapour M., et al. Anticorrosion performance of TiN coating with electroless nickel-phosphorus interlayer on Al 6061 alloy [J/OL]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 296: 127170. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.127170.

- [3] 宫璇, 刘家辰, 崔彦, 等. 2014 铝合金表面 Ni-P/金刚石复合镀层的制备和性能 [J]. 材料保护, 2024, 57(09):148-153+160. DOI: 10.16577/j.issn.1001-1560.2024.0211.
- [4] Vitry V., Hastir J., Mégret A., et al. Recent advances in electroless nickel boron coatings [J/OL]. Surface and Coatings Technology, 2022, 429: 127937. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127937.
- [5] Zhao Q., Liao W., Li R., et al. Galvanic replacement deposited copper layer as an efficient activator to realize electroless Ni-P plating on aluminum [J/OL]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(9): 3175-3186. DOI: 10.1007/s10008-024-05887-6.
- [6] Narayanan M. Reactive Bilayers by Self-activated Electroless Nickel-Phosphorous Deposition on Pure Aluminum [J].
- [7] Yin Z., Chen F. Effect of nickel immersion pretreatment on the corrosion performance of electroless deposited Ni-P alloys on aluminum[J/OL]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 34-40. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.001.
- [8] Gutiérrez A.G.G., Pech-Canul M.A., Sebastian P.J. Zincating Effect on Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Coating on Aluminum Alloy 6061 [J/OL]. Fuel Cells, 2017, 17(6): 770-777. DOI: 10.1002/fuce.201600212.
- [9] Wang B., Li J., Xie Z., et al. High corrosion and wear resistant electroless Ni-P gradient coatings on aviation aluminum alloy parts [J/OL]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024, 31(1): 155-164. DOI: 10.1007/s12613-023-2689-3.
- [10] Mohanty S., Singh G., Dwivedi S., et al. Electroless Ni-P-MoS2 composite coating of Al-alloys: effect of surface textures and bath composition [J/OL]. Physica Scripta, 2023, 98(10): 105951. DOI: 10.1088/1402-4896/acf80b.
- [11] Zhao Q., Liao W., Li R., et al. Galvanic replacement deposited copper layer as an efficient activator to realize electroless Ni-P plating on aluminum [J/OL]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(9): 3175-3186. DOI: 10.1007/s10008-024-05887-6.
- [12] Kang R., Peng Z., Liu B., et al. A protocol for fast electroless Ni-P on Al alloy at medium-low temperature accelerated by hierarchically structured Cu immersion layer [J/OL]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 67-74. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.11.029.

References

- [1] Ma, Yuhang. Study on the Preparation Process and Properties of Chemically Deposited Bright Ni-P/Ni-P-BN Alloy Coatings on Aluminum Alloy Surfaces [D]. Changchun University of Technology, 2025. DOI:10.27805/d.cnki.gccgy.2025.001098.
- [2] Davoodi F., Ashrafizadeh F., Atapour M., et al. Anticorrosion performance of TiN coating with electroless nickel-phosphorus interlayer on Al 6061 alloy [J/OL]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 296: 127170. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.127170.
- [3] Gong Xuan, Liu Jiacheng, Cui Yan, et al. 2014. Preparation and Properties of Ni-P/Diamond Composite Coatings on Aluminum Alloy Surfaces [J]. Materials Protection, 2024, 57(09): 148–153+160. DOI: 10.16577/j.issn.1001-1560.2024.0211.
- [4] Vitry V., Hastir J., Mégret A., et al. Recent advances in electroless nickel boron coatings [J/OL]. Surface and Coatings Technology, 2022, 429: 127937. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127937.
- [5] Zhao Q., Liao W., Li R., et al. Galvanic replacement deposited copper layer as an efficient activator to realize electroless Ni-P plating on aluminum [J/OL]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(9): 3175-3186. DOI: 10.1007/s10008-024-05887-6.
- [6] Narayanan M. Reactive Bilayers by Self-activated Electroless Nickel-Phosphorous Deposition on Pure Aluminum [J].
- [7] Yin Z., Chen F. Effect of nickel immersion pretreatment on the corrosion performance of electroless deposited Ni-P alloys on aluminum[J/OL]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 34-40. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.001.
- [8] Gutiérrez A.G.G., Pech-Canul M.A., Sebastian P.J. Zincating Effect on Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Coating on Aluminum Alloy 6061 [J/OL]. Fuel Cells, 2017, 17(6): 770-777. DOI: 10.1002/fuce.201600212.
- [9] Wang B., Li J., Xie Z., et al. High corrosion and wear resistant electroless Ni-P gradient coatings on aviation aluminum alloy parts [J/OL]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024, 31(1): 155-164. DOI: 10.1007/s12613-023-2689-3.

- [10] Mohanty S., Singh G., Dwivedi S., et al. Electroless Ni-P-MoS₂ composite coating of Al-alloys: effect of surface textures and bath composition [J/OL]. Physica Scripta, 2023, 98(10): 105951. DOI: 10.1088/1402-4896/acf80b.
- [11] Zhao Q., Liao W., Li R., et al. Galvanic replacement deposited copper layer as an efficient activator to realize electroless Ni-P plating on aluminum [J/OL]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2024, 28(9): 3175-3186. DOI: 10.1007/s10008-024-05887-6.
- [12] Kang R., Peng Z., Liu B., et al. A protocol for fast electroless Ni-P on Al alloy at medium-low temperature accelerated by hierarchically structured Cu immersion layer [J/OL]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 67-74. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.11.029.