doi：10.3969/j.issn.1001-3849.2019.05.002

汽车冷轧钢板化学镀Ni-W-P合金镀层的耐蚀性能研究

彭加山[1]，张永辉[2]

（1.江苏省江阴中等专业学校，江苏 江阴 214400；2.南京林业大学 汽车与交通工程学院，江苏 南京 210037）

摘要：以提高汽车冷轧钢板的耐蚀性能为目的开展研究。在冷轧钢板表面制备了化学镀Ni-W-P合金镀层，研究了镀液组成和工艺参数对镀层耐蚀性能的影响。结果表明，在镀液组成为30 g/L硫酸镍、20 g/L次亚磷酸钠、40 g/L钨酸钠、60 g/L柠檬酸钠、12 g/L乳酸以及20 g/L硫酸铵，工艺参数为施镀温度88 ℃、镀液pH值8.5的条件下，所得镀层（优化后镀层）的腐蚀速率最小，约为0.035 mg/(cm²·h)，是冷轧钢板腐蚀速率的1/3，腐蚀电位相比冷轧钢板正移约300 mV，腐蚀电流密度降低了一个数量级。优化后镀层相对于冷轧钢板属于阴极性镀层，能有效提高冷轧钢板的耐蚀性能。

关键词：耐蚀性；汽车冷轧钢板；化学镀Ni-W-P合金镀层；镀液组成；工艺参数

中图分类号：TQ153 **文献标识码：**A

Corrosion Resistance Research of Electroless Ni-W-P Alloy Coatings Prepared on Automobile Cold-Roll Steel Plate

PENG Jiashan[1], ZHANG Yonghui[2]

(1. Jiangyin Secondary Professional School of Jiangsu Province, Jiangyin 214400, China; 2. School of Automobile and Transportation Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The research was conducted aiming to improve the corrosion resistance of automobile cold-roll steel plate. Electroless Ni-W-P alloy coatings were prepared on cold-roll steel plate and the influences of plating bath composition and process parameters on the corrosion resistance of the coatings were studied. The results showed that the optimal plating bath composition and process parameters were determined as follows: nickel sulfate 30 g/L, sodium hypophosphite 20 g/L, sodium tungstate 40 g/L, sodium citrate 60 g/L, lactic acid 12 g/L, ammonium sulfate 20 g/L, plating temperature 88 ℃ and plating bath pH value 8.5. Corrosion rate of the coatings prepared under the optimal conditions was about 0.035 mg/(cm²·h) (minimum value), which was about one third of that of cold-roll steel plat. Compared with cold-roll steel plate, the corrosion potential of the optimized coatings moved to the positive direction by 300 mV, and the corrosion current density decreased by an order of magnitude. The optimized coating belongs to cathodic coating in comparison with cold-roll steel plate, and it can effectively improve the corrosion resistance of cold-roll steel plate.

收稿日期：2019-01-17 修回日期：2019-02-19

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Keywords: corrosion resistance; automobile cold-roll steel plate; electroless Ni-W-P alloy coating; plating bath composition; process parameters

钢板是汽车的主要用材,随着人们对汽车的整体性能提出更高的要求,汽车钢板不断向轻量化、高强度、高韧性等方向发展[1]。然而,汽车钢板的力学性能和加工性能得到不断提高的同时,耐蚀性能却在下降,导致在自然环境下容易遭受雨水的侵蚀而发生锈蚀[2]。汽车钢板的腐蚀问题在汽车行业得到了普遍重视,为提高汽车钢板的耐蚀性能,在实际中常用的是涂覆、镀覆等措施。化学镀作为一种优良的镀覆工艺,已经在汽车工业中成功应用,用来提高汽车发动机活塞环、缸套、齿轮和凸轮轴等的耐磨性能[3]。鉴于此,化学镀也为提高汽车钢板的耐蚀性能提供了新的途径。

本文以提高汽车冷轧钢板的耐蚀性能为目的,在冷轧钢板表面制备了化学镀Ni-W-P合金镀层,研究了镀液成分和工艺参数对化学镀Ni-W-P合金镀层的耐蚀性能的影响,以期提供一定的实验依据。

1 实 验

1.1 实验材料

基体为汽车冷轧钢板,其化学成分如表1所示。

表1 冷轧钢板的化学成分

成分	C	Mn	P	S	Ti	Al	Fe
质量分数/wt.%	≤0.08	≤0.4	≤0.025	≤0.02	≤0.02	≥0.015	Bal.

1.2 化学镀Ni-W-P合金镀层的制备

1.2.1 基体预处理

冷轧钢板属于无催化活性材料,必须进行预处理。预处理包括打磨、抛光、除油、活化、清洗、干燥等工序,具体如下:

打磨:依次用粗粒度到细粒度(800~2500目)的砂纸打磨基体表面,磨掉氧化皮和划痕、砂眼等表面缺陷,达到较为平整的效果。

抛光:使用抛光机对打磨后的基体进行抛光,进一步提升其表面平整度,达到光亮平滑的效果。

除油:采用化学法除油,除油液的成分为:20 g/L碳酸钠、30 g/L磷酸钠、15 g/L氢氧化钠,在恒温水浴锅中预热除油液至70 ℃,将抛光后的基体放入其中,浸泡5 min后用冷水清洗。

活化:活化液的成分为体积分数10%的盐酸,利用盐酸的腐蚀作用使基体表面受到轻微刻蚀,露出新鲜的金属结晶组织,活化时间为20~30 s。

清洗、干燥。将活化后的基体依次放入无水乙醇、去离子水中超声波清洗,洗净后放在阴凉干燥处。

1.2.2 施镀

镀液组成如表2所示。其中,硫酸镍和钨酸钠是主盐,分别提供镍离子、钨酸根离子,次亚磷酸钠是还原剂,柠檬酸钠是络合剂,硫酸铵是缓冲剂。

表2 镀液组成

组成	浓度/(g·L^{-1})
硫酸镍	12~40
次亚磷酸钠	10~30
钨酸钠	25~50
柠檬酸钠	50~90
乳酸	12
硫酸铵	20

将配制好的镀液放置于恒温水浴锅中,然后将经过预处理的基体用支架固定垂直放入镀液中,在设定的实验条件下进行施镀。当镀层达到一定的厚度,取出基体,并用去离子水冲洗、冷风吹干后,进行表征和测试。

1.3 形貌表征和耐蚀性能测试

采用JSM-7200F型扫描电子显微镜和D/Max 2500PC型X射线衍射仪对镀层的形貌和结构进行表征。

采用静态腐蚀法,将镀层全部浸泡于10 vol.%盐酸溶液中,根据公式(1)计算镀层腐蚀速率,以腐蚀速率作为评价镀层耐蚀性能的指标。

$$v = \frac{m_1 - m_2}{St} \quad (1)$$

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中：v—腐蚀速率，mg/(cm²·h)；m_1—镀层腐蚀前的质量，mg；m_2—镀层腐蚀后的质量，mg；S—镀层暴露在盐酸溶液中的面积，cm²；t—腐蚀时间，h。

采用CHI660型电化学工作站应用三电极体系测试极化曲线，工作电极是面积为1 cm²的待测样品，参比电极是饱和甘汞电极，辅助电极是铂电极。测试溶液是3.5 wt. %氯化钠溶液，温度为25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 镀液组成对化学镀Ni-W-P合金镀层耐蚀性能的影响

2.1.1 硫酸镍的影响

图1所示为硫酸镍浓度与镀层腐蚀速率的关系曲线。由图1看出，当硫酸镍浓度在12~30 g/L的范围内时，镀层腐蚀速率随着硫酸镍浓度的增加而减小，从0.068 mg/(cm²·h)减小到0.035 mg/(cm²·h)，说明镀层的耐蚀性能不断提高。这主要是由于硫酸镍浓度的增加有利于诱导钨和磷共沉积[4]，容易形成非晶结构的镀层，所以表现出较好的耐蚀性能。

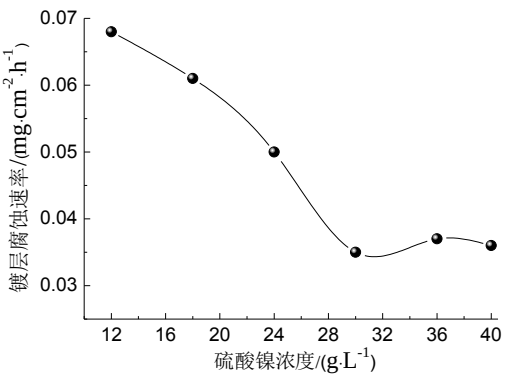
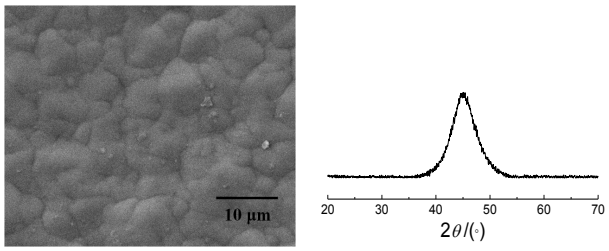


图1 硫酸镍浓度与镀层腐蚀速率的关系曲线

图2(a)、2(b)所示分别为硫酸镍浓度为30 g/L时所得镀层的形貌和衍射图谱。由图2(a)、2(b)可以看出，镀层呈致密而均匀的胞状形貌，其衍射图谱中出现了明显的“馒头峰”，并且是唯一的衍射峰，证明所得镀层为非晶态结构。

然而，当硫酸镍浓度在30~40 g/L的范围内时，镀层腐蚀速率随着硫酸镍浓度的增加变化不明显，维持在0.036 mg/(cm²·h)左右，说明在此范围内硫酸镍浓度对镀层的耐蚀性能基本没有影响。因此，为使镀层腐蚀速率最小，硫酸镍浓度的最佳取值为30 g/L。



(a) 形貌 (b) XRD衍射图谱

图2 硫酸镍浓度为30 g/L时所得镀层的形貌和衍射图谱

2.1.2 次亚磷酸钠的影响

图3所示为次亚磷酸钠浓度与镀层腐蚀速率的关系曲线。由图3看出，随着次亚磷酸钠浓度的增加，镀层腐蚀速率呈现先减小后增大的变化趋势。当次亚磷酸钠浓度为20 g/L时，腐蚀速率最小，说明镀层的耐蚀性能最好。然而，当超过20 g/L时，随着次亚磷酸钠浓度继续增加，镀层腐蚀速率增大，耐蚀性能变差。

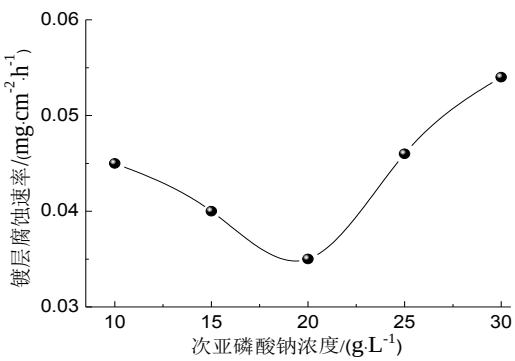


图3 次亚磷酸钠浓度与镀层腐蚀速率的关系曲线

次亚磷酸钠作为还原剂，在化学镀Ni-W-P合金镀层的过程中为金属离子的还原提供电子。在一定的范围内，增加次亚磷酸钠浓度使沉积速度加快，有利于形成非晶结构的镀层，所以表现出较好的耐蚀性能。但次亚磷酸钠浓度太高时，镀液中过量的亚磷酸根离子会与金属离子结合生成沉淀物[5]，可能混入镀层中导致镀层的孔隙率增大，致密性变差，从而削弱了镀层的耐蚀性能。

2.1.3 钨酸钠的影响

图4所示为钨酸钠浓度与镀层腐蚀速率的关系曲线。由图4看出，随着钨酸钠浓度的增加，镀层腐蚀速率也呈现先减小后增大的变化趋势。当

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

钨酸钠浓度为25 g/L和50 g/L时,镀层腐蚀速率均较大,在0.05 mg/(cm²·h)左右,一方面,钨酸钠浓度太低时,钨和磷诱导共沉积的量少,镀层的主要成分为镍,由于镍镀层的孔隙率一般较高[6],所以耐蚀性能较差。另一方面,钨酸钠浓度太高时,可能影响共沉积过程,反而不利于诱导钨和磷共沉积,导致镀层的耐蚀性能变差。因此,为使镀层腐蚀速率最小,钨酸钠浓度的最佳取值为40 g/L。

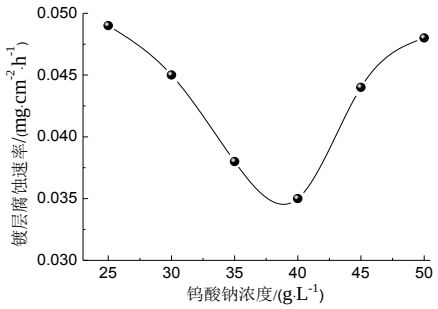


图4 钨酸钠浓度与镀层腐蚀速率的关系曲线

2.1.4 柠檬酸钠的影响

图5所示为柠檬酸钠浓度与镀层腐蚀速率的关系曲线。由图5看出,随着柠檬酸钠浓度的增加,镀层腐蚀速率总体上呈现先减小后增大进而维持稳定的变化趋势,当柠檬酸钠浓度为60 g/L时,镀层腐蚀速率最小。柠檬酸钠作为络合剂,在化学镀Ni-W-P合金镀层的过程中,会与金属离子结合形成稳定的络合物[7]。随着柠檬酸钠浓度的增加,镀液性能趋于稳定,容易获得致密均匀的镀层,所以表现出较好的耐蚀性能。当柠檬酸钠浓度高于80 g/L时,镀层腐蚀速率维持在0.064 mg/(cm²·h)左右,其原因可能是柠檬酸钠浓度超过一定值时,与金属离子结合形成的络合物浓度不再明显增加,镀液性能逐渐趋于稳定。因此,为使镀层腐蚀速率最小,柠檬酸钠浓度的最佳取值为60 g/L。

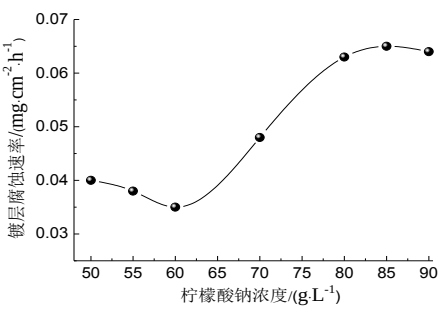


图5 柠檬酸钠浓度与镀层腐蚀速率的关系曲线

2.2 工艺参数对化学镀Ni-W-P合金镀层耐蚀性能的影响

2.2.1 施镀温度的影响

图6所示为施镀温度与镀层腐蚀速率的关系曲线。由图6看出,随着施镀温度的升高,镀层腐蚀速率虽然也呈现先减小后增大的变化趋势,但变化幅度相对较小。在一定的范围内,施镀温度升高有利于提高镀层的耐蚀性能。当施镀温度为88℃左右时,镀层腐蚀速率最小,主要与镀层均匀性的改善以及非晶态结构的形成有关。

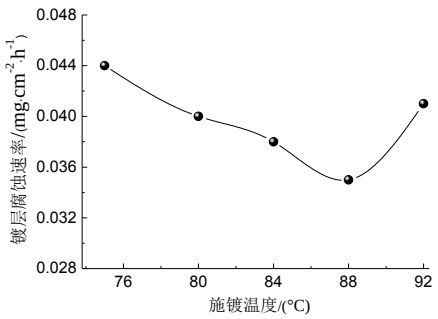


图6 施镀温度与镀层腐蚀速率的关系曲线

2.2.2 镀液pH值的影响

图7所示为镀液pH值与镀层腐蚀速率的关系曲线。随着镀液pH值的升高,镀层腐蚀速率的变化趋势与图1和图4呈现的变化趋势相同。当镀液pH值为8.5左右时,镀层腐蚀速率最小,主要是由于镀液pH值对镀层的结构和成分造成了影响。当镀液pH值为8.5左右时,容易形成非晶态结构、均匀致密的镀层,镀层具有良好的化学和电化学稳定性,不容易被腐蚀。

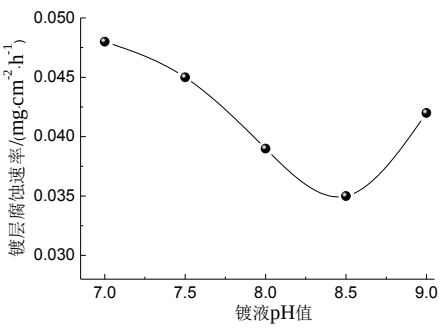


图7 镀液pH值与镀层腐蚀速率的关系曲线

2.3 优化后镀层与冷轧钢板的耐蚀性能比较

在镀液组成为硫酸镍30 g/L、次亚磷酸钠20 g/L、钨酸钠40 g/L、柠檬酸钠60 g/L、乳酸12 g/L、硫酸

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

铵20 g/L,工艺参数为施镀温度88℃、镀液pH值8.5的条件下,进行了验证性实验,下文将所得化学镀Ni-W-P合金镀层简称为优化后镀层。

冷轧钢板的腐蚀速率为0.114 mg/(cm²·h),是优化后镀层腐蚀速率[0.035mg/(cm²·h)]的3.2倍。图8所示为优化后镀层和冷轧钢板的极化曲线,对极化曲线进行拟合并换算,所得腐蚀电位和腐蚀电流密度如表3所示。由表3可知,与冷轧钢板相比,优化后镀层的腐蚀电位正移约300 mV,说明优化后镀层相对于冷轧钢板属于阴极性镀层[8];另外,优化后镀层的腐蚀电流密度降低了一个数量级,说明优化后镀层能起到有效的保护作用。

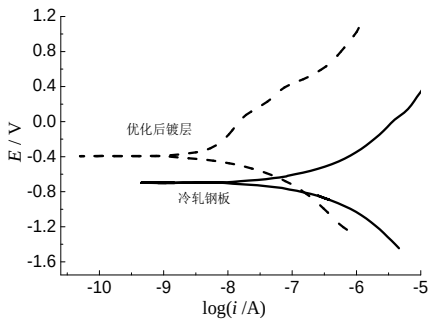
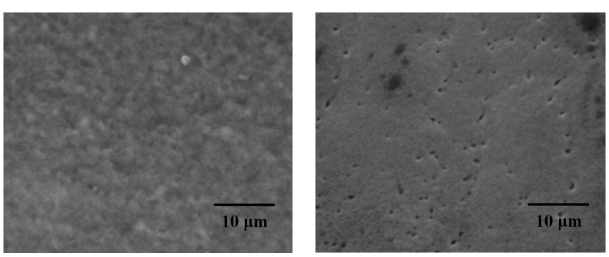


图8 优化后镀层和冷轧钢板的极化曲线

表3 极化曲线拟合结果

材料	E_{corr}/mV	i_{corr}/(μA·cm^{-2})
冷轧钢板	−702	8.02×10^{-2}
优化后镀层	−404	4.3×10^{-3}

图9(a)、9(b)所示分别为优化后镀层和冷轧钢板的腐蚀形貌。



(a) 优化后镀层 (b) 冷轧钢板

图9 优化后镀层和冷轧钢板的腐蚀形貌

由图9(a)、9(b)看出,优化后镀层和冷轧钢板的腐蚀形式以点蚀为主,冷轧钢板遭受较为严重的腐蚀,表面出现许多腐蚀坑,腐蚀坑破坏了冷轧钢板表面组织的完整性。优化后镀层的腐蚀形貌比较模糊,腐蚀坑数量少,其腐蚀程度相对冷轧钢板来说较轻,证明了优化后镀层能提高冷轧钢板的耐蚀性能。

3 结 论

(1)镀液组成和工艺参数对化学镀Ni-W-P合金镀层的耐蚀性能有明显的影响。随着硫酸镍浓度的增加,镀层腐蚀速率先减小后趋于稳定;随着次亚磷酸钠和钨酸钠浓度的增加以及施镀温度和镀液pH值的升高,镀层腐蚀速率呈现先减小后增大的变化趋势;随着柠檬酸钠浓度的增加,镀层腐蚀速率呈现先减小后增大进而维持稳定的变化趋势。

(2)为使化学镀Ni-W-P合金镀层的腐蚀速率最小,确定了最优镀液组成和工艺参数为:硫酸镍30 g/L、次亚磷酸钠20 g/L、钨酸钠40 g/L、柠檬酸钠60 g/L、乳酸12 g/L、硫酸铵20 g/L、施镀温度88℃、镀液pH值8.5。在此条件下,所得镀层的腐蚀速率约为冷轧钢板的1/3,腐蚀电位相比冷轧钢板正移约300 mV,腐蚀电流密度降低了一个数量级,能有效提高冷轧钢板的耐蚀性能。

参考文献

[1] 李光瀛,马鸣图. 我国汽车板生产现状及展望[J]. 轧钢,2014,31(4):22-32.

[2] 徐致孝,周和荣,姚望. 汽车冷轧钢DC06和DP600在$NaHSO_3$溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2017,37(2):155-161.

[3] 蒋素琴,徐红光. 化学镀Ni-P合金——新型的汽车零件表面处理技术[J]. 汽车与配件,2002(46):34-35.

[4] Du N, Pritzker M. Investigation of electroless plating of Ni-W-P alloy films[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(11): 1001-1009.

[5] Chen X M, Li G Y, Lian J S. Deposition of electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): s323-s328.

[6] 袁诗璞. 钢铁件上薄层亮镍的孔隙及其封闭试验[J]. 涂装与电镀,2010(2):28-31.

[7] 李茂东,张永君,吴丹. 基于三元复合络合剂的高磷Ni-P化学镀[J]. 中国表面工程,2015,28(6):70-80.

[8] 李晓刚. 材料腐蚀与防护概论[M]. 北京:机械工业出版社,2017.

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net