

文章编号:1673-9981(2010)04-0582-06

Ni-P 镀层三价铬钝化膜的组成与 腐蚀行为及成膜过程

穆松林¹, 李 宁², 李文芳¹, 杜 军¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640; 2. 哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:为控制环境污染,本文采用新开发的三价铬钝化工艺替代传统的六价铬工艺,在化学镀镍层表面得到一种超薄钝化膜。电化学测试与硝酸点滴实验表明该钝化膜可明显提高镀层的耐蚀性。X射线光电能谱(XPS)分析表明钝化膜由C、O、Cr、Ni、N以及P元素组成,膜层中Cr元素以Cr₂O₃和Cr(OH)₃的形式存在,并根据XPS结果对钝化膜的成膜过程进行了简要分析。

关键词:化学镀镍层; 三价铬钝化; 腐蚀特性; XPS分析

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

因化学镀Ni-P镀层具有致密光洁、耐磨耐蚀以及电磁屏蔽等优异的综合性能^[1-3],在航空航天、石油、化工、国防、能源等领域得到广泛的应用^[4-6]。但由于金属Ni易于吸附空气中的氧而导致镀层氧化变色或镀层色泽变暗,不仅影响镀层外观,同时还会严重影响其焊接性能。因此有必要对镀层进行钝化处理以达到更好的保护效果。工业大生产中,许多生产厂家对化学镀镍层处理均采用六价铬钝化,但由于六价铬对环境以及人体的毒害,RoHS指令已限制了Cr⁶⁺的使用^[7]。同时出于节能减排,低碳环保的目的,人们正致力于寻求其它不含Cr⁶⁺的钝化处理工艺。

钢铁基材上的化学镀镍层属于阴极保护型镀层,镀层稳定性较好,加之镀层在酸性条件下容易发黑变色,因此不易实现钝化。经过较长时间的研究摸索,采用一种三价铬钝化工艺,可在镀层表面获得一种超薄钝化膜,该膜层能大大提高镀层耐蚀性,同时不改变镀层的外观。本文主要对该钝化膜的耐蚀性与组成进行了探讨。

1 实验方法

1.1 钝化试片的制备

低碳钢板(A3)裁切为20 mm×50 mm×0.5 mm规格试片,试片经如下流程制得钝化试样:除油→水洗→除锈→水洗→活化→水洗→化学镀镍→水洗→钝化→水洗→热风吹干→干燥。

除油工艺:采用YB-5常温清洗剂(上海正益精细化工有限公司)100 g/L,室温浸洗20 min,每5 min翻洗一次。

酸洗除锈:酸洗液为10% H₂SO₄与10% HCl的混合溶液,常温清洗至锈斑除尽为止。

活化条件:10% HCl溶液,常温活化30~50 s。

镀镍方法:采用商用中磷化学镀镍液(欧恩吉(苏州)特殊化学有限公司)施镀,工艺条件:pH=4.75~4.82, T=(88±2)°C, t=40 min。Ni-P镀层厚度可达14 μm以上,以保证镀层孔隙率为零。

钝化处理:所用钝化液主要组成硝酸铬10.0 g/L;柠檬酸钠5.0 g/L;间硝基苯磺酸钠10.0 g/L;络合剂4.0 g/L。T=(60±2)°C; t=10 min。

干燥条件:120°C烘2 h,自然冷却。

实验中所用化学试剂均为分析纯,配制溶液均使用蒸馏水。

收稿日期:2010-10-29

作者简介:穆松林(1976—),男,四川乐山人,讲师,博士。

1.2 钝化膜组成与腐蚀特性测试

1.2.1 腐蚀特性测试

对钝化膜的耐硝酸氧化性进行了测试,测试使用的测试液为体积比 1 : 1 的硝酸溶液. 测试时,将测试液滴于钝化膜表面,同时计时,待钝化膜表面发黑即停止计时,以录的时间长短来考察钝化膜耐硝酸氧化的性能.

使用 CHI-660B 电化学工作站对试片进行了电化学测试. 采用三电极体系,测试面积为 0.785 cm²,研究电极为三价铬钝化试片,辅助电极为 1 cm × 1 cm 的铂片,参比电极为饱和甘汞电极,电解质溶液为质量分数 3.5% (pH6.8) 的 NaCl 溶液. 主要测试了 Tafel 极化曲线. 测试的电压范围为 ± 250 mV (相对于开路电压),扫描速度为 1 mV/s.

在腐蚀特性研究过程中,为便于比较也对六价铬钝化膜也进行了对比研究.

1.2.2 XPS 分析

使用美国物理电子公司生产的 PHI 5700 ESCA 型 Sigma Probe X 光电子能谱仪分析试片表面钝化膜的元素组成. X 射线能量为 1486.6 eV,分析室真空度为 3.0 × 10⁻⁷ Pa; 宽程扫描 (0 ~ 1350 eV) 的通过能为: 187.85 eV; 精细扫描的通过能为: 29.35 eV. 样品的溅射使用 Ar⁺ 离子枪, Ar⁺ 束对钝化膜的溅射速率经 SiO₂ 标样校正为 2 nm/min, 溅射面积为: 4 mm × 4 mm, 溅射面积上的总电流大小为 1 μA. 检测结果中的 C1s 峰用于图谱校正, 并取 C1s 键能 284.4 eV 为标准值^[8].

2 结果与讨论

2.1 钝化膜的腐蚀性能

2.1.1 耐硝酸氧化特性

对钝化膜的耐硝酸腐蚀性进行了测试,不同膜层硝酸点滴测试结果见表 1.

表 1 不同表面耐硝酸测试结果

表面类型	耐酸时间/s			
	位置 1	位置 2	位置 3	平均
空白 Ni-P 层	9.3	7.6	6.2	7.7
Cr ³⁺ 钝化膜	59.2	131.9	78.8	90.0
Cr ⁶⁺ 钝化膜	480.0	369.0	417.0	422.0

由测试结果可见,经三价铬钝化工艺处理后的 Ni-P 镀层,耐酸性得到明显的提高,平均可比空白提高一个数量级,但与六价铬钝化的镀层相比还有较大差距. 这可能是由于两种钝化膜的组成存在差异导致,或者由于两种膜层的厚度不同也可能造成上述耐硝酸能力的巨大差异.

2.1.2 Tafel 极化曲线分析

在 3.5% NaCl 溶液中对空白试片、三价铬钝化以及六价铬钝化试片进行了 Tafel 测试,以检测膜层耐 Cl⁻ 的腐蚀特性,结果如图 1 所示.

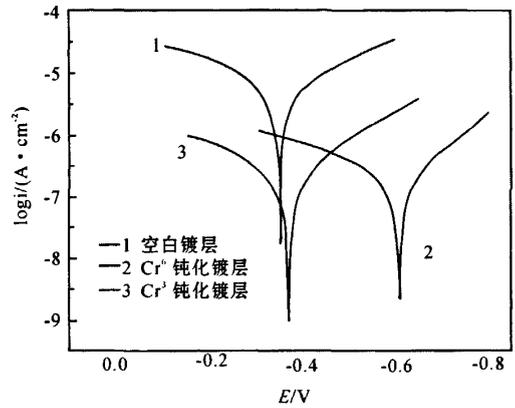


图 1 三价铬钝化与六价铬钝化以及空白 Ni-P 镀层在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

由图 1 可见,钝化处理后试片的腐蚀电流明显低于未钝化试片的腐蚀电流,而六价铬钝化试片较三价铬略微低些. 通常而言如果采用六价铬处理锌(镀层),则处理后的腐蚀电位会正移^[9],而化学镀 Ni-P 经钝化处理后均是负移,但六价负移大约 250 mV,而三价铬处理的试片的负移量极其不明显. 根据 Tafel 曲线计算了各个试片在测试条件下的腐蚀电流 (*i*_{corr}), 腐蚀电位 (*E*_{corr}), 以及极化电阻 (*R*_p) 列于表 2.

表 2 空白 Ni-P 试片与钝化试片腐蚀电位 (*E*_{corr}), 腐蚀电流 (*i*_{corr}) 以及极化电阻 (*R*_p)

表面类型	<i>E</i> _{corr} (vs SCE)/V	<i>i</i> _{corr} (μA · cm ⁻²)	<i>R</i> _p (kΩ · cm ²)
空白 Ni-P 试片	-0.351	5.73	7.27
三价铬处理试片	-0.369	0.228	171
六价铬处理试片	-0.606	0.224	178

由计算数据可见,钝化处理后试片的腐蚀电流均很低,二者在数值上非常接近,这可能说明两种钝化膜耐 3.5%NaCl 腐蚀的性能比较接近.但硝酸点滴实验表明二者对耐硝酸氧化能力有很大的区别,这可能是由于 NaCl 溶液与硝酸溶液对钝化膜的腐蚀机理不同而导致的.

2.2 钝化膜的组成研究

2.2.1 元素组成

图 2 中曲线 a,b,c 为化学镀 Ni-P 镀层表面三价铬钝化膜在不同检测角时进行的宽程扫描 XPS 图谱,而曲线 d,e 为检测角 45°时,经 Ar 离子溅射不同时间后的扫描图谱.不同检测角,以及不同溅射时间表面上各元素含量由 XPS 测试仪器自带计算机软件计算得出,结果见表 3.由结果可知,三价铬钝化试片表面含有大量的 C 元素,极高的 C 含量可能来源于两个方面.第一,试片制备过程长时间暴露于环境中,因此表面吸附了游离 C.第二,钝化液中含有芳香族化合物,该化合物可能参与了钝化膜的形成.未经溅射的不同检测角(即 15°、30° 和 45°)的计算

结果显示,C 元素含量随检测角的增加而急剧降低说明膜层中的 C 元素主要富集在膜层的最外层,这也从另一角度证明了表层大量的 C 有部分来源于吸附的 C 元素.

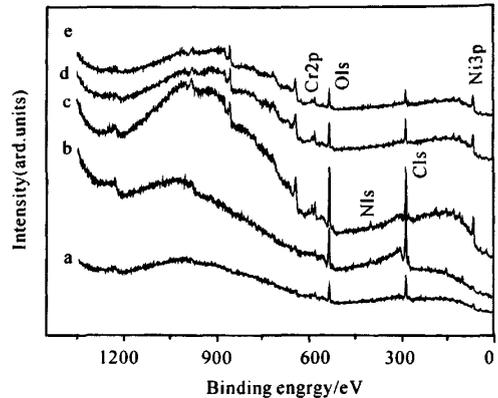


图 2 三价铬钝化膜不同检测角 XPS 谱图

(a) 15°; (b) 30°; (c) 45°;

(d) 45°(Ar⁺ 溅射 30s); (e) 45°(Ar⁺ 溅射 60s)

表 3 化学镀镍层三价铬钝化膜元素分析

检测角	元素原子分数/%						
	C	O	Cr	Ni	P	N	Cl
15°	72.54	22.14	1.61	0.43	1.10	2.05	0.13
30°	61.45	27.32	2.83	3.13	1.59	3.44	0.21
45°	50.68	31.29	4.85	3.74	4.79	4.37	0.27
45° / Ar ⁺ 溅射 30s	49.67	27.86	6.02	6.93	5.74	3.79	—
45° / Ar ⁺ 溅射 60s	46.60	27.40	6.40	9.15	7.47	2.98	—

为去除污染元素的干扰,对三价铬钝化后的 Ni-P 试片进行 Ar 离子溅射处理,分别溅射 30 s 和 60 s 后,在检测角 45°条件下进行检测,如图 3d(溅射 30 s),3e(溅射 60 s)所示.溅射处理去除了污染元素 Cl,表面上可检测到 C,O,Cr,Ni,P 以及 N 等 6 种元素.比较表 3 中,45°检测角的结果,可发现随着溅射时间增加,Cr,Ni,P 元素含量上升,而 C,O,N 含量随溅射时间而降低.这说明 Cr,Ni,P 含量随膜层深度而增加,而 C,O,N 含量随膜层深度而降低.就 Cr 与 O 两元素来说,溅射 30 s 与溅射 60 s 的两表面上两种元素含量无明显差异,因此 60 s 溅射后的表面的元素组成可作为钝化膜组成.

虽然经 60 s 溅射后,C,O,Cr,N 等元素的变化不大,但 Ni/P 的变化幅度却比较明显,表明 60 s 的溅射可能已接近钝化膜的底部.根据 Ar⁺ 离子对样品的溅射速率约为 2nm/min,因此估算钝化膜厚度为 2~5 nm.

2.2.2 钝化膜中 Cr 元素化合态分析

图 3a 为化学镀 Ni-P 层三价铬钝化膜中检测到的 Cr 元素的 Cr2p 精细 XPS 图谱.通过研究 Zhang 等人^[10]的研究结果,可以推断镀镍层三价铬钝化膜中的 Cr 元素以 Cr³⁺ 的形式存在.为进一步分析 Cr 元素的存在形式,使用 XPS 分析软件 XPSpeak 对 Cr2p 进行了拟合分析,结果如图 3b 所示.

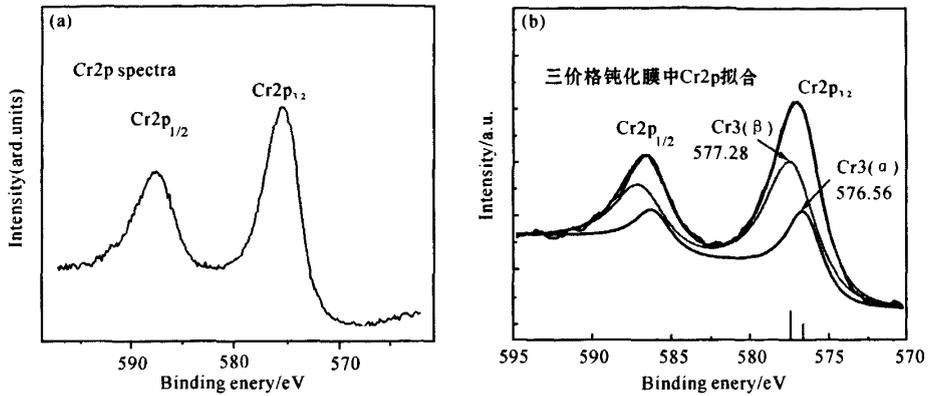


图 3 钝化膜中 Cr 元素精细 XPS 图谱

(a) 化学镀镍层三价铬钝化膜中的 Cr2p; (b) 三价铬钝化膜中的 Cr2p 的拟合

拟合曲线在 576.56 eV 处的峰反映的是 Cr₂O₃ 中 Cr—O 键的键能值,而 577.28 eV 处的峰为 Cr(OH)₃ 的 Cr—O 键能值^[11-12]。根据拟合结果中 Cr₂O₃ 与 Cr(OH)₃ 两种化合物峰面积,可计算出二者占总的 Cr 元素的百分含量(原子百分比)。由计算可知,钝化膜中 21.4% 的 Cr 元素以 Cr₂O₃ 形式存在,Cr(OH)₃ 占 78.6%。详细的拟合结果见表 4。

表 4 三价铬钝化膜中 Cr 元素拟合结果

Cr 的拟合化合物	Cr—O 键能 /eV	半峰宽	峰面积	原子分数 /%
Cr ₂ O ₃	576.56	2.44	4479.78	21.4
Cr(OH) ₃	577.28	3.62	16445.54	78.6

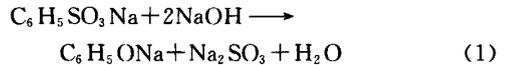
2.3 三价铬钝化膜的成膜探讨

由上述对三价铬钝化膜的 XPS 分析可知,钝化膜中检测到的元素较多,钝化过程涉及到的反应可能极为复杂,且因为膜层非常的薄,导致分析方法有限,因此对于三价铬钝化膜的成膜过程仅根据上述 XPS 检测结果做了简单分析。

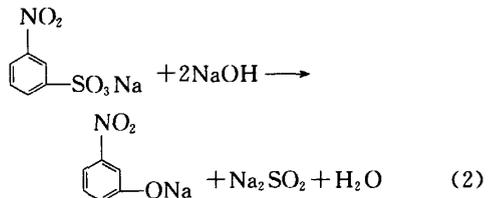
2.3.1 间硝基苯磺酸钠在成膜过程的作用

因为在 XPS 检测结果中,可检测到大量的 C 元素以及一定量的 N 元素,因此,可推知钝化液中的芳香族化合物间硝基苯磺酸钠参与了成膜。

由于三价铬钝化体系为碱性体系,体系中含有 NaOH,而我们知道苯磺酸钠在碱性体系下将发生如下反应^[13]:



应注意到间硝基苯磺酸钠的苯环上,在磺酸钠的间位上还接有一个硝基(—NO₂),但硝基为强的吸电子基团,在苯环上是一个间位定位基,可促使反应在间位进行。因此该基团的存在实际上有利于间硝基苯磺酸钠发生与(1)式相同的反应,即:



间硝基苯酚钠在碱性溶液中离解出硝基苯酚离子 NO₂C₆H₄O⁻,即在 O 原子上有一对孤对电子,根据 Bentiss 等人^[14]的理论,对含有 π 电子云以及未成对电子的缓蚀剂,其分子中的这些电子可与 Ni 的 d 轨道形成共价键,而(化学)吸附在金属表面形成具有保护性的膜层。据此,硝基酚 O 原子上的孤对电子以配位键的形式与 Ni-P 镀层中的 Ni 原子形成一层化学吸附膜,即如图 4 所示的吸附膜。

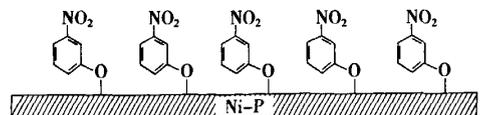
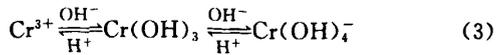


图 4 硝基苯酚在 Ni-P 镀层上吸附的示意图

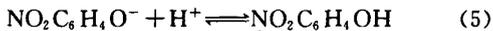
2.3.2 Cr 化合物的成膜分析

三价铬离子的氢氧化物为两性化合物,可发生如下的平衡移动:



即在碱性较强的溶液中 Cr^{3+} 可以 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 的形式稳定存在,但一旦溶液中 OH^- 离子浓度有所下降,则开始形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。

三价铬体系操作工艺条件为碱性, $\text{pH} = 11.0$ 左右,钝化液碱性较强,此时钝化液中的 Cr^{3+} 可稳定存在。应注意到体系中存在的两个平衡过程:



当 Ni-P 镀层浸入钝化液中,在镀层表面发生图 4 所示的吸附过程,从而导致式(5)中的硝基苯酚离子 ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$) 的浓度下降,平衡左移。即,由于 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ 与镀层中的 Ni 发生化学吸附而使得镀层附近的液层中 H^+ 浓度上升,进而使反应(4)所示的平衡向右移动, OH^- 浓度下降,原来稳定的 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 开始生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 并沉积到 Ni-P 镀层上。

由上述分析可知, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的沉积是由苯酚离子 ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$) 的吸附而引起的,即依赖于 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ 的吸附行为,要先有 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ 的吸附才会导致 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的沉积,而一旦 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ 开始吸附,此带有苯环的大分子将占据较大的镀层面,因此 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 仅能在吸附的硝基苯酚的空隙间沉积,这可能也是导致膜层中 Cr 含量很低的原因之一。

3 结论

通过化学镀镍层的三价铬钝化处理,可得到厚度约为 2~5 nm 的钝化膜。钝化膜的存在使得试片在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电流下降了一个数量级,提高了镀层的耐腐蚀性能。钝化膜由 C, O, Ni, P, Cr, N 等元素组成,膜中 Cr 元素化合价为三价,无六价铬形式存在。拟合显示, Cr 元素主要以 Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的化合态形式存在,其原子分数分别占 Cr 元素的 21.4% 与 78.6%。钝化膜的成膜可能由硝基酚离子的吸附而引发,并随着吸附进行镀层附近 OH^- 浓度降低,导致 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 并沉积到 Ni-P 镀层上形成钝化膜。

参考文献:

- [1] LONYUK B, APACHITEI I, DUSZCZYK J. Effect of high-phosphorus electroless nickel coating on fatigue life of Al-Cu-Mg-Fe-Ni alloy[J]. Scripta Materialia, 2007 (8): 783-786.
- [2] LIU Y M, SUNG Y, PU N W, et al. Electroless deposition of nickel-phosphorous nano-dots for low-temperature crystallization of amorphous silicon[J]. Thin Solid Films, 2008, 517(2): 727-730.
- [3] 张轲, 刘道新. FS-1 化学镀 Ni-P 镀层的性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(6): 346-349.
- [4] 贾韦, 宣天鹏. 化学镀镍在微电子领域的应用及发展前景[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(3): 1-6.
- [5] GU C D, LIAN J S, LI G Y, et al. High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 197(1): 61-67.
- [6] LIAN J S, LI G Y, NIU L Y, et al. Electroless Ni-P deposition plus zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (20-21): 5956-5962.
- [7] 陈伟. 限制使用有毒有害物质(RoHS)认证[J]. 电视技术, 2005(12): 86-88.
- [8] LI H, LI H X, DAI W L, et al. XPS studies on surface electronic characteristics of Ni-B and Ni-P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties[J]. Applied Surface Science, 1999, 152(1-2): 25-34.
- [9] LONG Z L, ZHOU Y C, Xiao L. Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited zinc-iron alloy[J]. Appl Surf Sci, 2003, 218(1-4): 124-37.
- [10] ZHANG X, VAN DEN B C, SLOOF W G, et al. Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199(1): 92-104.
- [11] RAMANAUSKAS R, GUDAVICIUTEA L, DIAZ-BALLOTEB L, et al. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 140(2): 109-115.
- [12] HUGHES A E, TAYLOR R J, HINTON B R W. Chromate conversion coatings on 2024 Al alloy[J]. Surface and interface analysis, 1997, 25(4): 223-234.
- [13] 郝素娥. 精细有机合成单元反应与合成设计[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998: 229.
- [14] LEBRINI M, BENTISS F, CHIHIB N E, et al. Polyphosphate derivatives of guanidine and urea copolymer; inhibiting corrosion effect of armo iron in acid solution and antibacterial activity [J]. Corros Sci, 2008, 50: 2914-2918.

原书缺页587-592