氯离子浓度对 Ni-P 合金涂层失效过程影响的 SECM 实验和 COMSOL 模拟研究

周亚茹，朱泽洁，聂林林，张鉴清，曹发和

（浙江大学 化学系，杭州 310027）

摘　要：目的 发展具有空间分辨的腐蚀电化学研究方法。**方法** 用电沉积方法在铜基体上制备 Ni 和 Ni-P 涂层，应用扫描电镜和 XRD 检测涂层表面形貌和晶体结构，采用扫描电化学显微镜（SECM）研究 Ni 和 Ni-P 涂层在不同浓度 NaCl 溶液中的失效行为，并结合 COMSOL 多物理场软件建立二维和三维模型，模拟量化活性点大小和反馈机制。**结果** 低浓度 Cl^-对于纯 Ni 涂层具有活化作用，增加 Cl^-浓度会促进腐蚀发生。Ni-P 合金涂层在低浓度 NaCl 溶液中，短时间内保持良好的稳定性，浸泡 6 h 后，低 P 合金涂层出现典型的活性点和腐蚀产物，而高 P 合金涂层在浸泡 24 h 后出现腐蚀产物和活性区域。0.1 mol/L 的 NaCl 溶液促进低 P 合金涂层局部腐蚀的发生，而涂层在 0.3 mol/L NaCl 溶液中则以发生均匀腐蚀为主。逼近曲线及其模拟结果表明，腐蚀产物对于 FcMeOH 的电化学过程完全失活，而新鲜 Cu 表面对 FcMeOH 氧化还原过程受扩散控制。三维模拟结果显示，低 P 合金涂层失效过程中活性点大小接近 10 μm。**结论** Ni 和 Ni-P 合金涂层的失效过程中活性点的形成、腐蚀产物的生成和累积过程与 SECM 面扫描图谱中正负反馈效应相关，Cl^-促进腐蚀发生，其浓度影响腐蚀类型。COMSOL 多物理场模拟明确反馈效应与探针和基底的距离有关，Ni-P 涂层失效活性点大小在微米级。

关键词：Ni-P 合金涂层；SECM；COMSOL 模拟；活性点；分辨率

中图分类号：TG174.3　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2016)07-0008-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.002

The Effect of Chloride Ion on Corrosion Behavior of Ni-P Alloy Coating Using SECM Experiment and COMSOL Simulation

ZHOU Ya-ru, ZHU Ze-jie, NIE Lin-lin, ZHANG Jian-qing, CAO Fa-he

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop corrosion electrochemistry method with spatial resolution. **Method**s Pure Ni and Ni-P alloy coatings on copper substrates were fabricated by electrodeposition. Scanning Electron Microscopy (SEM) and XRD were

收稿日期：2016-02-10；修订日期：2016-04-30

Received：2016-02-10；**Revised**：2016-04-30

基金项目：国家自然科学基金项目（51171172，51131005）；浙江省自然科学基金杰出青年项目（LR16E010001）；中央高校基本研究经费（2015QNA3011）

Fund：Supported by National Natural Science Foundation of China (51171172 and 51131005); Zhejiang Province Natural Science Foundation of China (LR16E010001) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (2015QNA3011)

作者简介：周亚茹（1992—），女，硕士研究生，研究方向为镁合金腐蚀与防护。

Biography：ZHOU Ya-ru (1992—), Female, Graduate, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloy.

通讯作者：曹发和（1979—），男，博士，副教授，博士生导师，研究方向为材料电化学、腐蚀与防护。

Corresponding author：CAO Fa-he (1979—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: corrosion and protection, materials electrochemistry.

applied to check surface morphology and crystal structure of the alloy coatings. Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) research was applied to monitor the failure behavior of typical Ni and Ni-P coating in different concentration of NaCl solution. Combined with COMSOL Multiphysics simulation, 2D and 3D models were built to quantify activity point size and feedback mechanism. **Results** The low concentration of chloride ion had the activation effect for pure Ni coating, while higher chloride ion concentration promoted corrosion occurrence. Ni-P alloy coating maintained good stability in a short immersion time in low concentration of chloride in the solution. After 6 hours soaking, there were typical active points and corrosion products for low P alloy coating, while after 24 hours soaking for high P alloy coating. The corrosion type for low P alloy coating in 0.1 mol/L NaCl solution was localized corrosion and uniform corrosion in 0.3 mol/L NaCl solution. The simulation results of approaching curve showed that the electrochemical process of corrosion products for FcMeOH was completely inert and fresh Cu surface was electrochemical activity. 3D simulation results showed that active points of Ni-P coating failure process were close to 10 micron. **Conclusion** The failure process including the formation of active points, the generation and accumulation of corrosion production of Ni and Ni-P coating in NaCl solution is dependent on the positive and/or negative feedback effect of SECM mapping. Chloride ion promotes occurrence of corrosion process, and its concentration has a strong effect on the corrosion type for Ni-P coating. COMSOL multiphysics simulation results indicate that the feedback effect is strongly dependent on the distance between the tip and the substrate, and the size of active point for Ni-P coating is micron level.

KEY WORDS: Ni-P coating; SECM; COMSOL simulation; active site; resolution

Ni-P 合金在耐蚀性、耐磨性、电催化活性等方面具有独特的性能，它可用在多种金属材料表面，并且对于各种复杂且易受腐蚀的零件均可以提供组分均匀的涂层，因此 Ni-P 涂层在工业生产中有广泛的应用[1—3]。Ni-P 涂层中 P 含量的变化导致它呈现特殊的非晶、微晶或纳米晶体结构，可以有效地阻止 NaCl 溶液中 Cl^-的进攻[4]。Allen Bai 等人[5]通过控制电沉积条件获得不同 P 含量的 Ni-P 涂层，P 原子数分数为 4%~12%的镀层是晶态结构，随着 P 含量的增加，Ni-P 合金涂层逐渐转变为非晶结构。Yuan 等人[6]研究也发现 Ni-P 合金的晶态结构与 P 元素含量有关，纳米晶体 Ni-P 镀层比晶态 Ni-P 合金镀层的耐蚀性能好，比非晶态 Ni-P 镀层的耐磨损性能好。在 Ni-P 涂层阳极溶解过程中，合金中的 P 通常会形成阻挡层，而在形成晶体结构的低 P 合金中不易形成阻挡层[7]。Ni-P 涂层在不同的介质中具有较强的耐蚀性，增加 P 含量可以进一步提高 Ni-P 涂层的耐蚀性。酸性介质促进 Ni-P 涂层阳极溶解，而在 15%的硫酸溶液中，Ni-P 合金涂层表面比纯 Ni 涂层更容易形成钝化膜[8]。碱性介质中，P 含量对降低腐蚀速率和提高腐蚀电位有显著影响，进一步说明 Ni-P 合金镀层独特的耐蚀性能[5]。

Ni-P 合金涂层的失效过程研究很多，特别是电化学阻抗谱、极化曲线等常规电化学方法的应用[9—11]。电化学阻抗谱和极化曲线方法可以获得涂层的即时腐蚀速率，探讨腐蚀机制，但是这些方法获得的腐蚀数据是基于整个测试电极表面的平均信息，而腐蚀，特别是局部腐蚀，更多地是微区上的电化学反应和后续的化学反应[12]。扫描电化学显微镜（Scanning Electrochemistry Microscopy，SECM）是一种基于超微电极且具有空间分辨的电化学技术，在腐蚀研究领域有一定的应用[12]，也因其可获得微区的化学和电化学信息而日益受到关注[13]。COMSOL 是一款多物理场的模拟软件，通过构建空间几何结构，输入边界条件，从而获得相应电荷转移和均相化学反应动力学参数等[14—15]。本文应用电沉积方法获得不同 P 含量的 Ni-P 合金涂层，应用 SECM 研究其失效过程，考察 Cl^-浓度对腐蚀行为的影响，并结合 COMSOL 模拟，揭示正负反馈可能的机制及活性点的大小。

1 试验

1.1 样品的准备

电沉积基底选用铜元素质量分数大于 99.5%的紫铜，将紫铜加工成 ϕ8 mm×6 mm 的圆柱状，并用聚四氟乙烯包封，保留 0.5 cm^2 的有效暴露面积。实验前将铜表面依次用 400#、600#、800#的水相砂纸打磨，然后用 2.5 μm 的 Al_2O_3 抛光膏抛光至镜面，二次蒸馏水冲洗，丙酮超声除油，冷风吹干后，放入干燥器中备用。

采用恒电位仪（ZF-9）进行恒电流沉积，实验中所使用的电解槽为改进的 H 型玻璃电解池[10]。电沉积实验采用二电极体系，工作电极为铜电极，对电极为大面积铂片，两个电极垂直放置且距离固定为 4 cm。电沉积过程中采用恒温加热磁力搅拌器（DF-101S）对电镀液进行搅拌并控温。

Ni 和 Ni-P 合金涂层的电沉积参数和镀液组成见表 1。本实验所有药品均为分析纯，SECM 相关实验中使用的溶液用超纯水配制，其他溶液均使用二次去离子水配制。电沉积 Ni 制备的涂层称之为 Pure-Ni 涂层，Ni-P 电沉积中 H_3PO_4 质量浓度为 2 g/L 和 40 g/L 制备的涂层分别称之为 Ni-LP 和 Ni-HP 涂层。

表 1　Ni 和 Ni-P 合金涂层的电沉积参数

Tab.1 Parameters for electrodeposition of Ni and Ni-P alloy coatings

沉积过程	镀液组成	用量	沉积条件
电沉积 Ni	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	240 g/L	30 min，45 ℃
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45 g/L	搅拌速度 1000 r/min
	H_3BO_3	40 g/L	pH = 5.5
	NH_4F	20 g/L	J_k = 3.0 A/dm^2
电沉积 Ni-P	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	240 g/L	20 min，65 ℃
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45 g/L	搅拌速度 1000 r/min
	H_3PO_3	40 或 2 g/L	J_k = 3.0 A/dm^2 or 8.0 A/dm^2
	H_3PO_4	30 mL/L	pH = 1.5

1.2　测试方法

SECM 测试采用 CHI920C 扫描电化学显微镜系统，结合双恒电位仪，软件版本为 CHI Version 15.08。SECM 测试时采用三电极系统，Pt 探针为工作电极，2 cm 长 Pt 丝为对电极，Ag/AgCl（KCl 浓度为 3 mol/L，相对于标准氢电位为 0.194 V）为参比电极。以下如无特别说明，所指电位皆相对于此参比电极电位。

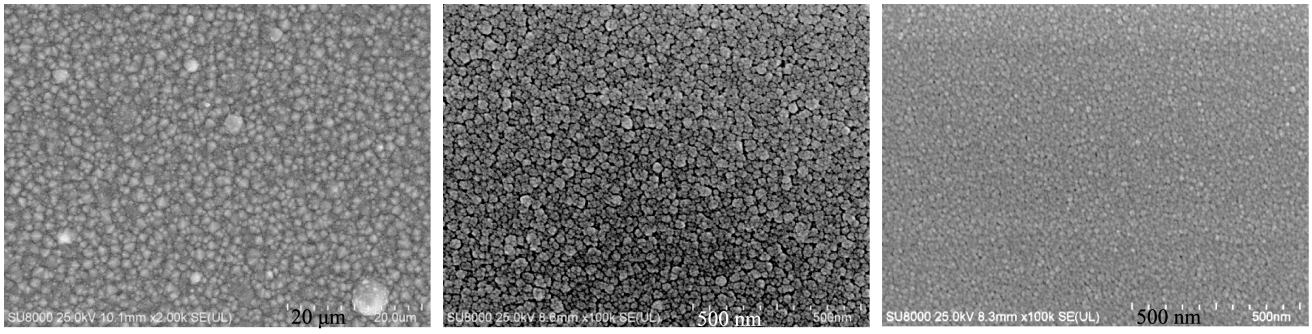
SECM 实验采用直径为 10 μm、RG（玻璃与 Pt 丝半径比）为 3 的 Pt 超微电极为探针。使用前用 0.3 μm Al_2O_3 抛光膏将探针表面抛光至镜面，并用去离子水清洗，超声去除表面吸附物。涂层样品置于 SECM 电解池底端，利用 SECM 反馈模式研究涂层失效过程的电流变化。浸泡溶液为不同浓度的 NaCl 和 0.001 mol/L C11H12FeO（Ferrocenemethanol，FcMeOH）的混合溶液。由模拟逼近曲线获得探针与基底之间距离和电流的关系，探针在涂层逼近过程中为正反馈。当探针电流为极限扩散电流的 2 倍时，探针与基底间距离为 3 μm，停止探针移动[13]。逼近至 3 μm 后，选取浸泡时间为 1、3、6、12、24 h 进行面扫描实验，扫描范围 80 μm×80 μm，扫描速度 10 μm/s。面扫描时探针电位为 0.45 V，在此电位下，FcMeOH 的氧化受扩散控制，探针经过基底时，基底会将 $FcMeOH^+$ 还原成 FcMeOH，对探针电流形成正反馈，探针的电流反映了涂层的失效、转变和再修复等一系列复杂变化过程[13]。

采用 SU8010（HITACHI，Japan）扫描电镜观察涂层表面形貌，并采用配套的能谱仪结合 IXIF 系统分析涂层的微观组成。采用 Ultima IV（KURARAY，Japan）全自动多晶 X 射线衍射仪确定合金涂层的结构，测试条件为：以 Cu 为靶，加速电压 40 kV，电流 30 mA，扫描速度 10 (°)/min，步进 0.04° 。

2　结果与讨论

2.1　镀层的表面形貌和组成

图 1 为 Pure-Ni、Ni-LP 和 Ni-HP 镀层的表面形貌 SEM 图，对应的面扫描能谱结果见表 2。图 1 所示的结果表明，三种镀层表面在微米和次微米尺度上致密平整。随镀层中 P 元素的加入和增多，镀层中的颗粒逐渐变小，从 1 μm 左右减小至 50 nm，并最终至 20 nm，相应地，镀层中的 P 含量（原子数分数，后同）从 0%增至 10.7%，最高达到 25.7%。P 元素有助于细化晶粒，获得纳米结构。即使图 1a 中出现了极个别较大的花椰菜形瘤核（如 6 μm 左右），但是三种涂层表面均十分规则，光滑平整，对于本文重点研究的 SECM 实验，所引起的电流变化可认为均是腐蚀过程引起的。



a Pure-Ni　　b Ni-LP　　c Ni-HP

图 1　典型的 Pure-Ni、Ni-LP 和 Ni-HP 涂层的表面形貌

Fig. 1 Typical SEM images of Pure-Ni (a), Ni-LP (b) and Ni-HP (c) coatings

表 2　典型 Pure-Ni、Ni-LP 和 Ni-HP 涂层的元素组成

Tab.2 Element contents from Energy Dispersive Spectrometer of typical Pure-Ni, Ni-LP and Ni-HP coatings

涂层	原子数分数/%	
	Ni	P
Pure-Ni	100	
Ni-LP	89.3	10.7
Ni-HP	74.3	25.7

图 2 是 Cu 基底、Pure-Ni、Ni-LP 和 Ni-HP 合金的 XRD 谱图。Cu 基底和 Pure-Ni 涂层的谱图清楚地显示 Cu 基底的两个尖峰，而 Ni 沉积层也存在两个典型特征峰。低 P 含量的 Ni-LP 合金涂层中 Cu 基底峰被掩盖，Ni 峰相对变强。当 P 含量增加至 25.7%时，Ni-HP 涂层的 XRD 谱上除 Cu 的衍射峰外，在原 Ni 衍射峰处出现馒头峰。在涂层的 XRD 衍射谱图中出现 Cu 的衍射峰，其主要原因可能是电沉积获得的涂层较薄，X 射线会击穿合金/金属涂层。Ni-LP 合金的 Cu 衍射峰不够明显，且 Ni 峰宽化，表明 10.7%左右的 P 掺入形成的 Ni-P 合金涂层存在非晶态结构，同时存在 Ni 衍射峰。Ni-HP 涂层有馒头状的 Ni 衍射峰，表明 P 含量为 25.7%的 Ni-HP 涂层是非晶态结构，同时涂层较薄。综上所述，随着涂层中 P 含量的增加，峰宽增加，导致晶粒尺寸逐渐减小并向非晶转化[10,16]。

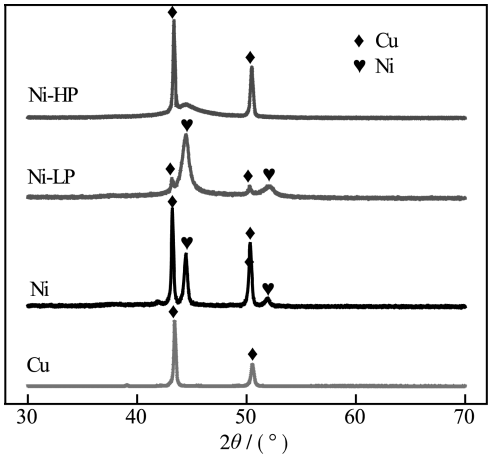


图 2　典型电沉积 Pure-Ni、Ni-LP、Ni-HP 涂层以及基底 Cu 的 XRD 谱图

Fig.2 Typical XRD patterns of electrodeposited pure Ni, Ni-LP, Ni-HP coatings and substrate Cu

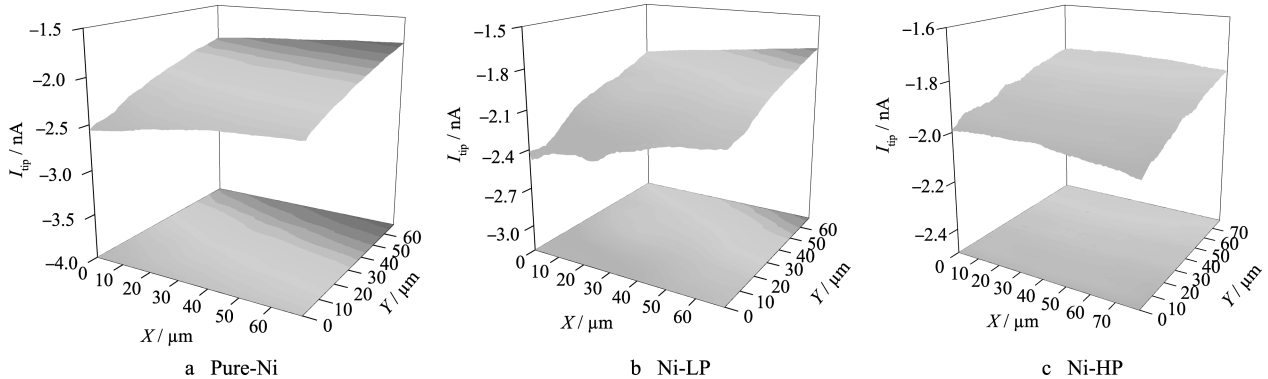
2.2　镀层失效过程的 SECM 表征

2.2.1　浸泡初期

Pure-Ni、Ni-LP 和 Ni-HP 三种合金涂层在 0.01、0.1、0.3 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 3 h 以内均属于涂层浸泡初期，此时涂层表面没有发生明显的腐蚀行为。图 3 是三种涂层在 0.1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 1 h 的 SECM 面扫描图谱，其余两种溶液中的图谱因与图 3 类似，故略去。三种涂层在浸泡初期，探针的电流在扫描范围内没有明显波动，SECM 面扫描图谱整体上比较均匀光滑。面扫描结果清楚显示浸泡 1 h 以内，三种涂层在微区上没有明显的活性点或者钝化点，表明浸泡初期三种涂层都是稳定的，也表明氯离子浓度在 0.01~0.3 mol/L 范围内，短期浸泡不会对涂层发生明显的腐蚀进攻。

2.2.2　浸泡中期

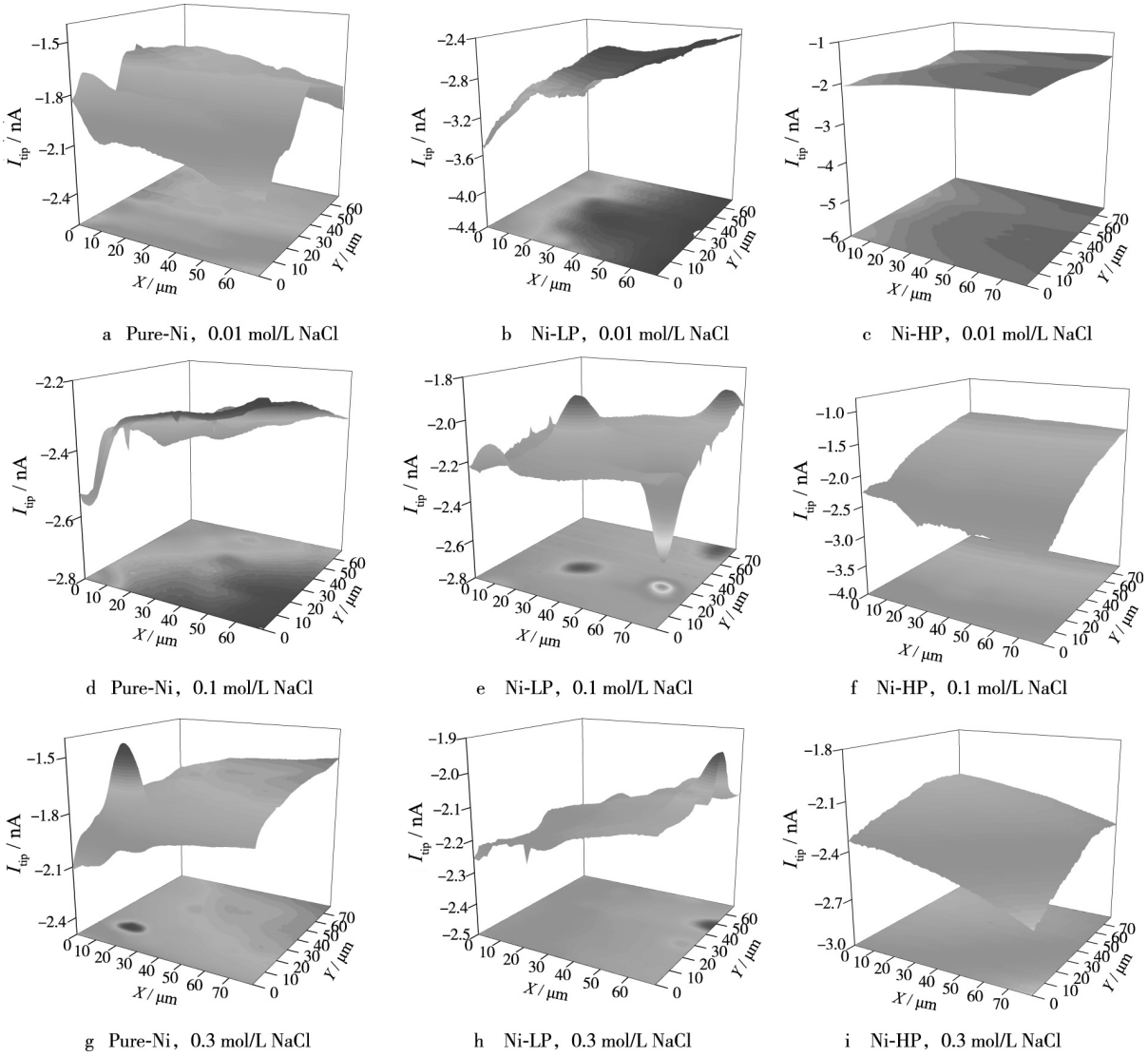
图 4 是 Pure-Ni、Ni-LP 和 Ni-HP 三种涂层在 0.01、0.1、0.3 mol/L NaCl 溶液中浸泡 6 h 的 SECM 面扫描图谱。对于 Pure-Ni 镀层，在 0.01 mol/L NaCl 溶液中已出现大面积的正反馈区域（因为 CHI 仪器设置为氧化电流为负，所以所有 SECM 图谱中向下的电流为正反馈，反之为负反馈），低浓度的 Cl^-已经促进 Ni 镀层的活性溶解；在 0.1 mol/L NaCl 溶液中则出现较大正反馈点（基于扫描位置的原因，该正反馈区域未能扫描完整）；进一步增加 Cl^-浓度



a Pure-Ni　　b Ni-LP　　c Ni-HP

图 3　典型 Pure-Ni、Ni-LP 和 Ni-HP 在 0.1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 1 h 的面扫描 SECM 图谱

Fig.3 Typical SECM mapping images of pure-Ni, Ni-LP and Ni-HP coatings in 0.1 mol/L NaCl solution for 1 hour immersion



a Pure-Ni，0.01 mol/L NaCl　　b Ni-LP，0.01 mol/L NaCl　　c Ni-HP，0.01 mol/L NaCl

d Pure-Ni，0.1 mol/L NaCl　　e Ni-LP，0.1 mol/L NaCl　　f Ni-HP，0.1 mol/L NaCl

g Pure-Ni，0.3 mol/L NaCl　　h Ni-LP，0.3 mol/L NaCl　　i Ni-HP，0.3 mol/L NaCl

图 4　三种涂层在不同浓度 NaCl 溶液中浸泡 6 h 的 SECM 面扫描图谱

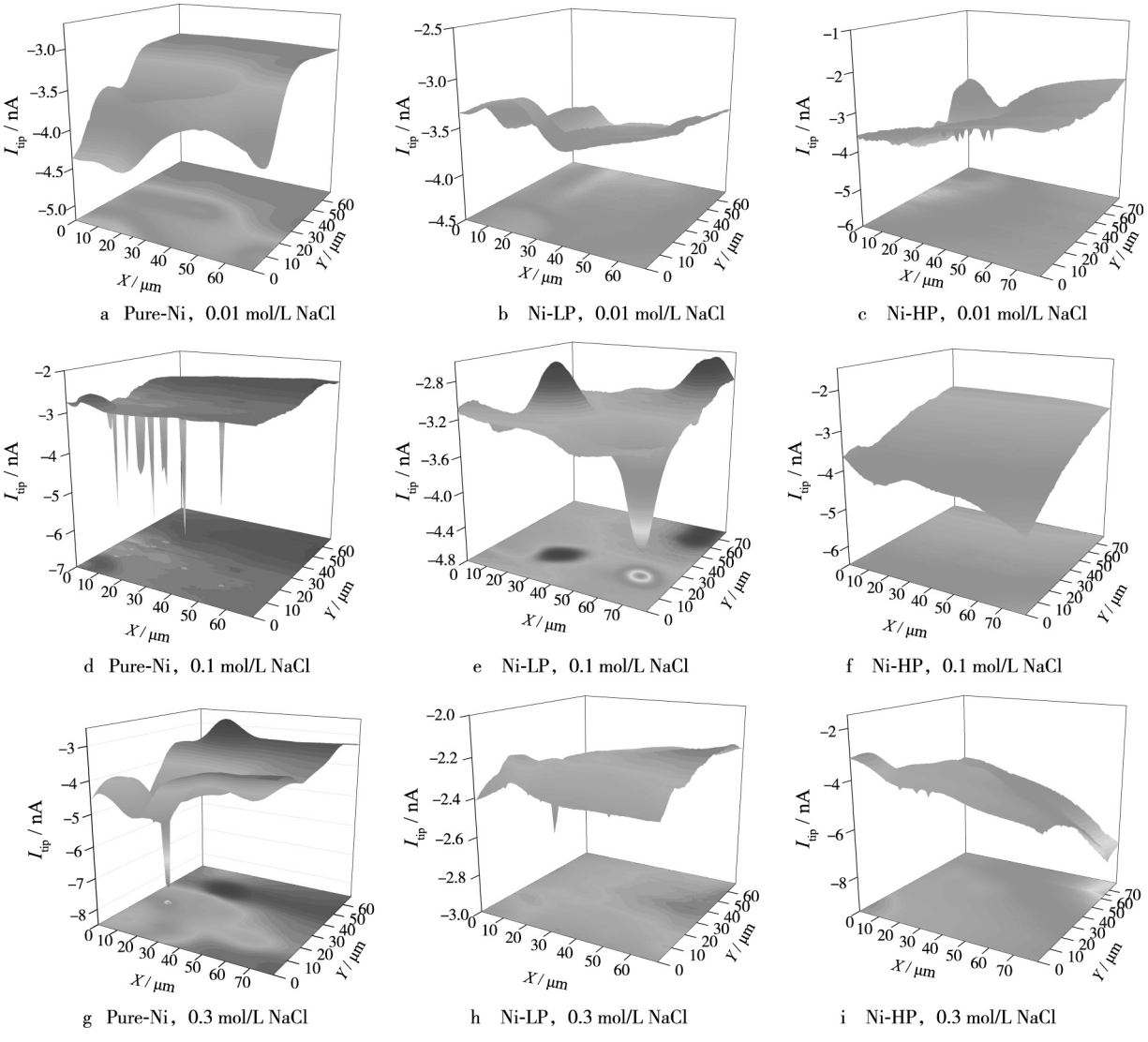
Fig.4 Typical SECM mapping images of pure-Ni, Ni-LP and Ni-HP coatings in 0.01, 0.1 and 0.3 M NaCl solution for 6 hour immersion

至 0.3 mol/L，面扫描图谱中可观察到明显的负反馈区域，表明在高浓度的 Cl^-进攻下，Ni 涂层浸泡 6 h 后表面已经形成腐蚀产物。Ni-LP 合金涂层在 0.01 mol/L NaCl 溶液中浸泡 6 h 的图谱中未观察到明显的电流峰，整体有倾斜，这与样品放置是否水平有关。Ni-LP 合金镀层在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的面扫描图谱存在一个典型的活性点和两个负反馈点，结合逼近曲线（图 6）分析，可知活性点的

形成与裸露的 Cu 基体有关，而负反馈则与腐蚀产物有关。因此可推断在 0.1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 6 h，P 含量为 10.7%的 Ni-LP 涂层发生局部腐蚀行为，在 80 μm×80 μm 范围内同时存在活性点和腐蚀产物。当 NaCl 浓度增至 0.3 mol/L 时，SECM 图谱在扫描范围内未观察到典型的活性点，仅观察到一较小的负反馈峰，说明高浓度的 Cl^-抑制了局部腐蚀的萌生和发展，更多地表现为均匀腐蚀。P 含量增加至 25.7%的 Ni-HP 涂层在三种浓度的 NaCl 溶液中，SECM 面扫描图谱表面均比较平整，未发现明显的电流峰，表明 Ni-HP 涂层浸泡 6 h 后仍然比较稳定，扫描区域内没有明显的腐蚀行为。

2.2.3　浸泡后期

三种涂层在 0.01、0.1、0.3 mol/L NaCl 溶液中浸泡 24 h 后的面扫描图谱如图 5 所示。Pure-Ni 涂层在 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中仍表现为大面积的活性区域，NaCl 浓度增加至 0.1、0.3 mol/L 时，谱图中存在数量不等的电流尖峰，且在 0.3 mol/L 时出现了大面积的活性区域和单个电流尖峰，表明 0.1 mol/L 的 Cl^-促进局部腐蚀。Ni-LP 样品的特征与浸泡 6 h 的类似，但是在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的正负反馈效应均较 6 h 更明显，表明活性点仍然保持活性，且腐蚀产物不断累积。Ni-HP 样品在 0.01 mol/L NaCl 溶液中出现了负反馈，在 0.1 mol/L NaCl 溶液中未观察到明显的电流峰，而在 0.3 mol/L NaCl 溶液中出现不完整的正反馈区域，表明浸泡至 24 h，Ni-HP 表面也发生了腐蚀反应，出现少量腐蚀产物。



a Pure-Ni，0.01 mol/L NaCl　b Ni-LP，0.01 mol/L NaCl　c Ni-HP，0.01 mol/L NaCl

d Pure-Ni，0.1 mol/L NaCl　e Ni-LP，0.1 mol/L NaCl　f Ni-HP，0.1 mol/L NaCl

g Pure-Ni，0.3 mol/L NaCl　h Ni-LP，0.3 mol/L NaCl　i Ni-HP，0.3 mol/L NaCl

图 5　三种涂层在不同浓度 NaCl 溶液中浸泡 24 h 的面扫描 SECM 图谱

Fig.5 Typical SECM mapping images of pure-Ni, Ni-LP and Ni-HP coatings in 0.01, 0.1 and 0.3M NaCl solution for 24 hour immersion

2.3　讨论

2.3.1　正负反馈原因探讨

图 6 为 10 μm 探针在纯 Cu 基底和大量腐蚀产物上的逼近曲线，以及理论纯正反馈和负反馈的逼近曲线，其中 d 是探针与基底距离，a 是探针半径，L 是归一化的距离，I_{tip} 是探针电流，$I_{tip,\infty}$ 是无穷远处探针的稳态电流。理论逼近曲线是 COMSOL 二维模拟的结果，具体拟合原理和过程可参考课题组前期工作[14]。大量腐蚀产物的样品为 Ni-LP 涂层在 0.1 mol/L NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的样品，表面肉眼可见白色腐蚀产物。纯 Cu 样品表面的逼近曲线与理论正反馈逼近曲线重合，表明纯 Cu 对 FcMeOH 阳离子能够充分还原，形成正反馈。腐蚀产物的逼近曲线与理论负反馈逼近曲线重合，表明腐蚀产物对 $FcMeOH^+$ 不具有还原活性。图中的竖线分别表示探针距离基底 20、15、10、5、2.5 μm 对应的正负反馈归一化电流特征。探针距离基底从 20 μm 移动到 5 μm 时，正反馈归一化电流从 1.06 倍增至 1.49 倍，而负反馈归一化电流从 0.94 倍降至 0.71 倍；进一步降至 2.5 μm 时，正反馈归一化电流快速增至 2.2 倍，而负反馈归一化电流迅速衰减至 0.51 倍。拟合结果表明探针与基底距离对探针响应电流有很大影响，特别是距离小于 5 μm 时，响应电流随距离变化更加敏感。这也说明图 4 中 Ni-LP 样品在 0.1 mol/L NaCl 溶液中出现的正负反馈和腐蚀产物及其与探针距离之间的关系，即快速增加的电流峰除与活性点的性质有关之外，也与极小的探针-基底距离有关。图 6 的逼近曲线拟合结果还表明正反馈相对于负反馈，其距离效应更明显，这也是图 4 和图 5 中 Ni-LP 样品浸泡在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的正反馈效应远比负反馈效应强的原因。图 4 和 5 中的部分扫描图谱有正反馈，也有负反馈，表明扫描范围内腐蚀产物累积和活性点形成同时进行，微观尺度上不均匀。

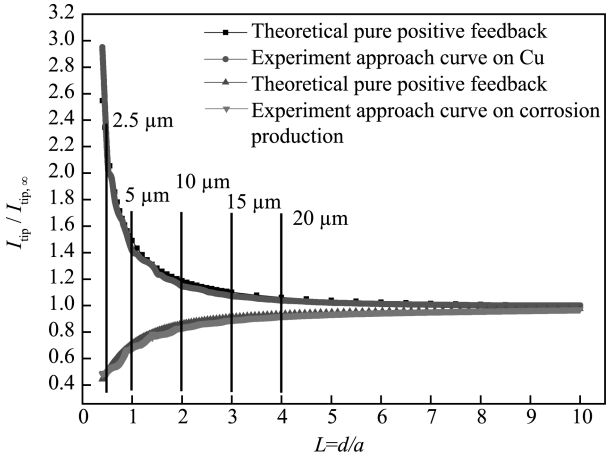
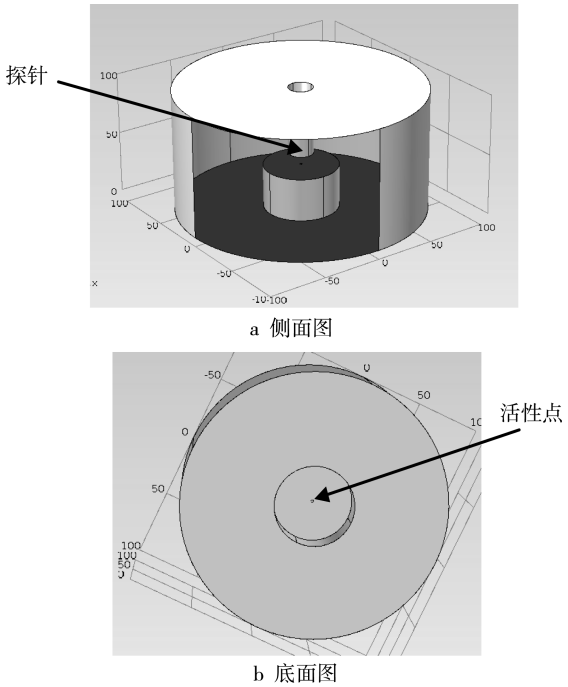


图 6　Cu 基底和腐蚀产物表面上的逼近曲线行为及理论模拟曲线

Fig.6 Approach curves on the substrate Cu and corrosion production, and corresponding simulation curve

2.3.2　活性点大小

因 SECM 面扫描实验非轴对称结构，因此常规的二维模拟不能满足实验要求，同时为了量化活性点大小，课题组进行了 COMSOL 三维模拟[17]。构建的 COMSOL 三维模型空间结构如图 7 所示。为了简化模拟过程，假设 FcMeOH 在探针上氧化动力学较快，施加的电位足够正，氧化电流受扩散控制。$FcMeOH^+$ 在活性点上还原受扩散控制，而在其他位置没有还原活性。模拟过程为改变探针与基底的距离，从 10 μm 至 1 μm 不等，10 μm 探针从 X 轴−20 μm 或−30 μm（取决于活性点大小）处沿 X 轴，经过活性点扫描至 20 μm 或 30 μm 处。模拟结果如图 8 所示。图 8a 表示活性点直径为 2 μm，10 μm 电极逼近至 4 μm 时，当扫描至活性点上方，发现存在正反馈，逼近至 1 μm 时，正反馈效应明显加强。由于活性点周围是惰性区，因此总体上呈现负反馈响应。当活性点直径增加至 5 μm 时，4 μm

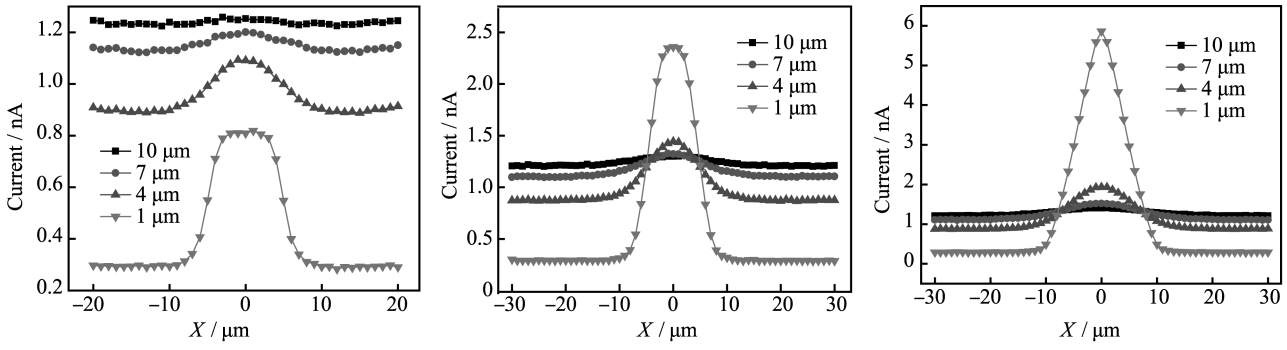


a 侧面图

b 底面图

图 7　三维 COMSOL 模型

Fig.7 COMSOL model for 3D simulation:a) side view, b) bottom view



a　活性点直径为2 μm　　b　活性点直径为5 μm　　c　活性点直径为10 μm

图 8　COMSOL 三维模拟结果

Fig. 8 Simulation results of 3D COMSOL: a) active site diameter is 2 microns, b) active site diameter is 5 microns, c) active site diameter is 10 microns

和 1 μm 处的正反馈效应明显增强，继续增加活性点直径至 10 μm 时，相应的正反馈明显增强，最大的正反馈电流可达 6 nA。结合图 4 和图 5 的面扫描数据，可知 Ni-LP 样品在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的活性点大小接近 10 μm，说明 SECM 实验对于微观缺陷的监测尺度是微米级。三维模拟结果还显示提高空间分辨率的方法有：降低探针直径，减小探针与基底之间的距离。

3　结论

低浓度 Cl^-对于纯 Ni 涂层具有活化作用，而增加 Cl^-浓度则促进腐蚀发生。Ni-LP 和 Ni-HP 合金涂层在低浓度 Cl^-溶液中，短时间内可保持良好的稳定性。浸泡至 6 h，Ni-LP 合金涂层出现典型的活性点和腐蚀产物，而 Ni-HP 在浸泡 24 h 后出现腐蚀产物和活性区域。0.1 mol/L 的 NaCl 溶液促使 Ni-LP 发生局部腐蚀，而在 0.3 mol/L NaCl 溶液中以发生均匀腐蚀为主。高 P 含量的 Ni-HP 涂层具有更加优良的耐蚀性能。

COMSOL 模拟是理解和量化 SECM 逼近曲线和面扫描结果的重要工具。逼近曲线的模拟结果表明腐蚀产物对于 FcMeOH 的电化学过程完全失活，而新鲜 Cu 表面对 FcMeOH 的氧化还原过程受扩散控制。三维模拟结果显示，Ni-LP 涂层失效过程中活性点的空间尺度在微米级，大小接近 10 μm。

致谢：

感谢北京化工大学雍兴跃教授关于 COMSOL Multiphysics 软件的支持。

参考文献

[1] PARK S J, JANG Y S. X-ray Diffraction and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Ni-P Deposited onto Carbon Fiber Surfaces: Impact Properties of a Carbon-fiber-reinforced Matrix[J].Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 263(1):170—176.

[2] MAHALINGAM T, RAJA M, THANIKAIKARASAN S, et al. Electrochemical Deposition and Characterization of Ni-P Alloy Thin Films[J]. Materials Characterization, 2007, 58(8/9):800—804.

[3] 谭利华, 叶福东, 魏喆良. 配位剂对黄铜中温化学镀 Ni-P 合金镀层的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 26—30. TAN Li-hua, YE Fu-dong, WEI Zhe-liang. Effect of Complexing Agent on Electroless Ni-P Plating onto Brass Surface at Medium Temperature[J].Surface Technology, 2013, 42(2): 26—30.

[4] HU C C, BAI A. Influences o the Phosphorus Content on Physicochemical Properties of Nickel-Phosphorus Deposits [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(1):215—225.

[5] BAI A, CHUANG P Y, HU C C. The Corrosion Behavior of Ni–P Deposits with High Phosphorous Contents in Brine Media[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82(1): 93—100.

[6] YUAN X T, SUN D B, YU H Y, et al. Preparation of Amorphous-Nanocrystalline Composite Structured Ni-P Electrodeposits[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(2): 294—300.

[7] PETUKHOV I V, SHCHERBAN M G, SKRYABINA N E, et al. Corrosion and Electrochemical Behavior of Ni-P Coatings in 0.5 mol/L H_2SO_4[J]. Protection of Metals, 2002, 38(4): 419—425.

[8] WANG L L, CHEN H J, HAO L, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Coating in NaCl and H_2SO_4 Solutions[J]. Materials and Corrosion, 2011, 62(11): 1003—1007.

[9] ZHANG M, MU S, GUAN Q, et al. A High Anticorrosive Chromium-free Conversion Coating Prepared with an Alkaline Conversion Bath on Electroless Ni-P Coating[J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 108—115.

[10] ZHANG S, CAO F H, CHANG L R, et al. Electrodeposition of High Corrosion Resistance Cu/Ni-P Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(21): 9213—9220.

[11] 张小彬, 昌霞, 叶宏, 等. 铸铁电刷镀 Ni-P 和 Ni 镀层性能研究[J].表面技术, 2015, 44(4): 27—31.
ZHAGN Xiao-bin, CHANG Xia, YE Hong, et al. Properties of Ni-P and Ni-based Coating on Cast Iron Prepared by Electro-brush Plating[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 27—31.

[12] 曹发和, 夏妍, 刘文娟, 等. SECM 基本原理及其在金属腐蚀中的应用[J]. 电化学, 2013, 19(5): 393—401.
CAO Fa-he, XIA Yan, LIU Wen-juan, et al. Basic Principles and Applications of SECM in Metal Corrosion[J]. Electrochemistry, 2013, 19(5): 393—401.

[13] LIU W J, CAO F H, XIA Y, et al. Localized Corrosion of Magnesium Alloys in NaCl Solutions Explored by Scanning Electrochemical Microscopy in Feedback Mode[J]. Electrochimica Acta, 2014, 132: 377—388.

[14] DICKINSON E J F, EKSTRÖM H, FONTES E. COMSOL Multiphysics®: Finite Element Software for Electrochemical Analysis. A Mini-Review[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 40(10): 71—74.

[15] CAO F H, KIM J, BARD A J. Detection of the Short-lived Cation Radical Intermediate in the Electrochemical Oxidation of N,N-Dimethylaniline by Scanning Electrochemical Microscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(52): 18163—18169.

[16] LU G, ZANGARI G. Corrosion Resistance of Ternary Ni-P Based Alloys in Sulfuric Acid Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2002,47(18): 2969—2979.

[17] FILICE F P, LI M, HENDERSON J D, et al. Three- dimensional Electrochemical Functionality of an Interdigitated Array Electrode by Scanning Electrochemical Microscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119 (37): 21473—21482.