

镍磷合金表面电化学蚀刻层的性能表征

许斌^{1,2}, 邹洪庆^{1,2}

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究镍磷合金镀层经电化学蚀刻后的表面特性。**方法** 对镍磷合金镀层进行电化学蚀刻, 表征蚀刻层的外观形貌、显微形貌、物相结构、元素成分及蚀刻深度, 测定蚀刻层的硬度, 通过热震试验测试蚀刻层的结合强度, 通过极化曲线表征蚀刻微孔的穿透性。**结果** 电化学蚀刻后, 镍磷合金层表面会逐渐失光, 颜色变暗。电化学蚀刻微孔最初在胞状物边界产生, 随后扩展至胞状物表面。**结论** 在较佳的蚀刻条件下, 蚀刻层微孔大小合适, 均匀分布, 且孔深合适, 没有微孔穿透至基底层。电化学蚀刻使表面硬度有所下降, 而对蚀刻层的结合强度影响不大。

关键词: 镍磷合金镀层; 电化学蚀刻; 多孔蚀刻层

中图分类号: TG175

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2013)06-0018-05

Performance Characterization of Electrochemical Etching Coating on Ni-P Alloy

XU Bin^{1,2}, ZOU Hong-qing^{1,2}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective The characteristics of Ni-P alloy coating after electrochemical etching were investigated. **Methods** Ni-P alloy coating was etched by the electrochemical etching method. The surface, microstructure, phase composition, elementary composition and etching depth were characterized. The hardness of etching coating was tested by the microhardness tester. The binding strength between etching coating and substrate was tested by thermal shock technology. The penetration of etching micropores was characterized by using polarization curves. **Results** The results showed that: the surface of Ni-P alloy after electrochemical etching would turn tarnish and dark. The electrochemical etching micropores first appeared on borders of the cellular materials, then spread to the surface of cellular materials. The etching micropores were in right size and distributed evenly under optimal conditions of electrochemical etching. The etching micropore didn't penetrate the Ni-P alloy layer to the substrate. **Conclusion** The electrochemical etching had little effect on the binding strength, but reduced the hardness of the etching layer.

KEY WORDS: nickel-phosphorus alloy coating; electrochemical etching; porous etching coating

钢基化学镀镍-磷合金镀层的表面均匀光滑, 具有高硬度、高耐蚀性以及优良的化学、机械和电磁性能, 广泛用于机械、化工及航空航天领域^[1-3]。一些构件或工况条件对表面润滑性、耐磨性等性能要求更高, 但

普通化学镀镍层无法满足要求, 需要使用其他表面改性技术或工艺, 如气相沉积、功能性物质引入、离子喷涂等, 对镀层进行进一步处理。为了提高镀层的吸附性, 增强镀层与改性层间的结合力, 提高结合稳定性,

收稿日期: 2013-10-08; 修订日期: 2013-11-01

Received: 2013-10-08; Revised: 2013-11-01

作者简介: 许斌(1986—), 男, 山西平遥人, 工程师, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: XU Bin(1986—), Male, from Pingyao, Shanxi, Engineer, Research focus: Corrosion and protection of metals.

需对化学镀镍层进行可控的蚀刻处理,以增大镀层比表面积,改善镀层表面活性,提高表面活化能。

蚀刻方法主要有化学蚀刻和电化学蚀刻两种^[4]。电化学蚀刻技术的可操作性强,具有较高的工程应用价值。电流的强化作用可促进蚀刻溶液中介质离子的迁移,增大反应活性,但蚀刻溶液与化学镀镍层的反应较快,若控制不好,很容易使镀层发生腐蚀穿孔,或者使沿着镍磷合金表面胞状物边界的孔洞连成一体,从而对表面外观、硬度、耐蚀性产生很大影响。文中对镍磷合金镀层电化学蚀刻前后的性能进行表征和对比分析,拟为后续进行表面性能改性的研究中,以电化学蚀刻层作为改性基底层打下基础。

1 实验

1.1 镍磷合金镀

基材为 45 钢板,试样规格 50 mm×50 mm×2 mm。采用打磨→脱脂→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→化学镀镍→水洗→热风吹干的工艺流程,制备厚度为 (30±3) μm 的镍磷合金镀层。本研究采用中高磷化学镀镍层(含磷量 6% ~ 12%,以质量分数计)作为蚀刻基层,镀液组成和施镀工艺条件见表 1。

表 1 化学镀镍基础配方及工艺条件

Tab.1 The basic formula and technical conditions of chemical nickel-plating

基础配方		工艺条件	
成分	含量/(g·L ⁻¹)	项目	参数
NiSO ₄ ·6H ₂ O	25 ~ 35	pH	4.5 ~ 5.0
Na ₂ H ₂ PO ₂ ·H ₂ O	20 ~ 30	温度	(88±2) °C
柠檬酸	10 ~ 20	时间	160 ~ 180 min
乳酸	20 ~ 30		
WJ-G01 添加剂	20 ~ 40		

1.2 电化学蚀刻

对制得的镀镍磷合金板进行电化学蚀刻。蚀刻液由 59DSK 电化学蚀刻剂配制而成,该蚀刻剂由主蚀刻剂、表面活性剂、缓蚀剂、金属离子等组成。蚀刻工艺条件如下:蚀刻液 pH 值 1.0 ~ 2.5,蚀刻温度为室温 (20 ~ 30 °C),溶液搅拌速度 400 ~ 450 r/min,蚀刻电流密度 2.0 A/dm²。蚀刻完成后,经水洗、吹干,备用。

1.3 分析及表征

1) 采用 Quanta200 型环境扫描电镜观察电化学蚀刻前后的微观形貌。

2) 用环氧树脂浇注固定后,制成金相试样,用 Observer. A1m 型数字倒置材料显微镜观察截面,确定蚀刻深度。

3) 利用 INCA 能谱仪分析蚀刻层的化学成分。

4) 采用 HM-MT1000 型数字显微维氏硬度计测试蚀刻层的硬度。

5) 采用 273/5210 电化学测试系统进行阴极极化曲线测定,介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。所用三电极体系如下:工作电极为 1 cm×1 cm 的电化学蚀刻板,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。

2 结果与讨论

2.1 蚀刻层外观

制备的化学镀镍磷合金外观光亮,并有类似银器的光泽。图 1 为化学镀镍层蚀刻前及蚀刻不同时间后的外观。可以看出,蚀刻 1 min 后,外观与蚀刻前无明显差别。随着蚀刻的进行,镀镍层外观逐渐发生变化,蚀刻 3 min 后有些变暗;而蚀刻 5 min 后,颜色变暗,光泽度降低。所有蚀刻层的表面都均匀光滑,没有出现麻点、针孔、起皮、脱落等疵病。

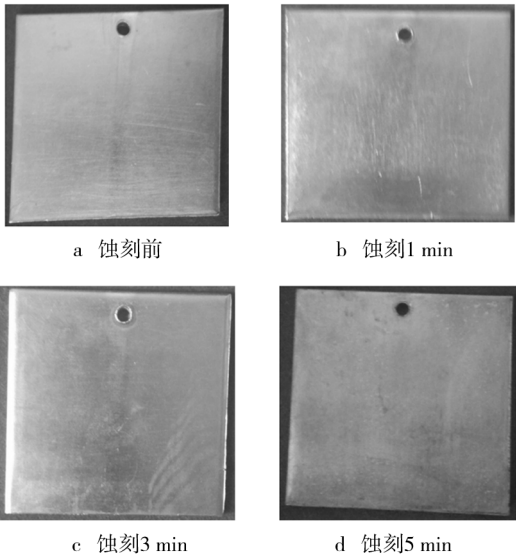


图 1 电化学蚀刻层的外观

Fig. 1 The surface of electrochemical etching coatings

2.2 蚀刻层微孔

据文献描述^[3,5],化学镀镍-磷合金的耐蚀性较好,其腐蚀反应往往发生在通至基体的孔洞处,许多腐蚀试验实质上是评估镀层的孔隙率。电化学蚀刻是在镀层表面产生均匀微孔,因此会影响镀层的耐蚀性,需要判断蚀刻微孔是否穿透至基体造成腐蚀穿孔,以及蚀刻前后的磷含量变化。只有保证蚀刻孔洞不穿透至基体,才能继续进行后续表面封孔、功能性涂层注入等技术处理。

根据测试结果,在电化学蚀刻液中蚀刻不同时间后,镀层表面会被蚀刻出不同大小、深度的微孔,如图 2 所示。

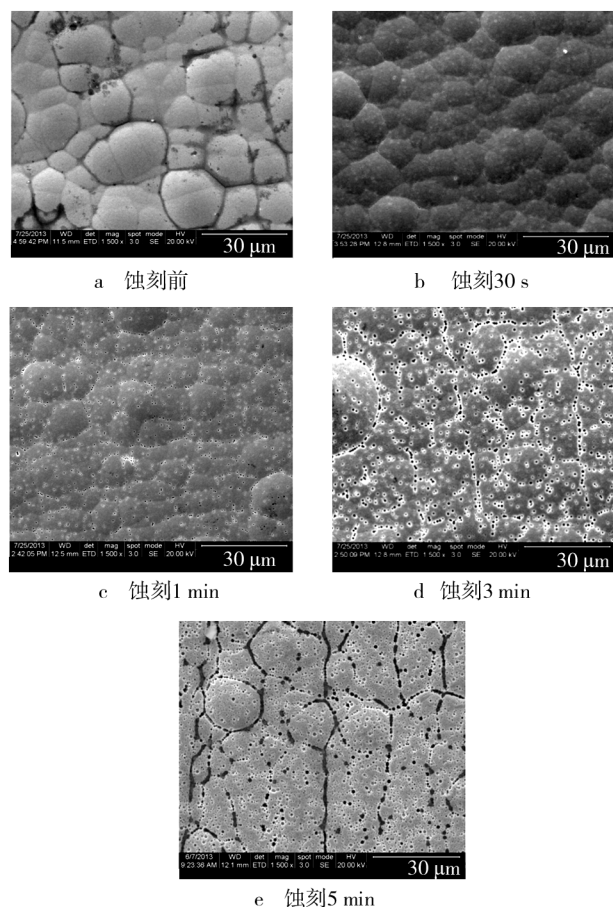


图2 电化学蚀刻层的 SEM 图像

Fig. 2 SEM micrographs of the electrochemical etching coatings

次磷酸钠在催化活性表面被氧化时,会产生游离电子,这些游离电子可在催化表面还原溶液中的金属离子,在一定的工艺条件下,可以通过控制时间来获得特定厚度的镀层。从图 2a 可以看出,镍-磷合金镀层由胞状物组成,表面均匀致密,无空隙存在,所有的大胞状物均由若干小胞状物组成,并相互挤压堆积生长。电化学蚀刻 30 s 后,镀层表面出现少量蚀刻孔洞,随着蚀刻时间的延长,孔洞数量逐渐增多且孔径增大。从图中可以看出,蚀刻层表面存在整体比较均匀的蚀刻孔洞,与胞状物面上的孔洞相比,胞状物交界处的孔洞明显更致密且尺寸更大,随着蚀刻时间的延长,胞状物交界处的孔洞有连在一起的趋势,而胞状物面上的孔洞也增多、变大。

化学镀镍磷合金本身为非晶结构,耐蚀性好,磷元素会在蚀刻溶液中形成钝化膜,因此蚀刻时间短于 30 s 时,镀层表面几乎不出现蚀刻微孔。胞状物交界处是原子排列较为疏松而紊乱的区域,这一区域缺陷密度大,原子比胞状物内部更为活泼,通常具有比较低的电位值,所以在电流作用下,表面钝化膜被破坏后,胞状物交界处优先被活化,发生蚀刻反应,产生蚀刻微孔,随后面上也发生蚀刻反应。

2.3 蚀刻深度

化学镀镍磷合金层的腐蚀往往发生在通至基体的孔洞处。化学镀镍层是阴极性镀层,在腐蚀原电池中会被保护,如果孔洞通至基体,镍-磷层与基体连接形成宏观电池,发生电偶腐蚀,会使腐蚀速率加快^[5]。因此进行电化学蚀刻时,要严格控制蚀刻时间,使蚀刻孔洞的深度在镀层厚度 $1/3 \sim 1/2$ 之间。如果蚀刻孔洞深度不够,后续表面改性,例如注入功能性物质、离子喷涂、热喷涂等,将难以与蚀刻层相结合,不能产生好的协同效应,影响最终性能;如果蚀刻孔过深,则可能破坏化学镀镍层,甚至造成腐蚀穿孔,有形成阴极腐蚀的危险。

图 3 为镍磷合金镀层蚀刻前后断面金相图(放大 500 倍),可以较清晰地看到蚀刻孔洞,能够测出蚀刻深度。蚀刻 30 s 的图片几乎看不到蚀刻孔洞;蚀刻 1 min 与 5 min 的图片中可以清晰看到,没有发生过度蚀刻造成穿孔缺陷,蚀刻孔洞数量有所增加。

图 4 为电化学蚀刻的阴极极化曲线。可以看出,

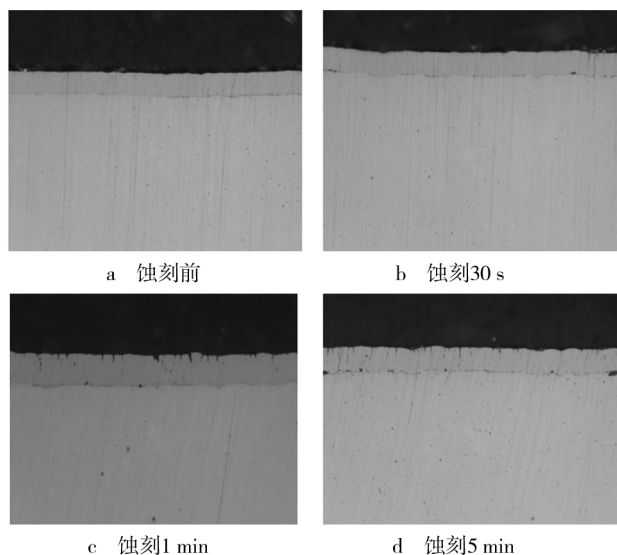


图3 电化学蚀刻层的截面形貌

Fig. 3 Cross-section morphology of electrochemical etching coatings

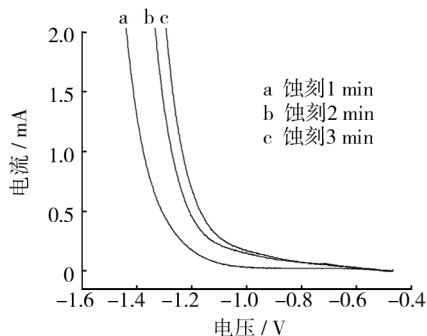


图4 电化学蚀刻层的阴极极化曲线

Fig. 4 Negative polarization curves of electrochemical etching coatings

蚀刻不同时间的镍磷合金镀层的自腐蚀电位基本持平,变化趋势也基本相同,没有发生突变,说明蚀刻后,镀层没有穿孔,还保持着镍磷合金镀层的耐蚀性能。随着极化电位的增大,蚀刻时间越长的镀层在极化曲线上表现出电流密度越大。这是因为蚀刻电流越大,相同时间内镀层上出现的孔洞越多,增大了镀层的表面积,使得电流密度出现了差异。通过这种方法可以准确判断镀层孔洞是否穿透至基体。

2.4 蚀刻层硬度

化学镀镍层显微硬度一般可达 400 ~ 600HV0.1,经热处理后,硬度能提高到 1000HV0.1 以上。图 5 为测得的蚀刻层硬度数据。由图可见,电化学蚀刻 30 s 左右与蚀刻前的硬度相差不大,而蚀刻时间达 1 min 后,硬度有逐渐降低的趋势,蚀刻 5 min 后降低至约 492HV。

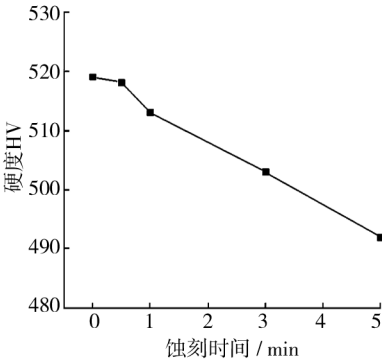
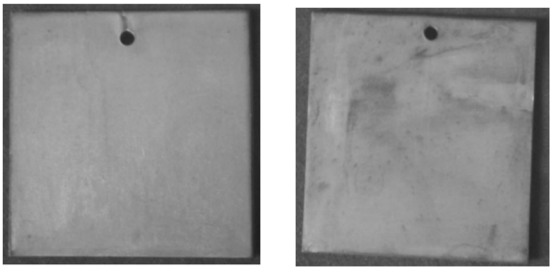


图 5 电化学蚀刻对蚀刻层硬度的影响
Fig. 5 Effect of the electrochemical etching on the electrochemical etching coatings

2.5 蚀刻层结合力

将蚀刻前后的镀镍合金板置于恒温加热炉内,在 300 ℃ 保温 1 h,取出后,在室温水里冷却淬火,并重复 10 次,表面未出现剥离、破裂、凸起、裂纹等现象,外观见图 6。这表明在合适的工艺条件下,电化学蚀刻没有影响镀层与基体的结合力。



a 电化学蚀刻前 b 电化学蚀刻后

图 6 蚀刻前后的镀层热处理后的外观
Fig. 6 The surface of electrochemical etching coatings before and after heat treatment

2.6 蚀刻层结构与成分

化学镀镍磷合金层的耐蚀性和电磁性能与结构、磷含量有密切的联系,对蚀刻前的胞状物面上与边界,以及蚀刻后的胞状物边界进行 EDS 分析,结果见表 2。

表 2 电化学蚀刻层化学成分
Tab. 2 The chemical composition of electrochemical etching coatings

蚀刻位置 及时间	元素的质量分数/%				
	C	O	P	Fe	Ni
边界蚀刻前	0.42	—	12.20	—	87.38
面上蚀刻前	0.36	—	11.99	—	87.65
边界蚀刻 2 min	0.52	0.69	7.32	0.40	91.07
边界蚀刻 5 min	0.17	1.91	4.01	3.03	90.88

从表 2 可以看出,蚀刻前,胞状物面上与边界处的化学成分基本相同,均未检测出 O 元素与 Fe 元素。蚀刻后,胞状物边界处检测出了 O 元素与 Fe 元素,与蚀刻前相比,P 元素含量明显减少,Ni 元素含量有所增加。Fe 元素的出现是由于,镍磷合金镀层靠近基体的地方存在一定的孔隙率,进行能谱测试时,测到了 Fe 基体。O 元素的出现是由于样品经电化学蚀刻并取出后,Ni 被空气中的氧气氧化,因此电化学蚀刻后,要及时进行随后的表面改性。P 元素含量随电化学蚀刻时间的延长而减少,Ni 元素含量减少的幅度则要小得多,这与化学镀镍磷合金的镀层形成过程有关。化学镀后,镀层中越靠近基底层,磷含量越少,而电化学蚀刻后,蚀刻微孔逐渐加深,所以磷含量会逐渐减少^[3-6]。因此,如果对镀层的电磁性能有一定要求,需要合理控制电化学蚀刻时间,保证蚀刻层磷含量满足要求。

电化学蚀刻因为是在电流的作用下首先破坏 P 形成的钝化膜,然后主要在镀层结构比较紊乱的交界处反应形成蚀刻微孔,随蚀刻时间延长,再在胞状物面上反应形成微孔,所以对镀层总体的非晶结构没有大的影响,如图 7 所示。

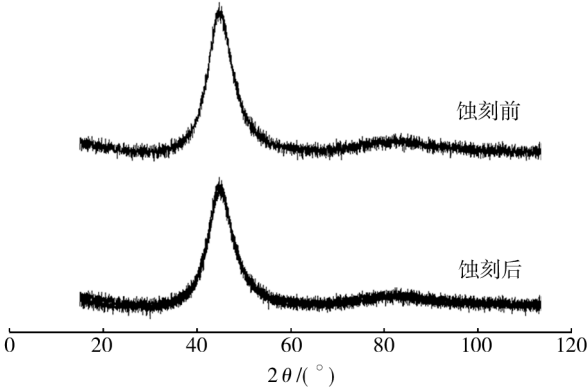


图 7 镀层电化学蚀刻前后的 XRD 谱
Fig. 7 XRD pattern of the coatings before and after electrochemical etching

3 结论

1) 电化学蚀刻会使镀层表面光泽度降低,颜色变暗。

2) 电化学蚀刻时,镀层表面胞状物交界处优先被蚀刻,随着蚀刻时间延长,胞状物面上再发生蚀刻,表面的微孔数量增多且孔径增大,比表面积增大。生成的蚀刻层微孔分布比较均匀,深度可通过调整工艺参数控制为 10 ~ 20 μm 之间,胞状物交界处生成的微孔密度大且孔径大。极化曲线分析表明,电化学蚀刻微孔没有穿透至基底的现象。

3) 电化学蚀刻会使蚀刻层硬度下降,对结合力没有大的影响。此外,电化学蚀刻不会改变镍磷合金镀层的物相结构,但会降低镀层磷含量。

参考文献

- [1] 唐娟,程凯,张韧,等. 化学镀镍-磷的研究与应用[J]. 电镀与涂饰,2011,30(8):24—27.
TANG Juan, CHENG Kai, ZHANG Ren, et al. Review on the Study and Application of Electroless Nickel-phosphorus Pla-

- ting[J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30(8): 24—27.
- [2] 董允,张廷森,林晓嫣. 现代表面工程技术[M]. 北京:机械工业出版社,2003.
DONG Yun, ZHANG Ting-sen, LIN Xiao-yan. Modern Surface Engineering Technology [M]. Beijing: China Machine Press, 2013.
- [3] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
LI Ning. Operative Technology of Electroless Plating [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [4] 杨丁. 金属蚀刻技术[M]. 北京:国防工业出版社,2007.
YANG Ding. Metal Etching Technology [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- [5] 胡文彬,刘磊,作亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
HU Wen-bing, LIU Lei, WU Ya-ting. Electroless Nickel Plating on Difficult-to-plate Substrates [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [6] 方信贤. 中温酸性化学镀镍磷合金组织和性能研究[J]. 表面技术,2007,38(4):25—27.
FANG Xin-xian. Study on Microstructure and Properties of Acidic Electroless Plating Ni-P Layer at Middle Temperature [J]. Surface Technology, 2007, 38(4): 25—27.

(上接第9页)

火花成形加工时的极间距。

3) 整个放电过程形成的等离子体具有准电中性的特性。

参考文献

- [1] 赵万生. 先进电火花加工技术[M]. 北京:国防工业出版社,2004.
ZHAO Wan-sheng. Advanced Electric Spark Machining Technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2004.
- [2] 崔景芝,王振龙. 放电通道的微观模拟及其物理性能研究[J]. 电加工与模具,2007(1):13—16.
CUI Jing-zhi, WANG Zhen-long. Microcosmic Simulation of Discharge Channel in EDM [J]. Electromachining & Mould, 2007(1): 13—16.
- [3] 于丽丽,刘永红,纪仁杰,等. 非导电工程陶瓷电火花加工放电通道模拟[J]. 系统仿真学报,2009,21(1):286—288.
YU Li-li, LIU Yong-hong, JI Ren-jie, et al. Simulation of Dis-

- charge Channel for Non-conductive Ceramics During Electrical Discharge Machining [J]. Journal of System Simulation, 2009, 21(1): 286—288.
- [4] SANG Chao-feng, SUN Ji-zhong, WANG De-zhen. Plasma Density Enhancement in Atmospheric-pressure Dielectric-barrier Discharges by High-voltage Nanosecond Pulse: a PIC Simulation [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43: 045202.
- [5] 何玲,揭晓华,陈磊. 液中脉冲放电制备陶瓷涂层的研究进展[J]. 材料研究与应用,2010,4(2):85—88.
HE Ling, JIE Xiao-hua, CHEN Lei. Research Progress of Electrical Discharge Coating in Liquid [J]. Materials Research and Application, 2010, 4(2): 85—88.
- [6] YEO S H, KURNIA W, TAN P C. Critical Assessment and Numerical Comparison of Electro-thermal Models in EDM [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 203: 241—251.
- [7] 邵福球. 等离子体粒子模拟[M]. 北京:科学出版社,2002.
SHAO Fu-qiu. Plasma Particle Simulation [M]. Beijing: Science Press, 2002.