

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.10.007

封闭工艺对薄镍耐蚀性的影响

曹鑫帅, 陈云瑞, 白亚慧, 黄鹏艳, 夏文欣, 陈旭, 王春霞*

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 为提高薄镍耐腐蚀性能, 研制了一种由成膜物质、辅助成膜物质及表面活性剂复配而成的水溶性封闭剂, 对碳钢表面 3 μm 镍层进行封闭处理。结果表明, 以硬脂酸钠、三乙醇胺、钼酸钠和十二烷基磺酸钠等成分复配的封闭剂使薄镍具有良好的耐蚀性; 经过封闭处理以后, 腐蚀电位由 208 mV 上升为 300 mV, 腐蚀电流由 $16.78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降至 $11.40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 镍表面接触角由 92.99° 增大到 104.99° , 耐中性盐雾试验时间由 0.5 h 增加到 5.0 h。

关键词: 封闭剂; 电镀镍层; 成膜封孔; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Effect of Sealing Process on Corrosion Resistance of Thin Nickel

CAO Xinshuai, CHEN Yunrui, BAI Yahui, HUANG Pengyan, XIA Wenxin,

CHEN Xu, WANG Chunxia*

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of thin nickel, a water-soluble sealant consisting of film-forming substance, auxiliary film-forming substance and surfactant was developed to seal the 3 μm nickel layer on the surface of carbon steel. The experimental results showed that the sealing agent compounded with sodium stearate, triethanolamine, sodium molybdate and sodium dodecyl sulfonate made the thin nickel with good corrosion resistance. After sealing treatment, the corrosion potential increased from 208 mV to 300 mV, the corrosion current decreased from $16.78 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $11.40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, the contact angle of the nickel surface increased from 92.99° to 104.99° , and the neutral salt spray resistance test time increased from 0.5 h to 5.0 h.

Keywords: sealing agent; nickel electroplating layer; film-forming and sealing; corrosion resistance

镀件表面的电镀金属涂层在过一段时间后会发
生轻微的腐蚀, 根据铝涂层沉积在烧结钨铁硼的腐
蚀行为, 发现在铝涂层的开放凹坑下的钨铁硼中有
一个大而深的腐蚀空洞, 这也就说明了烧结钨铁硼
的腐蚀行为主要起源于铝涂层开放的凹坑^[1]。同
样, 在电镀金属镍层中, 由于在电镀过程中的基体表
面状态、阴极极化作用、镀液中含有杂质等原因, 电

镀镍层表面必然会存在不同孔径及一定数量的孔
隙, 空气中的腐蚀介质通过孔隙与镍层下的基体材
料接触, 形成一个腐蚀金属微电池, 基体金属作为阳
极, 镀层金属介质作为阴极^[2]。为了完全封闭整个
电镀镍层的孔隙, 有多种方法: 第一, 可以通过增大
电镀层厚度的方法来达到减少孔隙的目的, 但是电
镀层厚度增加同样会削弱其机械性能, 在尺寸等严

收稿日期: 2020-06-02

修回日期: 2020-09-29

作者简介: 曹鑫帅(1996—), 男, 硕士, email: 1059840549@qq.com

通信作者: 王春霞, email: wcx95@163.com

格要求的情况下无法满足使用要求,而且过厚的表层会导致镀层结合力不好从而使电镍镀层极易开裂甚至脱落^[3]。第二,在镍镀层的表面上作金属无机物钝化处理,钝化无机物处理的方法是将镀镍层金属放置在亚硝酸盐、硝酸盐、铬酸盐等有机溶液中进行钝化处理,使镀镍层金属表面生成一层致密稳定的金属钝化无机物膜,从而大大提高金属基件材料的耐腐蚀性能。传统的铬酸盐无机物钝化工艺虽然对铬酸盐具有较好的无机物钝化处理效果,但铬具有较大的化学毒性且容易致癌,又严重地污染了环境,目前,很多国家已开始严格控制其使用^[4]。第三,用有机涂料对镀镍层的金属进行封孔处理,但有机涂料不耐高温,稳定性不好,容易受热分解^[5]。第四,用镍镀层化学无机物置换的方法来有效降低镍镀层的孔隙率,提高材料的性能,但此类方法往往需要多次的化学置换,且对镀液有一定的要求,具有一定的局限性。第五,通过封闭剂封孔处理,利用复配缓蚀剂在镀镍层表面形成一层致密膜来覆盖孔隙,此封闭剂封孔处理可细分为有机物-无机物复合封闭处理、溶胶-凝胶法封闭处理、水溶性封闭剂处理等。

电镀镍层由于其优良的性能而被广泛应用,但其表面存在孔隙,且孔隙率的大小对镀层耐蚀性能有很重要的影响,以致其放置一段时间后会出腐蚀现象,且在镀镍层表面通孔的现象较为严重,要使基本上没有孔隙必须镀上超过 25 μm 的镀层,但过厚的镀层会影响基件的使用状态,且镀层更容易脱落。对于如何解决电镀镍层的腐蚀现象,已经成为一个国内外研究的课题。所以研究电镀后的封孔方法,对镀层孔隙进行封闭处理,来提高镀层耐蚀性能是至关重要的。

目前人们已普遍认可钼酸盐、植酸等物质在防腐蚀处理中的效果,但单独使用这些物质进行处理其效果一般达不到要求,这是因为其单独使用时形成的钝化膜不足以致密地覆盖在碳钢的表面,从而使缓蚀效率较低。而钼酸盐与多种缓蚀剂联合使用时能发生显著的协同效应而有效地抑制碳钢孔蚀等。本文在新型有机物-无机物复合封孔处理的基础上,利用硬脂酸钠优良的成膜性能、钼酸钠和三乙醇胺较好的协同作用及十二烷基磺酸钠表面活性剂等设计出一种环境友好、防腐蚀性能良好的水溶性封闭剂配方,通过钼酸钠等堵住镀层中的孔洞以及

在镀层表面形成一层吸附膜的原理来提高薄镍耐腐蚀性。

1 实验

1.1 实验材料

本实验使用的是 50 mm×50 mm 的 B 级 A3 碳素结构钢作为基体材料,其成分如表 1 所示^[6]。

表 1 B 级 A3 碳素结构钢化学成分

Tab.1 Chemical composition of Grade B A3 carbon structural steel

名称	Mn	Si	C	S	P
元素含量/wt. %	≤1.40	≤0.35	≤0.20	≤0.045	≤0.045

1.2 薄镍封闭处理

工艺流程:酸洗→打磨→自来水洗→化学除油→自来水洗→酸活化→自来水洗→去离子水洗→电镀→自来水洗→去离子水洗→吹干→性能测试。镀液配方及参数如下表 2 所示。

表 2 电镀镍配方及工艺参数

Tab.2 Formula and process parameters of nickel electroplating

名称	参数
硫酸镍/(g·L ⁻¹)	250~300
硼酸/(g·L ⁻¹)	35~40
氯化镍/(g·L ⁻¹)	30~50
十二烷基磺酸钠/(g·L ⁻¹)	0.05~0.10
电流密度/(A·dm ⁻²)	1.0~2.5
温度/°C	常温
pH	3.8~4.5

封闭处理:封孔处理液由饱和硬脂酸钠(配制时通常加 10 g)、6 g/L 三乙醇胺、2.5 g/L 十二烷基磺酸钠、3g/L 钼酸钠等缓蚀剂复配而成。将纯水 1 L 加热到 60 °C,加入十二烷基磺酸钠搅拌溶解,然后加入过量的硬脂酸钠 10 g,搅拌 10 min 使溶液混合均匀,温度降到 40 °C 后加入三乙醇胺,钼酸钠 5 g,搅拌溶解,冷却后过滤出未溶解的硬脂酸钠即可。将配制好的封闭溶液加热到 50 °C 左右,然后放入经测量平均厚度约为 3 μm 的镀镍试片,5 min 后取出封闭好的试片即可。

1.3 电镀镍层性能表征

镀层厚度测定:利用 DT-156 涂层测厚仪对试片的上、中、下三个位置分别测定镀层厚度并取平均

值,所测电镀镍试片的厚度要求为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。

镀层表面接触角测定:利用JC2000C1接触角测试仪分别对经封闭处理和未经处理试片进行表面接触角的测量。

中性盐雾试验:利用STC-T806C盐雾试验机把试片置于连续加速腐蚀气氛中暴露一定的实验周期,对其进行腐蚀模拟试验,将试片依次放置在箱内并做好标记。在盐雾试验过程中对测试样品进行连续喷雾,每隔 15 min 观察一次^[7]。

孔隙率测试:按QBT 3823-1991标准测试孔隙率,本实验将同一试片分为两部分,一部分在试片表面贴置浸有检验溶液(10 g/L 铁氰化钾, 20 g/L 氯化钠的水溶液)的试纸(贴置 5 min),而另一部分不做任何处理,通过对比试片反应现象从而确定镍层孔隙封闭情况。

电化学测试:利用RST5200型电化学工作站测量电镀镍层封闭处理前后的塔菲尔曲线和电位时间曲线,采用常见的三电极体系,其中选用铂电极作为辅助电极,选用饱和甘汞电极作为参比电极,选用镍电极作为工作电极(1 cm^2),在H管中选用 $3.5\text{ wt}\%$ 的NaCl溶液作为腐蚀介质,工作温度为室温。

2 结果与分析

2.1 电位-时间曲线

通过电化学工作站测得封闭前后的电位时间曲线,如图1所示。对稳定电位进行比较分析,从图1

中可以看出,电位值由 -599 mV 变为 -549 mV ,经封闭处理的试片电位值比未封闭处理的更正,其自腐蚀倾向降低,表明封闭镀层表面形成了一层吸附膜,耐蚀性提高。

2.2 Tafel曲线测试

将已电镀 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右薄镍层的合格试片分为经封闭处理和不经封闭处理的两组试样,然后对试片进行电化学测试的前处理,通过电化学工作站测试其开路电位和Tafel曲线,获得的Tafel曲线如下图2所示。从图2中可以看出,与未处理的电镀镍相比,封闭之后的薄镍腐蚀电位由 208 mV 变为 300 mV ,电位向正向移动。未处理试片的腐蚀电流为 $16.78\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,而经封闭处理后,试片腐蚀电流下降到 $11.40\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,腐蚀速率变慢,可见封闭后薄镍的耐蚀性能优于未封闭的镀镍层。

2.3 孔隙率的测定

电镀镍表面孔隙会直接影响镀层的耐腐蚀性能,孔隙越多,镀层与基体材料形成的腐蚀微电池越多,故越易被腐蚀。如下图3为孔隙率测定结果,可以看到未经处理试片(如图3中a)绿色斑点非常密集,说明检验溶液与基体金属发生反应,绿色斑点越多证明孔隙越多。而经封闭处理试片(如图3中b)几乎没有反应绿点,说明孔隙明显消失,经封闭处理后试样表面的孔隙被成功封闭,薄镍耐腐蚀性能得以提高。

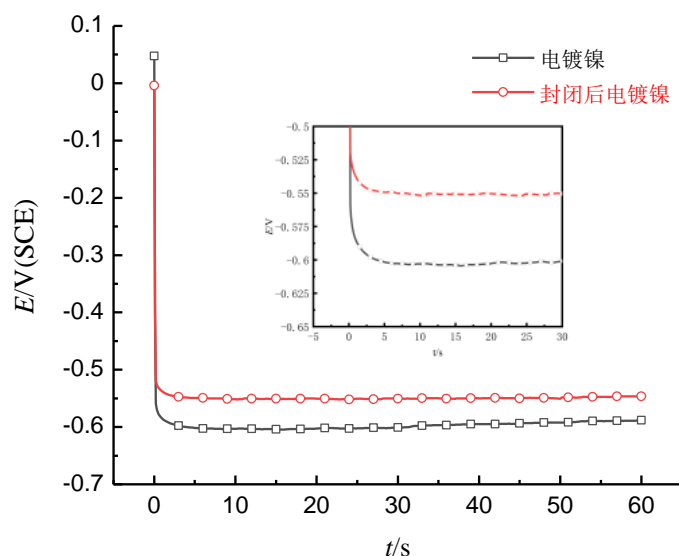


图1 电位-时间曲线

Fig.1 Potential-time curve

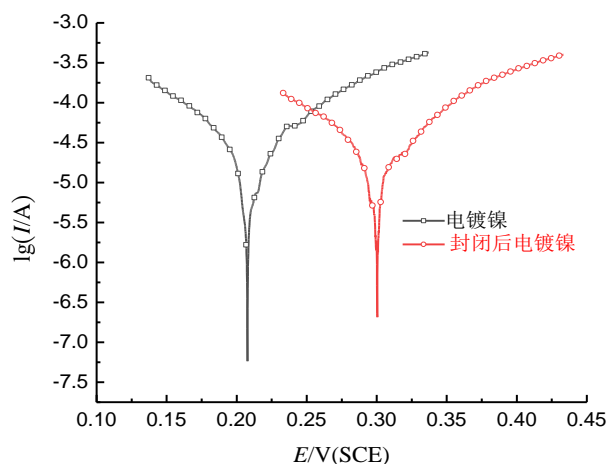


图2 Tafel 曲线

Fig.2 Tafel curve

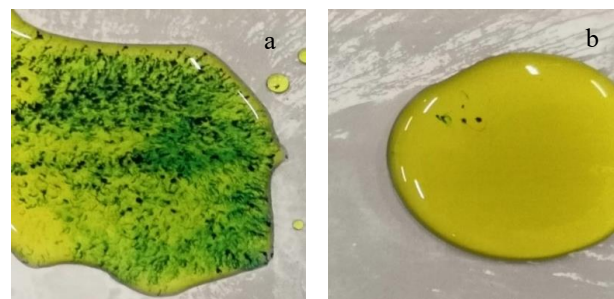
2.4 接触角的测试

图4为电镀薄镍试片和经封闭处理后电镀薄镍试片的表面接触角测量图,从图4中可以看到经封闭处理后的试片(如图4中b)比未经处理的试片(如图4中a)表面接触角更大,其接触角从 92.99° 增大到 104.99° ,电镀镍层表面状态变得更加不润湿,说明其表面形成一层疏水性吸附膜,而疏水性增强可使得腐蚀介质不易吸附在镀层表面。有实验证明金属经过疏水化改性后,可降低其发生腐蚀倾向,显著提高其耐蚀性^[8]。因此,通过比较封闭处理前后薄镍表面接触角的差值,可以推断在封闭后试片的耐腐蚀性能有一定的提高。

2.5 镀层盐雾实验

在电镀薄镍层表面有很多不同孔径以及一定数量的孔隙,因此基体容易与外界直接接触,就会加快基体材料的腐蚀速度,达不到保护的效果;因此需要将镀好薄镍层的试片浸入到封闭剂中并浸泡一定的时间,使镍层表面能够形成一层保护膜并将镀层中的孔隙堵住,从而达到阻止基体材料与外界环境接触的目的,进而保护基体材料^[9]。图5为盐雾试验结果对比,未经过封闭处理的试样在中性盐雾中浸泡0.5 h后表面即出现黄褐色腐蚀产物,如下图5中(a),可明显看出镀镍层通孔比较多且完全不具备疏水性(腐蚀介质更容易与基体金属接触)使得薄镍很快被腐蚀;而经过复合封闭剂处理后的试样表面5.0 h后才会出现腐蚀产物,如下图5中(b),与未经处理试样比较可以看出镀镍层通孔明显消失及其

表面疏水性好,可进一步阻碍与腐蚀介质的接触。说明在封闭处理以后,试样的耐腐蚀性能提高十分显著。

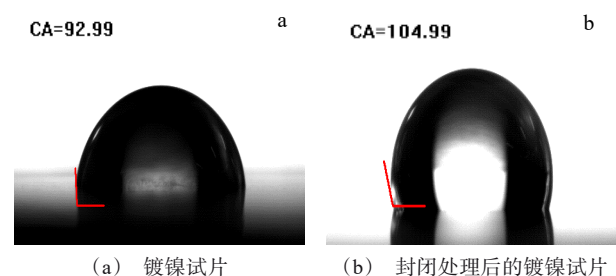


(a) 镀镍试片

(b) 封闭处理后的镀镍试片

图3 孔隙率测试对比

Fig.3 Test comparison of porosity

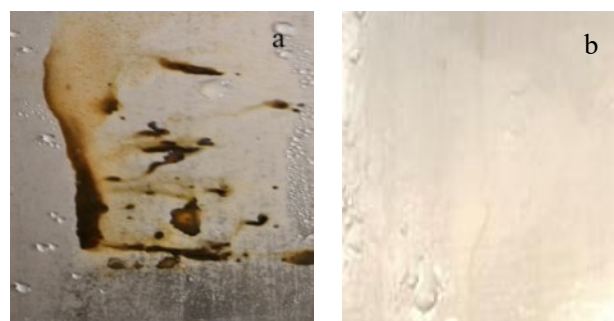


(a) 镀镍试片

(b) 封闭处理后的镀镍试片

图4 接触角的测试对比

Fig.4 Comparison of contact angle test



(a) 镀镍试片

(b) 封闭处理后的镀镍试片

图5 盐雾试验结果对比

Fig.5 Comparison of salt spray test results

3 结论

(1)以硬脂酸钠、三乙醇胺、钼酸钠和十二烷基

磺酸钠等成分复配的封闭剂,通过孔隙率测试和中性盐雾试验可以发现该复合封闭剂的封孔能力优良,薄镍耐蚀能力得到大幅度提高。

(2)薄镍层经封闭处理后,表面电极电位由 -599 mV 变为 -549 mV ;腐蚀电位从 208 mV 上升到 300 mV ,由此可知其腐蚀倾向减弱;腐蚀电流从 $16.78\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下降至 $11.40\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,因此腐蚀速率减慢。镍层表面接触角由 92.99° 增大为 104.99° ,发现薄镍表面润湿性变差,吸附性能得到改善,具有优良的疏水性,从而提高了薄镍耐蚀性能。

参考文献

- [1] Mao S D, Yang H X, Song Z L, et al. Corrosion behaviour of sintered NdFeB deposited with an aluminium coating[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1887-1894.
- [2] 张东洋, 邵阳阳, 靳惠明. 电镀镍层表面封孔工艺的研究[J]. 化学工程与装备, 2017, (1): 17-18.
Zhang D Y, Shao Y Y, Jin H M. Research on surface sealing process of electroplated nickel layer[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2017, (1): 17-18 (in Chinese).
- [3] 王宗雄, 彭海泉, 王超, 等. 多层镀镍工艺及相关配方[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(16): 940-952.
Wang Z X, Peng H Q, Wang C, et al. Multi-layer nickel plating process and related formulations[J]. Electroplating & Coating, 2015, 34(16): 940-952 (in Chinese).
- [4] 李红玲, 刘双枝. 金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 112-115.
Li H L, Liu S Z. Research progress of chromium-free alternative treatment technology on metal surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 112-115 (in Chinese).
- [5] Mrdak M R. Characterization of nickel graphite sealing coatings in the system with the nickel-aluminum bonding coating[J]. Vojnotehnički Glasnik, 2013, 61(1): 69-88.
- [6] 石海明, 黄章崎, 王春霞, 等. 镍阳极溶解的工艺优化与性能调控[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(327): 1-7.
Shi H M, Huang Z Q, Wang C X, et al. Process optimization and performance control of nickel anode dissolution[J]. Plating and Finishing, 2020, 42(327): 1-7 (in Chinese).
- [7] 惠建科. 滚镀钢壳钝化剂及钝化工艺的开发[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2012.
- [8] 李晶, 李红, 于化东, 等. 碳钢超疏水表面制备及其耐腐蚀性研究[J]. 中国机械工程, 2016, (23): 3241-3246.
Li J, Li H, Yu H Det al. Preparation and corrosion resistance of carbon steel super-hydrophobic surface[J]. China Mechanical Engineering, 2016, (23): 3241-3246 (in Chinese).
- [9] 刘晓辉, 欧阳贵, 李鑫庆, 等. 阳极氧化化学染色膜封孔工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2016, 36(5): 37-39.
Liu X H, Ouyang G, Li X Q, et al. Research on the sealing technology of anodized chemical dyeing film[J]. Plating & Environmental Protection, 2016, 36(5): 37-39 (in Chinese).