

2000-08-28

Electrochemical Evaluation on the Porosity of Electroless Ni-P Alloy Coatings

Hong-ying Yu

Dong-bai Sun

Jing-bing Huang

De-jun Yang

Recommended Citation

Hong-ying Yu, Dong-bai Sun, Jing-bing Huang, De-jun Yang. Electrochemical Evaluation on the Porosity of Electroless Ni-P Alloy Coatings[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(3): 335-340.

DOI: 10.61558/2993-074X.1395

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss3/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)03-0335-06

化学镀镍磷合金镀层孔隙率的电化学评价

俞宏英*, 孙冬柏, 黄锦滨, 杨德钧
(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

摘要 本文通过研究镍磷合金、镍磷合金镀层和碳钢在不同浓度硝酸溶液中的动电位极化曲线, 选择了能够快速检测镍磷合金镀层孔隙率的硝酸浓度, 并对不同厚度的镍磷合金镀层试样进行评价. 结果表明: 镍磷合金镀层在 10% 硝酸溶液中的动电位极化曲线能准确地反映镀层的孔隙率, 该硝酸溶液最适合作为应用电化学方法检测镀层孔隙率的检测溶液, 其变化规律是随着镀层孔隙率的减少, 镀层的腐蚀电位逐渐正移. 应用常规的孔隙率检测方法只能检测较大的孔隙.

关键词 电化学, 孔隙率, 镍磷合金, 镀层

中图分类号: TG174.3

文献标识码: A

一般认为, 化学镀镍磷合金的沉积过程是依照硬球无规密堆积模型进行的, 但研究表明, 在化学镀镍磷合金镀层中, 除了均匀的镍磷非晶态合金外, 还存在着磷元素的偏聚区和 Ni_2P 、 Ni_3P 、及 Ni_5P_2 等微晶相. 这种磷元素的分布不匀, 无疑使镍磷镀层的孔隙比完全依照硬球随机紧密堆积所产生的孔隙要大, 以至于即使镀层已经达到相当的厚度, 仍不能忽略其孔隙的存在.

镍磷合金镀层中孔隙的尺寸及数量对镀层的耐蚀性起着决定性的作用. 当镀层存在较大的孔隙, 并形成直达基体的通孔时, 腐蚀性介质就能穿过镀层直接与基体发生化学反应, 使镀层和与基体之间在腐蚀性介质中形成电偶, 并且基体常常表现为阳极, 从而加速腐蚀, 最终使镀层失去了保护作用. 常规的孔隙率检测方法, 例如贴滤纸法、涂膏法等, 均是依据镀层表面出现的来自基体穿过孔隙的腐蚀产物量来判断镀层孔隙的多少. 这些方法存在两方面问题: 由于镀层的孔隙造成基体腐蚀而产生的、并能在镀层表面检测到的腐蚀产物的量及分布, 不能准确反映镀层孔隙的数量及位置. 当镀层孔隙很小、不足以使腐蚀产物通过或镀层相对较厚, 虽然存在孔隙, 但短时间内腐蚀产物还无法穿过. 这样, 常规的检测方法就不能真实反映镀层的孔隙情况. 但这些孔隙对镀层的耐蚀性仍能产生影响. 由于孔隙在镍磷镀层耐蚀性评价上极为重要. 有必要寻找一种新的、更为灵敏、准确的孔隙率的评价方法, 作为评价镍磷合金镀层耐蚀性优劣的重要依据.

电化学测试方法能准确反映镀层表现状态的细微差异, 如能选择合理的测试溶液, 通过电化学测试就能准确反应镀层孔隙的状况. 经过对镍磷合金镀层在硝酸溶液中的腐蚀行为研究

收稿日期: 1999-12-16, 修订日期: 2000-04-03

* 通讯联系人

发现^[1]:不同浓度的硝酸溶液对镀层的腐蚀性是不相同的,可以选择一种浓度合适的硝酸溶液,以便从中利用电化学方法测量镀层孔隙,得到既快速又准确的结果.根据电化学测试原理,对硝酸溶液浓度的选择可遵循以下原则:在测试溶液中,镍磷合金、镍磷合金镀层和碳钢应表现出尽可能大的腐蚀电位差异;并且,镍磷合金的腐蚀速率应尽可能小,而碳钢基体的腐蚀速率则尽可能大.这样才能在快速反映镀层孔隙状态的同时,避免扩大镀层原有的孔隙.

根据以上分析,本文利用动电位极化曲线测量研究了镍磷合金镀层的孔隙,并选择出检测镍磷合金镀层孔隙的最佳硝酸溶液浓度.

1 实验

采用的镍磷合金化学镀工艺为 AEN540^[2].试样的尺寸均为 $\varnothing 16 \times 2$ mm.为了研究比较镍磷合金与镍磷合金镀层之间的差异,将镍磷合金镀层(厚度为 50 μm)与基材剥离,制备成镍磷合金试样.为了获得不同孔隙率的镀层,将碳钢试样施镀不同时间,得到不同厚度的镍磷合金镀层,制备成镍磷合金镀层试样.

动电位极化曲线测量采用美国 EG&G 公司 M352 腐蚀电化学测试系统.测试溶液均用分析纯硝酸与蒸馏水配制而成.参比电极为饱和甘汞电极.为了避免硝酸的强腐蚀性,采用琼脂盐桥连接电解池和参比电极.

实验采用美国 DI(Digital Instruments)公司 Nano Scope a-D3000 型 contact AFM 模式的 N T-S 氧化硅针尖进行试样形貌的扫描观察.

2 结果与讨论

首先利用动电位极化技术测试了镍磷合金、镍磷镀层及碳钢三种试样分别在 3%、5%、7%、10%、20%、30%、40%、50%、68% 九种不同浓度硝酸溶液中的阳极极化曲线,并进行筛选对比.上述三种材料在不同浓度的硝酸溶液中的氧化性及其腐蚀规律和腐蚀速率均有很大差异,图 1 表示了镍磷合金、镍磷镀层及碳钢三种试样在不同浓度硝酸溶液中的阳极溶解行为.由上述极化曲线得到的电化学参数如表 1 所示.

表 1 镍磷合金、镀层及碳钢在不同浓度硝酸溶液中的电化学参数
Tab. 1 Electrochemical Parameters for Ni-P alloy, Ni-P coating and carbon steel
in nitric acids with different concentrations

nitric acids concentrations/ wt %	Ni-P alloy		Ni-P coating		carbon steel	
	E_{com}/mV	$I_{\text{com}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	E_{com}/mV	$I_{\text{com}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	E_{com}/mV	$I_{\text{com}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
3	102.3	0.03752	- 2.78	0.0772	- 292.4	7.203
5	47.99	0.01427	- 2.439	0.09739	- 249.1	13.27
7	75.62	0.2561	12.18	0.07897	- 214.8	43.55
10	42.43	0.01719	264	0.02919	171.3	59.56
20	552.7	0.06144	537.7	0.2301	- 149.7	100.2
30	650.3	1.582	654	3.919	- 109.4	86.87
40	684.1	7.517	693.8	4.293	899.5	0.886
50	733.6	30.3	757	7.875	942.3	0.862
68	781.3	2.554	769.2	1.507	902.8	0.4402

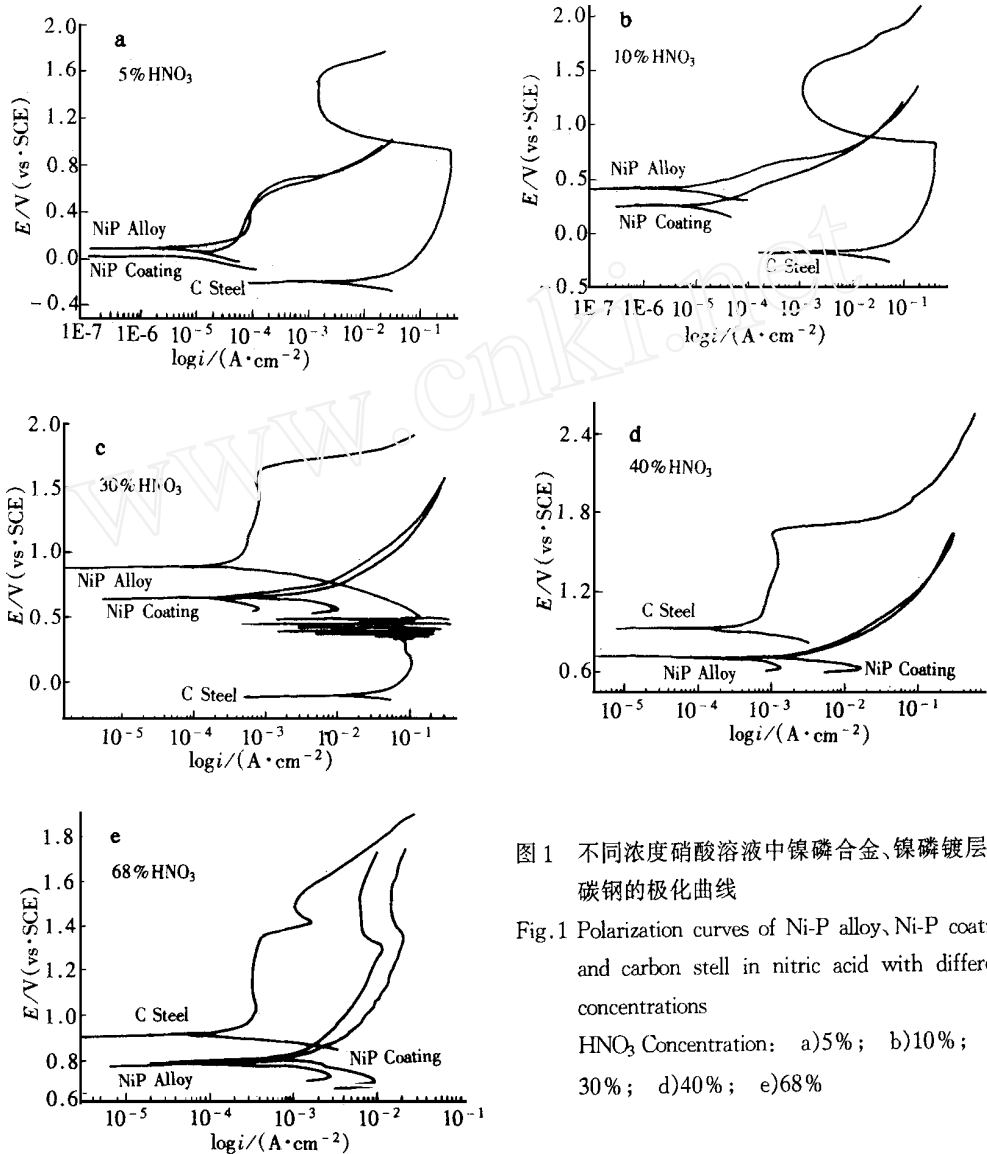


图 1 不同浓度硝酸溶液中镍磷合金、镍磷镀层及碳钢的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of Ni-P alloy, Ni-P coating and carbon steel in nitric acid with different concentrations

HNO₃ Concentration: a)5%; b)10%; c) 30%; d)40%; e)68%

如图 1 表明:在低浓度硝酸溶液中,碳钢的腐蚀电位远低于镍磷合金及镍磷镀层的腐蚀电位,因而是阳极;然而,当硝酸溶液浓度超过 30 % 以后,碳钢开始发生钝化,相应的腐蚀电位大幅度正移,并且超过了同样溶液中镍磷合金及镍磷镀层的腐蚀电位,此时在碳钢和镍磷合金组成的电偶体系中,碳钢成为阴极,镍磷合金成为阳极.因而,在 30 % 浓度以上的硝酸溶液中,镀层表面的电化学行为是以镍磷合金为主导,无法突出显示由于镀层存在孔隙而造成镀层表面电化学性能的变化.此表明,30 % 浓度以上的硝酸溶液不适于作为镍磷合金镀层孔隙率电化学测试的溶液.

在 20 % 硝酸溶液中,镍磷合金与镍磷镀层的腐蚀电位相差很小 (< 20 mV),亦即作为完全

无孔隙的镍磷合金与有孔隙的镍磷镀层之间的自腐蚀电位十分接近. 这样, 就没有足够大的电位变化空间可用以评价镍磷镀层由于孔隙率变化所造成的腐蚀电位改变. 因此, 20%硝酸溶液也不适合评价镍磷镀层的孔隙率. 同样, 在 3%至 7%的硝酸溶液中, 镍磷合金和镍磷镀层的腐蚀电位差小于 100 mV, 作为评价镀层孔隙率的溶液均不理想.

在 10%硝酸溶液中, 碳钢的腐蚀电位远低于镍磷合金, 因此, 对由碳钢与镍磷合金组成的镍磷镀层电偶体系, 一旦镀层存在孔隙, 碳钢将作为阳极优先腐蚀, 此时, 碳钢在镍磷镀层腐蚀电位下的腐蚀电流也与镍磷合金相差很大. 可见, 采用 10%硝酸溶液能够为镍磷镀层孔隙率的电化学测量提供合适的热力学条件和动力学条件. 此外, 镍磷合金和镍磷镀层在 10%硝酸溶液中的腐蚀电位相差 160 mV 左右, 为评价镍磷镀层由于孔隙造成的腐蚀电位变化提供了较大的电位空间.

图 2 是由失重法得到的在不同浓度的硝酸溶液中, 镍磷合金、镍磷镀层及碳钢的腐蚀失重. 由图 2 可见: 随着硝酸溶液浓度的增加, 碳钢的腐蚀速率迅速增大, 但硝酸浓度达到 50%以后, 碳钢表面由于发生钝化, 其腐蚀速率大幅度下降. 从上述三种试样在不同浓度硝酸溶液中的腐蚀速率变化趋势可见: 在 10%硝酸溶液中镍磷合金及镀层的腐蚀轻微, 而碳钢具有较高的腐蚀速率.

由于镍磷合金试样与镍磷镀层试样是在相同的镀液及相同的工艺条件下获得的, 所不同的是镍磷镀层附着于碳钢基体, 而镍磷合金则没有. 因此, 它们之间的电化学参数差异就可作为评价镍磷合金镀层孔隙率的指标. 图 3 是不同厚度的镍磷镀层和镍磷合金以及碳钢在 10%硝酸溶液中的极化曲线, 由图可见: 镍磷合金镀层在 10%硝酸溶液中极化曲线的形状与镀层孔隙相关. 施镀 15 分钟和 60 分钟的镀层, 其极化曲线在 0.0 V 与 0.5 V 之间有很明显的钝化区, 与碳钢的极化曲线形状相近. 这表明施镀 60 分钟以下的镀层存在较多孔隙, 镀层所表现出来的主要是碳钢基体电化学特性. 但由于镍磷镀层的存在, 即使是施镀 15 分钟, 也使镀层的腐蚀电流大幅度下降. 并且, 随着镀层厚度增加(施镀 60 min), 镀层钝化区的电位范围缩小, 钝化现象减弱. 施镀 120 分钟以后的镀层, 其极化曲线在 1.0 V 以下已不处在钝化区, 形状与镍磷合金相近. 表明此时镀层的孔隙已大大减少, 镀层主要表现的是镍磷合金的电化学特性.

由极化曲线得到的不同厚度的镍磷合金镀层在 10%硝酸溶液中腐蚀电位和腐蚀电流如表 2 所示.

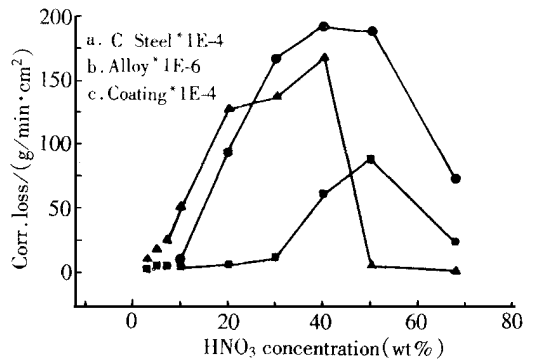


图 2 镍磷合金、镍磷镀层及碳钢在不同浓度硝酸溶液中的腐蚀速率

Fig. 2 Corrosion losses for Ni-P alloy, Ni-P coating and carbon steel in nitric acids with different concentrations

表 2 不同厚度镍磷镀层在 10%硝酸溶液中电化学参数

Tab. 2 Electrochemical parameters for Ni-P coatings with different thickness

Plating time/min	15	60	120	180	Ni-P Alloy
$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	-124.1	-80.71	45.91	72.47	424.3
$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	1999	41.51	39.46	42.28	17.19

据表 2:随着镍磷镀层厚度的增加,其腐蚀电位逐渐上升,但远低于镍磷合金的电位.说明镀层厚度增加确实使镀层的孔隙减少,但由于镀层沉积过程所具有的特性,其微观上的孔隙难以完全消除.因此,即便是施镀 180 分钟,厚度接近 $30\mu\text{m}$,其腐蚀电位也远低于镍磷合金的.分析不同厚度镀层的腐蚀电流发现:施镀 60 min 后,镀层的腐蚀电流就大幅度下降,说明此时镀层已基本覆盖碳钢基体.但镀层的进一步增厚,没有明显减低腐蚀电流的数值.这说明镀层的微小孔隙难以通过镀层的增厚完全消除.

利用原子力显微镜对镍磷合金镀层的表面形貌进行观察证实:镀层是以纳米或微米尺寸的球胞状物堆砌的形式成核并生长的.这样的镀层必然存在孔隙,即使是较厚的镀层也有孔隙(如图 4 所示).因此,对于镍磷合金和镍磷镀层来说,其电化学参数(腐蚀电位和腐蚀电流)无疑存在着差异.

由于化学镀镍磷镀层沉积形式的特点决定了镀层中存在着孔隙.并且,不同厚度的镀层其孔隙的数量和尺寸是不相同的.而不同的测试方法对孔隙的尺寸范围也有一定的要求.常规的孔隙率检测方法(如涂膏法),适用于检测比较大的孔隙,因为只有较大的孔隙才能允许腐蚀产物从孔隙中通过.当镀层孔隙较小,或镀层较厚时,该检测方法就不能反应镀层真实的孔隙情况.电化学测试方法,例如动电位极化曲线

测量,能精确显示镍磷镀层的孔隙.从镀层的腐蚀电位可反映出镀层孔隙率的大小.但镀层的

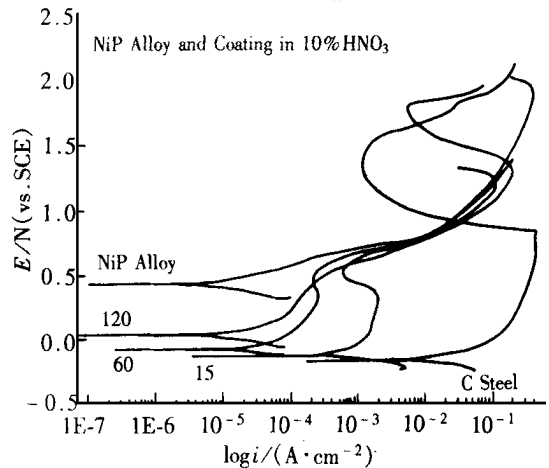


图 3 不同厚度的镍磷镀层、合金及碳钢在 10%硝酸溶液中的极化曲线(图中数字代表施镀时间, min)

Fig. 3 Polarization curves of Ni-P alloy, Ni-P coating with different thickness and carbon steel in 10% nitric acid, numbers representing the plating time (min)

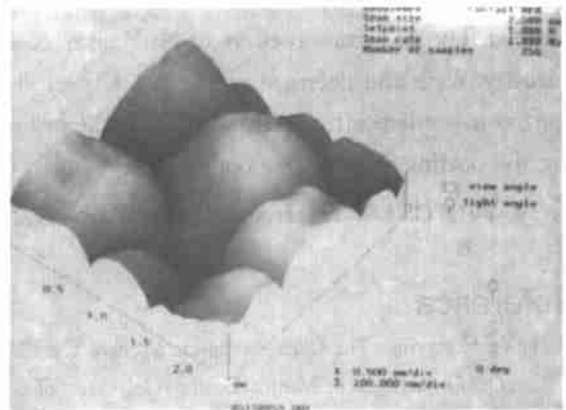


图 4 镍磷合金镀层表面 AFM 形貌图象

Fig. 4 The surface AFM morphology of Ni-P alloy coating

腐蚀电流与镀层厚度的对应关系较差.其原因可能是:即使镀层厚度增加,也仍然存在一定数量的微小孔隙,致使镀层的腐蚀电流保持在一定水平,且高于镍磷合金的腐蚀电流.

4 结 论

由上述实验结果及分析讨论可得出以下几点结论:

- 1) 10 %浓度的硝酸液,最适合作为用电化学方法测量镍磷镀层孔隙率的电解质检测溶液.
- 2) 镍磷合金镀层在 10 %硝酸溶液中的动电位极化曲线能较准确地反映镀层的孔隙率,即随镀层孔隙率的减少,镀层的腐蚀电位逐渐正移.而常规孔隙率检测方法只能检测较大的孔隙.

Electrochemical Evaluation on the Porosity of Electroless Ni-P Alloy Coatings

Yu Hong-ying^{*}, Sun Dong-bai, Huang Jing-bing, Yang De-jun

(Dept. of Surface Science and Corrosion Engi. Coll. of Materials Science and Engi.

Beijing Univ. of Science and Tech., Beijing 100083, China)

Abstract: By investigating the polarization curves of pure Ni-P alloy, Ni-P alloy coating and carbon steel in nitric acids with different concentrations, the suitable concentration of nitric acid for the evaluation of the porosity of Ni-P alloy coatings has been determined and the coatings with different thickness have been evaluated. The results indicated that the nitric acid with 10 wt % concentration is the most suitable solution for the porosity of the coating by using electrochemical method. The polarization curve of Ni-P alloy coating in 10 % nitric acid can accurately reveal the porosity. With the decrease of the porosity of the coating, the corrosion potential of the coating shifted towards positive direction. Then the ordinary detection method can only be used in detecting the coating with bigger pores.

Key Words: Electrochemistry, Porosity, Ni-P Alloy, Coating

Reference:

- [1] Yu Hongying. The Corrosion mechanism of the Electroless nickelphosphorus alloy coating in the nitric acid [D]. Dissertation of Master. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 1999. 3. 54 ~ 66.
- [2] Zhang Yandong, Sun Dongbai, Yu Hongying. The Electroless Plating Technique of AEN540 High Performance Ni-P Alloy [J]. The proceeding of 2th National Electroless Plating Conference, 1994. 9 51 ~ 62.