

氧化镱对碳钢表面化学镀 Ni-Zn-P 合金的影响

万丽娟¹, 蒋柏泉^{1,2}, 魏林生²

(1. 南昌大学科技学院 生化系, 南昌 330029; 2. 南昌大学 环境与化工学院, 南昌 330031)

摘要: 目的 改善 Ni-Zn-P 合金镀层的制备工艺和镀层的物理性能。方法 鉴于稀土镧系元素因特殊电子结构表现出优异的物理和化学性能, 向基础镀液中添加 Yb_2O_3 , 在低碳钢管表面化学镀沉积 Ni-Zn-P 合金镀层。通过称量法算得沉积速率, 通过盐水浸泡实验测试镀层耐蚀性, 采用扫描电镜观察镀层的表面形貌, 用 X-射线衍射仪检测镀层的晶体结构, 考察镀液中 Yb_2O_3 浓度对镀层的沉积速率、表面形貌、耐蚀时间、晶体结构等的影响。**结果** 随着 Yb_2O_3 浓度的增大, 镀层的沉积速率呈先升高、后下降的趋势, 镀层的表面形貌、耐蚀时间和晶体结构均是先得到改善, 而后被削弱。向基础镀液中添加 15 mg/L Yb_2O_3 后, 镀速提高了 21.6%, 耐蚀时间延长了 16.7%, 镀层由粗糙、灰暗、不均匀和有缺陷, 变为平整、光亮、均匀和致密, 镀层的非晶相程度得到一定强化, 耐蚀性能有所提高。**结论** 基础镀液中添加 Yb_2O_3 的适宜质量浓度为 15 mg/L, 该条件下可提高 Ni-Zn-P 合金的镀速, 并改善镀层的质量。

关键词: 化学镀; 氧化镱; Ni-Zn-P 合金; 稀土

中图分类号: TQ153.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)07-0011-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.003

Effects of Ytterbium Oxide on Electroless Plating Ni-Zn-P Alloy on Surface of Low Carbon Steel

WAN Li-juan¹, JIANG Bo-quan^{1,2}, WEI Lin-sheng²

(1. Department of Biology and Chemistry, Nanchang University College of Science and Technology, Nanchang 330029, China;
2. School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the technical process and physical property of Ni-Zn-P alloy. **Methods** In view of the special electronic structures and excellent physical and chemical properties of rare earth lanthanide elements, ytterbium oxide (Yb_2O_3) was added into the basic plating solution to deposit Ni-Zn-P alloy coating on the surface of low carbon steel tube. The weight method, the salt water immersion method, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer (XRD) were used to calculate the deposition rate, measure the corrosion resistance, observe the surface morphology and detect the crystal structure of the coating, respectively. The effects of Yb_2O_3 concentration on deposition rate, surface morphology, corrosion resistance time and crystal struc-

收稿日期: 2015-03-19; 修订日期: 2015-04-14

Received: 2015-03-19; Revised: 2015-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(11105067)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(11105067)

作者简介: 万丽娟(1982—), 女, 江西人, 硕士, 主要研究方向为电化学和表面技术。

Biography: WAN Li-juan(1982—), Female, from Jiangxi, Master, Research focus: electrochemistry and surface technology.

通讯作者: 蒋柏泉(1949—), 男, 江苏人, 教授, 主要研究方向为电化学和固体材料。

Corresponding author: JIANG Bo-quan (1949—), Male, from Jiangsu, Professor, Research focus: electrochemistry and solid materials.

ture of the coating were investigated. **Results** The experiment showed that with the increase of Yb_2O_3 concentration, the deposition rate firstly increased and then decreased, and the surface morphology, corrosion resistance time and crystal structure of the coating were also firstly improved and then weakened. When 15 mg/L Yb_2O_3 was added into the basic plating solution, the deposition rate was increased by 21.6%, the corrosion resistance duration was extended by 16.7%, the rough, grey dark and uneven surface with defects became smooth, bright, uniform and dense, the amorphous phase levels were reinforced to certain degree and the corrosion resistance ability was improved. **Conclusion** The suitable mass concentration of Yb_2O_3 added into the basic plating solution is 15 mg/L, under which the deposition rate can be increased and the coating quality of Ni-Zn-P alloy can be improved.

KEY WORDS: electroless plating; ytterbium oxide; Ni-Zn-P alloy; rare earth

稀土镧系元素具有较大的原子半径和特殊的电子结构,因而具有良好的物理和化学性能,有着极为广泛的用途。在各种材料的制备及加工工艺中,添加稀土镧系化合物可明显改善工艺条件,提高产品性能,被誉为“优异的多功能添加剂”^[1]。

在 Ni-P 化学镀液中添加第三种金属元素(锌)可以制得 Ni-Zn-P 三元合金镀层,其耐蚀、耐磨、耐热、磁性、导电等物理性能均优于 Ni-P 二元合金镀层。采用电镀和化学镀的方法均可在金属基体表面沉积 Ni-Zn-P 合金,但相比之下,后者具有工艺简单、在复杂镀件上沉积更加均匀的特点,因此被广泛采用^[2-3]。近年来有关化学镀 Ni-Zn-P 合金的研究较多,主要集中于工艺优化、镀层性能、反应动力学等方面^[4-7]。

镱是稀土镧系元素之一,属重稀土,外层电子结构为 $4f^14 6s^2$,原子半径为 0.24 nm,由于其优异的性能,已被广泛应用于电镀和化学镀工艺中^[8-12]。为了改善化学镀 Ni-Zn-P 合金的工艺和镀层性能,文中通过向基础化学镀液中添加稀土氧化镱(Yb_2O_3),制备 Ni-Zn-P 合金,主要研究 Yb_2O_3 对镀速及镀层表面质量、耐蚀性能、晶体结构的影响。

1 实验

1.1 化学镀 Ni-Zn-P 合金

基材采用 20#钢管,规格为: $d=12.5\text{ mm}$, $\delta=1.25\text{ mm}$, $l=35\text{ mm}$ 。实验中所用试剂的纯度及生产厂家见表 1。基础镀液组成如下:NiSO₄·6H₂O 27 g/L, ZnSO₄·7H₂O 8 g/L, Na₂HP₂ 16 g/L, NH₄Cl 46 g/L, C₆H₅Na₃O₇·2H₂O 90 g/L, H₄CdO₅SC₆ 2 g/L。

用 BS224S 型精密电子天平称取一定量的 Yb_2O_3 固体,用 1 mol/L 盐酸溶解后,移入容量瓶中,用蒸馏水稀释至一定浓度。量取一定体积的 Yb_2O_3 溶液加入到基础镀液中,获得 Yb_2O_3 质量浓度分别为 0, 5, 15, 25, 35, 45 mg/L 的 6 种镀液。用氢氧化钠溶液调

表 1 相关试剂

Tab. 1 Related reagents

试剂	纯度	生产厂家
NiSO ₄ ·6H ₂ O	≥98.5%	上海恒信化学试剂有限公司
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	≥99%	广东汕头市西陇化工厂
NH ₄ Cl	≥99%	广东汕头市西陇化工厂
Na ₂ HP ₂	≥99%	广东汕头市西陇化工厂
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	≥99%	天津市科密欧化学试剂开发中心
H ₄ CdO ₅ SC ₆	≥99%	天津市大茂化学仪器供应站
NaOH	≥96%	江西华南化工试剂厂
Yb ₂ O ₃	≥99.5%	赣州稀鸿高新材料有限公司

节镀液 pH=9.0(PHS-3C型酸度计测试),温度达到 90 °C(HH-2型数显恒温水浴锅控制)后,将经预处理的钢管镀件^[4]放入镀液中施镀 2 h。化学镀完成后,取出镀件并冲洗,风干后,称量,根据公式计算镀速 v :

$$v = \frac{m_2 - m_1}{A \times t}$$

式中: m_1 为钢管镀件镀前质量, m_2 为钢管镀件镀后质量, A 为钢管镀件有效面积, t 为施镀时间。

1.2 表征及测试

1) 采用 S-570 型电子显微扫描镜(日本日立公司)观察镀层表面形貌。

2) 采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司)分析镀层晶体结构。

3) 采用浸泡法^[4,13-14]表征镀层的耐腐蚀性能。将镀件浸泡在 5% (质量分数) NaCl 溶液中,其 pH 值为 7.0, 温度为 35 °C。以 12 h 为一周期,连续观察,从开始浸入至出现白锈的时间记为耐蚀时间。

2 结果与讨论

2.1 Yb_2O_3 浓度对镀速的影响

Ni-Zn-P 沉积速率随 Yb_2O_3 浓度的变化如图 1 所

示。从图 1 可见, 在 Yb_2O_3 质量浓度 $0 \sim 15 \text{ mg/L}$ 范围内, 镀速随着 Yb_2O_3 浓度的增加而增大, 直至达到最大镀速 $4.48 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。但是, 当 Yb_2O_3 浓度大于 15 mg/L 时, 镀速随着 Yb_2O_3 浓度的增加而快速下降。 Yb^{3+} 具有较大的有效电荷数, 因而有良好的吸附能力, 在沉积过程中能够优先吸附在基体表面的缺陷处, 降低表面活化能, 加快金属离子向基体表面迁移; Yb^{3+} 具有助催化作用, 能够加速主盐硫酸镍的分解及镍离子的沉积; Yb^{3+} 能够快速均匀地携带镍离子和配位离子向基体表面吸附并发生氧化还原反应; Yb^{3+} 具有较多的空穴轨道, 容易与柠檬酸三钠发生配位, 使镀液中游离的镍离子浓度增加, 促进镍离子向基体催化表面跃迁; 这四个方面促使了镀速的提高。然而, 当镀液中 Yb_2O_3 浓度过高时, 过量的 Yb^{3+} 覆盖在基体表面活性中心, 减少了活化分子间的碰撞机会, 导致镀速降低, 并且 Yb^{3+} 越过量, 对镀速的抑制作用越明显。

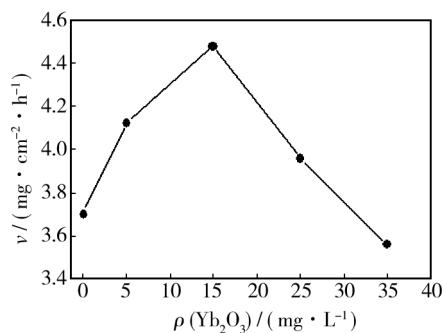


图 1 Yb_2O_3 浓度对镀速的影响

Fig. 1 Effect of Yb_2O_3 concentration on deposition rate

2.2 Yb_2O_3 浓度对镀层质量的影响

Ni-Zn-P 镀层微观表面形貌随 Yb_2O_3 浓度的变化如图 2 所示。从图 2a 可见, 基础镀液中未添加 Yb_2O_3 时, 镀层显得灰暗、粗糙和不匀, 局部有明显缺陷。镀液中添加 Yb_2O_3 后, 镀层的表面质量随着 Yb_2O_3 浓度增加而渐有改善, 当 Yb_2O_3 质量浓度增大到 15 mg/L 时, 所得的镀层较为平整、光亮、均匀, 无明显缺陷, 如图 2b 所示。在基础镀液中添加适量的 Yb_2O_3 能够改善化学镀 Ni-Zn-P 合金镀层表观形貌的原因可解释为: 化学镀层的生长包括晶核的形成和晶核的生长两个步骤, 晶核的形成速度和晶核形成后的生长速度决定了所得晶粒的大小。晶核形成速度较快而晶核生长速度较慢, 则生成的晶核较多, 晶粒较细密, 反之晶粒粗而稀。 Yb 元素对晶粒的细化作用在于 Yb_2O_3 为表面活性物质, 它特有的 4f 电子结构使其具有较强的

吸附能力, 因此 Yb^{3+} 能够动态吸附在基体表面的活性点上。这一方面抑制晶核的生长, 使得生成的晶核尺寸较小, 进而催化促进更多晶核的形成, 使晶核在沉积面上分布密度变大; 另一方面, 有利于氢气的析出及加快原子传输速度, 使胞状物减少, 镀层呈现出微晶结构, 均匀致密。同时, 由于优良吸附作用, Yb^{3+} 能够携带反应物离子吸附在基体表面的缺陷处(如空位、位错露头、晶界等)进行沉积反应, 从而减少或避免了镀层缺陷, 使合金更加均匀致密, 有利于镀层耐蚀能力的提高。然而, 当 Yb_2O_3 质量浓度超过 15 mg/L , 而主配位剂和稳定剂浓度一定时, 由于过量的 Yb^{3+} 与主配位剂次磷酸钠配位, 从而使镀液中游离的镍离子浓度过高, 因此发生大量不均匀沉积, 镀层粗糙暗淡, 颗粒大小不均, Yb_2O_3 浓度越高, 这种现象越明显(见图 2c)。

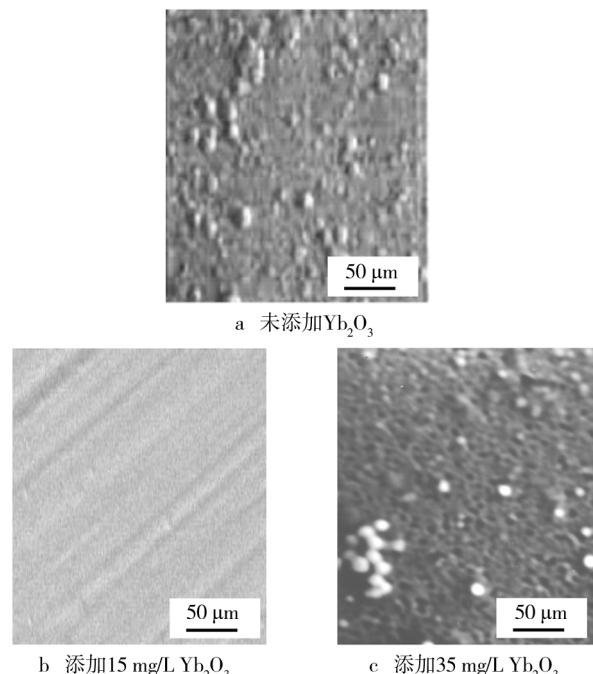


图 2 Yb_2O_3 浓度不同时 Ni-Zn-P 镀层的表面 SEM 形貌

Fig. 2 Surface morphology of Ni-Zn-P coatings with different Yb_2O_3 concentrations

2.3 Yb_2O_3 浓度对镀层耐蚀性能的影响

将 Yb_2O_3 质量浓度分别为 $0, 5, 15, 25, 35 \text{ mg/L}$ 时获得的镀件(镀态)进行浸泡法耐腐蚀性能测试, 耐蚀时间 t 随 Yb_2O_3 浓度的变化如图 3 所示。

从图 3 可见, 随着 Yb_2O_3 质量浓度从 0 增大至 15 mg/L , 镀层耐蚀时间从 240 h 延长至 280 h ; Yb_2O_3 质量浓度继续增大, 耐蚀时间缩短。在基础镀液中添加适量的 Yb_2O_3 后, 可使金属镀层极化曲线的开路电位正移, 腐蚀电流密度变小, 从而耐蚀性能提高, 耐蚀时

间延长。同时,镀层的耐蚀性能还与其表面质量密切相关。在本实验中,向基础镀液中添加 15 mg/L 的 Yb_2O_3 可制备较为致密、平整、光滑的镀层,因而盐水不易浸入至基体表面,使得镀层耐蚀时间较长。此外,在最适宜 Yb_2O_3 浓度下,镀层不仅质量好,而且比其他条件下的镀层厚(因镀速高),这也是其耐蚀时间长的原因之一。但是,当 Yb_2O_3 浓度过高时,镀层致

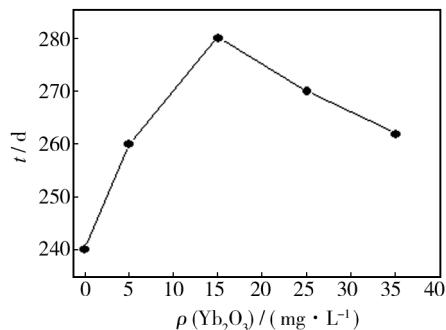


图 3 Yb_2O_3 浓度对 Ni-Zn-P 镀层耐蚀性能的影响

Fig. 3 Effect of Yb_2O_3 concentration on corrosion resistance of Ni-Zn-P coating

密度较差,出现了少量缺陷,使得局部基体表面暴露,直接与盐水接触,从而导致锈斑提前产生。

2.4 Yb_2O_3 浓度对镀层晶体结构的影响

未添加和添加 15 mg/L Yb_2O_3 时的 Ni-Zn-P 镀层的 X-射线衍射图谱如图 4 所示。从图 4 可见,未添加 Yb_2O_3 时的镀层(镀态)在 $2\theta=44^\circ$ 左右处可见一个顶部尖、底部宽的衍射峰,说明该镀层是由立方镍相和非晶相两部分组成^[15-16]。添加 Yb_2O_3 时的镀层的 XRD 图谱形状基本与未添加 Yb_2O_3 时的相似,未见 Yb 的衍射峰出现。在添加适量 Yb_2O_3 的化学镀液中进行镍和镍合金沉积时,由于 Yb 的还原电位比主还原剂负得多,因此不易被还原沉积。施镀过程中, Yb 离子有可能夹带混在镀层中,但量很少,因此在 XRD 图上读不出其相应的衍射峰。对比两种试样在 $2\theta=44^\circ$ 处的衍射峰可知,添加 Yb_2O_3 后,镀层的衍射峰有所变宽,说明添加适量的 Yb_2O_3 强化了镀层非晶相的程度,有利于提高镀层的耐蚀性能。该结果与文献[17]中化学镀 Ni-W-P 的结果十分类似。

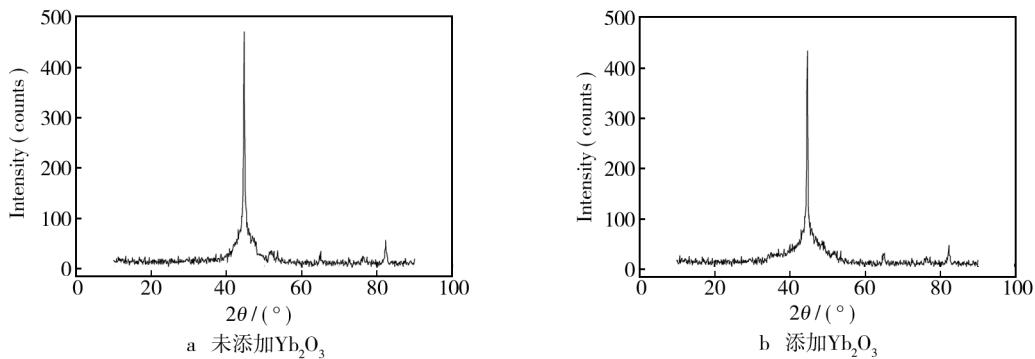


图 4 Ni-Zn-P 镀层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of Ni-Zn-P coatings

3 结论

- 1) 在基础化学镀液中添加适量的稀土化合物 Yb_2O_3 ,可以改善化学镀 Ni-Zn-P 合金的工艺和性能。
- 2) Yb_2O_3 质量浓度小于 15 mg/L 时,增大 Yb_2O_3 浓度可提高沉积速率,改善镀层质量和晶体结构,延长镀层耐蚀时间。当 Yb_2O_3 质量浓度大于 15 mg/L 时,继续增大其浓度不仅不能提高镀速和改善镀层的性能,反而会抑制镀速,影响镀层质量,缩短镀层耐蚀时间。
- 3) 向基础镀液添加适量 Yb_2O_3 (15 mg/L),可使镀速从 $3.7 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 提高至 $4.5 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,

镀层耐蚀时间从 240 h 延长至 280 h,镀层表面形貌由粗糙、灰暗、不均匀、有缺陷,变为平整、光亮、均匀和致密,并可增强镀层的非晶相程度,有利于提高镀层的耐蚀性能。

参考文献

- [1] 许乔瑜,何伟娇.稀土在化学镀 Ni-P 镀层中应用的研究进展[J].表面技术,2011,40(2):92—96.
XU Qiao-yu, HE Wei-jiao. Research Progress on Rare Earth in Electroless Ni-P Coating [J]. Surface Technology, 2011, 40(2):92—96.
- [2] 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.
- [3] 刘鹏,杨伏良. 氧化钇陶瓷中温化学镀镍三元络合剂的研究[J]. 表面技术,2014,43(5):66—70.
- LIU Peng, YANG Fu-liang. Study on Ternary Complexing Agent for Medium-temperature Electroless Nickel Plating on Zirconia Ceramics[J]. Surface Technology,2014,43(5):66—70.
- [4] 魏林生,章亚芳,蒋柏泉. 化学镀镍-磷-锌合金工艺条件及其动力学研究[J]. 电镀与涂饰,2012,31(9):12—16.
- WEI Lin-sheng, ZHANG Ya-fang, JIANG Bo-quan. Optimization of Process Conditions of Nickel-Phosphorous-Zinc Alloy Plating and Its Kinetic Research[J]. Electroplating & Finishing,2012,31(9):12—16.
- [5] 李玉龙,吕明阳,赵诚. 化学镀Ni-Zn-P FBG 及其温度传感特性[J]. 激光与红外,2014,44(6):649—653.
- LI Yu-long, LYU Ming-yang, ZHAO Cheng. Electroless Plating of Fiber Bragg Grating and Its Temperature Sensing Characteristics[J]. Laser & Infrared,2014,44(6):649—653.
- [6] 柳飞,朱绍峰,林晓东,等. 热处理对化学沉积Ni-Zn-P合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理,2010,35(10):21—24.
- LIU Fei, ZHU Shao-feng, LIN Xiao-dong, et al. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Ni-Zn-P Alloy Plating Prepared by Electroless Deposition[J]. Heat Treatment of Metals,2010,35(10):21—24.
- [7] 孟君,苌清华,张森,等. 热处理对化学镀Ni-Zn-P合金性能的影响[J]. 南方金属,2013,194(10):15—17.
- MENG Jun, CHANG Qing-hua, ZHANG Miao, et al. Effect of Heat Treatment on Electroless Ni-Zn-P Property[J]. Southern Metals,2013,194(10):15—17.
- [8] 高玉芳,张洁. 混合稀土对Ni-P化学镀工艺的影响[J]. 材料与热处理技术,2008,37(24):111—113.
- GAO Yu-fang, ZHANG Jie. Effects of RE on Ni-P Electroless Plating Process[J]. Material & Heat Treatment,2008,37(24):111—113.
- [9] 蒋柏泉,公振宇,胡淑芬,等. 稀土元素镱对木质化学镀镍-磷电磁屏蔽材料的影响[J]. 电镀与涂饰,2010,29(7):23—26.
- JIANG Bo-quan, GONG Zhen-yu, HU Shu-fen, et al. Effects of Rare Earth Ytterbium Element on Wood Electromagnetic Shielding Materials with Electroless Ni-P Plated[J]. Electroplating & Finishing,2010,29(7):23—26.
- [10] 严密,张小星. 镔对镍磷合金化学镀组织的抗腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属,2005,29(3):285—288.
- YAN Mi, ZHANG Xiao-xing. Influence of Ytterbium on Microstructure and Corrosion Resistance of Electroless-deposited Ni-P Coatings[J]. Chinese Journal of Rare Earths,2005,29(3):285—288.
- [11] JIANG Bo-quan, LIU Xian-xiang, BAI Li-xiao. Effects of Lanthanum, Cerium and Ytterbium on Ni-P Deposition on Quartz Optical Fiber Surface by Electroless Plating[J]. Journal of Rare Earths,2007,25(S1):27—32.
- [12] 丁杰,张本革,闫明珍,等. 添加稀土元素对Ni-P/PVDF化学复合镀层耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2012,32(2):123—126.
- DING Jie, ZHANG Ben-ge, YAN Ming-zhen, et al. Effect of Rare Earth on Corrosion Resistance of Electroless Ni-P/PVDF Platings[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2012,32(2):123—126.
- [13] 王森林,徐旭波,吴辉煌. 化学沉积Ni-Zn-P合金制备和腐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2004,24(5):297—300.
- WANG Sen-lin, XU Xu-bo, WU Hui-huang. Preparation and Corrosion Properties of Electroless Ni-Zn-P Deposits[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2004,24(5):297—300.
- [14] 朱绍峰,吴玉程,胡寒梅,等. 热处理对化学镀沉积Ni-Zn-P-TiO₂复合镀层的影响[J]. 材料热处理学报,2011,32(增刊):162—165.
- ZHU Shao-feng, WU Yu-cheng, HU Han-mei, et al. Influence of Heat Treatment on Electroless Deposited Ni-Zn-P-TiO₂ Composite Coatings[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2011,32(Supplement):162—165.
- [15] 赵坤,孙万昌,侯鬼微,等. Ni-P合金梯度镀层微观结构及在酸性介质中的耐蚀性能[J]. 热加工工艺,2014,43(20):118—120.
- ZHAO Kun, SUN Wan-chang, HOU Gui-hui, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Ni-P Gradient Coating in Acidic Medium[J]. Hot Working Technology,2014,43(20):118—120.
- [16] 朱绍峰,吴玉程,黄新民. 化学沉积Ni-Zn-P合金及冲蚀特性[J]. 功能材料,2010,41(7):1181—1185.
- ZHU Shao-feng, WU Yu-cheng, HUANG Xin-min. Electroless Plating Ni-Zn-P Alloy and Its Erosion Properties[J]. Functional Materials,2010,41(7):1181—1185.
- [17] 黄燕滨,许晓丽,孟昭福,等. 稀土对化学镀Ni-W-P镀液及镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰,2005,24(3):5—7.
- HUANG Yan-bin, XU Xiao-li, MENG Zhao-fu, et al. Effect of Rare Earths on Plating Solution and Coating Properties of Electroless Ni-W-P Plating[J]. Electroplating & Finishing,2005,24(3):5—7.