钛合金表面稀土改性化学镀厚镀层及其性能

孙杰，张兴伟，明庭云，谭勇

（沈阳理工大学 环境与化学工程学院，沈阳 110159）

摘 要：目的 在钛合金表面化学镀镍磷厚镀层，并研究稀土的引入对镀层性能的影响。**方法** 使用 SEM 及 EDS 对化学镀层的厚度及成分进行测试；使用 XPS 对镀层中的稀土元素价态进行分析；使用 XRD 对不同热处理方式的镀层进行组成分析；使用显微硬度仪测试经热处理的镀层的硬度；通过电化学测试对钛合金及经热处理的镀层进行耐蚀性分析。**结果** 经稀土改性的厚镀层由 70 μm 厚的 Ni-P 层和 30 μm 厚的 Ni-P-Ce 层组成。镀层由 Ni、P 及 Ce 三种元素组成，其各自的质量分数分别为 89.94%、10.03%和 0.03%，且铈由+4、+3 和 0 三种价态构成。随着热处理温度的升高，镀层逐渐由非晶态转变为晶态，该转变发生于 200~300 ℃，且成分也发生了变化；镀层的硬度增加，经 400 ℃热处理的镀层硬度大约为 1000HV。镀层的存在可以有效提升钛合金基材的耐蚀性，但是随着热处理温度的增加，耐蚀性大幅降低，最佳热处理温度为 200 ℃（其腐蚀电流密度和极化电阻分别为 0.2445 μA/cm^2、155.464 kΩ）。**结论** 经稀土改性的镀层为 100 μm 厚的厚镀层。稀土元素铈与镍、磷在钛合金上发生了共沉积。热处理温度对镀层的结晶方式和成分都有影响，对镀层硬度具有明显的影响，对镀层的耐蚀性能影响较大。

关键词：钛合金；化学镀；镍磷；稀土；热处理；共沉积

中图分类号：TQ153 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)04-0196-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.029

Preparation and Properties of Rare Earth Modified Electroless Plating Coating on Titanium Alloy Surface

SUN Jie, ZHANG Xing-wei, MING Ting-yun, TAN Yong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare electroless Ni-P coating on titanium alloy surface and study effect of rare earth on properties. SEM and EDS were used to test thickness and composition of chemical plating; XPS was adopted to analyze valence state of rare earth element in plating coating; XRD was taken to analyze composition of plating coating through different heat treatments; microhardness tester was used to test hardness of plating coating through heat treatment; and electrochemical test was conducted to characterize corrosion resistance of titanium alloy and plating coating through heat treatment. Rare earth-modified thick coating was composed of a 70 μm NiP layer and a 30 μm Ni-P-Ce layer. The coating was formed by three elements including Ni, P and Ce with respective mass fraction of 89.94%, 10.03% and 0.03%. The element Ce was composed of three valence states of +4, +3 and 0. With the increase of heat treatment temperature, the coating gradually changed from amorphous to crystalline. The transformation occurred at 200~300 ℃ and the composition also changed. The hardness of coating increased and reached 1000HV after heat treatment at 400 ℃. The coating could effectively improve the corrosion re-

收稿日期：2017-11-15；修订日期：2017-12-15

Received：2017-11-15；**Revised**：2017-12-15

作者简介：孙杰（1971—），男，博士，教授，主要研究方向为腐蚀与防护。

Biography：SUN Jie (1971—), Male, Doctor, Prof., Research focus: material corrosion and protection.

sistance of titanium alloy substrate, but the corrosion resistance dropped dramatically as the heat treatment temperature increased. The optimum heat treatment temperature was 200 ℃ (the corrosion current density and polarization resistance were 0.2445 μA/cm^2 and 155.464 kΩ respectively). The coating modified by rare earth was 100 μm thick plating coating. Rare earth cerium, nickel andphosphorus are co-deposited on the titanium alloy due to reaction. The heat treatment temperature has obvious influence on crystallization mode, composition and hardness, especially corrosion resistance.

KEY WORDS: titanium alloy; elctroless plating; NiP; rare earth; heat treatment; co-deposition

钛合金具有质轻、强度高、温变性低、稳定性高、无磁性、线膨胀系数小等诸多优势[1-3]，日益成为引人瞩目的材料[4]。钛合金的研究起源于航空工业，航空工业的发展推动了钛合金的发展，航用钛合金也形成了其独特的体系[5-7]。此外，钛合金在民用工业方面也有广泛的应用，例如在石油化工、汽车制造、轻纺冶金、交通电力、生产用具等领域，都应用了金属钛及其合金[8]。但当需要钛合金表现力学性能时，它又有自身的瑕疵，如易磨损，这使其在某些领域的应用受到了限制[9]。

为了解决这个问题，人们常采用改性或对其表面进行特殊处理[10]。近年来，化学镀成为频繁使用的表面改性技术[11]。化学镀 Ni-P 合金层因具有优异的硬度、耐磨性和耐蚀性而备受瞩目。本文通过化学镀的方法，在钛合金表面镀覆稀土掺杂的 Ni-P 合金厚镀层，对厚镀层的性能进行了研究，拟为钛合金材料的表面强化及磨损后的修复提供可能的解决方案。

1　实验

1.1　化学镀

实验采用 Ti-6Al-4V 钛合金，尺寸为 4 cm×4 cm×0.4 cm。首先使用砂纸将钛合金打磨至光亮，之后进行两道除油处理。使用 10%HCl 溶液对钛合金活化 30 s，然后进行预浸镍。预浸镍配方及工艺条件为：$NiSO_4·6H_2O$ 200~300 g/L，HCl（ρ=1.19 g/cm^3）180~ 220 g/L，温度为室温，电流密度 2~5 A/dm^2，时间 1~2 min。

预浸镍后，将试样浸入镀液中进行化学镀处理。镀液组成及工艺条件为：$NiSO_4·6H_2O$ 17~20 g/L，$NaH_2PO_2·H_2O$ 15~20 g/L，添加剂 8~12 g/L，H_3BO_3 1~2 g/L，pH 值 4.5~5.8，温度 85~92 ℃。在镀覆 3 h 后，加入 10 mg/L 硫酸铈溶液，继续施镀 1.5 h。

1.2　测试方法

电化学极化曲线测试采用 CHI660E 电化学工作站，应用三电极体系：CE 为 Pt 电极，RE 为 SCE 电极（本文中的电位都是相对于该参比电极），WE 为测试面积为 1 cm^2 的试样。在室温下以 0.005 mV/s 的扫描速率进行测试。

采用扫描电子显微镜对化学镀层的截面形貌进行研究分析，并使用配套的能谱仪进行元素分析。采用 ESCALAB250 多功能表面分析系统进行元素价态测试分析。使用日本理学 D/max-RB 12 kW 转靶 X 射线衍射仪对镀层成分进行测试分析。

采用显微硬度仪分别测试不同条件热处理后的试样的硬度，每个试片取 4 个不同的位置测试，取平均值。载荷范围是 1~10 g，加载时间 5 s。

2　结果与讨论

2.1　截面组成

图 1 为引入稀土处理所得镀层的截面形貌及组分。可以发现，基材外的处理层厚度约为 100 μm，第一步处理层大约 70 μm，引入稀土后的第二工序处

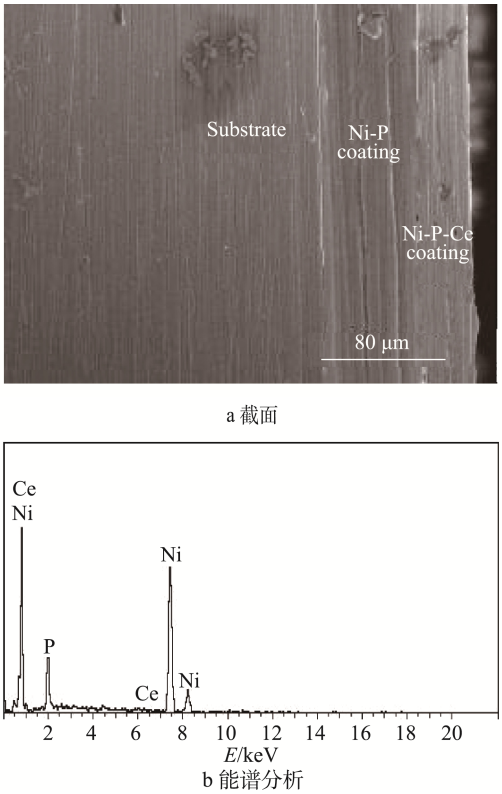


图 1　稀土改性厚镀层截面及能谱分析

Fig.1 Cross section and energy spectrum analysis of rare earth modified plating coating: (a) Cross section; (b) Energy spectrum analysis

理层在 30 μm 左右。元素分析表明，镀层中存在引入的稀土 Ce 元素，说明铈可能和镍磷元素发生了共沉积。并且，Ni、P、Ce 三种元素的质量分数分别为 89.94%、10.03%和 0.03%。

2.2　元素价态

图 2 为镀层表面氩离子溅射前后的全谱扫描 XPS 谱图。对比可知，化学镀试样未经溅射时表面存在元素氧，但经过溅射后氧元素消失，这表明其为吸附状态的氧。此外从图中可以看出，镀层中含有的元素为 Ni、P 和 Ce，这与元素分析检测的结果相同。

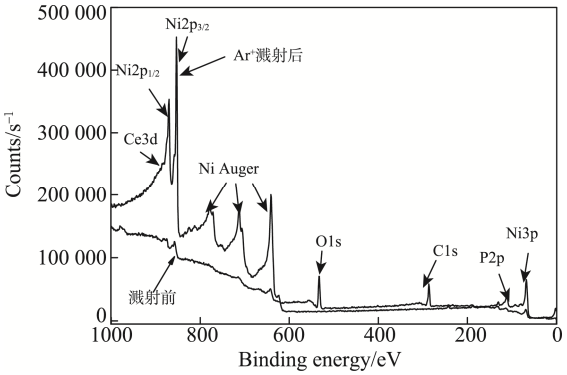


图 2　Ni-P-RE 镀层的 XPS 全谱

Fig.2 XPS spectrum of Ni-P-RE plating coating

图 3 为图 2 中溅射后曲线的 Ce3d 峰处的分峰拟合图。从图 3 中可以看出，三个铈元素的电子结合能峰位置分别对应于 880.5、881.5、883.1 eV，刚好与文献所述 Ce^{3+}、Ce^{4+}、Ce 的 880.7 eV[12]、881.8 eV[13]、883.2 eV[14]接近，这表明本文镀层中的铈元素以+3、+4 和 0 价三种不同的价态形式同时存在。

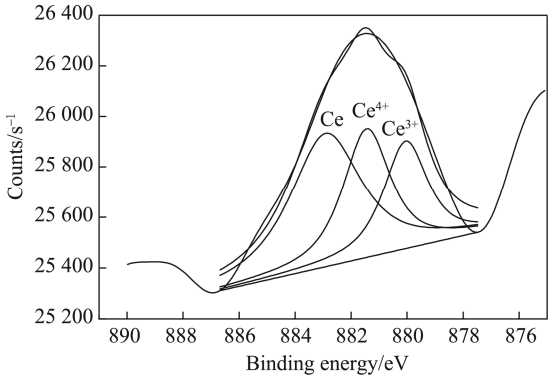


图 3　镀层 XPS Ce3d 拟合谱图

Fig.3 XPS Ce3d fitting spectrum of plating coating

2.3　镀层热处理前后的相组成

图 4 为引入稀土后的厚镀层经过不同温度热处理 1 h 前后的 XRD 对比谱图。从图中可以看出，热处理温度的不同对镀层的成分有极大影响。未经热处理的原始厚镀层的谱图呈现为一个大的“馒头峰”，表明其为非晶结构。随着温度的不断上升，经热处理的镀层的谱图开始由单一的衍射峰向多衍射峰衍变，并且镀层逐渐变为由面心立方 Ni 和体心立方 Ni_3P 组成的晶态。其中，在 200 ℃下热处理 1 h 的镀层的 XRD 谱图与原始镀层基本没有差异，这表明由非晶状态向晶化的转化还没有开始；当热处理温度为 300 ℃时，谱图中新增了大量的衍射峰，晶化比例较高，这表明晶化的开始发生在 200~300 ℃之间，衍射谱图还显示镀层中含有晶化的中间产物 Ni_5P_2。将热处理温度升高到 400 ℃，谱图显示没有晶化中间产物，镀层彻底变为结晶状态。根据姜晓霞[15]所述，非晶态的镍磷合金在热处理温度高于 200 ℃时开始晶化，这与本文结果相符。

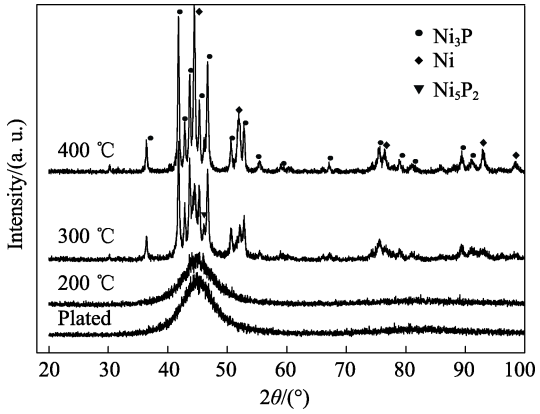


图 4　Ni-P-RE 热处理前及不同温度热处理后的 XRD 图

Fig.4 XRD spectrums of Ni-P-RE coating before and after heat treatment at different temperature

2.4　热处理对镀层硬度的影响

图 5 为钛合金试样在进行化学镀前后和热处理前后的硬度对比图。从图中可以看出，试样经过化学镀之后，硬度有所提高；经过热处理后，硬度大幅度提升，这可以有效改善钛合金基材较差的耐磨性。其中，200 ℃热处理的镀层与原始镀层相比，硬度没有明显变化；300 ℃热处理的镀层与原始镀层和 200 ℃热处理的镀层相比，硬度得到极大的提高。这可能是因为温度提升使得镀层组分发生变化，由最初的非晶态逐渐变为晶态；并且，300 ℃热处理的镀层中存在 Ni_3P 相，Ni_3P 相是过饱和固溶体经过升温所致，其晶粒较小，且分布于整个镀层面，这使得镀层的塑性变形滑移抵制力增加，镀层得到强化，从而使得硬度得到极大的提高[16]。400 ℃热处理的镀层硬度约为 1000HV，硬度最高，这可能是镀层在该温度下热处理后，彻底实现了非晶态向晶态的转变。其他研究也显示[15,17-18]，此类镀层在 400 ℃下进行热处理后硬度最高。

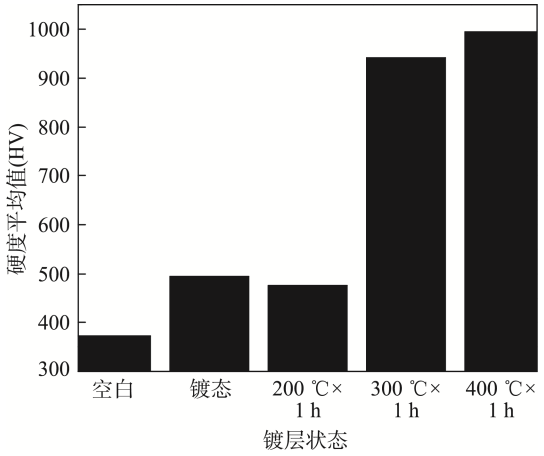


图 5　钛合金试样及不同镀层试样的显微硬度平均值

Fig.5 Average microhardness of titanium alloy sample and different plating coating samples

2.5　热处理对镀层耐蚀性的影响

为了研究不同温度热处理对镀层耐蚀性能的影响，进行了电化学测试，图 6 及表 1 为测试结果。经过对比可以发现，化学镀试样和低温热处理试样的耐蚀性要优于未处理的钛合金基材试样，而较高温度热处理的试样的耐蚀性甚至不如钛合金基材。这是因为，经过较高温度热处理后，镀层表面由于受到力的作用，出现微裂纹，腐蚀介质可以从这些细小的裂纹处渗入到基材表面，而未处理的钛合金表面通常存在钝化膜，所以其腐蚀速度比高温热处理镀层试样快。除此之外，由于晶化过程中有 Ni_3P 出现，当发生腐蚀时，它成为阴极，镍固溶体为阳极，形成局部电化学腐蚀，反而会使得镀层的腐蚀速度更快。

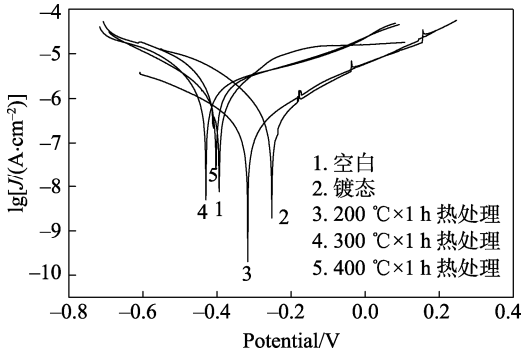


图 6　不同试样的 Tafel 极化曲线

Fig.6 Tafel polarization curves of different samples

表 1　不同试样的电化学数据

Tab.1 Electrochemical parameters of different samples

试样	腐蚀电流密度 /(μA·cm^{-2})	极化电阻/kΩ
钛合金基材	1.0460	31.816
Ni-P-RE	0.4426	78.303
Ni-P-RE 200 ℃×1 h	0.2445	155.464
Ni-P-RE 300 ℃×1h	1.8930	22.797
Ni-P-RE 400 ℃×1 h	2.4060	19.245

原始镀层和 200 ℃热处理镀层的耐蚀性与钛合金基材相比，有明显的提高。结合 2.3 小节分析，原始化学镀层为非晶结构，没有长程有序的特点，因而没有晶界、位错和其他缺陷的存在。除此之外，当镀层中含有 P 时，其在本文所使用的非氧化性腐蚀溶液中易形成均匀、致密的钝化膜，并且成膜速度极快，具有一定程度上的自愈能力[18]，所以 200 ℃热处理的镀层耐蚀性能较优。

3　结论

1）采用直接法制备出了双层镀层：内层为 Ni-P 镀层，厚度 70 μm；外层为经过稀土改性 Ni-P-Ce 镀层，厚度 30 μm。

2）EDS 和 XPS 测试表明镀层含有铈元素，稀土元素与 Ni、P 发生了共沉积。

3）镀层在 200 ℃下热处理后，结构没有发生变化；在 300 ℃下热处理后，开始发生晶化，并且出现了晶化中间产物 Ni_5P_2；在 400 ℃热处理后，完全由 Ni_3P 和 Ni 组成，晶化完全。

4）经过化学镀处理和热处理的试样硬度明显高于钛合金基材。

5）镀层试样的耐蚀性优于钛合金基材，并且在 200 ℃下热处理后的镀层耐蚀性最高。

参考文献：

[1] 杨冬雨, 付艳艳, 惠松骁, 等. 高强高韧钛合金研究与应用进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(4): 575-580.
YANG Dong-yu, FU Yan-yan, HUI Song-xiao, et al. Research and Application of High Strength and High Toughness Titanium Alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(4): 575-580.

[2] 李云飞, 曾祥国, 廖异. 基于修正 Johnson-Cook 模型的钛合金热黏塑性动态本构关系及有限元模拟[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(7): 1419-1425.
LI Yun-fei, ZENG Xiang-guo, LIAO Yi, et al. Thermal-viscoplastic Constitutive Relation of Ti-6Al-4V Alloy and Numerical Simulation by Modified Johnson-Cook Modal[J]. The Chines Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(7): 1419-1425.

[3] LUO Ming, WANG Jing, WU Bao-hai, et al. Effects of Cutting Parameters on Tool Insert Wear in End Milling of Titanium Alloy Ti6Al4V[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2017, 30(1): 53-59.

[4] ZHAO Zhuang, CHEN Jing, GUO Shuai, et al. Influence of α/β Interface Phase on the Tensile Properties of Laser Cladding Deposited Ti-6Al-4V Titanium Alloy[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2017, 33: 675-681.

[5] 刘全明, 张朝晖, 刘世锋, 等. 钛合金在航空航天及武器装备领域的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3): 1-4.
LIU Quan-ming. ZHANG Chao-hui, LIU Shi-feng, et al. Application and Development of Titanium Alloy in Aerospace and Military Hardware[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 27(3): 1-4.

[6] XU Feng, YANG Zhao, WANG Ning. Application of the Titanium Alloy in Civil Aviation[J]. Baosteel Technical Research, 2011, 5(4): 25-35.

[7] QU Ning-song, FANG Xiao-long, LI Wei, et al. Wire Electrochemical Machining with Axial Electrolyte Flushing for Titanium Alloy[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2013, 26(1): 224-229.

[8] ZHAN Mei, JIANG Zhi-qiang, YANG He, et al. Numerically Controlled Bending Performance of Medium Strength TA18 Titanium Alloy Tubes under Different Die Sets[J]. Science China Technological Sciences, 2011, 54(4): 841—852.

[9] CHEN Xue-zhen, ZHU Dong, XU Zheng-yang, et al. Dissolution Characteristics of New Titanium Alloys in Electrochemical Machining[J]. Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016, 33(5): 610-619.

[10] 朱延松. 齿轮用TC21-DT钛合金表面稀土-硼共渗强化及其磨削加工研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(8): 81.
ZHU Yan-song. Rare Earth-Boron Percolation Strengthening and Its Grinding Processing on TC21-DT Titanium Alloy for Gears[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(8): 81.

[11] HATTORI Masashi, NODA Kei. All Electrochemical Fabrication of a Bilayer Membrane Composed of Nanotubular Photocatalyst and Palladium toward High-purity Hydrogen Production[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 214-220.

[12] BARR T L, FRIES C G, CARIATI F, et al. A Spectroscopic Investigation of Cerium Molybdenum Oxides[J]. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 1983, 9(9): 1825-1829.

[13] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division[M]. Eden Prairie: Minn, 1979: 55344.

[14] PRALINE G, KOEL B E, HANCE R L, et al. X-ray Photoelectron Study of the Reaction of Oxygen with Cerium[J]. Journal of Electron Spentrocsopy and Related Phonomena, 1980, 21(1): 17-30.

[15] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. Theory and Practice of Electroless Plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000.

[16] HERSCH P. Analysis of Alkaline Electroless Ni-P Alloy Plating[J]. Transaction of the Institute of Metal Finishing, 1955, 33: 417.

[17] 沃尔夫冈·里德尔. 化学镀镍[M]. 罗守福, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 1996.
RIDEL Wolfgang. Electroless Nickel Plating [M]. LUO Shou-fu, translated. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1996.

[18] 胡文斌, 刘磊, 仵亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 156.
HU Wen-bin, LIU Lei, WU Ya-ting. The Technology of Electroless Plating Nickel Plating on Hard Substrate[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 156.