

镀液组分对高 Sn 含量 Ni-Sn-P 镀层 组织和镀速的影响 *

范洪远¹, 鲜 广¹, 归艳华¹, 谷 坛², 王 均¹, 吴 华²

(1. 四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065; 2. 中国石油西南油气田分公司 天然气研究院, 成都 610213)

摘 要: 为获得耐蚀性较好的 Ni-Sn-P 镀层及其最佳镀液配方, 利用正交试验方法设计了 9 种不同的镀液组分, 利用化学镀技术在 L245 低碳钢上镀制了高 Sn 含量的 Ni-Sn-P 三元镀层。采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对镀层的成分、结构以及镀速进行分析, 并采用盐雾腐蚀实验评价镀层的耐蚀效果。结果表明: 高 Sn 含量的 Ni-Sn-P 镀层组织以非晶态结构为主, 表面形态为典型的胞状结构。当乳酸和硫酸镍为较低浓度, 氯化锡和柠檬酸钠为高浓度时, Ni-Sn-P 镀层的形核率较高, 镀层表面形貌较好。镀液中柠檬酸钠和硫酸镍对镀层的沉积过程有利, 浓度越大, 镀层沉积越快, 而乳酸对镀层的沉积不利。35 g/L 硫酸镍、35 g/L 氯化锡、25 g/L 柠檬酸钠和 40 mL/L 乳酸为最佳镀液组分, 在该条件下获得的 Ni-Sn-P 镀层耐蚀效果最好。

关键词: 化学镀; Ni-Sn-P 镀层; 镀液; 显微组织; 镀速

中图分类号: TG174.441

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2014)04-0049-09

Effects of Compositions in Plating Solution on the Structure and Deposition Rate of Ni-Sn-P Coatings with High Sn Content

FAN Hong-yuan¹, XIAN Guang¹, GUI Yan-hua¹, GU Tan², WANG Jun¹, WU Hua²

(1. School of Manufacture Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065; 2. Research Institute of Natural Gas Technology, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Co., Chengdu 610213)

Abstract: To obtain the better corrosion resistance Ni-Sn-P coating and its plating solution, electroless Ni-Sn-P ternary coatings with high tin content were deposited on L245 steel substrate in nine different constitutes in plating bath that were designed on the basis of orthogonal experiment method. The concentration, structure and deposition rate of Ni-Sn-P coatings were evaluated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction technique. The salt-spray corrosion test was used to evaluate the corrosion resistance of the as-deposited Ni-Sn-P coatings. The results show that the structure of Ni-Sn-P ternary coatings with high tin content mainly exhibited the amorphous state. The surface morphology of Ni-Sn-P coatings exhibits typically spherical nodular structure. When the concentration of $C_3H_6O_3$ and $NiSO_4$ is relatively low, and the concentration of $SnCl_4$ and $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ were relatively high, the nucleation rate of Ni-Sn-P coatings is rather high, and the surface quality is better. The $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ agent and $NiSO_4$ salt are helpful for the growth of coatings, while $C_3H_6O_3$ agent is harmful to the deposition. The best plating solution consists of $NiSO_4$ of 35 g/L, $SnCl_4$ of 35 g/L, $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ agent of 25 g/L and $C_3H_6O_3$ agent of 40 ml/L, in which the Ni-Sn-P coating deposited exhibits the best corrosion resistance.

Key words: electronless plating; Ni-Sn-P coating; plating solution; microstructure; deposition rate

收稿日期: 2014-02-20; 修回日期: 2014-06-24; 基金项目: * 四川省科技支撑计划项目(2012GZ0098)

作者简介: 范洪远(1962—), 男(汉), 四川南部人, 教授, 博士; 研究方向: 材料表面处理与改性

网络出版日期: 2014-07-04 09:13; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140704.0913.002.html>

引文格式: 范洪远, 鲜广, 归艳华, 等. 镀液组分对高 Sn 含量 Ni-Sn-P 镀层组织和镀速的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4):

0 引 言

化学镀是一种常见的表面处理技术,在表面防护领域具有重要地位,化学镀镀层具有镀层均匀、孔隙率小、对基体要求低等特点^[1-2]。化学镀中最早出现的是镀镍,用次磷酸盐作为还原剂可以获得 Ni-P 镀层。Ni-P 合金镀层硬度高,耐磨性和耐腐蚀性好,大量应用在各大油气田的输油管线中^[3-5]。但随着工业技术的发展和使用要求的提高,二元 Ni-P 系镀层在某些特殊条件下的应用受到了限制,如高含硫气田环境中,高含 H₂S、CO₂,同时高含 Cl⁻,使腐蚀环境更加恶劣, Ni-P 镀层由于组织中存在明显的孔隙,其性能难以满足高含硫气田环境下管线的耐蚀性要求。在 Ni-P 二元镀层中添加 Zn、Sn、Cu、稀土等元素进行合金化,可以改善镀层的耐蚀性能^[6-10]。其中,在 Ni-P 镀层中添加 Sn 元素形成的三元 Ni-Sn-P 镀层,能显著降低化学镀镀层的孔隙率, Ni-Sn-P 镀层的耐蚀性能明显提高^[11]。

镀层中 Sn 质量分数(以下简称“含量”)越高, Ni-Sn-P 镀层的耐蚀性越好。锡离子在镀液中常被视为毒化剂,锡的加入会降低镀速甚至使反应停止,采用酸性镀液制备的 Ni-Sn-P 镀层中锡含量均较低。王红艳^[12]等人研究了镀液组成对镀速的影响,指出当镀液中镍盐和锡盐浓度在某个小的区间范围内时,镀速达到最大,低于或高于这个浓度范围,镀速均降低。也有研究指出镀速随着镀液中镍盐浓度的增大而增加,随着锡盐浓度的增大而略微降低^[13]。实际上,镀层组织和镀速与镀液组分、温度和 pH 等因素都有一定关系,特别是镀液组分的复杂性使得 Ni-Sn-P 镀层的制备工艺变得更为复杂。

目前,国内外关于化学镀 Ni-Sn-P 三元镀层的研究报道不多,现有的一些报道主要是对 Ni-Sn-P 镀层的耐蚀性与 Ni-P 镀层进行比较,在 Ni-Sn-P 镀层制备工艺方面的研究主要集中在碱性镀液制取高锡含量的 Ni-Sn-P 镀层,特别是采用含二价锡的亚锡酸钠制备 Ni-Sn-P 镀层的报道居多,国内外采用酸性镀液制备高锡含量的 Ni-Sn-P 镀层的研究报道很少。文中采用正交试验方法,设计多因素不同水平下化学镀 Ni-Sn-P 的试验方案,研究镀液中主盐和络合剂浓度对 Ni-Sn-P 镀层组织和镀速的影响,并采用盐雾腐蚀实验评价镀层的耐蚀性。

1 试 验

1.1 镀液与工艺

选用低碳汽车用梁用钢 L245 作为基体材料,化学镀液以硫酸镍、氯化锡为主盐,柠檬酸钠、乳酸为络合剂。为提高效率,采用正交试验法,选取硫酸镍的浓度、氯化锡的浓度、柠檬酸钠的浓度和乳酸的浓度作为正交因素,每个因素分别设定 3 个水平,正交试验因素及水平如表 1 所示,总共进行 9 次试验($L_9(3^4)$)。

施镀前对试样进行抛光和除油处理,以获得清洁的基体表面,提高镀层与基体的附着力。镀液中采用次亚磷酸钠作为还原剂,根据前期的单因素试验研究,发现还原剂浓度对镀速和镀液稳定性影响非常大,另外考虑到正交工艺的复杂性,化学镀液组成如表 2 所示。9 种不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P 镀层的元素含量如表 3 所示。

表 1 化学镀 Ni-Sn-P $L_9(3^4)$ 正交试验因素及水平
Table 1 Orthogonal factors and levels of $L_9(3^4)$ for electroless Ni-Sn-P plating

Level	$C_{NiSO_4} /$ ($g \cdot L^{-1}$)	$C_{SnCl_4} /$ ($g \cdot L^{-1}$)	$C_{C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O} /$ ($g \cdot L^{-1}$)	$C_{C_3H_6O_3} /$ ($mL \cdot L^{-1}$)
1	25	25	20	40
2	30	30	25	45
3	35	35	30	50

表 2 化学镀液组成和工艺参数
Table 2 Composition of the plating solution and process parameters

Parameters	Value
$C_{NaH_2PO_2} / (g \cdot L^{-1})$	25
$C_{CH_3COONa} / (g \cdot L^{-1})$	20
$C_{C_2H_5COOH} / (g \cdot L^{-1})$	2.2
$C_{NiSO_4} / (g \cdot L^{-1})$	20-35
$C_{SnCl_4} / (g \cdot L^{-1})$	25-35
$C_{C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O} / (g \cdot L^{-1})$	20-30
$C_{C_3H_6O_3} / (g \cdot L^{-1})$	40-50
pH	4.5
Temperature/ $^{\circ}C$	88
Time/h	2.2

表 3 L₉(3⁴)正交试验方案及结果

Table 3 Experimental program and data processing of L₉(3⁴) orthogonal test

No.	C _{NiSO₄} / (g · L ⁻¹)	C _{SnCl₄} / (g · L ⁻¹)	C _{C₆H₅O₇Na₃ · 2H₂O} / (g · L ⁻¹)	C _{C₃H₆O₃} / (mL · L ⁻¹)	w _{Ni} / %	w _{Sn} / %	w _P / %	Score of surface	Deposition rate/(μm · h ⁻¹)
1	25	25	20	40	81.78	6.26	11.96	3	7.2
2	25	30	25	45	79.41	10.57	10.02	1	7.6
3	25	35	30	50	79.13	10.97	9.90	3	7.2
4	30	25	25	50	81.15	9.54	9.31	2	6.8
5	30	30	30	40	81.76	9.66	8.58	2	15.2
6	30	35	20	45	82.10	8.21	9.69	1	6.4
7	35	25	30	45	82.76	5.94	11.30	1	12.0
8	35	20	20	50	80.42	6.88	12.70	1	7.2
9	35	35	25	40	81.40	7.53	11.07	3	10.0
w _{Ni} / %	k ₁	80.11	81.90	81.43	81.67				
	k ₂	81.67	80.53	80.65	81.42				
	k ₃	81.53	80.88	81.22	80.23				
	R	1.56	1.37	0.78	1.44				
w _{Sn} / %	k ₁	9.27	7.25	7.12	7.82				
	k ₂	9.14	9.04	9.21	8.24				
	k ₃	6.78	8.90	8.86	9.13				
	R	2.49	1.79	2.09	1.31				
w _P / %	k ₁	10.63	10.86	11.45	10.56				
	k ₂	9.19	10.43	10.13	10.34				
	k ₃	11.69	10.22	9.93	10.64				
	R	2.50	0.64	1.52	0.30				
Score of surface *	k ₁	2.3	2.0	1.7	2.7				
	k ₂	1.7	1.3	2.0	1.0				
	k ₃	1.7	2.3	2.0	2.0				
	R	0.6	1.0	0.3	1.7				
Deposition rate/ (μm · h)	k ₁	7.3	8.7	6.9	10.8				
	k ₂	9.5	10.0	8.1	8.7				
	k ₃	9.7	7.9	11.6	7.1				
	R	2.4	2.1	4.7	3.7				

Note: * Score of surface means the nucleation rate of the coatings during the growing process. The high score indicates the high nucleation rate.

1.2 镀层组织结构与性能表征

采用 S-4800 (Hitachi, Japan) 扫描电镜观察 Ni-Sn-P 镀层的表面及截面形貌,并用仪器附带

的 X 射线能谱仪(EDS)分析镀层中各元素的含量。测试时分别选取 3 个不同微区检测,对 3 次测得的结果求平均值。采用 X'Pert Pro 型 (Philips, Holland) X 射线衍射仪分析镀层的物相组成。

腐蚀试验按照国家标准《人造气氛腐蚀试验—盐雾试验》(标准号:GB/T 10125-1997)进行。腐蚀试验采用中性盐雾试验方法,试验仪器为 YWX/Q-150 型盐雾腐蚀试验箱,采用连续喷雾。腐蚀介质为去离子水配置的 NaCl 溶液,浓度为 (50 ± 5) g/L,调整溶液 pH 值保持在 6.5~7.2 范围内;盐雾箱内温度设定为 (35 ± 2) °C;腐蚀时间为 480 h。

2 结果与讨论

2.1 镀层的成分分析

从表 3 可知,Ni 的含量最高,均在 79% 以上,并且波动不大,这表明 Ni 含量比较稳定,受化学镀液组分的影响很小;另外,Sn、P 含量分别为 6%~11% 和 9%~13%,由于 Sn、P 含量本身比较低,且上下波动幅度较大,这表明镀层中 Sn、P 含量受镀液组分影响较大。

根据正交试验方法对 Ni-Sn-P 镀层中各元素含量进行综合分析可知,镀液组分对 Ni 含量的影响很小,极差值均在 2.0 以内。Sn 含量受化学镀液成分及浓度的影响较大, NiSO_4 主盐对 Sn 含量的作用最为显著,随着 NiSO_4 浓度的增大,Ni-Sn-P 镀层中的 Sn 含量降低,说明 Sn^{4+} 的还原过程受到了抑制;柠檬酸钠和氯化锡浓度分别为 25 g/L 和 30 g/L 时,镀层中 Sn 含量最高;乳酸有利于 Sn^{4+} 还原,乳酸浓度越大,镀层中 Sn 含量越高。P 含量受 NiSO_4 浓度的影响最明显;其次是柠檬酸钠,柠檬酸钠不利于 P 的生成,柠檬酸钠浓度越大,镀层中 P 含量越低;氯化锡和乳酸对 P 含量作用较弱。在酸性体系中^[14], $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 氧化为 $\text{H}_2\text{PO}_3^{3-}$ 的电位远低于 +0.15 V ($\varphi^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$),-0.136 V ($\varphi^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$) 和 -0.25 V ($\varphi^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$),且 -0.25 V ($\varphi^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$) 低于 +0.15 V ($\varphi^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$),因此,次亚磷酸根和镍均可以将 Sn^{4+} 离子还原;虽然次亚磷酸根的分解伴随镀层中 P 的生成,但文中还原剂 NaH_2PO_2 的浓度一定,因此,主盐 NiSO_4 的浓度是镀层成分最主要的影响因素。

2.2 镀层的相结构

图 1 为 9 种不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P 镀层的 XRD 衍射图谱,从图中可知,9 种镀层均在 $44^\circ \sim 45^\circ$ 之间出现一个宽峰,这对应 Ni(111) 的衍射峰,表明镀层组织以非晶态结构

为主^[4,15]。化学镀 Ni-P 镀层的晶态结构与镀层中 P 含量有主要关系,当镀层中 P 含量大于 8% 时,Ni-P 镀层呈非晶态结构,Sn 元素的加入有利于促使 Ni-Sn-P 镀层形成非晶态^[16]。文中 9 种镀层的 P 含量均在 8% 以上,属于高 P 镀层,加之 Sn 元素的作用,因此镀层表现为以非晶态为主的结构。图中未出现纯 Sn、P 以及合金相的衍射峰,这可能是因为 Sn、P 含量较低或者以非晶态形式存在。另外,9 种不同镀液组分下制备的 Ni-Sn-P 镀层,在晶体结构未出现明显变化,这表明镀液组分的浓度变化对高 Sn 含量的 Ni-Sn-P 镀层的微观结构作用不大。Ni-Sn-P 镀层的晶体结构主要是由镀层中的 P 含量和 Sn 含量决定,P、Sn 元素的加入使镀层向非晶结构方向转化。

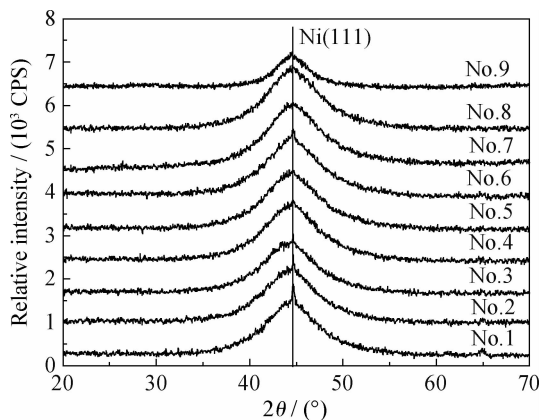


图 1 不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P 镀层的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the Ni-Sn-P coatings deposited in various plating solution

2.3 镀层表面与截面形貌

图 2 为不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P 镀层的表面形貌,可以看出,镀层表面均由大小不一的胞状结构组成,这可能与镀层的堆积沉积方式有关,Cargill^[17]根据金属液体的结构模型提出非晶态镀层结构模型为等径的硬球均匀地、连续地、无规则地堆垛,化学沉积过程正是离子往基体表面堆积的结果。镀层表面胞状突起尺寸的大小与镀层沉积过程中的形核率有关^[18],形核率越高,生长结束时镀层表面单位面积内的胞状数量越多,尺寸越小,表面越光滑;相反,形核率越低,初期形核点较少,镀层表面胞状尺寸较大,单位面积内的胞状数量也越少。图中 1、3 和 9 号镀层表面胞状尺寸较小,胞状数量较多,镀层表

面光滑,这表明镀层沉积过程中形核率较高;4 和 5 号镀层表面的球状突起尺寸增大,表明沉积过程中形核率有所下降;2、6、7 和 8 号镀层表面球状突起尺寸进一步增大,表面胞状结构大小不均匀,表明沉积过程中形核率很低。

从图中还可以看出,某些大胞状组织内存在许多小的胞状突起,这可能是因为大胞状结构本

身是由小胞生长连接而成。在生长条件不均匀的情况下,条件有利的地方先形核生长,形成小胞状组织,下一个胞状的形成是以已经形成好的胞状边界为核心,逐渐向四周生长,小胞状连成大胞状。与此同时,小胞状组织内的原子在界面处发生扩散,使得小胞状组织间的界面变得模糊,故大胞状的边界较明显。

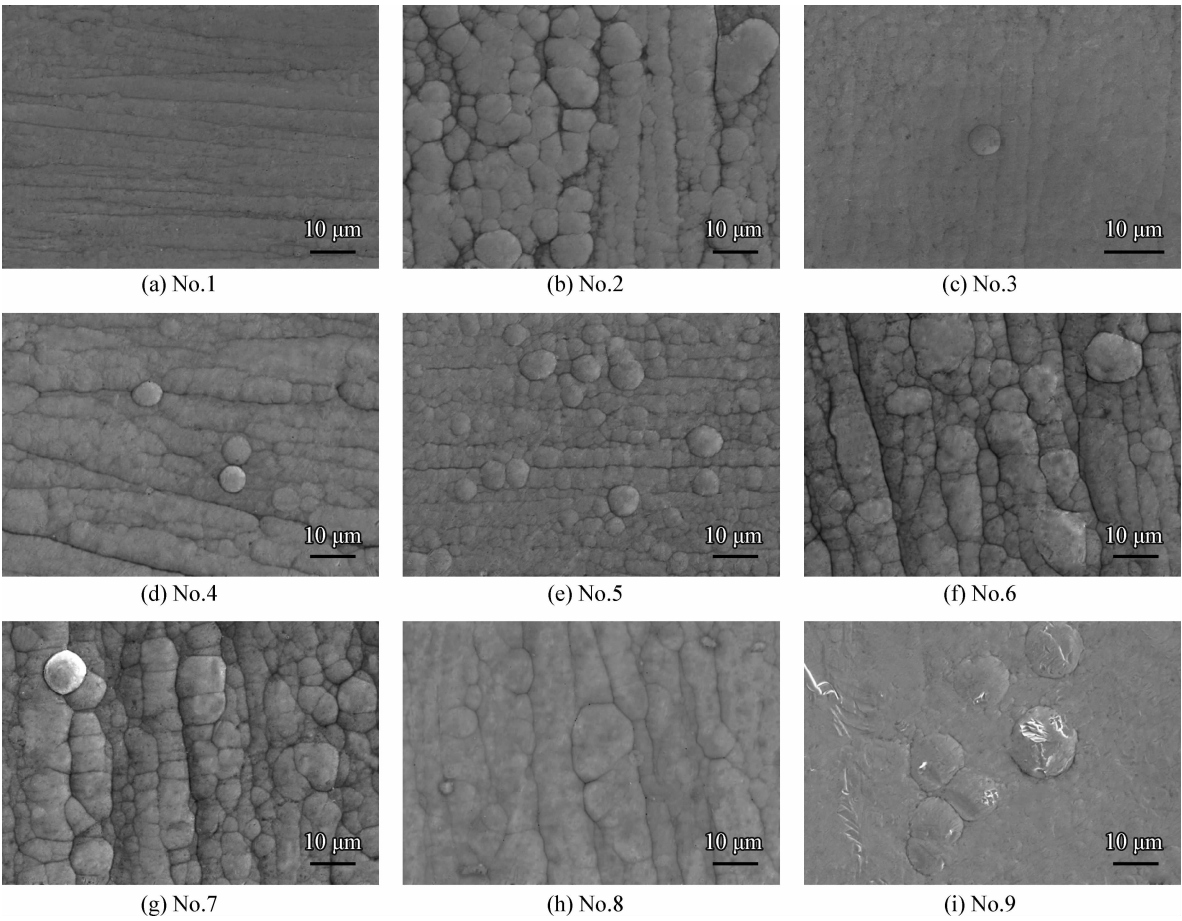


图 2 不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P 镀层的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the Ni-Sn-P coatings deposited in various plating solution

镀层表面结构与镀液成分、温度以及 pH 等因素相关,文中 9 组样品的制备均在同一温度及 pH 条件下进行,因此,镀液组分变化是镀层表面结构差异和形核率不同的直接原因。刘克铭^[11]等人在 AZ91D 镁合金上制备了低 Sn 含量的 Ni-Sn-P 镀层,指出 Sn 含量对镀层表面胞状结构大小有影响,当 Sn 含量较低时,增大 Sn 含量,镀层表面胞状结构尺寸减小,表面更光滑,但 Sn 含量过大时,胞状又增大。而 Yong Zou^[15]等人在文献中指出,Ni-Sn-P 镀层表面胞状结构之间的界面随着镀液组分中锡盐浓度的增大而减少,Sn 含

量越多,胞状的尺寸越大。文中采用正交设计的方法,镀液成分中同时有 4 个因素在变化,因此,镀层表面形貌和形核率的变化是多因素综合作用的结果。为了进一步了解镀液各组分的浓度与形核率的对应关系,采用评分法进行分析,将研究中的镀层形貌分为 3 个等级,取 2、6、7 和 8 号镀层为一级,记 1 分;4、5 号为二级,记 2 分;1、3 和 9 号为三级,记 3 分,评分结果如表 2 所示。从表中可知, $C_3H_6O_3$ 对镀层的形核率影响最大,而 $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ 对其影响最小;其次,Ni-SO₄ 主盐和 $C_3H_6O_3$ 络合剂浓度越低时,Ni-Sn-

P 镀层的形核率较高,表面胞状结构的尺寸较小,表面较均匀,而 SnCl_4 主盐和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 络合剂在高浓度时,Ni-Sn-P 镀层的形核率较高,镀层表面形貌较好。

图 3 为不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P

P 镀层的截面断口。从图中可知,各样品中镀层与基体之间有明显的界面,除了 6 号样品,其余样品在镀层与基体结合界面处未出现缝隙。各镀层组织致密,无贯穿性孔洞,为镀层的耐蚀性提供了保证。

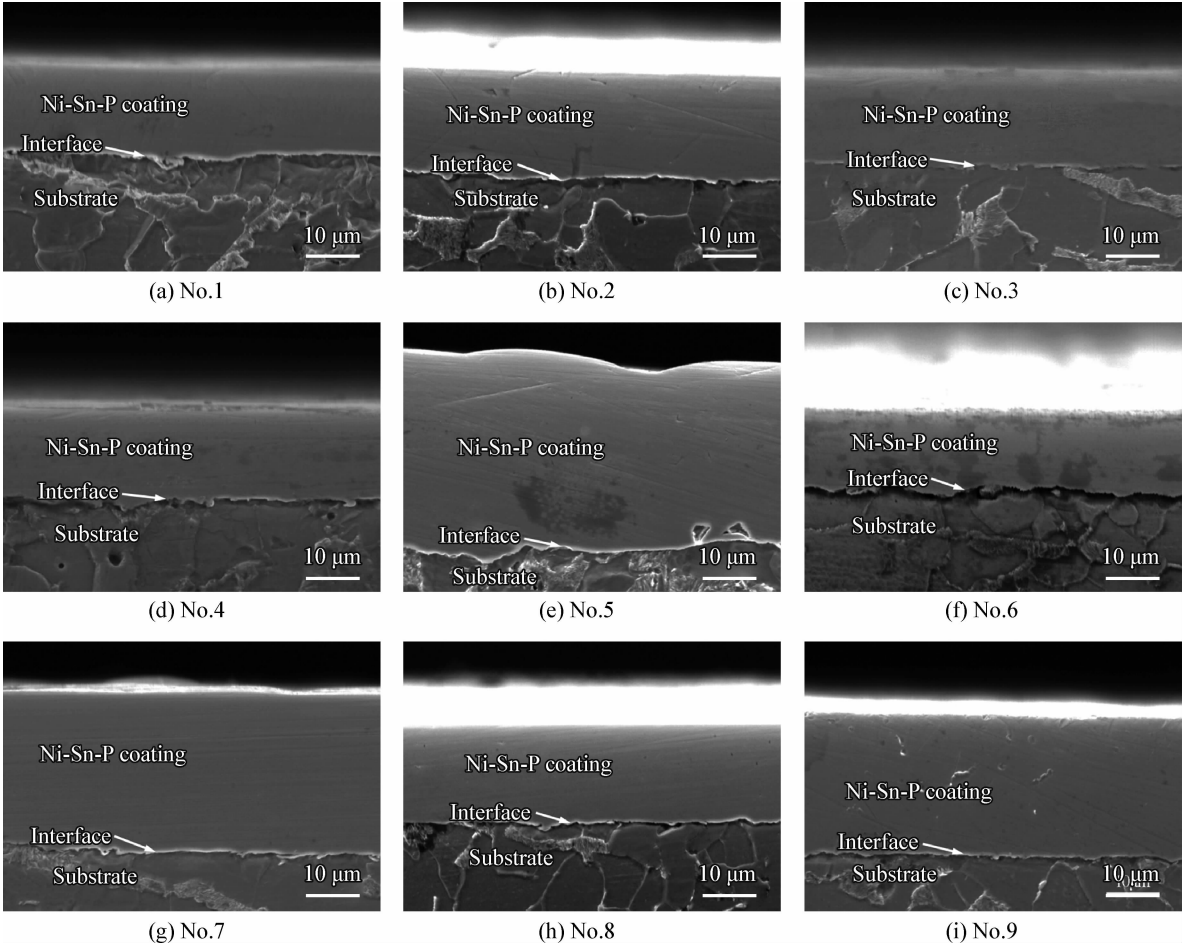


图 3 不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P 镀层的截面形貌

Fig. 3 Cross section morphologies of the Ni-Sn-P coatings deposited in various plating solution

2.4 镀层厚度与沉积速率

图 4 为不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P 镀层的厚度和沉积速率,施镀 2.5 h 后,镀层的厚度都超过了 15 μm 。从图中可知,5 和 7 号样品中镀层的厚度明显比其余各样品镀层的厚度大,5 号镀层最厚,且厚度分布不均匀(图 3(e)),最厚达 40 μm ,最薄为 32 μm ,沉积速率最大,7 号镀层厚度为 32 μm ,9 号镀层为 25 μm ,镀速居中。化学镀镍镀速与镀液的成分及浓度有关^[12-13]。因此,文中镀层的沉积快慢是由镀液组分及浓度决定,镀液组分对镀层沉积速率的影响见表 3。从表中可以看出, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

和 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 络合剂对镀速的影响明显大于主盐对镀速的影响,其中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对镀速影响最大,它促进镀层的生长,浓度越大,镀速越快; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 抑制镀层的生长,浓度越大,沉积速率越小; NiSO_4 主盐对镀层的生长有利,浓度越大,镀层沉积越快。沉积速率越大镀覆效率越高,沉积厚度也越大,镀层孔隙率下降;但沉积过快,会降低镀液的稳定性,降低镀层生长的均匀性,镀层表面胞状结构尺寸偏差大,影响镀层组织的致密度,镀层性能变差。

在相同的沉积时间下,5 号镀层厚度最大,沉积速率最快,镀层表面凹凸不平,对耐蚀性不利,该镀液配方欠佳。沉积速率居中的 9 号镀层,表

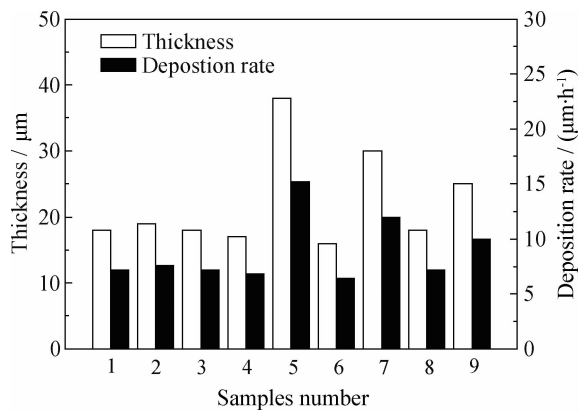


图 4 不同镀液组分下制备的 Ni-Sn-P 镀层的厚度和沉积速率

Fig. 4 Thickness and deposition rate of the Ni-Sn-P coatings deposited in various plating solution

面胞状突起尺寸较小,组织均匀,外观光滑平整。因此,单从镀层沉积速率的角度分析可知,镀速越快,镀层表面越不均匀,镀液配方越差。

2.5 镀层的耐蚀性

图 5 为各镀层在中性盐雾试验条件下腐蚀 480 h 后的外观形貌,从图中可知,无镀层的 L245 基体经过 480 h 的盐雾试验后,发生了严重的均匀

腐蚀,表面生成大量铁锈。通过对比发现,L245 基体经过化学镀高 Sn 含量的 Ni-Sn-P 镀层处理后,其耐蚀性有明显提高。9 号镀层表面未出现腐蚀痕迹,耐蚀性最好;其次是 8 号镀层;1、2 和 5 号镀层在样品边缘发生了腐蚀,腐蚀的面积较小;3、4、6 和 7 号镀层发生腐蚀的范围进一步增大,耐蚀性较差。根据表 3 的耐蚀性评定等级,得到各镀层的耐蚀等级如表 4 所示。

L245 基体与 Ni-Sn-P 镀层体系在 Cl^- 环境下通常发生局部点腐蚀现象,这与镀层中形成的孔隙有关。在 NaCl 电解质环境下,基体 Fe 与镀层中的 Ni 形成了腐蚀微电池,Fe 在 NaCl 溶液中的稳定电位比 Ni 更负,因此 Fe 作为阳极,发生腐蚀。根据镀层的组织结构判断,1、3 和 9 号的组织更均匀,耐蚀性较好,但由于 1 号和 3 号的厚度较 9 号小,镀层中孔隙率较多,故 1 号和 3 号的耐蚀性降低。尽管 5 号镀层组织胞状结构尺寸较大,且分布不均,但由于镀层厚度较大,因而其耐蚀性比 3、4、6 和 7 号好。通过正交试验及分析可知,9 号的镀液组分最佳,在该镀液配方下获得 Ni-Sn-P 镀层的沉积速率较高,镀层组织均匀,耐蚀性能最好。

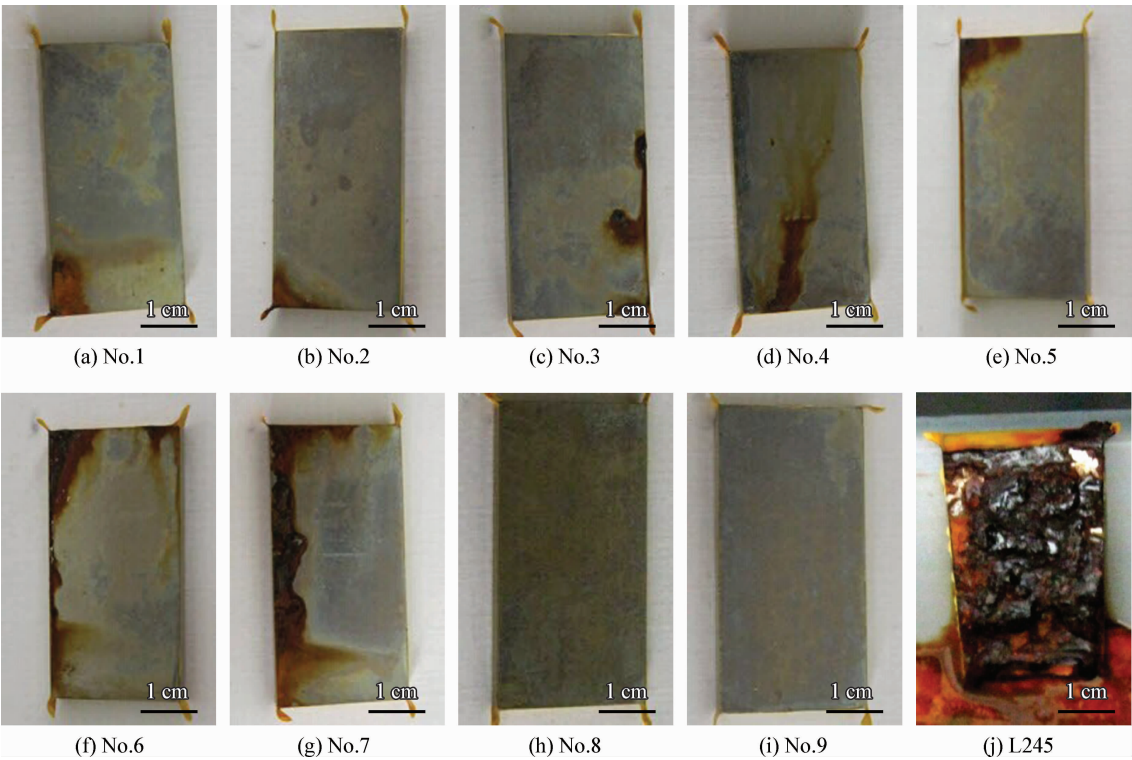


图 5 不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-P 镀层盐雾腐蚀 480 h 后的宏观形貌

Fig. 5 Macro morphologies of the Ni-Sn-P coatings deposited in various plating solution after salt-spray test for 480 h

表 4 腐蚀区面积与耐蚀等级的对应关系

Table 4 Correspondence table between the corrosion resistance level and the corrosion area

Corrosion area/%	Corrosion resistance level
None	10
<0.1	9
>0.1~0.25	8
>0.25~0.5	7
>0.5~1.0	6
>1.0~2.5	5
>2.5~5	4
>5~10	3
>10~25	2
>25~50	1

表 5 Ni-Sn-P 镀层的耐蚀等级

Table 5 Corrosion resistance level of the Ni-Sn-P coatings

Sample	Corrosion resistance level
1	9
2	9
3	7
4	7
5	9
6	8
7	8
8	10
9	10
L245	1

3 结 论

(1) 通过对镀液成分和浓度的合理选择, 获得了高 Sn 含量的 Ni-Sn-P 三元复合镀层。改变镀液组分中主盐和络合剂的浓度, Ni-Sn-P 镀层中 Sn、P 元素的含量发生了明显变化, Ni 含量变化较小。NiSO₄ 主盐对 Sn、P 含量的作用较大, 随着 NiSO₄ 浓度的增大, Ni-Sn-P 镀层中的 Sn 含量降低, 当 NiSO₄ 浓度为 35 g/L 时, P 含量最高。乳酸有利于 Sn⁴⁺ 还原, 乳酸浓度越大, 镀层中 Sn 含量越高。柠檬酸钠不利于镀层中 P 的形

成, 柠檬酸钠浓度越大, 镀层中 P 含量越低。

(2) 高 Sn 含量 Ni-Sn-P 镀层组织以非晶态结构为主, 表面形态为典型的胞状结构。当 C₃H₆O₃ 和 NiSO₄ 在低浓度越时, Ni-Sn-P 镀层的形核率较高, 表面胞状结构的尺寸较小, 表面较均匀; 当 SnCl₄ 和 C₆H₅O₇Na₃ · 2H₂O 在高浓度时, Ni-Sn-P 镀层的形核率较高, 镀层表面形貌较好。

(3) 高 Sn 含量 Ni-Sn-P 镀层的厚度与沉积速率与镀液组分相关, C₆H₅O₇Na₃ · 2H₂O 和 C₃H₆O₃ 络合剂对镀速的影响明显大于主盐对镀速的影响。C₆H₅O₇Na₃ · 2H₂O 对镀速影响较大, 有利于镀层的沉积; C₃H₆O₃ 对镀层的生长具有抑制作用, 浓度越大, 沉积速率越小; NiSO₄ 主盐对镀层的生长有利, 浓度越大, 镀层沉积越快。

(4) 最优镀液组分为 35 g/L 硫酸镍、35 g/L 氯化锡、25 g/L 柠檬酸钠和 40 mL/L 乳酸, 在该条件下获得的 Ni-Sn-P 镀层沉积速率较快, 且组织均匀, 耐蚀效果最好。

参考文献

[1] 闫洪, 窦明民, 陈越, 等. 化学镀镍基合金的性能优势和应用 [J]. 中国表面工程, 2001, 14(4): 11-14.

[2] 黄燕滨, 刘德刚, 时小军, 等. 车辆零件再制造化学镀技术研究 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(s): 201-206.

[3] 王敏, 刘锦云, 付正鸿, 等. 紫铜化学镀 Ni-P 合金工艺 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 90-95.

[4] Zhang W X, Jiang Z H, Li G Y, et al. Electroless Ni-Sn-P coating on AZ91D magnesium alloy and its corrosion resistance [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(12): 2570-6.

[5] 卢亚辉, 黄燕滨, 时小军. 化学镀非晶态 Ni-P 镀层孔隙率及其结构研究 [J]. 中国表面工程, 2002, 15(3): 40-42, 45.

[6] Bouanani M, Cherkaoui F, Fratesi R, et al. Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni-Zn-P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29: 637-645.

[7] 林忠华, 林琳, 杜金辉, 等. 镍-锡-磷三元合金镀层及其应用 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 22(6): 51-54.

[8] Georgieva J, Armanow S. Electroless deposition and some properties of Ni-Cu-P and Ni-Sn-P coatings [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007, 11: 869-876.

[9] 刘波, 黄燕滨, 张平, 等. 化学镀 Ni-Cu-P 镀液组成研究 [J]. 中国表面工程, 2004, 17(6): 36-39.

[10] 任志华, 田立朋. 稀土元素对酸性化学镀镍的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 79-83.

[11] 刘克铭, 马壮, 李海玉, 等. Ni-Sn-P 化学镀层对镁合金耐

蚀性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2013, 42(8):142-144.

[12] 王红艳, 叶向荣, 刘琴, 等. 钢铁表面 Ni-Sn-P 合金镀层组成及其耐蚀性 [J]. 应用化学, 1999, 16(5): 45-48.

[13] 王宏智, 彭海波, 陈君, 等. 化学镀 Ni-Sn-P 合金的研究进展 [J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(6): 51-54.

[14] 宋长生. 液相沉积 Ni-Sn-P 合金镀层的热力学探讨 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(3): 99-101.

[15] Zou Y, Cheng Y H, Chen L, et al. Effect of Tin addition on the properties of electroless Ni-P-Sn ternary deposits [J]. Materials Transactions, 2010, 51(2): 277-281.

[16] Zhang B W, Xie H W. Effect of alloying elements on the amorphous formation and corrosion resistance of electroless Ni-P based alloys [J]. Materials Science and Engineering,

2000, 281: 286-291.

[17] Chagill G S. Dense random packing of hard spheres as a structural model for nanocrystalline metallic solids [J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41: 2248-50.

[18] Balaraju J N, Rajam K S. Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 195: 154-161.

作者地址: 四川省成都市一环路南一段 24 号 610065
四川大学制造科学与工程学院
Tel: (028) 8540 3689
E-mail: fanhy@scu.edu.cn

(责任编辑: 常青)

• 学术动态 •

2014 年全国博士生学术论坛——先进材料与可持续制造第一轮通知

“2014 年全国博士生学术论坛”将于 2014 年 9 月 21—23 日在北京丰台举行。论坛由教育部、全军学位办、总装司令部军训局主办, 装甲兵工程学院承办, 主题为“先进材料与可持续制造”。届时论坛组委会将诚邀领域内知名院士、专家和学者蒞会指导。

征文范围包括表面工程研究和应用的各个方面, 主要专题(但不限于)包括: ①先进材料技术: 纳米材料技术与应用; 低碳节能材料开发; 增材制造(3D 打印); 高速、超精密加工及检测技术等; ②表面工程技术: 表面改性技术; 热喷涂技术、堆焊技术、激光熔覆技术及等离子熔覆技术; 电化学及微弧氧化; 摩擦、磨损与润滑; 腐蚀与防护; 表面工程数值模拟及表面材料表征; 生物表面工程; 薄膜材料等; ③再制造工程: 绿色再制造工程; 绿色制造技术标准; 再制造资源规划与设计技术; 再制造加工关键技术; 再制造损伤检测与寿命评估技术等; ④其它可持续制造技术。

会议论文要求: 全国高校及研究所材料、机械等相关领域的在读博士生、在站博士后、优秀硕士生及青年教师的原创性未发表的学术论文, 需同时提交论文详细摘要和全文, 所征集的论文将制成论文集。摘要和全文一律电子投稿至邮箱: bsst2014@163.com, 截止日期为 2014 年 8 月 20 日, 并注明邮件主题“会议论文+第一作者姓名”。详细格式可参见《中国表面工程》编辑部网站 <http://www.csejournal.com> 的“投稿指南”。优秀论文将推荐至中文核心期刊《中国表面工程》(2013 年影响因子达 0.924) 发表。

本次论坛不收取费用, 论坛组委会为参会学生免费提供食宿, 往返交通费由参会人员自己承担(部分偏远地区参会学生报销往返硬卧车票)。

(本刊编辑部 供稿)