

## 镍磷化学镀层的耐蚀性及其与磷含量的关系\*

胡光辉 吴辉煌 杨防祖

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 用极化曲线法和交流阻抗法研究了磷含量为 16.2%至 23.4% (x) 的不同镍磷(Ni-P)化学镀层在 5%(w) NaCl 溶液中的耐蚀性, 发现磷含量为 21%~22% (x) 时镀层的极化阻抗( $R_p$ )出现极大值. 差示扫描量热测定也发现 Ni-P 合金的峰值晶化温度( $T_p$ )在此 P 含量范围内存在极大值. XRD 实验表明镀层呈非晶态结构. 利用描述非晶态的菱面体单元结构模型(RUSM)解释耐蚀性能和峰值晶化温度的极大值现象, 耐蚀性随 P 含量的变化与镀层中金属元素(Ni)和类金属元素(P)之间形成的键数有关. 通过比较镀层密度的测量值和基于 RUSM 的计算值, 证明了采用 RUSM 的合理性.

**关键词:** Ni-P 化学镀层, 耐蚀性, 非晶态结构, 沉积层组成, 菱面体单元结构模型

**中图分类号:** O646

化学镀镍磷合金作为一种耐蚀性镀层已获得广泛应用. 许多研究表明<sup>[1-6]</sup>, 磷含量对 Ni-P 化学镀层的阳极行为和腐蚀性能有明显影响. Lo 等人<sup>[1]</sup>发现, 在 3.5%(w)NaCl 溶液中, Ni-P 化学镀层的耐蚀性随着其磷含量从 4.8%(w)(相当于 8.4%(x))增大至 12.8%(w)(相当于 22.3%(x))而不断提升. Ni-P 化学镀层的腐蚀电位也与镀层中 P 含量有关<sup>[2]</sup>. 但是磷含量影响化学镀层耐蚀性的原因仍有待深入探讨, 本文拟从微观结构角度进行解释.

## 1 实验部分

### 1.1 Ni-P 化学镀层的制备和磷含量的分析

在不锈钢和低碳钢基体上进行化学镀, 采用浓盐酸活化法. 化学镀溶液组成为  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (柠檬酸钠),  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ ,  $10 \sim 44 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pH=4.8, 施镀温度  $80^\circ\text{C}$ , 通过控制镀液中  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  的含量可获得不同磷含量的高磷镀层.

不锈钢上的 Ni-P 镀层经剥离溶解后, 用容量分析法测量磷含量, 具体步骤参阅文献<sup>[2]</sup>. 镀层的密度用称重法测量, 用梅特勒公司生产的电子天平称重.

### 1.2 镀层耐蚀性的评价

镀层的耐蚀性根据阳极极化曲线测定和阻抗测量进行评价. 电化学实验用美国 CH Instrument 公司

生产的 CHI 660 电化学综合测试仪, 以沉积在不锈钢(1 cm × 1 cm)和低碳钢(直径为 0.8 cm)上的化学镀 Ni-P 镀层为工作电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 大面积铂片为辅助电极, 溶液介质为 5%(w)NaCl 溶液. 阻抗测量的电位控制在开路电位附近.

### 1.3 Ni-P 合金晶化过程的热分析

测试仪器为美国 TA 公司生产的 SDT-2960 差热-热重分析仪, 样品质量约为 10 mg, 扫描速率  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度 200~600  $^\circ\text{C}$ , Ar 气保护.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni-P 镀层耐蚀性与 P 含量的关系

图 1(a)表示低碳钢上 Ni-P 化学镀层的阳极极化曲线, 这些曲线的总体走势与文献<sup>[3-4]</sup>中的相似. Zeller<sup>[3]</sup>和 Lu<sup>[4]</sup>等人研究了 NaCl 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中化学镀镍层的阳极行为, 认为 0.5 V 之前的电流平台源于钝化膜的生成, 随后阳极电流的快速上升是由钝化膜溶解引起的, 而 1.0 V 附近极限电流的出现与表面发生 P 的氧化有关, 随电位的正移, P 可能氧化成  $\text{H}_3\text{PO}_3$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  等<sup>[4]</sup>. 生成的磷化合物吸附在表面上, 起着保护基体金属的作用. 然而由图 1(a)可看出: P 含量对镀层阳极电流有明显影响, 当 P 含量为 18.7%(x)和 19.8%(x)时(曲线 1 和 2), 阳极电流随电位的正移迅速上升, 分别于 0.11 V 和 0.53 V 达到极

2005-04-05 收到初稿, 2005-05-15 收到修改稿. 联系人: 吴辉煌 (E-mail: hhwu@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2183196). \* 国家自然科学基金 (20073035)资助项目

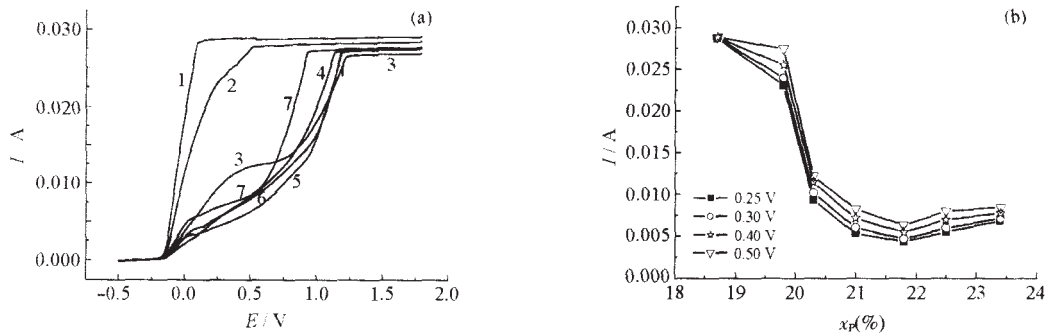


图 1 (a)Ni-P 化学镀层在 5% (w) NaCl 溶液中的伏安曲线, (b)不同电位下的腐蚀电流和 P 含量的关系

Fig.1 (a)Voltammetric curves of electroless Ni-P deposits in 5% (w) NaCl solution, (b) relation of corrosion currents to P contents at different potentials

The P contents in the deposits of curves 1 to 7 in Fig.1(a) are 18.7%, 19.8%, 20.3%, 21.0%, 21.8%, 22.5% and 23.4% (x), respectively.

限电流. 当镀层的 P 含量大于 20.3%(x)时(曲线 3~7), 在 0.0~0.5 V 之间存在阳极电流平台, 随着 P 含量的增大, 平台电流值先逐渐减小(曲线 3~5), 而后又增大(曲线 6、7), 在 1.0 V 附近的极限电流区也呈类似的变化. 为了便于比较, 图 1(b)示出在 0.25、0.30、0.40 和 0.50 V 等不同电位下的阳极电流与 Ni-P 镀层 P 含量的关系, 可以看出: P 含量小于 21.8%(x)时, 阳极电流随 P 含量的增大而减小; P 含量大于 21.8%(x)时, 阳极电流随 P 含量的增大略有增大.

图 2(a)是 P 含量不同的 Ni-P 化学镀层在 5% (w) NaCl 溶液中的交流阻抗谱. Lo 等<sup>[1]</sup>曾对 NaCl 溶液中 Ni-P 化学镀层的等效电路进行分析, 根据他们给出的等效电路图进行拟合, 可求得镀层的极化阻抗值  $R_p$ ,  $R_p=R_f+R_{ct}$ ,  $R_{ct}$  和  $R_f$  分别为电荷传递电阻和膜电阻, 拟合得到的极化阻抗  $R_p$  与镀层 P 含量的关系见图 2(b). 由于  $R_p$  与腐蚀电流成反比,  $R_p$  越大表示镀层耐蚀性越好. 图 2(b)表明, 化学镀层的极化阻抗在 P 含量为 21%~22%(x)时达到极大值, 结论和图 1

基本一致.

## 2.2 镀态 Ni-P 合金的结构及晶化温度

一般认为, P 含量在 9%(w)(相当于 15.7%(x))以上的 Ni-P 化学镀层为高磷镀层. 曾经发现, 高磷镀层可能是非晶态的<sup>[6,7]</sup>, 或者是非晶态和微晶镍的混合物<sup>[6,8]</sup>. 本实验所用镀层的 P 含量都在 9.3%(w)(即 16.2%(x))以上, 均属高磷镀层. 我们对 P 含量分别为 16.2%、17.2%和 18.7%(x)的 Ni-P 化学镀层进行 XRD 实验, 均观察到衍射图上只出现 45 附近的漫散射峰包, 证实镀层呈非晶态结构.

图 3 是不同 P 含量的 Ni-P 化学镀层的 DSC 曲线, 只在 300~400 之间出现一个放热峰, 但峰值晶化温度随 P 含量而改变, 以 P 含量为 21.8%(x)时为最高(曲线 4). Keong 等<sup>[5]</sup>曾指出峰值晶化温度随 P 含量的降低而升高, 然而他们只对 P 含量约为 16%和 14%(w)的两个镀层进行测定, 其结果与本文图 3 曲线 4 和 5 的变化相符, 但未提供 P 含量较低时峰值晶化温度的变化规律.

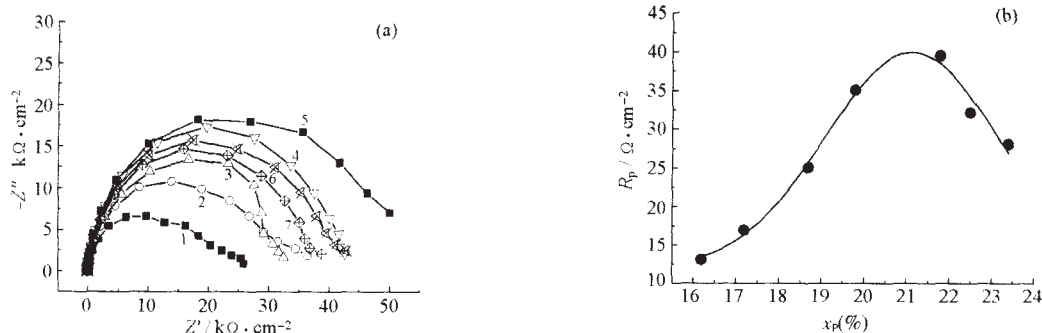


图 2 (a)Ni-P 镀层在 5% NaCl 中的交流阻抗 Nyquist 图, (b)极化电阻  $R_p$  与 P 含量的关系

Fig.2 (a) Nyquist plots of AC impedances for electroless Ni-P deposits in 5% (w) NaCl solution, (b) relation of the polarization resistance  $R_p$  to the P content

The  $R_p$  values were obtained from the curve fitting based on the equivalent circuit given in the literature<sup>[1]</sup>.

The P contents of 1 to 7 are the same as Fig.1.

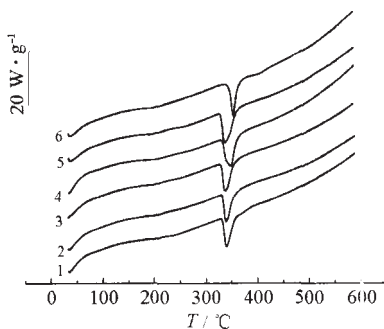


图3 不同P含量镀层的DSC曲线

Fig.3 DSC curves for electroless Ni-P deposits with different P contents

The P contents in curves 1 to 6 are 18.7%, 19.8%, 21.0%, 21.8%, 22.5% and 23.4%(x), respectively.

### 2.3 耐蚀性与晶化温度随P含量变化的初步解释

目前普遍认为, Ni-P化学镀层的优良耐蚀性能起因于它的非晶态结构和表面钝化膜<sup>[9]</sup>. 在非晶态结构中不存在晶界、位错、孪晶或其他缺陷, 耐蚀性能相对较好; 此外, Ni-P合金镀层一旦发生腐蚀, P原子会在表面富集, 并形成保护能力更强的磷化合物膜. 因此, 图1和图2所示的Ni-P化学镀层的耐蚀性能随P含量的变化应由上述2种因素共同决定. 但是, 耐蚀性的极大值现象必须由非晶态结构加以解释, 因为倘若单纯考虑钝化膜的因素, 耐蚀性应随P含量的增大而单调地增强, 显然这与事实不符.

目前, 非晶态合金主要有三种结构模型<sup>[9-13]</sup>: 微晶模型、无规则堆积硬球模型和多面体模型, 其中菱面体单元结构模型(RUSM)<sup>[11-13]</sup>被较好地用以解释非晶态合金的某些性能, 如Fe-Si-B非晶态合金的初始晶化温度以及弹性模量和电阻率随Si和B总含量的变化规律等. 为此, 我们拟用RUSM关联耐蚀性与P含量的关系. 为了检验采用RUSM的合理性, 图4示出不同P含量的Ni-P镀层密度测量值与基于RUSM的密度计算值的比较. 根据RUSM, 镍基非晶态合金的密度( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )可表示为<sup>[13]</sup>

$$\begin{aligned} &= n_i M_i / 53.9 \\ n_i &= 8x_i / 100 \end{aligned}$$

上式中 $n_i$ 为一个RUSM结构单元中第*i*种元素的原子数目,  $x_i$ 为合金中元素*i*的原子百分含量,  $M_i$ 为元素*i*的原子量. 由图4可知, 密度计算值和实测值虽有偏差, 但变化规律基本相符, 产生偏差的原因可能与非晶态合金的制备方法有关.

根据RUSM, 非晶态结构是通过材料内部的金属元素(Ni)与类金属元素(P)之间的键而形成的. 在

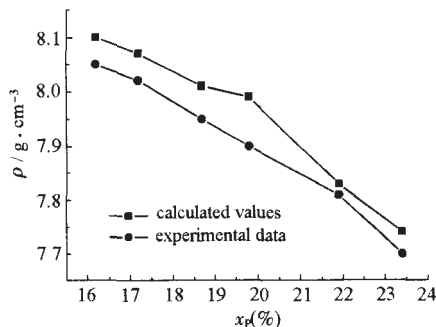


图4 Ni-P化学镀层的密度测量值与基于RUSM的密度计算值的比较

Fig.4 Comparison between the measured density values of electroless Ni-P deposits with that calculated from the RUSM for amorphous alloys

通常情况下, 同种金属原子间的键强度比金属-类金属原子间的键强度小, 如Fe-Fe键的强度为 $(100 \pm 2) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而Fe-Si键的强度为 $(297 \pm 25) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 因此, 金属-类金属原子间形成的键数将对非晶态合金的性能产生重要影响. 在本工作中, Ni-P化学镀层的耐蚀性和峰值晶化温度随P含量的变化存在极大值, 也可能与金属-类金属间形成的键数( $n_B$ )相关. 随着P含量由16.2%提高至21.8%(x), 镀层中P-Ni原子间形成的键数 $n_B$ 增加, 因此镀层的破坏或者晶态的转变趋于困难, 即表现为镀层耐蚀性随P含量的增大而增强, 或晶化温度随P含量的增大而提高. 当金属-类金属间形成的键数达到最大值 $n_{B,\text{max}}$ 时, 镀层耐蚀性能和晶化温度都达到极大值. 一旦P含量进一步增大,  $n_B$ 不但无法继续增大, 甚至反而开始减小, 因为P含量太大会造成类金属-类金属原子间(即P与P之间)成键数目的增多, 从而实际上导致金属-类金属间形成的键数 $n_B$ 减小, 于是镀层耐蚀性和晶化温度又从极大值开始下降. 以上解释只是定性的, 为了进行定量的解释, 需要继续研究化学沉积形成的非晶态结构模型.

### References

- Lo, P. H.; Tsai, W. T.; Lee, J. T.; Hung, M. P. Surface and Coating Technology, 1994, 67: 27
- Jiang, X. X.; Shen, W. Theories and practices of electroless plating. Beijing: Defence Industry Press, 2000: 125 [姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论与实践. 北京: 国防工业出版社, 2000: 125]
- Zeller III, R. L. Corrosion, 1991, 47(9): 692
- Lu, G. J.; Zangari, G. Electrochimica Acta, 2002, 47: 2969
- Keong, K. G.; Sha, W.; Malinov, S. Journal of Alloys and

- Compounds, 2002, 334: 192
- 6 Martyak, N. M. Chem. Mater., 1994, 6: 1667
- 7 Ma, E. M.; Luo, S. F.; Li, P. X. Thin Solid Films, 1988, 166: 273
- 8 Kumar, P. S.; Nair, P. K. J. Mater. Proc. Tech., 1996, 56: 511
- 9 Chen, Y. R.; Wang, J. Basic materials and new materials. Tianjin: Tianjin University Press, 1994: 161 [陈贻瑞, 王建. 基础材料与新材料. 天津: 天津大学出版社, 1994: 161]
- 10 Finney, J.; Wallace, J. J. Non-Cryst. Solids, 1981, 43: 165
- 11 Wang, H.; Zhang, S. Materials Science and Engineering, 1988, 97: 395
- 12 Zhang, S.; Qian, C.; Geng, Y. Materials Science and Engineering, 1994, A 181/A 182: 966
- 13 Zhang, S.; Yu, Y. Materials Science and Engineering, 1991, A 134: 1008

## Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Deposits and Its Relation to P Contents\*

HU, Guang-Hui    WU, Hui-Huang    YANG, Fang-Zu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** By measuring polarization curves and alternating-current impedances, the corrosion resistance of electroless Ni-P deposits with P contents from 16.2% to 23.4%(x) was investigated in 5% (w) NaCl solution. It was found that there was a maximum of polarization resistance ( $R_p$ ) when the P content was at 21% ~22%(x) and the peak temperature of crystallization( $T_p$ ) of electroless Ni-P alloys, determined by differential scanning calorimetry (DSC), also showed a maximum at such a P content. X-ray diffraction (XRD) experiments indicated that the electroless Ni-P deposits were amorphous. The maxima for both polarization resistance ( $R_p$ ) and the peak temperature of crystallization( $T_p$ ) were explained in terms of the rhomb unit structure model (RUSM) for amorphous structures. The corrosion resistance of electroless Ni-P deposits was related to the changes of the bond numbers formed between metal (Ni) and metalloid element (P) with the P contents. The rationalization to adopt RUSM was also discussed by comparing the measured and theoretically calculated densities for electroless Ni-P deposits with various P contents.

**Keywords:** Electroless Ni-P deposits, Corrosion resistance, Amorphous structure, Deposits composition, The rhomb unit structure model

Received: April 5, 2005; Revised: May 15, 2005. Correspondent: WU, Hui-Huang (E-mail: hhwu@xmu.edu.cn, Tel: 0592-2183196).

\* The Project Supported by NSFC (20073035)