

FS - 1 化学镀 Ni - P 镀层的性能研究

张 轲^{1,2} 刘道新¹

1. 西北工业大学腐蚀与防护研究室 西安 710061;

2. 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016

摘要 采用 XRD 与 SEM 分析技术、电化学阳极极化曲线测试和摩擦磨损试验等,系统地研究了 FS - 1 化学镀 Ni - P 镀层的结构和性能。结果表明:该镀层具有优良的耐蚀和耐磨性能,热处理虽可以显著地提高镀层的耐磨性能,但使其耐蚀性能有所降低。

关键词 化学镀 Ni - P 腐蚀 摩擦磨损

中图分类号 TG174.44 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)06-0346-04

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Ni - P COATING BY ELECTROLESS PLATING

ZHANG Ke^{1,2}, LIU Daoxin¹

1. Laboratory for Corrosion and Protection, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710061;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,

The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT The microstructure and properties of electroless plated Ni - P coating are systemically investigated by employing XRD, SEM, electrochemical anodic polarization curve measurement, and wear test. The results show that electroless Ni - P has excellent corrosion and wear resistance. However, heat treatment can improve the wear resistance remarkably but reduce the corrosion resistance of the coating.

KEY WORDS electroless plating, Ni - P, corrosion, wear and abrasion

化学镀 Ni - P 镀层具有均镀能力好、致密、表面光洁,优良的耐蚀性能和耐磨性能,施镀时不需要电源和真空条件,污染较小、工艺过程温度较低,同时不需要昂贵、特殊的设备条件,且可在金属和非金属(玻璃、陶瓷和塑料等)基体上沉积,因而在航空航天、石油、化工、国防、能源等工业部门中的应用逐年增加。本文拟对 FS - 1 化学镀 Ni - P 镀层的性能进行系统的研究,以探讨其应用范围。

1 实验方法

选用 A3 钢平板试样,几何尺寸为 30 mm × 40 mm × 1 mm。经砂纸打磨至 600[#] 后,以西北工业大学腐蚀与防护研究室研制的 FS - 1 化学镀 Ni - P 工艺施镀 1.5 h,镀层厚度约为 25 μm,试样镀后用流动水冲洗,冷风吹干,丙酮擦拭,尔后置于干燥器中待用。FS - 1 化学镀 Ni - P 工艺:0.095 mol/L

NiSO₄, 0.24 mol/L NaH₂PO₂, 混合络合剂 A + B : 0.1 mol/L + 0.3 mol/L, 0.1 mol/L NaAC, 稳定剂 (KIO₃): 30 mg/L, pH 5.0, 温度: 85

用光学显微镜和扫描电镜分析镀层的断面和表面形貌,用 X 射线衍射仪分析镀层的结构。

采用润湿滤纸贴置法测试镀层的孔隙率。腐蚀液的组成为 10 g/L K[Fe(CN)₄] + 10 g/L K₂[Fe(CN)₄] + 6 g/L NaCl, 滤纸上单位面积的蓝点数即为镀层的孔隙率。

用恒电位步进法在室温下(25)测试镀层的阳极极化曲线。参比电极为饱和甘汞电极(SCE),介质为 3.5% 的 NaCl 水溶液,介质不除氧。

用失重法测量镀层在腐蚀介质中的平均腐蚀速率。测试条件为:3.5% NaCl 水溶液中 50 h 和 10% H₂SO₄ 水溶液中 5 h 浸泡,温度均为 80。浸泡后腐蚀产物用 10% H₂SO₄ + 2 g/L 六次甲基四胺在室温下处理 10 min 来除去^[1]。用失重法来评价试样的平均腐蚀速率。

用 BUEHLER 公司的 MICROMEII 型显微硬

度计测定镀层表面显微硬度. 测试条件为:金刚石努氏压头,载荷 49 N,加载时间 10 s.

采用常温球/盘摩擦磨损试验机进行镀层的摩擦磨损性能测试. 该装置采用上方加载,上方驱动的磨损方式. 试验中摩擦副选用直径为 4.75 mm 的 GCr15 (AISI52100) 钢球,表面粗糙度 Ra = 0.08 μm,硬度 HRC62. 试样用 502 胶粘在载物台上. 试验条件为:试验机转速 110 N/min,磨损轨迹直径为 20 mm,环境温度 (20 ± 5),相对湿度 60% ~ 70%,加载载荷 490 N. 载物台连接力传感器,以应变仪输出摩擦力信号,X/Y 记录仪记录摩擦力(摩擦系数)随磨损行程的变化. 试验后以表面轮廓仪测定试样的磨痕深度 t,工具显微镜测定磨痕宽度 b,依下式计算镀层的平均体积比磨损率 K^[2],并用扫描电镜分析磨痕磨损形态特征.

$$K = \frac{t}{6P \cdot S \cdot b} (3t^2 + 4b^2) \cdot 2r$$

式中 P 为载荷,单位:N;S 为磨损距离,单位:m;r 为磨痕轨迹半径,r,t,b 的单位均为 mm;K 为体积比磨损率,单位:mm³/Nm.

2 结果与讨论

2.1 镀层的形貌及结构

图 1 为镀层的断面金相照片. 从照片中可以看出 FS-1 化学镀 Ni - P 镀层无明显的层状结构,P 在镀层中的分布均匀,成为均一的、缺陷较少的非晶态组织. 镀层表面光洁、平整.

从图 2 镀层的 XRD 图谱可以看出其具有典型的非晶态衍射峰. 较低温度 250 ×4 h 的热处理并不改变其非晶结构,400 ×1 h 的热处理使非晶态镀层晶化析出 Ni₃P 相,400 ×1 h 热处理后的 XRD 图谱为纯 Ni 和 Ni₃P 衍射峰的叠加.

2.2 镀层的耐蚀性能

FS-1 化学镀 Ni - P 镀层的外观光亮、平整,与 A3 钢基体结合良好. 其孔隙率随镀层厚度的变化如



Fig. 1 Cross section morphology of Ni - P coating. ×500

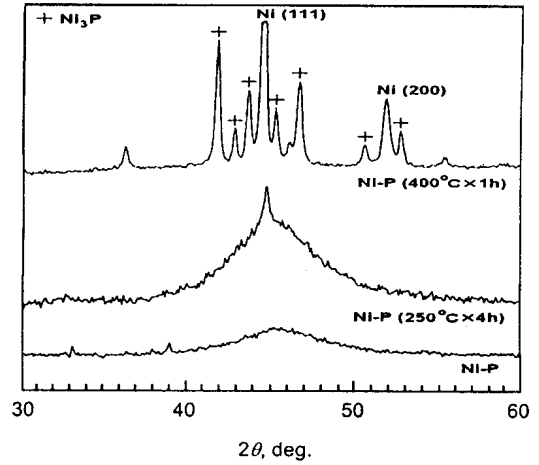


Fig. 2 XRD analysis result of Ni - P coating

图 3 所示;图 4 为镀层的阳极极化曲线;表 1 为镀层的平均腐蚀速率的测试结果.

由以上测试结果分析可知,随着镀层厚度的增加,孔隙率变小,在镀层厚度超过 15 μm 后已基本无孔. 在镀态条件下,镀层在 10% H₂SO₄ 和 3.5% NaCl 水溶液中,具有很好的耐蚀性能,特别是在 3.5% NaCl 水溶液中的阳极极化曲线显示,镀层具有明显的钝化区间,热处理使镀层的钝化区间变窄且钝化电流密度变大,耐蚀性变差,这也可从平均腐蚀速率的测试结果中看出.

Table 1 Average corrosion rates of Ni - P coating and substrate

Materials	Average corrosion rates, mg/ cm ² h	
	3.5 % NaCl (80 ,50 h)	10 % H ₂ SO ₄ (80 ,5 h)
A3 - Steel	0.049	/
Ni - P coating	0.003	0.328
Ni - P coating (250 ×4 h)	0.0032	0.402
Ni - P coating (400 ×1 h)	0.0033	0.909

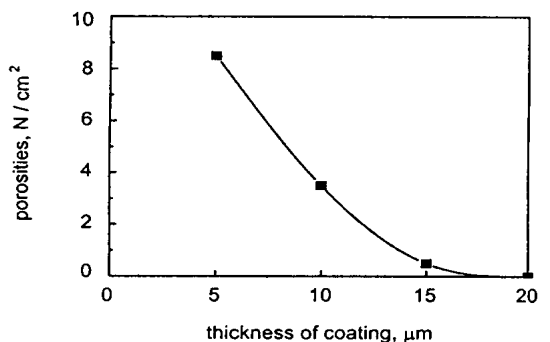


Fig. 3 Porosities of coating at different thickness

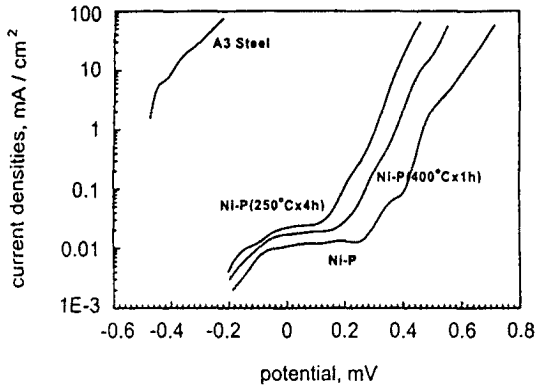


Fig. 4 Anodic polarization curve of Ni - P coating in 3.5 %NaCl(30 °C)

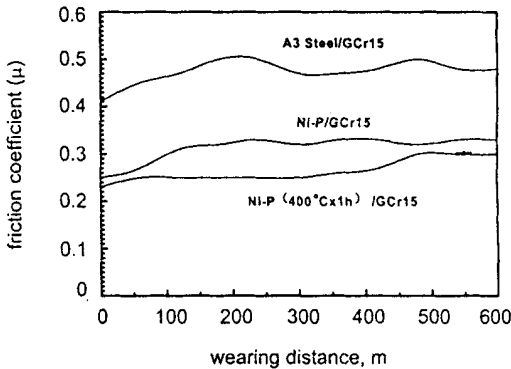


Fig. 5 Friction coefficient of materials/ GCr15 at different wearing distance

化学镀 Ni - P 镀层之所以具有优良的耐蚀性能,一方面是因为镀层的非晶态结构使其表面均匀且缺陷很少;另一方面是在介质中镀层表面易形成均匀、致密的钝化膜。在腐蚀过程中,钝化的发生首先经过初期镀层中 Ni 的活性溶解。在活性溶解阶段,镀层表面附近的 Ni^{2+} 和 OH^- 浓度迅速增加,随后通过沉淀形成钝化膜。Ni - P 镀层在沉积过程中,元素 P 的共析易在镀层表面形成稳定的玻璃质保护膜^[3],能显著提高镀层本身的活性,促进钝化前镀层的活性溶解,导致成膜离子很快富集,从而缩短了活性溶解过程,因而提高了镀层的钝化能力,并且在钝化膜遭受破坏后,也能很快的自行修复,因此化学镀 Ni - P 层具有很好的抗蚀性能。

热处理导致 Ni - P 非晶镀层向晶体结构转化,晶界的出现、 Ni_3P 相的析出及镀层韧性的降低等导致镀层在腐蚀条件十分苛刻的 10 % H_2SO_4 溶液中的耐蚀性降低,但在 3.5 % NaCl 水溶液中的耐蚀性无明显变化。

2.3 镀层的摩擦磨损性能

FS - 1 化学镀 Ni - P 镀层的表面显微硬度测试结果为:未处理 Ni - P 涂层 700,经 250 °C ×4 h 处理的 800,经 400 °C ×1 h 处理的 1200。图 5 为镀层表面摩擦系数随磨损距离的变化情况;镀层的平均体积比磨损率见表 2。

由以上的测试结果可知:随着热处理温度的升高,镀层的表面硬度明显增大,摩擦系数稍有变大,但镀层的平均体积比磨损率明显降低,因此其有非常好的耐磨性。

化学镀 Ni - P 层之所以具有优良的耐磨性能,这与其表面硬度高和摩擦系数较低有很大的关系。镀态时镀层表面显微硬度可达 Hk600 - 700,随热处理升高,其硬度逐步增大,400 °C ×1 h 的热处理可使镀层的硬度达 Hk1200。原因是热处理时镀层由非晶态向晶态过渡,析出 Ni_3P 弥散强化相,其与母相 Ni 保持共格关系^[4],引起点阵畸变,阻碍了位错的运动,从而促使表面硬度的升高。虽然硬度的升高使镀层表面的摩擦系数稍有增大,但依然保持较小数值,有效地降低了镀层的平均体积比磨损率,因而显示很好的耐磨性。

扫描电镜观察表明,在本试验条件下,Ni - P 镀层磨损的主要失效方式是犁沟和剥落(图 6)。镀态 Ni - P 镀层由于表面硬度较低,主要表现为较深的犁沟磨损;400 °C ×1h 热处理后的镀层由于其硬度增大,磨损犁沟很浅,有少量的块状剥落。在剥落附近有微裂纹出现,表明这种剥落经历了裂纹的萌生 - 扩展 - 剥落的过程。显然热处理虽使镀层硬度增大,但同时使其韧性降低。

3 结论

本文通过对 FS - 1 化学镀 Ni - P 镀层性能的综合研究,得到如下结论:该镀层镀态条件下因具有非晶态结构而显示优良的耐蚀性能,特别是在 3.5 % NaCl 水溶液中。由于镀层表面硬度很高,表面光洁,因而具有较低的摩擦系数和很好的耐磨性

Table 2 Average wearing volume of Ni - P coating

Materials	Average wearing volume $\times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$
A3 - Steel	2.483
Ni - P coating	0.3857
Ni - P coating (250 °C ×4 h)	0.3043
Ni - P coating (400 °C ×1 h)	0.1876

锈蚀的部位也能进行保护。

2.3 极化曲线的测量

试验测得釜液中 LP 的浓度分别为 (mg/L) 0、20、40 时,汽、液两相成膜试片的极化曲线见图 1 和图 2:当釜液中 LP 的浓度由 0 mg/L 上升到 40 mg/L 时,汽、液两相成膜试片的极化曲线越来越远离电流轴,亦即当体系极化到相同电位值时,LP 的浓度为 0 mg/L 时的腐蚀电流密度最大,LP 的浓度为 40 mg/L 时的腐蚀电流密度最小。所以,在 LP 的浓度适中时,钢材表面可以形成一层能够减小其腐蚀电流密度的保护膜,从而达到防腐的目的。

LP 属于咪唑啉类缓蚀剂,其分子中含有多个 N 原子(咪唑环)。由于中心原子 N 原子的 2p 轨道上有孤对电子存在,因此,LP 可与金属表面的 Fe 原子的 3d 空轨道发生化学配位,从而在金属表面形成一层致密、均匀的保护膜。这就是我们通常所说的化学

吸附现象。这层保护膜隔绝了大气中的氧同金属材质的直接接触,自然也就起到了防腐蚀的作用。

3 结论

咪唑啉类缓蚀剂 LP 在水中的分散性好,缓蚀能力强,不仅可对多种材质有缓蚀作用,还对遭受腐蚀的钢材有较好的缓蚀效果,是一种很有前途的热力设备停备用缓蚀剂。

参考文献:

- (1) 窦照英. 电力工业的腐蚀与防护. 北京:化学工业出版社, 1995. 2
- (2) 龚洵洁. 热力设备腐蚀与防护. 北京:中国电力出版社, 1999
- (3) 俞英武/华东电力, 1985, (9): 81
- (4) 刘烈炜. 咪唑啉缓蚀剂的合成及其协同效应的研究. 第八届全国缓蚀剂学术讨论会论文集, 1993. 11
- (5) 李培元, 钱达中, 王蒙聚. 锅炉水处理. 武汉:湖北科学技术出版社, 1989. 7

(上接第 348 页)

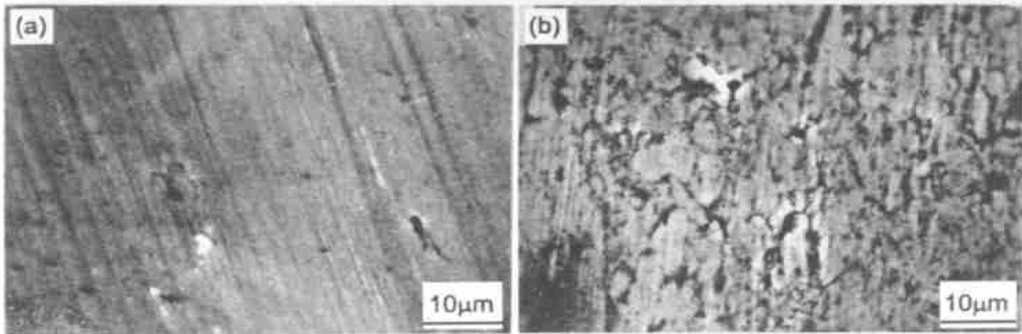


Fig. 6 Surface wearing morphologies of a. Ni - P(plough) b. Ni - P(400 \times 1 h) (spalling)

能。热处理使镀层的硬度增大,耐磨性能明显提高,但同时使其抗 10 % H_2SO_4 水溶液的腐蚀性能降低,而对 3.5 % NaCl 水溶液中的耐蚀性无明显影响。

参考文献:

- (1) Wolfgang Ridel 著,罗守福译. 化学镀镍. 上海:上海交通大学

出版社, 1996. 56

- (2) E Brozeit, B Matthes, W Her, et al, Surf. Coat. Tech., 1993, 58:29
- (3) 陈青, 周上祺, 任勤. 热加工工艺, 1999, 2:14
- (4) 张恒华, 张小燕, 陈大明等. 上海大学学报(自然科学版), 1994, 4(3): 269