

温度对化学镀 Ni-P 合金层形貌、硬度及耐蚀性的影响

金永中, 杨奎, 曾宪光, 倪涛, 丁松

(四川理工学院 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 目的 揭示在 70 ~ 95 °C 施镀温度范围, Ni-P 合金镀层显微形貌的变化规律, 并探讨表面形貌结构、合金硬度及耐蚀性能的相关性。方法 以施镀温度为变量, 通过化学沉积的方法制备 Ni-P 合金镀层。对镀层表面形貌进行表征, 测试镀层硬度, 并采用盐酸为腐蚀介质进行浸泡, 以相对腐蚀速率表征镀层的耐蚀性。结果 在 70 ~ 95 °C 的施镀温度范围内, 随着温度升高, 镀层形貌先趋于致密和平整, 而后表面粗化, 镀层的硬度和耐蚀性均呈现先提高、后降低的趋势。最佳镀层形貌和硬度值出现在 85 °C, 耐蚀性最好的施镀温度区间为 85 ~ 90 °C。结论 当镀液 pH 值为 4.5 ± 0.1 , 施镀时间为 3 h 时, 施镀的最佳温度为 85 °C。此条件下制备的镀层表面平整且均匀致密, 硬度高, 耐蚀性能优异。

关键词: 化学镀; Ni-P 合金; 镀层形貌; 耐蚀性; 硬度

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)04-0023-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.004

Influence of Plating Temperature on the Morphology, Hardness and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Alloy Plating

JIN Yong-zhong, YANG Kui, ZENG Xian-guang, NI Tao, DING Song

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

ABSTRACT: **Objective** The variation trend of surface morphology of the Ni-P alloy coating was studied in the plating temperature range of 70 ~ 95 °C. In addition, the correlations between alloy hardness, corrosion resistance and surface morphology were discussed. **Methods** Ni-P alloy coatings were prepared by chemical deposition at different plating temperatures. The surface morphology of Ni-P coatings was characterized by SEM. The hardness of Ni-P coatings was determined. And the corrosion resistance of Ni-P coatings was also characterized by the relative corrosion rate through soaking the samples in chlorhydric acid. **Results** In the plating temperature range of 70 ~ 95 °C, with the increase of the deposition temperature, the surface morphology of Ni-P coatings tended to be denser and smoother at first and then surface coarsening occurred. Both the hardness and corrosion resistance of the Ni-P coatings first increased and then decreased with the increasing deposition temperature. The best surface morphology and the maximum hardness were obtained at 85 °C and the deposition temperature range for good corrosion resistance was 85 ~ 90 °C. **Conclusion** The Ni-P coatings with flat, dense and smooth surface, high hardness and good corrosion resistance were prepared at 85 °C for

收稿日期: 2014-11-05; 修订日期: 2014-12-03

Received: 2014-11-05; Revised: 2014-12-03

基金项目: 四川省教育厅科研项目(12ZB077); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2013CL06)

Fund: Supported by Research Project of Sichuan Provincial Education Department (12ZB077) and Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Province (2013CL06)

作者简介: 金永中(1972—), 男, 四川人, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: JIN Yong-zhong(1972—), Male, from Sichuan, Ph. D., Associate professor, Research focus: material corrosion and protection.

3 h when the solution pH value was 4.5 ± 0.1 .

KEY WORDS: electroless plating; Ni-P alloy; coating morphology; corrosion resistance; hardness

化学镀镍是国外 20 世纪 50 年代初期出现的一种表面强化方法,由 Brenner 和 Riddell 发明,是以次亚磷酸钠为还原剂,通过自催化还原反应沉积镍-磷合金镀层的工艺过程^[1]。化学镀镍磷基合金镀层因硬度高,厚度均匀,耐磨性优异,在工业中得到了广泛应用^[2]。众多研究表明,影响化学镀镍层结构和耐腐蚀性能的因素有主盐、pH 值、时间、温度等^[3-5]。其中,温度是化学反应热力学和动力学的重要参数,直接影响离子的运动速率和还原剂的活性,从而影响镍、磷的沉积速率,影响镀层的结构和成分,进而影响镀层与基体的结合强度和镀层的耐蚀性。但是温度过高,镀液会因为磷的大量析出而稳定性变差,发生分解^[6-8]。因此,适宜的温度对化学镀镍磷合金镀层具有重要的意义。

温度对化学镀镍磷合金影响的相关研究,主要集中在对沉积速率、镀层厚度、孔隙率、粗糙度和稳定性等的影响,而对组织形貌、硬度、耐蚀性的影响研究较少^[9-13]。文中以 Q235 钢为基材,重点研究温度对化学镀镍磷合金的形貌、硬度及耐蚀性的影响。

1 实验

1.1 化学镀 Ni-P

将 Q235 钢基材切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的试样,经以下步骤进行预处理:1) 200[#]—2000[#] 金相砂纸逐级打磨,直至出现镜面光泽且划痕较少;2) 80 ~ 90 °C 除油液(氢氧化钠 40 g/L,碳酸钠 30 g/L,磷酸钠 40 g/L)除油 10 ~ 15 min;3) 室温下,10% (质量分数,后同) 盐酸除锈(活化) 3 ~ 5 min。

预处理完成后,进行化学镀 Ni-P 层。镀液配方为:25 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 30 mL/L $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, 14 g/L NaAc。施镀工艺条件为:pH = 4.5, 时间 3 h, 温度 70, 75, 80, 85, 90, 95 °C。

1.2 测试表征

1) 镀层形貌。采用捷克 Tescan-3 型扫描电子显微镜(SEM)观测试样表面的微观形貌特征。

2) 镀层硬度。采用 HV-5 型小负荷维氏硬度计测定试样的维氏硬度值,采用顶角为 136° 的金刚石四

棱锥压头,其压痕为正方形。本研究采用硬质材料常用的加载载荷 $A = 0.5\text{ kg}$, 物镜放大倍率 $D = 40$ 倍,保载时间 10 s。测试时,对每个试样随机测 3 个点,取平均值。维氏硬度 HV (单位 kg/mm^2 , $1\text{ kg/mm}^2 = 9.806\text{ 65 MPa}$) 与载荷 A 、压痕对角线长度 B (mm) 的关系为:

$$\text{HV} = 1.855 \frac{A}{(B/D)^2} \quad (1)$$

3) 镀层耐蚀性。由于 Ni-P 合金镀层质量较小,厚度较薄,若采用失重法获得腐蚀速率,误差较大,故本研究采用相对腐蚀速率来表征镀层的耐蚀性。具体操作步骤如下:1) 采用 10% 盐酸作为腐蚀介质,设定腐蚀时间为 3, 6, 12, 24, 48, 72 h, 记录试样腐蚀前的质量 m_0 和腐蚀设定时间后的质量 m_t ; 2) 计算每个时间节点对应的相对腐蚀质量损失 $= (m_0 - m_t) / m_0 \times 100\%$; 3) 以相对腐蚀质量损失对腐蚀时间作图,每两个数据点间直线的斜率即为该时间段的镀层平均腐蚀速率。

2 结果及分析

2.1 温度对镀层形貌的影响

图 1 为各施镀温度下所得镀层的形貌。可以看出,70 °C 的镀层非常薄,并且局部有露底现象;75 °C 的镀层逐步增厚,但有明显的气孔和缝隙;80 °C 的镀层已经较为致密,但仍然存在少量针孔和缝隙,均匀性一般;85 °C 下的镀层非常均匀、致密,针孔较少;90 °C 的镀层虽然致密性好,但是有球形瘤状物生成,显得粗糙不平;95 °C 的镀层表面富集了大量 Ni-P 粉末颗粒。综上所述,在 70 ~ 85 °C 区间,镀层的平滑性、均匀性、致密性随温度升高而逐步提高;温度达到 90 °C 以上时,镀层变得明显粗糙,甚至有 Ni-P 粉末颗粒沉积。故施镀温度在 85 °C 左右,镀层形貌最好。

出现上述现象的原因分析如下:温度为沉积反应提供外界能量^[14],温度越高对反应越有利,即镀层沉积速度越快,因此在 70 ~ 85 °C,温度越高,镀层越均匀致密;另一方面,温度是影响镀液稳定性的重要因素,温度过高,镀液反应异常剧烈,导致部分还原剂与镍离子直接化合,在镀层中形成球型瘤状物,甚至以 Ni-P 粉末析出在镀层表面。

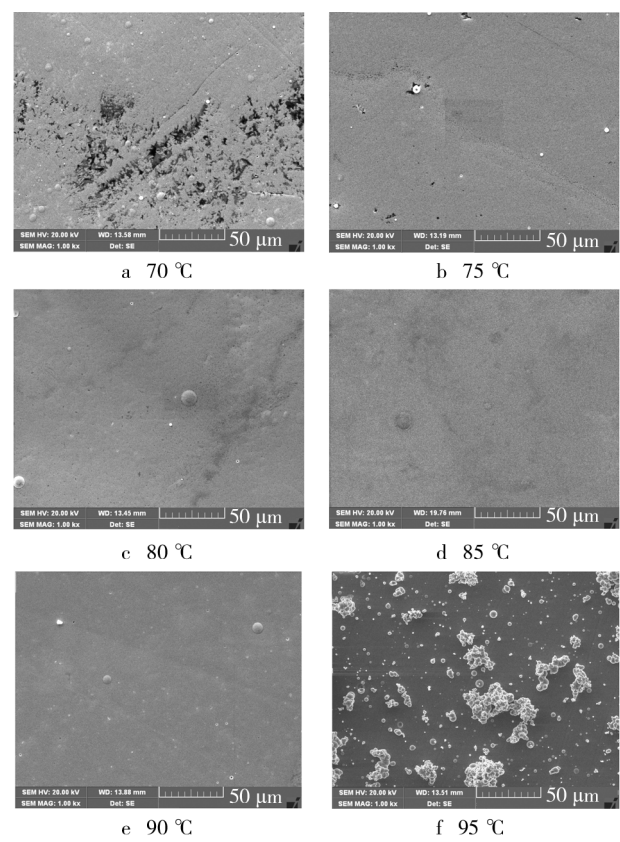


图 1 施镀温度对镀层形貌的影响

Fig. 1 Effect of the plating temperature on the surface morphology of Ni-P coatings

2.2 温度对镀层硬度的影响

施镀温度对 Ni-P 镀层硬度的影响如图 2 所示。在 70 ~ 85 °C 范围内,镀层硬度随着温度的升高而增大;超过 85 °C 后,镀层硬度随温度的升高而急剧减小。硬度最大值对应的施镀温度为 85 °C。

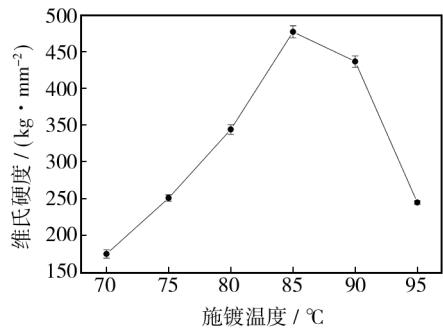


图 2 施镀温度对镀层平均硬度的影响

Fig. 2 Effect of the plating temperature on the hardness of Ni-P coatings

图 2 说明镀层硬度随施镀温度的升高出现了先增大、后减小的变化趋势。从图 1 的镀层显微形貌分析可知,在 70 ~ 85 °C 范围内,随着温度的升高,镀层

表面的针孔等组织缺陷趋于减少,组织趋于致密。由于硬度值对材料组织中存在的孔隙特别敏感,因此低温施镀时镀层硬度较低,在 70 °C 时仅为 174 kg/mm²。在 85 °C 获得的均匀、致密的组织则表现出最高 HV 硬度值(477 kg/mm²)。而在 90,95 °C 温度下施镀时,镀速加快,镀液发生了分解,且温度越高,镀液开始发生分解的时间越早(90 °C 时约 50 min 开始分解,95 °C 时约 30 min 开始分解,且都是约 20 min 分解完全),使镀层组织致密度下降,从而硬度大幅下降。

2.3 温度对镀层腐蚀速率的影响

图 3 为 Ni-P 合金镀层试样在 10% 盐酸溶液中腐蚀 72 h 后的表面形貌。由图 3 可知,70,75,95 °C 的镀层试样表面腐蚀严重,棱角边缘处出现了腐蚀裂缝,存在镀层边缘脱落现象;85 °C 的镀层试样形貌保持完整。从图 4 可以看出,在 70 ~ 90 °C 的温度范围

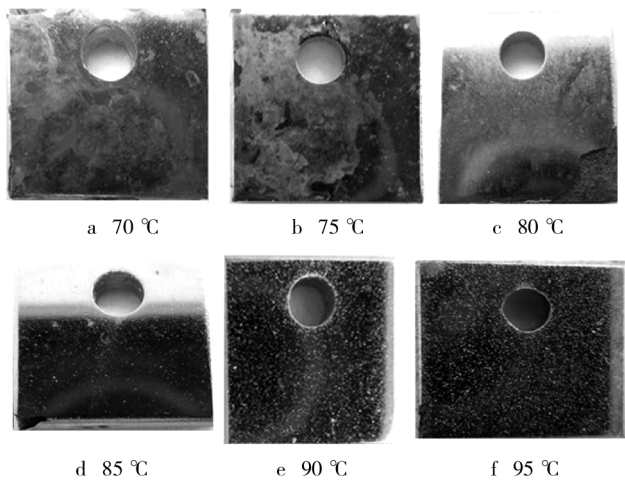


图 3 不同施镀温度下所获得镀层的腐蚀形貌

Fig. 3 Corrosion morphology of Ni-P alloys obtained at different plating temperatures

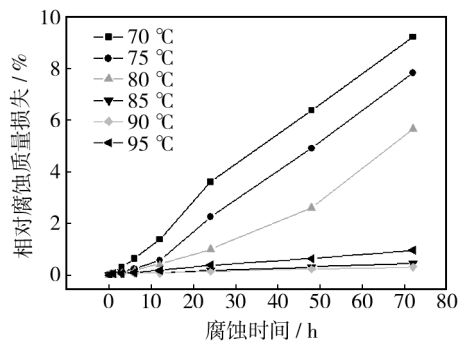


图 4 施镀温度对镀层腐蚀速率的影响

Fig. 4 Effect of the plating temperature on the corrosion rate of Ni-P coatings

内,镀层的平均腐蚀速率随温度的升高而降低;但当温度达到 95 ℃,镀层的腐蚀速率反而增大(大于 85 ℃的镀层腐蚀速率)。最低腐蚀速率对应的施镀温度为 85 ~ 90 ℃。

分析认为:温度越高,镀层的含磷量越高,越易形成镍磷固溶体。镍磷固溶体是一种非晶态结构排列的长程无序组织,其分布非常均匀,不存在晶界、位错、孪晶或其他缺陷。此外,温度越高,镀速越快,在相同的施镀时间内,厚度和致密性都随温度的升高而增加。因此,Ni-P 镀层的耐蚀性随温度升高而逐渐增强。之所以出现 95 ℃的镀层腐蚀速率升高,主要是因为该温度下镀液非常不稳定,镀液分解影响镀层的正常沉积,使得镀层厚度大大降低。

3 结论

1) 在 70 ℃施镀时,镀层致密性差;随着施镀温度的升高,镀层的平整性和致密性增加,在 85 ℃达到最佳效果;温度超过 85 ℃,由于镀液的不稳定性增强,镀层的平整性和致密性均变差。

2) 在 70 ~ 95 ℃范围内,随着施镀温度的升高,镀层硬度出现先增大、后减小的趋势。在 85 ℃下获得的镀层具有最大硬度值(HV 值为 477 kg/mm²)。

3) 在 70 ~ 95 ℃范围,随着施镀温度的升高,镀层耐蚀性呈现先升高、后降低的趋势。在 85 ~ 90 ℃下获得的镀层耐蚀性最好。

参考文献

- [1] 祝文沙. 玻璃表面无钯活化及化学镀镍磷工艺研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2013.
ZHU Wen-sha. Glass Surface Activation without Using Palladium Salt and Chemical Plating of Nickel Phosphorus Craft Research [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2013.
- [2] 刘宏,卞建胜,李莎,等. 化学镀镍磷基合金镀层耐磨性的研究进展[J]. 表面技术,2012,41(4):91—94.
LIU Hong, BIAN Jian-sheng, LI Sha, et al. Current Statuses of the Wear Resistance of Electroless Ni-P Based Alloy Plating [J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 91—94.
- [3] 李东栋,王凤平. 硫酸镍和碱式碳酸镍主盐对镁合金化学镀镍的影响[J]. 材料保护,2008,41(7):73—77.
LI Dong-dong, WANG Feng-ping. Effect of Main Salts on the Properties of Electroless Nickel Coating on AZ91D Magnesium Alloys [J]. Materials Protection, 2008, 41(7): 73—

77.

- [4] 姜冬梅,赵金瑞,李雪松,等. pH 值对 AZ91D 镁合金化学镀镍的影响[J]. 电镀与环保,2008,28(2):37—42.
JIANG Dong-mei, ZHAO Jin-rui, LI Xue-song, et al. Influence of pH Value on Electroless Ni-P Coatings on AZ91D Magnesium Alloy [J]. Electroplating & Pollution Control, 2008, 28(2): 37—42.
- [5] 尚淑珍,路贵民,赵祖欣,等. 沉积时间对镁合金表面化学镀镍磷合金的影响[J]. 表面技术,2009,38(6):73—75.
SHANG Shu-zhen, LU Gui-min, ZHAO Zu-xin, et al. Effects of Deposition Time on Electroless Ni-P Plating of Magnesium Alloy [J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 73—75.
- [6] 陈月华,刘永永,江德凤,等. 化学镀镍施镀过程稳定性分析[J]. 表面技术,2013,42(2):74—76.
CHEN Yue-hua, LIU Yong-yong, JIANG De-feng, et al. Evaluation on Plating Stability in Electroless Nickel Deposition [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 74—76.
- [7] 李国华,郝建民,陈永楠,等. 温度对 AZ91D 镁合金化学镀镍层结构和耐蚀性能的影响[J]. 铸造技术,2014,35(2):305—308.
LI Guo-hua, HAO Jian-min, CHEN Yong-nan, et al. Effects of Temperature on Structure and Corrosion Resistance of AZ91D Alloys Chemical Nickel Coating [J]. Foundry Technology, 2014, 35(2): 305—308.
- [8] 包雨威. 细薄钢件表面化学镀工艺的研究[D]. 上海:东华大学,2014.
BAO Yu-wei. Research on Thin Steel Surface Plating Process [D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [9] 尚淑珍,路贵民,赵祖欣,等. 沉积温度对 AZ31 镁合金镍磷合金镀层的影响[J]. 腐蚀与防护,2010,31(20):125—127.
SHANG Shu-zhen, LU Gui-min, ZHAO Zu-xin, et al. Effects of Bath Temperature on Ni-P Plating of AZ31 Magnesium Alloy [J]. Corrosion and Protection, 2010, 31(20): 125—127.
- [10] 朱焱,孔小雁,黄锦涛. Q235 钢上中温化学镀镍磷合金工艺[J]. 电镀与涂饰,2011,30(5):21—24.
ZHU Yan, KONG Xiao-yan, HUANG Jin-tao. Process of Electroless Nickel-Phosphorus Alloy Plating on Q235 Steel at Medium Temperature [J]. Electroplating and Finishing, 2011, 30(5): 21—24.
- [11] 黄琳,徐想娥,汪万强. 低温化学镀镍磷合金工艺[J]. 电镀与涂饰,2013,32(4):21—23.
HUANG Lin, XU Xiang-e, WANG Wan-qiang. Electroless Nickel-Phosphorus Alloy Plating at Low-temperature [J]. Electroplating and Finishing, 2013, 32(4): 21—23.

- [3] MATTHEWS S. Plasma Spraying of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ Composite Coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206 (14): 3323—3331.
- [4] TONG Xin, ZHOU Hong, REN Lu-quan, et al. Thermal Fatigue Characteristics of Gray Cast Iron with Non-smooth Surface Treated by Laser Alloying of Cr Powder [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2527—2534.
- [5] JASIM Mohammed, KADHIM, AL-RUBAIEY Sami Ibrahim, et al. The Influence of Laser Specific Energy on Laser Sealing of Plasma Sprayed Yttria Partially Stabilized Zirconia Coating [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2013, 51 (2): 159—166.
- [6] 胡振峰, 汪笑鹤, 吕鏖, 等. 自动化电刷镀技术在发动机缸体再制造中的应用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 27—30.
- HU Zhen-feng, WANG Xiao-he, LV Biao, et al. Automatic Brush Electroplating Technology Applied to Remanufacturing Cylinder Body of Engine [J]. China Surface Engineering, 2012, 25(4): 27—30.
- [7] 朱国珍, 王道勇. 精细铸件已加工面缺陷修复技术 [J]. 中国铸造装备与技术, 2010(4): 24.
- ZHU Guo-zhen, WANG Dao-yong. Repair Technology of Defect on Machined Surface of Fine Castings [J]. China Foundry Machinery & Technology, 2010(4): 24.
- [8] 张玉峰, 许湘军, 吴付栓. 一种用于 20Cr2Ni4A 钢表面渗碳层的复合刷镀修复工艺 [J]. 表面技术, 2010, 39(3): 100—102.
- ZHANG Yu-feng, XU Xiang-jun, WU Fu-shuan. A Composite Brush Plating Repairing Technology for 20Cr2Ni4A Steel Surface Carburized Layer [J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 100—102.
- [9] 宾胜武. 刷镀技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- BIN Sheng-wu. Brush Plating Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [10] GYFTOU P, STROUMBOULI M. Tribological Study of Ni Matrix Composite Coatings Containing Nano and Micro SiC Particles [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(23): 4544—4550.
- [11] SHI Lei, SUN Chu-feng, GAO Ping, et al. Mechanical Properties and Wear and Corrosion Resistance of Electrodeposited Ni-Co/SiC Nano-composite Coating [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3591—3599.
- [12] SUVACI E, OH K S, MESSING G L. Kinetics of Template Growth in Alumina during the Process of Templated Grain Growth (TGG) [J]. Acta Materialia, 2001, 49(11): 2075—2081.
- [13] 冶银平, 周惠娣, 陈建敏, 等. 电刷镀镍纳米镀层的结构和磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 112—116.
- YE Yin-ping, ZHOU Hui-di, CHEN Jian-min, et al. Microstructure and Wear Behavior of Nickel-based Nanocoatings Prepared by Electro-brush Plating [J]. Tribology, 2005, 25(2): 112—116.
- [14] 张国辉, 谢凤宽, 闫涛. 电刷镀 n-SiC/Ni 镀层修复火炮身管在海水中腐蚀试验研究 [J]. 中国材料科技与设备, 2013, 30(3): 42—44.
- ZHANG Guo-hui, XIE Feng-kuan, YAN Tao. Study on the Corrosion Experiment of n-SiC/Ni Composite Coating Repair Gun Barrel in Seawater [J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment, 2013, 30(3): 42—44.
- [15] 凌文丹, 袁庆龙, 李平. Y_2O_3 对 Ni-Co-W 复合电刷镀层的组织与耐蚀性的作用 [J]. 材料保护, 2012, 45(10): 15—18.
- LING Wen-dan, YUAN Qing-long, LI Ping. Effect of Y_2O_3 Nanoparticles on Microstructure and Corrosion Resistance of Electro-brush Plated Ni-Co-W Composite Coating on Mild Steel Substrate [J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(10): 15—18.
- (上接第 26 页)
- [12] 龚妙毅. 低温化学镀镍溶液及工艺条件的影响 [J]. 科技创新与应用, 2013(31): 14.
- GONG Miao-yi. Effects of Low Temperature Electroless Nickel Plating Solution and Process Conditions [J]. Technology Innovation and Application, 2013(31): 14.
- [13] 苒清华, 韩剑, 支二辉, 等. 温度对镁合金表面化学镀 Ni-P 合金性能的影响 [J]. 南方金属, 2010(1): 21—23.
- CHANG Qing-hua, HAN Jian, ZHI Er-hui, et al. Effects of Temperature on the Properties of the Electroless Ni-P layer on Magnesium Alloy [J]. Southern Metals, 2010(1): 21—23.
- [14] 王喜然, 郭东海, 张齐飞, 等. 工艺条件对碳钢表面化学镀 Ni-P 质量的影响 [J]. 表面技术, 2009, 38(5): 74—76.
- WANG Xi-ran, GUO Dong-hai, ZHANG Qi-fei, et al. Effects of Process Conditions of Electroless Ni-P Plating on Coating Quality of Carbon Steel [J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 74—76.