

化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的组织结构与防垢性能研究

雍帆¹, 付传起², 骆旭梁¹, 王宙¹, 姚井龙², 郑学仿³

(1. 大连大学 表面工程中心, 辽宁 大连 116622; 2. 大连大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116622;
3. 大连大学 环境化学与工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 目的 采用材料测试方法和防垢实验, 研究不同工艺条件下的化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的组织结构与防垢性能。方法 在化学镀 Ni-P 镀层基底上, 添加含有钼酸根离子杂多酸盐, 在不同工艺条件下化学沉积 Ni-Mo-P 合金镀层, 研究化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的表面形貌和组织结构, 分析镀液中硼酸含量和钼酸铵含量对镀层沉积速率的影响, 观测镀层在结垢实验后的表面形貌并分析结垢速率。通过 SEM, XRD 和 EDS 对化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的表面形貌和组织结构进行检测, 研究在酸性镀液中硼酸含量对化学镀 Ni-Mo-P 工艺条件的影响。采用防垢实验测试化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的防垢性能。结果 在化学镀 Ni-Mo-P 过程中, 钼酸根离子杂多酸盐具有稳定作用。化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的化学沉积镀液的最佳工艺条件为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 16.5 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L, 钼酸钠 0.5 ~ 0.8 g/L, 硼酸 2 g/L, 乙酸钠 7.5 g/L。化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的结垢速率明显低于化学镀 Ni-P 镀层, 具有良好的防垢能力, 形成了非晶态的镀层。结论 采用化学镀 Ni-P 镀层基底上沉积得到非晶态的 Ni-Mo-P 合金镀层, 硼酸具有调节镀液 pH 值和络合作用, 非晶态的 Ni-Mo-P 合金镀层平均结垢速率最小值为 0.58 $\mu\text{m}/\text{h}$, 具有良好的阻垢能力。

关键词: 化学镀 Ni-Mo-P; 组织结构; 非晶态; 防垢性能; 硼酸; 沉积速率

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)12-0098-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.016

Structure and Scaling Prevention Properties of Electroless Ni-Mo-P Alloy Coatings

YONG Fan¹, FU Chuan-qi², LUO Xu-liang¹, WANG Zhou¹, YAO Jing-long², ZHENG Xue-fang³

(1. Surface Engineering Centre, Dalian University, Dalian 116622, China;

2. Institute of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China;

3. College of Environment and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the structure and scaling prevention properties of electroless Ni-Mo-P alloy coatings pre-

收稿日期: 2015-09-17; 修订日期: 2015-10-18

Received: 2015-09-17; Revised: 2015-10-18

基金项目: 科技创新主体支持计划(KJCX-ZTPY-2014-0003)

Fund: Supported by the Main Program for Scientific and Technological Innovation (KJCX-ZTPY-2014-0003)

作者简介: 雍帆(1989—), 男, 陕西人, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面处理。

Biography: YONG Fan(1989—), Male, from Shaanxi, Master graduate student, Research focus: surface engineering of materials.

通讯作者: 付传起(1974—), 男, 吉林人, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性、材料功能涂层的制备、新型摩擦材料的制备及摩擦性能。

Corresponding author: FU Chuan-qi(1974—), Male, from Jilin, Ph. D., Professor, Research focus: surface modification, preparation of material functional coating, preparation and friction properties of new friction materials.

pared in different deposition process conditions using the materials testing and scale experiment. **Methods** Under different processing conditions, by adding the heteropolyacid salt containing molybdate ion, the Ni-Mo-P alloy coatings were prepared by chemical deposition on the substrate which was firstly chemically deposited with Ni-P coatings. The surface morphology and structure of the electroless Ni-Mo-P alloy coatings were studied, the effects of the molybdate content and the boric acid content in the plating bath on the coating deposition rate were analyzed, and the surface morphology of the coatings was observed and the scaling rate was analyzed. The surface morphology and structure of the coatings were determined by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD) and EDS, to study the effect of the content of boric acid in the plating bath on the Ni-Mo-P chemical deposition process conditions. The scale laboratory tests were used to measure the scaling performance of the Ni-Mo-P alloy coatings. **Results** The results indicated that the addition of the heteropolyacid salt containing molybdate ion had stabilizing effect on the Ni-Mo-P chemical deposition. Moreover, the optimal process conditions of Ni-Mo-P chemical deposition were 16.5 g/L of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g/L of $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.5 ~ 0.8 g/L of sodium molybdate, 2 g/L of boric acid, and 7.5 g/L of sodium acetate. The scaling rate of the electroless Ni-Mo-P alloy coating was obviously lower than that of the electroless Ni-P coating, showing good scaling protection properties, and amorphous coating was formed. **Conclusion** To obtained amorphous Ni-Mo-P alloy coating, by using the electroless plating deposition on the substrate Ni-P coating, boric acid have the capable of regulating pH and the complexing properties of the bath, amorphous Ni-Mo-P alloy coating minimum average rate of fouling is 0.58 $\mu\text{m}/\text{h}$, with the better scale capacity. **KEY WORDS:** electroless Ni-Mo-P; structure; amorphous; anti-scale properties; boric acid; deposition rates

化学镀 Ni-P 镀层基底上沉积非晶态的 Ni-Mo-P 合金镀层过程中,硼酸具有调节镀液的 pH 值和络合作用,非晶态的 Ni-Mo-P 合金镀层平均结垢速率最小值为 0.58 $\mu\text{m}/\text{h}$,具有良好的阻垢能力。

化学镀镍是一种应用广泛的镀镍方法,它是利用一种合适的还原剂,使溶液中的金属镍离子有选择地在经催化剂活化的基体表面上,还原沉积出金属镍表面镀层的一种化学处理方法^[1-3]。为进一步改善化学镀镍层的综合性能,克服 Ni-P 合金镀层热稳定性差、硬度较低等缺点,研究人员广泛开展了对化学镀镍多元化的研究,比如采用合金化的方法添加 W、Mo 等高熔点元素来改善合金的高温性能和硬度,获得极大重视^[4-7]。将 Mo、W 等高熔点金属元素与实现与 Ni-P 共沉积获得三元 Ni-Mo-P、Ni-W-P 合金镀层,是提高镀层防垢性能的有效方法^[8-12]。

本文主要在化学镀 Ni-P 镀层基底上,添加含有钼酸根离子杂多酸盐,利用不同工艺条件的化学沉积方法制备 Ni-Mo-P 合金镀层。探究添加不同含量的钼酸铵、硼酸和钼酸钠对化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层影响,检测镀层的表面形貌和组织结构,研究 Ni-Mo-P 镀层的防垢性能,选出最佳工艺,并对化学镀层的阻垢性能进行研究。

1 实验

试片规格为 35 mm×35 mm×2 mm,基体为 45 钢。试片依次用 240[#],400[#],600[#],800[#],1000[#]砂纸打磨后再进行抛光处理,用丙酮超声清洗 3 min,经过碱洗和

酸洗活化后放入镀液 A 进行施镀,镀覆时间 1 h。取出试片,迅速放入镀液 B 中化学沉积 1 ~ 2 h。取出试片,用热的去离子水清洗后烘干称量。化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层制备的镀液配方工艺中加入的钼酸钠是钼酸根离子杂多酸盐的一种,也可以加入钼酸铵、钼酸,作为相应的钼酸根离子参与到化学镀的过程中。施镀工艺见表 1。

表 1 化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层制备的镀液工艺
Tab. 1 The plating bath composition of eletroless Ni-Mo-P alloy coating

工艺参数	镀液 A	镀液 B
硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)/(g·L ⁻¹)	20 ~ 25	15 ~ 25
次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)/(g·L ⁻¹)	20 ~ 30	10 ~ 30
钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/(g·L ⁻¹)		0.1 ~ 3
硼酸 (H_3BO_3)/(g·L ⁻¹)	0.1 ~ 5	0.5 ~ 5
乙酸钠 (CH_3COOH)/(g·L ⁻¹)	6 ~ 10	6 ~ 10
施镀时间/h	1	1 ~ 2
pH	5.5 ~ 6.5	
温度/℃	75 ~ 85	

利用 SEM (SU8000 日立高新技术公司)、EDS (SU8000 日立高新技术公司)、XRD (DX2700 日本岛津公司)分析镀层的表面形貌和组织结构。

防垢实验溶液配方为: NaHCO_3 1748.8 mg/L, NaCl 2546.1 mg/L, CaCl_2 322.5 mg/L, MgCl_2 77.2 mg/L。在 60 ~ 100 ℃ 条件下腐蚀 24 h,测试镀层的防垢性能,镀层结垢速率的计算公式如下:

$$v = \frac{m_1 - m_0}{\rho A t} \times 10^4 \quad (1)$$

式中: v 为结垢速率, $\mu\text{m}/\text{h}$; m_0, m_1 分别为试样进行防垢实验前后的质量, g ; t 为防垢试验时间, h ; A 为试样表面积, cm^2 ; ρ 为化学镀镍层密度, $7.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

2 结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌分析

图1是相同工艺条件下,添加不同含量钼酸钠对

镀层表面形貌的影响。镀层的原始表面形貌 SEM 如图1a所示。化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的表面形貌为胞状结构,是在化学沉积过程中形成的表面组织结构。镀层的表面胞状体紧密排列,胞状结构均匀分布。和化学镀 Ni-P 镀层的表面形貌(图1b)对比,化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的表面形貌中的胞状体大小均称,说明原子态的钼的加入有利于镀层均匀沉积,能够细化合金组织,降低孔隙率,镀层出现了相比于 Ni-P 镀层较好的紧密型细胞体。这种组织结构有利于其相关的腐蚀结垢性能,在腐蚀结垢过程中,毛刺进入表面的能力下降,可以较好的保护镀层。

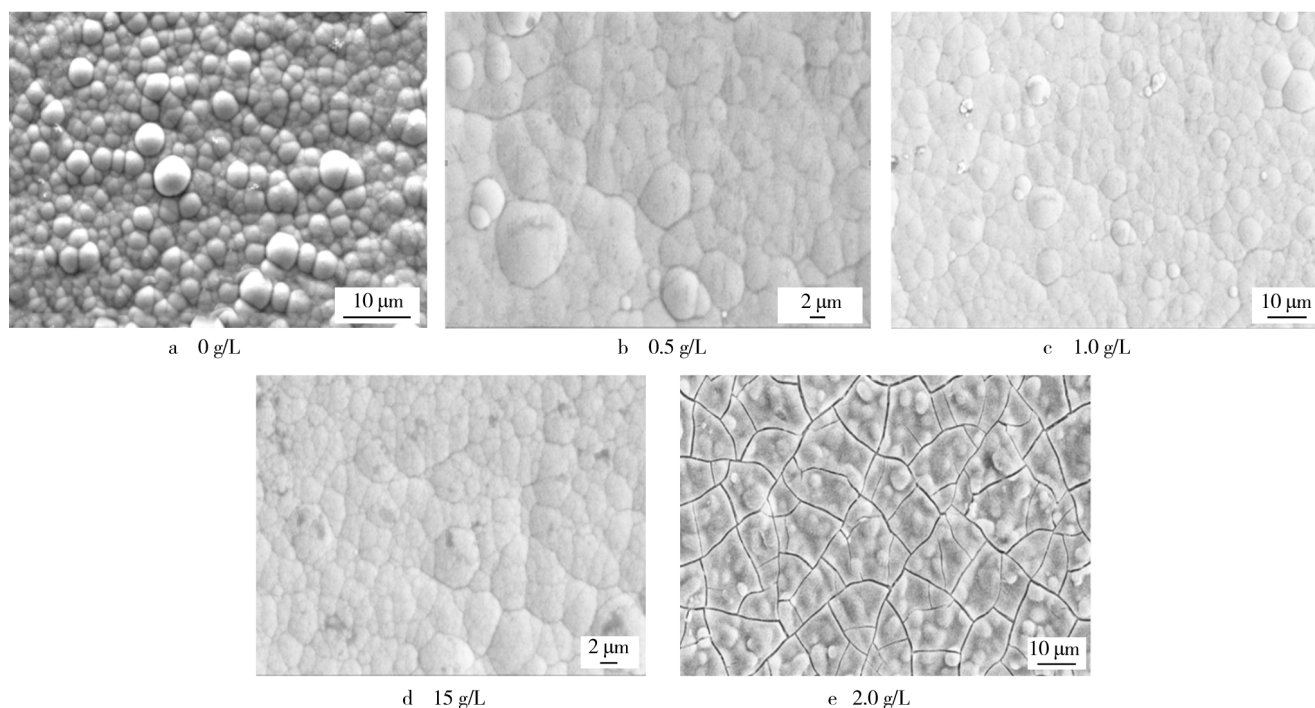


图1 添加不同含量的钼酸钠的 Ni-Mo-P 镀层表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of the electroless Ni-Mo-P alloy coatings with addition of various contents of sodium molybdate

如图2所示,在镀液B工艺条件下添加不同含量钼酸钠化学镀层的 XRD 谱图是单一的峰,为非晶态结构。添加不同含量钼酸钠的镀层的 XRD 峰均为 44.25° ,具有宽阔的馒头状衍射峰^[13-15]。镀层的衍射峰强度高,出现了尖锐的衍射峰。图3是添加质量浓度为 $1.0 \text{ g}/\text{L}$ 钼酸钠时镀层的能谱图。由图3可知,镀层中含有 Ni, Mo 和 P 元素,从图样中并未发现 B 元素所对应的峰,说明硼酸没有和 Ni, Mo 和 P 共同沉积,硼酸在化学沉积过程中起到促进剂和络合剂的作用。

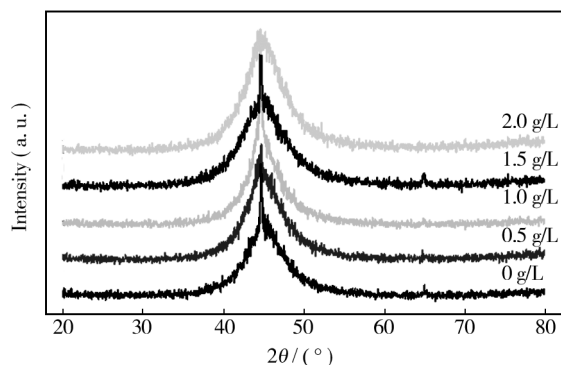


图2 镀层的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the Ni-Mo-P coatings with different sodium molybdate contents

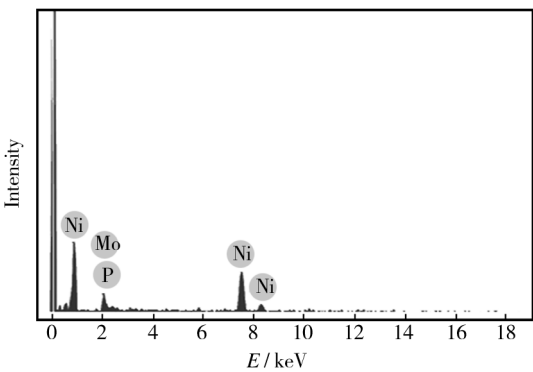


图 3 添加 1.0 g/L 钼酸钠的化学镀 Ni-Mo-P 镀层的能谱图
Fig. 3 EDS of the electroless Ni-Mo-P coating with addition of 1.0 g/L sodium molybdate

2.2 含有钼酸根离子的杂多酸盐对化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层沉积影响

含有钼酸根离子的杂多酸盐有钼酸铵、钼酸、钼酸钠,都可以作为相应的钼酸根离子参与到化学镀的过程中。图 4 为硼酸含量一定时以硫酸镍为主盐,添加不同含量的钼酸铵、钼酸钠作为钼盐对化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的沉积质量增加的影响曲线。在钼酸铵质量浓度为 2.0 ~ 2.5 g/L 时,镀层的沉积速率较大,沉积的镀层质量增加较多。对于钼酸钠作为钼盐的沉积反应,在钼酸钠质量浓度为 1.5 ~ 2.5 g/L 时,镀层沉积速率较高。从图中可知,加入钼酸铵的镀液在化学沉积过程中的沉积速率高于加入钼酸钠的镀液的沉积速率,钼酸铵具有高的稳定性。由于钼原子的电子排列体现了典型过渡元素的性质,次外层的 5 个 4d 轨道、最外层的 5s 轨道上电子均呈半充满状态,这决定了钼的化学性质比较稳定,形成正八面体配位结构。富电子的镍原子、磷原子和钼原子形成配

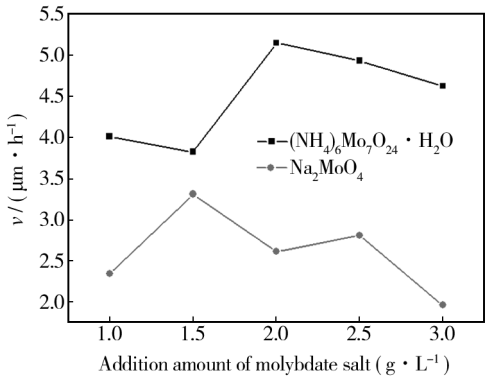


图 4 钼酸铵、钼酸钠含量对镀层沉积速率的影响曲线
Fig. 4 The influencing curves of molybdate salt contents on the deposition rate of the coating

位化合物。由于钼原子的稳定性,沉积的镀层中钼元素含量较低,钼在合金镀层中的质量分数为 3% ~ 5%。

2.3 硼酸对化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的影响

如图 5 所示,化学镀溶液中硼酸含量对化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的沉积质量增加的影响关系,总体呈现一个先上升再下降的趋势。在硼酸质量浓度为 3 ~ 4 g/L 时,镀层的质量增加速率较高。添加了硼酸的镀液的化学镀 Ni-Mo-P,增加的质量高于未添加硼酸的镀液。当硼酸质量浓度超过 5 g/L 时,镀液酸性变强,在 82 ~ 85 ℃ 时,发生自催化反应,未能沉积在基体材料表面,形成镀层。由于镀层中没有硼元素进入,硼酸在化学镀过程中应该是作为络合剂的作用,防止氢氧化镍沉淀生成,同时控制镀液中 Ni^{2+} 的有效浓度,对镀层的 Mo 含量也有影响,硼酸的含量在一定范围内沉积速度较快,镀液稳定性高。硼酸含量太高,镀液稳定性较高,使沉积速度很慢;含量太低时,镀液不稳定。硼酸同时也调节镀液的 pH,具有缓冲剂的作用。

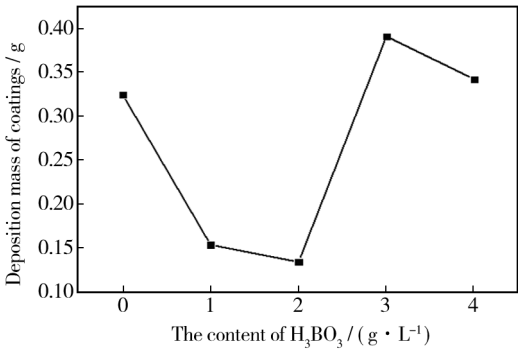


图 5 硼酸含量对化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的影响
Fig. 5 The effect of H_3BO_3 content on the electroless Ni-Mo-P coating

2.4 镀层的防垢性能

随着添加不同含量的钼酸铵,镀层的防垢性能逐渐降低,Ni-Mo-P 合金镀层的防垢能力明显强于 Ni-P 镀层的防垢能力,如图 6 所示,镀层的结垢表面形貌,随着镀液中添加的钼酸铵的浓度的增加,与添加 0 g/L 的钼酸铵的镀层结垢表面形貌对比,添加钼酸铵 Ni-Mo-P 合金镀层表面形貌结垢降低,其中添加钼酸铵 Ni-Mo-P 合金镀层表面形貌最少,阻垢能力较高。如图 7 所示,在钼酸铵浓度为 0.5 g/L 时,镀层的结垢速率最小为 0.58 $\mu\text{m}/\text{h}$;同时,在钼酸铵含量增加时,镀层的防垢速率相应的出现最大值,接着结垢

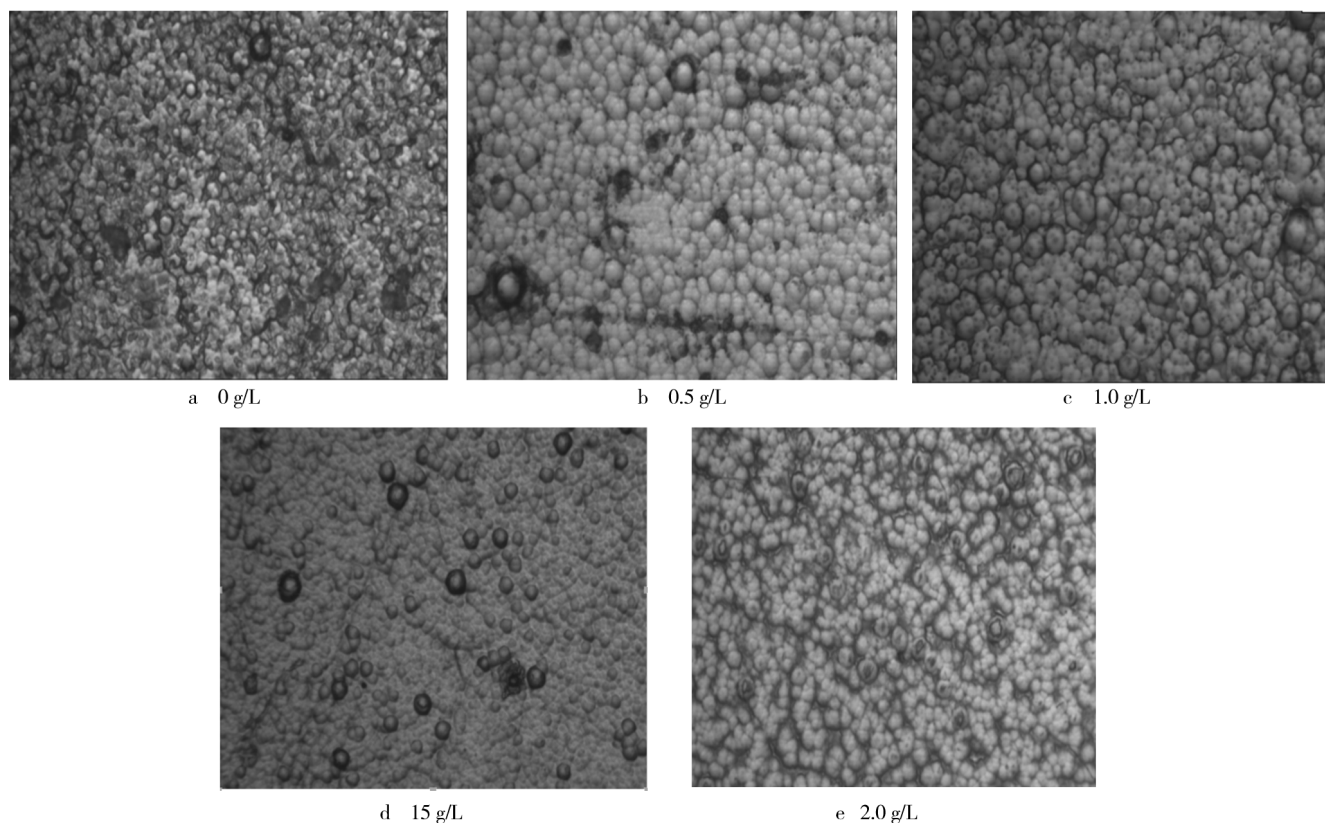


图6 添加不同含量钼酸铵的 Ni-Mo-P 镀层结垢实验后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of the Ni-Mo-P coatings with different sodium molybdate contents after the scaling test

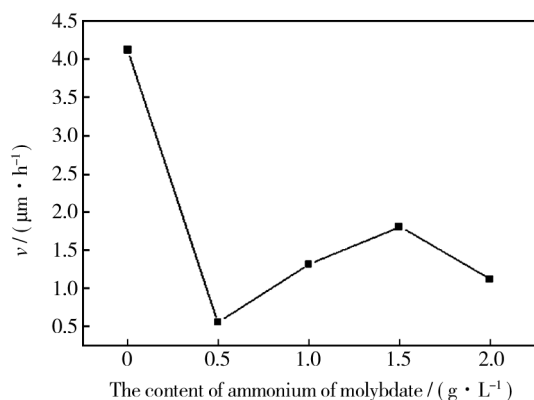


图7 钼酸铵质量浓度对镀层的防垢性能的影响

Fig. 7 The effect of the content of ammonium molybdate on the anti-scale properties of the coating

速率变小。但是, Ni-Mo-P 合金镀层的总体的结垢速率小于 Ni-P 镀层的结垢速率, 主要是由于金属元素 Mo 的加入, 高熔点金属钼的加入, 会使镀层中原子间结合力增强, 孔隙率降低, 致密度提高, 导致三元合金镀层中发生弥散强化, 钼原子进入 Ni-P 胞中形成非晶态镀层, 镀层在结垢实验中表现出了良好的防垢能力。

3 结论

1) 在化学镀 Ni-Mo-P 过程中, 钼酸根离子杂多酸盐具有稳定作用, 硼酸具有调节镀液的 pH 值和络合的作用。

2) 化学镀 Ni-Mo-P 镀层的镀液最佳工艺条件为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 16.5 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L, 钼酸钠 0.5 ~ 0.8 g/L, 硼酸 2 g/L, 乙酸钠 7.5 g/L, 温度 78 °C, pH=5.5。

3) 化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层具有非晶态的组织结构, 非晶态的 Ni-Mo-P 合金镀层平均结垢速率最小值为 0.58 μm/h, 化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层的结垢速率明显低于化学镀 Ni-P 镀层, 具有良好的防垢能力。

参考文献

- [1] 周婉秋, 郭鹤桐. Ni-W 非晶态合金电沉积方法及结构研究[J]. 表面技术, 1997, 26(3): 6—9.
ZHOU Wan-qiu, GUO He-tong. The Research on the Electro-deposition Method and Structure on Amorphous Ni-W

- Alloy[J]. Surface Technology, 1997, 26(3): 6—9.
- [2] LYU Xue-fei, LYU Ying. Corrosion-resistance of Electroplated Nicked Coating on Magnesium Alloy[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2013, (11): 38—40.
- [3] 郑志军, 卢忠铭, 高岩. 化学镀 Ni-Mo-P 纳米晶镀层腐蚀性能研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36(7): 87—91.
- ZHENG Zhi-jun, LU Zhong-ming, GAO Yan. The Study of Corrosion Properties on the Nanocrystalline Electroless Ni-Mo-P Coating[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 2008, 36(7): 87—91.
- [4] 陈晓明, 李光玉, 连建设. AZ91D 镁合金化学沉积 Ni-P/Ni-W-P 复合镀层[J]. 中国有色金属学会会刊, 2008, 18(Z1): 323—328.
- CHEN Xiao-ming, LI Guang-yu, LIAN Jian-she. Deposition of Electroless Ni-P/Ni-W-P Duplex Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(Z1): 323—328.
- [5] 陈焕铭, 王冬玲, 高亚红, 等. NdFeB 磁性材料化学镀非晶态 Ni-W-P 合金及其相转变行为[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2010, 31(1): 49—51.
- CHEN Huan-ming, WANG Dong-ling, GAO Ya-hong, et al. The Electroless Amorphous Ni-W-P Alloy on the Magnetic NdFeB Materials and Its Phase Transition Behavior[J]. Journal of Ningxia University(Natural Science Edition), 2010, 31(1): 49—51.
- [6] 梁波, 刘静, 卢冠宇. 酸性镀液铝合金表面沉积 Ni-Mo-P 三元合金非晶镀层[J]. 燕山大学学报, 2011, 35(6): 523—527.
- LIANG Bo, LIU Jing, LU Guan-yu. Electroless Deposition of Amorphous Ni-Mo-P Coating on Aluminium Alloy Using Acid Bath[J]. Journal of Yanshan University, 2011, 35(6): 523—527.
- [7] 渠毓萍, 李忠厚, 秦妍梅. 镁合金表面化学镀 Ni-P 合金研究[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 43—45.
- QU Yu-ping, LI Zhong-hou, QIN Yan-mei. Study on Electroless Ni-P Plating on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 43—45.
- [8] SHI Xi-chang, YANG Hui-lan, XIAO Xiang, et al. Electroless Nickel Plating on AZ31 Magnesium Alloy Surface[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(4): 370—373.
- [9] YANG Pei-xia, ZHOU Dong-hua, YANG Wei-jing, et al. Effect of Phosphating Pretreatment on Properties of Electroless Nickel Coating of Magnesium Alloy[J]. Journal of Materials Protection, 2011(6): 37—39.
- [10] 马壮, 王堯, 李智超. 铜含量对镁合金化学镀 Ni-Cu-P 镀层性能的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 34—36.
- MA Zhuang, WANG Chong, LI Zhi-chao. The Study on the Effect of Different Copper Content on Electroless Ni-Cu-P Plating for Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2008, 37(1): 34—36.
- [11] ZHANG Qing, LI Quan-an, WEN Jiu-ba, et al. Direct Electroless Nickel Plating on Magnesium Alloy AZ51[J]. Light Metals, 2007, (12): 55—57.
- [12] 刘鹏, 杨伏良. 氧化锆陶瓷中温化学镀镍三元络合剂的研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 66—70.
- LIU Peng, YANG Fu-liang. Study on Ternary Complexing Agent for Medium-temperature Electroless Nickel Plating on Zirconia Ceramics[J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 66—70.
- [13] 钟佩文, 方亮, 胡佳, 等. 铝合金表面化学镀 Ni-Co-P/SiC 复合镀层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 47—51.
- ZHONG Pei-wen, FANG Liang, HU Jia, et al. Study on the Microstructure and Properties of Electroless Ni-Co-P/SiC Composite Coatings on Al Alloys[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 47—51.
- [14] 黄燕滨, 许晓丽, 孟昭福, 等. 稀土对化学镀 Ni-W-P 镀液及镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(3): 5—7.
- HUANG Yan-bin, XU Xiao-li, MENG Zhao-fu, et al. Effect of Rare Earths on Plating Solution and Coating Properties of Electroless Ni-W-P Plating[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(3): 5—7.
- [15] LEE S L, LIANG H H. The Structure and Hardness of Electroless Ni-Mo-P Alloy Deposits[J]. Plating & Surface Finishing, 1992(2): 56—59.