Vol. 31 June No. 3 2018

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180122001

# 铝合金盘基片化学镀镍缺陷的形成机理

冉红锋,肖将楚,朱 毅

(深圳长城开发科技股份有限公司,深圳 518035)

摘 要:针对铝合金盘基片镀镍过程中产生的凹点型缺陷导致基片报废的问题,采用扫描电子显微镜、聚焦离子束显微镜对计算机硬盘用铝合金盘基片的微观组织缺陷进行分析,并通过实验室模拟化学镀镍前处理过程,观察前处理对铝合金盘基片表面形貌、相分布与表面润湿性的影响。结果表明:发现在前处理过程中铝合金表面析出相周围的铝基体发生溶解,造成析出相脱落,形成微孔。而深度较大的微孔由于气体难以及时排出,溶液难以浸没,造成微孔底部 Zn 覆盖较少。说明在镀镍过程中,基片浸入镀镍溶液时深度较大的微孔中的气体同样无法全部及时排除,造成微孔处无法发生镀镍反应,使得微孔处形成孔洞,最终造成镀层表面的凹点型缺陷。

关键词: 铝合金盘; 金属间化合物; 化学镀镍; 润湿性; 微观组织缺陷

中图分类号: TG174.441

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)03-0097-11

# Defect Formation Mechanism of Electroless Nickel Plating on Aluminum Alloy Disk

RAN Hong-feng, XIAO Jiang-chu, ZHU Yi

(Shenzhen Kaifa Technology Co., Ltd., Shenzhen 518035)

Abstract: In view of the pit defect caused by the nickel plating of the aluminum alloy disc substrate, resulting in substrate scrap, the microstructure defects of the aluminum alloy disc substrate were studied by scanning electron microscope (SEM) and focused ion beam microscope (FIB). The influence of the pretreatment process on the surface morphology, phase distribution and surface wettability of aluminum alloy surface were analyzed through the simulation of electroless nickel plating pretreatment process. The result show that the aluminum matrix around the intermetallic compounds dissolves during the pretreatment, causing the precipitated phase (intermetallic compounds) to fall off and forming micro-pits. When the micropit is of deep size, it is difficult for the gas to discharge in time. Then the pit is difficult to immerse by plating solution, resulting in less Zn coverage at the inner surface of the micro-pit. During the nickel plating process, the gas in some deep micro-pits cannot be all eliminated in time when the substrate is immersed in the nickel plating solution. Thus, no nickel plating reaction occurs in the micro-pits, resulting in the void formation in the micro-pits. The pit type defects are finally formed on the plating surface.

Keywords: aluminum alloy disk; intermetallic compound; electroless nickel plating; wettability; microstructure defect

#### 0 引 言

硬盘存储器具有低成本、高容量等特点,广 泛用于信息存储产品中。特别是在大数据的时 代,对机械硬盘容量的需求持续增加。未来企业 级存储将有空前的增长需求,比如大型数据中 心、云计算及云存储、"平安城市"视频监控等领域的发展,催生了大量的视频、图片、音乐等非结构化数据需要大量的数据存储,这给了企业级存储提供了无限的市场空间。为顺应大数据时代,机械硬盘的读写速度和存储容量不断提升,

收稿日期: 2018-01-22; 修回日期: 2018-05-03

网络出版日期: 2018-05-15 10:47; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180515.1046.002.html

通讯作者: 冉红锋 (1970—), 男 (汉), 高级工程师, 硕士; 研究方向: 硬盘磁头、基片及消费类电子产品技术; E-mail: Hongfengran@kaifa.cn 引文格式: 冉红锋, 肖将楚, 朱毅, 铝合金盘基片化学镀镍缺陷的形成机理[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 97-107.

RAN H F, XIAO J C, ZHU Y. Defect formation mechanism of electroless nickel plating on aluminum alloy disk[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 97-107.

一是通过提高面密度,二是通过堆叠式磁头的方式以提高容量。硬盘基片也正朝着面积更大、厚度更薄、转速更快的趋势发展。此外,为了提高硬盘的磁存储密度,要求磁头在距盘基片表面10 nm 以下[1-2],因此要求制造出能够使磁头浮动高度更小、没有突起、划痕和凹点的光滑表面,盘基片表面的亚微米级缺陷都会影响数据读写,进而对硬盘的正常运行产生巨大的影响,甚至导致硬盘无法工作。

目前, 硬盘基片材料主要分为玻璃和铝合金 两种,玻璃相较于铝合金具有强度高、抗震性好 等特点,但其加工成本高;铝合金基片经过化学 镀镍等表面处理后,其运行性能已经与玻璃基片 基本持平。因此,目前机械硬盘大部分都是采用 铝合金基片。目前,国际普遍采用的铝合金基片 生产主要分为3个步骤:①通过铝液成分的实时 监控,精确控制各项合金成分,浇铸后通过均匀 化处理调整合金成分均匀性及析出相尺寸及分 布,然后进行轧制得到铝板,并冲压成同心圆 片,之后将圆片堆叠并在两端施加高压进行退 火, 以获得良好的平面度; ② 对铝基片表面进行 研磨或铣削, 去除坏料表面损伤层及缺陷, 研磨 过程中除了要达到目标尺寸外,还需保证在研磨 过程中基片良好的平面度、厚度均匀性和表面粗 糙度; ③ 化学镀镍,精细抛光,获得可进行喷涂 磁存储介质的基片。

铝合金经过退火, 其硬度仅为 0.9 GPa, 弹性 模量仅为 70 GPa。随着对面积更大、厚度更薄的 盘基片的需求,目前已经出现  $\Phi$  97 mm×0.5 mm 的盘基片, 因此铝合金自身的力学性能已经无法 满足要求, 无法抵抗磁头高转速带来的力学冲 击,所以在铝合金上镀一层 Ni-P 层来增强其力学 性能[3]。目前,铝合金磁盘基片一般采用化学镀镍 的方法进行表面处理, 化学镀镍具有镀层表面性 能优良,工艺上不需要外加电源、操作方便、工 艺简单、孔隙率较低、镀层厚度均匀、镀层附着力 好、耐腐蚀等特点[4]。由于铝合金电负性低、易氧 化、与镀液反应速度快等原因, 在其表面直接化 学镀镍会造成表面状态不佳,粗糙、不均匀,镀 层的结合力不够等问题。所以,在铝基表面化学 镀镍之前必须进行前处理[5-7],镀镍前的前处理对 于镀层的性能具有十分重要的影响[8-10], 因此研究 前处理过程中合金表面形貌与相结构的演变对探究化学镀镍过程中的缺陷产生机理具有重要意义。计算机硬盘铝基片经过化学镀镍、抛光后,会在镀层表面出现直径  $\Phi$ <10  $\mu$ m,深度 h<1  $\mu$ m 的圆形凹陷。这些凹陷将使磁头不能完整地写入信息,由此导致所谓的"比特缺损"或信息读出的失败[11]。

目前,对铝合金化学镀镍的研究主要集中在前处理工艺优化方面,Jothi Sudagar<sup>[12]</sup>等人,认识到浸锌法的不足,改用活化浸镍法对铝合金进行前处理,发现活化浸镍法处理后制得的镍磷层摩擦磨损性能要优于浸锌法。王勇<sup>[13]</sup>等人采用碱性预镀镍工艺取代浸锌法进行镀镍前处理,并对工艺进行优化,得到了与铝基体结合强度较高的镀镍层,并且镍层孔隙率低,耐腐蚀能力强。结合二次浸锌法的原理,研究发现二次浸镍也存在相同的优点。陈明辉<sup>[14]</sup>等人对比了一次浸镍与二次浸镍法,结果发现二次浸镍法使预镀层更加均匀致密,结合力好。二次浸锌法是铝基片化学镀生产中大规模使用的成熟前处理技术,但其各个工序过程中铝合金表面微观形貌的演变及机理,以及对后续镀镍过程的影响却鲜少报道。

文中通过对缺陷盘基片的表面形貌、元素成分分布,以及在化学镀镍前处理过程中的表面形貌、相结构演变等进行观察分析,旨在给出铝合金盘基片化学镀镍的影响因素以及缺陷产生机理。

# 1 材料与方法

采用经过研磨后的 5086 Al-Mg 合金盘基片, 合金成分如表 1 所示。

表 1 盘基片铝合金成分表

Table 1 Component of aluminum substrate alloying				(w / %)
Element	Si	Fe	Cu	Mg
Content	0.015	0.02	0.01	4.00
Element	Cr	Zn	Al	
Content	0.05	0.34	Bal.	

利用 FEI Nanolab 600i 聚焦离子束场发射扫描 电镜双束系统 (FIB) 将镀镍后合金缺陷部位进行离子束切割,分析缺陷处的深度形貌特征。对研磨后的合金盘基片进行化学镀镍前处理,前处理采用二次浸锌法<sup>[15]</sup>,其工序为:酸洗→一次浸锌→硝酸退除→二次浸锌。其中,酸洗溶液为 ENOVA 622ES 溶液 (COVENTYA 公司),浸锌溶

液为 OPTIBOND 710 溶液 (COVENTYA 公司),硝酸退除采用自制 50% 硝酸水溶液,并利用循环水冷系统、水浴锅等设备得到前处理各个工序对温度的要求。利用 FEI Sirion 200 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对前处理各工序后的合金表面形貌进行观察。对合金盘基片进行前处理前后的水滴角进行测试,观察前处理对合金润湿角的影响。最后对前处理后的盘基片进行超疏水处理,之后进行化学镀镍,镀镍溶液采用高磷化学镍溶液。对镀镍后 Ni-P 层表面微孔缺陷进行离子束切割观察,分析铝基片表面孔洞及表面润湿性与镍层表面缺陷产生的关联性。

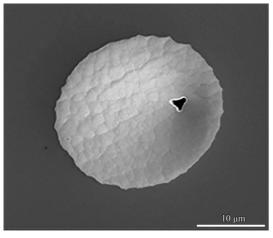
#### 2 结果与讨论

#### 2.1 缺陷处组织形貌分析

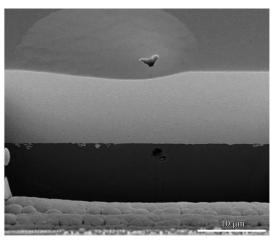
图 1 为产品镀镍并经过抛光后表面缺陷的微

观形貌,其中图 1(a)为样品缺陷正面二次电子像,图 1(b)~(d)为利用 FIB 将缺陷位置切开,其纵深方向的二次电子像。从图 1(a)可知,缺陷表面为一个圆形凹点,经过 FIB 将其一层一层剥离,观察其垂直面缺陷的变化情况,可以看到,缺陷下方的铝基体先是出现小微孔 (图 1(b)),之后可以看到一个通道以及与通道相连的铝基体上长约 9 μm,深约 2 μm 的微孔 (图 1(c)(d))。

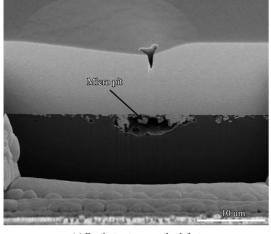
对缺陷纵深进行 EDS 成分分析 (图 2),可以看到在 Al 基体的微孔内表面中含有 O元素,而其他 Al 与 Ni 的边界并没有检测到 O元素,在 Ni 中的通道也并未检测到 O元素。因为 Al 是一种极为活泼的金属,与空气接触即可以迅速被氧化,而 Ni 的化学性质相对稳定,因此在 Al 基体的微孔处内表面含有一定量的 O元素。而其他部位由于二次浸锌过程中氧化膜被锌层替换,铝合金表面



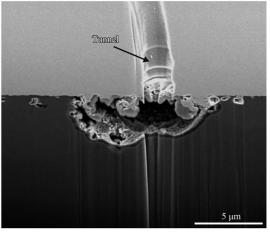
(a) Front structure of the defect



(b) Depth structure around the defect



(c) Depth structure near the defect



(d) Depth structure under the defect

图 1 化学镀镍后 Ni-P 层微孔型缺陷切片的微观结构

Fig.1 Microstructure of the pit type defect on Ni-P layer after electroless nickel plating

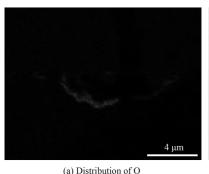
无法继续发生氧化。

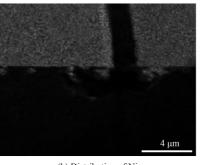
此外,利用 FIB 将缺陷部位切开后,利用 1:1的 HNO3 溶液对盘基片进行浸蚀,由于 Al 基体会被浓硝酸钝化, 因此可以观察到镀层的 腐蚀情况以及镀层下方的 Al 基体形貌。如图 3 所 示,在 FIB 将要切到缺陷处停止(图 3(a)),取出 样品进行浸蚀。浸蚀后如图 3(b),可以看到缺陷 点下方 Al 基体上有微孔存在, 浸蚀后, Ni、P 镀 层整体后移, 出现气体通道。由于浸蚀液的作用,

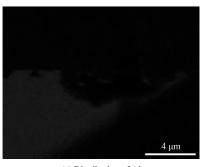
通道尺寸被扩大,并形成漏斗状结构。可能的原 因是由于通道周围的 Ni、P 层较为疏松,使得其 耐腐蚀性下降, 在浸蚀液的作用下, 被快速腐蚀。

另外, 当 Al 基体上的微孔较小时, 产生的缺 陷结构与上述结构相似, 但无气体通道。

镀层缺陷并非起源于 Ni、P 层, 而是在 Ni-Al 界面处,说明该缺陷与镀镍前处理有着密切的联 系,因此研究前处理过程中铝合金表面形貌和相 结构的演变显得尤为重要。





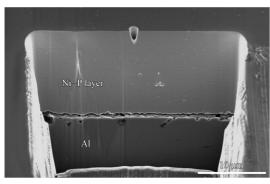


(b) Distribution of Ni

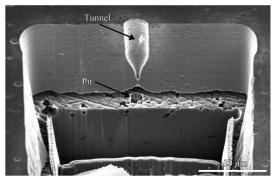
(c) Distribution of Al

图 2 微孔型缺陷处图 1(d) 的 EDS 面扫描成分分布

Fig.2 Elements distribution by EDS of the pit type defect in Fig.1(d)



(a) Before etching



(b) After etching

图 3 不同前处理阶段铝合金盘基片样品的微观结构

Fig.3 Microstructure of Al substrate specimen by different pretreatment stages

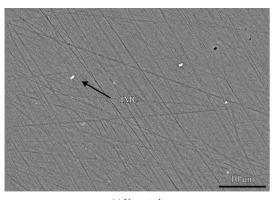
### 2.2 前处理过程中合金表面形貌的演化

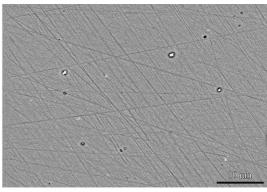
未处理的铝合金以及经过酸洗的铝合金表面 形貌特征如图 4 所示。

酸洗的作用是去除铝合金表面氧化膜、表面 生成物、夹杂物、脏污等,形成富铝表面。为后 一道工序提供良好的基底,从而避免镀层结合不 良或针孔。从图 5 中可以看到、铝合金表面有许 多粒状的金属间化合物 (Intermetallic compound, IMC, 图 5(a)), 通过 EDS 成分分析可知 (图 5(b)), IMC 主要成分为 Al、Fe。需要说明的是, EDS 分 析结果中存在的 Mg 峰,据文献[16]可知,5086 铝 合金中的 Mg 主要与 Al 基体固溶,难以形成析出 相,因此IMC主要成分不包括Mg。

经过酸洗后,在 IMC 的周围出现缝隙,这是 由于 Al-Fe IMC 性质稳定,具有优良的耐腐蚀性 能,在酸洗液的作用下,IMC与AI基体构成原电 池,在原电池效应作用下,加速了IMC周围的 Al 的腐蚀溶解,形成缝隙。

铝合金表面有一层致密的、厚度约为 4~5 nm 的氧化膜[17],如果不去除它,就难以获得结合力



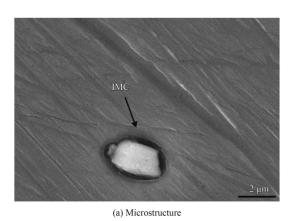


(a) Untreated

(b) After cleaning and etching

图 4 不同前处理阶段的铝合金盘基片表面 IMC 形貌

Fig.4 Morphologies of the IMC on the Al substrate surface by different pretreatment stages



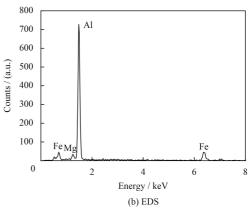


图 5 铝合金盘基片表面 IMC 微观结构及成分

Fig.5 Microstructure and composition of the IMC on the Al substrate surface

良好的镀层。浸锌的目的一方面是消除氧化膜, 另一方面在铝合金的表面形成一层锌的置换层, 阻挡新鲜 Al 表面与空气接触<sup>[18]</sup>。

由于锌酸盐溶液为强碱,其中含有浓的 NaOH 溶液,其化学反应式为<sup>[19]</sup>:

氧化膜溶解:

$$Al_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2AlO_2^- + H_2O$$
 (1)

铝与锌酸盐置换反应:

$$2Al + 3ZnO_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow 3Zn + 2AlO^{2-} + 4OH^-$$
 (2)

同时, Al 基体也会与强碱溶液发生反应, 因此溶液中同时发生如下反应:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2 \uparrow$$
 (3)

一次浸锌后铝合金的表面形貌如图 5, 从图 5(a) 中可以看到,一次浸锌后,样品表面被锌层覆 盖,高倍组织(图 6(b))中可以看到锌以颗粒的形 式沉积在铝合金表面,且锌颗粒尺寸差异较大,厚度不一,均匀性较差。这是由于一次浸锌时间较长,Zn在IMC和缺陷位置较易形核,之后在形核点聚集长大。

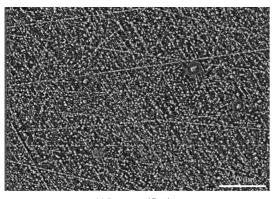
由于第一次浸锌获得的 Zn 层比较粗糙,覆盖不完全,而且浸锌时对基体的腐蚀可能又使铝合金中夹杂物暴露出来,因此为了获得薄而均匀的锌层,需要将一次浸锌的镀层进行硝酸退除,退除第一次浸锌层的同时,也将暴露出来的夹杂物去除,露出更均匀的富铝表面,使第二次浸锌的基底更均匀。样品经过硝酸退除后的表面形貌如图 7 所示。硝酸退除后,合金表面出现众多的微孔,说明一次浸锌和硝酸退除的过程对合金表面有严重的腐蚀作用。在这个过程中,铝合金表面的 IMC 周围缝隙扩大,部分 IMC 脱落,留下大量的微孔。其中大部分微孔的尺寸在 0~2 μm 之间,极少数尺寸达到 5 μm,从缺陷分析中可以了解,铝基体上的微孔将影响到镀镍后镀层的结

构, 微孔越大将增大镀层产生缺陷的风险。

硝酸退除后,样品需进行二次浸锌<sup>[20-21]</sup>,浸锌层被硝酸溶解后在基体表面留有一层暗膜,暗膜中残留着细小的 Zn 晶粒,这种表面暗膜使锌离子还原能力减弱;细小的锌晶粒具有二次浸锌的晶核作用,使二次浸锌时锌晶粒的分布比第一次浸

锌更均匀、细致、紧密,得到完整的浸锌层。研究发现,浸锌层的结构将直接影响到化学镀镍后 Ni-P 层的颗粒结构<sup>[22]</sup>,因此二次浸锌后均匀、致密的锌层有助于获得更好的镍层。

样品经过二次浸锌后的表面形貌如图 8 所示。从图 8(a) 与图 6(a) 的对比中可以看到,二次



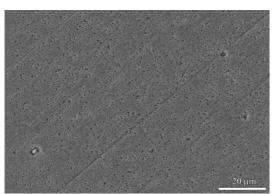
<u> ⊇</u>umi

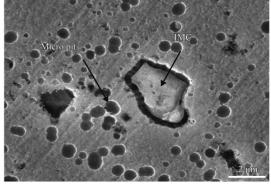
(a) Low magnification

(b) High magnification

图 6 一次浸锌后铝合金盘基片的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of Al substrate after Zn I



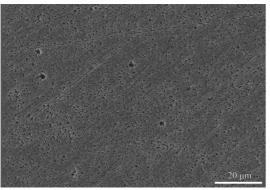


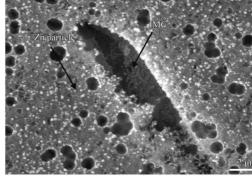
(a) Low magnification

(b) High magnification

图 7 硝酸退除后铝合金盘基片表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of Al substrate after nitric strip





(a) Low magnification

(b) High magnification

图 8 二次浸锌后铝合金盘基片表面形貌

Fig.8 Surface morphologies of Al substrate after Zn II

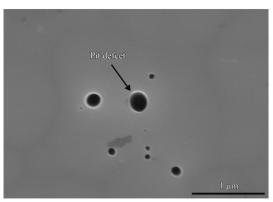
浸锌所沉积的锌要远远少于一次浸锌。二次浸锌时间较短,使用与一次浸锌同一溶液,从图 8(b)中可以看出,二次浸锌后,锌颗粒更加细小,锌颗粒在大尺寸微孔周围优先形核,因此可以看到微孔周围较多的 Zn 颗粒沉积,而在微孔内部由于溶液难以完全浸润,因此在微孔内部 Zn 沉积较少。

合金样品经过前处理后,表面 IMC 发生脱落,产生不同尺寸的微孔,这些微孔对浸锌处理后锌颗粒的分布有十分重要的影响。微孔内部溶液难以浸润,导致其中的氧化膜难以去除,而缺乏 Zn 颗粒覆盖,将导致微孔内部进一步氧化。而且锌层质量对镀镍后 Ni-P 质量有重要影响,微孔处缺乏 Zn 沉积将直接导致微孔处难以有效快速沉积镍层。从缺陷样品的观察中可以发现,样品缺陷处的下方的铝基体上都有尺寸较大的微孔存在,且微孔中存在氧化膜,因此,大量微孔的出现对最后缺陷的产生有着十分紧密的联系。

## 2.3 前处理过程对合金表面润湿性的影响

前处理后,合金表面出现众多尺寸不一的微孔,改变了合金的表面状态。合金表面微结构的改变,势必会对合金的润湿性产生影响。而化学镀镍的反应是在溶液中进行,合金表面的润湿性对最后镀层的品质有着十分重要的影响。水滴角测试结果如表 2 所示。

从表 2 中可以看到,由于铝合金盘基片在研磨过程中浸泡的是疏水性溶液,合金盘基片水滴



(a) Front structure of the defect

#### 表 2 前处理工艺处理前后样品的水滴接触角变化

Table 2 Water contact angle change of the specimens after pretreatment process

Process	$ heta^a$
Before treatment	99°
After treatment	118°

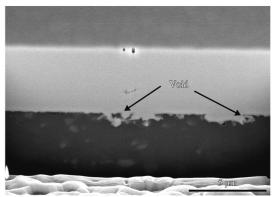
角较大,表面呈现疏水性,经过前处理后,水滴角增大,合金表面变得更加疏水。合金表面的接触角越大,溶液越难以浸润合金表面[<sup>23]</sup>,使得微孔中残留的气体难以排出,这将造成微孔底部难以有效接触化学镀镍溶液,镀镍反应也将难以发生。

#### 2.4 铝基片表面润湿性对化学镀镍的影响

将经过前处理后的样品通过浸泡硬脂酸酒精溶液后 120 ℃ 高温干燥的超疏水处理方法,之后进行化学镀镍。通过实验室模拟镀镍试验,发现盘基片 Ni-P 层表面孔隙明显增加,对孔隙位置进行 FIB 切割观察,其形貌如图 9 所示。

图 9(a) 中可以看到 Ni-P 层表面存在尺寸小于 1 µm 的小孔隙,利用 FIB 将缺陷切开后发现,在小孔底部的铝合金基底上存在微孔,并且微孔处铝基体于 Ni-P 层之间存在孔洞。

铝基片化学镀镍过程中,在表面微孔及疏水表面共同作用下,将导致化学镀镍后在铝基体与Ni-P层之间形成孔洞,并在Ni-P层表面产生微孔型缺陷的风险增加。



efect

(b) Depth structure of the defect

图 9 化学镀镍后 Ni-P 层表面缺陷及缺陷内部结构

Fig.9 Surface and internal defect microstructure of the Ni-P layer after nickel plating

#### 2.5 化学镀镍过程缺陷的形成机理

经过前述的结果分析,铝合金盘基片在化学镀镍前处理中,发生了如图 10 所示过程:图 10(a)

为研磨后铝合金盘基片表面 IMC 分布, 经过酸洗 后如图 10(b) 所示, IMC 周围的铝合金基体溶解,由于酸洗液中酸浓度较低,因此不能造成

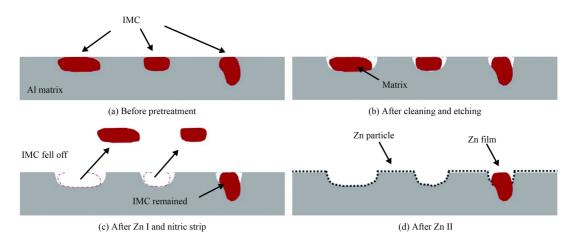


图 10 化学镀镍前处理过程中铝合金表面微观结构演变

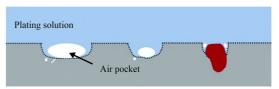
Fig.10 Surface microstructure evolution of the Al alloy during electroless nickel plating pretreatment process

IMC 脱落。一次浸锌时,浸锌溶液为强碱,而 Al 与强碱反应剧烈,再经过 50% 硝酸溶液退除之后,大量的位于 Al 基体表层的 IMC 脱落,只有部分纵向分布的深层 IMC 仍然残留在铝合金表面(图 10(c))。二次浸锌时如图 10(d),锌颗粒在铝合金平整表面均匀分布,但是锌颗粒在微孔底部分布较少,且在 IMC 表面未发现锌颗粒存在。

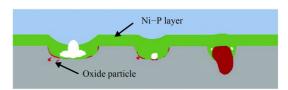
由于一次浸锌时 IMC 被锌颗粒完全覆盖,经过硝酸退除以及二次浸锌后, IMC 表面存在一层极薄的锌膜。结果表明,残留 IMC 镀镍后表面为小突起,经过抛光后不会造成缺陷,因此只讨论铝基片表面微孔的情况,如图 11(a) 所示。经过前处理后,铝合金盘基片存在众多 IMC 脱落后留下的微孔。进行化学镀镍时,合金盘基片进入溶液时,微孔中残留着大量空气,由于前处理使得表面粗糙度增加,导致合金表面更加疏水,溶液无法刺人微孔,排出空气。

合金浸入镀液时,表面的锌与镍镀液发生置换,合金表面开始沉积镍,但是在微孔处由于气泡的存在,镀液无法浸润,因此在微孔处镀镍反应无法发生。随着镀镍反应的进行,微孔周围的镀层对气泡开始挤压,气泡不断上浮,在镀层中形成一个气体通道(图 11(b)),最终气泡被周围镀层完全覆盖(图 11(c)),而气泡较大时,通道可到达镀层表面,较小的气泡可直接被镀层覆盖,无法形成通道,此时镀层表面形成一个凹点。

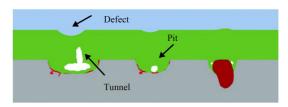
由于微孔处在浸锌时沉积的锌颗粒较少,当 合金与空气接触时,微孔处的铝基体将更加容易 被氧化,而在镀镍时,由于微孔中气泡的阻隔,



(a) Beginning of electroless nickel plating process



(b) Ongoing of electroless nickel plating process



(c) After electroless nickel plating process

图 11 化学镀镍时微孔型缺陷产生机理

Fig.11 Generation mechanism of pit type defect during electroless nickel plating process

镀液无法浸润,微孔中的氧化层无法被镀液清除,因此在镀镍完成后,在微孔周围可以检测到O元素的存在(图 10、图 11(c))。

#### 2.6 化学镀镍缺陷改善措施

通过上述分析可知,合金在化学镀镍过程的 缺陷主要由残留在合金表面微孔中的气泡造成 的,而微孔主要是由于铝合金表面深度 *h*>1.5 μm 的 IMC 在前处理过程中脱落形成,因此通过改善 铸造、均匀化处理工艺<sup>[24]</sup>,减小铝合金中 IMC 的 尺寸;或增加铝合金盘基片表面的亲水性,减少 合金表面气泡残留,一定程度上将减少缺陷的产生。文中就增加铝合金增加亲水性方面做了探索。

在盘基片研磨过程中,需要对每一道工序加工后的铝基片进行浸泡清洗,由于清洗剂的 pH 值及缓蚀剂含量的不同,清洗后盘基片表面表现为亲水和疏水两种,图 12 为不同工艺处理后,铝合金表面水滴角的变化。从图中可以看出,亲水工艺清洗的盘片表面水滴角明显小于疏水工艺清洗的盘片。

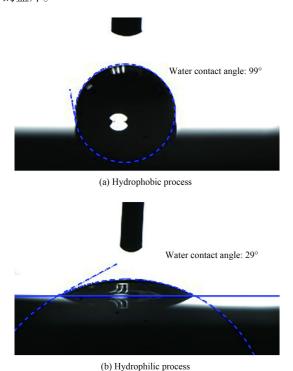


图 12 不同清洗工艺后铝基片表面水滴接触角变化 Fig.12 Variation of water contact angle on aluminum substrate after different cleaning process

表 3 为经过亲水处理的铝合金盘基片在前处 理前后润湿角的变化。前处理后,亲水处理的合 金润湿角明显下降。亲水表面在粗糙度增加后, 原本的亲水性得到加强,表现得更加亲水。

通过对二次浸锌后合金表面微观形貌的观察可以发现(如图 13),在微孔内部有锌颗粒沉积,说明此时溶液已经浸润微孔,并与微孔内部 Al 发生置换反应,导致锌颗粒的沉积,而在图 8(b)中可以看到,在微孔中无法观察到有锌颗粒存在。需要指出的是在高倍显微镜下,微孔分布并非完全均匀,因此图 13 中微孔数较少。亲水处理后在一定程度上改善了合金表面的亲水性,使得溶液更加容易润湿表面,可以减少镀镍过程中微孔中

气泡的残留,而由前述分析可知镀镍过程中的缺陷主要由气泡残留造成的,因此,对合金进行亲水处理,可以在一定程度上减少缺陷的产生。

对经过亲水处理的盘片进行化学镀镍,对微孔处进行 FIB 观察 (图 14),微孔被 Ni-P 层完全填满,不存在孔洞。

#### 表 3 亲水处理样品在前处理工艺处理前后样品水滴接触 角变化

Table 3 Water contact angle change of the hydrophilic specimens after pretreatment technology

Process	$\theta^a$
Before treatment	29°
After treatment	18°

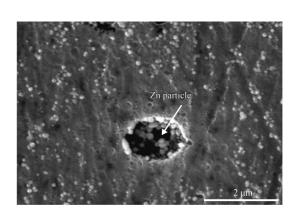


图 13 亲水处理后二次浸锌铝基片样品表面孔洞形貌 Fig.13 Pit morphology on Al substrate surface of hydrophilic treatment specimen after Zn II

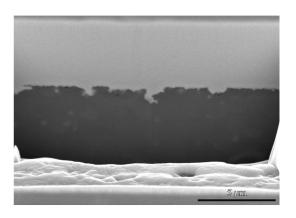


图 14 亲水处理后化学镀镍样品纵深方向的微观结构 Fig.14 Depth-direction microstructure of hydrophilic treatment specimen after electroless nickel plating

# 3 结 论

(1) 铝合金硬盘基片的镀层凹点型缺陷主要是由于前处理过程中,铝合金表面出现大量 IMC 脱

落形成的微孔,而在微孔内部,锌颗粒沉积较少。化学镀镍过程中,合金表面微孔的存在以及镀液与合金表面的润湿性较差的原因,造成微孔中的空气残留无法及时排出,镀液无法刺入并浸润微孔,造成微孔处镍无法沉积,气体在镀层内部形成孔洞和通道,造成镀层表面凹点缺陷。

(2) 通过对合金进行亲水处理,可以有效减小前处理后合金表面的润湿角,减小微孔中气泡残留的几率,进而有效避免缺陷的发生。

# 参考文献

- [1] 贺锋涛, 冯晓强, 郝爱花, 等. 计算机硬盘磁头飞行高度实时检测及控制研究[J]. 西安文理学院学报 (自然科学版), 2007, 04: 53-56.
  - HE F T, FENG X Q, HAO A H, et al. Real time flying height detecting and controlling of magnetic pickup head of hard disk[J]. Journal of Xi'an University of Arts & Science (Natural Science Edition), 2007, 04: 53-56 (in Chinese).
- [2] LIU B. Uitra-low flying-height design form the viewpoint of contact vibration[J]. JSME International Journal Series C, 2005, 48(3): 325-328.

[3] 迟玉山, 沈菊云, 陈学贤. 计算机硬盘基板材料的研究[J].

- 陶瓷学报, 2000, 21(2): 115-120.
  CHI Y S, SHEN J Y, CHEN X X. The research of the substrate materials for the hard disks[J]. Journal of Ceramics, 2000, 21(2): 115-120 (in Chinese).
- [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: 3-4. JIANG X X, SHEN W. The fundamental and practice of electroless plating[M]. Beijing: National Defend Industry

Press, 2000: 3-4 (in Chinese).

- [5] 李立明, 胡文彬, 罗守福, 等. 难镀基材化学镀镍[J]. 电镀与环保, 2002, 22(3): 13-17.

  LI L M, HU W B, LUO S F, et al. Electroless nickel plating on difficult-to-plate substrate[J]. Electroplat & Pollut Control, 2002, 22(3): 13-17 (in Chinese).
- [6] MONTEIRO F J, BARBOSA M A, ROSS D H, et al. Pretreatments of improve the adhesion of electrodeposits on aluminium[J]. Surface and Interface Analysis, 1991, 17(7): 519-528.
- [7] 李酽, 刘刚, 刘红霞, 等. 化学镀层的性能及基体的镀前处理[J]. 航空制造技术, 2004, 7: 86-88.

  LI Y, LIU G, LIU H X, et al. Performance of the electroless plating and the pretreatment of the base material[J]. Aeronaut. Manufacturing Tech, 2004, 7: 86-88 (in Chinese).
- [8] 罗扬, 崔景毅, 石高锋, 等. 浸锌工艺对铝/电镀镍结合强度的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(3): 634-640.

- LUO Y, CUI J Y, SHI G F, et al. Effect of zinc coating process on bonding strength of aluminum/electroplated nickel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(3): 634-640 (in Chinese).
- [9] 魏晓翠. 铝合金化学镀预处理工艺研究进展[A]. 中国功能 材料科技与产业高层论坛摘要集[C]. 中国仪表功能材料 学会, 2014: 1.
  - 平宏, 2014: 1.
    WEI X C. Research progress of electroless plating pretreatment of aluminum alloy [A]. China (International) Functional Materials Technology and Industry Forum [C]. Instrument Functional Materials Society of China Instrument and Control Society: 2014: 1 (in Chinese).
- [10] 解奕炯. 脱脂、除油、酸洗一步法热浸锌前处理工艺: 中国, 101423924[P]. 2009-05-06.
  XIE Y D. A hot-dip zinc pretreatment process of one step of degreasing, China, 101423924[P]. 2009-05-06 (in Chinese).
- [11] TAGAWA N, TASHIRO Y, MORI A. Effects of ultra-thin liquid lubricant films on contact slider dynamics in hard-disk drives[J]. Tribology International, 2007, 40(5): 770-779.
- [12] SUDAGAR J, VENKATESWARLU K, LIAN J. Dry sliding wear properties of a 7075-T6 aluminum alloy coated with Ni-P (h) in different pretreatment conditions[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2010, 19(6): 810-818.
- [13] 王勇, 万家瑰, 万德立, 等. 铝材表面化学镀镍技术[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(12): 46-49.

  WANG Y, WAN J G, WAN D L, et al. Electroless nickel on aluminum[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(12): 46-49 (in Chinese).
- [14] 陈明辉, 杨丽坤, 傅锴铭, 等. 铝表面化学镀镍工艺研究[C]. 2013 年海峡两岸 (上海) 电子电镀及表面处理学术交流会. 上海: 2013: 236-241. CHEN M H, YANG L K, FU K M, et al. The study of electroless nickel on aluminum[C]. 2013, The academic communication of the Taiwan Strait (Shanghai) electronic electroplating and surface treatment. Shanghai: 2013: 236-241 (in Chinese).
- [15] 舒刚. 铝合金化学镀镍前处理新工艺研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
  SHU G. Research on new electroless nickel plating pretreatment of aluminum alloy[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016 (in Chinese).
- [16] 景启明, 何建贤, 赵启忠, 等. 5086 铝合金冷轧板的退火工艺研究[J]. 热加工工艺, 2018(4): 242-244.

  JING Q M, HE J X, ZHAO Q Z, et al. Study on annealing process of 5086 aluminum alloy cold rolled sheet[J]. Hot Working Technology, 2018(4): 242-244 (in Chinese).
- [17] 熊金平, 赵艺阁, 周勇, 等. 铝合金表面氧化膜去除方法研

究进展[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(11): 15-19.

XIONG J P, ZHAO Y G, ZHOU Y, et al. Research progress of removal for oxide films on aluminum alloy[J]. Plating and Finishing, 2013, 35(11): 15-19 (in Chinese).

- [18] 范建凤, 马晓玲. 铝基化学镀镍前处理工艺在我国的研究 进展[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 47-49. FAN J F, MA X L. Process of research on electroless nickel plating program and technology for aluminum[J]. Surface Technology, 2007, 36(2): 47-49 (in Chinese).
- [19] 陈晋日 (TRAN TAN NHAT). 铝、镁合金化学镀镍机理与工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
  CHEN J R. Research on mechanism and process of electroless nickel plating on Al and Mg alloys[D]. Changsha: Hunan University, 2012 (in Chinese).
- [20] ZELLEY W G. Formation of immersion zinc coatings on aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953, 100(7): 328-333.
- [21] 孙硕,宋贡生,马正华. 铝基化学镀镍浸镍前处理的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 21-28.

- SUN S, SONG G S, MA Z H. Development of nickel immersion pretreatment of electroless nickel plating on al alloy surface[J]. Surfuface Technology, 2015, 44(11): 21-28 (in Chinese).
- [22] YAZDI S S, ASHRAFIZADEH F, HAKIMIZAD A. Improving the grain structure and adhesion of Ni-P coating to 3004 aluminum substrate by nanostructured anodic film interlayer[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 232: 561-566.
- [23] 李房. 多孔超抗润湿性材料的研究及制备[D]. 杭州: 浙江 大学, 2016. LI F. Study and fabrication of surper-repellent porous materi-

al[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016 (in Chinese).

[24] 韩云. 热处理工艺参数对锻造铝合金性能和内部组织的影响[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2013.

HAN Y. The effect of initial texture and precipitation on rolling and recrystallization texture[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2013 (in Chinese).

(责任编辑:常青)

#### • 本刊讯 •

## 第六届智能制造国际会议(2018)在北京成功召开

由中国工程院、工信部、中国科协共同主办的第六届智能制造国际会议(2018)于 5 月 9 日下午在北京展览馆隆重开幕。会议由中国科协智能制造学会联合体、中国机械工程学会、青岛海尔工业智能研究院、德国机械设备制造业联合会、同济大学工业 4.0-智能工厂实验室、汉诺威米兰展览(上海)有限公司承办。

全国人大常委会原副委员长、两院院士、中国机械工程学会荣誉理事长路甬祥,工业和信息化部部长苗圩,原中国工程院院长、中国机械工程学会荣誉理事长周济,中国科协党组书记、常务副主席、书记处第一书记怀进鹏院士,中国工程院原常务副院长朱高峰院士,中国船舶工业集团有限公司董事长雷凡培先生,德国驻华使馆公使吕帆博士 (Dr. Frank Rückert)、公使衔参赞卢默岑先生(Moritz Lumma)、经济处参赞 Wolfgang Trautwein 先生,中国机械工程学会常务副理事长张彦敏、副理事长兼秘书长陆大明等来自中外的 500 余名专家学者、政府官员和企业家出席了会议。

智能制造国际会议是中国机械工程学会发起策划并承办的系列国际会议,2013年首次举办,今年是第六届。从2013年"新工业革命与增材制造",到2014年"创新驱动智造未来",到2015年"工业4.0和中国制造2025",到2016年"携手推进智能制造",到2017年"智能制造—数字化工厂",再到2018年"新一代智能制造",会议紧密跟踪智能制造前沿科技,引领行业发展趋势,交流企业智能制造案例,在拓展与会者的感知、理解、执行和学习能力的同时,促进了智能制造领域的科技创新。

(本刊编辑部 供稿)