

文章编号:1006-3471(2001)02-0203-07

无电镀镍复合镀层耐蚀性质研究

杨聪仁*, 周孟锋

(逢甲大学材料科学系 台湾 台中)

谢淑惠

(虎尾技术学院材料科学及工程学系 台湾 云林)

摘要: 研究无电镀镍镀层加入钻石微粒或 PTFE 微粒的均匀分散相,所得之复合镀层在 3.5 % NaCl 水溶液中的电化学分析,浸渍试验与临雾试验,皆显示复合镀层之耐蚀性低于不含微粒之无电镀镍镀层。由 SEM, AES, XRD, EPMA 分析镀层微观组成,复合镀层之磷含量分布呈差异性变化,磷量较多区域为微阴极,磷量较少区域为微阳极,复合镀层存在众多微电池组合,容易引起电化学伽凡尼腐蚀,造成复合镀层耐蚀性降低,当镀层微粒含量增加时,微粒的惰性保护效果超过微电池效应,复合镀层的耐蚀性质才能提高。

关键词: 无电镀镍复合镀层;钻石微粒;PTFE;耐蚀性

中图分类号: TG 174; TQ 153.4

文献标识码: A

无电镀镍 (Electroless Nickel Plating, EN) 是以底材表面催化次磷酸钠,硼氢化钠或二甲基胺硼烷,联胺等还原剂之水解反应,同时引发镍离子的还原析出,而析出的镍又继续催化还原反应之进行,依所使用还原剂种类,有镍磷、镍硼或近乎纯镍的镀层^[1],其中镍磷镀层的磷含量高于 7 % 时为非晶状态,具较佳之抗蚀性^[1]。在无电镀镍层中,分散沉积陶瓷、碳化物,PTFE 或钻石等微粒,可凭借分散相微粒的硬度或低摩擦系数,降低复合镀层磨耗重量损失^[2~13],分散相粒度愈细,则复合的镀层之耐磨耗性愈好^[14],但分散相微粒的添加,对复合镀层的抗蚀性是否造成不良影响,乃是本文拟探讨的重点。

1 实验

低碳钢 (2 cm × 5 cm × 0.2 cm) 经脱脂、水洗、砂纸研磨、水洗、酸活化后进行复合无电镀,镀液成份及操作条件见表 1。

钻石粉末 (平均粒径 4 μm, 纯度 > 87 %) ,添加量为 10 g/L 与 40 g/L。钻石粉末先经稀硝酸 (1 ◇ 5) 清洗,再以蒸馏水充分洗涤,然后用丙酮水溶液 (3 ◇ 1) 清洗;PTFE (0.4 — 0.8 μm) 添加量为 3.5 g/L 或 14 g/L,PTFE 需经混合型乳化剂 (阳离子型 ◇ 非离子型 = 9 ◇ 1) 3.6 ml 润湿表面,再与镀液充分混合,除 PTFE/EN 复合镀层析镀时间为 2.5 h 外,钻石复合镀析镀时

收稿日期:2000-02-04

* 通讯联系人, Tel:886-4-2451720 ext 5307; E-mail: yangtj @fcu.edu.tw

间为 40 min.

表 1 酸型无电镀镍镀液成份与操作条件

Tab. 1 Acidic electroless nickel plating bath

Composition	g L^{-1}
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27
$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16
Pb^{2+}	0.5 ppm
pH	4.8
temperature	88 ± 1

腐蚀电化学分析以恒电位仪进行动电位极化及线性极化测试,饱和甘汞电极(SCE)为参考电极,白金为辅助电极,设定扫描速率为 2 mV/s ,扫描区间以腐蚀电位为中心的 $\pm 20 \text{ mV}$ 范围.

浸渍试验系将试片浸渍于含 $3.5 \text{ wt} \%$ 中性氯化钠溶液的密闭广口玻璃瓶中,温度为室温,每隔一段时间取出,以 $0.1 \text{ wt} \%$ thiosinamine 和 $10 \text{ wt} \%$ H_3PO_4 溶液在 50 浸渍 30 min,清除表面生成物,水洗,干燥后,称重计算重量损失.

监雾试验使用 $3.5 \text{ wt} \%$ NaCl 水溶液,温度为 35 .

镀层微结构,分别用 EPMA、SEM、EDS 与 XRD 分析,镀面元素用 AES 分析.

2 结果与讨论

2.1 腐蚀电化学分析

图 1 为低碳钢、无电镀镍、高含量钻石无电镀镍与低含量无电镀镍复合镀层的极化曲线,相关之腐蚀电位 (E_{corr}) 与腐蚀电流 (I_{corr}) 数据如表 2 所示.低碳钢表面有无电镀镍或钻石无电镀镍复合镀层时,皆较低碳钢底材有较高之腐蚀电位和较低之腐蚀电流,比较无电镀镍与有钻石微粒分散之无电镀镍复合镀层,则无电镀镍之腐蚀电流较小;复合镀层中钻石微粒增加时,腐蚀电流降低.

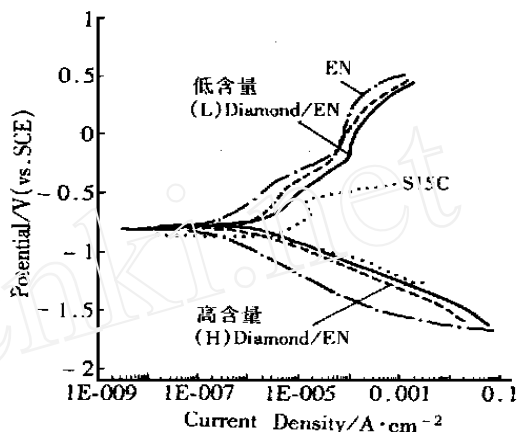


图 1 低碳钢、无电镀镍、钻石/无电镀镍在 3.5% NaCl 水溶液中之极化曲线图

Fig. 1 Polarization curves of low-carbon steel, electroless nickel, diamond/EN in 3.5% NaCl aqueous solution

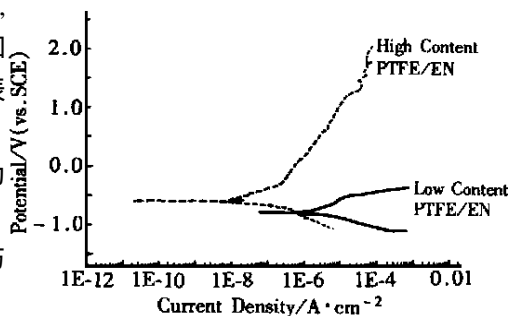


图 2 不同 PTFE 含量之 PTFE/EN 复合镀层在 3.5% NaCl 水溶液中之极化曲线图

Fig. 2 Polarization curves in 3.5% NaCl aqueous solution for PTFE/EN composite coatings with different contents of PTFE

表 2 电化学分析数据

Tab. 2 Electrochemical analytical data

Sample	$E_{\text{corr}}/V(\text{vs SCE})$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$
Diamond/ EN/ 14 % v/v	- 0.799	0.5
Diamond/ EN/ 4 % v/v	- 0.780	1.6
EN	- 0.808	0.2
Low - carbon steel(S15C)	- 0.861	8.4

图 2 是含不同添加量 PTEE 的无电镀镍复合镀层的极化曲线,相关之腐蚀电位与腐蚀电流数据列于表 3,大致符合前述之趋势,即镀层因为微粒的添加,腐蚀电位略往正值方向移动,但是腐蚀电流则以复合镀层较大,因此无电镀镀层如有第二相陶瓷或高分子惰性微粒分散时,镀层之抗蚀性会降低。

2.2 浸渍试验与监雾试验

按下列公式计算由每升 40 g 微粒添加量所得之复合镀层试片在 3.5 % NaCl 溶液浸渍(失重)的腐蚀速率:

$$\text{Corrsion rate (mpy)} = KW / DA T$$

$$\text{mpy} = \text{milli-inch/ year}$$

$$K = 1.44 \times 10^{-5}$$

W : 浸渍失重/ g

D : 镀层密度 (以 7.2020 g/cm³

计)

A : 曝露表面积/ cm²

t : 浸渍时间/ day

以重量损失百分比说明由以每升

14 g PTFE 添加量所得之 PTFE/ EN 复合镀层在 3.5 % NaCl 溶液中浸渍(失重)的腐蚀情形。

钻石/ 无电镀镍复合镀层浸渍 20 d 之平均腐蚀速率为 3.70 mpy,相对于无电镀镍之 0.20 mpy 腐蚀速率,确实增加甚多,而 PTFE/ EN 复合镀层浸渍实验之重量损失比例由第 1 周 0.28 % 之平均值逐渐迁升至第 7 周的 2.87 %,每周以近乎 0.4 % 的速率增加。

Diamond/ EN 复合镀层经 396 h 监雾试验,表面腐蚀面积比例为 5.12 %,对应之等级号码 (Rating number) 为 3 ~ 6,而相同膜厚无电镀镍面积比例为 2.5 %,等级号码为 5 ~ 3,此试验结果与浸渍试验,腐蚀电流测试数值有相同趋势,即复合镀层之耐蚀性较无电镀镍之耐蚀性差。



图 3 钻石/ 无电镀镍复合镀层切面电子显微镜图

Fig. 3 Scanning electron micrograph for the cross section of diamond/ EN composite coating

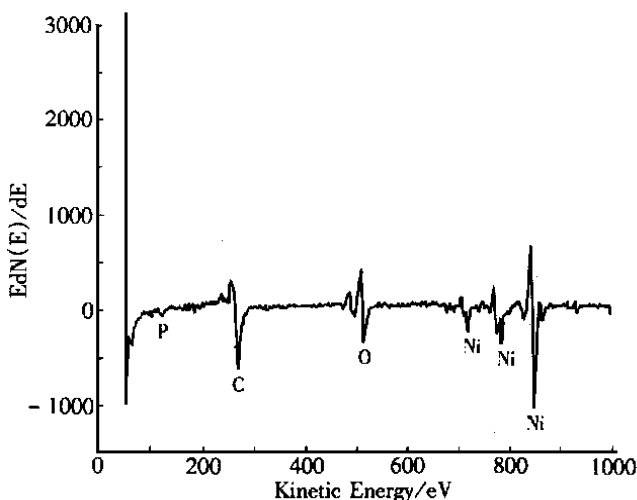


图 4 钻石/ 无电镀镍复合镀层表面 Auger 光谱元素分析

Fig. 4 Surface elemental analysis of diamond/ EN composite coating by AES

表 3 PTFE/ 无电镀镍复合镀层电化学分析数据

Tab. 3 Electrochemical analytical data of

PTFE/ EN composite coatings

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{V (vs SCE)}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$
PTFE/ EN/ 5.3 % v/v	- 0.625	0.96
PTFE/ EN/ 1.9 % v/v	- 0.830	3.8

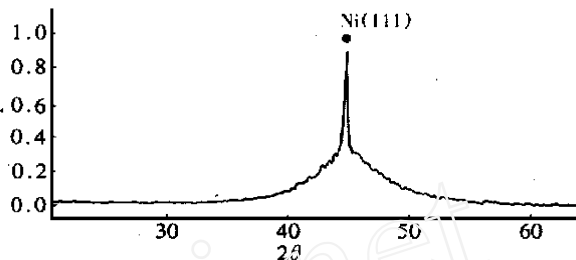


图 5 钻石/ 无电镀镍复合镀层 X 光绕射图

Fig. 5 X-ray diffraction spectrum relevant to the diamond/ EN composite coating

2.3 微观构造分析

由电子显微镜观察 Diamond/ EN 复

合镀层切面(图 3),可知钻石微粒均匀分散于无电镀镍层中,体积百分率约为 14 %,由 Auger 光谱分析(图 4),镀层表面有甚强的碳元素讯号,除了部分是由于镀层夹杂有机物外,主要应是钻石微粒所致,图 5 为钻石微粒复合镀层之 X 光线射分析图,镀层之无电镀镍为非晶状态,但也有镍的晶体析出,依照 Hamid 与 El-Adly 的说法^[12],陶瓷微粒在复合镀析镀过程,会在微粒表面吸附 Ni^{+2} 与有机物,因此本实验推论当微粒附着在底材或镀层表面时,镍离子会被还原成金属镍,继续催化无电镀镍反应的进行,并与微粒周围的无电镀镍形成包覆膜,将微粒镶埋在镀层内,而形成复合镀层,由 EPMA 分析结果,无电镀镍层磷含量为 7.8 %,因此无电镀镍为镍磷固溶体的非晶结构,微粒周围为镍与无电镀镍的混合物,而且微粒为惰性物质,不会催化无电镀镍反应,由于微粒在镀层中的分散,会造成磷的

不均匀分布,图 6 为 Diamond/ EN 复合镀层磷元素的线性扫描,在钻石微粒扫描前后区域的含量有明显的变化,无电镀镍层的耐蚀性与镀层中磷含量有关^[15],磷含量在 7wt % 以下时,镍磷合金是磷过饱和固溶于镍结晶中,在盐水溶液中的耐蚀性较差,所以在复合镀层中,每一个微粒若造成磷含量分布不均,且有差异性变化时,就相当于一个引起伽凡尼腐蚀(galvanic corrosion)的微电池(micro cell),使得镀层抗蚀性降低. 钻石微粒为具有抗蚀性的惰性物质,当微粒数增加时,惰性保护效果若超过微电池加速腐蚀效果,则复合镀层腐蚀将受到抑制,腐蚀电流降低.

图 7 为 PTFE/ EN 复合镀层的切面电子显微镜照片,PTFE 体积百分率为 5.27 %,进行线性扫描时,电子束尽量避开 PTFE 微粒,则镀层之磷元素分布均匀(图 8),但是线性扫描经过

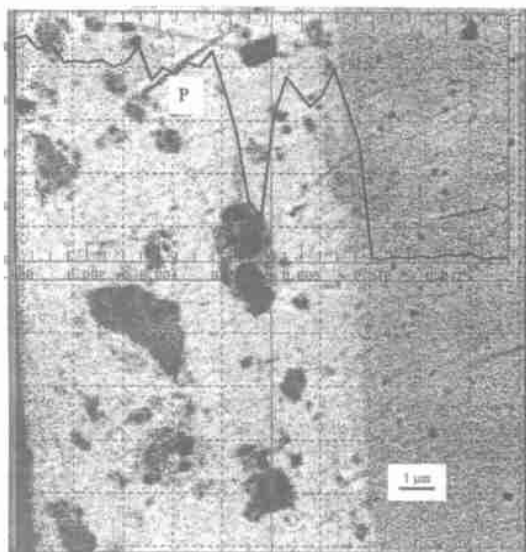


图 6 钻石/ 无电镀镍复合镀层磷元素线性扫描分析

Fig. 6 Electron microprobe line analysis of P along diamond/ EN composite coating

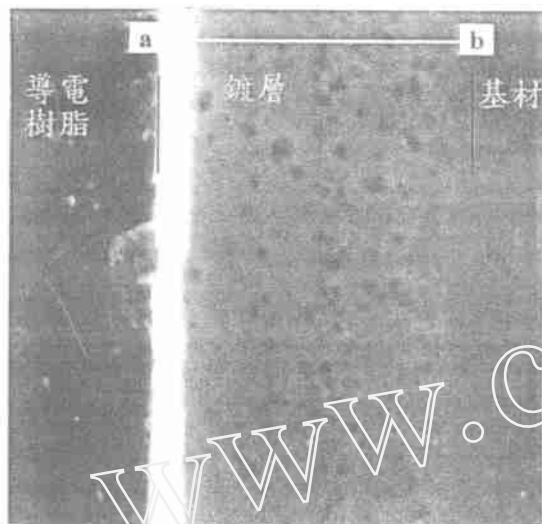


图7 PTFE/EN复合镀层切面电子显微镜图

Fig. 7 Scanning electron micrograph of PTFE/EN composite coating

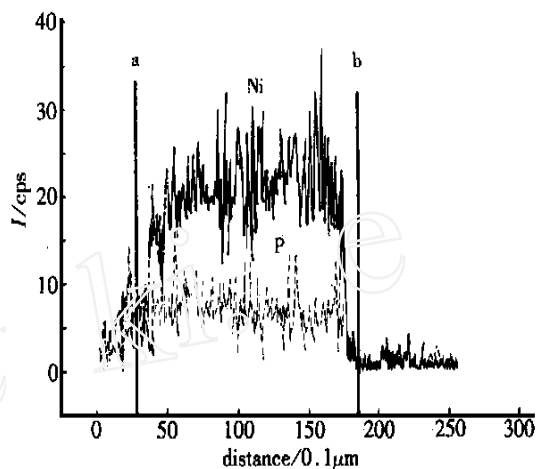


图8 PTFE/EN复合镀层镍磷元素线性扫描

Fig. 8 Electron microprobe line analyses of Ni and P along PTFE/EN composite coating

微粒时,仍有磷量的差异变化(图9),由于PTFE微粒较钻石微粒小,所以变化情形较不显著,惟微粒分散无电镀镍镀层,使磷含量分布不均匀或呈不连续变化,在镀层中形成数众多的微电池,磷含量较多区域,腐蚀电位较高,为微阴极(micro-cathode),磷含量较低区域,腐蚀电位较低,为微阳极(micro-anode),容易引发伽凡尼电化学腐蚀。

3 结 论

无电镀镍复合镀层的耐蚀性研究结果,可获得以下主要结论:

1) 当复合镀层属于金属基复合镀层时,随着微粒含量增加,镀层耐蚀性降低。

2) 由于微粒分散镀层,使得镀层磷含量分布不均匀,或呈不连续变化,磷含量较多区域为微阴极,含量较少区域为微阳极,镀层中存在众多微电池,容易引发电化学伽凡尼腐蚀。

3) 复合镀层中的微粒,具有惰性保护防蚀与形成微电池加速腐蚀效果,预期少量微粒添加时,复合镀层耐蚀性较差,而添加量增加至某一程度时,耐蚀性才会改善。

4) 刚析镀(as-plated)时,复合镀层除非晶状态的镍磷固溶体,还有晶体状态的镍存在。

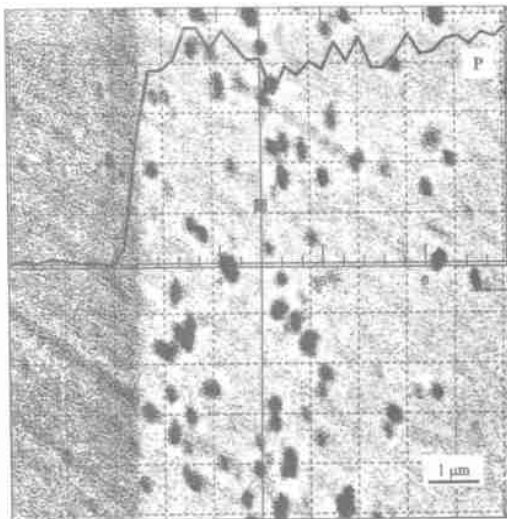


图9 PTFE/EN复合镀层微粒对磷元素分布的影响

Fig. 9 Electron microprobe line analysis of P element as line passes through PTFE particles

Study on Corrosion Resistance of Electroless Nickel Composite Coatings

YANG Tsong-jen^{*}, JOU Meng-feng

(Dept. of Materials Science, Feng Chia Univ, Taichung)

Hsieh Sue-hwei

(Dept. of Materials Sci. and Engin, Hu Wei Inst. of Tech, Yuenlin)

Abstract: The electroless nickel composite coating was prepared by uniform dispersion of diamond (or PTFE) particles throughout electroless nickel deposition. Corrosion resistance of composite coating in 3.5 % NaCl aqueous solution was investigated by electrochemical analysis, dipping test and salt spray test. The results showed that the corrosion resistance of composite coating was inferior to that of electroless nickel coating if small amount of particles was added to the composite coating. Microstructural analysis by SEM, AES, XRD, and EPMA indicated that the distribution of phosphorus is not homogeneous in the composite coating. The phosphorus-rich region acts as microcathode, however, the phosphorus-lean region acts as microanode. The decrease in corrosion resistance may result from the presence of numerous microcells presented in the composite coating. Only when enough amount of particles is included in the composite coating, the protective effect due to inertness of particle is observed.

Key words: Electroless composite coating, Diamond, PTFE, Corrosion resistance

References:

- [1] Gem O Mallory, Juan B Hajdu. Electroless Plating: Fundamentals and Applications, Ch. 1 and Ch. 4 [M]. Florida, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- [2] N. Feldstein, T. Lancsek, D. Lindsay, et al. Electroless composite plating[J]. Metal Finishing, 1983 Aug., 35.
- [3] Lai-Gui Yu, Xu-Shou Zhang. The friction and wear properties of electroless Ni-polytetrafluoroethylene composite coating[J]. Thin Solid Films, 1994, 98 254.
- [4] Y. Z. Zhang, Y. Y. Wu, K. N. Sun, et al. Characterization of electroless Ni-PTFE composite deposits[J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 119 17.
- [5] M. A. Shoeib, S. M. Mokhtar, M. A. Abd El-Ghaffar. Mechanical and corrosion protection properties of electroless nickel-polymer composite coatings[J]. Metal Finishing, 1998, Nov 58.
- [6] M. D. Feldstein. Composite electroless nickel coatings for the aerospace and airline industries[J]. Platings and Surface Finishing, 1998, Nov 248.
- [7] Q. Hong, G. Yao, S. Chen. Development of iron matrix antifriction composite coatings[J]. Metal Finishing, 1998, Oct 16.

- [8] D. H. Cheng, W. Y. Xu, L. Q. Hua. Electrochemical preparation and mechanical properties of amorphous nickel-SiC composites[J]. Plating and Surface Finishing, Feb 61.
- [9] Ovidio A. Leon, Mariana H. Staia, Hans E. Hintermann. Deposition of Ni-P-BN(h) composite auto-catalytic coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 461: 108-109.
- [10] J. Tang, T. Huang, S. Yao, S. Zhou. Research on composite coatings of metals and PTFE[J]. Plating and Surface Finishing, 1998, Aug: 84.
- [11] I. Appachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman, et al. Electroless Ni-P composite coatings The effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating[J]. Scripta Materialia, 1998, 1347: 38.
- [12] Z. A. Hamid, R. A. El-Adly. Mechanism of nickel-phosphorus-aluminum oxide composite coatings by electroless process[J]. Plating and Surface Finishing, 1999, May: 136.
- [13] G. Straffelini, D. Colombo, A. Molinari. Surface durability of electroless Ni-P composite deposits[J]. Wear, 1999, 236: 179.
- [14] V. V. N. Reddy, B. Ramamoorthy, P. Kesavan Nair. A study on the wear resistance of electroless Ni-P/diamond composite coatings[J]. Wear, 2000, 239: 111.
- [15] 柏宏基. 无电镀镍耐蚀性之研究[D]. 台湾: 逢甲大学化工研究所, 1992.