

双向脉冲快速电沉积非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层

Fast Electrodeposition of Amorphous
Ni-P/Al₂O₃ Composite Coatings
Deposited by Bi-directional Pulse

彭秋艳, 费敬银, 陈居田, 赵非凡, 冯 旭

(西北工业大学 理学院, 西安 710129)

PENG Qiu-yan, FEI Jing-yin, CHEN Ju-tian,

ZHAO Fei-fan, FENG Xu

(College of Science, Northwestern Polytechnical

University, Xi'an 710129, China)

摘要: 采用双向脉冲电沉积法制备出高 P 非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层, 利用扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)方法考察镀层的微观形貌和化学组成, 采用 X 射线衍射技术(XRD)表征镀层的相结构, 并通过分析金属镀层和复合镀层的电化学测试结果, 评价不同种类镀层的耐腐蚀能力。结果表明: 与直流电沉积法相比, 双向脉冲电沉积法可将镀层中的 P 含量提高至 12.06%(质量分数), 有利于非晶态 Ni-P 合金镀层的形成。采用双向脉冲法制备的 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层比直流电沉积法制备的 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层更平整、结晶更致密。脉冲电沉积法制备的非晶态 Ni-P 合金镀层具有更好的耐蚀性, 而且复合微粒 Al₂O₃ 的加入, 对进一步提高非晶态 Ni-P 合金镀层的耐蚀性有积极作用。

关键词: 双向脉冲; 电沉积; 复合镀层; 非晶态结构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000119

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)03-0081-10

Abstract: The amorphous Ni-P/Al₂O₃ composite coatings with high P content were deposited using the bi-directional pulse electrodeposition. The micrographic morphology and chemical composition of the coatings were examined using the scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. Also, the phase structure of the coating was characterized using the X-ray diffraction (XRD). By analyzing the electrochemical test results of the coatings, the corrosion resistances of different types of deposits were evaluated. The results show that compared to the direct current (DC) plating, the P content in the Ni-P alloy coatings increases to 12.06%(mass fraction) by bi-directional pulse electrodeposition, which facilitates the formation of the amorphous Ni-P alloy coatings. The PC plating can produce a finer and denser Ni-P/Al₂O₃ composite coatings with more compact crystallization than that deposited by DC. The Ni-P alloy coatings deposited by the pulse electrodeposition has a better corrosion resistance, and adding composite particles of Al₂O₃ can further contribute to improving the corrosion resistance of the amorphous Ni-P alloy coatings.

Key words: bi-directional pulse; electrodeposition; composite coating; amorphous structure

采用化学镀的方法, 可以获得含 P 量不同的 Ni-P 合金镀层^[1-2]。一般认为, 含 P 量大于 8%(质量分数, 下同)的 Ni-P 合金镀层具有非晶态结构, 这种非晶态的 Ni-P 合金镀层具有优良的耐蚀性能、低的摩擦因数、良好的可焊性以及特殊的电磁学特性, 被广泛用作钢铁金属的表面防腐层和电子工业电磁屏蔽镀层^[3-5]。

进一步的应用研究发现^[6-8], 在 400℃ 下, 对非晶态 Ni-P 合金镀层进行 1h 左右的晶化热处理, 可在镀层中析出 Ni₃P, Ni₂P 等弥散强化相, 这些新生的强化相使 Ni-P 合金镀层的显微硬度明显提高(高于 600HV), 常将其用于对耐磨性有较高要求的工作环境中。将其用作代铬耐磨镀层, 可消除镀硬铬工艺存在的环境污

染问题。但是,晶化热处理在提高 Ni-P 合金镀层硬度的过程中, Ni-P 合金镀层由非晶态结构转化为晶态结构,使其失去了非晶态镀层所特有的高耐蚀特性^[9]。为了保持非晶态 Ni-P 合金镀层所固有的耐蚀性能,同时又赋予非晶态 Ni-P 合金镀层良好的耐磨性,人们在研究化学镀非晶态 Ni-P 合金镀层的过程中,采用加入硬度较高的复合微粒的方法进行复合共沉积,从而形成了耐蚀性、耐磨性兼而有之的非晶态 Ni-P 合金复合镀层^[10-13]。

与电沉积技术相比,虽然化学镀 Ni-P 复合镀层工艺具有施工简便、镀覆能力强等特点,但存在镀层沉积速率慢(约 $10\mu\text{m}/\text{h}$)、镀液工作温度高(多为 90°C 以上)、能耗大、镀液稳定性差(容易自分解)、生产成本高等缺点。为此,徐惠等^[14]开展了直流电沉积 Ni-P 合金复合镀层的制备与性能研究工作。结果表明,直流电沉积法很难获得高 P 含量的非晶态 Ni-P 合金镀层^[15]。此外,以改良瓦特镍镀液为基础的直流电沉积 Ni-P 合金复合镀工艺还存在覆盖能力差、深镀能力不良、阴极电流密度较小($1\sim 2\text{A}/\text{dm}^2$)以及镀层沉积速率不高($15\sim 20\mu\text{m}/\text{h}$)等缺点。因此,利用电沉积的原理,快速制备非晶态 Ni-P 合金复合镀层,一直是人们亟须解决的关键问题。有研究表明,单向脉冲电沉积技术不仅可以改善镀层质量、加快沉积速率、提高均镀能力,还可以提高镀层的耐蚀性和显微硬度^[16-17]。关于脉冲电沉积技术的最新研究结果表明,利用双向脉冲技术还可以调控合金镀层的组成^[18]。Podlaha

等^[19]在采用双向脉冲电沉积制备 Cu- γ - Al_2O_3 复合镀层时发现,通过调控脉冲参数可以改变复合镀层中 γ - Al_2O_3 微粒的复合量。

本工作以新型高速镍镀液为基础^[20],通过适量添加用于 P 元素共沉积的物质(H_3PO_3),并利用双向脉冲电沉积法,制备出了 P 含量为 12.06%(质量分数)的 Ni-P 合金镀层,研究 P 含量与镀层微观结构之间的关系。同时,为了增强 Ni-P 合金镀层的耐蚀与耐磨性能,在 Ni-P 合金镀层中添加 Al_2O_3 微粒,开展了高 P 非晶态 Ni-P/ Al_2O_3 复合镀层的制备与性能研究工作。

1 实验

1.1 基材前处理

实验基体材料为紫铜片,试样尺寸为 $25\text{mm}\times 20\text{mm}\times 0.15\text{mm}$ 。首先,在碱性溶液($20\text{g}/\text{L NaOH}+30\text{g}/\text{L Na}_2\text{CO}_3+30\text{g}/\text{L Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)中对试样除油 5min,用蒸馏水冲洗干净。其次,在碱性电解除油液($25\text{g}/\text{L NaOH}+25\text{g}/\text{L Na}_2\text{CO}_3+50\text{g}/\text{L Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)中用 4.5V 的直流电压在室温下电解除油 30s,彻底除去表面油污,用蒸馏水冲洗干净。最后,将试样放入体积分数为 10% H_2SO_4 中活化 1min,除去试样表面的氧化膜,冲洗干净后立即放入镀液中进行电镀。

1.2 镀液组成

镀液组成及施镀工艺参数如表 1,2 所示。

表 1 镀液组成($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Electrolyte compositions ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

H_3BO_3	H_3PO_3	Al_2O_3	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Saccharin sodium	Sodium dodecyl sulfate
25-35	10-60	30	350-450	30-60	0.4	10	20	200-250	2	0.05

表 2 施镀工艺参数

Table 2 Plating process parameters

pH value	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Average current density/ $(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$	Duty ratio	Reverse pulse coefficient	Frequency/Hz
1-2	50	5-30	0.3-0.9	0.0-0.7	0.1-30

1.3 脉冲波形设计

目前关于单向脉冲法制备镀层的研究报道较多^[21],但是,较少见到关于多参数控制的双向脉冲法制备镀层的研究成果。根据 Fei 等^[22]关于双向脉冲参数的定义可知,在双向脉冲波形中,共有 9 个表示脉冲特征的参数,分别为正向峰值电流密度 I_{p+} 、逆向峰值电流密度 I_{p-} 、正向导通时间 t_c 、逆向导通时间 t_d 、脉

冲周期 T 、平均电流密度 I_{av} 、占空比 λ 、逆向脉冲系数 x 和频率 f 。每个脉冲参数并不是独立变化,彼此之间是有相关性的。若选择 I_{av} 、 λ 、 x 、 f 作为独立变量,其他脉冲参数均可表达为这 4 个独立参数的函数,各参数之间的相互关系如式(1)~(9)所示。当给定 $I_{av}=15\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $x=0.5$ 、 $\lambda=0.5$ 、 $f=10\text{Hz}$ 时,对应的脉冲波形如图 1 所示。本研究主要考察这 4 个独立参

数的变化对双向脉冲电沉积合金镀层结构与性能影响的规律。

$$I_{P^+} = \frac{I_{av}}{x\lambda + \lambda - x} \quad (1)$$

$$I_{P^-} = x \cdot I_{P^+} \quad (2)$$

$$t_c = \lambda T \quad (3)$$

$$t_d = T - t_c \quad (4)$$

$$T = t_c + t_d \quad (5)$$

$$I_{av} = \frac{t_c \cdot I_{P^+} - t_c \cdot I_{P^-}}{T} \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{t_c}{t_d} \quad (7)$$

$$x = \frac{I_{P^-}}{I_{P^+}} \quad (8)$$

$$f = \frac{1}{T} \quad (9)$$

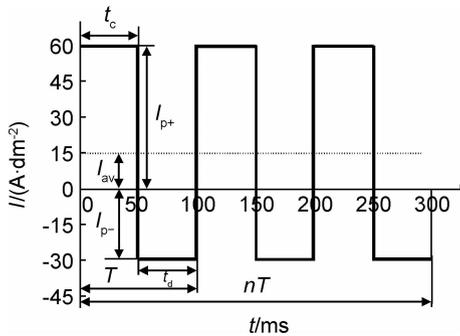


图 1 脉冲波形示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pulse waveform

1.4 测试表征

采用 JSM-6390A 型扫描电镜 (SEM) 观察复合镀层的微观形貌,并用随机附带的能谱仪 (EDS) 分析镀层中 Al₂O₃ 微粒和 P 含量;采用 2θ 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层的结构特性进行表征, CuK_α, 管电压和管电流分别为 36kV 和 20mA,扫描速率 8(°)/min,扫描范围 20°~90°;用 Reference600™ 型电化学工作站测试镀层在 3.5% NaCl 中性溶液中的极化曲线,铂柱电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电

极,镀层试样为研究电极,扫描速率为 2mV/s。

2 结果与分析

2.1 直流电沉积条件下镀液组分优化

以高速镍镀液为基础镀液,利用正交实验研究方法分别考察镀液组成、工艺条件对 Ni-P 合金镀层组成及微观结构影响的规律。图 2 为镀液中 H₃PO₃ 浓度对镀层中 P 含量的影响。可以看出,P 含量随 H₃PO₃ 浓度的增加而增加,当镀液中 H₃PO₃ 浓度为 40g/L 时,直流法制备的合金镀层中 P 含量达到最大值。这是因为电极反应速率随着镀液中 H₃PO₃ 浓度增加而加快,有更多的 P 在电极表面析出;之后,P 含量随 H₃PO₃ 浓度继续增加而降低,这与报道大致相符^[23]。因此,可通过控制镀液中 H₃PO₃ 浓度调控镀层中 P 含量,但是当 P 含量过高时,电流效率会随之降低。通过对比镀层中 P 含量及镀层外观质量,发现镀液中 H₃PO₃ 浓度为 40g/L 时可得到高 P 含量、外观平整、光亮的镀层。

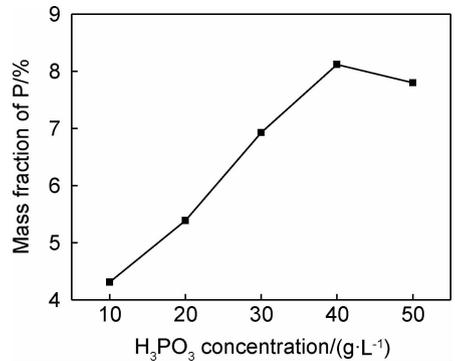


图 2 镀液中 H₃PO₃ 浓度对镀层中 P 含量的影响

Fig. 2 Effect of H₃PO₃ concentration in solution on P content in deposits

图 3 为不同 H₃PO₃ 浓度下制备的 Ni-P 合金镀层的微观形貌。当 H₃PO₃ 为 10g/L 时,镀层明显有大量孔洞出现;H₃PO₃ 浓度为 30g/L 时,孔洞数目减少,较为平整;随着 H₃PO₃ 浓度升高到 40g/L,镀层变得

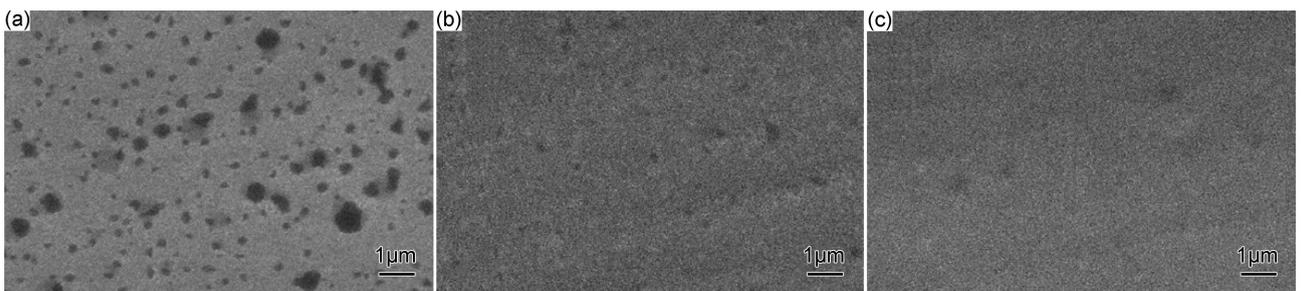


图 3 不同 H₃PO₃ 浓度下制备的 Ni-P 合金镀层微观形貌 (a)10g/L;(b)30g/L;(c)40g/L

Fig. 3 SEM micrographs of Ni-P alloy coatings with different H₃PO₃ concentration (a)10g/L;(b)30g/L;(c)40g/L

平整,且孔洞更少。通过对比镀层形貌,并结合所得镀层外观质量发现, H_3PO_3 为 40g/L 时可得到结晶细密,外观平整、光亮的 Ni-P 合金镀层。

2.2 脉冲电沉积条件下工艺参数优化

以上述直流电沉积条件下优化出的 Ni-P 合金镀液为基础镀液,在双向脉冲电沉积条件下,分析 4 个独立变化的脉冲参数 (I_{av} , λ , x , f) 对镀层组成及结构的影响规律。

2.2.1 平均电流密度 (I_{av}) 对镀层中 P 含量的影响

图 4 为平均电流密度 (I_{av}) 对镀层中 P 含量的影响。可知, P 含量随平均电流密度的增大先升高,当平均电流密度为 $15\text{A}/\text{dm}^2$ 时, P 含量达到最大值,之后 P 含量则随平均电流密度的增大而下降。推测原因可能为: 电流密度开始增大时,金属沉积速率相应提高, P 的沉积量增加; 电流密度过大时,由于基质金属沉积速率过快,使 P 的相对共沉积量下降,而且 H_2 的析出量也逐渐增加,进一步妨碍了 P 与基质金属的共沉积。因此,优选平均电流密度为 $15\text{A}/\text{dm}^2$,与传统瓦特镍镀液为基础的直流电沉积的阴极电流密度 ($1\sim 2\text{A}/\text{dm}^2$) 相比,以新型高速镍镀液为基础镀液的脉冲电沉积法可以明显提高电流密度,从而加快镀层

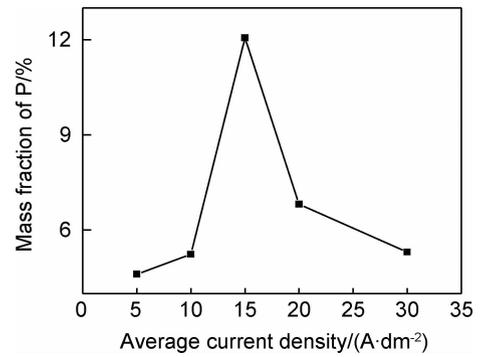


图 4 平均电流密度对镀层中 P 含量的影响

Fig. 4 Effect of average current density on P content in deposits

沉积速率。

图 5 给出了不同平均电流密度下(其他脉冲参数不变, $\lambda=0.7$, $x=0.7$, $f=1\text{Hz}$)电沉积的 Ni-P 合金镀层微观形貌。可以看出,不同的电流密度会导致镀层出现不同的表面形貌,当平均电流密度为 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 时(图 5(a)),镀层结晶粗糙;当电流密度为 $15\text{A}/\text{dm}^2$ 时(图 5(b)),镀层平整、光滑。由式(1),(2)可以解释图 5 中不同形貌的原因:当平均电流密度增大时, I_{p+} , I_{p-} 都会随之增大, I_{p+} 增大会使镀层成核率提高,晶粒细化, I_{p-} 增大可以溶解较大的晶粒,进而使镀层变得致密、平整。

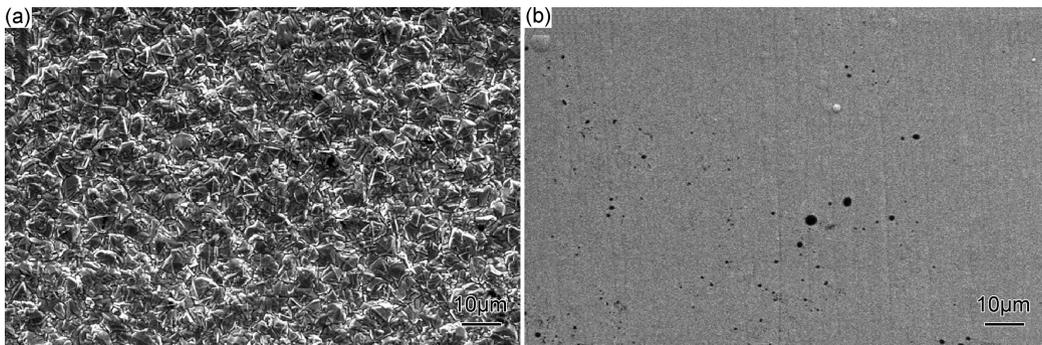


图 5 平均电流密度对镀层形貌的影响 (a) $I_{av}=10\text{A}/\text{dm}^2$; (b) $I_{av}=15\text{A}/\text{dm}^2$

Fig. 5 Effect of average current density on morphology of coatings (a) $I_{av}=10\text{A}/\text{dm}^2$; (b) $I_{av}=15\text{A}/\text{dm}^2$

2.2.2 占空比 (λ) 对镀层中 P 含量的影响

图 6 为占空比对镀层中 P 含量的影响。可知, P 含量随占空比的增大而增加,当占空比为 0.7 时, P 含量达到最大值。之后,随占空比增大 P 含量稍微下降。这主要是因为,当占空比小于 0.7 时,随着占空比的增大,正向电沉积时间延长,相应的正向电沉积量增加,而反向消融作用随电流密度及沉积时间的减小而削弱,此时正向脉冲影响镀层的 P 含量;当占空比大于 0.7 时,反向脉冲时间过小,此时,电源的供电方式与直流相似,镀层中 P 含量与直流电沉积镀层中 P 含量相当。

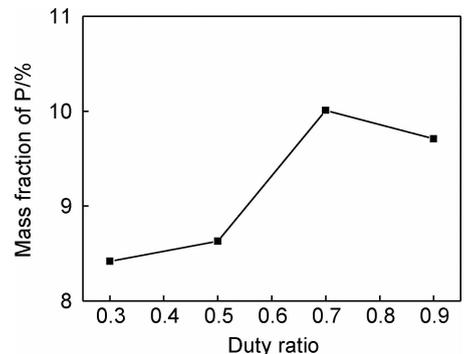


图 6 占空比对镀层中 P 含量的影响

Fig. 6 Effect of duty ratio on P content in deposits

图 7 给出了不同占空比条件下(其他脉冲参数不变, $I_{av}=20A/dm^2, x=0.7, f=1Hz$)电沉积的 Ni-P 合

金镀层的微观形貌。可以看出, 占空比为 0.3 时, 镀层晶粒粗大; 占空比为 0.7 时, 镀层晶粒较小。

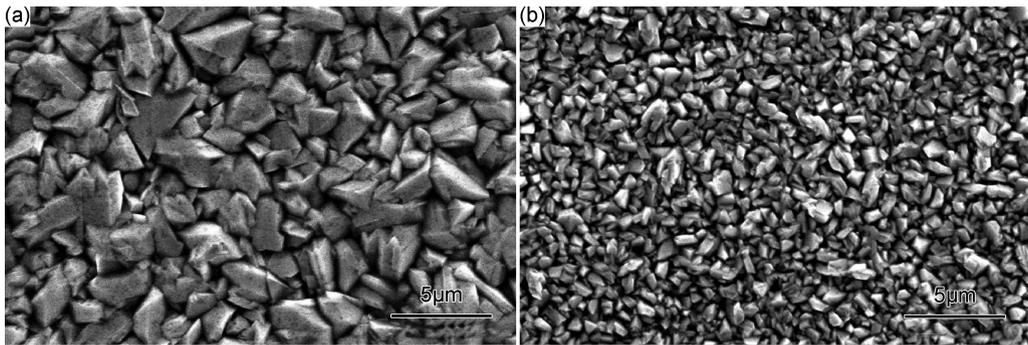


图 7 占空比对镀层形貌的影响 (a) $\lambda=0.3$; (b) $\lambda=0.7$

Fig. 7 Effect of duty ratio on morphology of coatings (a) $\lambda=0.3$; (b) $\lambda=0.7$

2.2.3 逆向脉冲系数(x)对镀层中 P 含量的影响

图 8 为逆向脉冲系数对镀层中 P 含量的影响。可知, 随着逆向脉冲系数的增大, P 含量也相应地增大。由式(1), (2)可知, 在给定电流密度下, 改变 x 的大小, 实际上是改变了逆向脉冲电流峰值的大小, x 越大则逆向电流密度越大。在正向导通时间内, Ni-P 合金电沉积属于异常共沉积, Ni 含量高, P 含量低。在逆向脉冲导通时间内, 已沉积的 Ni-P 合金镀层发生阳极溶解, 由于基质 Ni 的活性较大, 优先发生溶解, 从而导致镀层中金属 Ni 含量的降低和 P 含量的富集。因此, 逆向脉冲系数增加, 镀层中 P 含量增加。但是, 由于在逆向脉冲期间, 阴极表面金属发生溶解, 随着逆向峰值电流密度的增大, 金属溶解速率加快。即镀层的沉积速率是随着逆向脉冲系数的增大而减小的。所以, 为保证镀层的沉积速率, 逆向脉冲系数的选值不宜过高, 故逆向脉冲系数取值为 0.7。

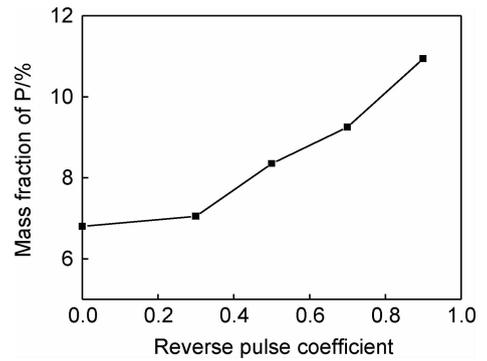


图 8 逆向脉冲系数对镀层中 P 含量的影响

Fig. 8 Effect of reverse pulse coefficient on P content in deposits

有研究报道指出^[18], 逆向脉冲的引入可以减小镀层的内应力, 从而防止镀层开裂, 并有利于细化晶粒。

图 9 为不同逆向脉冲系数(其他脉冲参数不变, $I_{av}=20A/dm^2, \lambda=0.7, f=1Hz$)下所得的镀层形貌。可以看出, 当没有脉冲系数时($x=0$), 镀层晶粒粗大, 并且出现内应力裂纹; 当引入脉冲时($x=0.3$), 镀层内应力降低, 镀层未出现内应力裂纹, 并且, 镀层晶粒已经开始细化。本研究结果与相关报道一致^[20]。

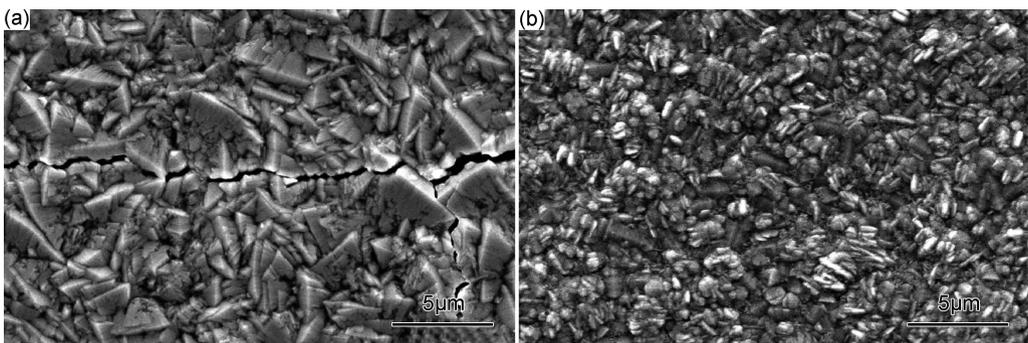


图 9 逆向脉冲系数对镀层形貌的影响 (a) $x=0$; (b) $x=0.3$

Fig. 9 Effect of reverse pulse coefficient on morphology of coatings (a) $x=0$; (b) $x=0.3$

2.2.4 频率(f)对镀层中P含量的影响

图10为频率(f)对镀层中P含量的影响。可知,随频率的增大,P含量大体上呈减少趋势。当频率为1Hz时,P含量达到最大值9.97%。由式(3),(4),(9)可知, f 增大,正、反向导通时间均减小,使得晶核刚形成还来不及生长,下一个周期又开始,如此循环,晶核的形成速率远大于晶核生长速率,使得镀层晶粒随脉冲频率的增大而减小,镀层变得更加细密;若频率适度增大,则溶质离子向电极表面扩散充分,浓差极化现象减小,镀层中P含量增加;若频率继续增大,导通时间变得很短,由于在电极/溶液界面间存在双电层,界面电容存在充放电现象,从而导致镀层的沉积速率明显降低,P含量也随之降低。

图11为不同频率(其他脉冲参数不变, $I_{av} = 20A/dm^2, \lambda = 0.7, x = 0.7$)下电沉积出的合金镀层形

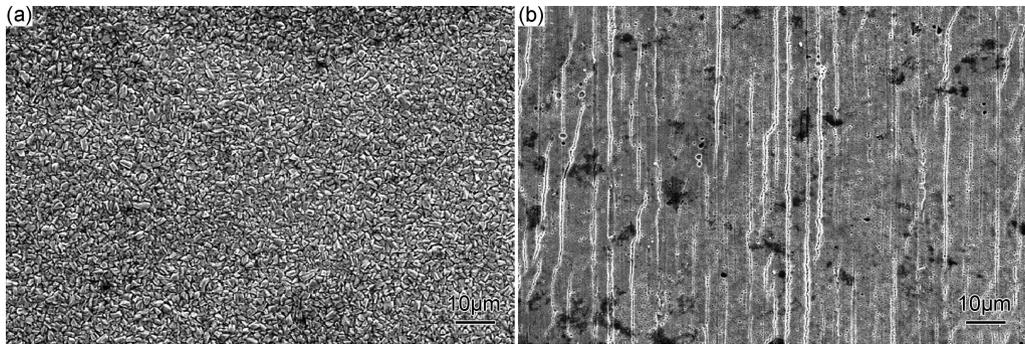


图11 频率对镀层形貌的影响 (a) $f=1Hz$; (b) $f=30Hz$

Fig. 11 Effect of frequency on morphology of coatings (a) $f=1Hz$; (b) $f=30Hz$

2.3 Ni-P合金镀层组织结构分析

图12为不同P含量Ni-P合金镀层的XRD谱图。图12中a曲线是纯镍镀层的XRD衍射图。可以明显看到金属镍的特征衍射峰($2\theta=45^\circ$ 处),表明纯镍镀层的晶化程度很高。b曲线是在直流条件下制备的低P($w_p=6.93\%$)Ni-P合金镀层XRD衍射图,谱图中镍特征峰的高度降低、宽度略有增大,说明镀层中P原子的存在使Ni-P合金镀层的晶粒开始细化。但衍射峰仍然比较尖锐,峰宽较窄,表明镀层的晶化程度仍然较高。

由前文的结果分析可知,脉冲波形的引入会使镀层中P含量增加。脉冲法制备的不同P含量试样的XRD衍射图分别如图12中c,d曲线所示。c曲线中,镀层的P含量为9.12%,衍射峰高度明显下降,且峰宽增加。此时,镀层的结构由细晶态向非晶态过渡,或称之为微晶态结构。当镀层中P含量增大到12.06%时(d曲线),衍射峰在 $2\theta=45^\circ$ 处宽化漫散,呈“馒头”状,是非晶结构的典型谱图,此时Ni-P合金镀层为非

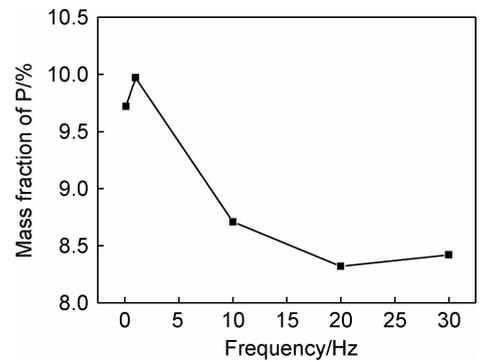


图10 频率对镀层中P含量的影响

Fig. 10 Effect of frequency on P content in deposits

晶结构。可以看出,当频率为1Hz时,镀层晶粒细小、致密;当频率增大到30Hz时,镀层明显出现大小不一的孔洞。

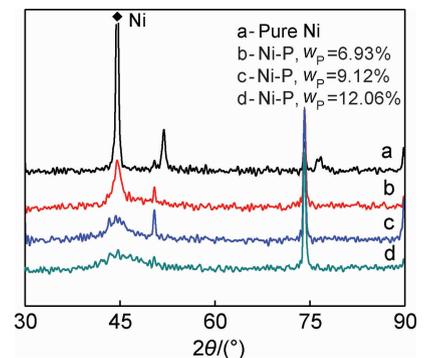


图12 不同P含量镀层的XRD衍射图

Fig. 12 XRD spectra of coatings with different P content

晶结构。

由此可见,镀层中P含量的高低决定着镀层的微观结构。这是因为P原子与镍原子的原子半径差值较大,P原子的存在会造成镍晶格扭曲。因此,在Ni-P合金中,当P原子的含量较少时,镍晶核就会有足够的空间形成完整面心立方结构,这种晶核聚集并逐渐

长大可以形成长程有序晶体结构,此时的镀层结构为晶态结构(如图 12 中 b 曲线)。随着 P 原子含量的增加,一部分镍晶核能够维持完整面心立方结构,另一部分镍晶形成了非晶态结构,此时的镀层结构为微晶态结构(如图 12 中 c 曲线)。当 P 原子含量增大到一定程度后,会完全破坏镍晶格而形成小的胞状物,并互相挤压长成较大的胞状体^[24],此时的 Ni-P 合金镀层呈非晶态结构特征(如图 12 中 d 曲线)。

2.4 非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层

在已优化的合金镀液中复合硬质耐蚀微粒 Al₂O₃,采用双向脉冲电沉积法制备非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层,对镀层的微粒复合量及微观形貌进行分析,并与直流电沉积法制备的 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层进行对比。

2.4.1 H₃PO₃ 含量对 Al₂O₃ 复合量的影响

图 13 为 H₃PO₃ 含量对 Al₂O₃ 复合量的影响。脉冲工艺参数为 $I_{av} = 20\text{A}/\text{dm}^2$, $\lambda = 0.7$, $x = 0.7$, $f = 1\text{Hz}$;直流电流密度为 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 。可以看出,当镀液中 H₃PO₃ 含量相同时,脉冲法相比直流法制备的复合镀层中 Al₂O₃ 含量更高,所以脉冲电沉积可提高镀层中的微粒复合量。随着镀液中 H₃PO₃ 含量的增加,脉冲法和直流法制备的复合镀层中 Al₂O₃ 含量下降。这是因为, H₃PO₃ 含量的增加促使镀液中 H⁺ 浓度增大,从而导致阴极的析氢反应加剧,微粒难以到达阴极表面。但是脉冲法制备的复合镀层中 Al₂O₃ 含量下降得较为平缓,这是由于在脉冲电沉积过程中,占空比的存在可以使瞬时电流密度得到大幅度提高,使得脉冲电沉积过程中的平均电流密度大于直流电沉积的实

际电流密度,因而即使出现 Al₂O₃ 含量下降现象,脉冲电沉积所得镀层的 Al₂O₃ 复合量也会下降得比较缓慢。

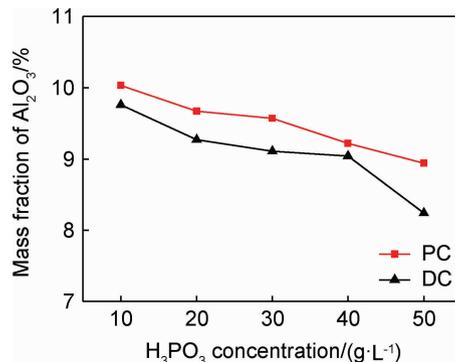


图 13 镀液中 H₃PO₃ 浓度对镀层中 Al₂O₃ 含量的影响
Fig. 13 Effect of H₃PO₃ concentration in solution on Al₂O₃ content in deposits

2.4.2 非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层形貌

图 14 是直流、脉冲电沉积法制备的复合镀层微观形貌图。直流法制备的复合镀层(图 14(a))孔隙率高,晶粒间隙大,且有裂纹产生。这是因为,在直流电沉积过程中存在的析氢反应会随镀层中 P 含量的增加而加剧,因而会导致镀层中出现较多的微孔。而脉冲法制备的复合镀层(图 14(b))基质晶粒细致紧密,无微孔产生,且 Al₂O₃ 微粒分布较均匀。因为采用双向脉冲制备镀层时,在逆向脉冲导通期间,既可以补充阴极表面消耗掉的部分金属离子,减小浓差极化,又可以优先溶解掉表面凸出的晶粒或毛刺,从而细化晶粒,使镀层表面光滑、平整。

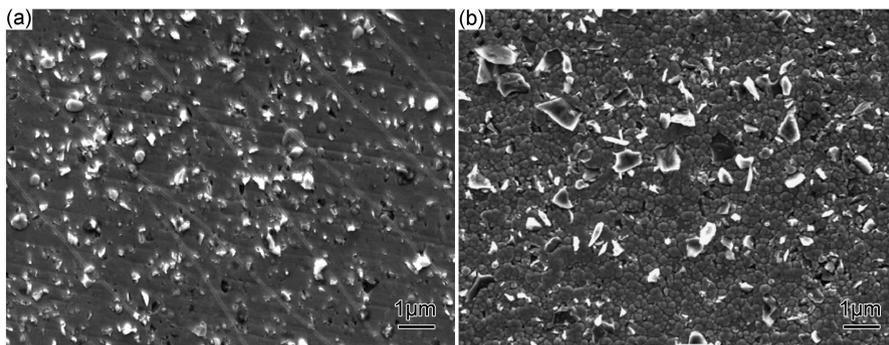


图 14 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层的微观形貌 (a)直流法;(b)脉冲法

Fig. 14 SEM micrographs of Ni-P/Al₂O₃ composite coatings (a)direct current electrodeposition;(b)pulse electrodeposition

2.5 非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层的耐蚀性

图 15 为不同镀层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线,表 3 为各镀层在 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位 E_{corr} 及自腐蚀电流密度 J_{corr} 。可以看出,直流电沉积

Ni-P 复合镀层的 E_{corr} (-264mV)和脉冲电沉积 Ni-P 复合镀层的 E_{corr} (-226mV)均高于 Ni 镀层的 E_{corr} (-301mV),表明无论是镍的合金镀层还是复合镀层,其镀层的稳定性都优于纯镍的。

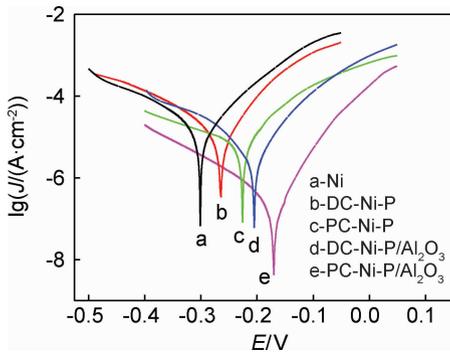


图 15 不同镀层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线
Fig. 15 Polarization curves for different coatings
in 3.5%NaCl solution

表 3 不同镀层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Table 3 Corrosion potential and corrosion current density
of different coatings

Coating	E_{corr} vs SCE/mV	$J_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni	-301	1.622×10^{-5}
Ni-P by DC	-264	9.549×10^{-6}
Ni-P by PC	-226	4.879×10^{-6}
Ni-P/Al ₂ O ₃ by DC	-205	2.630×10^{-6}
Ni-P/Al ₂ O ₃ by PC	-182	1.584×10^{-6}

引入双向脉冲后,可使镀层出现 Ni-P 非晶态结构,而脉冲法制备的 Ni-P 复合镀层和 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层的 E_{corr} 分别高于直流法制备的 Ni-P 复合镀层和 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层。说明 Ni-P 非晶结构的确实可使镀层的腐蚀驱动力变小。图 16 是不同电沉积条件下制备的 Ni-P 合金镀层形貌。可知,直流电沉积的镀层有明显的局部缺陷(图 16(a)),而脉冲电沉积镀层晶粒细小,镀层连续致密(图 16(b)),因此能够为基质金属提供完整的保护层。同时,从表 3 中可以发现,脉冲法制备的 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层的 E_{corr} (-182mV)略高于脉冲电沉积 Ni-P 合金镀层的 (-226mV)。这是因为,Al₂O₃ 微粒沉积在基体表面能够干扰基质金属的沉积过程,阻止晶粒的连续生长,抑制晶粒的聚集和长大^[25],从而细化金属晶粒,使镀层的致密性得到提高,增加镀层的稳定性(图 14)。

由于金属腐蚀电流密度 J_{corr} 与腐蚀速率成正比,比较各镀层的 J_{corr} 值可发现,采用双向脉冲电沉积法制备的非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层 J_{corr} 值最小,表明其耐蚀性最好。分析发现,虽然沉积条件不同,但 4 种镀层的自腐蚀电流密度均小于纯 Ni 镀层,说明虽然镍

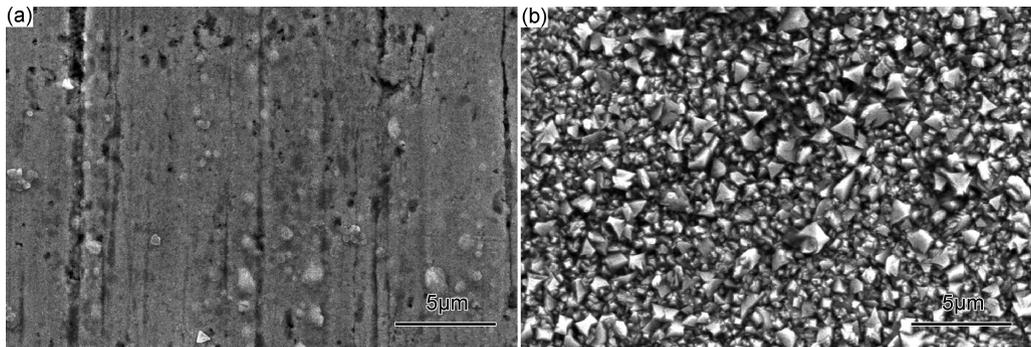


图 16 不同电沉积条件制备的 Ni-P 合金镀层形貌 (a)DC, $w_P=6.93\%$; (b)PC, $w_P=12.06\%$

Fig. 16 SEM micrographs of Ni-P alloy coating with different electrodeposition (a)DC, $w_P=6.93\%$; (b)PC, $w_P=12.06\%$

镀层具有耐蚀性,但如果对镍镀层进行合金化或复合共沉积改性,其耐蚀性会更好。对比直流、脉冲电沉积镀层可发现,采用脉冲法制备的镀层 J_{corr} 均小于直流法制备的镀层,说明引入双向脉冲制备的镀层,由于 Ni-P 非晶结构的存在,镀层晶粒细化,结晶致密(图 16(b)),其腐蚀速率变得更小,耐蚀性更好。同时 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层的 J_{corr} 都小于 Ni-P 合金镀层的,说明在复合微粒 Al₂O₃ 后, Ni-P 非晶合金镀层的耐蚀性仍然保持得比较好。此外,根据有关研究^[26-27],将具有高硬度、高强度、高耐腐蚀等特性的 Al₂O₃ 微粒复合在镀层中后,可弥散分布在镀层基体中,起细化基质金属晶粒的作用,从而提高镀层硬度。因此,本研究制备的非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层具有良好的耐磨性。

3 结论

(1)通过考察镀液组成及脉冲工艺参数对复合镀层组成和性能的影响规律,优选出可快速制备高 P 非晶态 Ni-P 合金镀层的脉冲电沉积工艺条件:平均电流密度 $15A/\text{dm}^2$, 占空比 0.7, 逆向脉冲系数 0.7, 脉冲频率 1Hz, 镀液温度 50°C , pH 值 1~2。

(2)与传统瓦特镍镀液为基础的直流电沉积的阴极电流密度($1\sim 2A/\text{dm}^2$)相比,以新型高速镍镀液为基础镀液的脉冲电沉积法可以明显提高阴极电流密度(大于 $15A/\text{dm}^2$),从而加快镀层沉积速率。

(3)与直流电沉积法相比,双向脉冲电沉积法可提高镀层中的 P 含量,有利于非晶态 Ni-P 合金镀层的形

成;逆向脉冲的引入可细化镀层晶粒,提高镀层质量。

(4)电化学测试分析结果表明,在所测试的 5 类镀层中,以采用双向脉冲法制备的镀层具有更小的自腐蚀电流密度;非晶态 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层具有最好的耐蚀性能。

参考文献

- [1] STEVANOVIC R, STEVANOVIC J, DESPIC A. Electrochemical activation of the electroless deposition of Ni-P alloy and phase structure characterization of the deposit part II: single bath system[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31(8): 855-862.
- [2] GU C D, LIAN J S, LI G Y, et al. Electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy from a sulfate solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 391(1): 104-109.
- [3] 王红星, 谈淑咏, 柳秉毅. 纳米 SiC 浓度对 Ni/纳米 MoS₂ 基复合镀层结构和耐磨性能的影响[J]. *材料工程*, 2015, 43(10): 60-65.
WANG H X, TAN S Y, LIU B Y. Effect of nano-SiC content on microstructure and wear resistance of Ni/nano-MoS₂ based composite coating [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(10): 60-65.
- [4] SULITANU N D. Electrochemical deposition of novel nanostructured magnetic thin films for advanced applications[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2002, 95(3): 230-235.
- [5] HUANG H C, CHUNG S T, PAN S J, et al. Microstructure evolution and hardening mechanisms of Ni-P electrodeposits[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(7): 2097-2103.
- [6] 程延海, 朱真才, 韩正铜, 等. 热处理对 Ni-P 镀层结构及硬度的影响[J]. *材料工程*, 2010(11): 48-51.
CHENG Y H, ZHU Z C, HAN Z T, et al. Effect of heat treatment on the structure and hardness of the electroless Ni-P deposits[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2010(11): 48-51.
- [7] GUO Z, KEONG K G, SHA W. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 358(1): 112-119.
- [8] ALEXIS J, ETCHEVERRY B, BEGUIN J D, et al. Structure, morphology and mechanical properties of electrodeposited composite coatings Ni-P/SiC[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(2): 244-250.
- [9] 金世伟, 康敏, 邵越. 热处理非晶态 Ni-P 合金镀层的晶化过程[J]. *材料工程*, 2016, 44(9): 115-120.
JING S W, KANG M, SHAO Y. Crystallization process of heat-treated amorphous Ni-P alloy coating[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(9): 115-120.
- [10] CHOU M C, GER M D, KE S T, et al. The Ni-P-SiC composite produced by electro-codeposition[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92(1): 146-151.
- [11] ZOIKIS K A, PAVLATOU E A, SPYRELLIS N. The effect of heat treatment on the structure and hardness of pulse electrodeposited Ni-P-WC composite coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(9): 2563-2570.
- [12] LEON O A, STAIA M H, HINTERMANN H E. Wear mechanism of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(5): 1825-1829.
- [13] 刘铁虎. Ni-P-Cr₂O₃ 化学复合镀层耐磨性的研究[J]. *润滑与密封*, 2002(6): 45-46.
LIU T H. Study on wear resistance of Ni-P-Cr₂O₃ composite electroless plating[J]. *Lubrication Engineering*, 2002(6): 45-46.
- [14] 徐惠, 翟钧, 苟国俊, 等. 电沉积镍-磷-纳米金刚石纳米复合镀层性能研究[J]. *兰州理工大学学报*, 2005, 31(5): 64-66.
XU H, ZHAI J, GOU G J, et al. Investigation of properties of electro deposited nickel-phosphorous nanometer diamond composite coatings[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2005, 31(5): 64-66.
- [15] XUE Y J, LIU H B, LAN M M, et al. Effect of different electro-deposition methods on oxidation resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(21): 3539-3545.
- [16] 崔宁, 侯文涛, 唐炳迎, 等. 脉冲镀非晶态镍磷合金[J]. *山东工业大学学报*, 1994, 24(1): 14-20.
CUI N, HOU W T, TANG B Y, et al. Pulse plating amorphous nickel phosphorus alloy[J]. *Journal of Shandong University of Technology*, 1994, 24(1): 14-20.
- [17] SHEU H H, HUANG P C, TSAI L C, et al. Effects of plating parameters on the Ni-P-Al₂O₃ composite coatings prepared by pulse and direct current plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235(22): 529-535.
- [18] 李信, 费敬银, 张曰, 等. Cr³⁺ 镀液的双向脉冲电沉积特性[J]. *航空材料学报*, 2016, 36(2): 33-39.
LI B, FEI J Y, ZHANG Y, et al. Reverse pulsed electrodeposition of chromium coating from Cr³⁺ bath[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(2): 33-39.
- [19] PODLAHA E J, LANDOLT D. Pulse-reverse plating of nanocomposite thin films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(7): 200-202.
- [20] 张午花, 费敬银, 骆立立, 等. 脉冲电沉积高速 Ni 工艺研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2013, 33(4): 317-324.
ZHANG W H, FEI J Y, LUO L L, et al. High speed pulse electroplating process of nickel[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2013, 33(4): 317-324.
- [21] CHEN F, PAN Y, LEE C, et al. Internal stress control of nickel-phosphorus electrodeposits using pulse currents[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(3): 154-158.
- [22] FEI J Y, WILCOX G D. Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(13): 2693-2698.
- [23] LIN C S, LEE C Y, CHEN F J, et al. Electrodeposition of nickel-phosphorus alloy from sulfamate baths with improved current efficiency[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(6): 387-392.
- [24] 胡振峰, 吕鏢, 汪笑鹤. 相对运动速度对电刷镀镍镀层组织结构和性能的影响[J]. *材料工程*, 2014(5): 12-16.
HU Z F, LYU B, WANG X H. Effect of relative moving speed on microstructure and properties of brush electroplating nickel

- [J]. Journal of Materials Engineering, 2014(5):12-16.
- [25] 田海燕,朱荻,曲宁松,等. 电泳-电沉积镍基纳米复合镀层 Ni-Al₂O₃ 的耐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(6):426-429.
TIAN H Y, ZHU D, QU N S, et al. Corrosion resistance of Ni-Al₂O₃ nano-composite coatings prepared by electrophoretic-electrochemical deposition[J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(6):426-429.
- [26] ALIREZAEI S, MONIRVAGHEFI S M, SALEHI M, et al. Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless coatings[J]. Wear, 2007, 262(7/8):978-985.
- [27] BALARAJU J N, KALAVATI, RAJAM K S. Electroless ternary Ni-W-P alloys containing micron size Al₂O₃ particles[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(2):575-581.

收稿日期:2017-01-25;修订日期:2017-09-01

通讯作者:费敬银(1962—),男,博士,副教授,主要从事新型功能表面改性技术与应用研究,联系地址:陕西省西安市西北工业大学长安校区理学院(710129),E-mail:jyfei@nwpu.edu.cn

(本文责编:王 晶)