

# 铝合金化学镀 Ni-P 合金层及其耐蚀性研究

梁平

(辽宁石油化工大学, 抚顺 113001)

**[摘要]** 为进一步提高 2024 铝合金的耐蚀性,采用化学镀技术在铝合金表面沉积了 Ni-P 合金层,用扫描电镜观察镀层的表面形貌,通过开路电位、动电位极化和交流阻抗等电化学测试方法对比了镀层和 2024 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性。结果表明:通过该工艺可以在铝合金表面沉积一层致密的 Ni-P 层,镀层的自腐蚀电位比基体更正,自腐蚀电流密度更低,铝合金的耐蚀性得到提高。

**[关键词]** 铝合金;化学镀;Ni-P 镀层;耐蚀性

**[中图分类号]** TQ153.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)01-0034-03

## Study on Nickel-phosphorus Electroless Coating for Aluminum Alloy and Its Corrosion Resistance

LIANG Ping

(Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**[Abstract]** To improve further the corrosion resistance of 2024 aluminum alloy, the nickel coating was obtained by electroless plating technology, and the surface morphology was observed using scanning electron microscopy (SEM), and the corrosion behavior of 2024 aluminum alloy and the Ni-P coating was investigated by open circuit potential, polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The tested results show that the Ni-P coating on aluminum alloy is compact. Compared to aluminum alloy, the free corrosion potential of the Ni-P coating is nobler, and the free corrosion current density is lower. Thus, Ni-P film improves the corrosion resistance of aluminum alloy.

**[Key words]** Aluminum alloy; Electroless Plating; Ni-P coating; Corrosion resistance

铝及铝合金具有密度小、延展性好、比强度高、导电导热性好、易于加工等优点,在电子、航天航空、国防等各个领域已获得广泛应用<sup>[1-2]</sup>;但其缺点是质软、摩擦因数高、耐摩擦磨损和耐蚀性差,使其应用受到了限制<sup>[3]</sup>。对铝合金进行表面处理(如微弧氧化、电镀、化学镀、离子镀、有机涂层等)后可以改善其某一方面的性能<sup>[4-5]</sup>。化学镀具有沉积速度快、镀层质量好等特点,目前已成为提高铝及铝合金表面性能的重要手段,其研究也日益受到重视<sup>[6-7]</sup>。本文采用化学镀技术在 2024 铝合金表面沉积了 Ni-P 合金层,并对镀层形貌和耐蚀性进行了研究。

## 1 实 验

### 1.1 化学镀镍工艺

2024 铝合金试样的尺寸为 30 mm×15 mm×3 mm,化学镀 Ni-P 合金工艺流程如下:砂纸打磨→乙

醇除油→碱洗→水洗→一次浸锌→水洗→退锌→水洗→二次浸锌→水洗→退锌→水洗→三次浸锌→水洗→碱性化学镀→水洗→酸性化学镀→水洗→吹干→性能检测。

三次浸锌均在室温下进行,采用相同的溶液,其组成为:120 g/L ZnO,500 g/L NaOH,1 g/L FeCl<sub>3</sub>,15 g/L KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>。第 1 次浸锌时间为 40~50 s,此时锌层颜色深,均匀性差,需采用硝酸进行退锌处理后再进行第 2 次浸锌(时间为 30 s)和第 3 次浸锌(时间为 15 s),三次浸锌所得的锌膜层致密、色泽均匀。

碱性化学镀条件为:pH=9.0~9.5,温度  $t=60\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;镀液组成为:30 g/L NiCl<sub>2</sub>,10 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,100 g/L C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>,50 g/L NH<sub>4</sub>Cl。

酸性化学镀条件为:pH=4.5~5.0,施镀温度  $t=(85\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,沉积时间  $t=1\text{ h}$ ,镀液组成为:硫酸镍 25 g/L,次亚磷酸钠 26 g/L,乙酸钠 20 g/L,柠檬酸钠 20 g/L。

**[收稿日期]** 2009-09-14

**[作者简介]** 梁平(1974-),男,辽宁沈阳人,博士,讲师,主要从事材料的腐蚀与防护研究。

实验中采用 pHS-25 型酸度计测定溶液的 pH 值, 调节 pH 值采用氨水或硫酸。采用 HH-4 型数显恒温水浴锅控制镀液温度。

## 1.2 镀层表面及耐蚀性测试

采用荷兰飞利浦公司的 XL30 型扫描电子显微镜对镀层表面形貌和成分进行分析。

试样的电化学性能测试在美国 PAR 公司的 2273 型电化学系统上进行, 实验采用三电极体系: 工作电极为 2024 铝合金(镀层)试样, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极。本文中所有电位均相对于饱和甘汞电极电位(SCE)而言。测试方法如下: 在室温条件下, 将铝合金试样(Ni-P 镀层试样)放入 3.5% NaCl 溶液中后开始记录开路电位-时间曲线, 待电位稳定后测量动电位极化曲线, 测量时扫描速率为 20 mV/min, 根据极化曲线对自腐蚀电位和自腐蚀电流密度等参数进行拟合; 同时, 为了进一步了解腐蚀机制, 在自腐蚀电位下进行交流阻抗测试, 扰动电位幅值为 10 mV, 测试频率为 100 kHz~10 mHz, 采用 ZSimpWin 3.21 对测试数据进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌及成分分析

对所得镀层的表面形貌进行肉眼观察, 可见镀层光亮、均匀, 没有出现局部漏镀、起皮等缺陷。

图 1a 为 Ni-P 镀层的扫描电镜图片, 可以看出, 镀层主要由 4~10  $\mu\text{m}$  的胞状物组成, 胞状物间结合紧凑, 没有孔洞等明显缺陷存在, 镀层质量良好。EDS 分析表明, 镀层中磷含量约为 9.90%, 属于高磷合金镀层<sup>[8]</sup>。

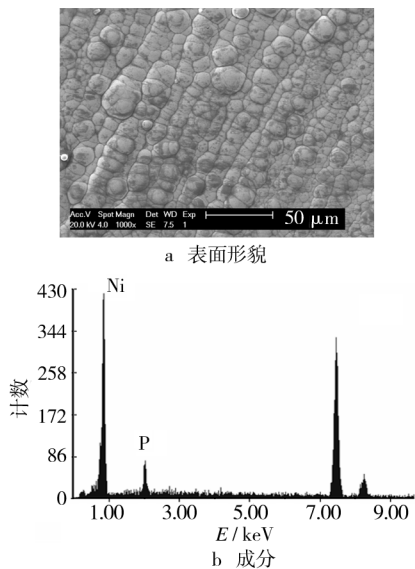


图 1 Ni-P 合金层的表面形貌和成分

Fig. 1 The SEM morphology and EDS of Ni-P coating

## 2.2 镀层耐蚀性

### 2.2.1 开路电位

图 2 为镀层试样和铝合金试样在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位(open circuit potential, OCP)随时间的变化曲线, 结果表明: 铝合金的开路电位约为 -780 mV, 而 Ni-P 合金层的开路电位更正, 约为 -570 mV, 这表明镀层具有提高铝合金基体耐蚀性的趋势和可能性。

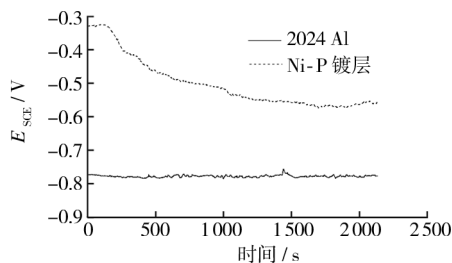


图 2 开路电位曲线

Fig. 2 Open circuit potential curves

### 2.2.2 动电位极化

极化前, 先检测铝合金表面 Ni-P 镀层的孔隙率, 可知在本实验条件下获得的合金镀层孔隙率为 0。铝合金试样和 Ni-P 镀层试样在 3.5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线测试结果见图 3, 从图中可以看出: 2024 铝合金在介质中发生腐蚀时, 阳极过程由活化控制; 而 Ni-P 镀层试样在介质中腐蚀时, 阳极发生了钝化, 这有助于提高铝合金的耐腐蚀性<sup>[9]</sup>。

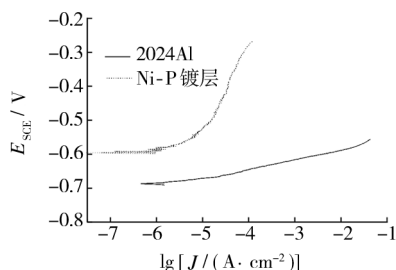


图 3 动电位阳极极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic anodic polarization curves

对 2 种样品的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  进行拟合, 得知: 铝合金试样的  $E_{\text{corr}} = -681 \text{ mV}$ ,  $J_{\text{corr}} = 3.259 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; Ni-P 镀层试样的  $E_{\text{corr}} = -596 \text{ mV}$ ,  $J_{\text{corr}} = 2.762 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。因此, 无论从自腐蚀电位, 还是从自腐蚀电流密度来看, Ni-P 镀层都明显提高了铝合金的耐蚀性。

### 2.2.3 交流阻抗

图 4 为铝合金试样和 Ni-P 镀层试样在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗测试结果。图 4a 表明, 铝合金在该腐蚀介质中的 Nyquist 图谱表现为 2 个容抗弧, 其中, 高频容抗弧代表铝合金表面氧化膜的电阻, 低频容抗弧代表电荷反应电阻; 而 Ni-P 镀层在该腐蚀

介质中只存在 1 个容抗弧。二者有较为明显的差别。

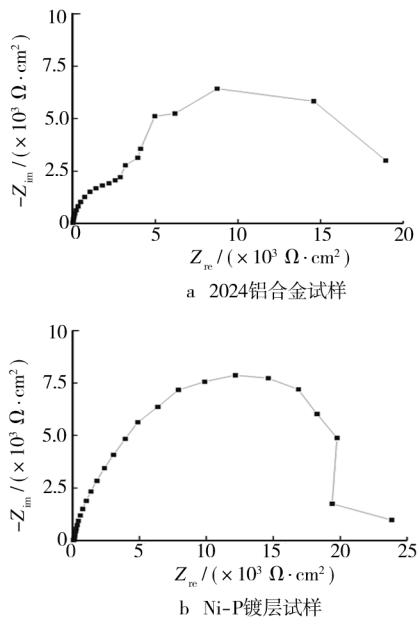


图 4 Nyquist 曲线  
Fig. 4 Nyquist plots

采用图 5a 和图 5b 的等效电路分别对图 4a 和图 4b 的交流阻抗数据进行拟合,其中, $R_s$  代表溶液电阻,  $R_1$  为氧化膜电阻,  $Q_1$  为氧化膜电容,  $R_2$  代表电荷转移电阻,  $Q_2$  代表双电层电容。拟合结果表明,2024 铝合金表面膜的电阻约为  $14\,490 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,而 Ni-P 合金镀层的电阻约为  $23\,420 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。因此,Ni-P 合金镀层可显著提高 2024 铝合金的耐蚀性。

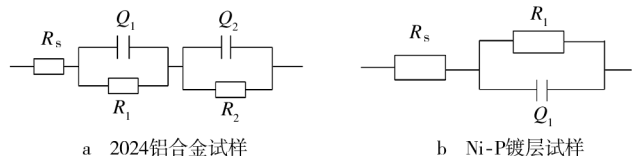


图 5 交流阻抗的等效电路

Fig. 5 The equivalent circuit model used to fit the figure 4 data

### 3 结 论

2024 铝合金表面的 Ni-P 合金镀层由胞状物组成,镀层平整致密,磷含量约为 9.9%。Ni-P 镀层明显提高了铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位,降低了铝合金的自腐蚀电流密度,使其耐蚀性得到改善。

### [参 考 文 献]

[1] Fridlyander I N, Sister V G, Grushko O E, et al. Aluminum alloys: promising materials in the automotive industry[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2002, 44(9, 10):365—370.

[2] Wilshire B, Scharning P J. Creep and creep fracture of commercial aluminum alloys[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(12):3 992—4 000.

[3] Andrieu C, Dalard F, Rameau J J, et al. Aluminum alloy corrosion detection by magnetic measurements[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(12): 3 177—3 181.

[4] Wasekar N P, Jyothirmayi A, Krishna L R, et al. Effect of micro arc oxidation coatings on corrosion resistance of 6061-Al alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2008, 17(5): 708—713.

[5] Rosero-navarro N C, Pellice S A, Durán A, et al. Corrosion protection of aluminum alloy AA2024 with cerium doped methacrylate-silica coatings[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2009, 52(1): 31—40.

[6] 朱力,丁毅,文江平. 铝合金表面碱性化学镀镍工艺研究[J]. 表面技术, 2008, 37(2): 59—61.

[7] 王崇阳,杨凤霞,王爱荣. LY12 硬铝烟机配件化学镀镍工艺[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(2): 20—21.

[8] Keong K G, Sha W. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits and their engineering properties[J]. Surface Engineering, 2002, 18(5): 329—343.

[9] 胡光辉,吴辉煌,杨防祖. 镍磷化学镀层的耐腐蚀性及其与磷含量的关系[J]. 物理化学学报, 2005, 21(11): 1 299—1 302.