

## 高频脉冲电镀镍钴合金耐蚀性的研究

宫晓静, 许韵华, 杨玉国, 曹克宁, 赵宇

(北京交通大学理学院化学所, 北京 100044)

**[摘要]** 用电化学的方法研究了高频脉冲电镀 Ni-Co 复合镀层在 NaCl 溶液中的耐蚀性, 结果表明: 随着频率的增加, 沉积速率提高, 沉积层表面更加致密、均匀, 在 3.5% NaCl 溶液中 Ni-Co 镀层的腐蚀失重明显减小, 腐蚀失重速率变慢; 高频和直流电铸 Ni-Co 复合镀层的阳极极化曲线形状相似, 随频率增加, 自腐蚀电位正移, 自腐蚀电流降低。可见, 高频对沉积层的细化有重要影响, 并使镀层的耐蚀性提高。

**[关键词]** 高频脉冲电镀; 镍钴合金; 复合镀层; 耐蚀性

**[中图分类号]** TQ153.2; TG113.23

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)06-0004-03

### Corrosion Resistance of High Frequency Pulse Electroplating Ni-Co Coating

GONG Xiao-jing, XU Yun-hua, YANG Yu-guo, CAO Ke-ning, ZHAO Yu

(Institute of Chemistry, Science of School, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**[Abstract]** The corrosion resistance of high frequency pulse electroforming Ni-Co coating in 3.5% NaCl solution was studied. The results indicated that, as the frequency increased, the depositing rate got improved, the coating tended to be more compact and the weight loss rate of the film immersed in 3.5% NaCl solution decreased. The anodic polarization curves for the platings electroformed at high frequency were similar to that for the platings electroformed at DC. As the frequency increased,  $E_{\text{corr}}$  shifted in positive direction,  $I_{\text{corr}}$  decreased. Thus high frequency was of great impact on the deposited layers and improved the corrosion resistance of the plating.

**[Key words]** High frequency pulse electroforming; Ni-Co alloy; Composite coating; Corrosion resistance

## 0 引言

Ni-Co 合金镀层具有许多优良的物理、化学和机械性能, 因此, 具有较广泛的用途<sup>[1]</sup>。它具有比亮镍镀层更高的耐蚀性和耐磨性, 可用作防护装饰性镀层; 具有较低的析氢过电位, 可用作阴极析氢材料; 当镀层中钴含量在 80% 左右时, 镀层具有良好的磁性能; 另外, Ni-Co 合金镀层内应力较低, 而且硬度较高, 具有良好的镀厚性能。电沉积制备的 Ni-Co 合金具有较高的硬度、优异的磁性能和较高温度下的高强度<sup>[2-4]</sup>。这些特性决定了 Ni-Co 合金可以广泛地应用于对材料表面具有特殊要求的领域, 如微机械系统 (MEMS)、航空航天等。

脉冲电镀是近几十年发展起来的一种新型电镀技术。在一个脉冲周期内, 当电流导通时, 电化学极化增大, 阴极区附近金属离子被充分沉积, 形成结晶细致的镀层。当电流关断时, 阴极区附近的放电离子又恢复到初始浓度, 浓差极化消除。利用电压或电流的张弛, 增加阴极的活化极化, 也降低阴极的浓差极化, 从而改善沉积层的物理化学性能<sup>[5-7]</sup>。

由于脉冲电源制造技术的限制, 研究脉冲电镀一般使用的脉冲电源频率在 10kHz 以下的较低频率范围, 对频率为 140kHz 时

电镀镍钴复合镀层性能方面的研究还很少。在高频脉冲条件下, 由于电结晶过程对电流密度和电极表面性质的变化异常敏感, 电沉积受扩散控制, 镀层中晶粒长大速度很慢, 但是电极表面形成晶核速度很大, 利于生成结构更致密的镀层, 甚至纳米镀层<sup>[8]</sup>。

本文探讨了高频脉冲电镀频率与获得的镍钴合金镀层抗腐蚀性能的关系, 并分析了镀层的微观形貌。

## 1 试验方法

### 1.1 镀层的制备

电镀液使用瓦特型镀液, 其基本组成及操作条件为: 180g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、10g/L  $\text{NiCl}_2$ 、15g/L  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、1g/L  $\text{KBr}$ 、5g/L  $\text{MgSO}_4$ 、30g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , pH 为 3~4, 温度 55℃, 电流密度 1A/dm<sup>2</sup>, 占空比 0.4, 频率 20~140kHz。将各药品用蒸馏水溶解后混合, 最后用 10% NaOH 溶液调 pH 至规定值, 用水稀释至规定体积。所用药品均为分析纯, 用蒸馏水配制。

阳极为镍板, 不锈钢为基体。电镀一定时间, 将电镀层剥离。采用水浴加热控制电解液温度, 电镀过程中, 保持电解液 pH=3.5。电镀过程中加搅拌。

### 1.2 分析方法

1) 浸泡失重试验 先用万分之一分析天平称量每个试样的质量。在室温下, 将试样放入 3.5% NaCl 介质中浸泡不同时间后, 取出, 冲洗干净, 干燥, 再称量试片的质量。通过质量的变

**[收稿日期]** 2007-06-11

**[作者简介]** 宫晓静 (1983-), 女, 山东烟台人, 硕士, 研究方向为高频脉冲电镀。

化计算腐蚀速率。

2) 阳极极化曲线的测量 恒电位极化曲线测量在 M273 恒电位仪(EG&G 公司)上进行。数据采集和处理用计算机进行,试验结果使用 M352 软件进行分析。电解池为 EG&G 公司的标准三电极体系,试样作工作电极,密封于电极架内,面积为  $0.6\text{cm}^2$ ;辅助电极为 Pt;参比电极为饱和甘汞电极。试验在室温下进行。3.5% NaCl 溶液用二次蒸馏水配置,NaCl 为分析纯。

3) 镀层沉积速率 采用重量法测试,用公式表达为:

$$V = (W_2 - W_1) / (A \cdot t) \quad (1)$$

其中,  $W_1$ 、 $W_2$  分别为试样镀前、镀后的质量,  $A$  为镀件表面积,  $t$  为施镀时间。镀件的质量变化用万分之一电子天平称量。

### 1.3 结构与表面形貌

采用 SEM 和 X-衍射仪分析镀层腐蚀前后的表面形貌及镀层晶体结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀失重行为

图 1 是 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀失重随浸泡时间的变化。可以看出,随着频率的增加, Ni-Co 镀层的腐蚀失重明显减小,腐蚀失重速率变慢。而且,与直流电镀镀层相比,腐蚀速率明显变慢。

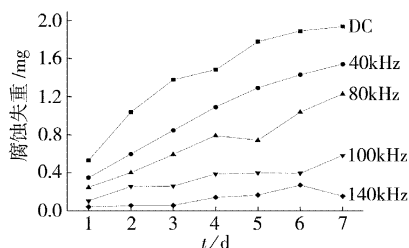


图 1 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀失重随浸泡时间的变化曲线

Figure 1 Weight loss of Ni-Co alloys immersed in 3.5% NaCl solution

### 2.2 阳极极化行为

图 2 是 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线。可以看出,各频率下脉冲电镀得到的合金镀层的极化曲线形状相似。

表 1 列出了直流及脉冲电镀层在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位和自腐蚀电流。可以看出,100kHz 电镀 Ni-Co 合金镀层的自腐蚀电位和自腐蚀电流分别为  $-597\text{mV}$  和  $22.9\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,与直流电镀得到镀层的情况相比,自腐蚀电位正移  $24\text{mV}$ ,自腐蚀电流降低  $65.4\%$ 。140kHz 电镀 Ni-Co 合金镀层的自腐蚀电位和自腐蚀电流分别为  $-537\text{mV}$  和  $20.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,与直流电镀得到镀层的情况相比,自腐蚀电位正移  $84\text{mV}$ ,自腐蚀电流降低  $69.7\%$ 。可见,随着频率的增加,脉冲电镀得到的合金镀层的自腐蚀电位正移,自腐蚀电流降低。与直流电镀相比,脉冲电镀得到的合金镀层的耐蚀性显著提高。

### 2.3 镀层沉积速率

由图 3 可知,沉积速率随脉冲频率的上升而增加。在相同的沉积时间里,频率越高,脉冲次数越多,即沉积次数增加,导致

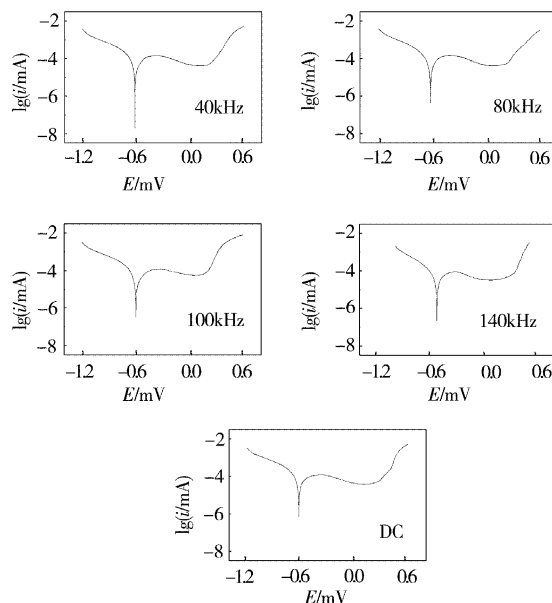


图 2 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线

Figure 2 Anodic polarization curves for Ni-Co alloys in 3.5% NaCl solution

表 1 直流及各脉冲频率下所得镀层的自腐蚀电位及自腐蚀电流

Table 1  $E_{\text{corr}}$  and  $I_{\text{corr}}$  of DC-plated and pulse-plated Ni-Co alloy

脉冲频率	自腐蚀电位/mV	自腐蚀电流/ $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
DC	-621	66.1
40kHz	-617	41.7
80kHz	-611	31.6
100kHz	-597	22.9
140kHz	-537	20.0

镀层增厚。因此频率是影响镀层沉积速率的重要因素。

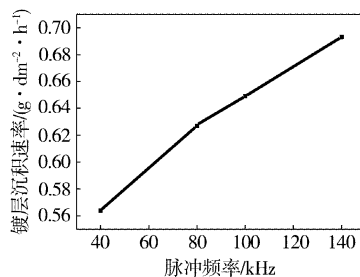


图 3 脉冲频率对沉积速率的影响

Figure 3 Effects of pulse frequency on the depositing rate of Ni-Co alloys

### 2.4 结构与表面形貌

图 4 为镀态的表面形貌。从镀态下的表面形貌(图 4a ~ 图 4d)可以看出,脉冲条件下获得的沉积层表面致密、均匀、孔隙率低。这是因为脉冲条件下,极限电流密度较大,阴极极化程度也较强,根据经典理论,金属离子在电极表面的形核功为:

$$A = \frac{32\sigma^2\nu^2}{n^2F^2\eta_k^2} \quad (2)$$

式中,  $A$  为晶核的形核功,  $\eta_k$  为过电位,  $\sigma$  为表面张力,  $\nu$  为晶体的克分子体积。

晶核的形成几率  $W$  与晶核的形成功之间的关系为:

$$W = B \exp\left(-\frac{b}{\eta_k}\right) \quad (3)$$

式中,  $B$ 、 $b$  为常数。

从式(2)、(3)可以看出,阴极极化值  $\eta_k$  越大,所需的形核功越小,晶核形成的几率越大,晶核的数目增加,因而所形成的沉积表面致密,孔隙率低,结晶致密。而直流沉积条件下,电流密度较低,阴极极化值小,活性生长点较少,因而晶粒粗大,沉积层表面粗糙。

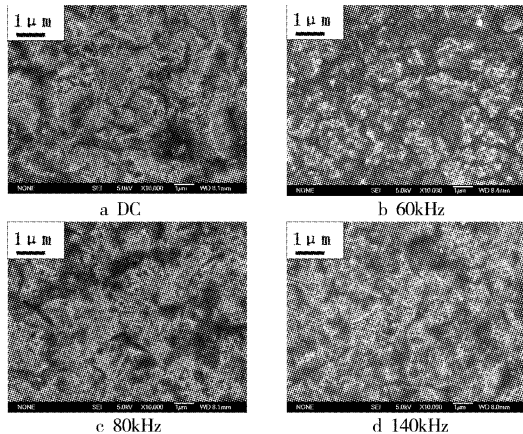


图4 镀态 Ni-Co 合金的 SEM 形貌图

Figure 4 SEM morphology for the surface of Ni-Co alloys

频率的增大抑止了晶粒的生长速率,成核速率增大,导致晶核细小,形核数目增多,从而使得镀层的孔隙率减小,并增加表面的致密性,对提高镀层的耐蚀性能有利。因此,与直流电镀层相比,高频镀层具有较高耐蚀性。

图5是在3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀7d后的 Ni-Co 合金镀层表面形貌,可以看到表面出现腐蚀小孔,表明在3.5% NaCl 溶液中 Ni-Co 镀层发生小孔腐蚀,并且随着频率增加,镀层表面的腐蚀趋于均匀,腐蚀程度减小。

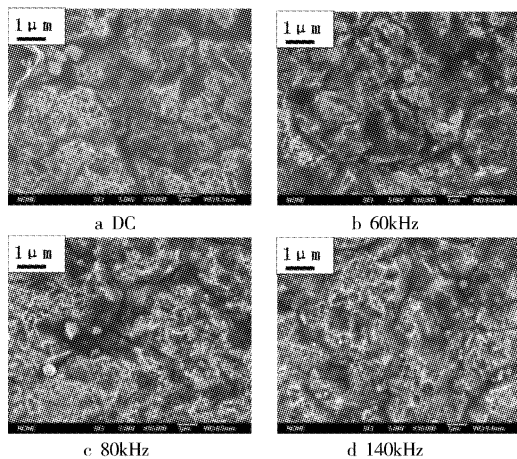


图5 在3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀7d后的 Ni-Co 合金镀层表面形貌  
Figure 5 SEM morphology for the surface of amorphous Ni-Co alloys after immersed in 3.5% NaCl solution for 7 days

镀层的 X-射线衍射结果见图6。Ni-Co 合金为固溶体,纯 Ni 属于面心立方晶体,α-Co 的晶体结构为密排六方,当 Ni 与 Co 共沉积形成 Ni-Co 合金时,则为密排六方晶格和面心立方晶格混杂的晶格结构。从图6可以看出,在循环搅拌的高频脉冲下,频率增大,复合块体中的 Co 含量随之增加;且随频率的增大,晶粒的细化强度渐强。脉冲电结晶过程中, Ni、Co 共沉积形成固溶体,且共沉积过程受电化学极化和扩散极化控制<sup>[9]</sup>。Ni、

Co 沉积时形成固溶体,其生长过程中随 Co 含量的增加,沉积层 Ni、Co 交替排列,因原子半径的差别引起晶格的畸变,因此会产生位错、空位等缺陷,当位错累积到一定程度后,会产生小角晶界,使组织细化。

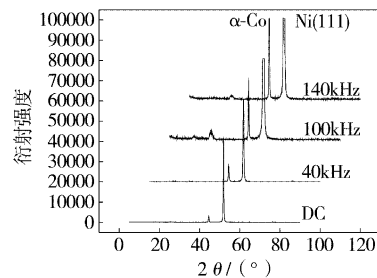


图6 Ni-Co 合金的 XRD 衍射图谱

Figure 6 X-ray diffraction patterns of amorphous Ni-Co alloys

试验中使用络合滴定的方法,测得脉冲频率为140kHz 时电镀镀层中 Co 的含量为35.0%。

### 3 结 论

- 1) 随着脉冲频率的增加,在3.5% NaCl 溶液中所得 Ni-Co 镀层的腐蚀失重明显减小,腐蚀失重速率变小。
- 2) 在3.5% NaCl 溶液中, Ni-Co 发生小孔腐蚀,并且随着频率增加,镀层表面的腐蚀趋于均匀,腐蚀程度减小。
- 3) 直流与各脉冲频率下电镀得到的合金镀层的极化曲线形状相似。随着频率增加,3.5% NaCl 溶液中镀层的自腐蚀电位正移幅度增大,自腐蚀电流减小。
- 4) 沉积速率随脉冲频率的上升而增加。
- 5) 在高频脉冲下,频率增大,复合块体中的 Co 含量随之增加;且随频率的增大,晶粒的细化强度渐强。
- 6) 脉冲频率的增大对提高镀层的耐蚀性能有利,因此高频镀层具有较高耐蚀性。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Frederick A L. 现代电镀[M]. 北京航空学院103 教研室译. 北京:机械工业出版社,1982. 189-190
- [2] Fenineche N, Coddet C, Saida A. Effect of electrodeposition parameters on the microstructure and mechanical properties of Co-Ni alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 41 (1): 75-81
- [3] Zhu H, Yang S G, Ni G, et al. Fabrication and magnetic properties of Co<sub>67</sub>Ni<sub>33</sub> alloy nanowire array [J]. Scripta Materialia, 2001, 44 (8/9): 2291
- [4] Moira C A, Vazdar M. Electrodeposition of nanosized nuclei of magnetic Co-Ni alloys onto n-Si (100) [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3 (4): 159-163
- [5] 向国朴. 脉冲电镀发展概况 [J]. 电镀与涂饰, 2000, 19 (4): 43-47
- [6] 王鸿建. 电镀工艺学 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995. 23-24
- [7] Panagopoulos C N, Papachristos V D. Lubricated sliding wear behaviour of Ni-P-W multilayered alloy coatings produced by pulse plating [J]. Thin Solid Films, 2000, 366 (1/2): 155-163
- [8] 韩苗兴, 何永夫. 电镀用脉冲电源的推广 [J]. 表面技术, 2002, 31 (5): 64-66
- [9] 王伊卿, 赵文轸, 唐一平, 等. Ni-Co 合金电铸工艺及性能研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23 (3): 39-43, 56