

镁合金化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合 镀层及腐蚀防护机理研究

蔡毅仁, 王旭东, 刘俊珺, 林雪, 张津

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘 要: **目的** 为提高镁合金化学镀 Ni-P 合金镀层的腐蚀防护性能。**方法** 在 AZ31B 镁合金表面, 先化学镀 Ni-Cu-P, 再化学镀 Ni-P, 制备 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层。研究复合镀层的表面形貌、成分、厚度和腐蚀电流密度随镀液硫酸铜浓度的变化规律, 表征 1.0 g/L 硫酸铜质量浓度下, 复合镀层的截面形貌、成分和晶态结构。结合动电位极化曲线和盐雾试验, 分析复合镀层的耐蚀性能和腐蚀防护机理。**结果** 复合镀层中的铜含量随硫酸铜浓度的增加而升高, 铜对复合镀层的结构和性能影响很大。通过抑制镀层表面胞状物的生长和增加形核点数量, 铜的共沉积能够大幅提高复合镀层的致密性。随硫酸铜浓度的增加, 样品表面的催化活性下降, 镀液稳定性升高, 由此导致复合镀层的厚度随硫酸铜浓度的增加而明显下降。硫酸铜质量浓度为 1.0 g/L 时, 复合镀层均匀致密, 并具有可钝化性, 按照 ISO 9227, 其耐盐雾腐蚀时间超过 180 h。**结论** 化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层能够赋予镁合金表面优异的耐蚀性能, 复合镀层所具有的可钝化性和均匀致密的镀层结构, 是镀层腐蚀防护性能提升的主要原因。

关键词: 镁合金; 化学镀; Ni-Cu-P 镀层; Ni-P 镀层; 耐蚀性能; 腐蚀; 表面处理

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0047-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.007

Electroless Ni-Cu-P/Ni-P Composite Coatings on Magnesium Alloys and Anti-corrosion Mechanisms

CAI Yi-ren, WANG Xu-dong, LIU Jun-jun, LIN Xue, ZHANG Jin

(Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the anti-corrosion properties of the electroless Ni-P coatings on magnesium alloys. Ni-Cu-P/Ni-P composite coatings were prepared by plating Ni-Cu-P and Ni-P on AZ31B magnesium alloys. The change rules of surface morphologies, compositions, thicknesses and corrosion current densities of the composite coatings along with the CuSO_4 concentrations in the bath solutions were studied. The cross-section morphology, compositions and crystal structure of the composite coating with CuSO_4 concentration of 1.0 g/L were characterized. Potentiodynamic polarization curves and salt spray tests were conducted to investigate the anti-corrosion properties and mechanisms of the composite coatings. From the experimental results, the copper content in the composite coatings increased with the increasing CuSO_4 concentrations, and copper had significant influences on the structures and properties of the composite coatings. The copper codeposition could enhance the com-

收稿日期: 2018-12-05; 修订日期: 2019-02-20

Received: 2018-12-05; Revised: 2019-02-20

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2016YFB0301105)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFB0301105)

作者简介: 蔡毅仁 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金表面处理。

Biography: CAI Yi-ren (1993—), Male, Master, Research focus: surface treatment of magnesium alloy.

通讯作者: 王旭东 (1974—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: xdwang@ustb.edu.cn

Corresponding author: WANG Xu-dong (1974—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering. E-mail: xdwang@ustb.edu.cn

pactness of the composite coatings to a large extent by suppressing the growth of the nodules and producing more nuclei. As the concentration of CuSO_4 increased, the catalytic activity on the sample surface decreased and the stability of bath solution improved, which resulted in the obvious decrease in the coating thicknesses with the increasing CuSO_4 concentrations. The composite coating with a CuSO_4 concentration of 1.0 g/L was uniform, compact, and passivable, and the corrosion performance was found to withstand >180 h salt spray test in accordance with ISO 9227. Ni-Cu-P/Ni-P composite coatings can provide a superior corrosion resistance to the magnesium alloy substrates. The passivable and compact coating layers of composite coatings are main factors to improve the anti-corrosion properties.

KEY WORDS: magnesium alloy; electroless plating; Ni-Cu-P coatings; Ni-P coatings; anti-corrosion properties; corrosion; surface finishing

化学镀 Ni-P 合金是镁合金常用的表面处理技术^[1-5], 能够赋予镁合金表面较好的耐蚀性能和低的表面接触电阻, 在电工、电子行业有着广泛的应用。但化学镀 Ni-P 合金为阴极性镀层, 保护方式单一, 镀层较薄或存在孔隙缺陷时, 镀层和基体间形成微电池, 镀层作为阴极, 镁合金基体被加速腐蚀。研究表明, 化学镀 Ni-Cu-P 合金中, 镍、铜的原子半径和价电子数相似, 且同为 FCC 结构, 铜、磷原子能够在镍晶格中形成非晶过饱和固溶体, 进而获得比化学镀 Ni-P 合金更优异的耐蚀性能^[6-11]。镁合金是典型的难镀金属, 当前的镁合金化学镀 Ni-P 合金镀层性能尚有较大提升空间。本文在 AZ31B 镁合金表面, 先后化学镀 Ni-Cu-P 和 Ni-P 合金, 制备 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层, 尝试通过复合镀层及防腐机制优化提升镁合金化学镀 Ni-P 合金的耐蚀性能。

1 实验

1.1 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层制备

实验所用的基体材料为 AZ31B 镁合金, 样品尺寸为 30 mm×20 mm×10 mm。线切割后的镁合金样品经 400#、600#、800#、1000# 和 1200# SiC 水砂纸依次打磨后, 再经去离子水冲洗, 无水乙醇脱水, 干燥后备用。

化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的工艺流程为: 碱洗→活化→化学镀 Ni-Cu-P→化学镀 Ni-P→干燥。各工序间有 1—2 次水洗过程。碱洗液为含有 NaOH、 Na_2CO_3 等的碱性溶液, 操作温度为 80~90 °C, 处理时间为 5~10 min。活化液为含有氟化物的弱酸性溶液, 室温操作, 处理时间为 3~10 min。化学镀 Ni-Cu-P 采用含有硫酸镍、硫酸铜、次磷酸钠、络合剂、加速剂、表面活性剂的化学镀液, 镀液 pH 值为 6.5~8.5。与化学镀 Ni-Cu-P 镀液相比, 化学镀 Ni-P 镀液无硫酸铜, 但含有含硫稳定剂。化学镀 Ni-Cu-P 和化学镀 Ni-P 的操作温度均为 70~90 °C, 施镀时间均为 1 h。

1.2 复合镀层性能表征与分析

使用 ZEISS EVO-18 扫描电子显微镜观察 Ni-Cu-

P/Ni-P 复合镀层的表面和截面形貌, 使用 EDS 能谱仪测定复合镀层的元素含量, 使用 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max) 分析复合镀层的晶态结构。

采用动电位极化曲线和盐雾试验测试 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层及相关样品的耐蚀性能, 并结合表面形貌和元素含量结果, 分析复合镀层的腐蚀防护机理。动电位极化曲线测试按照 ASTM G3-14 标准进行。使用 CHI660D 电化学工作站, 在室温、3.5%NaCl 水溶液中, 以待测样品为研究电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 以 1 mV/s 的扫描速率测定样品的阴极、阳极极化曲线, 并计算腐蚀电位和腐蚀电流密度。盐雾试验按照 ISO 9227 标准, 使用 CCT-600 型 Q-Fog 循环盐雾腐蚀试验箱进行。

2 结果及分析

2.1 镀液硫酸铜浓度对 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的影响

前期实验表明, 镀液中的硫酸铜浓度对先 Ni-Cu-P 合金、后 Ni-P 合金的沉积过程及 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的整体性能影响显著, 且影响规律和机理复杂。为此, 取四种硫酸铜质量浓度为 0.2、0.5、1.0、1.5 g/L 的溶液, 制备 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层, 研究硫酸铜浓度对复合镀层的影响规律。

图 1 给出了不同硫酸铜浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的表面形貌。可见, 各硫酸铜浓度下, 复合镀层对镁合金基体覆盖完整, 无漏镀现象。硫酸铜质量浓度为 0.2、0.5 g/L 时, 镀层表面的不规则胞状物较多, 硫酸铜质量浓度为 0.2 g/L 时, 镀层表面甚至存在针孔缺陷; 硫酸铜质量浓度为 1.0、1.5 g/L 时, 镀层表面均匀致密且胞状物数量减少。

使用 EDS 能谱仪测试不同硫酸铜浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层中 Ni、P、Cu 元素的含量, 结果如图 2 所示。可见, 随硫酸铜浓度的增加, 复合镀层中的 Ni、P、Cu 含量变化程度较小, 但依然存在着 Cu 含量逐渐增加、Ni 和 P 含量逐渐降低的总体趋势。在 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层中, Ni-Cu-P 镀层作为底层, 故复合镀层表面的 Cu 含量相对较少。

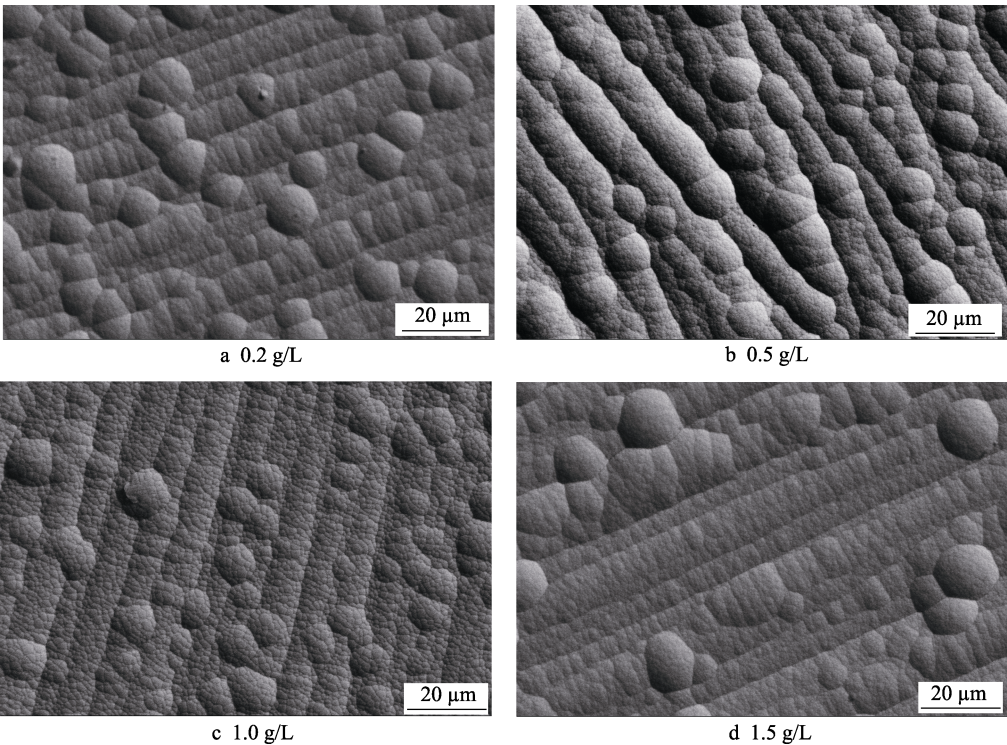


图 1 不同硫酸铜浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的表面形貌
Fig.1 Surface morphologies of Ni-Cu-P/Ni-P composite coatings with different concentrations of CuSO₄

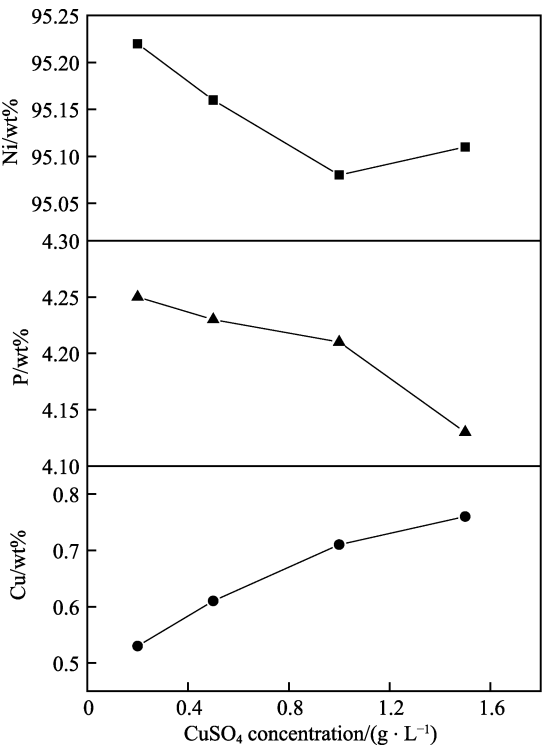


图 2 不同硫酸铜浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的成分
Fig.2 Compositions of Ni-Cu-P/Ni-P composite coatings with different concentrations of CuSO₄

镀液中的硫酸铜浓度及 Ni-Cu-P 镀层中的 Cu 含量对 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的厚度影响显著,随镀液中硫酸铜浓度及 Ni-Cu-P 镀层中 Cu 含量的增加,复合镀层的厚度明显下降,如图 3 所示。

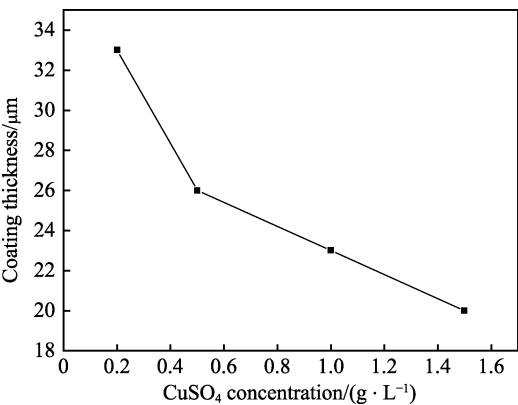


图 3 不同硫酸铜浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的厚度
Fig.3 Thicknesses of Ni-Cu-P/Ni-P composite coatings with different concentrations of CuSO₄

综合图 1—3 可见, 镀液中的硫酸铜浓度对 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的影响规律和机理较为复杂。在化学镀 Ni-Cu-P 过程中, 由于铜对次磷酸根离子的脱氢反应缺乏催化活性, 镀液中的铜离子需要与镍离子共沉积在镁合金表面, 形成 Cu-Ni 合金, 来催化次磷酸根离子的氧化反应^[12-15]。随硫酸铜浓度的增加, Ni-Cu-P 镀层中的铜含量增加(图 2), 镀层表面催化活性减弱。此外, 在次磷酸钠作还原剂的化学镀 Ni-Cu-P 过程中, Cu²⁺可被还原为 Cu⁺, Cu⁺在镀液中起到稳定剂的作用^[16], 因此增加硫酸铜浓度使镀液的稳定性升高。在 Ni-Cu-P 镀层表面催化活性和镀液稳定性的双重作用下, Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的厚度随硫酸铜浓度的增加而下降(图 3)。图 1 中, 随硫酸

铜浓度的增加,处于复合镀层外表面的 Ni-P 镀层的致密性提高,这与 Ni-Cu-P 镀层中的铜有助于抑制镀层表面胞状物生长、增加表面形核点数量有关^[17]。晶粒细小、致密的 Ni-Cu-P 镀层作为底层,在后续的化学镀 Ni-P 过程中,对 Ni-P 的沉积结晶过程产生了积极影响, Ni-P 外镀层同样晶粒细小、致密均匀。化学镀 Ni-Cu-P 镀液未添加含硫稳定剂,一方面是由于镀液中的 Cu^+ 起到稳定剂的作用,另一方面是为了避免硫与铜离子反应诱发镀液分解。

硫酸铜浓度对 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层表面形貌、成分和厚度的影响,亦反映在对镀层耐蚀性能的影响上。通过动电位极化曲线计算了不同硫酸铜浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层在 3.5%NaCl 水溶液中的腐蚀电流密度,如图 4 所示。硫酸铜质量浓度为 0.5 g/L 和 1.0 g/L 时, Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的腐蚀电流密度较低;硫酸铜质量浓度为 1.5 g/L 时,复合镀层的腐蚀电流密度有所升高,可能是镀层厚度减小所致。综合表面形貌和腐蚀电流密度结果,1.0 g/L 硫酸铜质量浓度下, Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的耐蚀性最好。

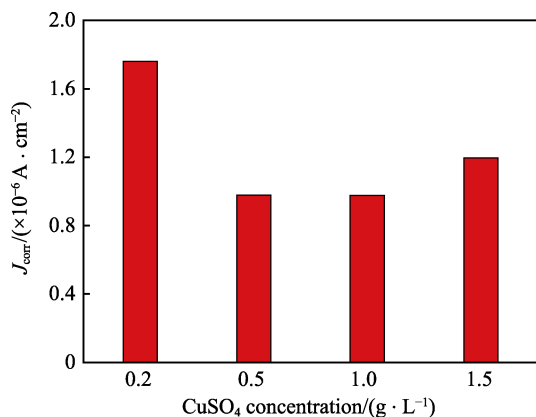
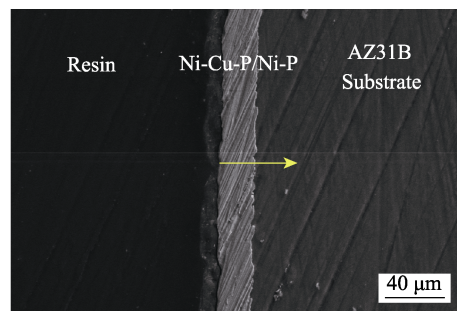


图 4 不同硫酸铜浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的腐蚀电流密度

Fig.4 Corrosion current densities of Ni-Cu-P/Ni-P composite coatings with different concentrations of CuSO₄

图 5 给出了 1.0 g/L 硫酸铜质量浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的截面形貌及成分线扫描结果,图 6 给出了复合镀层的 X 射线衍射分析结果。由图 5 可知,1.0 g/L 硫酸铜质量浓度下, Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的厚度约为 23 μm;内表面的 Ni-Cu-P 镀层厚度约为 10.5 μm, Cu 含量均值约为 3.8% (质量分数,全文同), P 含量均值约为 5.8%;外表面的 Ni-P 镀层厚度约为 12.5 μm, P 含量均值约为 3.8%。图 6 中,1.0 g/L 硫酸铜质量浓度下, Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层分别在 2θ 为 45°、52° 和 76°附近出现 Ni(111)、Ni(200)和 Ni(220)晶面的衍射峰,镀层为晶态结构。Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的晶态结构直接与镀层中的磷含量相关,而镀液和镀层中铜的出现将抑制磷的还原过程,降低复合镀层中的磷含量,促进晶态镀层的形成^[18-19]。



a 界面形貌

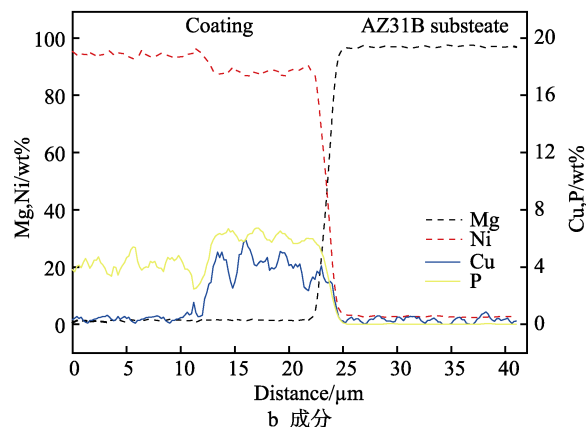


图 5 1.0 g/L 硫酸铜质量浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的截面形貌和成分

Fig.5 Cross-section morphology (a) and compositions (b) of the Ni-Cu-P/Ni-P composite coating with CuSO₄ concentration of 1.0 g/L

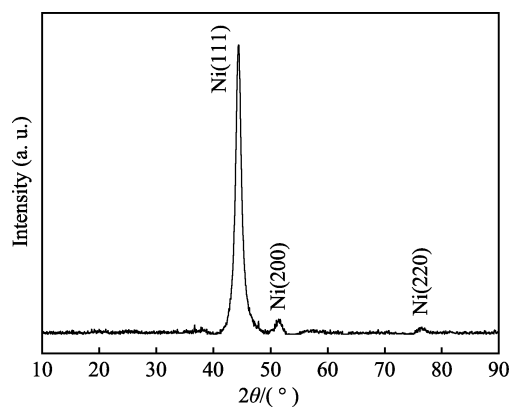


图 6 1.0 g/L 硫酸铜质量浓度下 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的 XRD 谱

Fig.6 XRD pattern of the Ni-Cu-P/Ni-P composite coating with CuSO₄ concentration of 1.0 g/L

2.2 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的耐蚀性能与防护机理

为进一步分析 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的耐蚀性能与防护机理,对镁合金基体、镁合金化学镀 Ni-P 镀层(化学镀 1 h)、镁合金化学镀 Ni-Cu-P 镀层(1.0 g/L 硫酸铜,化学镀 1 h)、镁合金化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层(1.0 g/L 硫酸铜),按照 ASTM G3-14 标准进行动电位极化曲线和腐蚀电位测试,按照 ISO 9227

标准进行盐雾试验, 按照 GB/T 6461—2002 标准进行盐雾试验后的保护等级评定。图 7 给出了四种样品的动电位极化曲线, 图 8 给出了四种样品的耐盐雾腐蚀时间(保护等级为 9 级、腐蚀面积 $\leq 0.1\%$ 的盐雾试验时间)和 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层盐雾试验后的表面形貌。

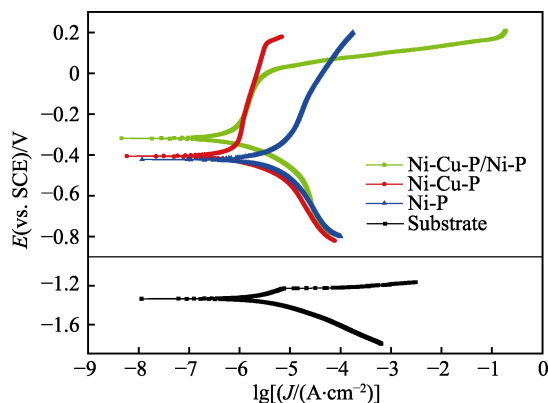


图 7 镁合金基体及镀层的动电位极化曲线
Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of magnesium alloy substrate and coatings

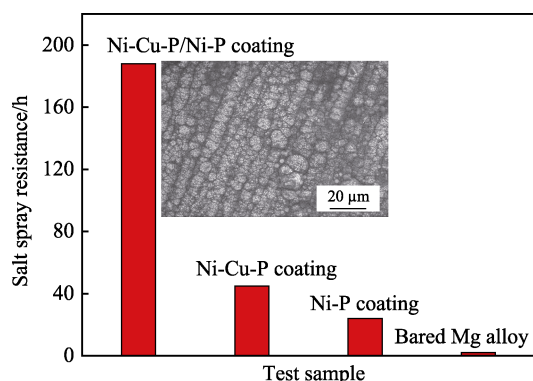


图 8 镁合金基体、镀层的耐盐雾腐蚀时间和盐雾试验后 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的表面形貌
Fig.8 Salt spray resistance time of magnesium alloy substrate and coatings and the surface morphology of Ni-Cu-P/Ni-P composite coating after salt spray test

图 7 中, AZ31B 镁合金基体的动电位极化曲线展现了镁合金典型的电化极化行为。阴极极化中, 极化值较大时存在明显的 Tafel 区, 电化学反应主要为阴极析氢过程。阳极极化中, 即使在极化值较大的电位区间, 也难见明显的 Tafel 区, 电化学反应为镁合金的活性溶解、点蚀和阳极析氢的混合反应, 去极化作用很大, AZ31B 镁合金基体的腐蚀速率很快。镁合金化学镀 Ni-P 后的动电位极化曲线与 AZ31B 镁合金基体截然不同, 主要为 Ni-P 镀层的电化极化行为, 腐蚀电位亦从 AZ31B 镁合金基体的 -1.334 V 上升为 -0.424 V 。阳极过程中, 电化学反应主要为镍的活性溶解, 极化作用增大, 展现了优于镁合金基体的耐蚀性能。对于 Ni-Cu-P 镀层和 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层, 阴极极化同为析氢过程, 故二者的阴极极化曲

线与 Ni-P 镀层的差异不大, 但阳极极化曲线却与 Ni-P 镀层明显不同。

在阳极极化区, Ni-Cu-P 镀层和 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层表现出了较好的钝化性, 这与镀层中的铜能够促进镍腐蚀溶解, 进而在镀层表面形成铜、磷富集层有关^[19-20]。Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的 Ni-P 层为外镀层, 相对铜含量没有 Ni-Cu-P 镀层高, 所以复合镀层的钝化电位区间没有 Ni-Cu-P 镀层宽, 点蚀电位也没有 Ni-Cu-P 镀层高。Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的腐蚀电位明显高于 Ni-Cu-P 和 Ni-P 镀层的腐蚀电位, 这与复合镀层的厚度和致密性有关。三种镀层的腐蚀电位, 严格来讲, 为镀层与镁合金基体的混合电位。Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层的化学镀时间为 2 h, 镀层较厚(见截面形貌, 约 $23\text{ }\mu\text{m}$), 且复合镀层外表面的 Ni-P 镀层均匀致密。因此, 三种镀层中, 复合镀层的腐蚀电位受镁合金基体的影响最小, 腐蚀电位最正。Ni-Cu-P 镀层和 Ni-P 镀层的化学镀时间仅为 1 h, 镀层较薄, 且 Ni-P 镀层的致密性较差, 所以镁合金基体对 Ni-Cu-P 镀层、Ni-P 镀层的影响依次增大, 腐蚀电位依次降低。

图 8 中的盐雾实验结果亦表明, 三种镀层均对镁合金具有一定的腐蚀防护性能, 但差异明显。Ni-P 镀层的化学镀时间为 1 h, 镀层较薄, 且致密性不及 Ni-Cu-P/Ni-P 和 Ni-Cu-P 镀层, 耐蚀性能最差。根据图 7 计算出的腐蚀电位结果, Ni-P 镀层与 AZ31B 镁合金基体间的腐蚀电位差为 $+0.91\text{ V}$, 二者间发生电偶腐蚀的热力学倾向性很大, 镀层较薄及致密性差时, 镁合金基体将被 Ni-P 镀层加速腐蚀。Ni-Cu-P 镀层虽然化学镀时间和厚度与 Ni-P 镀层相近, 但由于具有可钝化性且均匀致密, 耐蚀性能有所提升。Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层在经历 188 h 的盐雾试验后, 宏观腐蚀面积 $\leq 0.1\%$, 保护等级为 9 级, 微观上镀层虽已明显发暗, 但显微形貌仍清晰, 可见其耐蚀性能明显优于 Ni-P 镀层和 Ni-Cu-P 镀层。Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层优异的耐蚀性能, 主要得益于复合镀层的可钝化性、均匀致密的镀层结构以及相比 Ni-Cu-P 镀层更大的镀层厚度(化学镀 1+1 h)。图 7 中, Ni-P 镀层的腐蚀电位(-0.424 V)虽然低于 Ni-Cu-P 镀层的腐蚀电位(-0.406 V), 但二者的腐蚀电位差仅为 -0.018 V , Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层对 AZ31B 镁合金基体难以形成有效的阳极(外 Ni-P 镀层)-阴极(内 Ni-Cu-P 镀层)性复合镀层的协和保护机制。此外, 无论是 Ni-P、Ni-Cu-P/Ni-P 或 Ni-Cu-P 镀层, 镀层胞状颗粒边界和中部可能存在微观成分的差异^[21], 由此会形成微观原电池, 诱发镀层腐蚀。但在电解质经镀层缺陷与镁合金基体接触后, 在镁合金的牺牲阳极作用下, 镀层微观成分的差异对镀层腐蚀的影响就变有限了。

3 结论

1) 化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层, 能够赋予镁合金表面优异的耐蚀性能, 耐盐雾腐蚀时间达到 180 h 以上。

2) Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层中, 铜能够抑制镀层表面胞状物生长, 增加形核点数量, 明显改善镀层的均匀致密性。此外, 铜使复合镀层具有可钝化性。

3) Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层所具有的可钝化性和均匀致密的镀层结构, 是复合镀层腐蚀防护性能提升的主要原因。

参考文献:

- [1] SAHAL M. Characterization of Ni-P coating on AZ91D magnesium alloy with surfactants and nano-additives[J]. Journal of magnesium and alloys, 2014, 2(4): 293-298.
- [2] ZHANG J, XIE Z H, CHEN H, et al. Electroless deposition and characterization of a double-layered Ni-B/Ni-P coating on AZ91D Mg alloy from eco-friendly fluoride-free baths[J]. Surface and coatings technology, 2018, 342: 178-189.
- [3] EZHIKSELVI V, BALARAJU J N, SUBRAMANIAN S. Chromate and HF free pretreatment for MAO/electroless nickel coating on AZ31B magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2017, 325: 270-276.
- [4] 邵忠财, 崔永辉, 李广宇, 等. 缓蚀剂对镁合金化学镀镍的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 120-126.
SHAO Zhong-cai, CUI Yong-hui, LI Guang-yu, et al. Effect of corrosion inhibitor on electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 120-126.
- [5] 管秀荣, 朱宏达, 史敬伟, 等. 镁合金浸锌前处理对化学镀镍层的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 140-144.
GUAN Xiu-rong, ZHU Hong-da, SHI Jing-wei, et al. The influence of zinc-dipping pretreatment technological conditions on the electroless nickel coating on magnesium alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 140-144.
- [6] GEORGIEVA J, ARMYANOV S. Electroless deposition and some properties of Ni-Cu-P and Ni-Sn-P coatings[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2007, 11: 869-876.
- [7] KIM Y S, SOHN H J. Mathematical modeling of electroless nickel deposition at steady state using rotating disk electrode[J]. Journal of the electrochemical society, 1996, 143: 505-509.
- [8] CHEN C J, LIN K L. The deposition and crystallization behaviors of electroless Ni-Cu-P deposits[J]. Journal of the electrochemical society, 1999, 146(1): 137-140.
- [9] CHEN C J, LIN K L. Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminum[J]. Thin solid films, 2000, 370: 106-113.
- [10] ASHASSISORKHABI H, DOLATI H, PARVINIAHMADI N, et al. Electroless deposition of Ni-Cu-P alloy and study of the influences of some parameters on the properties of deposits[J]. Applied surface science, 2002, 185(3): 155-160.
- [11] LIU Y, ZHAO Q. Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anti-corrosion properties[J]. Applied surface science, 2004, 228(1): 57-62.
- [12] 杨防祖, 杨斌, 黄剑廷, 等. 次磷酸钠化学镀铜镍合金的研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(7): 1-14.
YANG Fang-zu, YANG Bin, HUANG Jian-ting, et al. Studies on Cu-Ni alloy electroless plating using sodium hypophosphite as reductant[J]. Electropating and Finishing, 2006, 25(7): 1-14.
- [13] ZHANG W J, CAO H Y, FENG X, et al. Structure and wettability control of Ni-Cu-P alloy synthesized by electroless deposition[J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 538: 144-152.
- [14] OHNO I, WAKABAYASHO I, HARUYAMA S. Anodic oxidation of reductants in electroless plating[J]. Journal of the electrochemical society, 1985, 132: 2323-2330.
- [15] LELENTAL M. Catalysis in nickel electroless plating[J]. Journal of the electrochemical society, 1975, 122: 486-490.
- [16] ARMYANOV S, GEORGIEVA J, TACHEV D. Electroless of Ni-Cu-P alloys in acidic solutions[J]. Electrochemical and solid state letters, 1999, 2: 323-325.
- [17] LIU J J, WANG X D, TIAN Z Y, et al. Effect of copper content on the properties of electroless Ni-Cu-P coatings prepared on magnesium alloys[J]. Applied surface science, 2015, 356: 289-293.
- [18] YU H S, LUO S F, WANG Y R. A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits[J]. Surface and coatings technology, 2001, 148: 143-148.
- [19] CISSE M, ABOUCHANE M, ANIK T, et al. Corrosion resistance of electroless Ni-Cu-P ternary alloy coatings in acidic and neutral corrosive mediums[J]. International journal of corrosion, 2010, 2010: 1-9.
- [20] LIU G C, YANG L J, WANG L, et al. Corrosion behavior of electroless deposited Ni-Cu-P coating in flue gas condensate[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204: 3382-3386.
- [21] SHU X, WANG Y, LIU C, et al. Double-layered Ni-P/Ni-P-ZrO₂ electroless coatings on AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance[J]. Surface and coatings technology, 2015, 261: 161-166.