

金属表面 Ni-P 化学镀层研究现状

张冠军, 来维亚, 尹成先, 徐秀清

(石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 西安 710077)

摘要: 从力学和耐蚀性能方面, 综述了 Ni-P 二元化学镀层、三元化学镀层和化学复合镀层的研究现状。对于不同基材上的二元镀层, 表面钝化剂、络合剂和热处理影响碳钢二元镀层的力学与耐蚀性能; 表面阳极化、激光表面合金化和热处理影响铝合金二元镀层的附着力、耐蚀性与硬度; 表面阳极活化和热处理影响不锈钢二元镀层的结合力与硬度。对于三元镀层, 热处理和激光晶化影响 Ni-W-P 三元镀层的耐磨性与耐蚀性; 含 Mo 元素的 Ni-Mo-P 三元镀层在不同温度下热处理后, 均表现出良好的耐蚀性; 稀土金属氧化物可改变三元化学镀层的镀速、表面质量、晶体结构与耐蚀性能。对于复合镀层, 由于添加了 SiC, SiO₂, WC 和 PTFE 等不溶性粒子, 因此硬度、耐磨性、耐蚀性和自润滑性得到提高。三元化学镀层与化学复合镀层的力学和耐蚀性能明显优于二元化学镀层, 是 Ni-P 化学镀研究和发展的方向。

关键词: Ni-P 化学镀层; 三元化学镀层; 化学复合镀层; 耐蚀性; 耐磨性

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)02-0008-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.002

Research Status of Ni-P Electroless Plating on Metal Surface

ZHANG Guan-jun, LAI Wei-ya, YIN Cheng-xian, XU Xiu-qing

(State Key Laboratory of Performance and Structural Safety for Petroleum Tubular Goods
and Equipment Materials, Xi'an 710077, China)

ABSTRACT: This paper reviewed the current research status of Ni-P binary electroless plating, ternary electroless plating and electroless composite plating from the aspects of mechanical property and corrosion resistance. Surface passivation agent, complexing agent and heat treatment affect the mechanical property and corrosion resistance of binary plating on different substrates. Surface anodizing, laser surface alloying and heat treatment influence the adhesion, hardness and corrosion resistance of aluminum alloy binary plating. Anode activation and heat treatment affect the adhesion and hardness of stainless steel binary plating. Heat treatment and laser crystallization affect the wear resistance and corrosion resistance of Ni-W-P ternary plating. Ni-Mo-P ternary plating shows good corrosion resistance after heat treatment at different temperature. Rare earth metal can change the plating speed, surface quality, crystal structure and corrosion resistance of ternary electroless plating. SiC, SiO₂, WC and PTFE insoluble particles can improve the hardness, wear resistance, corrosion resistance and self-lubrication of electroless composite plating. The me-

收稿日期: 2015-10-31; 修订日期: 2015-12-16

Received: 2015-10-31; Revised: 2015-12-16

基金项目: 中石油科学研究与技术研发项目(2011D-4603-0102)

Fund: Supported by the Research and Development Project CNPC (2011D-4603-0102)

作者简介: 张冠军(1957—), 男, 教授级高级工程师, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHANG Guan-jun (1957—), Male, Professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 来维亚(1967—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: LAI Wei-ya (1967—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: surface engineering.

chanical property and corrosion resistance of ternary electroless plating and composite plating are obviously better than those of Ni-P binary electroless plating. The study of ternary electroless plating and composite plating is the direction of the research and development.

KEY WORDS: Ni-P electroless plating; ternary electroless plating; electroless composite plating; corrosion resistance; wear resistance

金属表面合金镀层是通过电镀与化学镀实现的。化学镀的优点是能够控制微粒增强相的分散与均匀沉积过程,而电镀不具备这样的特点。化学镀液中的固相金属或者非金属微粒如果能够均匀分散并沉积在金属表面,那么金属表面就得到强化,从而具备优异的物理化学性能^[1-2]。

Ni-P 化学镀是一种比较成熟的技术,已解决了诸如镀液再生、镀液稳定性、镀层性能测试、热处理对镀层的影响等诸多方面的问题^[3]。目前,Ni-P 化学镀研究主要集中在二元镀、三元镀与复合镀方面。研究者很早就提出通过在镀液中添加第二相固体微粒来改善 Ni-P 化学镀层的力学与耐蚀性能,即三元化学镀与复合镀^[4-5]。为了增加硬度,第二相常选用 SiC, SiO₂ 等微粒;为了降低摩擦系数,第二相分散微粒常选用 PTFE 等;为了提高耐蚀性,第二相常选用 W, WC, Mo 等^[6-7]。除了三元镀与复合镀外,还有双层复合镀,例如不锈钢表面 Ni-P-ZrO₂/Ni-P 双层化学镀层^[8-9]。

Ni-P 化学镀基材根据工业用途的不同,常有碳钢、低合金钢、不锈钢、铝合金等。因金属材料在役环境的作用,机电工件表面极易遭受各种形式的损伤,因此大部分工件都要求具有高的耐磨性和耐蚀性。为了延长工件寿命,降低材料成本,金属 Ni-P 化学镀在机电行业得到了普遍应用^[10-12]。

1 Ni-P 二元化学镀层

1.1 碳钢表面 Ni-P 二元化学镀层

Ni-P 二元化学镀层具有耐腐蚀、耐磨损、摩擦系数低和对环境友好等优良特性,碳钢非晶体和纳米晶体 Ni-P 合金镀层广泛应用于各个工业领域。过去几十年,许多学者致力于 Ni-P 合金镀层在酸性和中性电解质中的腐蚀机理研究,其中对碳钢 Ni-P 二元化学镀层在稀盐酸中的腐蚀状况研究较多。结果发现,纯 Ni 在稀盐酸中易遭受点蚀,而 Ni-P 二元化学镀层在同样条件下却没有因 Cl⁻ 的存在而发生点蚀。XPS 分析表明^[13-17],在 Ni-P 二元化学镀层表面富集的 P

元素和次磷酸盐阴离子,是防止 Cl⁻ 侵蚀的主要屏障。碳钢 Ni-P 化学镀层的耐磨性主要取决于镀层硬度,未经过热处理的镀层硬度约为 400 ~ 500HV,若经 400 °C 热处理,镀层硬度可达 900HV^[14]。碳钢 Ni-P 晶体与非晶体镀层在酸性溶液中的耐蚀性有较大差别:晶体镀层表面 P 元素含量降低,同时晶体缺陷会加速镀层溶解,并且晶体中的 Ni 元素优先溶解加速了可溶性磷酸盐阴离子的生成;而非晶体镀层表面不存在晶体缺陷,在酸性溶液中的腐蚀速率低^[18-19]。

碳钢 Ni-P 二元镀层经过铬酸盐钝化后,耐蚀性会明显提高。图 1 是铬酸盐钝化后的二元镀层与未钝化镀层在 3.5% (质量分数,后同) NaCl 溶液中的极化曲线^[20],对比可见,钝化镀层的腐蚀电流明显低于未钝化镀层,自腐蚀电位比未钝化镀层负移 200 mV。通过计算,未钝化镀层和钝化镀层的腐蚀电流密度分别为 5.89, 0.22 mA/cm²,极化电阻分别为 1.02×10⁴, 30.81×10⁴ Ω·cm²。钝化镀层的极化电阻是未钝化镀层的 30 倍,腐蚀速率显著降低。图 2 是两种镀层在 3.5% NaCl 溶液中,于开路电位下测得的阻抗 Bode 图^[20]。钝化镀层的阻抗曲线在未钝化镀层之上,说明其具有较高的阻抗,耐蚀性更好。未钝化镀层的相角曲线有 1 个峰值,而钝化镀层的相角曲线有 2 个拐点,说明未钝化镀层只有 1 个时间常数,而钝化镀层有 2 个时间常数。XPS 分析表明,钝化膜中含有 Cr, Ni, O 元素,没有检测到 P 元素。未测到 P 元素可能有两个原因:一是 P 元素没有参与钝化反应;二是 P

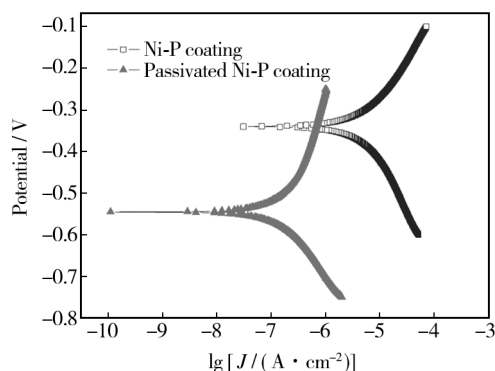


图 1 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves in 3.5% NaCl

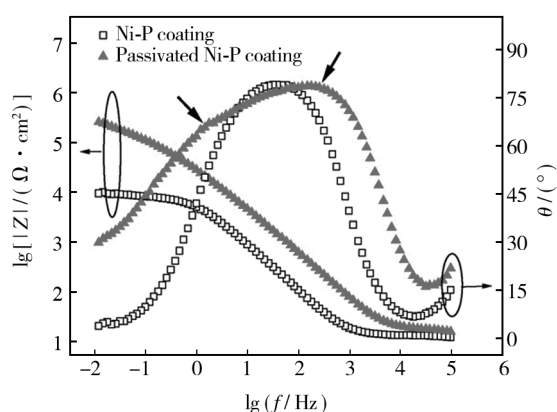


图2 3.5% NaCl 溶液中的阻抗 Bode 图

Fig. 2 Bode plots in 3.5% NaCl

元素参与了钝化反应,但其产物溶解,没有沉积在钝化膜上^[20-21]。碳钢 Ni-P 二元化学镀层在酸性 NaCl 溶液中,自腐蚀电位与 316L 不锈钢相近,腐蚀电化学测试表明其耐蚀性优于 316L 不锈钢,已成功运用于炼油换热器管束防腐^[22]。

Ni-P 化学镀常用络合剂有柠檬酸钠、乙酸钠和乳酸等,络合剂对碳钢表面化学镀层的 P 元素含量、表面形貌、组织结构与硬度均有影响。使用柠檬酸钠络合剂得到的镀层呈球形结节性结构,镀层表面光滑,显微硬度高,耐蚀性好;此外,柠檬酸钠络合剂可抑制 P 元素的沉积,并增强 Ni 元素的沉积,从而降低腐蚀速率^[23]。Ni-P 化学镀层与裸露碳钢比较,缓解了晶体污物在表面的沉积,提高了碳钢换热器管束的导热系数。其原因是:碳钢表面晶相含量高,表面自由能高,防污物沉积与防腐蚀性能差;而镀层呈现非晶相,表面晶体缺陷少,表面自由能低,显现出良好的耐蚀性能和防污物沉积作用^[24]。方信贤等^[25]研究了不锈钢与碳钢 Ni-P 化学镀层在液-固两相流中,不同温度与不同流速对冲刷腐蚀行为的影响。温度取 25, 50 ℃,

冲刷流速取 0.63 ~ 1.88 m/s,液-固两相流介质为 20% H₂SO₄+20 g/L Al₂O₃。结果表明,Ni-P 化学镀层的抗冲刷腐蚀性能优于 316L 不锈钢,温度升高导致两者腐蚀速率增大,流速增加导致冲刷腐蚀速率升高。316L 不锈钢在 25 ℃ 液-固两相流中的冲刷腐蚀速率是 Ni-P 化学镀层的 8 倍,在 50 ℃ 液-固两相流中的冲刷腐蚀速率是 Ni-P 化学镀层的 80 倍。此外,316L 不锈钢表面冲刷腐蚀严重并有选择性腐蚀,而 Ni-P 化学镀层没有发生局部腐蚀,属于均匀腐蚀。

1.2 铝合金表面 Ni-P 二元化学镀层

铝合金硬度低,耐蚀与耐磨性差,其使用范围受到影响。采用表面强化的方法可以改善铝合金的性能,如加工硬化、固溶强化和化学镀强化等。铝合金表面 Ni-P 化学镀层为非晶态,成分以 Ni 为主,由直径为 10 ~ 50 μm 的颗粒组成,颗粒分布较均匀,界面结合状态良好,显微硬度在 450 ~ 500HV 之间。经热处理后,Ni-P 非晶态转变为 Ni 与 Ni₃P 的晶态组织,镀层硬度可得到提高^[26]。铝合金二元镀层中的 Ni 基化合物含量随热处理温度的升高而增加,350 ℃ 下热处理后镀层硬度最高,摩擦系数最小,耐磨损性能最好,磨损机理属于磨料磨损^[27-28]。

图 3 是铝合金、Ni-P 化学镀层、热处理态镀层 (350 ℃×1 h) 磨损试验后的表面形貌,相比之下,热处理态镀层的耐磨性最好。界面层对铝合金 Ni-P 化学镀层结构、镀层与铝合金基体结合力有影响,例如锌化学镀层与阳极氧化膜 (AAO) 两种过渡层相比,纳米多孔阳极氧化膜界面层上的 Ni-P 化学镀层性能最好,且镀层与铝合金基体的结合力也最好^[29]。图 4 是铝合金 Ni-P 镀层、铝合金锌化学镀预处理后的 Ni-P 镀层、铝合金表面阳极氧化后的 Ni-P 镀层的表面形貌,相比之下,阳极氧化后的 Ni-P 镀层微观结构紧密,

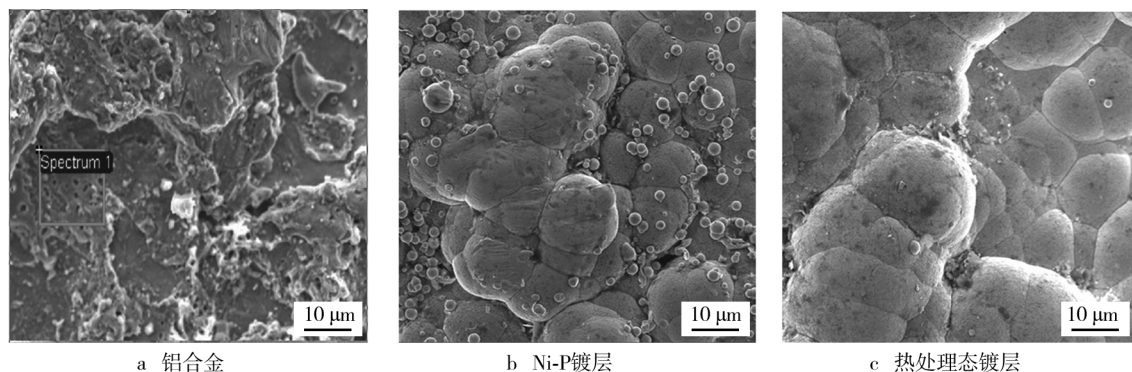
图3 磨损试验后不同试样的表面形貌^[28]

Fig. 3 SEM micrographs of different surface after the wear test: a) aluminium alloy, b) Ni-P coating, c) heat treated coating

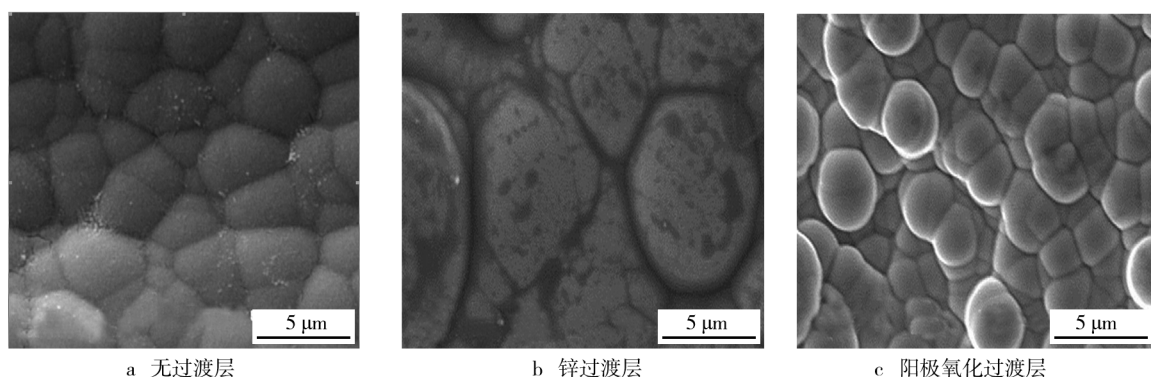
图4 具有不同过渡层的 Ni-P 化学镀层表面形貌^[29]

Fig. 4 SEM images of electroless Ni-P coating with different interlayers: a) without interlayer, b) zincate interlayer, c) AAO interlayer

且粒度分布均匀。

此外,铝合金 Ni-P 二元镀层经激光表面合金化后,会形成 Ni-Al 金属间化合物,表面更加均匀,无表层裂纹,表面硬度也得到提高。试验表明,激光表面合金化的 Ni-P 二元镀层在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性明显优于未进行合金化处理的镀层^[30]。

1.3 不锈钢表面 Ni-P 二元化学镀层

不锈钢具有很多优异性能,在许多工业领域得到应用,尤其是在石油化工行业中的应用显得非常重要。不锈钢在大气环境和其他酸碱腐蚀介质中都具有很好的化学稳定性,但硬度较低,耐磨性差,在磨蚀环境下易发生损伤与局部腐蚀现象。目前不锈钢 Ni-P 化学镀层的研究主要集中在通过改变预处理工艺、调整镀液成分和采取热处理,来实现 Ni-P 化学镀层的耐磨、耐蚀性。以 304 不锈钢为例, Ni-P 二元镀层随着热处理温度的升高,硬度增加,磨损量减小,在 400 °C 热处理后硬度达到最大值,耐磨性最好;热处理温度进一步升高,硬度开始下降,磨损量增大^[31]。

预处理工艺对不锈钢 Ni-P 二元镀层的结合力有影响。不锈钢表面阳极活化后,镀层结合力优良;而化学活化处理后,镀层结合力不佳,原因是化学活化处理会使不锈钢表面形成腐蚀产物,基体和化学镀层间的催化作用变差。在 NaCl 溶液中的耐蚀性试验表明, Ni-P 化学镀层的耐蚀性能优于不锈钢^[32-33]。

不锈钢高磷镀层厚度可达 66 μm 左右, P 质量分数可达 10.3%,镀层与不锈钢基体结合紧密。经热处理后,镀层从非晶体向晶体转变,在 270 °C 时析出亚稳相 Ni_5P_2 和 Ni_{12}P_5 , 360 °C 时亚稳相向 Ni_3P 和 Ni 相转变,热处理相变存在两个阶段——晶化与相析出过程^[34]。图 5a 是不锈钢化学镀层硬度与热处理温度

的关系曲线,可见:镀层在 200 °C 热处理后的显微硬度与化学镀态接近;400 °C 热处理后,由于磷元素的扩散聚集而析出 Ni_3P 相, Ni_3P 相具有弥散强化作用,提高了化学镀层的硬度;500 °C 热处理后晶化过程结束, Ni_3P 相完全析出,起到了沉淀强化的作用,此时硬度达到最大值;热处理温度超过 500 °C 后, Ni_3P 相开始聚集,弥散度降低,镀层硬度降低。图 5b 为镀层的磨损量与热处理温度的关系曲线,热处理温度为 500 °C 时,镀层磨损量为最小值,耐磨性最好,与镀层硬度

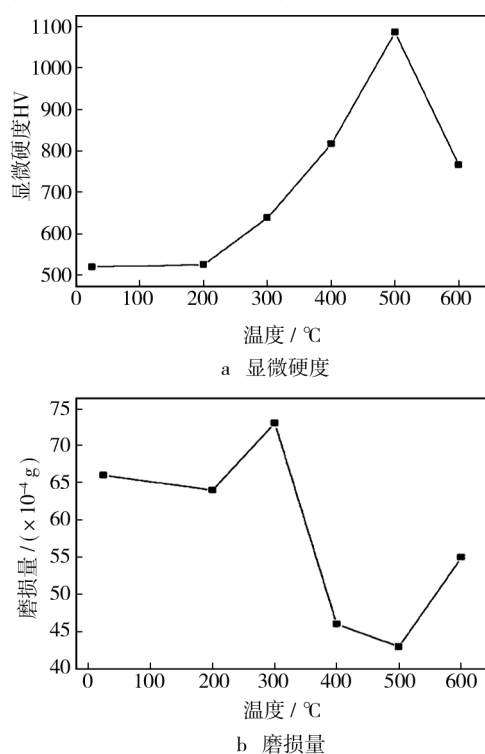
图5 镀层显微硬度、磨损量与热处理温度的关系^[34]

Fig. 5 The relation curves of microhardness and wear extent with heat treatment temperature: a) microhardness, b) wear extent

变化曲线基本吻合。

2 三元化学镀层

当前,二元 Ni-P 化学镀层已不能满足某些苛刻环境下的要求,人们需要更高耐磨性、耐蚀性和硬度的材料。近年来对三元化学镀层的研究表明,三元化学镀层比二元化学镀层具有更优异和特殊的性能,应用前景广阔。三元化学镀层是在 Ni-P 二元系的基础上引入某种新的金属元素,具有更加优良的力学、耐磨、耐蚀等特性。

Ni-W-P 三元化学镀的镀液由钨酸钠、柠檬酸等组成,其化学镀机理与 Ni-P 二元化学镀机理相似,即被还原的三种元素吸附在基体表面形核并生长成胞状基元,胞状基元长大,形成 Ni-W-P 三元化学镀层。Ni-W-P 化学镀层处于热力学亚稳态,有从非晶态向稳态转变的趋势,经过热处理的非晶态基体析出 Ni, WO_3 和 Ni_3P 后形成稳定的晶态组织^[35]。元素 W 的沉积能够阻碍 Ni_3P 的析出,从而提高化学镀层晶化温度,使得化学镀层热稳定性显著提高,硬度、结合力、耐磨性、耐蚀性等性能明显得到改善^[36]。Ni-W-P 化学镀层中 P 质量分数约为 11.20%,Ni 质量分数约为 85.42%,W 质量分数约为 3.38%,W 和 P 元素均以固溶方式存在于 Ni 固溶体的面心立方结构中。镀层属于非晶态结构,不存在位错、晶界及偏析等晶态缺陷,与 Ni-P 二元镀层相比较,在酸性介质中的耐蚀性有了很大改善。Ni-P 二元化学镀层在热处理温度为 300 °C 时磨损失重达到最小,而 Ni-W-P 三元化学镀层在热处理温度为 400 °C 时磨损失重达到最小,温度滞后是由于 W 元素的引入增强了镀层的热稳定性。在相同厚度的条件下,Ni-W-P 三元化学镀层的表面孔隙率比 Ni-P 二元化学镀层小,这主要是由于 Ni-W-P 镀层在沉积过程中形成了固溶态 W,胞状组织生长方式发生了很大变化,胞状组织平铺生长,使得镀层结构相对致密,孔隙率变小^[37]。激光热处理对 Ni-W-P 镀层的耐蚀性有影响,经激光晶化的 Ni-W-P 镀层中含有 Ni 和 Ni_3P 纳米晶相,其余的仍以非晶态存在,结晶度随着激光扫描速度的加大而减小。如图 6 所示(图中横线表示未热处理镀态镀层的腐蚀电流密度),镀层在稀硫酸中的耐蚀性随着激光扫描速率的增加而降低,这是因为扫描速率的降低有利于 W 氧化物的形成。此外,激光扫描速率为 7 mm/s 和 8 mm/s 时的热处理镀层的腐蚀电流密度低于镀态镀层^[38]。

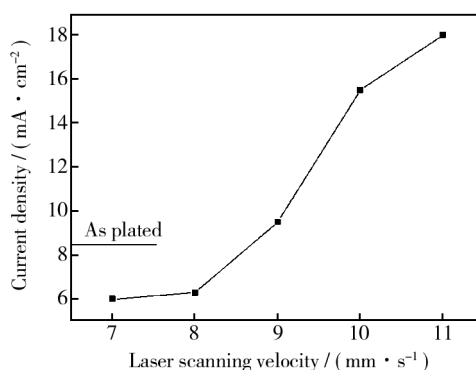


图6 激光扫描速率对化学镀层腐蚀电流密度的影响^[38]

Fig. 6 Effect of laser scanning velocity on corrosion current densities of the electroless coatings

Ni-Fe-P 三元化学镀层的孔隙率低于 Ni-P 二元化学镀层,可提高油井下工具的抗 CO_2 腐蚀性能。井下常用的 35CrMo 钢施镀前表面硬度为 360.23HV,施镀 Ni-Fe-P 三元镀层后,硬度提高到 570.12HV,耐磨性明显提高。35CrMo 钢的腐蚀速率在低压下比较低,在高压下有所增高;而 Ni-Fe-P 三元化学镀层的腐蚀速率很低,而且随压力变化不大。极化曲线测试表明,35CrMo 钢经 Ni-Fe-P 三元化学镀处理后,自腐蚀电位明显正移,腐蚀电流密度降低,耐 CO_2 腐蚀性能优异。电化学阻抗测试表明,施镀后,阻抗极化电阻明显增加,高频端出现第一个容抗弧,其对应电极表面与腐蚀介质间的双电层电容,低频端第二个容抗弧的出现表明了腐蚀过程中电极表面有钝化膜生成;未施镀基体的电极阻抗谱表现为一个容抗弧,对应电极表面与溶液之间的双电层电容,电极表面没有钝化膜形成;由此可知,Ni-Fe-P 三元化学镀层的耐 CO_2 腐蚀性能优于 35CrMo 基体^[39]。

Ni-Mo-P 三元化学镀层属于混晶结构,热处理温度低于 400 °C 时,镀层中只有 Ni 相结晶;热处理温度高于 400 °C 时,镀层中有 NiP_3 晶相析出,同时伴有 Ni-Mo 固溶体生成。在相同热处理条件下,Ni-Mo-P 三元化学镀层的晶粒尺寸小于 Ni-P 二元化学镀层,这与 Mo 的共沉积有关,可以提高镀层的耐磨性。此外,Ni-Mo-P 三元化学镀层在稀硫酸中表现出良好的耐蚀性,而 Ni-P 二元化学镀层只在化学镀态时表现出良好的耐蚀性;在稀盐酸溶液中,不同温度下热处理后的三元镀层与二元镀层均有点蚀现象,但三元镀层在高温 600 °C 热处理后,耐点蚀性能有所增强^[40]。

在三元化学镀液中添加稀土 Yb_2O_3 ,可改变三元化学镀层的镀速、表面质量、晶体结构与耐蚀性能等。

有研究表明, Yb^{3+} 在化学沉积过程中优先吸附在基体表面并降低表面活化能,同时 Yb^{3+} 具有催化作用,会加速 Ni,Zn,P 合金元素向碳钢表面迁移。但镀液中 Yb_2O_3 含量过大时, Yb^{3+} 会覆盖碳钢基体表面并抑制三元合金的沉积,降低镀速;镀液中 Yb_2O_3 含量过小时,三元镀层局部有明显缺陷。对于 Ni-Zn-P 三元化学镀层,经 5% NaCl 溶液中的耐蚀性试验发现,镀液中添加的 Yb_2O_3 质量浓度达到 15 mg/L 时, Yb_2O_3 强化了三元化学镀层的非晶相,耐蚀性能最好; Yb_2O_3 质量浓度小于 15 mg/L 时,随着 Yb_2O_3 浓度的增加,镀层耐蚀性能提高; Yb_2O_3 质量浓度大于 15 mg/L 时,随着 Yb_2O_3 浓度的增加,镀层耐蚀性降低,出现局部腐蚀现象^[41]。

3 化学复合镀层

化学复合镀是在化学镀液中加入不溶性粒子,使其与 Ni 和 P 元素共沉积,从而得到不同力学、化学性质镀层的一种工艺。化学复合镀层与 Ni-P 二元化学镀层相比,其力学性能与耐蚀性能显著提高。国内外为了提高 Ni-P 化学镀层的硬度、耐磨性、耐蚀性和自润滑性,在镀层中掺杂各种固体惰性微粒,微粒尺度上可以达到纳米级,如纳米级化学复合镀等^[42]。

Ni-P-SiC 化学复合镀层随着 SiC 含量的逐渐升高,耐蚀性降低,但摩擦系数减小,耐磨性增强。热处理对碳钢表面 Ni-P-SiC 纳米复合镀层的结构和耐蚀性能有影响。复合镀层经 600 °C 热处理后, Ni_3P_2 相析出并在碳钢基体界面形成扩散层,镀层的显微硬度达到最大值 968.3HV,耐磨性明显提高;3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电化学阻抗谱分析表明,此时极化电阻达到最大值,腐蚀电流密度最低,复合镀层耐蚀性最好^[43]。

铝合金表面 Ni-P-SiO₂ 化学复合镀层中,Ni 相呈非晶结构,SiO₂ 弥散在非晶结构中。研究表明,SiO₂ 粒子添加量达到 10 g/L 时,镀态复合镀层硬度达到最高值 355HV;添加量超过 10 g/L 时,复合镀层表面均匀性下降且硬度降低。Ni-P-SiO₂ 镀层在 250 °C 热处理时出现微晶,随着热处理温度升高, Ni_3P 相析出,在 450 °C 热处理后硬度最高,可达 953HV^[44]。TiO₂ 的加入不影响 Ni-P 镀层的微观结构与相变组织,但 Ni-P-TiO₂ 纳米复合镀层具有抗细菌附着性能,其抑菌率比不锈钢提高了 75%,比 Ni-P 二元化学镀层提高了 70%^[45]。

WC 是典型的硬质材料,具有特殊的物理和化学性能,添加 WC 的 Ni-P-WC 纳米化学复合镀层除了优良的力学性能外,也具有很好的耐蚀性能。研究表明,Ni-P-WC 复合镀层与 Ni-P 镀层一样呈非晶态组织,WC 纳米粒子分散在 Ni-P 镀层基质上,并没有改变 Ni-P 合金的组织结构,WC 纳米粒子的加入以及热处理能够显著提高 Ni-P-WC 纳米化学复合镀层的显微硬度。电化学及腐蚀浸泡实验证明,WC 纳米粒子的加入显著提高了 Ni-P 化学镀层在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性^[46]。图 7 是碳钢表面 Ni-P-WC 纳米化学复合镀层的显微形貌,胞状组织表面的白色附着物是纳米级 WC 粒子。图 8 是化学镀层的断面示意图。图 8a 是没有镀层的界面,腐蚀介质可以直接与碳钢基体接触而产生腐蚀产物;图 8b 中 Ni-P 化学镀层存在垂直晶界,腐蚀介质在重力作用下可沿界面渗入镀层,一旦镀层破裂,腐蚀就会加剧;图 8c 的复合镀层中分布了纳米级 WC 粒子,晶界呈网状结构,腐蚀介质通道被阻塞,WC 粒子起到了阻止腐蚀通道发展的作用,腐蚀介质不易到达碳钢基体。

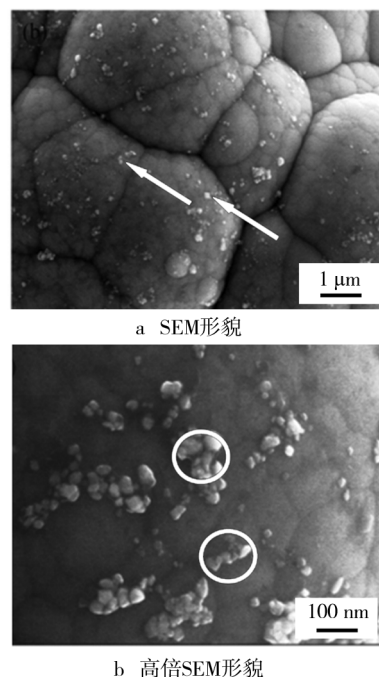


图 7 Ni-P-WC 化学复合镀层表面微观形貌^[46]

Fig. 7 Surface SEM morphology of electroless Ni-P-WC composite coatings: a) magnified SEM, b) higher magnified SEM

Ni-P 化学镀引入聚四氟乙烯 (PTFE) 纳米粒子形成的 Ni-P-PTFE 复合化学镀层具有良好的耐腐蚀性,这主要归因于化学镀沉积过程中 PTFE 纳米粒子改变

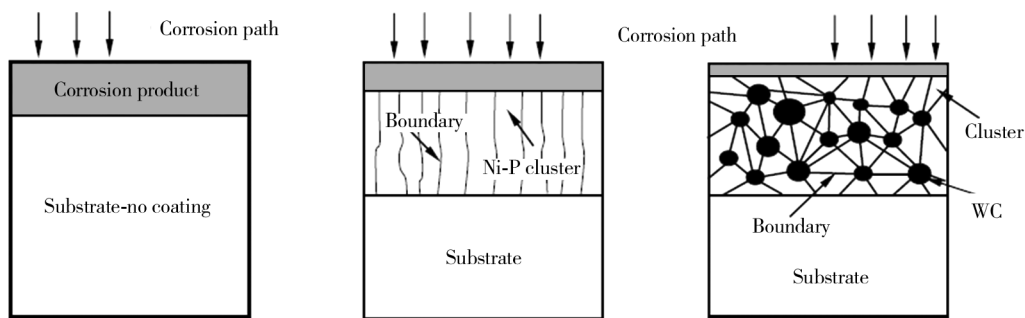
图8 碳钢表面与基体断面腐蚀过程模型^[46]

Fig. 8 Schematics of the substrate and coatings cross-section during the corrosion process: a) substrate, b) Ni-P, c) Ni-P-WC

了复合镀层的表面形态,而表面形态与 PTFE 纳米粒子含量紧密相关^[47]。PTFE 参与 Ni-P 非晶相的形成,镀液中 PTFE 乳化液添加量为 0.2 mL/L 时, Ni-P 非晶相表面纳米级毛细孔被 PTFE 粒子充分填充,因而此时 Ni-P-PTFE 复合化学镀层耐含菌海水的腐蚀性能最好;镀液中 PTFE 乳化液添加量大于 0.2 mL/L 时, Ni-P-PTFE 复合化学镀层中的纳米级毛细孔密度增加,耐蚀性能下降^[48]。表面活性剂对 PTFE 的沉积和 Ni-P-PTFE 复合镀层的摩擦系数有影响。例如,表面活性剂 FC4 添加量达到 0.3 g/L 时,复合镀层均匀、致密,耐磨性与耐蚀性优良;同时,镀液中 PTFE 乳化液添加量达到 16 mL/L 时,复合镀层摩擦系数最小,磨损率最低^[49]。

近年来,为了获得力学与耐腐蚀性能的最佳结合,开展了多层化学镀的研究并取得了一定的进展。例如,在不锈钢表面 Ni-P 化学镀的基础上外镀 Ni-P-ZrO₂,形成双镀层,其力学与耐腐蚀性能均得到提高,内层的高磷 Ni-P 化学镀层提高了材料的耐腐蚀性能,外层的 Ni-P-ZrO₂ 复合化学镀层提高了材料的力学性能^[8]。除此之外,还有在 Ni-P 镀层上再覆着一层 Ni-B 镀层,以获得良好的耐磨性;在 Ni-P 内镀层外进行 Ni-P-TiO₂ 化学镀,从而增强镀层的综合性能;等等^[50-51]。

4 结语

Ni-P 二元化学镀层、三元化学镀层与化学复合镀层研究现状说明,根据材料服役的环境状况,要进一步提高材料的力学与耐腐蚀性能, Ni-P 三元化学镀层与化学复合镀层是未来研究与发展的方向。虽然大部分三元镀与复合镀技术还处于实验室阶段,但其工业应用前景广阔。在环境条件比较苛刻的石油钻采、

石油加工和化学工业领域,其机械设备的磨损腐蚀不但直接影响正常作业与生产,而且造成巨大的经济损失,如何将化学镀技术引入到石油、化工领域并解决好磨损腐蚀问题,科研工作者还需要做大量的工作。

参考文献

- [1] ZIELINSKA K, STANKIEWICZ A, SZCZYGIŁ I. Electroless Deposition of Ni-P-Nano-ZrO₂ Composite Coatings in the Presence of Various Types of Surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 377: 362—367.
- [2] ZHOU Guang-hong, DING Hong-yan. Structure and Mechanical Properties of Ni-P-Nano Al₂O₃ Composite Coatings Synthesized by Electroless Plating[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2008, 15(1): 65—69.
- [3] 税毅. Ni-P 镀层研究现状及发展趋势[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 1—4.
SHUI Yi. Present State and Prospect on Ni-P Alloy Plating [J]. Surface Technology, 2002, 31(1): 1—4.
- [4] VAGHEFI S M M, SAADEHI A. Deposition and Properties of Electroless Ni-P-B₄C Composite Coatings [J]. Surface Coatings and Technology, 2003, 168(4): 259—262.
- [5] PIMENAV S M, SHAFEEV G A, KONOV V L. Electroless Metallization of Diamond Films [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 132(5): 1042—1045.
- [6] GER Ming-der, HWANG Bing-joe. Effect of Surfactant on Co-deposition of PTFE Particles with Electroless Ni-P Coating [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 76(1): 38—42.
- [7] BALARAJU J N, SANKARA T S N. Electroless Ni-P Composite Coating [J]. Journal of Applied Electro-chemistry, 2003, 33: 807—810.
- [8] WANG Yu-xin, SHU Xin. Duplex Ni-P-ZrO₂/Ni-P Electroless Coating on Stainless Steel [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 630: 189—194.
- [9] SHAKOOR R A, KAKRAMAN R. Properties of Electrode-

- posited Ni-B-Al₂O₃ Composite Coatings [J]. *Mater Des*, 2014, 64: 127—135.
- [10] KARTHIKEYAN S, RAMAMOORTHY B. Effect of Reducing Agent and Nano Al₂O₃ Particles on the Properties of Electroless Ni-P Coating [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 307: 654—660.
- [11] 钱苗根, 姚寿山. 现代表面技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- QIAN Miao-gen, YAO Shou-shan. *Modern Surface Technology* [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2002.
- [12] 孙希泰. 材料表面强化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- SUN Xi-tai. *Material Surface Strengthening Technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [13] 曾晓雁, 吴懿平. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
- ZENG Xiao-yan, WU Yi-ping. *Surface Engineering* [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2001.
- [14] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- YAN Hong. *Modern Electroless Nickel Plating and New Technology* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001.
- [15] DIEGLE R B, SORENSEN N R, NELSON G C. Dissolution of Glassy Ni-P Alloys in H₂SO₄ and HCl Electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 1986, 133: 1769—1776.
- [16] DIEGLE R B, CLAYTON C R, YU Y C, et al. Evidence of Chemical Passivity in Amorphous Ni-20P Alloy [J]. *J Electrochem Soc*, 1987, 134: 138—139.
- [17] DIEGLE R B, SORENSEN N R, CLAYTON C R, et al. An XPS Investigation into the Passivity of an Amorphous Ni-20P Alloy [J]. *J Electrochem Soc*, 1988, 135: 1085—1113.
- [18] SPLINTER S J, ROFAGHA R, MCINTYRE N S, et al. XPS Characterization of the Corrosion Films Formed on Nanocrystalline Ni-P Alloys in Sulphuric Acid [J]. *Surf Interface Anal*, 1996, 24: 181—187.
- [19] BENE L, BONORA P L, BORELLO A, et al. Effect of SiC Size Dimensions on the Corrosion Wear Resistance of the Electrodeposited Composite Coating [J]. *Materials and Corrosion*, 2002, 53: 23—29.
- [20] MU Song-lin, LI Ning. Corrosion Behavior and Composition Analysis of Chromate Passive Film on Electroless Ni-P Coating [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 4089—4094.
- [21] LIU H P, LI N. Effect of Organic Additives on the Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Deposits [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(8): 1883—1889.
- [22] XU Xiu-qing, MIAO Jian, BAI Zhen-quan. The Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Coating in Cl⁻/H₂S Environment [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 8802—8806.
- [23] AMKIR A A, SOHERLA F. The Study of Electroless Ni-P Alloys with Different Complexing Agents on Ck45 Steel Substrate [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, 5: 1—5.
- [24] CHENG Y H, ZOU Y. Effect of the Microstructure on the Properties of Ni-P Deposits on Heat Transfer Surface [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203: 1559—1564.
- [25] 方信贤, 白允强, 王章忠. J4 不锈钢及 Ni-P 和 Ni-Cu-P 镀层在液-固两相流中的冲刷腐蚀行为 [J]. *金属学报*, 2010, 46(2): 239—244.
- FANG Xin-xian, BAI Yun-qiang, WANG Zhang-zhong. Erosion Corrosion Behaviour of J4 Stainless Steel and Electroless Plating Coatings of Ni-P and Ni-Cu-P in Liquid-Solid Two-phase Flow [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(2): 239—244.
- [26] 孔德军, 付贵忠. 5052 铝合金表面化学镀 Ni-P 镀层的组织与性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(5): 1360—1364.
- KONG De-jun, FU Gui-zhong. Microstructure and Properties of Ni-P Coatings Prepared by Chemical Plating on Surface of 5052 Aluminium Alloy [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(5): 1360—1364.
- [27] KONG De-jun, WANG Jin-chun, FU Gui-zhong. Friction and Wear Performances of Ni-P Coatings by Chemical Plating after Crystallization Treatment [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(6): 1314—1319.
- [28] RAJENDRAN R, SHA W, ELANSEZHIAN R. Abrasive Wear Resistance of Electroless Ni-P Coated Aluminium after Post Treatment [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205: 766—772.
- [29] SAEED S Y, FAKHREDDIN A, AMIN H. Improving the Grain Structure and Adhesion of Ni-P Coating to 3004 Aluminum Substrate by Nanostructured Anodic Film Interlayer [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 232: 561—566.
- [30] GHOLAM R G, REZA S, SAYED H H. Laser Surface Alloying of an Electroless Ni-P Coating with Al-356 Substrate [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2008, 46: 550—557.
- [31] YAMAUCHI N, OKAMOTO A, TUKAHARAQ H. Friction and Wear of DLC Films on 304 Austenitic Stainless Steel in Corrosive Solutions [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 17(4): 465—469.
- [32] 郝龙, 穆浩, 易田. 不同合金钢材料化学镀 Ni-P 合金 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2008, 20(5): 381—383.
- HAO Long, MU Hao, YI Tian. Different Steel Materials of

- Electroless Ni-P Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(5): 381—383.
- [33] CHANG Y Y, WANG D U. Corrosion Behavior of Electroless Nickel-coated AISI 304 Stainless Steel Enhanced by Titanium Ion Implantation[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 19(201): 2187—2191.
- [34] 武小娟. 不锈钢 Ni-P 化学镀层性能及动力学理论的研究[D]. 辽宁: 沈阳工业大学, 2013.
- WU Xiao-juan. Study on Properties and Dynamics Theory of Electroless Ni-P Plating on Stainless Steel[D]. Liaoning: Shenyang University of Technology, 2013.
- [35] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. Electroless Plating Theory and Practice[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000.
- [36] 高岩, 郑志军. 等温退火对 Ni-P、Ni-W-P 镀层的晶粒尺寸和显微硬度的影响[J]. 金属热处理, 2005, 30(7): 47—50.
- GAO Yan, ZHENG Zhi-jun. Effect of Isothermal Annealing on Crystal Size and Microhardness of Electroless Ni-P and Ni-W-P Plating[J]. Metal Heat Treatment, 2005, 30(7): 47—50.
- [37] 王文明. 化学镀 Ni-W-P 合金镀层的组织结构与性能研究[D]. 江苏: 扬州大学, 2012.
- WANG Wen-ming. Study on Properties and Structure of Electroless Ni-W-P Alloy Plating[D]. Jiangsu: Yangzhou University, 2012.
- [38] LIU H, VIEJO F, GUO R X. Microstructure and Corrosion Performance of Laser-annealed Electroless Ni-W-P Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 1549—1555.
- [39] 孙延安, 李春福, 张家林. Ni-Fe-P 化学镀层抗 CO₂ 腐蚀性机理研究[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 1—5.
- SUN Yan-an, LI Chun-fu, ZHANG Jia-lin. Investigation on the Protective Mechanism of Ni-Fe-P Electroless Plating Against CO₂ Corrosion[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 1—5.
- [40] 王朋, 刘宏, 吕媛媛. 化学沉积 Ni-Mo-P 和 Ni-P 镀层退火晶化组织及耐蚀性[J]. 表面技术, 2015, 44(10): 7—15.
- WANG Peng, LIU Hong, LYU Yuan-yuan. Microstructures and Corrosion Resistance of Annealed Ni-Mo-P and Coatings Prepared by Chemical Deposition[J]. Surface Technology, 2015, 44(10): 7—15.
- [41] 万丽娟, 蒋柏泉, 魏林生. 氧化铈对碳钢表面化学镀 Ni-Zn-P 合金的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 11—15.
- WAN Li-juan, JIANG Bo-quan, WEI Lin-sheng. Effects of Ytterbium Oxide on Electroless Plating Ni-Zn-P Alloy on Surface of Low Carbon Steel[J]. Surface Technology, 2015, 44(7): 11—15.
- [42] 赵斌, 董世知. 铝合金化学镀 Ni-P 合金的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(1): 24—26.
- ZHAO Bin, DONG Shi-zhi. Research Progress of Electroless Ni-P Alloys Plating on Aluminum Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2008, 27(1): 24—26.
- [43] MA Chun-yang, WU Fei-fei, NING Yu-mei. Effect of Heat Treatment on Structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni-P-SiC Nanocomposite Coatings[J]. Ceramics International, 2014, 40: 9279—9284.
- [44] 杨剑冰, 杨阳. 施镀条件和热处理对铝合金 Ni-P-SiO₂ 复合镀层微观结构及显微硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 6—12.
- YANG Jian-bing, YANG Yang. Effects of Plating Conditions of Electroless and Heat Treatment on Microstructures and Microhardness Plating Ni-P-SiO₂ Coating on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 6—12.
- [45] ZHAO Qi, LIU Chen, SU Xue-ju. Antibacterial Characteristics of Electroless Plating Ni-P-TiO₂ Coatings[J]. Applied Surface Science, 2013, 274: 101—104.
- [46] LUO Hong, LEITCH Michael, BEHNAMIAN Yashar. Development of Electroless Ni-P/Nano-WC Composite Coatings and Investigation on Its Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 277: 99—106.
- [47] CROBU M, SCORCIAPINO A, EISENER B. The Corrosion Resistance of Electroless Deposited Nano-crystalline Ni-P Alloys[J]. Electrochim Acta, 2008, 53: 3364—3370.
- [48] WANG Jian-fei, TIAN Jin-tao, LIU Xue-zhong. Effect of Polytetrafluoroethylene Content on Electrochemical Anticorrosion Behaviors of Electroless Deposited Ni-P and Ni-P-Polytetrafluoroethylene Coatings in Seawater[J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 5905—5911.
- [49] 张翠杰, 刘贯军, 张培彦. Ni-P-PTFE 化学复合镀工艺优化及镀层性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 102—105.
- ZHANG Cui-jie, LIU Guan-jun, ZHANG Pei-yan. Process Optimization of Electroless Ni-P-PTFE Composite Plating and Research on the Coating Performance[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 102—105.
- [50] SANKARA T S N, KRISHNAVENI K, SESHADRI S K. Electroless Ni-P/Ni-B Duplex Coatings: Preparation and Evaluation of Microhardness, Wear and Corrosion Resistance[J]. Mater Chem Phys, 2003, 82: 771—779.
- [51] GEORGIZA E J, NOVAKOVIC H, VASSILIOU P. Characterization and Corrosion Resistance of Duplex Electroless Ni-P Composite Coatings on Magnesium Alloy[J]. Surf Coat Technol, 2013, 232: 432—439.