

镍磷非晶纳米晶复合镀层的制备及其耐蚀性

王 玉¹, 郭金彪¹, 俞宏英^{1,2}, 李辉勤¹, 孙冬柏^{1,2}

(1. 北京科技大学 腐蚀防护中心, 北京 100083;

2. 北京表面纳米技术工程研究中心, 北京 100083)

摘 要: 对电沉积 12.3%P(质量分数)镍磷合金进行热处理, 部分晶化获得非晶纳米晶复合镀层。利用 X 射线衍射仪、透射电镜和高分辨透射电镜分析镀层的结构。结果表明, 镀态时镀层呈典型的非晶态结构, 控制热处理工艺可得到非晶纳米晶的复合镀层。通过动电位极化曲线(3.5%NaCl 溶液)测定, 得知部分晶化的镀层耐蚀性得到改善。由于具有少量纳米晶相镶嵌于连续非晶相上, 非晶纳米晶复合结构的镍磷合金镀层耐蚀性优于非晶态镍磷合金镀层。

关键词: 非晶纳米晶; 复合镀层; 电沉积; 耐蚀性

中图分类号: TQ 153.2

文献标识码: A

Preparation and corrosion resistance of Ni-P amorphous-nanocrystalline composite coatings

WANG Yu¹, GUO Jin-biao¹, YU Hong-ying^{1,2}, LI Hui-qin¹, SUN Dong-bai^{1,2}

(1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Engineering-Research Center for Surface Nano-Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Amorphous-nanocrystalline composite coatings were prepared by annealing electrodeposited Ni-P alloy with 12.3%P (mass fraction). The structure of coatings is studied using X-ray diffractometry, transmitted electron microscope and high resolution transmission electron microscope. The results show that the as-plated coating exhibits a rounded-mound topography and has an amorphous structure. Through the potentiodynamic polarization curves, the corrosion data of the coatings are obtained. The corrosion resistance of the partially crystallized coatings is improved. The corrosion resistance of partially crystallized coatings is better than that of Ni-P amorphous alloy, due to a small quantity of nanoscale crystals embedded in amorphous matrix.

Key words: amorphous-nanocrystalline; composite coating; electrodeposition; corrosion resistance

纳米材料由于晶粒细小, 具有许多独特的性能, 是目前研究的热点之一。纳米晶与非晶有机结合组成的非晶纳米晶复合材料, 更是进一步改善了材料的性能^[1-2]。Inoue 等^[3]的研究发现, 纳米级的 fcc-Al 晶体弥散分布在 Al 基非晶基体上, 这种块体材料的抗拉强度可以达到 1 560 MPa, 比相同成分的传统 Al 基非晶材料得到很大提高。对非晶 Fe-M-B 样品磁性能进行的研究表明, 热处理部分晶化后软磁性能得到改善, 随着材料中纳米晶体积分数的增加, 弛豫频率和矫顽

力降低^[4-5]。目前制备非晶纳米晶复合材料主要是通过熔体激冷法^[6]和对快凝固非晶材料进行热处理^[7-8], 通过控制非晶样品的热处理工艺在非晶相中引入适当比例的纳米晶相, 得到不同纳米晶比例的非晶纳米晶复合材料。

本文作者对电沉积 Ni-P 非晶合金热处理晶化制备非晶纳米晶复合镀层进行了研究。通过极化曲线测定结果, 揭示了 Ni-P 非晶合金镀层和 Ni-P 非晶纳米晶复合镀层的电化学性能。

1 实验

1.1 镀液组成

在铜基体上电沉积制备镍磷合金镀层。用硫酸调节镀液的 pH 值, 具体的工艺参数列于表 1。镀前试样经除油、酸洗活化, 去离子水冲洗。

热处理在 260~420 °C 之间进行, 恒温时间为 10 min, 为防止试样在高温时氧化, 通入氮气保护。

表 1 电沉积镍磷镀液的组成和操作条件

Table 1 Composition and conditions for electrodeposition of Ni-P

Composition/(g·L ⁻¹)		Operating condition	
NiSO ₄ ·7H ₂ O	240	Temperature/°C	60±1
NiCl ₂ ·6H ₂ O	28	pH	5
H ₃ BO ₃	30	<i>J</i> /(A·dm ⁻²)	2
H ₃ PO ₃	20	Deposition time/min	120
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	40		

1.2 实验方法

镀层组织和结构由 JEM-100CXII 型透射电镜、JEM-2010 高分辨透射电镜(HRTEM)和 D/max-RB X 射线衍射仪 (XRD, Cu K_α)分析。镀层磷含量用 SAE X 射线能谱仪(EDS)分析。

差示扫描曲线(DSC)实验在德国 NETZSCH 公司生产的 DSC204 型差示扫描量热仪上进行, 测试在高纯氮气保护气氛下进行, 升温速率为 10 °C/min。

采用动电位扫描技术, 在 EG & GPAR 型 273 计算机控制恒电位仪上进行, 试样面积为 1 cm×1 cm, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极作辅助电极, 电解质为 3.5%NaCl 溶液。

2 结果和讨论

2.1 镀层的结构

电沉积 Ni-P 合金镀层的磷含量为 12.3%。图 1 所示为镍磷合金镀层的 TEM 明场像和电子衍射像。由图可见, 镍磷镀层样品在 TEM 明场像中呈均匀透明状。电子衍射谱是由弥散的晕环组成, 为典型的非晶衍射花样, 表明在实验条件下制得的镍磷合金镀层为非晶态。

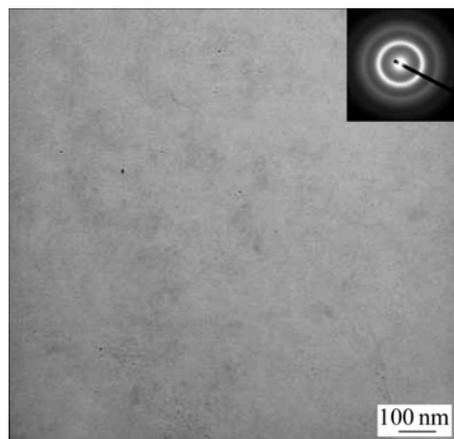


图 1 镍磷合金镀层 TEM 像和电子衍射花样

Fig.1 Bright field image and diffraction pattern of Ni-P alloy coatings

图 2 所示为电沉积非晶态镍磷合金镀层(12.3%)的 DSC 曲线。可以看出, 非晶态镍磷合金镀层的起始晶化温度为 293.9 °C, 其 DSC 曲线在 304.8、319.7、361.0 和 416.7 °C 处分别有 4 个放热峰。

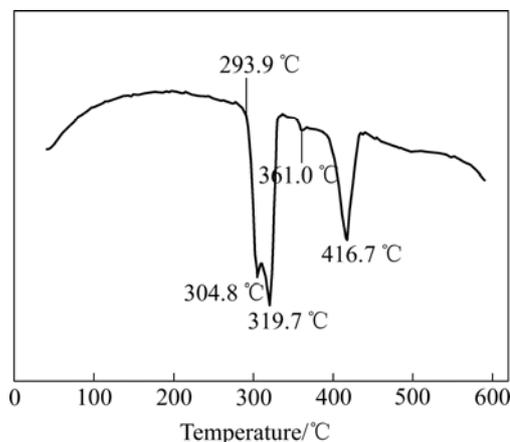


图 2 非晶态镍磷合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of amorphous Ni-P alloy coatings in nitrogen

图 3 所示为镍磷镀层在不同温度热处理 10 min 前后的 X 射线衍射谱。由图可见, 260 °C 下热处理 10 min, 得到的 X 射线衍射谱在 2θ 约 45° 处出现较宽的漫散峰, 表明此时镀层仍保持非晶态。270 °C 开始晶化, 亚稳相 Ni₁₂P₅ 和 Ni₅P₂ 析出, 此后随着热处理温度逐渐升高, 衍射峰增高, 但是没有新相生成。在晶化初期亚稳相的析出主要与 P 在合金中存在着成分起伏有关^[9], 容易形成 P/Ni 原子比较高的亚稳相 Ni₁₂P₅ 和 Ni₅P₂。亚稳相的析出使残余非晶相基体的成分变

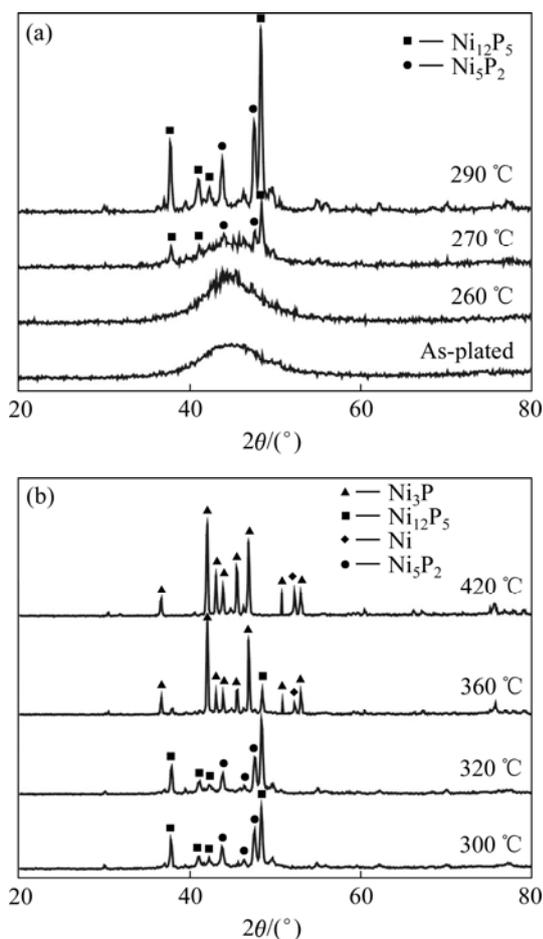


图 3 热处理 10 min 前后镍磷镀层的 X 射线衍射谱
Fig.3 XRD patterns of amorphous Ni-P alloy coatings at various temperatures for 10 min

化, 残余非晶相的 P 含量降低并逐渐接近共晶(共晶点 11.0%P)成分^[10]。升温到 360 °C 时非晶进一步晶化为共晶组织, 同时亚稳相 Ni₁₂P₅ 和 Ni₅P₂ 也向 Ni₃P 和 Ni 稳定相转变, 420 °C 时亚稳相完全消失。

图 4 所示为镀层在 270、300、320 和 360 °C 热处理 10 min 后的电子衍射花样。由图可见, 在 270 °C 热处理后, 其衍射花样上除了非晶漫散环外, 还有晶体衍射斑点。由 X 射线衍射分析得知, 为 Ni₁₂P₅ 和 Ni₅P₂ 晶体的衍射斑点。随着热处理温度升高, 晶体的衍射斑点增多, 非晶漫射环变弱, 表明析出的晶体的量增加, 而且热处理温度越高, 晶粒越粗大^[11]。由图 3 中 X 射线衍射谱可知, 360 °C 热处理主要衍射峰是 Ni₃P 和 Ni, 此时镀层是 Ni₃P、Ni 和少量 Ni₁₂P₅ 晶体与非晶共存。

图 5 所示为试样在 320 °C 热处理 10 min 后的高分辨透射电镜像。由图可见, 在某些区域中出现不规则的约 2~5 nm 的条纹花样, 该区域对应一个微小晶

粒; 其它的区域中观察到的仍然是迷宫状的花样, 这些区域对应着非晶相, 并且在非晶相中分布着类似于中程有序的约 1 nm 的团簇状结构, 表明该样品处于结晶过程的形核成长过程。此时镀层的结构是以非晶相为主、Ni₁₂P₅ 和 Ni₅P₂ 纳米晶相镶嵌于残余连续非晶相上的非晶纳米晶复合结构。

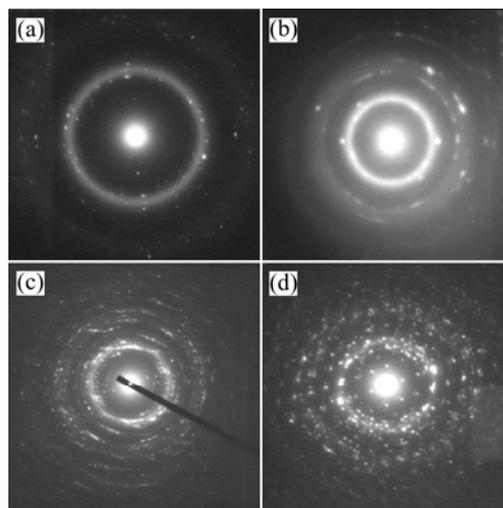


图 4 热处理镍磷镀层的 TEM 衍射花样
Fig.4 TEM diffraction patterns for samples annealed at various annealing temperatures: (a) 270 °C; (b) 300 °C; (c) 320 °C; (d) 360 °C

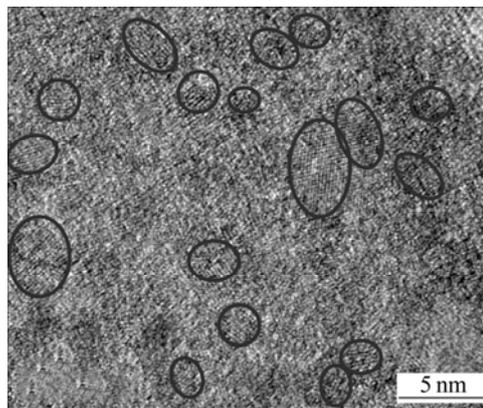


图 5 Ni-P 镀层 320 °C 热处理 10 min 后的 HRTEM 像
Fig.5 HRTEM micrograph of Ni-P coatings by annealing at 320 °C for 10 min

2.2 耐蚀性

将热处理前后的镀层置于 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线见图 6。表 2 列出了由极化曲线得到的镀层的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})。

热处理后镀层的腐蚀电位较镀态镀层腐蚀电位值更正, 二者相差 100~150 mV。在 270、300 °C 热处理

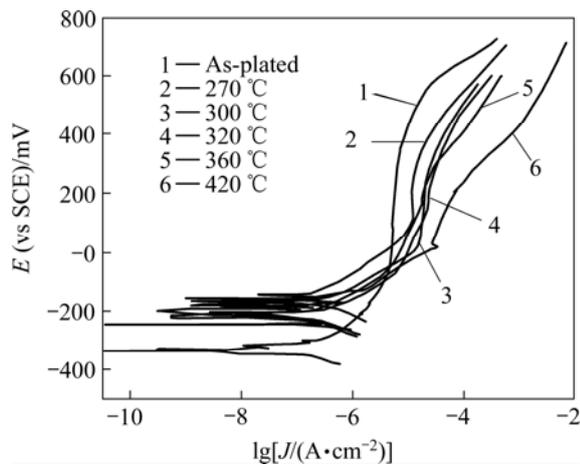


图6 镍磷合金镀层的动电位扫描极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of coatings in 3.5% NaCl solution

表2 镀层的极化曲线测试结果

Table 2 Corrosion parameters of coatings

Type of coating	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
As-plated	-326.1	0.914
Annealing at 270 °C	-174.6	0.494
Annealing at 300 °C	-167.6	0.625
Annealing at 320 °C	-196.9	0.823
Annealing at 360 °C	-213.7	1.005
Annealing at 420 °C	-212.0	1.242

10 min 后镀层的腐蚀电流密度远低于镀态镀层的腐蚀电流密度, 其它热处理温度下获得的镀层的腐蚀电流密度接近或略高于镀态镀层。具有镍磷非晶纳米晶复合结构的镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电流密度仅为 0.494 和 0.625 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 具有较好的耐蚀性。由于低热处理时有利于消除合金镀层中氢, 同时, 非晶晶化时析出了亚稳相的细小结晶, 引起残余非晶基体的 P 含量和结构变化, 使得非晶纳米晶复合镀层的表面具有较高的反应活性, 当镀层浸入 NaCl 溶液中后, 合金元素在介质中具有强烈的钝化倾向, 镀层表面的钝化膜能快速形成, 腐蚀电流小, 使得它的耐蚀性提高。但是, 非晶纳米晶复合镀层的钝化区较窄, 其维钝电流密度要高于镀态镀层的维钝电流密度, 表明所形成的钝化膜的致密性和稳定性较差, 在阳极极化时钝化膜容易溶解破坏。随着热处理温度的升高, 复合镀层在介质中所形成钝化膜的致密性和稳定性降低。

虽然机理目前还不清楚, 但通过控制热处理非晶晶化, 可以改善镀层耐蚀性的研究也有报道^[12-15]。有

研究者^[14]认为非晶和晶体间的界面可以促进合金中惰性元素的扩散, 快速形成惰性保护膜。Schenzel 等^[15]研究了化学镀非晶 Ni-P 镀层的微观结构和腐蚀行为, 结果发现在一定范围内非晶 Ni-P 镀层的抗局部腐蚀的能力是有限的, 当环境中含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子时, 点蚀会发生, 然而经适当的热处理, 可以减小或消除点蚀的灵敏性。如非晶转换为 Ni_3P , 可以完全抗点蚀。

3 结论

1) 电沉积制备磷含量 12.3%Ni-P 合金镀层具有非晶态结构。非晶态镍磷合金镀层经热处理后析出纳米晶相, 随着热处理温度升高, 析出的纳米晶量增加。

2) 对镍磷非晶纳米晶复合镀层的电化学测试表明, 具有少量纳米晶相镶嵌于非晶相的复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中具有较好的耐蚀性。

REFERENCES

- [1] Inoue A. Bulk amorphous and nano-crystalline alloys with high functional properties[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 304-306: 1-10.
- [2] Zhang S, Sun D, Fu Y, Du H. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: A review[J]. Surf Coat Technol, 2003, 167: 113-119.
- [3] Inoue A, Kimura H. Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum-based system[J]. Journal of Light Metals, 2001, 1(2): 31-33.
- [4] Skorvanek I, Kim C G, Kovac J, et al. Soft magnetic behaviour and permeability spectra in amorphous and nanocrystalline $\text{Fe}_{80.5}\text{Nb}_7\text{B}_{12.5}$ alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 215-216: 440-442.
- [5] Okumura H, Laughlin D E, Mchenry M E. Magnetic and structural properties and crystallization behavior of Si-rich FINEMET materials[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 267: 347-356.
- [6] 赵占奎, 李建忱, 蒋青. 激冷非晶/纳米晶 $\text{Al}_{65}\text{Si}_{35}$ 合金的显微组织[J]. 材料工程, 2002, 11: 32-34.
ZHAO Zhan-kui, LI Jian-chen, JIANG Qing. Microstructure of amorphous and nanocrystalline $\text{Al}_{65}\text{Si}_{35}$ alloy prepared by supercooling[J]. Journal of Materials Engineering, 2002, 11: 32-34.
- [7] 张宏闻, 王建强, 卢柯. 非晶态铝合金晶化过程的形核与长大行为研究[J]. 金属学报, 2002, 38(6): 609-612.
ZHANG Hong-wen, WANG Jian-qiang, LU Ke. Kinetics of

- crystallization nucleation and growth in Al-rich metallic glass[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(6): 609–612.
- [8] 邵元智, 蓝 图, 林光明. 稀土大块状非晶/纳米晶双相 NdFeAl 的制备与性能测量[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(3): 363–366.
- SHA Yuan-zhi, LAN Tu, LIN Guang-ming. Investigation on bulk rare-earth Nd-Fe-Al amorphous/nano-crystalline alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(3): 363–366.
- [9] Marshall G W, Lewis D B, Bodds B E. Electroless deposition of Ni-P alloys with and without the use of superimposed pulsed current[J]. *Surf Coat Technol*, 1992, 53: 223–230.
- [10] 吴玉程, 邓宗钢. 非晶态镍磷合金的组织结构与性能[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(3): 415–419.
- WU Yu-cheng, DENG Zong-gang. Microstructure and properties of amorphous Ni-P alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(3): 415–419.
- [11] 卢 柯. 非晶态合金向纳米晶体的相转变[J]. *金属学报*, 1994, 30(1): B1–21.
- LU Ke. Phase transformation from an amorphous alloy into nanocrystalline materials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1994, 30(1): B1–21.
- [12] Tam M K, Shek C H. Crystallization and corrosion resistance of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ bulk amorphous alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 100: 34–37.
- [13] Malfatti C F, Zoppas Ferreira J, Sontos C B, et al. Ni-P/SiC composite coatings: the effect of particles on the electrochemical behaviour[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47: 567–580.
- [14] Sousa C A C, Kiminami C S. Crystallization and corrosion resistance of amorphous FeCuNbSiB[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 219: 155–159.
- [15] Schenzel H G, Kreye H. Improved corrosion resistance of electroless Nickel-phosphorus coatings[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1990, 6: 50–54.

(编辑 陈爱华)