

化学沉积 Ni-Mo-P 和 Ni-P 镀层退火晶化组织及耐蚀性

王朋, 刘宏, 吕媛媛, 姜魁经

(齐鲁工业大学 机械与汽车工程学院, 济南 250353)

摘要: 目的 研究化学沉积 Ni-4.11% Mo-6.50% P 和 Ni-9.19% P 合金镀层退火晶化转变特征,通过定量表征镀层的晶化程度、晶粒尺寸及结晶相的质量分数,建立显微组织与耐蚀性的关联。方法 采用 XRD 衍射技术和 Jade 软件分析,定量表征镀层的晶化组织特征,由 SEM/EDS 测试确定镀层的成分及表面形貌,通过浸泡腐蚀实验及金相显微观察,对比两种镀层的耐蚀性。结果 Ni-Mo-P 镀层在低于 400 °C 退火时,只有 Ni 相结晶;在 ≥ 400 °C 退火时,发生 Ni_3P 晶化反应,同时伴有 Ni-Mo 固溶体的形成,600 °C 时的晶化程度为 88.13%。相比之下,Ni-P 镀层中 Ni_3P 相开始析出的温度降至 300 °C,600 °C 时的晶化程度达到 91%。在相同温度进行热处理时,Ni-Mo-P 镀层晶粒尺寸小于 Ni-P 镀层。在发生 Ni_3P 晶化反应的温度下,两种镀层中 Ni_3P 的晶粒尺寸总是大于 Ni 相。在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 中,对于 Ni-Mo-P 镀层,除 300 °C 外,其他温度下的热处理均能显著改善其耐蚀性;而对于 Ni-P 镀层,镀态下具有最好的耐蚀性能。在 10% 的 HCl 溶液中,退火温度为 600 °C 时,Ni-Mo-P 镀层的耐点蚀性能更好;而 Ni-P 合金则相反,镀态及低温 200 °C 退火后的耐点蚀性能最好。结论 Mo 的共沉积提高了 Ni-Mo-P 镀层 Ni_3P 的析出温度,降低了镀层的晶化程度及晶粒尺寸;与 Ni-P 镀层相比,高温退火的 Ni-Mo-P 镀层表现出了优异的耐点蚀性能,但耐硫酸均匀腐蚀的性能较差。

关键词: 化学沉积; Ni-Mo-P 镀层; Ni-P 镀层; 退火; 显微组织; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.2; TG156.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)10-0007-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.10.002

Microstructures and Corrosion Resistance of Annealed Ni-Mo-P and Ni-P Coatings Prepared by Chemical Deposition

WANG Peng, LIU Hong, LYU Yuan-yuan, JIANG Kui-jing

(School of Mechanical & Automotive Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

ABSTRACT: Objective To study the crystallizing characteristics of Ni-4.11% Mo-6.50% P and Ni-9.19% P coatings prepared by

收稿日期: 2015-06-08; 修订日期: 2015-07-17

Received: 2015-06-08; Revised: 2015-07-17

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2011EMM014)

Fund: Supported by the Nature Science Foundation Project of Shandong Province (ZR2011EMM014)

作者简介: 王朋(1987—),男,山东人,硕士研究生,主要研究涂层制备技术与性能。

Biography: WANG Peng (1987—), Male, from Shandong, Master graduate student, Research focus: preparative technique of coatings and performance.

通讯作者: 刘宏(1959—),女,湖南人,博士,教授,从事金属材料及表面工程研究。

Corresponding author: LIU Hong (1959—), Female, from Hunan, Ph. D., Professor, Research focus: metal materials and surface engineering.

chemical deposition during annealing, and to establish the relationship between the microstructure and corrosion resistance by quantitative characterization of crystallization degree, grain size and mass fraction of crystalline phases of the coatings. **Methods** The structural characteristics of coatings were quantitatively analyzed using XRD diffraction technique and Jade software; the morphology and composition of coatings were determined by SEM/EDS measurements; the corrosion resistance of both coatings was compared by immersion corrosion tests and metallographic microstructural observation. **Results** When the annealing temperature was below 400 °C, only crystallized Ni phase existed in the Ni-Mo-P coating. The crystallization reaction of the Ni₃P phase occurred at 400 °C or above, and was accompanied by the formation of Ni-Mo solid solution. When the annealing temperature reached 600 °C, the degree of crystallization of the Ni-Mo-P coating was 88.13%. In contrast, when the precipitation temperature of Ni₃P phase in the Ni-P coating was lowered to 300 °C, the degree of crystallization reached 91% at 600 °C. The grain sizes of the Ni-Mo-P coating were smaller than those of the Ni-P coating at the same annealing temperature. The grain size of Ni₃P phase was always larger than that of Ni phase at the crystallization reaction temperature of Ni₃P phase. In the 0.5 mol/L H₂SO₄ solution, for the Ni-Mo-P alloy, the heat treatment could significantly improve its corrosion resistance except at the annealing temperature of 300 °C. For Ni-P alloy, the as-plated coating had the best corrosion resistance. In the 10% HCl solution, the Ni-Mo-P alloy annealed at the high temperature of 600 °C had higher resistance to pitting corrosion. For Ni-P alloy, it showed the opposite trend. The as-plated and annealed coatings at low temperature of 200 °C showed the best pitting corrosion resistance. **Conclusion** The co-deposition of Mo into Ni-P coating enhanced the precipitation temperature of Ni₃P phase and decreased the degree of crystallization and grain size. Compared with the Ni-P coating, the Ni-Mo-P coating annealed at high temperature exhibited better pitting resistance, but the resistance to uniform corrosion in H₂SO₄ solution was lower.

KEY WORDS: chemical deposition; Ni-Mo-P coating; Ni-P coating; annealing; microstructure; corrosion resistance

化学镀 Ni-P 合金镀层厚度均匀,具有优良的耐磨、耐蚀和电磁屏蔽等性能,被广泛应用于化工、机械、电子及仪器仪表等行业^[1]。随着现代工业的迅速发展,人们对机械产品性能的要求越来越高,二元 Ni-P 合金镀层已不能满足一些苛刻工况条件下对机件表面耐磨耐蚀性的要求,在镀层中加入第三、第四元素,以期获得具有更高性能的化学镀 Ni-P 基多元合金层的研究受到关注^[2-3]。

Ni-P 合金镀层的成分、形貌结构及随后的热处理会影响其耐蚀性^[4]。方其先等^[5]研究了 Ni-P 镀层胞状结构对耐蚀性的影响及针状蚀孔的形成,发现由于胞状边缘 P 含量低于胞中心,胞状边缘成为微电池阳极,优先腐蚀,且不容易形成钝化膜,从而使耐蚀性能降低。高荣杰等^[6]分析了不同磷含量的 Ni-P 合金梯度层及 Ni-P 单镀层的孔隙率,结果显示,厚 20 μm 的梯度层与厚 40 μm 的单镀层孔隙率相当,厚度同为 20 μm 时,梯度层在中性盐雾实验中的腐蚀速率仅为单镀层的 1/4,说明梯度层可在不降低耐腐蚀性能的情况下降低厚度,从而减少成本。谭凤玲等人^[7]对比研究了化学沉积 Ni-P 和 Ni-Mo-P 合金镀层的表面形貌和性能,观察到两镀层表面均由大小不一的“胞状物”构成,且 Ni-Mo-P 合金镀层比 Ni-P 合金镀层具有更高的致密度。高熔点钼元素的加入可使 Ni-Mo-P 合金表现出更优异的耐蚀性能。卢忠铭等人^[8]针对不同结构的 Ni-Mo-P 合金及钼元素含量,探讨了镀态

Ni-Mo-P 合金镀层在 NaCl 溶液中的耐蚀性能,结果表明非晶态镀层比晶态镀层耐蚀性能更好,并且在保证高磷的条件下,钼含量与镀层耐蚀性能呈正相关性。然而到目前为止,对于热处理后的 Ni-Mo-P 合金镀层组织的定量分析以及晶化组织对耐蚀性影响的研究还不多见。文中针对化学沉积 Ni-P 和 Ni-Mo-P 两种合金镀层,对比研究了热处理前后组织结构的变化,以及在硫酸和盐酸溶液中的耐蚀性。

1 实验

1.1 镀层制备和热处理

基材采用厚度约为 1 mm 的 Q235 钢板,切割成若干 15 mm×20 mm 的试样。试样依次经砂纸打磨、碱洗除油、清水清洗、酸溶液活化、蒸馏水冲洗等处理后,进行化学沉积。Ni-P 镀液由硫酸镍、次磷酸钠、柠檬酸钠及少量乳酸组成;Ni-Mo-P 镀液由硫酸镍、柠檬酸、次磷酸钠、氯化铵、钼酸钠、柠檬酸钠及少量添加剂组成。调整各镀液的 pH 值,在沉积过程中通过恒温水浴保持镀液温度为 (86±1) °C (Ni-P) 和 (90±1) °C (Ni-Mo-P),得到两种镀层试样。

将两种镀层试样分别加热到 200, 300, 400, 500, 600 °C 进行退火处理。为防止高温氧化,试件放入坩埚内,用木炭粉压实,坩埚在箱式电阻炉内等温加热

到退火温度,保温 1 h 后随炉冷却。

1.2 镀层表征及耐蚀性测试

通过光学显微镜、扫描电子显微镜以及能谱仪 (SEM/EDS) 进行形貌观察和成分分析。

通过 Philip X 射线衍射仪进行结构分析,条件为:使用 Cu 靶,步进扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$,步宽 0.02° ,时间常数 2 s。采用 Jade 软件进行物相检索并寻峰,通过图谱拟合出非晶峰。由积分强度计算出镀层的晶化程度,使用 RIR K 值法计算 Ni 和 Ni_3P 相的质量分数。根据衍射峰积分强度和半高宽等参数,以 Ni 相的 (111) 和 (200) 晶面以及 Ni_3P 相的 (231) 和 (141) 晶面的 XRD 衍射数据为基础,计算相应晶面的平均晶粒尺寸。

采用浸泡腐蚀实验法,以 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 和 10% (质量分数) 的 HCl 作为腐蚀溶液,研究镀层在酸性及含 Cl^- 条件下的腐蚀行为。将热处理前后的两种镀层试样分别放入 H_2SO_4 和 HCl 溶液中浸泡,观察试样表面的腐蚀现象。一旦发现某一浸泡试样表面有明显腐蚀迹象,即刻将所有试样取出。在 H_2SO_4 和 HCl 溶液中,试样出现明显腐蚀的时间分别为 88 h 和 45 h。用电子天平称取腐蚀前后试样的质量,每个试样称取 3 次,求平均值,以此计算单位面积上的平均腐蚀速率,然后用光学显微镜观察腐蚀后的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 镀层显微组织表征

镀层的成分由能谱分析确定,如图 1 所示。Ni-Mo-P 镀层的元素组成(以质量分数计)为:6.50% P, 4.11% Mo,其余为 Ni。Ni-P 镀层的元素组成(以质量分数计)为:9.19% P,其余为 Ni。

图 2 为两种镀层在镀态及热处理后的 XRD 图谱比较。由图 2a 可以看出,镀态下的两种镀层均在 Ni(111) 面上出现一个衍射峰。镀态 Ni-Mo-P 镀层的衍射峰由两部分组成,即在宽泛的馒头峰上叠加了一个较为锐化的峰。根据能谱分析结果,其 P 质量分数小于 7%,由于 Mo 的共沉积具有增加镀层晶化的作用^[9],因此可以推断 Ni-Mo-P 镀层为混晶态结构。对于镀态 Ni-P 镀层,其衍射峰呈现典型的馒头状漫散峰,且镀层的 P 质量分数大于 9%,由此可以推断镀层为非晶态结构。在 200 $^{\circ}\text{C}$ 退火后,两种镀层在 Ni(111) 面上的衍射峰进一步锐化(见图 2b),表明镀

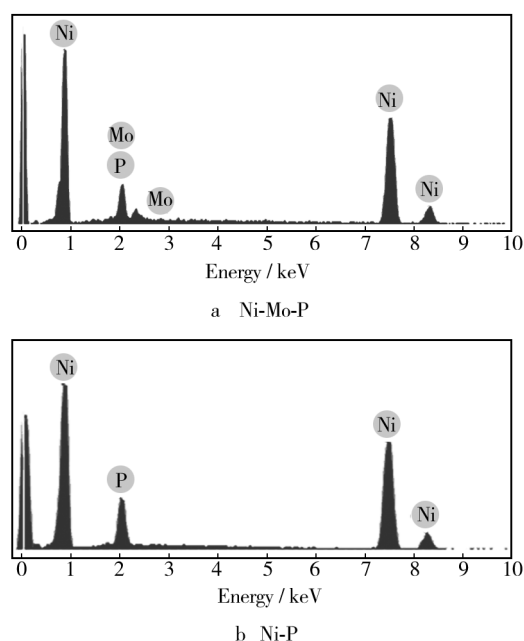


图 1 Ni-Mo-P 和 Ni-P 镀层的能谱图

Fig. 1 The energy spectra of Ni-Mo-P (a) and Ni-P coatings (b)

层的晶化程度增大。

退火温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,如图 2c 所示,Ni-Mo-P 镀层在 Ni(111) 面上的衍射峰急剧锐化,在其他晶面没有衍射峰出现,说明只有 Ni 相结晶。Ni-P 镀层不仅在 Ni(111) 和 Ni(200) 面出现了衍射峰,同时 Ni_3P 的衍射峰也出现在多个衍射面上,这与姚洪利等人的报道^[10]一致。出现 Ni_3P 衍射峰归因于晶化温度提高到 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,镀层中的磷原子偏聚达到足够数量,发生了晶化反应,析出了 Ni_3P 相^[11]。退火温度从 400 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 600 $^{\circ}\text{C}$,对应于图 2d—f,可以观察到 Ni-Mo-P 镀层出现了 Ni_3P 衍射峰,表明 Mo 共沉积到 Ni-P 中提高了 Ni_3P 相的晶化反应温度,意味着 Mo 的作用延迟了 Ni_3P 的析出,这与 I. Koiwa 等人对 Ni-3.8Mo-15.5P 非晶态薄膜退火晶化的研究结果相吻合^[12]。根据 I. Koiwa 等人的研究,当退火温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,从 Ni(200) 晶面还会析出 Ni-Mo 固溶体。温度在 400 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 之间,Ni-Mo 固溶体析出的位置向低角度偏移。本研究中具有混晶态结构的 Ni-Mo-P 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,从 Ni(200) 晶面开始有 Ni-Mo 固溶体出现,到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,也同样出现了 Ni-Mo 固溶体衍射角向低角度偏移的现象,表明退火温度达到或高于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,镀层中除了有 Ni 相外,还有 Ni-Mo 固溶体形成。Ni-P 镀层的退火温度从 400 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,两相的衍射峰变得更加尖锐,说明随着温度的升高,镀层由非晶态结构逐步转变为晶态结构。

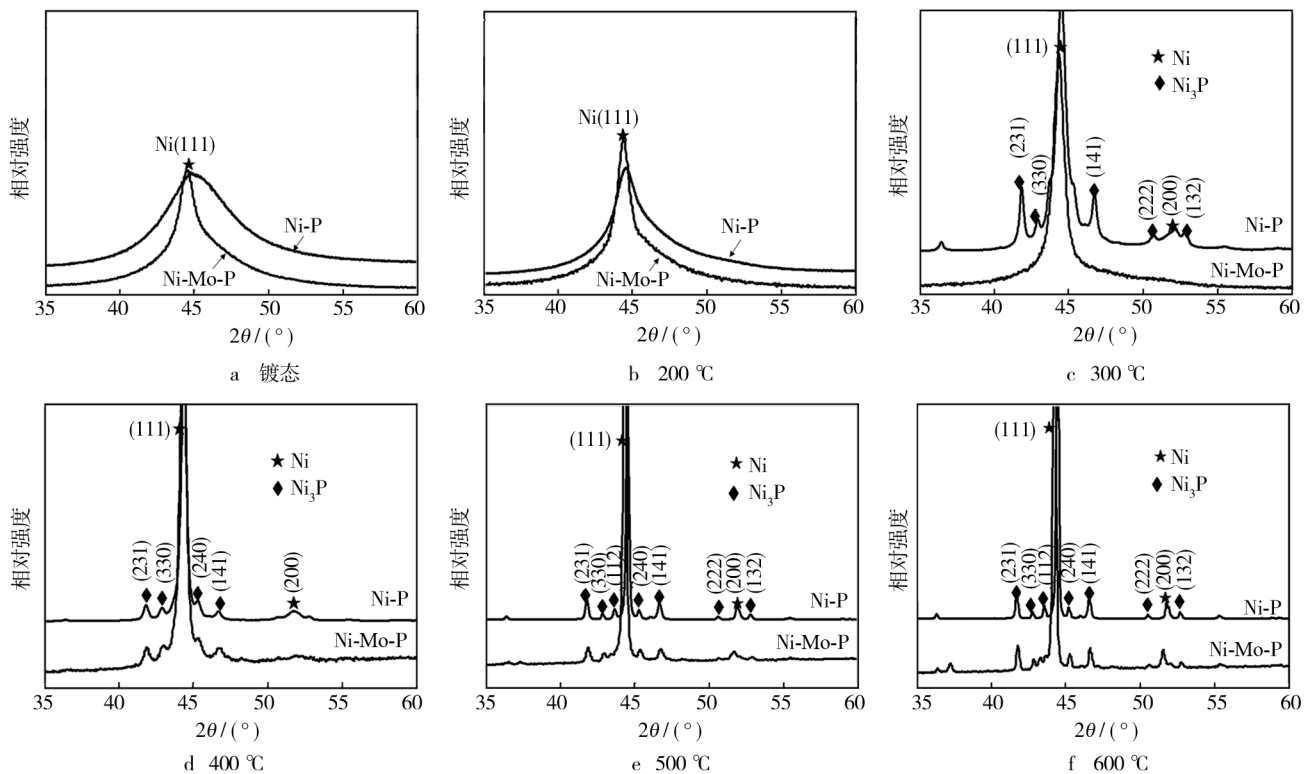


图2 两种镀层热处理前后的XRD衍射图谱比较

Fig. 2 Comparison of XRD patterns of both coatings before and after annealing at different temperatures

两种镀层晶化程度及各相含量随热处理温度的变化如图3所示。由图3a可见,镀态 Ni-Mo-P 镀层的晶化程度为 14.22%,即非晶相比率为85.78%;随着热处理温度升高,Ni 和 Ni_3P 两相的质量分数逐渐增大,且 Ni 的质量分数总是大于 Ni_3P 的质量分数;温度达到 600 °C 时,非晶相比率降低到 11.87%,晶化程度达到 88.13%,表明仍有一定量的非晶态 Ni 相没有晶化。这一现象也出现在 Keong 等研究的不同 P 含量 Ni-P 镀层的热处理晶化过程中^[13]。从图3b可以看出,镀态 Ni-P 镀层的晶化程度为 11.6%。林树智^[14]等在对电沉积 Ni-P 合金层的结构研究中发现,镀层中存在 Ni 相密堆小片,这些小片尺寸为 0.6 ~ 0.8 nm,堆垛成具有一定厚度的小柱体,构成没有长程序而又连续分布的整体,这些连续分布的小柱体被 Jade 软件计入到晶化范畴。值得注意的是,退火温度为 300 °C 时, Ni_3P 的质量分数大于 Ni。在发生 Ni_3P 晶化反应的温度下, Ni_3P 的相变驱动力大,在高 P 含量的镀层中就会出现 Ni_3P 的质量分数大于 Ni 的现象^[15]。600 °C 热处理后,Ni-P 镀层的晶化程度增加到 91%,即残存的非晶相为 9%,同样未达到完全晶化。

图4中比较了两种镀层晶粒尺寸随热处理温度

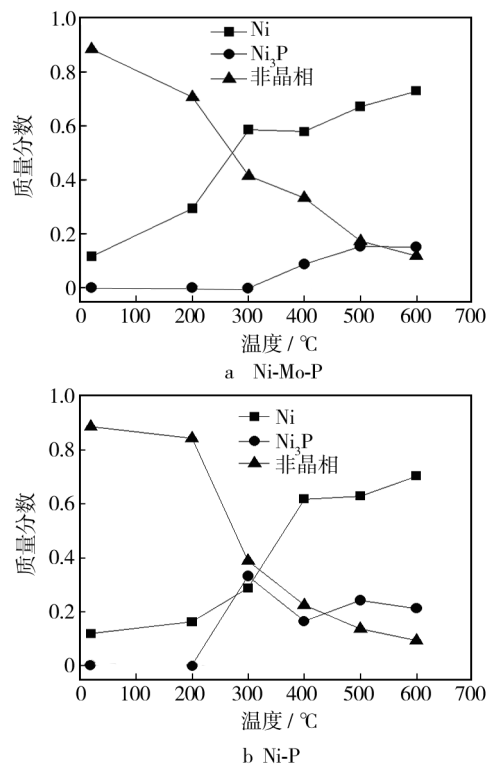


图3 镀层晶化程度及各相质量分数随热处理温度的变化
Fig. 3 Variation of crystallization degree and mass fraction of the phases in the coatings with annealing temperature

的变化。镀态 Ni-Mo-P 镀层的 Ni 相晶粒尺寸为 4.5 nm, 与 14.22% 的晶化程度联系起来, 可以断定其是由非晶 Ni 相与微晶 Ni 相组成的混晶态结构。镀态 Ni-P 镀层的 Ni 相晶粒尺寸很小, 仅为 1.5 nm。根据林树智等人的研究, P 原子数分数为 18% (相当于质量分数 10% 左右) 的非晶态镀层中存在的堆垛柱体高度为 1.4 nm, 且垛高随 P 含量增加而下降。由此可知, 本研究中 Ni-P 镀层的晶粒尺寸实际上是这些堆垛柱体的大小, 而非结晶 Ni 相的尺寸。从图 4a 可以看出, 当退火温度 ≤ 300 °C 时, Ni-Mo-P 镀层中的 Ni 相晶粒尺寸比 Ni-P 镀层中的 Ni 相偏大, 这是由于 Ni-Mo-P 镀层中存在的 Ni 微晶可作为结晶核心促进晶粒的长大; 退火温度超过 400 °C 后, Ni-Mo-P 镀层中的 Ni/Ni-Mo 相尺寸反过来小于 Ni-P 镀层中的 Ni 相。从图 4b 可以看出, 在 400 ~ 600 °C, Ni-Mo-P 镀层中 Ni_3P 相的晶粒尺寸均小于 Ni-P 镀层中 Ni_3P 相的尺寸, 尺寸减小的 Ni_3P 相对 Ni/Ni-Mo 相长大的抑制作用增大, 因此在高温退火条件下, Ni-Mo-P 镀层的晶粒尺寸小于 Ni-P 镀层。此外, 两种镀层均在 Ni_3P 晶化反应温度下出现了大尺寸 Ni_3P 和小尺寸 Ni/Ni-Mo 的现象, 这一结果与李志明等人的报道^[16] 相吻合。 Ni_3P 析出时, 较大的相变驱动力有利于增加 Ni_3P 相的晶粒尺寸, 而在更高的退火温度下, Ni 相晶体长大的表观活化能小于 Ni_3P 相, 这意味着 Ni/Ni-Mo 相比 Ni_3P 相更容易长大, 于是退火温度高于 Ni_3P 析出温度时, 表现为 Ni/Ni-Mo 相的尺寸又超过 Ni_3P 相。

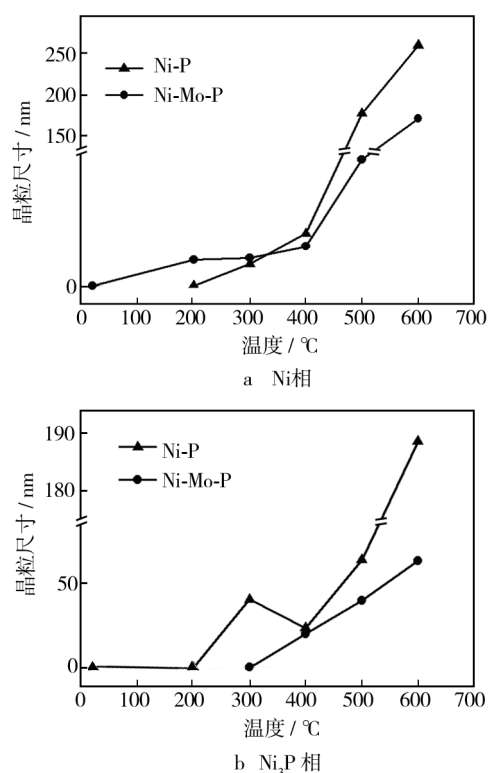


图4 镀层热处理前后 Ni 相和 Ni_3P 相晶粒尺寸的比较

Fig.4 Comparison of grain sizes of (a) Ni phase and (b) Ni_3P phase in both coatings before and after annealing

Ni-Mo-P 镀层退火前及在不同温度下退火后的表面形貌如图 5 所示。镀态镀层由排列紧密的胞状物组成(图 5a)。300 °C 热处理后, 胞状物凸起变得不那么清晰(图 5b)。400 °C 热处理后, 镀层表面出现了一

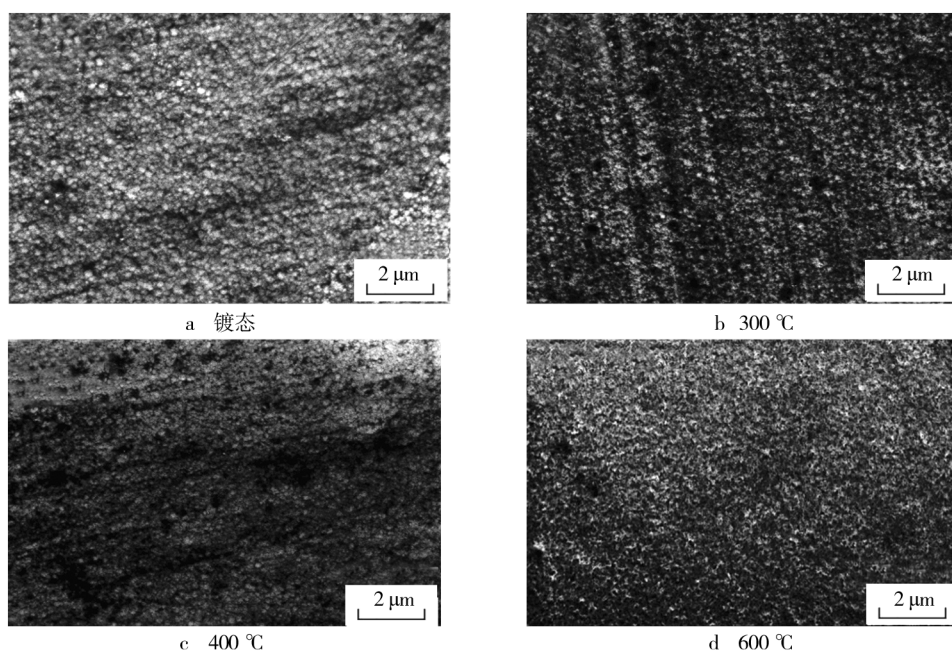


图5 Ni-Mo-P 镀层退火前后的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of electroless Ni-Mo-P coatings before and after annealing at different temperatures

些孔洞(图5c),这可能与镀层在 Ni_3P 晶化反应温度下的第二相析出有关。600℃热处理时,原子的扩散能力增强,镀层的均匀性提高,镀层表面更加平整光滑,基本上没有孔洞出现,镀层的致密度变得更好。

2.2 镀层耐蚀性分析

2.2.1 镀层在 H_2SO_4 中的耐蚀性能

退火前后的两种镀层在 H_2SO_4 中腐蚀88h后,平均腐蚀速率如图6所示,图7为浸泡实验后镀层表面的腐蚀形貌。由图6可见,镀态下,Ni-Mo-P镀层的腐蚀速率高于Ni-P镀层。镀态Ni-Mo-P镀层处于混晶态结构,有少量微晶Ni存在,这些微晶Ni与非晶相组成腐蚀微电池,从而使镀层耐蚀性能低;而镀态Ni-P镀层为非晶结构,镀层不存在偏析、位错和晶界现象,不易形成腐蚀微电池,因此耐蚀性能较好^[17]。从两镀层的表面腐蚀形貌(图7a,d)也可以明确地看出这一结果。

热处理温度为200℃时,Ni-Mo-P镀层的腐蚀速率最小。温度的升高消除了合金中的氢离子,使内应力得到松弛,基体与镀层的结合力提高^[18],且作为阳极的Ni相尺寸比镀态的Ni相尺寸增大,因此镀层耐蚀性能好。

随着热处理温度达到300℃,Ni-Mo-P镀层的腐蚀速率达到最大。由于镀层在此温度下晶化程度提高到58.64%,而析出的Ni相晶粒尺寸与200℃时相比变化不大,Ni相增多意味着镀层中形成的腐蚀微电池增多,因而耐蚀性能降低。300℃退火的Ni-P镀层也表现出最低的耐蚀性,这主要与 Ni_3P 相的析出有关。在300℃下,Ni-P镀层中析出的 Ni_3P 质量分数大于Ni相的质量分数(图3b),且晶粒尺寸也大于Ni相(图4),于是由两相构成的腐蚀电池中,大尺寸的

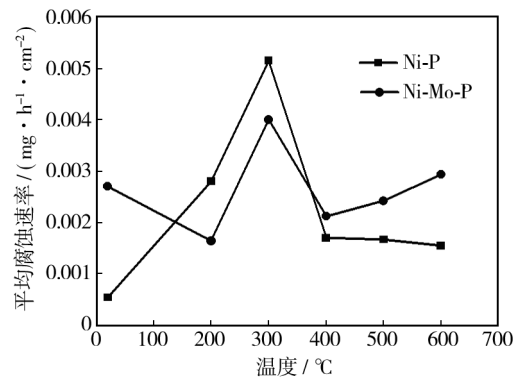


图6 两种镀层在 H_2SO_4 中的耐蚀性能随热处理温度的变化

Fig. 6 Variation of corrosion resistance of both coatings in H_2SO_4 solution with annealing temperature

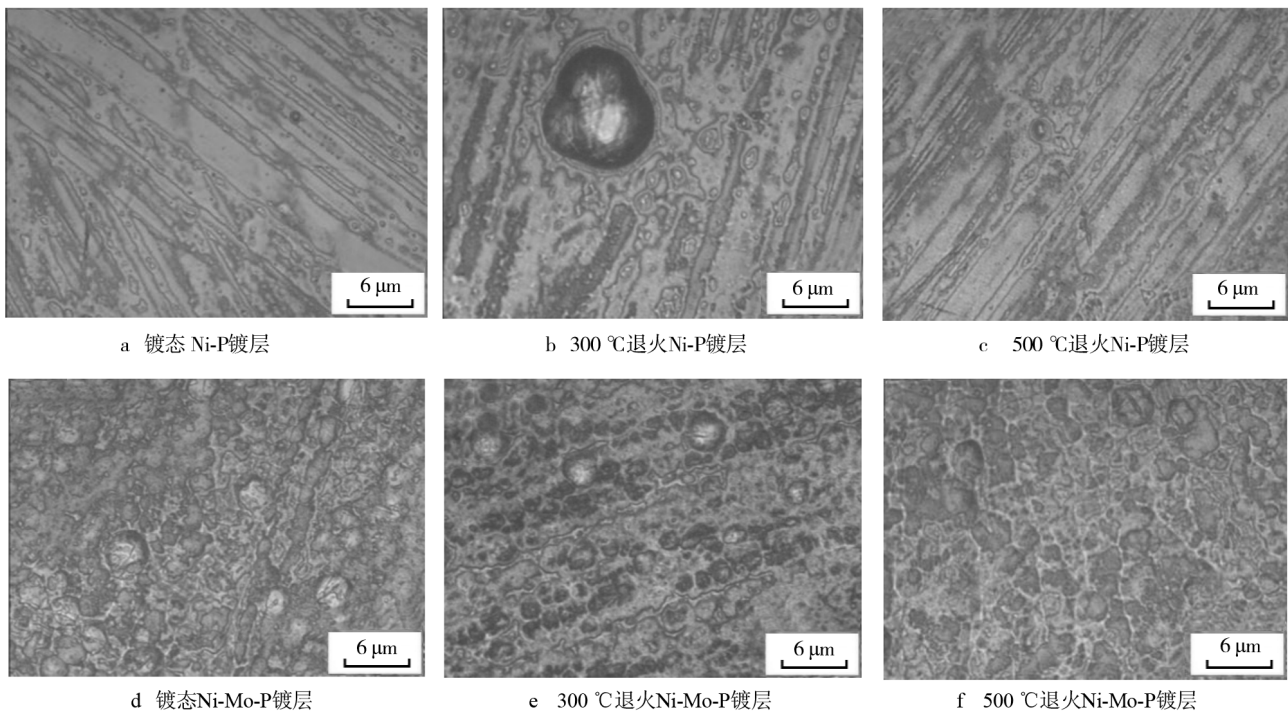


图7 退火前后的镀层在 H_2SO_4 中腐蚀后的表面形貌

Fig. 7 Surface morphologies of both coatings before and after annealing in H_2SO_4 solution for 88 h:

- a) as-plated Ni-P coating, b) Ni-P coating annealed at 300℃, c) Ni-P coating annealed at 500℃, d) as-plated Ni-Mo-P coating, e) Ni-Mo-P coating annealed at 300℃, f) Ni-Mo-P coating annealed at 500℃

Ni_3P 相作阴极,小尺寸的 Ni 相作阳极,这种大阴极小阳极的不利面积比加速了镀层的腐蚀^[19]。从图 7b,e 中可以清楚地看到两镀层较为严重的腐蚀形貌。

热处理温度高于 300 °C 时,无论是 Ni-Mo-P 镀层,还是 Ni-P 镀层,平均腐蚀速率均呈下降趋势。从 400 °C 开始,Ni-Mo-P 镀层有 Ni_3P 相析出,同时还伴有一部分 Ni-Mo 固溶体的形成,Ni-Mo 固溶体比 Ni 具有更好的耐蚀性,于是在高温条件下与 Ni_3P 构成微电池的腐蚀速度下降,镀层的耐蚀性提高。Ni-P 镀层退火温度的升高使其组织聚集粗化,且组成微电池的 Ni 相尺寸大于 Ni_3P 相尺寸,这种大阳极小阴极的有利面积比使耐蚀性能得到改善。图 7c,f 也显示,两镀层的表面腐蚀轻微。

2.2.2 镀层在 HCl 中的耐蚀性能

退火前后的两种镀层在 HCl 中浸泡 45 h 后,平均腐蚀速率如图 8 所示,相应的腐蚀形貌见图 9。由图 8 可见,在镀态下,Ni-Mo-P 镀层的腐蚀速率高于 Ni-P 镀层。根据腐蚀电化学原理,HCl 中的活性 Cl^- 优先吸附在镀层表面的薄弱处,如孔洞周围和胞状物边界,破坏 $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ 的动态平衡,产生可溶性的 NiCl_2 ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{NiCl}_2$),达到点蚀电位时,便开始在这些局部区域形成点蚀晶核,从而发生腐蚀。Ni-P 合金

镀层在镀态下具有较好的耐 HCl 腐蚀性能,主要是由于其较为致密,增强了抵抗 Cl^- 的腐蚀能力。这与两镀层的腐蚀形貌(图 9a,d)观察结果相吻合。经 200 °C 热处理后,Ni-Mo-P 和 Ni-P 镀层的耐蚀性均有所提高。

退火温度为 300 °C 时,Ni-P 镀层的腐蚀速率急剧增大,金相照片(图 9b)显示,镀层出现了大量腐蚀孔洞,局部区域镀层脱落,耐蚀性能降至最低。XRD 定量分析表明,在该温度下退火的 Ni-P 合金层中 Ni_3P 相的质量分数最大, Ni_3P 相的大量析出就可能导致出现显微孔洞。LIU H 等人^[20]在对化学沉积 Ni-W-P 合

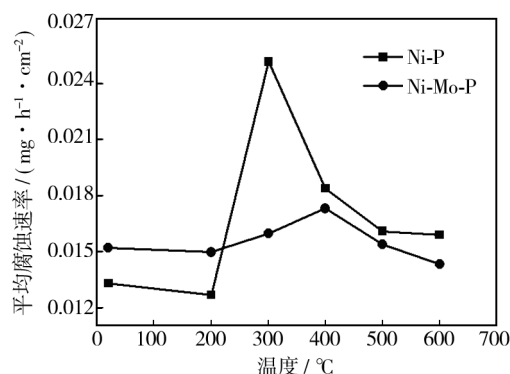


图 8 两种镀层在 HCl 中的耐蚀性能随热处理温度的变化
Fig. 8 Variation of corrosion resistance of both coatings in HCl solution with annealing temperature

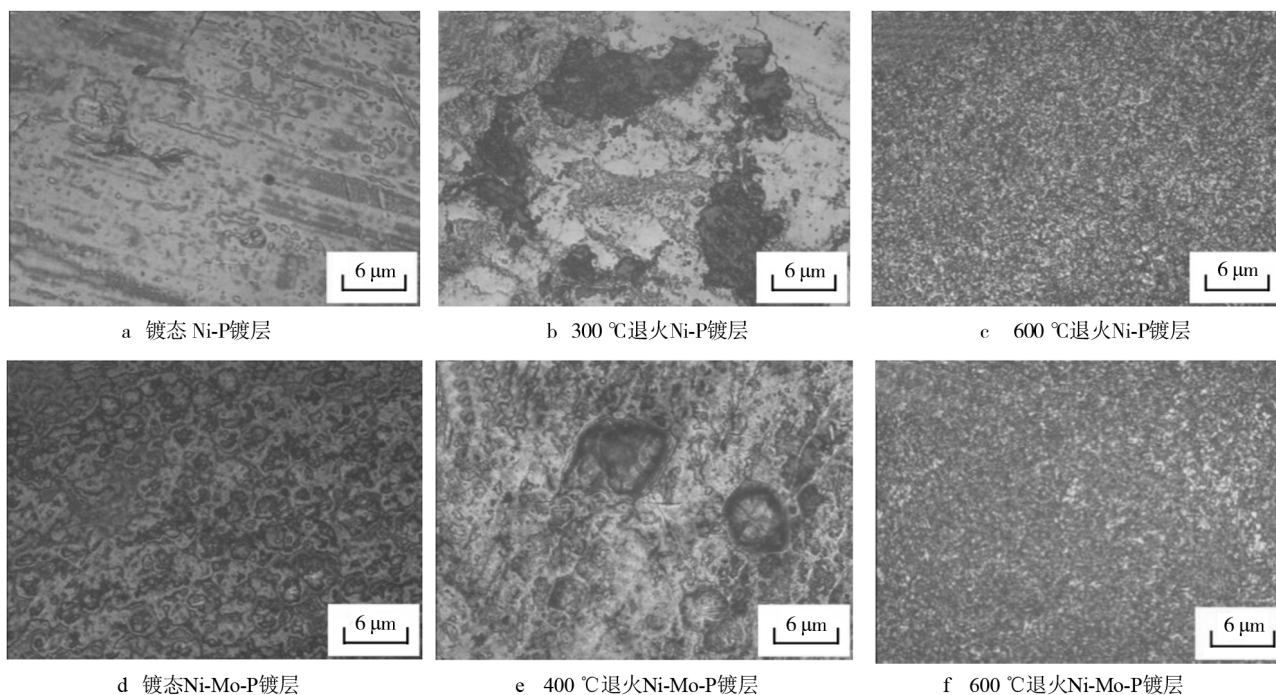


图 9 退火前后的镀层在 HCl 中腐蚀 45 h 后的表面形貌

Fig. 9 Surface morphologies of both coatings before and after annealing in HCl solution for 45 h:

- a) as-plated Ni-P coating, b) Ni-P coating annealed at 300 °C, c) Ni-P coating annealed at 600 °C, d) as-plated Ni-Mo-P coating, e) Ni-Mo-P coating annealed at 400 °C, f) Ni-Mo-P coating annealed at 600 °C

金层进行激光晶化处理时发现, Ni_3P 的析出会引起镀层出现孔洞现象。形成的这些孔洞很容易成为 Cl^- 吸附的有利位置, 致使镀层抵抗 HCl 腐蚀的能力下降。相比之下, Ni-Mo-P 镀层在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时没有 Ni_3P 相的析出, 耐蚀性好得多。

退火温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Ni-Mo-P 镀层的腐蚀速率达到最大值, 但远低于 Ni-P 镀层的最高腐蚀速率。从金相照片(图 9e)可以观察到, 镀层局部出现了腐蚀孔洞, 某些胞状物边缘腐蚀严重。根据 XRD 定量分析, Ni-Mo-P 镀层在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始有 Ni_3P 相析出, SEM 照片显示其镀层表面有孔洞产生(图 5c), 在浸泡过程中, 这些薄弱区域优先遭受 Cl^- 攻击而导致 Ni 的溶解, 所以耐蚀性能变差。

此外, 无论是 Ni-Mo-P , 还是 Ni-P , 当退火温度高于晶化反应温度后, 平均腐蚀速率均呈下降趋势, 耐盐酸腐蚀的性能提高。这可能与退火温度升高, 原子扩散能力增强, 使形成的微观孔洞逐渐消失, 且胞状物趋于平整有关。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的两镀层在 HCl 中的腐蚀形貌如图 9c, f 所示, 相比之下, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 Ni-Mo-P 镀层具有更低的腐蚀速度。这一结果表明, Ni-Mo-P 镀层对于要求在高温且有 Cl^- 存在的环境下工作的零部件具有潜在的应用价值。

值得注意的是, 在 HCl 和 H_2SO_4 溶液中, Ni-Mo-P 镀层出现最低耐蚀性的热处理温度不同。 Ni-Mo-P 镀层在 HCl 溶液中的腐蚀形式表现为点蚀, 更易在镀层的薄弱区域发生, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的镀层孔洞最多, 相应地, 腐蚀最为严重。这表明 Ni-Mo-P 镀层在 HCl 中的腐蚀主要取决于镀层中存在的缺陷, 如孔洞及粗糙度等。而 Ni-Mo-P 镀层在 H_2SO_4 溶液中的腐蚀形式表现为均匀腐蚀, 主要是微电池腐蚀的结果, 镀层中存在的腐蚀电池数量越多, 腐蚀越严重。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时结晶的 Ni 相与非晶相 Ni 构成的微电池遍布整个镀层, 因而呈现出最低的耐蚀性。这表明 Ni-Mo-P 镀层在 H_2SO_4 中的腐蚀更多的是受到退火晶化组织结构的影响, 主要与镀层的晶化程度、晶化相的尺寸大小等因素有关。

3 结论

1) 制备了混晶态结构的 $\text{Ni-4.11\% Mo-6.50\% P}$ 镀层和非晶态结构的 Ni-9.19\% P 镀层。当热处理温度低于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Ni-Mo-P 镀层中只有 Ni 相结晶; 当热处理温度 $\geq 400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 发生 Ni_3P 晶化反应, 同时伴

有 Ni-Mo 固溶体形成; 当热处理温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 镀层晶化程度为 88.13% 。相比之下, Ni-P 镀层中 Ni_3P 相开始析出的温度降至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时晶化程度达到 91% 。

2) 在相同温度的热处理条件下, Ni-Mo-P 镀层晶粒尺寸小于 Ni-P 镀层, 这与 Mo 的共沉积延迟 Ni_3P 的析出及 Ni 相的晶化有关。无论是 Ni-Mo-P 镀层, 还是 Ni-P 镀层, 在发生 Ni_3P 晶化反应的温度下, 其 Ni_3P 的晶粒尺寸总是大于 Ni 相的晶粒尺寸。

3) 在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 中, Ni-Mo-P 和 Ni-P 镀层的腐蚀形式均表现为均匀腐蚀。对于 Ni-Mo-P 镀层, 除 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 外, 其他温度下的热处理均能显著改善其耐蚀性; 对于 Ni-P 合金, 镀态镀层具有最好的耐蚀性能。

4) 在 10% 的 HCl 溶液中, Ni-Mo-P 和 Ni-P 镀层的腐蚀形式均表现为点蚀。对于 Ni-Mo-P 合金层, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下退火后具有更好的耐点蚀性能; Ni-P 合金层则相反, 镀态及低温 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的耐点蚀性能最好。

参考文献

- [1] 白栓堂. 化学镀镍合金及在电子工业中的应用[J]. 电镀与环保, 1999, 19(5): 7—9.
BAI Shuan-tang. Electroless Nickel Alloy and Its Application in Electronics Industry[J]. Electroplating & Pollution Control, 1999, 19(5): 7—9.
- [2] 马壮, 刘艳梅, 李智超, 等. 热处理对 27SiMn 钢化学镀 Ni-W-P 层组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2011, 36(5): 58—61.
MA Zhuang, LIU Yan-mei, LI Zhi-chao, et al. Influence of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Ni-W-P Electroless Plating on 27SiMn Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(5): 58—61.
- [3] 余祖孝, 郝世雄, 孙亚丽, 等. 热处理工艺对化学镀 Ni-W-Mo-P 四元合金性能的影响[J]. 材料热处理技术, 2008, 37(22): 52—55.
YU Zu-xiao, HAO Shi-xiong, SUN Ya-li, et al. Influences of Heat Treatment Process on Properties of Electroless Plating Ni-W-Mo-P Alloy[J]. Material & Heat Treatment, 2008, 37(22): 52—55.
- [4] RABIZADEH T, ALLAHKARAM S R, ZAREBIDAKI A. An Investigation on Effects of Heat Treatment on Corrosion Properties of Ni-P Electroless Nano-coatings[J]. Master Des, 2010, 31(7): 3174—3179.

- [5] 方其先,刘新宽,马明亮,等. 化学镀 Ni-P 合金耐蚀性的研究[J]. 腐蚀与防护,1998,19(2):67—68.
FANG Qi-xian, LIU Xin-kuan, MA Ming-liang, et al. A Study of the Anti-corrosion Property of Ni-P Electroless Plating Coating[J]. Corrosion & Protection, 1998, 19(2): 67—68.
- [6] 高荣杰,杜敏,孔晓霞,等. 双镀层 Ni-P 化学镀工艺及镀层在 NaCl 溶液中耐蚀性能的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2007,23(6):435—438.
GAO Rong-jie, DU Min, KONG Xiao-xia, et al. Electroless Deposition of Double Layered Ni-P Coating and Its Corrosion Performance Sodium Chloride Solutions [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 23(6): 435—438.
- [7] 谭凤玲,姜秉元. 化学沉积 Ni-Mo-P 合金镀层的组织与性能[J]. 洛阳工学院学报,2002,23(1):30—32.
TAN Feng-ling, JIANG Bing-yuan. Microstructure and Properties of Electroless Ni-Mo-P Alloy Coating[J]. Journal of Luoyang Institute of Technology, 2002, 23(1): 30—32.
- [8] 卢忠铭,高岩. 化学沉积镍-钼-磷合金在 NaCl 溶液中的耐蚀性能[J]. 机械工程材料,2007,31(8):64—66.
LU Zhong-ming, GAO Yan. Corrosion Resistance of Electrolessly Deposited Ni-Mo-P Alloy in NaCl Solution[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(8): 64—66.
- [9] BALARAJU J N, RAMAN Namrata, MANIKANDANATH N T. Nanocrystalline Electroless Nickel Poly-alloy Deposition: Incorporation of W and Mo[J]. Transactions of the IMF, 2014, 92(3):169—176.
- [10] 姚洪利,王厚杰,王守圣,等. 化学沉积 Ni-W-P/Ni-P 镀层热处理晶化及性能比较[J]. 金属热处理,2014,39(2):58—64.
YAO Hong-li, WANG Hou-jie, WANG Shou-sheng, et al. Comparison of Crystallization and Properties of Electroless Plated Ni-W-P/Ni-P Coating [J]. Heat Treatment of Metals, 2014, 39(2): 58—64.
- [11] 任旭芳,刘玉先. Ni-P 化学镀层微观结构的研究[J]. 物理测试,1998(1):8—10.
REN Xu-fang, LIU Yu-xian. Study on Microstructure of Ni-P Electroless Plating[J]. Physical Test, 1998(1): 8—10.
- [12] KOIWA Ichiro, USUDA Masahiko, YAMADA Keizo, et al. Effect of Heat-treatment on Properties of Electroless-deposited Nickel-Molybdenum-Phosphorus Alloy Films[J]. Solid-state Science and Technology, 1988, 135(3):718—726.
- [13] KEONG K G, SHA W, MALINOV S. Crystallization and Phase Transformation Behaviors of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits with Low and Medium Phosphorus Contents under Continuous Heating[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37:4445—4450.
- [14] 林树智,黑祖昆. 电沉积 Ni-P 合金结构的研究[J]. 物理学报,1984,33(3):302—308.
LIN Shu-zhi, HEI Zu-kun. The Structures of Electrodeposited Alloy of Nickel-Phosphorus System [J]. Acta Physica Sinica, 1984, 33(3): 302—308.
- [15] KEONG K G, SHA W, MALINOV S. Crystallisation Kinetics and Phase Transformation Behavior of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits with High Phosphorus Content [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 334:192—199.
- [16] 李志明,钱士强,王伟,等. 热处理对电刷镀 Ni-P 镀层组织的影响[J]. 金属学报,2010,46(7):867—872.
LI Zhi-ming, QIAN Shi-qiang, WANG Wei, et al. Effects of Heat-treat Temperature on Microstructure of Electro-brush Plating Ni-P Coating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(7): 867—872.
- [17] 卢忠明,高岩,郑志军. 镀液 pH 值和钼酸根浓度对化学镀 Ni-Mo-P 沉积速度及镀层结构的影响[J]. 中国表面工程,2005(2):44—49.
LU Zhong-ming, GAO Yan, ZHENG Zhi-jun. The Effect of pH Value and MoO_4^{2-} Concentration on the Plating Rate and Structure of Electroless Ni-Mo-P Alloys[J]. China Surface Engineering, 2005(2): 44—49.
- [18] LIN C S, LEE C Y, CHEN F J, et al. Structural Evolution and Internal Stress of Nickel-Phosphorus Electrodeposits [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, C370—C375:152—156.
- [19] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京:国防工业出版社,2000.
JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. The Fundamentals and Practice of Electroless Plating [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000.
- [20] LIU H, VIEJO F, GUO R X, et al. Microstructure and Corrosion Performance of Laser-annealed Electroless Ni-W-P Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 1549—1555.

(上接第6页)

- [15] HUSSEIN R, NIE X, NORTHWOOD D, et al. Spectroscopic Study of Electrolytic Plasma and Discharging Behaviour during the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process [J]. Journal of Physics D—Applied Physics, 2010(43): 105—203.
- [16] DURDU S, BAYRAMOGLU S, DEMIRTAS A, et al. Characterization of AZ31 Mg Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Vacuum, 2013(88): 130—133.