

# Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的制备与耐腐蚀性能研究

付传起<sup>a</sup>, 黄亚忠<sup>b</sup>, 李省君<sup>b</sup>, 项永矿<sup>b</sup>

(大连大学 a.机械工程学院 b.物理科学与技术学院, 辽宁 大连 116622)

**摘要:** **目的** 制备具有不同电位差的多层阳极 Ni-P/Ni-Zn-P 复合镀层。**方法** 采用化学镀的方法, 在 Q235 钢基体表面制备内层为低磷 Ni-P 合金、中层为高磷 Ni-P 合金、外层为 Ni-Zn-P 合金镀层的三层复合镀层。通过金相显微镜、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)、电化学工作站等仪器对复合镀层表面形貌、成分结构及腐蚀电位进行分析。**结果** 相较于低磷 Ni-P 镀层和高磷 Ni-P 镀层, Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的晶胞大小均匀一致且胞与胞之间致密平滑。内层低磷 Ni-P 镀层断面厚度约为 14.5  $\mu\text{m}$ , 镍的质量分数约为 96.5%, 磷的质量分数为 3.5%; 中层高磷 Ni-P 镀层断面厚度约为 17.6  $\mu\text{m}$ , 镍的质量分数约为 90.2%, 磷的质量分数约为 9.8%; Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层断面总厚度约为 40  $\mu\text{m}$ , 镍的质量分数约为 80.7%, 锌和磷的质量分数分别为 7.6% 和 11.7%。在 Tafel 极化曲线中, Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的腐蚀电流密度最小, 为  $3.815 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 具有更好的耐蚀性。在模拟海水环境 (5%NaCl 溶液) 中腐蚀 220 h 后, 内层、中层组织腐蚀成片, 出现孔洞且有点蚀, 而 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层几乎没有腐蚀, 只有部分区域出现点蚀, 组织较为完整, 说明三层镀层较单层、双层镀层具有更好的耐腐蚀性。**结论** 制备具有电位差的多层阳极 Ni-P/Ni-Zn-P 复合镀层具有更好的性能, 且相较于内层单层、中层双层 Ni-P 合金镀层, 其腐蚀速率也明显降低, 耐腐蚀性能更好。

**关键词:** 低磷 Ni-P 镀层; 高磷 Ni-P 镀层; Ni-Zn-P 镀层; 三层复合镀层; 化学镀; 耐蚀性; 极化曲线

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)12-0400-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.040

## Study on Preparation and Corrosion Resistance of Ni-P/Ni-Zn-P Three-layer Composite Coating

FU Chuan-qi<sup>a</sup>, HUANG Ya-zhong<sup>b</sup>, LI Sheng-jun<sup>b</sup>, XIANG Yong-kuang<sup>b</sup>

(a. School of Mechanical Engineering, b. School of Physical Science and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China)

**ABSTRACT:** Multi layer anode Ni-P/Ni-Zn-P composite coatings with different potential difference were prepared. A three-layer composite coating was prepared on the surface of Q235 low-carbon steel substrate by electroless plating, the inner layer was low-phosphorus Ni-P alloy, the middle layer was high-phosphorus Ni-P alloy, and the outer layer was Ni-Zn-P alloy

收稿日期: 2020-12-01; 修订日期: 2021-05-24

Received: 2020-12-01; Revised: 2021-05-24

作者简介: 付传起 (1974—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性、材料功能涂层的制备、新型摩擦材料的制备及摩擦性能。

**Biography:** FU Chuan-qi (1974—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface modification, preparation of material functional coating, preparation and friction properties of new friction materials.

引文格式: 付传起, 黄亚忠, 李省君, 等. Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的制备与耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 400-407.

FU Chuan-qi, HUANG Ya-zhong, LI Sheng-jun, et al. Study on preparation and corrosion resistance of Ni-P/Ni-Zn-P three-layer composite coating[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 400-407.

coating. The surface morphology, composition structure and corrosion potential of the composite coating were analyzed by metallographic microscope, scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical workstation. Compared with the the low-phosphorus Ni-P coating and the high-phosphorus Ni-P coating, the three-layer Ni-P/Ni-Zn-P composite coating has uniform cell size, and the cells are dense and smooth. The thickness of the inner layer of low phosphorus Ni-P coating is about 14.5  $\mu\text{m}$ , the mass fraction of nickel is about 96.5%, and the mass fraction of phosphorus is 3.5%. The section thickness of the middle layer high phosphorus Ni-P coating is about 17.6  $\mu\text{m}$ , the mass fraction of nickel is about 90.2%, and the mass fraction of phosphorus is about 9.8%. The total section thickness of Ni-P/Ni-Zn-P composite coating is about 40  $\mu\text{m}$ , the mass fraction of nickel is about 80.7%, the mass fraction of zinc and phosphorus are 7.6% and 11.7%, respectively. In Tafel polarization curve, the corrosion current density of Ni-P/Ni-Zn-P composite coating is the smallest, which is  $3.815 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  and has better corrosion resistance. After 220 h corrosion in simulated seawater 5%NaCl solution, the inner layer and middle layer were corroded into pieces, with holes and pitting corrosion. However, the Ni-P/Ni-Zn-P three-layer composite coating almost had no corrosion, only some of them had pitting corrosion, which indicated that the three-layer coating had better corrosion resistance than single-layer and double-layer coating. The preparation of multi-layer anode Ni-P/Ni-Zn-P composite coating with different potential difference has better performance and the corrosion rate is significantly reduced compared with the inner single layer and the middle double layer Ni-P alloy coating, and the corrosion resistance is better.

**KEY WORDS:** low-phosphorus Ni-P coating; high phosphorus Ni-P coating; Ni-Zn-P coating; three-layer composite coating; chemical plating; corrosion resistance; polarization curve

化学镀合金镀层目前被广泛应用于多个领域,如航空航天、电脑芯片、采油业和船板防腐等行业。航空发动机的涡轮机叶片通常采用低磷镍磷合金,其疲劳强度较电镀可降低 25%以上,油田的井下输油管通常采用高磷镍磷合金镀层进行防腐<sup>[1-3]</sup>。但二元合金镀层相较于三元合金镀层有如胞状组织不够均匀,胞与胞的边界结合不够致密,且耐蚀性及硬度较差等不足<sup>[4]</sup>,因此目前化学镀层的研究逐渐向三元合金开发方向发展。当化学镀层中掺杂的元素达到 3 种及以上,即化学镀 Ni-P-M 时,多元复合镀层可获得一些特殊的性质,如非磁性、吸波性及较好的耐蚀性等<sup>[5]</sup>。

我国临近太平洋,海洋勘探在经济发展的道路上至关重要,海洋勘探主要依靠海洋科考船,而船体材料是保证船体结构具有优异性能和安全可靠性的主要因素之一<sup>[6]</sup>。船体钢主要由碳素结构钢组成,极易被腐蚀,包括化学腐蚀、电化学腐蚀、海洋生物腐蚀<sup>[7]</sup>。船体和海洋工程结构与设施的腐蚀破坏形式总是从表面延伸到内部或从表面延伸其他部分的。常见的损坏形式包括点腐蚀、均匀腐蚀、非均匀腐蚀、晶间腐蚀和缝隙腐蚀<sup>[8-10]</sup>。所以,提高船体材料的耐腐蚀性已成为一个热点研究方向。目前,在船用钢板上,通常在 Ni-P 镀层底层上喷涂耐蚀涂层来防止海水的腐蚀<sup>[11]</sup>。而对采用化学镀 Ni-P/Ni-Zn-P 多层复合镀层阻止海水腐蚀的研究没有报道。化学镀 Ni-P 合金单层镀层在防腐蚀性能方面的不足之处在于,镀层属于阴极镀层,金属 Ni(II)-(0)的标准电极电势  $E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$  为  $-0.257 \text{ V}$ ,非金属 P(0)-(-III)的标准电极电势

$E(\text{P}^{3-}/\text{P})$  为  $-0.063 \text{ V}$ ,属于阴极镀层<sup>[12]</sup>。向其中加入 Zn 元素,Zn 的标准电极电势  $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  为  $-0.763 \text{ V}$ ,Ni-Zn-P 镀层由此变为阳极镀层<sup>[13]</sup>,但单层 Ni-Zn-P 镀层的组织结构不够致密,存在孔隙率较高、耐蚀性差、腐蚀速率过快等不足,所以如何提高合金镀层的耐蚀性非常关键。三层梯度镀层由于各梯度的镀层晶胞不是整齐排列,增加了位错,可以有效降低镀层的孔隙率,防止某处镀层漏镀,空隙直通基体<sup>[14]</sup>。因此,本实验构建 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层,在内层制备低磷镍磷合金,中间施镀高磷镍磷合金,最外层再施镀一层 Ni-Zn-P 镀层,可以使合金复合镀层具有优异的耐腐蚀性。

本文采用化学镀的方法构建了具有一定电位差的多层阳极 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层,研究了内层低磷、中高层高磷 Ni-P 合金镀层和外层 Ni-Zn-P 合金镀层的 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的表面形貌、断面成分,并对比了各梯度镀层的耐腐蚀性能。

## 1 实验

### 1.1 实验药品及材料

实验所需药品及材料包括:六水合硫酸镍(分析纯)、硫酸锌(分析纯)、硫脲(分析纯)、次亚磷酸钠(分析纯)、柠檬酸(99.5%)、乳酸(分析纯)、柠檬酸钠(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、硫酸铵(分析纯)、醋酸钠(分析纯)、活性剂 FC-134、Q235 低碳钢(其化学成分见表 1)等。

表 1 Q235 低碳钢化学成分  
Tab.1 The chemical composition of Q235 steel

wt%							
S	P	Ni	Si	C	Cu	Mn	Cr
0.021	0.05	0.015	0.24	0.15	0.042	0.59	0.029

1.2 实验设计

采用尺寸为 34 mm×34 mm×0.9 mm 的 Q235 低碳钢试样进行化学镀, 化学镀工艺流程如图 1 所示。先用 320#至 1000#的砂纸逐级打磨, 再加抛光膏抛光样品表面, 除去表面氧化物。其次, 将样品进行超声清洗 10 min, 除去杂质, 放入 10%的氢氧化钠溶液中, 进一步除油, 过清水, 再放入 5%的盐酸中浸泡 2 min 进行活化, 直到表面出现均匀的气泡为止。活化完成后, 再用去离子水清洗, 然后立即放入镀液中, 开始施镀。

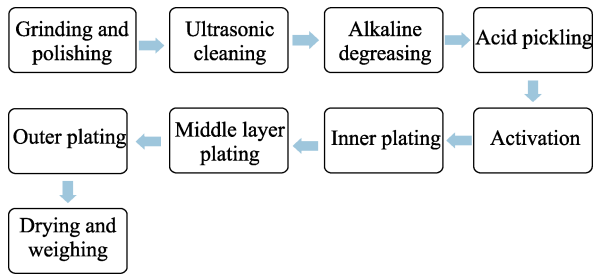


图 1 工艺流程图  
Fig.1 Process flow chart

采用正交实验工艺参数对外层进行优化设计, 用多因素法讨论硫酸锌、次亚磷酸钠、柠檬酸钠、硫酸铵 4 个因素对 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的耐腐蚀速率和开路电压的影响, 具体设计方法及实验结果如表 2、表 3, 极差分析见表 4、表 5。

表 2 四因素五水平正交实验  
Tab.2 Four factor five level orthogonal test

Level	Zinc sulfate(A)/(g·L <sup>-1</sup> )	Sodium hypophosphite(B)/(g·L <sup>-1</sup> )	Sodium citrate(C)/(g·L <sup>-1</sup> )	Ammonium sulfate(D)/(mL·L <sup>-1</sup> )
1	0.6	15	30	20
2	1.2	20	40	30
3	2.0	25	50	40
4	4.0	30	60	50
5	6.0	35	70	60

表 3 化学镀 Ni-P/Ni-Zn-P 复合镀层正交实验  
Tab.3 Orthogonal test of electroless Ni-P/Ni-Zn-P composite coating

Experiment number	Experimental factors				Corrosion rate/(mg·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup> )	Open circuit voltage/V
	A/(g·L <sup>-1</sup> )	B/(g·L <sup>-1</sup> )	C/(g·L <sup>-1</sup> )	D/(mL·L <sup>-1</sup> )		
1	0.6	15	30	20	68.3	-0.512
2	0.6	20	40	30	52.5	-0.482
3	0.6	25	50	40	62.8	-0.533
4	0.6	30	60	50	57.6	-0.589
5	0.6	35	70	60	59.4	-0.632
6	1.2	15	40	40	67.2	-0.430
7	1.2	20	50	50	62.9	-0.398
8	1.2	25	60	60	51.8	-0.637
9	1.2	30	70	20	39.4	-0.702
10	1.2	35	30	30	49.2	-0.578
11	2	15	50	60	43.7	-0.533
12	2	20	60	20	68.3	-0.589
13	2	25	70	30	52.5	-0.687
14	2	30	30	40	62.2	-0.430
15	2	35	40	50	57.1	-0.398
16	4	15	60	30	59.3	-0.588
17	4	20	70	40	62.8	-0.552
18	4	25	30	50	51.7	-0.363
19	4	30	40	60	39.3	-0.442
20	4	35	50	20	67.4	-0.392
21	6	15	70	50	57.7	-0.359
22	6	20	30	60	65.1	-0.589
23	6	25	40	20	69.1	-0.687
24	6	30	50	30	57.2	-0.556
25	6	35	60	40	56.0	-0.647

表 4 腐蚀速率的极差分析  
Tab.4 Range analysis of corrosion rate  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$

	A	B	C	D
$K_{c1}$	37.1	29.3	23.7	27.4
$K_{c2}$	38.3	32.5	22.8	29.1
$K_{c3}$	22.2	29.2	25.6	23.7
$K_{c4}$	35.8	39.4	31.5	33.4
$K_{c5}$	29.2	27.1	24.8	26.7
$R_{c1}$	12.9	11.6	7.4	9.8

表 5 开路电压的极差分析  
Tab.5 Range analysis of open circuit voltage V

	A	B	C	D
$K_{v1}$	-0.588	-0.430	-0.533	-0.702
$K_{v2}$	-0.632	-0.512	-0.471	-0.687
$K_{v3}$	-0.575	-0.527	-0.512	-0.671
$K_{v4}$	-0.510	-0.398	-0.702	-0.541
$K_{v5}$	-0.398	-0.472	-0.648	-0.632
$R_{v1}$	0.421	0.398	0.675	0.579

最后, 综合得出优化工艺为第 9 组, 参数为: 硫酸锌 1.2 g/L, 次亚磷酸钠 30 g/L, 柠檬酸钠 70 g/L, 硫酸铵 20 g/L。此工艺得到 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的磷含量(以质量分数计)最高, 可达 11.7%, Zn 为 7.6%。

1.3 各梯度复合镀层的电化学测试

将试样制作成适合电化学测试的样品尺寸, 表面焊上铜丝导电, 剩余空间用环氧树脂密封。实验在三电极体系的电化学工作站(CHI760E)上进行。参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为金属 Pt 电极, 被测试样为工作电极, 试样在 3%的 NaCl 溶液中浸泡相同时间后, 在扫描速度为 5 mV/s 下测量极化曲线。

1.4 耐腐蚀实验

通过模拟海水全浸实验对镀层的防腐性能进行测试。将各梯度镀层浸入模拟海水(5%NaCl 溶液)腐蚀环境中, 实验温度控制在(25±1)℃。将制备得到的各梯度镀层分别浸泡 1、6、12、24、48、72、96、120、148、172、196、220 h, 记录试样反应前

后的质量。根据 GB/T 5667—2005 的方法进行除锈, 然后清洗干燥, 干燥 48 h 后, 称量。

腐蚀速率计算公式为:

$$V = \frac{(m_1 - m_2) \times K}{A \cdot t \cdot \rho}$$
 (1)

式中:  $V$  为腐蚀速率, 单位为  $\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{a})$ ;  $K$  为计算常数,  $K=87\,600$ ;  $m_1$ 、 $m_2$  为试样腐蚀前后的质量, 单位为 g;  $A$  为试片表面积, 单位为  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为实验时间, 单位 h;  $\rho$  为试片材质密度,  $\rho=8.16\,\text{g}/\text{m}^3$ 。

1.5 结构表征与成分分析

采用型号为 XJ-6A 的金相显微镜观察腐蚀后镀层表面形貌, 采用日立高新技术公司的 SM8000 扫描电子显微镜(SEM)观察镀层表面及断面形貌, 并采用附带的能量分散 X 射线光谱(EDS)分析镀层的元素分布。使用日本岛津公司 DX2700 的 X 射线衍射仪(XRD)分析镀层的相组成, 使用铜靶  $K\alpha$  射线, 电压设定为 40 kV, 电流为 30 mA。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

从图 2a 可观察到, 内层镀层表面存在划痕, 孔隙率高且晶胞大小不一, 高低不平。从图 2b 可见, 表面已无明显划痕, 晶胞致密性较单层镀层强, 晶胞大小较内层均匀, 无漏镀部分, 镀层厚度增加。由图 2c 观察到, 表面无划痕, 晶胞致密性高, 大小均匀, 平整无漏镀。可见多层镀层增加了位错, 从而降低了镀层的孔隙率。

2.2 镀层的结构分析

从图 3a 可以看出, 镀层在  $43.915^\circ$  时, 出现明显特征衍射峰, 对应为  $\text{Ni}_3\text{P}(212)$ 。根据内层低磷 Ni-P 镀层的 EDS 表征可知, 当镀层中 P 的质量分数为 3.549%, 即镀层为低磷镍磷合金时, 其 XRD 衍射峰强度高、峰的面积大, 说明低磷镍磷合金镀层的结晶

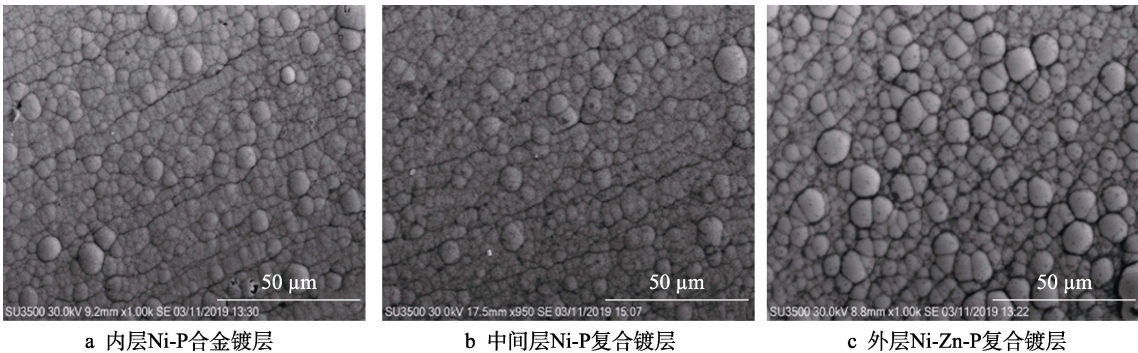


图 2 各梯度镀层的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of each gradient coating: a) inner Ni-P alloy coating; b) intermediate layer Ni-P composite coating; c) outer Ni-Zn-P composite coating

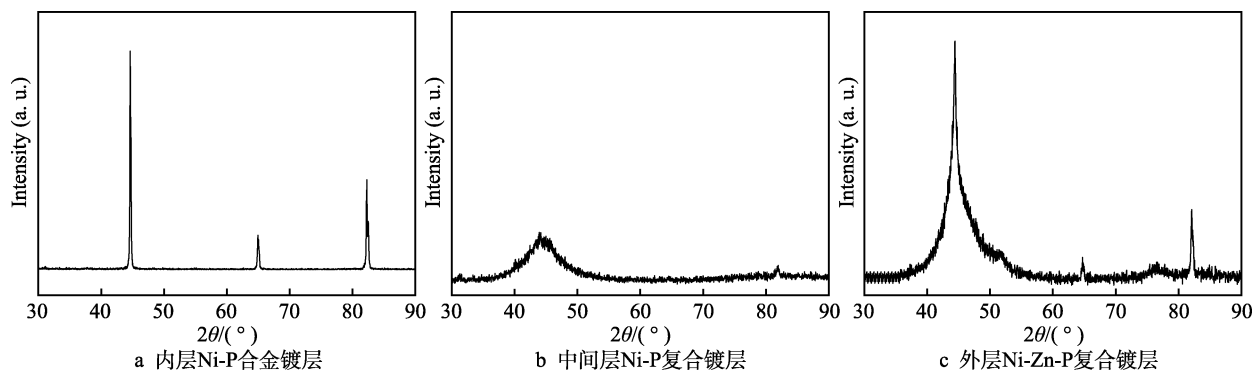


图3 各梯度镀层的XRD分析

Fig.3 XRD pattern of each gradient coating: a) inner Ni-P alloy coating; b) intermediate layer Ni-P composite coating; c) outer Ni-Zn-P composite coating

度高,为结晶态。由谢乐公式可知<sup>[14]</sup>,半峰宽小,说明低磷镍磷合金晶粒粒径较大。由图 3b 可以看出,镀层在 43.915°时出现特征衍射峰,为  $\text{Ni}_5\text{P}_4(212)$ 。根据中间层高磷 Ni-P 镀层的 EDS 表征可知,当镀层中 P 的质量分数为 9.846%,即镀层为高磷镍磷合金时,其 XRD 衍射峰强度较低,说明高磷镍磷合金镀层结晶度低,为非晶态。由谢乐公式可知,半峰宽大,说明高磷镍磷合金晶粒粒径较小。由图 3c 可以看出,镀层在 43.915°、64.177°、82.102°时,分别出现特征衍射峰,对应为  $\text{Ni}_5\text{P}_4(212)$ 、 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}(611)$ 、 $\text{Zn}(112)$ 。根据外层 Ni-Zn-P 复合镀层的 EDS 表征可知,镀层中 P 的质量分数为 11.667%时,同时图中没有结晶态衍射峰,表明体相是以无定型的形式存在;线衍射峰

平滑,为磷在镍内的过饱和固溶体,表明该镀层含磷量较高,为无定型非晶态,与 EDS 分析的磷含量数值相对应。当 X 射线入射到小晶体时,其衍射线条将变得弥散,宽化,晶体的晶粒越小,X 射线衍射谱带的宽化程度就越大。线的衍射峰半高宽最宽,表明体相粒径最为细小,结论与 SEM 形貌相一致。

采用 EDS 能谱仪分析了内层低磷、中层高磷、外层 Ni-Zn-P 镀层表面的 Ni、Zn、P 元素的百分含量。从图 4 和表 6 可以看出,内层磷的质量分数为 3.549%,中层磷的质量分数为 9.846%,外层锌和磷的质量分数分别为 80.742%和 11.667%。按照本文的制备工艺,分别得到 P 含量符合要求的内层、中间层 Ni-P 合金镀层和外层 Ni-Zn-P 合金镀层。

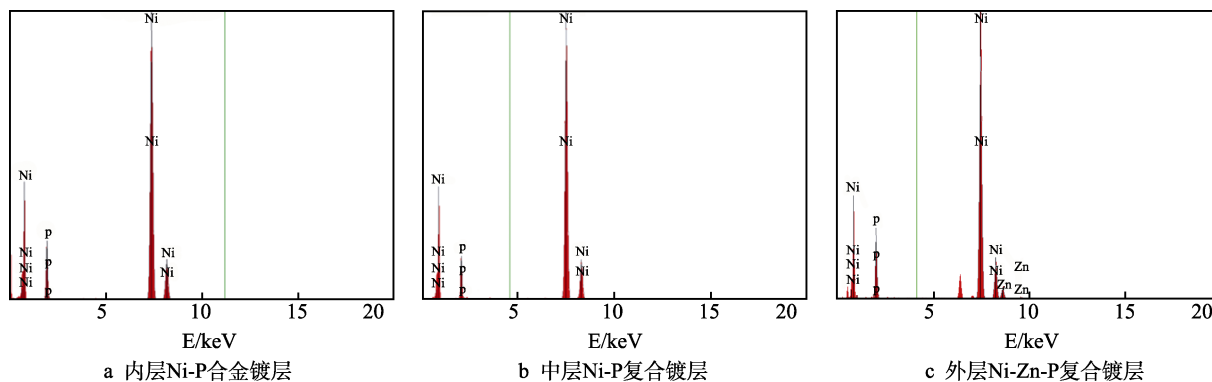


图4 各梯度镀层的EDS能谱

Fig.4 EDS pattern of each gradient coating: a) inner Ni-P alloy coating; b) intermediate layer Ni-P composite coating; c) outer Ni-Zn-P composite coating

表6 各梯度镀层表面成分

Tab.6 Surface composition of each gradient coating

Plating	wt%		
	Ni	P	Zn
Inner low phosphorus Ni-P coating	96.451	3.549	—
Middle layer high phosphorus Ni-P coating	90.154	9.846	—
Outer Ni-Zn-P coating	80.742	11.667	7.591

## 2.3 断面分析

图 5 是内层低磷、中间层高磷 Ni-P 合金镀层和

外层 Ni-Zn-P 合金镀层各施镀 2 h 得到的 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的断面形貌和断面成分图。由图 5 的断面形貌可以看到,镀层与基体之间均匀过渡,没有特别明显的分界线,形成了良好的结合。断面成分图中,在 1 位置之前,P 的质量分数在 11%处上下浮动,Zn 的质量分数为 7%左右,Ni 的质量分数在 80%左右,且 1 位置处 P 和 Zn 呈现下降趋势,可见此区域是三层复合镀层的外层 Ni-Zn-P 镀层。1 位置之后,Zn 的质量分数变为 0%,P 的质量分数变为 9%左右,Ni 为 90%左右,可见 1 和 2 位置之间为中间层



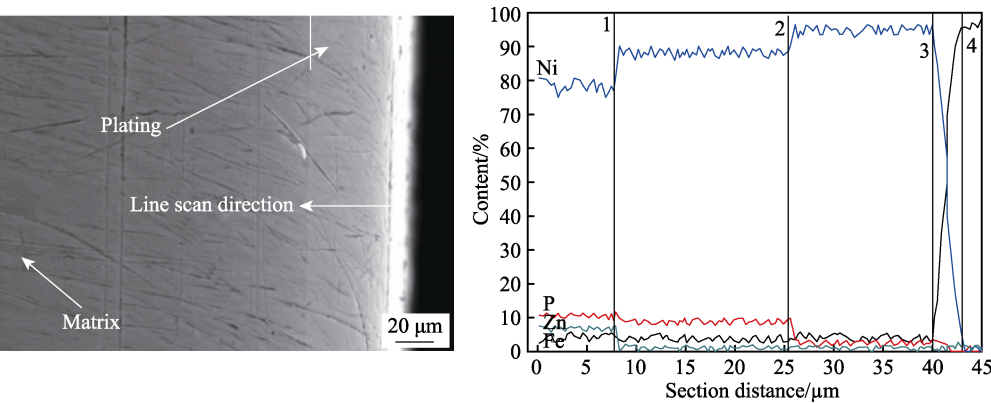


图 5 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的断面形貌图和成分图  
Fig.5 Sectional morphology and composition diagram of Ni-P/Ni-Zn-P three-layer composite coating

Ni-P 合金镀层。在 2 位置处, P 含量骤然降低为 3% 左右, 可见 2 和 3 之间是内层 Ni-P 合金镀层。在 3 位置处, Fe 含量迅速增加。Ni 含量迅速下降, P 的质量分数也降至约为 0%, 位置 3 和 4 是镀层与基体之间的过渡区。内层施镀 2 h, 镀层厚度约为 14.5  $\mu\text{m}$ ; 中间层施镀 2 h, 镀层厚度约为 17.6  $\mu\text{m}$ ; 外层施镀 2 h, 镀层厚度约为 7.9  $\mu\text{m}$ 。故制备的 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的总厚度约为 40  $\mu\text{m}$ 。

2.4 各梯度镀层孔隙率分析

采用贴滤纸的方法测试各梯度合金镀层的孔隙率, 把滤纸浸入含 25 g/L 的氯化钠和 15 g/L 铁氰化钾的混合溶液中 5 min, 之后将其贴在试样表面, 30 min 后, 计算滤纸 1  $\text{cm}^2$  上的斑点数量。结果显示, 内层镀层的孔隙率为 6 个/ $\text{cm}^2$ , 中间层为 2.6 个/ $\text{cm}^2$ , 最外层为 1.1 个/ $\text{cm}^2$ 。从结果可见, 三层复合镀层可以有效地降低孔隙率。原因可能是, 镍为面心立方结构, 配位数为 12<sup>[15]</sup>, Ni-P 合金镀层的结构主要取决于镀层中磷的含量<sup>[16]</sup>。当镀层中 P 的质量分数 $\leq 3\%$ 时, 镀层组织结构为晶态结构; 当镀层中 P 的质量分数为 3%~8%时, 镀层组织结构为混晶态结构; 当镀层中 P 的质量分数 $\geq 8\%$ 时, 镀层组织结构为非晶态结构<sup>[17]</sup>。也就是说, 镀层的结构随着磷含量的增加, 由晶态向非晶态转变。且三层梯度的阳极复合镀层晶胞并不是整齐排列的, 增加了位错, 从而降低了镀层的孔隙率<sup>[18-20]</sup>。

2.5 各梯度镀层的电极电位

图 6 和表 7 是各梯度合金镀层的极化曲线及其拟合结果。可以看出, 三层 Ni-P/Ni-Zn-P 复合镀层的腐蚀电流密度比内层、中间层 Ni-P 镀层低, 腐蚀电位更正。由此可见, 相较于单层、双层镀层, Ni-P/Ni-Zn-P 复合镀层能够更好地保护基体, 具有更好的耐蚀性。

2.6 各梯度镀层在 5%NaCl 溶液中的耐蚀性

2.6.1 各镀层的腐蚀速率

在图 7 可以看出, 在腐蚀 12 h 后, 镀层的腐蚀

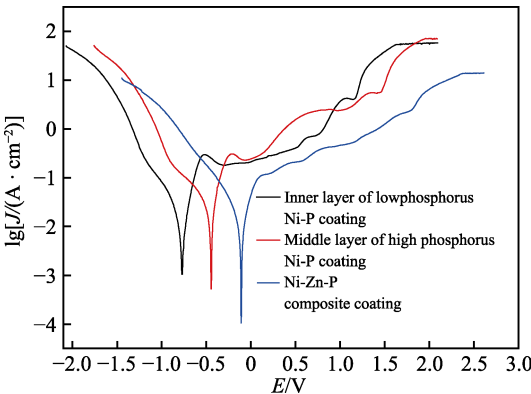


图 6 3 种镀层的极化曲线  
Fig.6 Polarization curves of 3 kinds of coatings

表 7 3 种镀层的自腐蚀电位与腐蚀电流密度  
Tab.7 Self-corrosion potential and corrosion current density of 3 kinds of coatings

Plating	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Inner Ni-P coating	-0.756	$5.071 \times 10^{-6}$
Intermediate layer Ni-P	-0.436	$4.952 \times 10^{-6}$
Outer Ni-Zn-P	-0.112	$3.815 \times 10^{-6}$

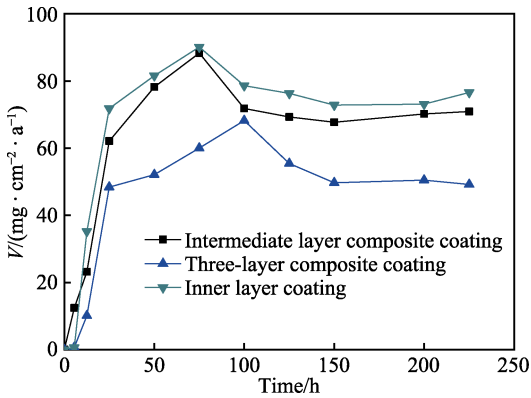


图 7 Ni-P/Ni-Zn-P 合金梯度镀层腐蚀速率趋势变化图  
Fig.7 Corrosion rate trend of Ni-P / Ni-Zn-P alloy gradient coating

速率开始增加, 此时, 内层 Ni-P 镀层与中间层 Ni-P 镀层的腐蚀速率比三层 Ni-P/Ni-Zn-P 镀层的腐蚀速

率增长快。三层 Ni-P/Ni-Zn-P 镀层的腐蚀速率在实验进行到 96 h 时达到峰值, 随后开始逐渐降低, 之后, 腐蚀速率趋于平稳, 保持在  $50 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$  左右。内层 Ni-P 镀层和中间层 Ni-P 镀层的腐蚀速率分别稳定保持在  $75 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$  和  $68 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ 。各梯度镀层出现此变化趋势的原因是, 镍锌磷三种元素沉积时, Ni 会优先沉积, 而后 Ni、P 共沉积, 最后 Zn 在 Ni 的诱导下共沉积, 形成三层复合镀层, Ni 含量增加, 镀层硬度也有所增加, 随着磷含量的增加, 镀层厚度增大, 保护基体, 试样的质量在开始基本没有产生变化, 之后由于氧元素的作用, 腐蚀速率迅速加快, 接着镀层被破坏。但后来由于腐蚀产生的铁的氧化物覆盖在点蚀坑里, 氧原子被挡在镀层外, 故腐蚀速率缓慢增加。到后期, 氯离子因为半径较小, 可以穿过因腐蚀而产生的铁的氧化物, 故后期基体被均匀腐蚀, 各梯度镀层的腐蚀速率都达到平稳状态。对比可以看到,

三层 Ni-P/Ni-Zn-P 合金镀层的最后平稳腐蚀速率低于内层、中间层 Ni-P 合金镀层, 是因为化学镀内层 Ni-P 合金单层镀层的开路电压  $E_{\text{corr}}$  为  $-0.512 \text{ V}$ , 而 Ni-P/Ni-Zn-P 合金复合镀层的开路电压  $E_{\text{corr}}$  最负可以达到  $-0.797 \text{ V}$ , 掺杂的锌元素可以将镀层的电极电位负移, 镀层变为阳极镀层<sup>[21]</sup>, 在腐蚀反应过程中先在镀层表面进行, 降低了腐蚀作用对整个镀层的腐蚀, 使耐腐蚀性增加。

### 2.6.2 各梯度镀层的腐蚀形貌

图 8 为各梯度镀层在腐蚀 220 h 除锈后的金相显微形貌。从图 8a 中可见, 其组织腐蚀成片, 出现孔洞且部分脱落, 腐蚀较为严重; 图 8b 中, 因厚度增加, 局部腐蚀成片, 且孔洞较少; 图 8c 中, 镀层几乎没有被破坏, 没有出现孔洞, 小部分胞状组织消失。由此可见, Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的耐腐蚀性比内层低磷、中间层高磷的 Ni-P 合金镀层好。

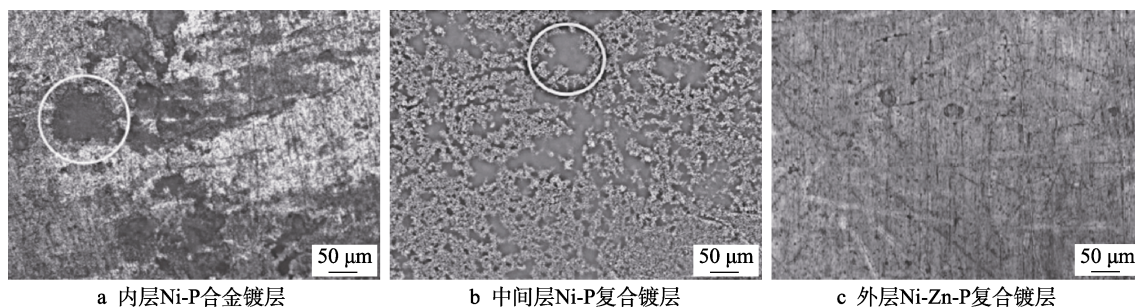


图 8 各梯度镀层腐蚀除锈后的金相形貌

Fig.8 The photomicrographs of each gradient coating rust after corrosion: a) inner Ni-P alloy coating; b) intermediate layer Ni-P composite coating; c) outer Ni-Zn-P composite coating

## 3 结论

1) 化学镀 Ni-P/Ni-Zn-P 复合镀层为无定型非晶态, 厚度最高且孔隙率低, Ni-P/Ni-Zn-P 复合镀层外层镀液成分为: 硫酸镍 30 g/L, 硫酸锌 1.2 g/L, 次亚磷酸钠 30 g/L, 柠檬酸钠 70 g/L, 硫酸铵 20 g/L。内层低磷 Ni-P 镀层中, 磷的质量分数约为 3.5%; 中层高磷 Ni-P 镀层中, 磷的质量分数约为 9.8%; 化学镀 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层中, 磷的质量分数约为 11.7%。

2) Tafel 极化曲线中, 内层低磷 Ni-P 镀层的自腐蚀电流密度为  $5.071 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ , 中间层高磷 Ni-P 镀层的自腐蚀电流密度为  $4.952 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ , Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层的自腐蚀电流密度最小, 为  $3.815 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。具有一定电位差的三层阳极复合镀层具有更好的耐蚀性。

3) 化学镀 Ni-P 合金镀层属于阴极镀层, 加入 Zn 元素后, Ni-Zn-P 镀层变为阳极镀层, 经过 220 h 腐蚀后, 内层 Ni-P 合金镀层的组织腐蚀成片, 出现孔洞且部分脱落; 中间层 Ni-P 合金镀层局部腐蚀成

片, 且孔洞较内层镀层少; Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层几乎没有被破坏, 没有出现孔洞, 只有小部分胞状组织消失, 可见 Ni-P/Ni-Zn-P 三层复合镀层具有更好的耐蚀性。

### 参考文献:

- [1] ZHAO Guan-lin, ZOU Yong, ZHANG Hui, et al. Correlation between corrosion resistance and the local atomic structure of electroless, annealed Ni-P amorphous alloys[J]. Materials letters, 2014, 132: 221-223.
- [2] 黄晓梅, 张蕾. Zn-Ni 合金/Ni-P 合金双层镀层性能的研究[J]. 电镀与环保, 2020, 40(4): 4-7.  
HUANG Xiao-mei, ZHANG Lei. Study on properties of bilayered Zn-Ni/Ni-P alloy coating[J]. Electroplating & pollution control, 2020, 40(4): 4-7.
- [3] LIN Nai-ming, ZHOU Peng, ZOU Jiao-juan, et al. Wear and corrosion resistance of electroless plating Ni-P coating on P110 steel[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2015, 30(3): 622-625.
- [4] 杨梓健, 付传起, 王宙, 等. 稀土铈对 Ni-Mo-P-PTFE 镀层组织结构与防垢性能的影响研究[J]. 表面技术,

- 2019, 48(2): 89-93.
- YANG Zi-jian, FU Chuan-qi, WANG Zhou, et al. Effect of cerium on microstructure and scale inhibition performance of Ni-Mo-P-PTFE coating[J]. Surface technology, 2019, 48(2): 89-93.
- [5] GHOLIZADEH-GHESHLAGHI M, SEIFZADEH D, SHOGHI P, et al. Electroless Ni-P/nano-WO<sub>3</sub> coating and its mechanical and corrosion protection properties[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 769: 149-160.
- [6] 刘爱莲, 戴东言, 徐家文, 等. 镍-磷-石墨烯化学复合镀层的组织与性能[J]. 黑龙江科技大学学报, 2018, 28(5): 519-524.
- LIU Ai-lian, DAI Dong-yan, XU Jia-wen, et al. Microstructure and properties of electroless Ni-P-Graphene composite plating[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2018, 28(5): 519-524.
- [7] 张永君, 赵翠玲, 李茂东, 等. Ni-Zn-P 三元合金化学镀镀液配方优化研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(3): 206-214.
- ZHANG Yong-jun, ZHAO Cui-ling, LI Mao-dong, et al. Optimization of bath formula for electroless plating of ternary Ni-Zn-P alloys[J]. Corrosion science and protection technology, 2016, 28(3): 206-214.
- [8] FADL-ALLAH S A. Biocorrosion control of electroless Ni-Zn-P coating based on carbon steel by the pseudomonas aeruginosa biofilm[J]. International journal of electrochemical science, 2016(11): 5490-5506.
- [9] 杨立根. 化学镀 Ni-Zn-P 合金镀层沉积行为和耐海水腐蚀性能研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2016.
- YANG Li-gen. Research on deposition behavior and corrosion resistance to sea water of electroless Ni-Zn-P alloy coating[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2016.
- [10] SRIVASTAVA C, GHOSH S K, RAJAK S, et al. Effect of pH on anomalous co-deposition and current efficiency during electrodeposition of Ni-Zn-P alloys[J]. Surface and coatings technology, 2017, 313: 8-16.
- [11] 郭方, 孙万昌, 张磊, 等. LaCl<sub>3</sub> 含量对 Ni-P 涂层耐腐蚀性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(18): 147-149.
- GUO Fang, SUN Wan-chang, ZHANG Lei, et al. Influence of LaCl<sub>3</sub> concentration on corrosion resistance of Ni-P coating[J]. Hot working technology, 2018, 47(18): 147-149.
- [12] ARMYANOV S, VALOVA E, TATCHEV D, et al. Electroless deposited ternary alloys: Third element chemical state, localisation and influence on the properties. A short review[J]. Transactions of the IMF, 2018, 96(1): 12-19.
- [13] 黄晓梅, 孔艺臻, 李一挙. 化学镀 Ni-Zn-P 合金镀层性能的研究[J]. 电镀与环保, 2016, 36(3): 32-35.
- HUANG Xiao-mei, KONG Yi-zhen, LI Yi-ju. Study on the properties of electroless Ni-Zn-P alloy coating[J]. Electroplating & pollution control, 2016, 36(3): 32-35.
- [14] CHOUCANE K, LEVESQUE A, AABOUBI O, et al. Influence of zinc (II) ion concentration on Ni-Zn-P coatings deposited onto aluminum and their corrosion behavior[J]. International journal of materials research, 2015, 106(1): 52-59.
- [15] 王梓杰, 王帅星, 周海飞, 等. 快速化学镀 Ni-Zn-P 合金工艺及镀层性能[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 25-30.
- WANG Zi-jie, WANG Shuai-xing, ZHOU Hai-fei, et al. Rapid electroless technique for Ni-Zn-P alloy coating and its properties[J]. Surface technology, 2015, 44(8): 25-30.
- [16] 宋云波, 刘召昌. 镍-磷电铸层中磷的质量分数的影响因素[J]. 电镀与环保, 2018, 38(5): 11-13.
- SONG Yun-bo, LIU Zhao-chang. Influence factors of mass fraction of phosphorus in electroformed Ni-P coatings[J]. Electroplating & pollution control, 2018, 38(5): 11-13.
- [17] 渠毓萍, 李忠厚, 秦妍梅. 镁合金表面化学镀 Ni-P 合金研究[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 43-45.
- QU Yu-ping, LI Zhong-hou, QIN Yan-mei. Study on electroless Ni-P plating on magnesium alloy[J]. Surface technology, 2005, 34(1): 43-45.
- [18] 何旭, 付传起, 王宙, 等. 稀土铈对化学镀复合镀 Ni-P-PTFE 镀层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 23-25.
- HE Xu, FU Chuan-qi, WANG Zhou, et al. Effect of cerium concentration on the anticorrosive property of electroless Ni-P-PTFE composite coating[J]. Surface technology, 2013, 42(2): 23-25.
- [19] 黄晓梅, 鞠亚坤, 李一挙. 化学镀 Ni-Zn-P 合金预处理及耐蚀性能研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2016, 37(2): 168-173.
- HUANG Xiao-mei, JU Ya-kun, LI Yi-ju. Pretreatment and corrosion properties study of electroless plating Ni-Zn-P alloy[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (natural science edition), 2016, 37(2): 168-173.
- [20] 雍帆, 付传起, 骆旭梁, 等. 化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的组织结构与防垢性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 98-103.
- YONG Fan, FU Chuan-qi, LUO Xu-liang, et al. Structure and scaling prevention properties of electroless Ni-Mo-P alloy coatings[J]. Surface technology, 2015, 44(12): 98-103.
- [21] CHENG Yan-hai, CHEN Heng-yang, ZHU Zhen-cai, et al. Tribological behavior of Ni-P deposits on dry condition[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(1): 11-16.