

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.01.010

化学镀制备镍基镀层研究进展

张凯叶, 张 钧

(西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

摘 要:金属材料在使役过程中由于其表面性能难以满足要求, 导致材料过早失效。为了提高金属材料表面耐磨性和耐腐蚀性, 延长其使用寿命, 国内外许多学者通过化学镀的工艺展开了大量研究。综述了不同化学镀镀层制备工艺和研究进展, 分析了化学镀存在的问题, 展望了化学镀镀层的发展方向。

关键词:化学镀; 镍基; 镀层; 金属防护

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2022)01-0051-04

Research Progress in the Preparation of Nickel-based Coatings by Electroless Plating

ZHANG Kaiye, ZHANG Jun

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Metal materials in service process because of its surface properties can't meet the requirements, resulting in premature failure of the material. In order to improve the surface wear resistance and corrosion resistance of metal materials and prolong their service life, many scholars at home and abroad have carried out a lot of research through the process of electroless plating. In this paper, the preparation technology and research progress of different electroless plating layers are reviewed, the existing problems of electroless plating are analyzed, and the development direction of electroless plating layer is forecasted.

Key words: electroless plating; nickel base; coating; metal protection

在材料的3大失效形式中, 腐蚀和磨损都开始于材料的表面, 因此材料的表面状态对其使役性能具有非常显著的影响作用。为了提高材料表面的耐磨性和耐腐蚀性, 延长其服役寿命, 在材料表面制备一层耐磨或耐蚀合金层, 是材料防护工程中最常应用的手段之一。在众多表面涂镀层材料体系中, 镍基合金以其能同时兼备耐磨性和耐腐蚀性而受到人们的关注。因此围绕镍基合金材料体系的开发和镍基合金镀层制备工艺的优化, 材料工作者们开展了大量的研究工作。其中化学镀镍基合金因镀层综合性能好、成本低而被广泛研究。与传统的电镀工艺相比, 化学镀镍不需要消耗大量的电能, 合金层镀层具有良好的均匀性, 且不依赖于电流分布, 可以在形状非常复杂的工件上和穿透孔表面制备镀层^[1-4]。另外, 化学镀工艺制备的镍基合金镀层致密、晶粒细小, 孔隙少, 不易发生晶界腐蚀, 具有较

好的耐蚀性和耐磨性, 因此能够被广泛应用于各个行业^[5-7]。随着化学镀制备镀层工艺的不断改进, 现存的镀层制备工艺众多, 但是各有异同, 不同的化学镀镀层应用于不同需求的使役条件下。本文作者就不同化学镀镀层制备工艺和研究进展做出详尽的综述, 并对化学镀镀层的发展和所存在的问题做出展望, 对继续深入研究化学镀工艺的学者做出一定的借鉴。

1 化学镀镍基镀层材料体系

化学镀镍工艺最初是由化学镀 Ni-P 二元合金开始的^[6]。如今通过在 Ni-P 和 Ni-B 等二元合金中添加 Cr、W、Cu、Co、和稀土(RE)等元素以及条件氧化物、碳化物等颗粒进行共同沉积, 已经开发出多种镍基合金镀层。所制备的镍基合金镀层具有优异的耐蚀性, 同时根据使役环境可添加不同元素制备出特有的物理化学性能。

1.1 化学镀制备镍基二元涂层

化学镍的应用由于其优异的性能而不断发展, 特别是制备几何形状不规则工件表面的镀层。改变沉积的镀液成分可以制备机械特性不同的镍磷(Ni-P)和镍硼(Ni-B)镀层。化学镀镍是以次亚磷酸盐、硼氢化合物等作为还原剂, 通过自催化的氧化还

收稿日期: 2021-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271146)

作者简介: 张凯叶(1998—), 硕士。研究方向: 腐蚀与防护。

电话: 18829025310, Email: zky19980214@163.com

通讯作者: 张 钧(1976—), 副教授。研究方向: 金属材料腐蚀与防护。Email: openlab@163.com

原反应沉积 Ni-P(Ni-B)合金镀层的工艺。化学镀制备的 Ni-P 涂层具有较好的耐蚀性和耐磨性,广泛用于不同的材料表面。与化学镀制备 Ni-P 镀层相比,化学镀制备的 Ni-B 镀层的主要优点是硬度和高耐磨性。

化学镀 Ni-P 涂层通常是将样品置于一定浓度的碱性溶液中保持一定时间达到脱脂的目的,再将其活化,从而达到化学镀施镀样品的要求。将通过预处理的样品置入配置好的溶液中在一定温度下制备镀层。Li^[8]等人通过化学镀的方法在石油钢管 N80 钢表面制备 Ni-P 镀层,与 N80 基体相比,Ni-P 镀层无论 Ca²⁺ 浓度如何,都具有优异的耐蚀性。Sun^[9] 等人将广泛应用于压缩制冷环保材料的 La(Fe, Si)₁₃ 使用化学镀的方法,在其表面制备 Ni-P 镀层,使得该材料在抗腐蚀性能提升的同时传热能力也得到了提升,提高磁制冷剂的循环稳定性。

化学镀制备 Ni-B 镀层是以含有硼的盐作为还原剂,Ni 的含量往往大于 90%,再在溶液中添加一些稳定剂实现共同沉积。通过化学镀所制备的 Ni-B 合金有优异的抗腐蚀性能和耐磨性能,Ni-B 镀层受到国内外学者的广泛关注,其制备工艺和形成机制已经相对成熟^[10-11]。张^[10]等人使用化学镀的方法在 45 钢表面上制备了 Ni-B 镀层,该涂层在兼具良好的耐蚀性能的同时有较低的摩擦系数和较好的耐磨性能。Yildiz^[11]等人采用化学镀的工艺在 7075 铝合金基材表面制备了 Ni-B,研究表明 Ni-B 涂层使得 7075 铝合金的腐蚀疲劳性能得到了显著改善。

综上所述,使用化学镀制备的二元镍基合金镀层具备优异的抗腐蚀性能的同时还使得耐磨性能得到了明显的改善。

1.2 化学镀制备镍基三元涂层

为了增加镍基合金涂层的腐蚀,耐磨性或磁性,有学者提出在 Ni-P 或者 Ni-B 中添加第三种合金元素,例如钨,铜,铬等,添加的第三种元素可以和镍在还原剂作用下大量共沉积产生 Ni-Cr-P、Ni-W-P 等三元镀层。

Wu^[12]等人在 Nd-Fe-B 永磁材料表面采用化学镀工艺制备了 Ni-Cr-P/Ni-P 复合镀。结果表明,镀层表面光亮,孔隙率低,与 Nd-Fe-B 基体结合良好,在碱性和酸性介质中均具有较好的耐蚀性能。Marzo^[13]等人在 AA7075-T6 铝板上化学镀制备了 Ni-P-Cr 涂层,电化学阻抗谱模拟阳极和阴极条件下的耐蚀性结果得知,试验结果最佳参数是厚度为 20 μm 双层 Ni-Cr-P 涂层,表现出优异的抗腐蚀性能。

在 Ni-P 镀液中添加钨酸钠以提供钨源,从而制

备出硬度和耐磨性较好的 Ni-W-P,同时兼具良好的抗腐蚀性能。Zhou^[14]等人采用常规活化法和超声酸性搅拌法对 AZ91D 基体进行预处理,制备了 Ni-W-P 化学镀层。结果表明,超声搅拌法镀层的显微组织和化学成分影响不大,但对镀层的结合强度和耐蚀性有所改善。超声搅拌有利于在 β 相和共晶相上的沉积镍,通过减少 MgF₂ 的夹杂来提高 Mg/Ni 界面的致密性,可以有效的提高镀层的质量。Liu^[15]等人制备了 Ni-W-P 镀层,镀层呈现出典型的非晶态,经热处理后生成 Ni₃P。在含 H₂S/CO₂ 的环境中具有良好的耐蚀性,在油气田领域具有广阔的应用前景。

向传统的 Ni-P 镀层中添加铜元素不仅可以提高抗腐蚀性能,还可以提升其电、磁和电化学性能。Yang^[16]等人将化学镀工艺成功应用于 La-Mg-Ni 储氢合金材料中,对合金粉末进行了化学复合镀 Ni-Cu-P 处理。粉末表面沉积的颗粒涂层除了起到保护层的作用外,还提高了合金的导电性和催化活性,改善了合金的电化学性能。

综上所述,在二元镍基镀液中添加第 3 种元素会使得镀层的抗腐蚀性能稍有提高的同时还可以提升其综合性能,如添加 Cu 元素的三元镍基镀层可以提高储氢合金材料的导电性和催化活性。

1.3 化学镀制备镍基复合涂层

为了改善镀层结构和某些性能,近年来还尝试在化学镀液中加入固体颗粒(氧化物、碳化物、功能陶瓷等)。通过在 Ni-P 合金镀层中共沉积固体颗粒,可以制备 Ni-P 化学复合镀层。功能性固体颗粒在 Ni-P 镀层中的共沉积,使复合镀层具有金属镀层和固体颗粒的双重特性,有利于提高镀层的综合性能。

化学复合镀过程中各种固体颗粒共沉积的选择取决于应用环境。如 SiC 材料作为一种高强度陶瓷,具有优异的抗冲蚀磨损性能。Vettrivezhan^[17]和 Wang^[18]等人在化学镀 Ni-P 镀液中加入 SiC 颗粒可以提高化学镀 Ni-P 涂层的表面硬度、抗磨损性能,同时还持有优异的抗腐蚀性能。另外,Zhao^[19]等人化学镀 Ni-P 镀液中添加 TiO₂ 可以使得镀层在具有优良的耐蚀性和耐磨性的同时,还具备优异的抗菌性能。

当前化学镀制备复合镀层的工艺已成为研究的热点,化学镀制备复合镀层可以有效提升材料表面综合性能,以克服材料服役过程中复杂的工况。国内外许多研究学者在三元镍基镀液的基础之上添加不溶性的微粒,以达到提升镀层的抗腐蚀和耐磨等性能。Ranganatha^[20]等人采用化学镀技术在低碳钢基体上成功地制备了 Ni-Cu-P-ZrO₂ 复合镀层。掺杂 ZrO₂ 的 Ni-Cu-P 镀层比普通 Ni-Cu-P 镀层具有更高的耐

蚀性,且添加 ZrO_2 的镀层显微硬度得到显著提升。

综上所述,在二元或三元镍基镀层的镀液中添加共同沉积的颗粒可以提高镀层的抗腐蚀、硬度和耐磨等综合性能。如在 Ni-P 镀液中添加 TiO_2 可使得镀层具有优异的耐腐蚀性能的同时具备抗菌能力。

2 化学镀镍基合金的应用

2.1 耐蚀方面的应用

在油气田行业中,油管、钻杆等长期置于 CO_2 、 H_2S 、 Ca^{2+} 等组成的复杂环境中,会加快油管的腐蚀^[8,21]。尽管在当今的使役过程中采用不锈钢进行替代,但是其成本较高。目前,国内外大量研究表明通过化学镀工艺在油管钢表面制备镍基合金镀层可由 6 个月使役寿命延长至 4 年,较大程度上降低了经济成本^[7]。在化工行业,镍基合金镀层可应用于冷换设备、锅炉、冷凝器、油管钢等的防腐^[22]。

2.2 耐磨方面的应用

尽管碳钢及有色金属的综合力学性能优异,但是其耐磨性通常较差,降低了它的使役寿命。国内外诸多研究学者通过表面改性的方法提高表面综合性能。如通过化学镀工艺在镁合金表面制备 Ni-P-SiC 镀层,与镁合金基体和 Ni-P 镀层相比,在 Ni-P 镀液中引入 SiC 颗粒显著降低了摩擦系数,并在整个磨损过程中保持了预期的稳定状态。另外,在 Ni-P-SiC 镀层表面仅发生了轻微的磨损,即证实了化学镀制备的 Ni-P-SiC 镀层不仅具有优异的抗腐蚀性能还具有良好的抗磨损性能^[23]。

2.3 其他方面的应用

化学镀制备的镀层不仅能够提高材料的抗腐蚀性能,还可以改善其抗磁化性能、抗菌性能及自润滑性能。国内外许多学者通过向 Ni-P 镀液中添加另外一种元素会使得镀层具有良好抗腐蚀性能的同时还可以提升其综合性能,如添加 Cu 元素的三元镍基镀层可以提高储氢合金材料的导电性和催化活性^[16],添加 TiO_2 可以使得镀层在具有优良的耐腐蚀性和耐磨性的同时,还具备优异的抗菌性能^[19]。

3 化学镀制备镍基镀层的优势与存在的问题

化学镀制备镍基合金镀层无需外加电源,通过自催化即可制备出均匀致密的镀层,且制备异形件表面镀层具有显著的优势。通过调配不同的溶液即可制备出需要的镀层,可根据需求的性能选择镀层金属,如需要较好的导电性,可选择 Cu 元素,制备

Ni-Cu-P 镀层;需要制备抗菌性能较好的镀层,向溶液中加入 TiO_2 共同沉积。由此可见,化学镀制备镀层的可调控性较好,容易制备出丰富多样的镀层。但是化学镀需要多种组分溶质(主盐、络合剂、活化剂等)以及多个参数(pH、温度)调控,难以确定合适浓度和参数。另外化学镀镀层制备后剩余的镀液成分复杂,处理废液工艺复杂,往往会产生一定的经济成本。

4 结论与展望

总而言之,通过化学镀工艺所制备的镀层均可有效的减缓基体腐蚀速率,提高耐磨性,延长其使役寿命。根据使役环境的不同,添加不同主盐的来制备出性能优良的镀层,满足复杂的使用工况。同时,通过添加颗粒至溶液中进行共同沉积,可以选择性的改善镀层的独有的力学性能。当然,由于需要防护的金属品类繁多,基体的性能各有不同,开发出一种适合多种基体的化学镀工艺,且镀层质量优良,可根据需求简易更改的镀层十分有必要。同时,镀层的结合力往往较差,在使役过程中镀层的剥落会造成不可弥补的失效。因此,制备出高结合力的镀层显得尤为重要。另外,镀层的制备中要调制合适的镀液,减少镀液的浪费,从而降低废液处理成本。

参考文献:

- [1] KALIARAJ G S, VISHWAKARMA V, DAWN S S, et al. Reduction of sulphate reducing bacterial survival by Cu-Ni, Zn-Ni and Cu-Zn-Ni coatings using electroless plating technique for oil/diesel pipeline applications [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 6804-6806.
- [2] RAM M, KUMAR M, ANSARI A, et al. Corrosion Resistance of Electroless Ni-P-SiC/ Ni-P-TiO₂-ZrO₂ Nano-Coatings in Paper Mill Bleach Plant [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 21: 1200-1212.
- [3] AGARWALA R C, AGARWALA V, SHARMA R. Electroless Ni-P Based Nanocoating Technology—A Review[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2006, 36(6): 493-515.
- [4] SAHOO P, DAS S K. Tribology of electroless nickel coatings-A review[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(4): 1760-1775.
- [5] BASKARAN I, NARAYANAN T, STEPHEN A. Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99 (1): 117-126.
- [6] CHANDA U K, BEHERA A, ROY S, et al. Evaluation of Ni-Cr-P coatings electrodeposited on low carbon steel bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(52): 23430-23440.
- [7] 江茜. 化学复合镀 Ni-P/Ni-P-PTFE 的工艺优化及镀层性能研究

- [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [8] LI J, SUN C, ROOSTAEI M, et al. Role of Ca^{2+} in the CO_2 corrosion behavior and film characteristics of N80 steel and electroless Ni-P coating at high temperature and high pressure [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 267: 124618.
- [9] SUN N, ZHAO X, SONG Y, et al. Electroless plating Ni-P coatings on $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ hydride bulks for room-temperature magnetic-refrigeration application[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 525: 167685.
- [10] 张明星, 曹磊, 王艳艳, 等. 45 钢表面化学镀 Ni-B 涂层的耐蚀性及摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(3): 63-69.
- [11] YILDIZ R A, GENAL K, GULMEZ T. Effect of electroless Ni-B and Ni-W-B coatings on the corrosion-fatigue behaviour of 7075 Al alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2021, 144: 106040.
- [12] WU M M, LOU B Y. Preparation and Corrosion Resistance of Electroless Plating of Ni-Cr-P/Ni-P Composite Coating on Sintered Nd-Fe-B Permanent Magnet [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 284-286: 2187-2190.
- [13] MARZO F F, ALBERRO M, MANSO A P, et al. Evaluation of the corrosion resistance of Ni(P)Cr coatings for bipolar plates by electrochemical impedance spectroscopy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(40): 20632-20646.
- [14] ZHOU P, CAI W, YANG Y, et al. Effect of ultrasonic agitation during the activation process on the microstructure and corrosion resistance of electroless Ni-W-P coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 103-115.
- [15] LIU H, GUO R X, ZONG Y, et al. Comparative study of microstructure and corrosion resistance of electroless Ni-W-P coatings treated by laser and furnace-annealing [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(6): 1024-1031.
- [16] YANG S, LIU H, HAN S, et al. Effects of electroless composite plating Ni-Cu-P on the electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 271: 210-215.
- [17] VETRIVEZHAN P, AYYANAR C, ARUNRAJ P V, et al. Electroless deposition of aluminium alloy LM25 by SiC and Ni-P nano coating[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 6449-6453.
- [18] WANG H L, LIU L Y, DOU Y, et al. Preparation and corrosion resistance of electroless Ni-P/SiC functionally gradient coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 286: 319-327.
- [19] ZHAO Q, LIU C, SU X, et al. Antibacterial characteristics of electroless plating Ni-P-TiO₂ coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274: 101-104.
- [20] RANGANATHA S, VENKATESHA T V, Vathsala K. Process and properties of electroless Ni-Cu-P-ZrO₂ nanocomposite coatings[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(3): 635-645.
- [21] 荣金仿, 李春福, 任强, 等. Ni-Fe-P 化学镀层的制备及其在 CO_2 和 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中的耐蚀性能[J]. *材料保护*, 2012, 45(7): 7-9.
- [22] WANG C, FARHAT Z, JARJOURA G, et al. Indentation and erosion behavior of electroless Ni-P coating on pipeline steel [J]. *Wear*, 2017, 376-377: 1630-1639.
- [23] GOU Y N, HUANG W J, ZENG R C, et al. Influence of pH values on electroless Ni-P-SiC plating on AZ91D magnesium alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(S2): s674-s678.

山东旭光得瑞高新材料股份有限公司捷报频传

近日, 山东旭光得瑞高新材料股份有限公司分别被山东省工信厅、山东省循环经济协会认定为山东省制造业单项冠军企业、山东省资源循环利用基地称号。

山东旭光得瑞高新材料股份有限公司具有近三十年发展历史, 系中国铸造协会理事单位、中国轻工机械协会理事单位、山东省铸造协会常务理事单位、山东省新材料产业协会会员单位、山东省循环经济协会会员单位。2021年8月被国家工信部认定为国家专精特新“小巨人”企业。

公司拳头产品“新型绿色铸造材料-铸元素”已通过国家级科技成果评价: 填补国内空白, 技术水平国内领先。其核心技术获国家发明专利授权, 并荣获中国专利优秀奖。目前, 铸元素产品用户已达400余家, 客户满意度100%。

公司“年处理30000吨铸造废砂再生利用建设项目”已于2021年8月份建成投产。该项目拥有废砂再生(覆膜)生产线两条, 具有年处理30000吨铸造废砂并实现再生(覆膜)的生产能力。生产的覆膜砂各项指标均处于同行业先进水平, 得到用户好评。