

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.06.004

# 化学镀时间对Ni-Co-P合金镀层性能的影响

闫申<sup>1\*</sup>, 刘菲<sup>2</sup>

(1. 山西经济管理干部学院, 山西 太原 030024; 2. 太原工业学院, 山西 太原 030008)

**摘要:** 采用化学镀技术在铜基体上制备了Ni-Co-P合金镀层, 研究了化学镀时间对镀层微观形貌、厚度、显微硬度和耐腐蚀性能的影响。结果表明: 化学镀20~120 min时的镀层都呈胞状形貌, 且都含有Ni、Co、P、C和O五种元素。随着化学镀时间延长, 镀层微观形貌发生变化, Ni和P元素质量分数总体呈升高的趋势, Co元素质量分数总体呈降低的趋势, 厚度呈现出先显著增加后缓慢增加的趋势, 显微硬度在325~542 HV之间呈先增大后趋于稳定的趋势, 耐腐蚀性能逐渐改善。化学镀120 min时的镀层表面较为平整致密, 胞状物的尺寸明显减小, 显微硬度达到542 HV, 在氯盐溶液和弱碱性溶液中都表现出相对较好的抗腐蚀能力。

**关键词:** Ni-Co-P合金镀层; 化学镀; 化学镀时间; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TQ153

**文献标识码:** A

## Effect of Electroless Plating Time on Properties of Ni-Co-P Alloy Coating

YAN Shen<sup>1\*</sup>, LIU Fei<sup>2</sup>

(1. Shanxi Institute of Economic Management, Taiyuan 030024, China; 2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** Ni-Co-P alloy coating was prepared on the surface of copper substrate by electroless plating, and the effects of electroless plating time on the microstructure, thickness, microhardness and corrosion resistance of the coatings were studied. The results showed that the coatings obtained at different electroless plating time (20-120 min) presented cellular morphology, and each coating was composed of Ni, Co, P, C and O elements. With the extension of electroless plating time, the microstructure of the coating was changed, and the mass fraction of Ni and P in the coating generally increased, while the mass fraction of Co generally decreased. The thickness of the coatings increased significantly first and then slowly. The microhardness between 325 and 542 HV increased first and then stabilized, and the corrosion resistance was gradually improved. When the electroless plating time was 120 min, the coating exhibited a relatively smooth and compact surface, and the microhardness reached 542 HV. Moreover, the coating showed good corrosion resistance in both chlorine salt solution and weakly alkaline solution.

**Keywords:** Ni-Co-P alloy coating; electroless plating; electroless plating time; corrosion resistance

收稿日期: 2020-03-18

修回日期: 2020-04-11

通信作者: 闫申(1983-), 男, 讲师, 主要研究方向: 复合材料、金属材料、工艺设备等

基金项目: 2019年度山西省应用基础研究计划项目(201901D211455)

Ni-Co-P合金镀层广泛用于金属材料表面装饰和改性,既可以达到美观的效果,也可以改善金属材料的耐腐蚀性能。制备Ni-Co-P合金镀层主要采用化学镀技术和电沉积技术<sup>[1-2]</sup>,相比而言,化学镀技术具有操作简便、均镀能力和深镀能力强、镀层均匀致密、适用于复杂形状的金属或非金属基体等优点<sup>[3]</sup>,获得了广泛关注。在化学镀过程中,镀液成分、温度、pH及化学镀时间等工艺条件都会影响Ni-Co-P合金镀层的性能。因此,为了保证镀层的性能,工艺条件的调节和控制非常重要。

到目前为止,已有很多关于镀液成分、pH、温度等工艺条件对Ni-Co-P合金镀层性能影响的研究报道<sup>[4-6]</sup>,然而,化学镀时间对Ni-Co-P合金镀层性能的影响目前报道较少。本文采用化学镀技术在铜基体上制备了Ni-Co-P合金镀层,并研究了化学镀时间对镀层微观形貌、厚度、显微硬度和耐腐蚀性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 基体材料及其预处理

实验采用的铜基体中铜含量超过99.9%,杂质总含量低于0.1%。实验前需要对铜基体进行预处理,步骤如下:(1)用800~2000#砂纸逐级打磨基体至表面平滑;(2)将基体放入碱性除油剂(NaOH 25 g/L、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 40 g/L、OP-10乳化剂 5 mL/L)中,65℃下浸泡10 min;(3)除净基体表面的细微磨屑和油污后,将基体分别放入酒精、去离子水中超声清洗5 min;(4)用市售的铜抛光剂进行活化处理;(5)水洗后迅速浸入镀液中。

### 1.2 镀层制备方法

镀液组成如下: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 17~20 g/L、CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 8~10 g/L、NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 16~20 g/L、Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 45~48 g/L、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 55~60 g/L。采用水浴加热法,镀液温度86℃,控温精度±0.2℃,化学镀时间分别为20、50、80、100、120 min。

### 1.3 镀层性能测试方法

#### 1.3.1 微观形貌和成分

利用JSM-6360LV型扫描电镜对镀层微观形貌进行观察和分析,利用EDX-1800B型能谱仪对镀层成分进行分析。

#### 1.3.2 厚度

利用磁性测厚仪对镀层厚度进行测量,重复测量3次,记录每次测量结果,取平均值。

#### 1.3.3 显微硬度

参照GB/T 9790-1988《金属覆盖层及其他有关覆盖层维氏和努氏显微硬度测试》,利用MV-TEST1000型硬度计对镀层显微硬度进行检测,在不同位置共取5个点。载荷为0.49 N,保持15 s后卸载。利用MV-TEST1000型硬度计对镀层显微硬度进行检测,在不同位置共取5个点,载荷为0.49 N,保持15 s后卸载。记录每次检测结果,取平均值。

#### 1.3.4 耐腐蚀性能

(1)配制300 mL质量分数为5%的NaCl溶液和300 mL质量分数为10%的NaOH溶液,分别进行96 h浸泡实验。实验结束后,观察镀层腐蚀后的微观形貌。

(2)利用由参比电极、辅助电极和工作电极组成三电极体系,在室温下测量镀层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的电化学阻抗谱。测量时扫描方向由高频到低频,扫描范围10<sup>2</sup> Hz~10<sup>5</sup> Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学镀时间对镀层微观形貌和成分的影响

化学镀20~120 min时的镀层微观形貌见图1(a)~1(e)。对比图1(a)~图1(e)可以看出,虽然化学镀时间不同,但是镀层都呈胞状形貌,表面都分布着胞状凸起物(以下简称胞状物)。化学镀20 min时的镀层表面的胞状物大小不一,出现了尺寸很小的胞状物聚集成团现象,团聚态的胞状物尺寸接近10 μm。另外,由于镀层较薄,未完全覆盖铜基体,局部有孔洞。随着化学镀时间延长,镀层不断增厚,从图1(b)~图1(e)中可以看出,铜基体被镀层完全覆盖,几乎看不到孔洞等明显的缺陷。化学镀50~100 min时的镀层表面的胞状物尺寸明显增大,也出现了不同程度的胞状物聚集成团现象,团聚态的胞状物尺寸也在10 μm左右。但是与图1(a)相比,图1(b)、图1(c)和图1(d)中非团聚态的胞状物大小较均一。化学镀120 min时的镀层表面胞状物的尺寸明显减小,约3 μm。除胞状物外,其他区域较为平整致密。

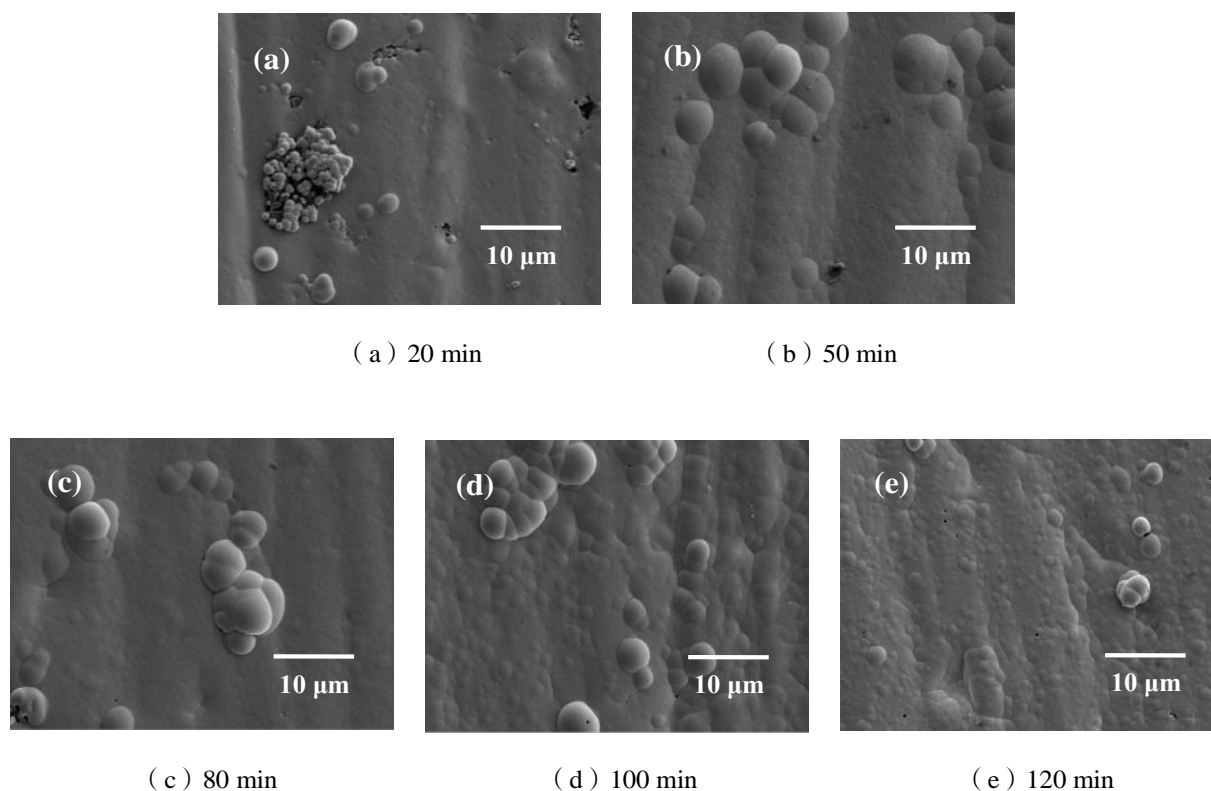


图1 化学镀20~120 min时的镀层微观形貌

Fig.1 Microstructure of electroless plating at 20~120 min

化学镀20~120 min时的镀层成分见表1。随着化学镀时间延长,镀层成分未发生变化,都含有Ni、Co、P、C和O五种元素。其中,Ni、Co和P是镀层的特征元素,C和O元素可能与镀层表面吸附有关。

表1 化学镀20~120 min时的镀层成分

Tab.1 Electroless plating composition at 20~120 min

化学镀时间/min	元素质量分数/%				
	Ni	Co	P	C	O
20	76.53	10.74	6.98	4.73	1.02
50	75.85	11.36	7.28	4.94	0.57
80	77.56	9.64	8.02	3.71	1.07
100	77.79	8.08	8.89	4.98	0.26
120	78.21	6.91	9.15	5.04	0.69

镀层中Ni和P元素质量分数随着化学镀时间延长总体呈升高的趋势,然而镀层中Co元素质量分数随着化学镀时间延长总体呈降低的趋势。由于Ni的电极电位较Co的电极电位高,因此Ni的还原能力比Co强<sup>[7]</sup>。随着化学镀时间延长,在以次磷

酸钠为还原剂的镀液中, $\text{Ni}^{2+}$ 逐渐还原成Ni原子,使得镀层中Ni元素质量分数升高,同时次磷酸盐分解不断析出P,使得镀层中P元素质量分数升高。

## 2.2 化学镀时间对镀层厚度的影响

镀层厚度与化学镀时间的关系见图2。随着化学镀时间延长,镀层厚度呈现出先显著增加后缓慢增加的趋势。化学镀20~80 min时的镀层厚度从3.6  $\mu\text{m}$ 显著增加到12.3  $\mu\text{m}$ ,但化学镀时间超过80 min后,镀层厚度从12.3  $\mu\text{m}$ 缓慢增加到14.2  $\mu\text{m}$ 。这是由于当化学镀时间达到一定程度后,反应速度变慢,所以镀层厚度增速降低。

## 2.3 化学镀时间对镀层显微硬度的影响

镀层显微硬度与化学镀时间的关系见图3。随着化学镀时间从20 min延长到120 min,镀层显微硬度在325~542 HV之间呈先增大后趋于稳定的趋势,说明化学镀时间对镀层显微硬度有较为明显的影响,这与镀层微观形貌和厚度随化学镀时间的延长发生变化有关。化学镀20 min时的镀层局部有

缺陷且表面不平整,其抵抗塑性变形的能力较弱。同时,由于镀层较薄且局部有缺陷,得到的显微硬度实际为镀层和铜基体的综合硬度,故相对较低。化学镀100 min和120 min时的镀层明显增厚,由于镀层表面几乎看不到孔洞等明显的缺陷,除少量的胞状物外,其他区域较为平整致密,这使得镀层具有较好的抵抗塑性变形能力,显微硬度必然较高。

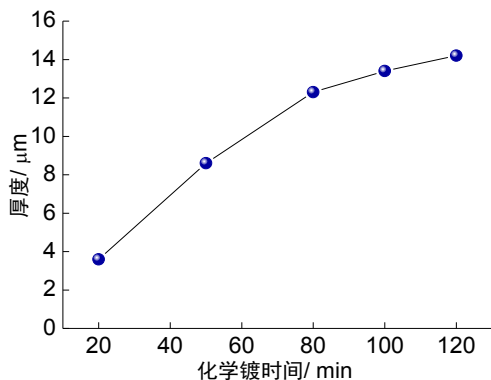


图2 镀层厚度与化学镀时间的关系

Fig.2 Relationship between thickness of coating and electroless plating time

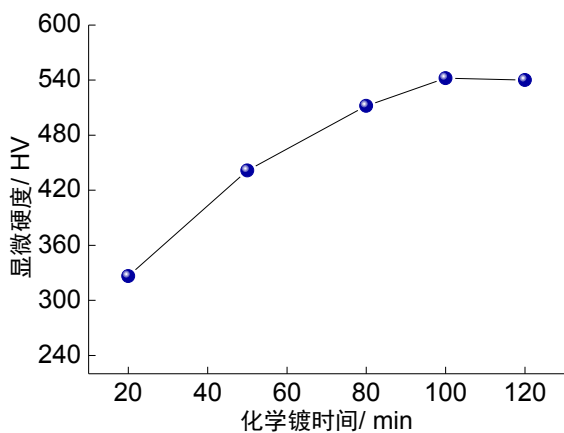


图3 镀层显微硬度与化学镀时间的关系

Fig.3 Relationship between microhardness of the coating and electroless plating time

## 2.4 化学镀时间对镀层耐腐蚀性能的影响

化学镀20 min、80 min、120 min时的三种镀层在NaCl溶液中腐蚀后的微观形貌见图4。从图4中可以看出,三种镀层表面都遭受不同程度的腐蚀。具体来说,化学镀20 min时的镀层腐蚀前后的微观形貌有明显不同,镀层表面的胞状物因腐蚀导致严重破坏,生成了大小不一的块状腐蚀产物。另外,

局部出现了细小的腐蚀坑。化学镀80 min、120 min时的两种镀层表面的胞状物也遭受一定程度的腐蚀,其他区域也出现了细小腐蚀坑,但相对于化学镀20 min时的镀层来说,这两种镀层在氯盐溶液中都表现出相对较好的抗腐蚀能力。

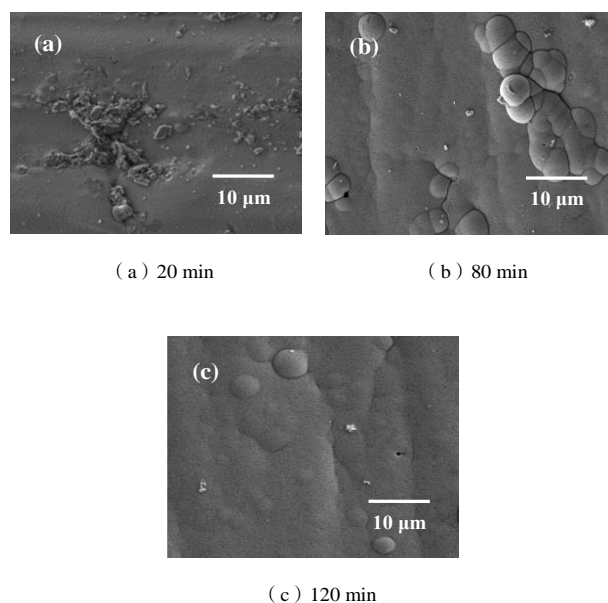


图4 三种镀层在NaCl溶液中腐蚀后的微观形貌

Fig.4 Microstructure of three types of coatings after corrosion in NaCl solution

化学镀80 min、120 min时的两种镀层在NaOH溶液中腐蚀后的微观形貌见图5。从图5中可以看出,这两种镀层在NaOH溶液中的腐蚀程度都较轻,除了少量的微孔外,其他区域几乎未被腐蚀,镀层腐蚀后仍然呈胞状形貌,说明这两种镀层在弱碱性溶液中也表现出相对较好的抗腐蚀能力。

为了进一步研究化学镀时间对镀层耐腐蚀性能的影响,测量了化学镀20~120 min时的镀层电化学阻抗谱(见图6)。从图6中可以看出,化学镀20 min时的镀层容抗弧半径最小,随着化学镀时间从20 min延长到120 min,容抗弧半径明显增大,说明镀层表面发生电荷转移过程的难度增大,镀层的耐腐蚀性能逐渐改善。结合对镀层厚度和腐蚀前后的微观形貌分析可知,随着化学镀时间延长,镀层不断增厚,表面胞状物的尺寸明显减小,这对



改善镀层的耐腐蚀性能非常有利。另外,随着化学镀时间延长,镀层对铜基体的覆盖率提高<sup>[8]</sup>,且镀层中的缺陷很少,从而表现出良好的耐腐蚀性能。

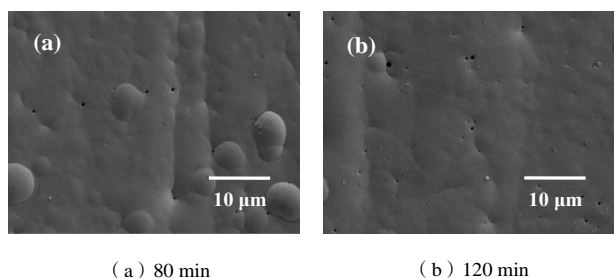


图5 两种镀层在NaOH溶液中腐蚀后的微观形貌  
Fig. 5 Microstructure of two kinds of coatings after corrosion in NaOH solution

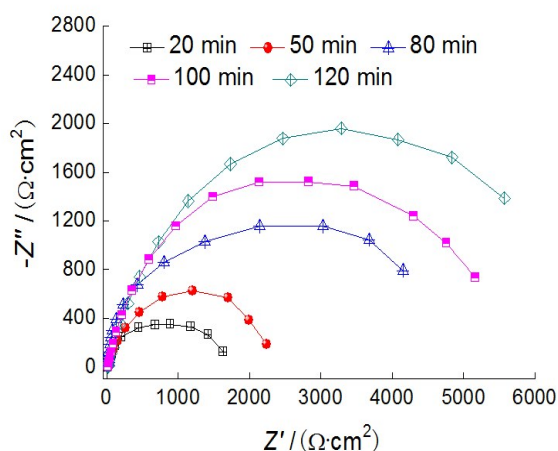


图6 化学镀20~120 min时的镀层电化学阻抗谱  
Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy of electroless plating at 20-120 min

### 3 结论

(1)化学镀时间对镀层微观形貌、厚度、显微硬度和耐腐蚀性能都有较为明显的影响,但镀层成分随化学镀时间延长未发生变化。

(2)适当的延长化学镀时间能改善镀层形貌质量并增加镀层厚度,一定程度上抑制胞状物聚集成团现象,减少孔洞等缺陷,使镀层表面更加平整致密,从而提高镀层显微硬度和耐腐蚀性能。

### 参考文献

- [1] 余祖孝, 颜杰, 金永中, 等. 化学镀Ni-Co-P合金工艺对其镀层性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(2): 73-76.  
Yu Z X, Yan J, Jin Y Z, et al. The effect of process of electroless plating of Ni-Co-P alloy on coating properties [J]. Corrosion & Protection, 2007, 28(2): 73-76 (in Chinese).
- [2] 李赞, 方亮, 罗方清. 铝合金Ni-Co-P合金电镀工艺优化[J]. 材料保护, 2009, 42(6): 42-46.  
Li Y, Fang L, Luo F Q. Optimization of electroplating process for Ni-Co-P alloy coating on aluminum alloy substrate [J]. Materials Protection, 2009, 42(6): 42-46 (in Chinese).
- [3] 孙瑞雪. 镁合金化学镀镍沉积效率和次亚磷酸钠还原效率的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [4] 宣天鹏, 卑多慧. 镀液pH值对化学镀Co-Ni-P合金镀层结构的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(2): 13-17.  
Xuan T P, Bi D H. Effect of pH value of plating bath on structure of electroless plated Co-Ni-P alloy coating [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2000, 23(2): 13-17 (in Chinese).
- [5] 胡釜. AZ31镁合金化学镀Ni-Co-P镀层的制备和耐腐蚀性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [6] 王森林, 孙永国, 郑一雄, 等. 工艺条件对化学镀Ni-Co-P合金的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(10): 18-19.  
Wang S L, Sun Y G, Zheng Y X, et al. Effect of process conditions on electroless Ni-Co-P alloy [J]. Materials Protection, 2002, 35(10): 18-19 (in Chinese).
- [7] 赵麦群, 雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [8] 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.  
Lu Y H, Huang Y B, Shi X J. Study on the porosity and structure of electroless plating nickel-phosphorus amorphous alloy coating [J]. China Surface Engineering, 2002, 15(3): 40-42 (in Chinese).