

化学镀 Ni-Co-Cu-P 非晶镀层及其耐蚀性能

张含卓, 李 晶, 欧雪梅, 陈 辉

(中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 采用化学镀工艺在 45 钢表面制备 Ni-Co-Cu-P 四元合金镀层, 通过 EDX、XRD、SEM、盐雾试验、Tafel 曲线等测试方法研究镀层的成分、晶型结构和耐蚀性能。结果表明: Ni-Co-Cu-P 镀层为非晶结构, 其中 Ni、Co、Cu 的含量分别为 32.66%、47.19% 和 15.28% (质量分数)。镀层表面均匀分布着直径 240~500 nm 的球状团簇, 一些团簇内部存在纳米级孔隙。镀层经 156 h 盐雾后出现明显红色锈点, 192 h 后完全失效。镀层的耐蚀性能明显优于 45 钢基体和 Ni-Co-P 镀层。在 1.0% H₂SO₄ 溶液中, 镀层的自腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -0.26 V 和 19.17 μA cm⁻², 随着电位的升高表面出现大量微裂纹。而在 3.5% NaCl (质量分数) 溶液中, 镀层表现出活化-钝化-过钝化的腐蚀行为, 表面钝化膜逐渐被 Cl⁻ 穿透而形成针孔。

关键词: 化学镀; 非晶镀层; 显微结构; 腐蚀; 盐雾实验

中图分类号: TQ153.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2965-05

化学镀 Ni-P 工艺具有技术成熟、节能环保、基体材质和形状不受限制等优点, 在腐蚀防护、耐磨和装饰等领域获得了广泛应用。然而随着表面工程技术的进步, 传统的 Ni-P 镀层已无法满足更为专业的应用要求, 化学镀 Ni 基多元合金的研究日益兴起。早期 T. Homma 等^[1]在聚酯薄膜表面制备了 Co 含量约为 39.0% 的 Ni-Co-P 化学镀层, 其矫顽力达到 119.4 kA m⁻¹, 可以作为优良的垂直磁记录介质。此外 Ni-Co-P 镀层还可应用于超大规模集成电路中, 作为单晶硅片和铜互连线之间的扩散阻挡层^[2]。W. X. Zhang 等^[3]在镁合金表面化学镀 Ni-Sn-P 非晶合金, 其耐蚀性能明显优于 Ni-P 镀层。C. J. Chen 等^[4]则发现, Ni-Cu-P 化学镀层能够显著提高 Pb-Sn 钎料与 Al 基板之间的可焊性。其它合金元素如 W、Mo、Cr 的引入通常可以改善镀层的耐磨性和热稳定性^[5,6]。

目前, Ni 基三元合金的工艺和性能研究较为深入, 但鲜有化学镀 Ni 基四元合金的相关报道。这主要是由于合金元素数目的增多导致镀液中金属离子的共沉积过程更加复杂, 镀液的稳定性和镀层成分的可控性下降^[6]。最近, H. Wang 等^[7]采用 Na₃C₆H₅O₇ 和 CH₃COONa 为络合剂, NaH₂PO₂ 为还原剂, 在 Cu-Zn 表面制备了 Ni-W-Cr-P 化学镀层, 热处理后具有优良的电催化析氢性能。W. B. Yang 等^[8]在鳞片石墨基体

上化学镀 Ni-Co-Fe-P 薄膜, 显示出良好的软磁性能和微波吸收能力。本研究尝试以 KNaC₄H₄O₆ 和 NH₃ H₂O 为络合剂, 在碳钢表面化学镀 Ni-Co-Cu-P 合金层, 系统分析其成分、显微结构和耐蚀性能。

1 实 验

化学镀基体采用 45 钢, 试样尺寸为 40 mm×20 mm×1 mm, 施镀前对钢片依次进行砂纸打磨、水洗、活化等前处理步骤, 具体操作参见文献[9]。化学镀液采用分析纯试剂和去离子水配制, 基础成分和相关工艺参数为: NiSO₄ 0.055 mol L⁻¹, CoSO₄ 0.055 mol L⁻¹, CuSO₄ 0.005 mol L⁻¹, KNaC₄H₄O₆ 0.4 mol L⁻¹, NaH₂PO₂ 0.2 mol L⁻¹, (NH₄)₂SO₄ 0.25 mol L⁻¹, Na₂C₁₀H₁₄N₂O₈ 0.025 mol L⁻¹, pH=9.0±0.1, 施镀温度 (80±1) °C, 施镀时间 120 min。

沉积完毕, 采用 Falcon-60S 型能谱 (EDS) 仪和 D/max 2500PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪表征镀层的成分和晶体结构。XRD 衍射条件为 Cu 靶, 加速电压 50 kV, 扫描速度 4 °/min。采用 JSM-6360 型扫描电镜 (SEM) 观察镀层的表面微观形貌, 在样品横截面处测量镀层的平均厚度。采用中性盐雾实验和电化学实验测试镀层的耐蚀性能。盐雾实验在 YWX/Q-150 型实验箱内进行, 采用连续喷雾方式, 参照 JISZ2371 国家标准。

收稿日期: 2015-11-03

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (2014QNA16)

作者简介: 张含卓, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83995525, E-mail: zhzh@cumt.edu.cn

腐蚀介质选用 5% NaCl 溶液 (质量分数, 下同), 箱内温度(35±1) °C, 相对湿度大于 98%, 样品立式摆放并与水平面呈 75°。电化学实验采用三电极体系, 饱和甘汞电极和铂电极分别作为参比电极和辅助电极, 在 CHI660C 型电化学工作站内测试镀层的动电位极化曲线。腐蚀溶液分别选用 3.5% NaCl 溶液和 1.0% (质量分数, 下同) H₂SO₄ 溶液, 扫描速度 0.5 mV/s, 实验温度 25 °C。镀层测试面积 1.0 cm², 测试前将其静置于腐蚀溶液中 60 min。

2 结果与讨论

2.1 镀层成分与显微结构

图 1 为化学镀 Ni-Co-Cu-P 层的 EDS 能谱。可见, 4 种元素的含量分别为 Ni 32.66%、Co 47.19%、Cu 15.28% 和 P 4.87% (质量分数), 此外无其它杂质的衍射峰, 可见化学镀过程实现了 4 种元素的共沉积。虽然镀液中 Cu²⁺ 的浓度较低, 但由于其电位较正, 在自催化反应中更容易被还原而优先沉积于基体, 因此镀层中 Cu 含量相对较高。而与 Co²⁺ 相比, Ni²⁺ 的沉积受到了明显抑制, 这与常见的 Ni-Co 共沉积过程^[10] 不同, 可能是受到了镀液中 Cu²⁺ 的影响。镀层中的 P 含量则与镀液温度和 pH 值等化学镀工艺参数密切相关^[11]。

图 2 为 Ni-Co-Cu-P 镀层的 XRD 图谱。可见镀层为典型的非晶结构, 在 2θ 为 40°~58° 之间存在明显的漫散射宽化峰。对于 Ni-P 化学镀层而言, 其晶型结构取决于镀层中的 P 含量: P 含量低于 5.0% 时通常为晶态结构, 高于 6.5% 时则转变为非晶结构^[11]。而在本实验中, 由于 4 种组成元素的原子结构、尺寸和电负性差别较大, 非晶形成能力增加。因此, 在 P 含量较低时镀层仍为非晶结构。

图 3 为 Ni-Co-Cu-P 镀层的表面微观形貌。低倍下观察可见, 镀层平整覆盖于 45 钢表面, 无麻点、微裂纹等缺陷。高倍下观察, 可见镀层表面均匀分布着直

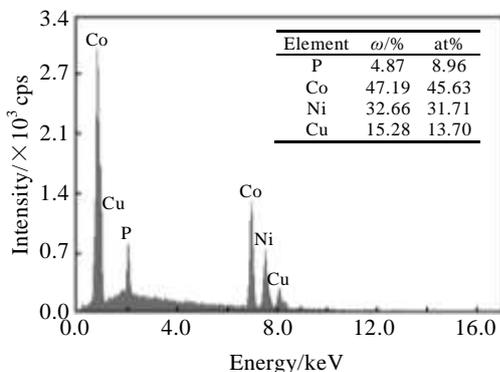


图 1 化学镀 Ni-Co-Cu-P 层的 EDS 能谱分析

Fig.1 EDS spectrum analysis of electroless Ni-Co-Cu-P coatings

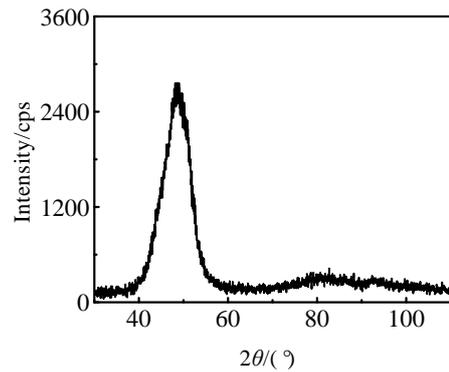


图 2 Ni-Co-Cu-P 镀层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of electroless Ni-Co-Cu-P coatings

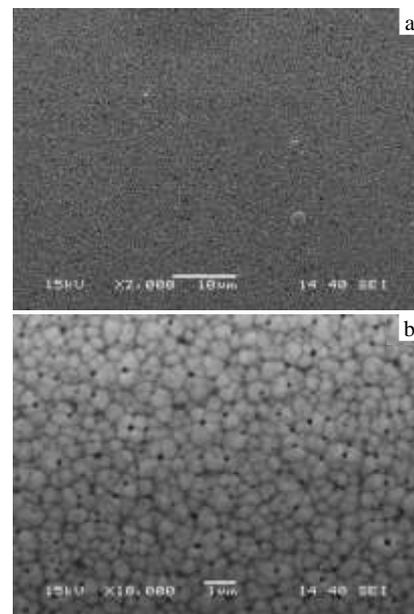


图 3 Ni-Co-Cu-P 镀层的表面微观形貌

Fig.3 Surface morphologies of Ni-Co-Cu-P coatings at low (a) and high (b) magnifications

径为 240~500 nm 的球状团簇, 团簇之间结合紧密, 其边界较难辨别。一些团簇内部存在纳米级孔隙, 孔隙尺寸为 20~100 nm, 实验中采用镀液提纯并加入表面润湿剂的方法无法消除, 说明这些孔隙并非由析氢引起, 可能与合金元素的共沉积过程有关^[12]。通常 Ni-P 镀层表面由微米级团簇构成^[11], 而在本实验中, Co 和 Cu 元素的引入使镀层表面团簇的尺寸显著减小。

图 4 为 Ni-Co-Cu-P 镀层横截面处的 SEM 照片。可见, 镀层与基体结合紧密, 在界面处形成微观的锯齿状形貌, 镀层厚度约为 12.5 μm。结合图 3b 可知, 镀层表面的纳米级孔隙并未贯穿镀层从而降低致密度。根据施镀时间计算, 镀层平均沉积速率约为 0.1 μm min⁻¹, 略低于传统的化学镀 Ni-P 工艺^[11,12]。

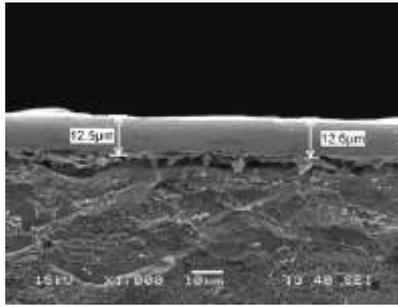


图 4 Ni-Co-Cu-P 镀层的横截面处微观形貌

Fig.4 SEM image on cross section of Ni-Co-Cu-P coatings

2.2 镀层耐蚀性能

图 5 为不同盐雾试验时间下 Ni-Co-Cu-P 镀层的宏观形貌。可见，经 108 h 盐雾后，镀层表面仍为银白色，但光亮度下降，局部出现灰色锈点。经过 156 h 后，镀层表面呈银灰色，多处出现红色锈点，说明镀层在盐雾的腐蚀下已经逐渐失去保护作用。经过 192 h 后，镀层完全失效，45 钢基体由于盐雾的腐蚀而呈红褐色，局部区域腐蚀较为严重。与 Ni-P 化学镀层相比，Ni-Co-Cu-P 镀层的耐蚀性与低磷镀层相近，但不及中磷和高磷镀层^[13]，这与本实验中镀层含 Ni 量较低且表面存在纳米级孔隙有关。

图 6 为 Ni-Co-Cu-P 镀层在不同腐蚀溶液中的极化曲线。为了便于比较，45 钢基体和化学镀 Ni-Co-P 镀层^[9]在相同实验条件下的极化曲线也列于图 6 中。采用 Tafel 外延法拟合极化曲线所得到的自腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(I_{corr})结果列于表 1。可见，在 1.0% H_2SO_4 溶液中，极化曲线在阴极区形状相似，在阳极区则明显不同。45 钢和 Ni-Co-Cu-P 镀层在-1.2~1.2 V 范围内均没有明显的钝化现象，而当腐蚀电位大于 0.11 V 时，Ni-Co-P 镀层进入钝化状态，腐蚀电流密度有所下降。45 钢和 Ni-Co-Cu-P 镀层的自腐蚀电位分别为 -0.55 和 0.26 V，腐蚀电流密度分别为 121.33 和 19.17

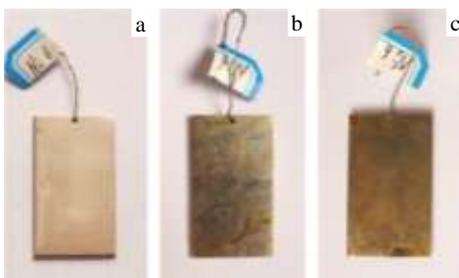


图 5 不同盐雾试验时间下 Ni-Co-Cu-P 镀层的宏观形貌

Fig.5 Macroscopic morphologies of Ni-Co-Cu-P coatings in salt spray tests: (a) 108 h, (b) 156 h, and (c) 192 h

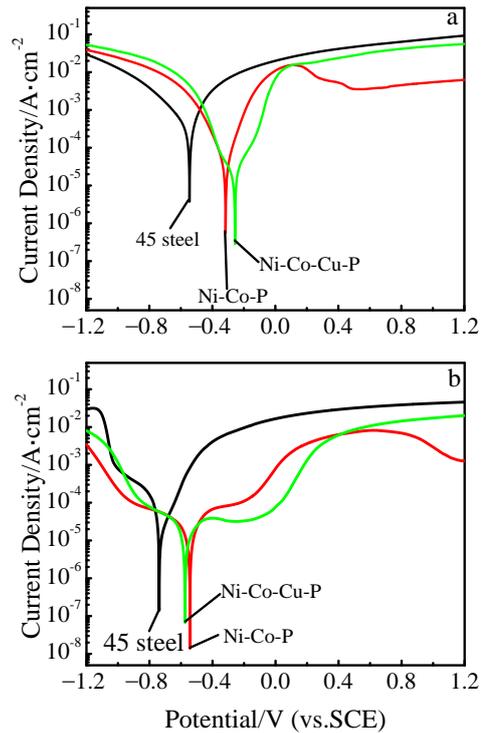


图 6 45 钢和镀层在不同腐蚀溶液中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of 45 steel and Ni-Co-Cu-P coatings in 1.0% H_2SO_4 (a) and 3.5% NaCl (b) solutions

表 1 45 钢和镀层在不同腐蚀溶液中的腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters of 45 steel and Ni-Co-Cu-P coatings in various corrosion solutions

Samples & solutions	E_{corr}/V	$I_{corr}/\mu A cm^{-2}$
45 steel in 1.0% H_2SO_4	-0.55	121.33
45 steel in 3.5% NaCl	-0.74	15.92
Ni-Co-P in 1.0% H_2SO_4	-0.32	43.05
Ni-Co-P in 3.5% NaCl	-0.53	13.40
Ni-Co-Cu-P in 1.0% H_2SO_4	-0.26	19.17
Ni-Co-Cu-P in 3.5% NaCl	-0.56	13.86

$\mu A cm^{-2}$ 。显然在自腐蚀电位附近，Ni-Co-Cu-P 镀层的耐蚀性明显优于 45 钢。此后随着阳极极化反应的进行，Ni-Co-Cu-P 镀层的腐蚀速率迅速升高。在 3.5% NaCl 溶液中，45 钢的自腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -0.74 V 和 15.92 $\mu A cm^{-2}$ ，同样没有钝化现象。而 Ni-Co-P 和 Ni-Co-Cu-P 镀层在阳极区均表现出活化-钝化-过钝化的腐蚀行为，说明其表面均形成了具有保护作用的钝化膜。与 Ni-Co-P 镀层相比，Ni-Co-Cu-P 镀层在钝化区的腐蚀电流密度较低，击穿电位较高，说明其耐蚀性更好。

图 7 为 Ni-Co-Cu-P 镀层经电化学测试后的表面形貌观察结果。可见，经 1.0% H_2SO_4 溶液腐蚀后，镀层表面依旧平整，球状团簇完全消失，同时出现大量微

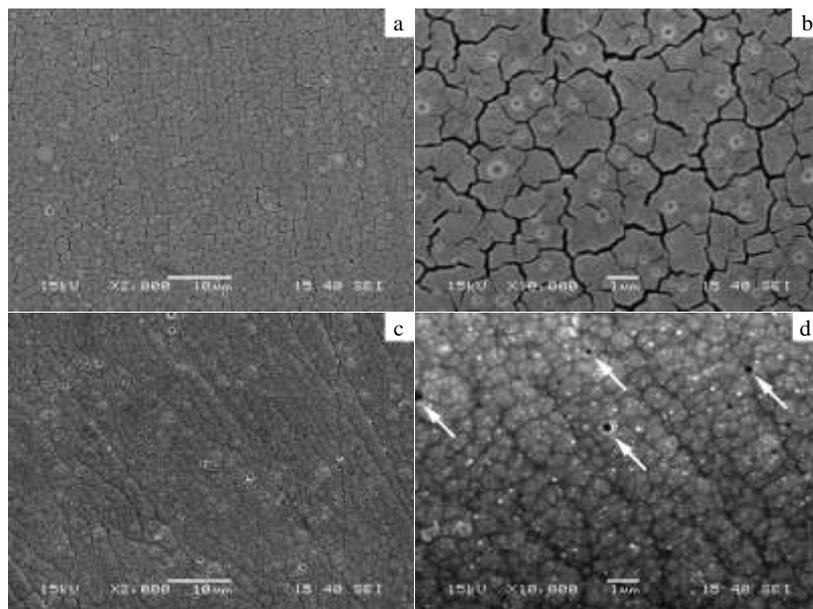


图 7 Ni-Co-Cu-P 镀层的腐蚀后表面微观形貌

Fig.7 Surface morphologies of Ni-Co-Cu-P coatings after polarization tests in 1.0% H₂SO₄ solution (a, b) and 3.5% NaCl solution (c, d)

小裂纹和微小点蚀坑。微裂纹的萌生和扩展具有明显的随机性，很多微裂纹相互联接贯通，将镀层分割成 $0.2\sim 1.0\ \mu\text{m}^2$ 的微小区域。这可能是由于镀层在沉积过程中形成较大的内应力，在腐蚀过程中发生应力腐蚀，导致微裂纹在团簇边界或内部孔隙等缺陷处产生并扩展。由于大量微裂纹的存在，Ni-Co-Cu-P 镀层完全失效，与图 6a 中其耐蚀性在较高电位下显著下降相对应。腐蚀后的表面点蚀坑呈圆形，蚀坑深度有限，其形成过程与腐蚀电位的升高以及镀层组成元素有关。

经 3.5% NaCl 溶液腐蚀后，Ni-Co-Cu-P 镀层表面出现了明显的腐蚀条纹，一些条纹彼此交叉或合并，与化学镀 Ni-P 镀层腐蚀后的表面形貌相似^[14]。腐蚀后表面的球状团簇仍然存在，同时可观察到大量白色颗粒状物质。J. N. Balaraju 等^[11]研究认为，这些颗粒状物质为钝化膜破碎失效后残留的金属氧化物，与图 6b 中明显的腐蚀钝化区间相对应。此外，腐蚀后表面生成很多随机分布的针孔，如图 7d 中箭头所示。与图 7b 中的点蚀坑不同，这些针孔深入至镀层内部，破坏镀层对 45 钢基体的保护作用。由于 NaCl 溶液中的 Cl⁻ 穿透能力极强^[15]，因此随着腐蚀电位的升高，Cl⁻ 逐渐穿过钝化膜并进入镀层内部形成针孔，导致镀层的腐蚀速率上升。可见，针孔状点蚀是 Ni-Co-Cu-P 镀层在 3.5% NaCl 溶液中失效的主要方式。

3 结 论

1) 采用化学镀工艺在 45 钢表面制备了 Ni-Co-Cu-P 四元合金镀层，其中 Ni、Co、Cu 的含量分别为 32.66%、47.19% 和 15.28%。镀层为非晶结构，表面均匀分布着直径 240~500 nm 的球状团簇，一些团簇内部存在纳米级孔隙。

2) Ni-Co-Cu-P 镀层经 156 h 后出现明显红色锈点，192 h 后完全失效。镀层的耐蚀性能明显优于 45 钢基体和 Ni-Co-P 镀层。在 1.0% H₂SO₄ 溶液中，镀层的自腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -0.26 V 和 19.17 $\mu\text{A cm}^{-2}$ ，随着电位的升高表面出现大量微裂纹。在 3.5% NaCl 溶液中，镀层表现出活化-钝化-过钝化的腐蚀行为，表面钝化膜被 Cl⁻ 穿透而形成针孔。

参考文献 References

- [1] Homma T, Inoue K, Asai H *et al.* *IEEE Transactions on Magnetics*[J], 1991, 27(6): 4909
- [2] Kumar A, Kumar M, Kumar D. *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(20): 7962
- [3] Zhang W X, Jiang Z H, Li G Y *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(12): 2570
- [4] Chen C J, Lin K L. *Journal of Electronic Materials*[J], 2000, 29(8): 1007
- [5] Cheng Yanhai(程延海), Chen Hengyang(陈衡阳), Han Dongtai(韩东太) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1025

- [6] Tien S K, Duh J G, Chen Y I. *Surface & Coatings Technology* [J], 2004, 177-178(30): 532
- [7] Wang H, Xie M, Zong Q *et al. Surface Engineering*[J], 2015, 31(3): 226
- [8] Yang W B, Fu Y Y, Xia A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 518(25): 6
- [9] Zhang Hanzhuo(张含卓), Zhong Yaodong(钟耀东), Xu Cheng(许程) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 722
- [10] Srinivasan K N, Selvaganapathy T, Meenakshi R *et al. Surface Engineering*[J], 2011, 27(1): 65
- [11] Balaraju J N, Selvi V E, Grips V K W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2006, 52(3): 1064
- [12] Balaraju J N, Raman N, Manikandanath N T. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*[J], 2014, 92(3): 169
- [13] Sun W C, Zhang P, Zhang F *et al. Transactions of the Institute of Metal Finishing*[J], 2015, 93(4): 180
- [14] Ma Jing(马静), Li Qiang(李强), Li Jianhui(李建辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 159
- [15] Petro R, Schlesinger M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 159(7): D455

Electroless Deposition and Corrosion Resistance of Ni-Co-Cu-P Amorphous Coatings

Zhang Hanzhuo, Li Jing, Ou Xuemei, Chen Hui

(China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Quaternary Ni-Co-Cu-P coatings were synthesized on 45 steel substrates by electroless deposition. The chemical composition, crystal structures and corrosion properties of the coatings were investigated by EDX, XRD, SEM, salt spray tests and Tafel polarization curves. The results indicate that Ni-Co-Cu-P coatings are amorphous with the content of 32.66 wt% Ni, 47.19 wt% Co and 15.28 wt% Cu. Spherical clusters with the diameter of 240~500 nm are distributed uniformly on the coating surfaces and some clusters contain nano-sized pores. The coatings show visible red rust points after 156 h and totally fail after 192 h in neutral salt spray tests. Moreover, corrosion resistance of the coatings is much better than that of the 45 steel substrates and Ni-Co-P coatings. In 1.0 wt% H₂SO₄ solution, the corrosion potential and the corrosion current density of the coatings are -0.26 V and 19.17 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectively. By increasing the potential, numerous microcracks appear on the coating surfaces. In 3.5 wt% NaCl solution, the coatings exhibit active-passive-transpassive behavior with passive films penetrated by Cl⁻, resulting in pin-holes.

Key words: electroless plating; amorphous coatings; microstructures; corrosion; salt spray test

Corresponding author: Chen Hui, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83591879, E-mail: chenhui03990758@163.com