

# Fei 氏方波对 Ni-P 合金镀层组成及其非晶化程度的调控作用

Fei's square wave regulation on composition and amorphization of Ni-P alloy coating

郭琪琪,费敬银,张 嫒,韩锡正,赵利娜

(西北工业大学 理学院,西安 710129)

GUO Qi-qi,FEI Jing-yin,ZHANG Man,

HAN Xi-zheng,ZHAO Li-na

(College of Science,Northwestern Polytechnical

University,Xi'an 710129,China)

**摘要:**为解决常规电沉积过程中无法获得耐蚀性优异的非晶态结构 Ni-P 合金镀层的问题,以快速镀 Ni-P 合金镀液为基础镀液,采用 Fei 氏方波电沉积法研究波形参数对 Ni-P 合金镀层非晶化过程的影响规律。采用扫描电子显微镜(SEM)表征 Ni-P 合金镀层的微观形貌,通过能谱分析(EDS)方法进行镀层 P 含量分析,用 X 射线衍射技术(XRD)考察镀层相结构的变化。优化的脉冲工艺参数为:平均电流密度  $15 \text{ A/dm}^2$ ,逆向脉冲系数 0.3,占空比 0.6,频率 1 Hz。研究表明:通过调整 Fei 氏方波参数,可电沉积出镀层表面完整、外观光亮、P 含量最高可达 17.93%(质量分数)、几乎没有金属晶体衍射峰的非晶态 Ni-P 合金镀层。

**关键词:** 非晶化;电沉积;Fei 氏方波;高 P;Ni-P 合金

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001110

**中图分类号:** TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)06-0163-07

**Abstract:** In order to solve the problem that the Ni-P alloy coating with an amorphous structure having excellent corrosion resistance cannot be obtained in the conventional electrodeposition process, Ni-P alloy coatings were prepared on the basis of a high-speed electroplating bath, and the law of influence of waveform parameters on the amorphization process of Ni-P alloy coatings was studied by using Fei's square wave electrodeposition method. The micromorphologies of Ni-P alloy coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) under different conditions. The P content of the coatings was analyzed by energy spectrum analysis (EDS). Structural changes of phase of the coatings were investigated by X-ray diffraction (XRD). The optimized pulse process parameters are: the average current density is  $15 \text{ A/dm}^2$ , the inverse pulse coefficient is 0.3, the duty ratio is 0.6, and the frequency is 1 Hz. The results show that by adjusting Fei's square wave pulse parameters, the fully amorphous Ni-P alloy coating can be electrodeposited, which has the features of high P content up to 17.93% (mass fraction), negligible nickel crystal diffraction peaks, and the smooth surface with a bright appearance as well.

**Key words:** amorphization; electrodeposition; Fei's square wave; high P; nickel-phosphorus alloy

对于绝大多数的金属材料而言,晶体内部存在的微观缺陷、化学组成或相组成的差异是其易于发生微电池腐蚀的根源<sup>[1-2]</sup>。因此,具有非晶态结构的金属材料通常表现出更好的耐蚀性<sup>[3-7]</sup>。有研究发现,采用自催化氧化-还原法形成的化学镀镍基非晶态合金镀层<sup>[8-9]</sup>(如含 P 量大于 8% 的 Ni-P 合金镀层或含 B 量大于 10% 的 Ni-B 合金镀层)具有良好的耐蚀性,常用

于钢铁材料的高耐蚀表面加工<sup>[10-11]</sup>。目前,化学镀 Ni-P 合金是制备高耐蚀非晶态镍基合金镀层的主要方法<sup>[12]</sup>。虽然化学镀制备非晶态法具有优异的耐蚀性能<sup>[13]</sup>、均镀和深镀能力好<sup>[8]</sup>等诸多优点,但镀层沉积速率慢、镀液稳定性差、含 P 量不易控制、高温施镀能耗大、生产成本低、废液处理困难等缺点的存在,限制了化学镀非晶态 Ni-P 合金镀层的使用范围<sup>[14]</sup>。人

们正在寻求制备非晶态镍基耐蚀合金的新方法。Brenner 等<sup>[15]</sup>的研究发现,恰当控制直流电沉积的条件,可以制备出具有细晶、甚至微晶结构的 Ni-P 合金镀层,该镀层表现出良好的抗腐蚀能力。这一研究结果为制备非晶态耐蚀合金镀层提供了新思路。后续的研究结果表明,直流电沉积法很难获得含 P 量高的非晶态 Ni-P 合金镀层<sup>[16]</sup>。Fei 等<sup>[17]</sup>关于 Fei 氏方波电沉积 Zn-Co 合金的研究发现,采用双向脉冲参数控制法,不仅可以调控合金镀层的组成,还可以调控合金镀层的微观结构,为制备组分、结构可控的合金镀层提供了新方法。

本工作以快速镀 Ni-P 合金镀液为基础镀液,采用扫描电子显微镜(SEM),能谱分析(EDS),X 射线衍射技术(XRD)对 Ni-P 合金镀层的微观形貌,P 含量,相结构进行考察,研究了 Fei 氏方波法在制备非晶态 Ni-P 合金镀层中的调控作用。

1 实验材料及方法

1.1 基材前处理

基材为紫铜片(25 mm×20 mm×0.15 mm),阳极为纯镍片。首先将试样在中性环保除铜氧化膜溶液中浸渍 5 s,用蒸馏水冲洗干净;然后将试样放在碱性电解除油液(25 g/L NaOH + 50 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 25 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)中,用 4.5 V 的直流电压在室温下电解除油 1 min,用蒸馏水冲洗干净;最后,将试样放入体积比为 1:1 的盐酸水溶液中活化,室温浸泡 2 min,用蒸馏水冲洗干净后立即放入镀液中进行电镀。

1.2 镀液组成

实验用镀液的组成如表 1 所示,施镀工艺参数如表 2 所示。

表 1 镀液组成(g·L<sup>-1</sup>)  
Table 1 Electrolyte compositions(g·L<sup>-1</sup>)

NiCO <sub>3</sub> ·2Ni(OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NNaCO·2H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>
200-250	350-450	30-60	25-35	0.05	2	10-50	0-20

表 2 镀液工艺参数  
Table 2 Plating parameters of the electrolyte

pH value	Temperature/℃	Average current density/(A·dm <sup>-2</sup> )	Duty ratio	Reverse pulse coefficient	Frequency/Hz
8-13	30-70	1-20	0-0.9	0.2-0.8	0.1-30

1.3 Fei 氏方波波形设计

在 Fei 氏方波<sup>[17]</sup>中,共有 9 个波形特征参数: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  $\lambda$ 、逆向脉冲系数  $x$  和频率  $f$ 。

9 个参数中,并不是每个参数都是独立变化的,彼此之间具有相关性。其中有 4 个脉冲参数为独立参数,分别为  $I_{av}$ 、 $\lambda$ 、 $x$  和  $f$ ,其他 5 个脉冲参数均可表达为这 4 个独立参数的相关函数。关系式如式(1)~(5)所示。例如,当给定  $I_{av}=15\text{ A/dm}^2$ 、 $x=0.5$ 、 $\lambda=0.5$ 、 $f=10\text{ Hz}$  时,对应的 Fei 氏方波如图 1 所示。因此,本工作主要考察这 4 个独立变化的参数对电沉积 Ni-P 合金镀层组成与非晶化程度影响的规律。

$$T = \frac{1}{f} \tag{5}$$

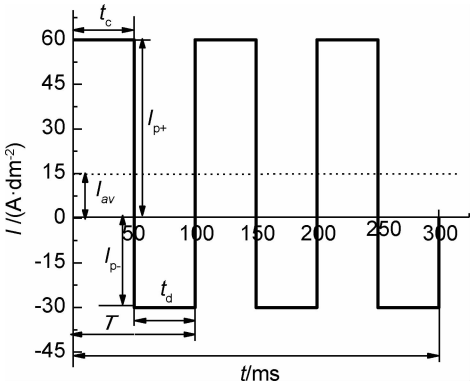


图 1 Fei 氏方波基本示意图  
Fig. 1 Basic diagram of Fei's square wave

1.4 实验表征

采用 JSM-6390A 型钨灯扫描电子显微镜(SEM)考察不同条件下试样的微观形貌;利用 JSM-6390A 型钨灯扫描电子显微镜随机附带的能谱仪(EDS)进行试样中 P 含量的分析。在镀层的不同区域多次取单个

$$I_{p+} = \frac{I_{av}}{x\lambda + \lambda - x} \tag{1}$$

$$I_{p-} = x \cdot I_{p+} \tag{2}$$

$$t_c = \frac{\lambda}{f} \tag{3}$$

$$t_d = \frac{1-\lambda}{f} \tag{4}$$

实验点,P 含量基本相同,即 P 含量分布均匀,镀层 P 含量的确定是在相同实验条件下各取 3 个实验点的均值;采用 DMAX2500/PC 型 2 $\theta$  型 X 射线衍射仪(XRD)表征试样的结构特性,X 射线源为 CuK $\alpha$ ,管电压和管电流分别为 36 kV 和 20 mA,扫描范围为 20°~90°,扫描速率为 5 (°)/min。

2 结果与讨论

2.1 直流电沉积条件下镀液组分优化

以快速镀 Ni-P 合金镀液为基础镀液,设计正交实验优化直流电沉积 Ni-P 合金镀层,分别考察 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>,

NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>,电流密度,温度对 Ni-P 合金镀层微观结构及 P 含量的影响规律。通过极差分析方法优化的结果:温度为 60 ℃,电流密度为 15 A/dm<sup>2</sup>,H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 为 40 g/L,NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 为 5 g/L,且各因素对 P 含量影响程度的排序为:温度>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>>NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>>电流密度。在优化出的综合性能良好的镀液组成基础上,保持其他成分不变,考察温度对 Ni-P 合金镀层微观结构及镀层中 P 含量的影响规律,如图 2,3 所示。由图 2 可知,当温度小于 60 ℃时(图 2(a)),镀层有明显凹坑,不平整;温度到达 60 ℃时(图 2(b)),镀层中凹坑消失,镀层平整度显著提高;继续升温到 70 ℃(图 2(c)),沉积速率过快,晶粒的生长速率也随之加快,内应力开始增

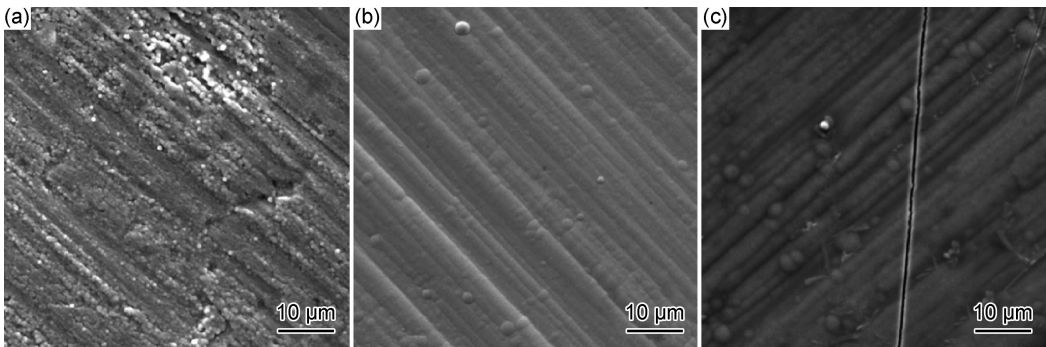


图 2 温度对 Ni-P 合金镀层形貌的影响  
(a)  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$   
Fig. 2 Effect of temperature on the morphologies of Ni-P alloy coatings  
(a)  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$

大,从而出现开裂现象。  
由图 3 可知,当温度小于 60 ℃时,离子的热运动较缓慢,容易造成浓差极化,单位时间向阴极表面迁移数量较少,即成核率低,P 含量较低;当温度升高时,离子的热运动加剧,扩散和迁移速率增大,成核率增加,晶粒细化,P 含量达到最大值;当温度大于 60 ℃时,根据非晶态 Ni-P 合金镀层的电沉积机理可知,温度过高致使电极表面张力降低,加速中间气态反应物 PH<sub>3</sub> 离开电极表面,成核率减少,从而降低了镀层的 P 含量。因此,最佳温度取 60 ℃。

2.2 Fei 氏方波电沉积条件下工艺参数优化

2.2.1 平均电流密度对镀层 P 含量的影响

当  $\lambda=0.6$ 、 $x=0.3$ 、 $f=1\text{ Hz}$  时,平均电流密度对 Ni-P 合金镀层微观形貌及组成的影响规律,如图 4,5 所示。由图 4 可知,不同的电流密度会导致镀层出现不同的微观形貌。当平均电流密度为 10 A/dm<sup>2</sup> 时(图 4(a)),镀层晶粒稀少,呈散点状;平均电流密度继续增加(图 4(b)),晶粒富集;当平均电流密度大于 15 A/dm<sup>2</sup> 时(图 4(c)),晶粒形貌与纯镍镀层的接近。

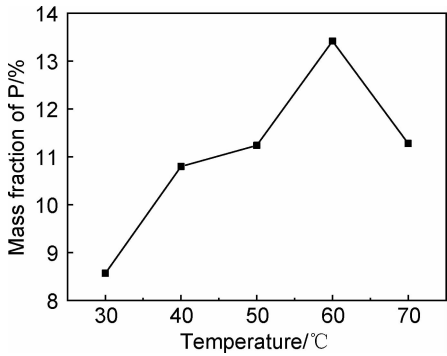


图 3 温度对镀层中 P 含量的影响  
Fig. 3 Effect of temperature on P content in coatings

推断原因:平均电流密度增大,沉积速率加快,P 含量增加,但 P 的相对共沉积量随之减少。图 5 为  $I_{av}$  对 Ni-P 合金镀层 P 含量的影响规律。可知,在平均电流密度为 15 A/dm<sup>2</sup> 时,镀层中 P 含量达到最大值,为 17.93%。分析表明,当  $I_{av}$  小于 15 A/dm<sup>2</sup> 时,沉积速率慢,成核率低,P 含量降低。当  $I_{av}$  为 15 A/dm<sup>2</sup> 时,金属沉积速率加快,由式(1),(2)可知,随着  $I_{av}$  增加, $I_{p+}$  和  $I_{p-}$  随之增大,由于  $I_{p-}$  可溶解较大晶粒,使晶粒

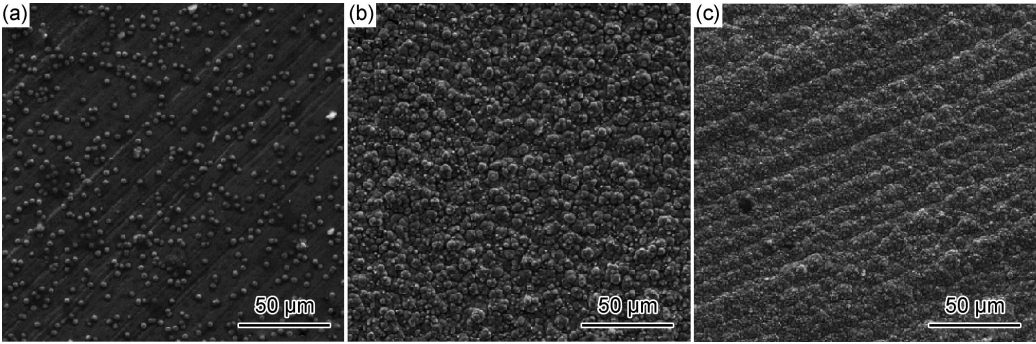


图 4 平均电流密度对镀层形貌的影响

(a)  $I_{av}=10\text{ A/dm}^2$ ; (b)  $I_{av}=15\text{ A/dm}^2$ ; (c)  $I_{av}=20\text{ A/dm}^2$

Fig. 4 Effect of average current density on the morphologies of the coatings

(a)  $I_{av}=10\text{ A/dm}^2$ ; (b)  $I_{av}=15\text{ A/dm}^2$ ; (c)  $I_{av}=20\text{ A/dm}^2$

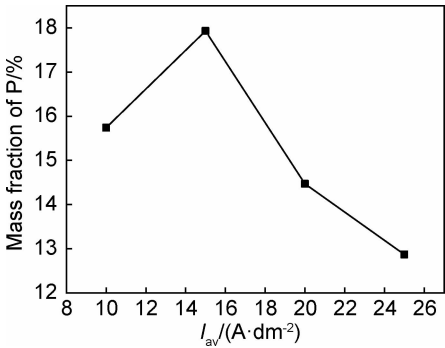


图 5 平均电流密度对镀层中 P 含量的影响

Fig. 5 Effect of average current density on P content in coatings

细化,成核率高,P 含量沉积达到最大值。当  $I_{av}$  大于  $15\text{ A/dm}^2$  时,基体金属沉积过快,妨碍 P 的共沉积,析氢加剧,致使镀层变差,P 沉积量减少。

2.2.2 逆向脉冲系数对 Ni-P 合金镀层的影响

当  $I_{av}=15\text{ A/dm}^2$ ,  $\lambda=0.6$ ,  $f=1\text{ Hz}$  时,逆向脉冲系数对 Ni-P 合金镀层微观形貌及组成的影响规律,如图 6,7 所示。由图 6 可知,当没有逆向脉冲系数时,镀层晶粒粗大,并且出现内应力裂纹;当  $x=0.3$  时,内应力裂纹消失,晶粒开始细化。由图 7 可知,镀层中 P 含量随  $x$  先增加后减少,当  $x=0.3$  时,P 含量达到  $15.65\%$ 。

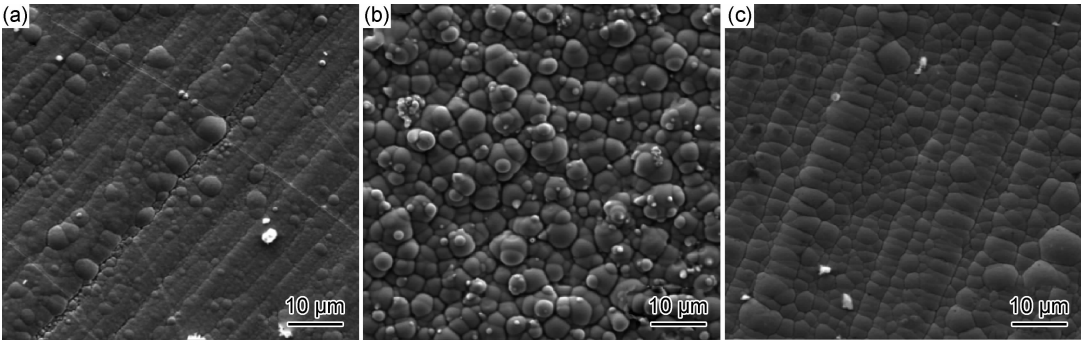


图 6 逆向脉冲系数对镀层形貌的影响 (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.3$ ; (c)  $x=0.6$

Fig. 6 Effect of reverse pulse coefficient on the morphologies of the coatings

(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.3$ ; (c)  $x=0.6$

结合式(2)可知,随着  $x$  的增加,  $I_{p-}$  随之增加,所以当  $x$  小于  $0.3$  时,成核率低,导致 P 沉积量较低,与直流电沉积相似;当  $x$  为  $0.3$  时,由于 Ni-P 为异常共沉积,Ni 较为活泼,优先溶解,从而导致 Ni 的降低和 P 的富集,即晶粒细密,P 沉积量增加;当  $x$  大于  $0.6$  时,P 随  $I_{p-}$  加剧开始溶解,且溶解速率加快,致使成核率降低,P 含量下降。

2.2.3 占空比对 Ni-P 合金镀层的影响

当  $I_{av}=15\text{ A/dm}^2$ ,  $x=0.3$ ,  $f=1\text{ Hz}$  时,占空比对 Ni-P 合金镀层微观形貌及组成的影响规律,如图 8,9 所示。由图 8 可知,占空比小于  $0.6$  时(图 8 (a)),镀层晶粒粗大;占空比为  $0.6$  时,镀层晶粒开始细化;随着占空比的继续增加,晶粒重新变粗大。图 9 为  $\lambda$  对 Ni-P 合金镀层 P 含量的影响规律。可知,

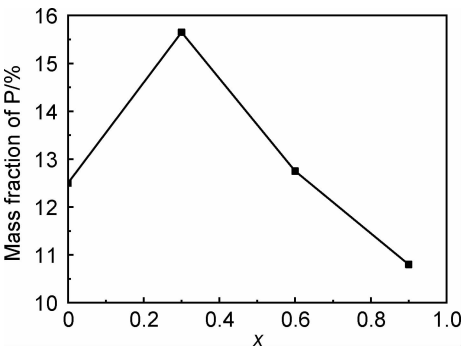


图 7 逆向脉冲系数对镀层中 P 含量的影响

Fig. 7 Effect of reverse pulse coefficient on P content in coatings

Ni-P 合金镀层中 P 含量在  $\lambda$  为 0.6 时达到最大值 17.46%。

结合式(3),(4)可知,当  $\lambda$  小于 0.6 时,正向电沉积时间短,反向消融作用过大,致使成核率降低,P 含量减少;当  $\lambda$  为 0.6 时,正向电沉积时间增大,相应的正向电沉积量增加,反向消融作用随电流密度及沉积时间的减小而削弱,致使镀层晶粒开始细化,晶粒致密,P 沉积量增加;当  $\lambda$  大于 0.6 时,反向脉冲时间过小,此时,与直流电沉积类似,几乎没有逆向电流,晶粒粗大,P 沉积量开始减少。

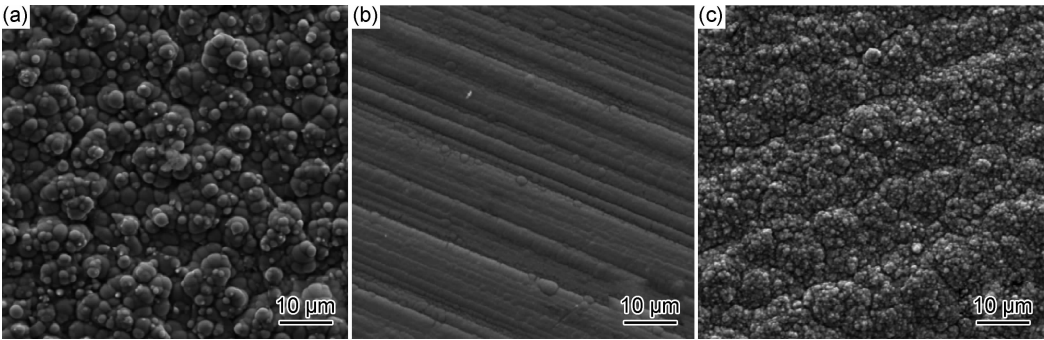


图 8 占空比对镀层形貌的影响 (a) $\lambda=0.4$ ;(b) $\lambda=0.6$ ;(c) $\lambda=0.8$

Fig. 8 Effect of duty cycle on the morphologies of the coatings (a) $\lambda=0.4$ ;(b) $\lambda=0.6$ ;(c) $\lambda=0.8$

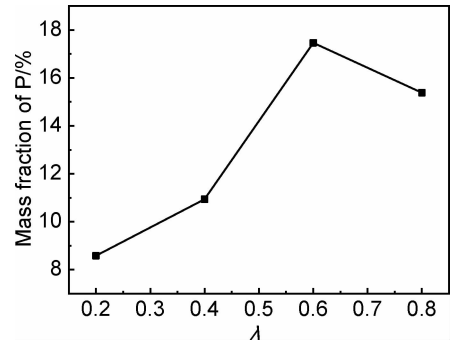


图 9 占空比对镀层中 P 含量的影响

Fig. 9 Effect of duty cycle on P content in coatings

2.2.4 频率对 Ni-P 合金镀层的影响

当  $I_{av}=15\text{ A/dm}^2$ ,  $x=0.3$ ,  $\lambda=0.6$  时,频率对 Ni-P 合金镀层微观形貌及组成的影响规律,如图 10,11 所示。由图 10 可知,当  $f$  为 1 Hz 时,晶粒开始细化,镀层致密;当  $f$  继续增大到 30 Hz 时,镀层表面出现明显缺陷。图 11 为  $f$  对 Ni-P 合金镀层中 P 含量的影响规律。随着  $f$  持续增加,Ni-P 合金镀层中 P 含量呈现持续下降的趋势。可以看出,频率为 1 Hz 时镀层中 P 含量可达到最大值 16.82%。

结合式(3),(4)可知,随着频率的增加,正、反向导通时间减小,使刚形成的晶核来不及继续生长又进入

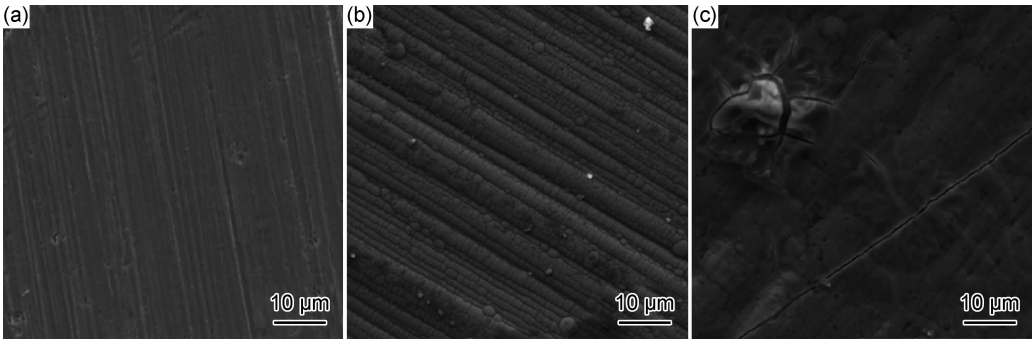


图 10 频率对镀层形貌的影响 (a) $f=0.1\text{ Hz}$ ;(b) $f=1\text{ Hz}$ ;(c) $f=30\text{ Hz}$

Fig. 10 Effect of frequency on the morphologies of the coatings (a) $f=0.1\text{ Hz}$ ;(b) $f=1\text{ Hz}$ ;(c) $f=30\text{ Hz}$

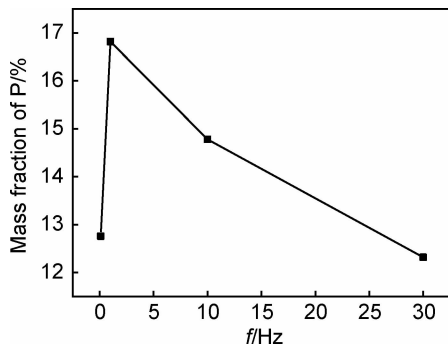


图 11 频率对镀层中 P 含量的影响

Fig. 11 Effect of frequency on P content in coatings

下一个形成周期,即晶核的形成速率远大于晶核的生长速率。所以当  $f$  小于 1 Hz 时,成核率低,晶粒细化,P 含量增加;当  $f$  为 1 Hz 时,溶质离子向电极表面扩散充分,浓差极化减小,成核率增加,镀层中 P 含量达到最大值;当  $f$  大于 1 Hz 时,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 含量也随之减少。

### 2.3 Ni-P 合金镀层结构分析

Bai 等<sup>[18]</sup>制备了不同 P 含量的 Ni-P 合金镀层,结果发现,P 含量越高,镀层的耐蚀性和硬度越高。原因是,P 含量的变化会使 Ni-P 合金镀层形成不同的微观结构。

图 12 为不同 P 含量的 Ni-P 合金镀层所对应的 XRD 图。由图 12 中 a 曲线可明显看到  $(111)_{\text{Ni}}$  的特征衍射峰( $2\theta=45^\circ$ 处),表明镍晶核有足够空间形成完整面心立方结构,既而形成长程有序晶体结构,镀层结构为晶态结构。其中, $(200)_{\text{Ni}}$ 和 $(220)_{\text{Ni}}$ 衍射峰随着 P 含量的增加而消失。图 12 中 b 曲线是直流电沉积制备的低 P( $w_{\text{P}}=5.12\%$ )镀层所对应的 XRD 图,谱图中镍特征峰的高度降低,宽度略有增大,说明 P 原子的存在,晶粒开始细化,但衍射峰仍尖锐,峰宽较窄,表明镀层的晶化程度较高,仍可形成晶态结构。c 曲线是 Fei 氏方波条件下制备的中 P( $w_{\text{P}}=9.97\%$ )Ni-P 合金镀层所对应的 XRD 图,其衍射峰与 b 曲线相比,镍特征峰的高度下降明显,峰宽增加更为显著,呈“馒头峰”,说明仅部分镍晶核维持完整面心立方结构,即微晶结构<sup>[19]</sup>。d 曲线是 Fei 氏方波条件下制备的高 P( $w_{\text{P}}=16.02\%$ )镀层的 XRD 图。衍射峰在 $2\theta=45^\circ$ 处宽化漫散明显,没有任何可检测的宽衍射峰对应的结晶相的峰,说明“馒头峰”完全消失,表明 P 原子完全破坏镍晶格,使得其晶核形成胞状体,Ni-P 合金镀层呈现完全无定型结构<sup>[20-21]</sup>。

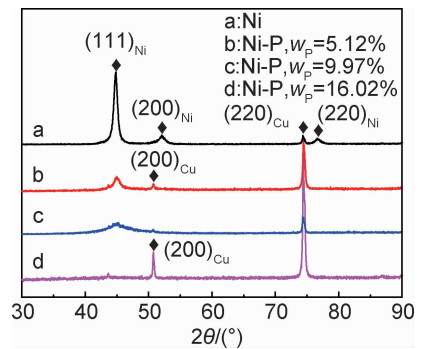


图 12 不同 P 含量镀层的 XRD 图

Fig. 12 XRD patterns of the coatings with different P contents

### 3 结论

(1)通过考察 Fei 氏方波参数对 Ni-P 合金镀层组成及非晶化过程影响的规律,探索 4 个独立变化的脉冲参数( $I_{\text{av}}$ ,  $\lambda$ ,  $x$ ,  $f$ )对镀层形貌及组成的影响,优化出的脉冲工艺参数为:平均电流密度 15 A/dm<sup>2</sup>,逆向脉冲系数 0.3,占空比 0.6,频率 1 Hz。

(2)采用 Fei 氏方波技术可显著提高 Ni-P 合金镀层中的 P 含量,最高可达 17.93%。

(3)随着 P 含量的提高,Ni-P 合金镀层的相结构由晶态过渡到微晶态,进而形成几乎没有金属晶体衍射峰的非晶态。

#### 参考文献

- [1] TALBOT D E J, TALBOT J D R. Corrosion science and technology[M]. Boca Raton: CPC Press, 2007: 13-17.
- [2] BYK T V, GAEVSKAYA T V, TSYBULSKAYA L S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(24): 5817-5823.
- [3] NARAYANAN T S N S, KRISHNAVENI K, SESHADRI S K. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance[J]. Materials Chemistry & Physics, 2003, 82(3): 771-779.
- [4] BERTERO E, HASEGAWA M, STAUBLI S, et al. Electrodeposition of amorphous Fe-Cr-Ni stainless steel alloy with high corrosion resistance, low cytotoxicity and soft magnetic properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 349: 745-751.
- [5] CHOU M C, GER M D, KE S T, et al. The Ni-P-SiC composite produced by electro-codeposition[J]. Material Chemical Physical, 2005, 92(1): 146-151.
- [6] BEKISH Y N, POZNYAK S K, TSYBULSKAYA L S, et al. Electrodeposited Ni-B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties[J]. Electrochimica Acta, 2009, 55(7): 2223-2231.
- [7] HUANG H C, CHUNG S T, PAN S J, et al. Microstructure evolution and hardening mechanisms of Ni-P electrodeposits[J]. Sur-

- face & Coatings Technology, 2010, 205(7): 2097-2103.
- [8] LIU Y, SUN H. Study on the technology of Ni-P electroless plating on the Mg alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(Suppl 1): 472-474.
- [9] KRISHNAN K H, JOHN S, SRINIVASAN K N, et al. An overall aspect of electroless Ni-P depositions—a review article[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2006, 37(6): 1917-1926.
- [10] BAHRAMIAN A, EYRAUD M, VACANDIO F, et al. Improving the corrosion properties of amorphous Ni-P thin films using different additives[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 345: 40-52.
- [11] GULLA M, SHIPLEY C R, MACKAY H A. Electroless nickel plating; US4152164[P]. 1979-05-01.
- [12] RABIZADEH T, ALLAHKARAM S R, ZAREBIDAKI A. An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings[J]. Materials & Design, 2010, 31(7): 3174-3179.
- [13] LIN N M, ZHOU P, ZOU J, et al. Wear and corrosion resistance of electroless plating Ni-P coating on P110 steel[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2015, 30(3): 622-625.
- [14] 陈叶, 费敬银, 王磊, 等. 脉冲电沉积法制备高 P 镍基合金镀层[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(6): 501-506.
- CHEN Y, FEI J Y, WANG L, et al. Preparation of high-P nickel-based alloy coatings by pulse electrodeposition[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(6): 501-506.
- [15] BRENNER A, COUCH D E, WILLIAMS E K. Electrodeposition of alloys of phosphorus with nickel or cobalt [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1950, 44(1): 109.
- [16] XUE Y J, LIU H B, LAN M M, et al. Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni-CeO<sub>2</sub>, nano-composite coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(21/22): 3539-3545.
- [17] FEI J Y, WILCOX G D. Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(13): 2693-2698.
- [18] BAI A, CHUANG P Y, HU C C. The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media[J]. Materials Chemistry & Physics, 2003, 82(1): 93-100.
- [19] 彭秋艳, 费敬银, 陈居田, 等. 双向脉冲快速电沉积非晶态 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层[J]. 材料工程, 2018, 46(3): 81-90.
- PENG Q Y, FEI J Y, CHEN J T, et al. Fast electrodeposition of amorphous Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings deposited by bi-directional pulse[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(3): 81-90.
- [20] XIA Z H, ZHANG M, ZHANG Y, et al. Effects of Ni-P amorphous films on mechanical and corrosion properties of Al<sub>0.3</sub> Co-CrFeNi high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2018, 94: 65-72.
- [21] REN L W, WANG Z, MENG M M, et al. Plasticity enhancement in bulk metallic glasses by electroless plating with Ni-P amorphous films[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 430: 115-119.

收稿日期: 2018-09-18; 修订日期: 2019-12-21

通讯作者: 费敬银(1962—), 男, 副教授, 博士, 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)