

## 电沉积 Ni-Co-B 纳米晶合金代硬铬镀层

崔莹<sup>1</sup>, 杨培霞<sup>1</sup>, 刘磊<sup>1</sup>, 曾鑫<sup>2</sup>, 郭伟荣<sup>2</sup>, 项昕<sup>2</sup>, 安茂忠<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 化工学院, 哈尔滨 150001;

2. 杭州东方表面技术有限公司, 杭州 311122)

**摘要:** 为解决电镀铬工艺严重污染环境的问题, 制备低污染且具有良好外观的 Ni-Co-B 合金代硬铬镀层。采用单因素实验分别讨论电镀液组成及工艺条件对镀层硬度、外观、沉积速度及阴极电流效率等的影响, 确定较优的镀液组成及工艺条件, 考察优化条件下所得镀层经不同温度热处理后的镀层硬度, 分析镀液的极化情况和 200 °C 热处理 1 h 前后镀层的表面形貌、晶体结构及耐蚀性。结果表明: 优化条件下得到的合金镀层为纳米晶结构, 宏观上均匀光亮, 微观上平整、无孔隙, 经 200 °C 热处理 1 h 后晶体颗粒进行重结晶, 晶粒尺寸略有增大, 镀层表面更加致密, 硬度达 10.875 GPa, 高于硬铬镀层的, 且耐蚀性与硬铬镀层的相当。该电镀工艺有望取代电镀硬铬工艺而获得广泛应用。

**关键词:** Ni-Co-B 合金; 纳米晶; 电镀; 代铬镀层; 显微硬度

**中图分类号:** TG178

**文献标志码:** A

## Ni-Co-B nanocrystalline alloy electrodeposition for substituting hard chromium

CUI Ying<sup>1</sup>, YANG Pei-xia<sup>1</sup>, LIU Lei<sup>1</sup>, ZENG Xin<sup>2</sup>, GUO Wei-rong<sup>2</sup>, XIANG Xin<sup>2</sup>, AN Mao-zhong<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Hangzhou Oriental Metal Finishing Technology Co., Ltd., Hangzhou 311122, China)

**Abstract:** To solve the problem of serious environmental pollution from electroplating chromium process, electroplating Ni-Co-B alloy coatings, which are environment-friendly and with good appearance, were prepared to substitute the hard chromium coating. The effects of electrolyte solution composition and process conditions on the microhardness, appearance, deposition rate of the coatings and current efficiency of the cathode were discussed by single factor experiments. Relatively better compositions of the electrolyte and process conditions were gained. The effects of different heat treatment temperatures on the microhardness of the coatings prepared under the optimized condition were measured. The polarization of electrolyte was analyzed. The surface morphology, microstructure and corrosion resistance of the coatings before and after heat treatment at 200 °C for 1 h were characterized. The results show that alloy coatings prepared under the optimized condition are nanocrystalline structure, bright and uniform in macrography, smooth and seamless in micrography. After heat treatment, the grain sizes of coatings slightly increase because of recrystallization, the surfaces become more compact, and the microhardness can be up to 10.875 GPa, which is higher than that of hard chromium coating. Also, the corrosion resistance of alloy coatings after heat treatment is roughly equivalent to that of hard chromium coating. So, this electroplating process is expected to replace the hard chromium plating technology and be widely applied.

**Key words:** Ni-Co-B alloy; nanocrystalline; electroplating; substituting chromium coating; microhardness

硬铬镀层(也称耐磨铬镀层)具有光亮、坚硬(HV, 6.512~10.170 GPa)、抗变色、耐热和耐磨等特点<sup>[1]</sup>, 在大气条件下, 镀层能长久地保持原来的光泽, 在酸和碱中都具有很高的化学稳定性<sup>[2]</sup>, 因而成为在摩擦环境下使用的工件表面上常见的镀覆层。但长期以来, 电镀硬铬采用的是铬酸镀液, 电镀工艺排出的废水、废气严重污染环境, 对人体健康造成很大的危害<sup>[3]</sup>。随着科学技术的进步和工业的发展, 人们的环保意识也逐步增强, 曾经为社会发展作出重大贡献的电镀铬工艺正在逐步被取代。因此, 寻找新型、高质量的代硬铬镀层已成为金属和合金电沉积研究领域迫切需要解决的问题之一。

关于代硬铬镀层, 目前研究较多、最具应用前景的是镍基合金镀层<sup>[4]</sup>, 其中, Ni-Co 合金以其良好的外观、耐腐蚀性、耐磨性及优异的磁性能等, 在装饰性、防护性镀层以及磁性材料等方面都有广泛的应用。LI 等<sup>[5]</sup>通过脉冲电镀得到结构平整、硬度较高的 Ni-Co 合金镀层, 并研究了镀液中糖精含量及钴盐含量对镀层硬度的影响。但是, 其所得到的 Ni-Co 合金镀层的硬度仅为 4.5~6.2 GPa, 仍无法达到取代硬铬镀层的要求。近年来, 国内外又出现了很多关于化学镀或电镀 Ni-B 合金的研究报道, BEKISH 等<sup>[6]</sup>以  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  为硼源电沉积得到了非晶态 Ni-B 合金镀层, 该镀层表现出了良好的耐磨性、耐腐蚀性和较高的硬度, 但表现上不如硬铬镀层色泽光亮。DAS 和 SAHOO<sup>[7]</sup>以  $\text{NaBH}_4$  为还原剂采用化学镀法也得到了耐磨性很好的 Ni-B 合金镀层, 但与电沉积方法相比, 该工艺具有所需温度高、镀液稳定性不好、沉积速度慢等缺点。此外, 目前被广泛研究的还有电镀 Ni-W 合金<sup>[8]</sup>及其三(多)元合金<sup>[9-10]</sup>、电镀 Ni-P<sup>[11]</sup>及 Ni-Mo<sup>[12]</sup>合金、化学镀 Ni-P 合金<sup>[13]</sup>和复合镀层<sup>[14-16]</sup>等, 但这些镀层中任何一种单一镀层都不能兼具硬铬镀层的所有优点, 因此, 至今尚没有一种代硬铬电镀工艺被广泛应用。

本文作者综合 Ni-Co 合金与 Ni-B 合金的优点, 通过电沉积方法制备主要性能可与硬铬镀层相近的 Ni-Co-B 合金镀层。目前, 国内外关于此三元合金的研究鲜见报道。本研究结果有望取代传统镀铬工艺, 从真正意义上解决六价铬重污染的问题。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验使用的阴极基体为 30 mm×25 mm×0.8 mm 的冷轧钢片, 阳极为镍片, 阴阳极面积比为 1:(1.5~2.0)。

实验所用药品中硫酸镍、硫酸钴、氯化镍、硼酸和含硼化合物均为分析纯, 自制复配添加剂为电镀特定级。

### 1.2 镀液基本组成及配制方法

镀液基本组成及初步确定的工艺条件如下: 硫酸镍 60~300 g/L, 硫酸镍与硫酸钴的质量比(5~40):1, 氯化镍 0~60 g/L, 硼酸 0~60 g/L, 含硼化合物 0~10 g/L, 自制复配添加剂 5 mL/L, 电流密度 1~11 A/dm<sup>2</sup>, 温度 25~90 °C, pH=2.0~6.0, 时间 30 min, 搅拌方式为阴极移动。在研究每个条件的影响时, 只改变该条件, 固定其他条件不变。

镀液配制方法: 将定量的硼酸溶于 50~70 °C 的水中, 待完全溶解后依次加入计算量的硫酸镍、硫酸钴、氯化镍和含硼化合物, 每加入一种物质均充分搅拌, 溶解后再加入定量的自制复配添加剂, 并用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液或 NaOH 溶液调节镀液的 pH 值。

### 1.3 测试方法

1) 采用目测法对镀层外观进行评价。评价标准见表 1。

表 1 镀层外观评价标准

Table 1 Evaluation criterion of coatings appearance

Score	Macrocosm	Appearance
<50	Grey	Peeling
50~59	Grey	Pinholed
60~69	Grey	Nonuniform
70~79	Grey	Uniform
80~89	Half-bright	Uniform
90~100	Bright	Uniform

2) 镀层硬度采用 HV-1000A 显微硬度仪进行测量, 测试条件为在 0.5 N 负荷下保持 15 s, 进行 7 次平行测试, 取其平均值。

3) 采用称重法计算阴极电流效率和沉积速度。计算公式分别见式(1)和(2)。

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{\frac{3600M}{nN_A e} It} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为阴极电流效率, %;  $m_1$  和  $m_2$  分别为试片电镀前后的质量, g;  $M$  为合金的摩尔质量, 由于镀层镍含量较高, 且镍、钴的相对原子质量相近, 为计算方便, 这里近似取镍的相对原子质量  $M=58.69$  g/mol;  $n$  为镍离子还原时所得电子数,  $n=2$ ;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $N_A=6.02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>;  $e$  为电子电量,  $e=1.6$

$\times 10^{-19}$  C;  $I$ 为电流, A;  $t$ 为电镀时间, h。

$$v = \frac{m_2 - m_1}{\rho St} \times 10^4 \quad (2)$$

式中:  $v$ 为沉积速度,  $\mu\text{m}/\text{h}$ ;  $\rho$ 为镀层密度,  $\rho \approx 8.9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ;  $S$ 为镀层面积,  $\text{cm}^2$ 。

4) 利用场发射环境扫描电子显微镜(SEM)观察镀层的微观形貌, 仪器型号为 Quanta 200FEG, 由美国 FEI 公司生产。

5) 通过旋转阳极 X 射线衍射仪分析确定镀层晶体结构。旋转阳极 X 射线衍射仪型号为 D/max-rB, 由日本理学株式会社生产。测试中以 Cu 靶作阳极, 各参数分别如下: 管电压 45 kV, 管电流 35 mA, 扫描速度 0.02 ( $^\circ$ )/min, 扫描范围  $2\theta$  为  $20^\circ \sim 100^\circ$ 。根据 Scherrer 公式可以计算出晶粒的平均尺寸。Scherrer 公式见式(3):

$$L = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (3)$$

式中:  $K$ 为 Scherrer 常数, 一般取 0.89;  $\lambda$ 为入射 X 射线的波长,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ;  $\beta$ 为衍射峰的半峰宽, rad;  $\theta$ 为 Bragg 角, ( $^\circ$ )。

6) 通过 Tafel 曲线比较镀层的耐蚀性。Tafel 曲线测试采用三电极体系, 研究试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 测试面积为  $1 \text{ cm}^2$ , 测试用介质为质量分数为 3.5 % 的 NaCl 溶液(室温, pH 值为 7), 以稀 HCl 或稀 NaOH 水溶液调节 pH 值。使用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 630A 型电化学工作站测试 Tafel 曲线, 扫描速率为  $1 \text{ mV}/\text{s}$ 。测试后用计算机软件拟合, 求出自腐蚀电位( $\phi_{\text{corr}}$ )和自腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ )等电化学参数。

7) 采用线性电势扫描法测试镀液的阴极极化过程。测试从平衡电势开始以  $1 \text{ mV}/\text{s}$  的扫描速度负向扫描。测试仪器为 CHI630A 电化学工作站, 采用三电极体系, 工作电极为直径 3 mm 的玻碳电极, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 测试温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电镀液组成的影响

#### 2.1.1 硫酸镍与硫酸钴质量比的影响

Ni-Co 合金的共沉积表现为异常共沉积行为, 标准电极电势较负的金属钴反而优先沉积<sup>[17]</sup>。研究镀液中硫酸镍与硫酸钴质量比(5:1, 8:1, 10:1, 20:1, 30:1, 40:1)对镀层及镀液性能的影响。其他实验条件如下:

硫酸镍 120 g/L、氯化镍 30 g/L、硼酸 30 g/L、含硼化合物 6 g/L、自制复配添加剂 5 ml/L、电流密度  $3.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、温度  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH=4.0、时间 30 min, 结果见图 1。由图 1 可知, 当硫酸镍与硫酸钴质量比增大到 10:1 时, 镀层的外观、硬度、沉积速度及阴极电流效率均达到峰值, 质量比继续增大后, 镀层的硬度、沉积速度、电流效率又有所下降。可能的原因是, 当镍盐与钴盐质量比较小时, 镀层中钴含量过高, 镀层的内应力和孔隙率较大<sup>[18]</sup>, 并且钴离子吸附在新鲜的镍沉积层上, 降低了析氢超电势, 有助于氢气的析出, 导致阴极电流效率较低, 镀层的沉积速度也较小<sup>[19]</sup>; 当镍盐与钴盐质量比大于一定数值时, 镀层的晶粒尺寸随着钴含量的降低而增大, 镀层的力学性能也随之变差<sup>[20]</sup>; 当镍盐与钴盐质量比为 10:1 时, 合金为镍钴的固溶体结构, 镀层硬度较高。由此可知: 硫酸镍与硫酸钴质量比为 10:1 时最为适宜的质量比。

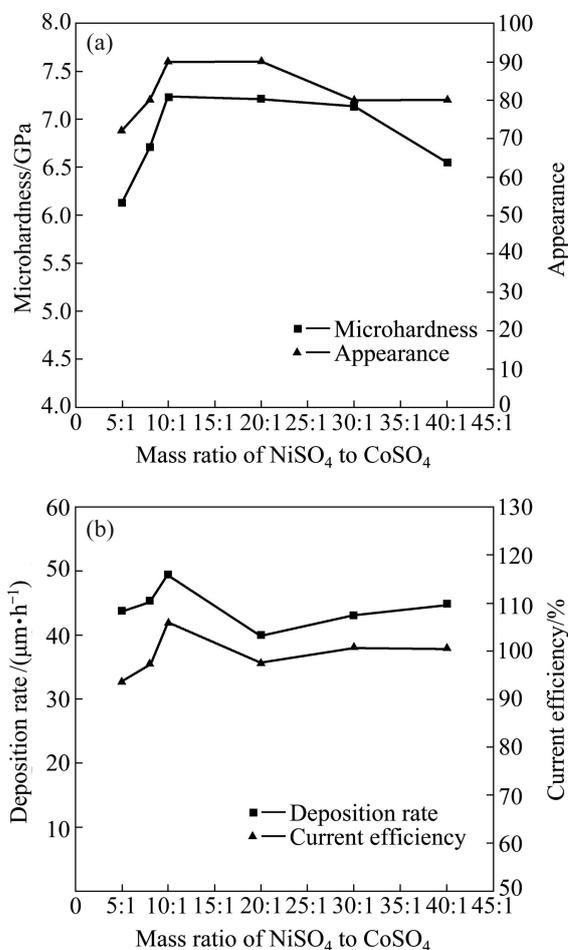


图 1 硫酸镍与硫酸钴质量比对镀层及镀液性能的影响

Fig. 1 Influence of mass ratio of NiSO<sub>4</sub> to CoSO<sub>4</sub> on performance of coatings and electroplating solutions: (a) Microhardness and appearance; (b) Deposition rate and current efficiency

### 2.1.2 硫酸镍含量的影响

研究硫酸镍浓度为 60、120、180、240 和 300 g/L 时镀层的硬度、外观、沉积速度和阴极电流效率。其他实验条件如下：硫酸镍与硫酸钴质量比为 10:1、氯化镍 30 g/L、硼酸 30 g/L、含硼化合物 6 g/L、自制复配添加剂 5 mL/L、电流密度 3.5 A/dm<sup>2</sup>、温度 45 °C、pH=4.0、时间 30 min，结果如图 2 所示。由图 2 可知，当硫酸镍浓度低于 120 g/L 时，镀层的沉积速度和阴极电流效率较低，这是由于镀液中主盐浓度过低，镀液的导电性较差，允许的阴极电流密度上限较低，沉积速度较慢，且易形成海绵状沉积层，不利于镀层硬度的增大；当硫酸镍浓度高于 240 g/L 时，镀液中所含钝化剂(杂质)可能过多，镀液稳定性降低，镀液分散能力、覆盖能力也随之变差；当硫酸镍浓度为 120 g/L 时，镀层外观、硬度、沉积速度及阴极电流效率均达到峰值，因此，确定硫酸镍的适宜浓度为 120 g/L。

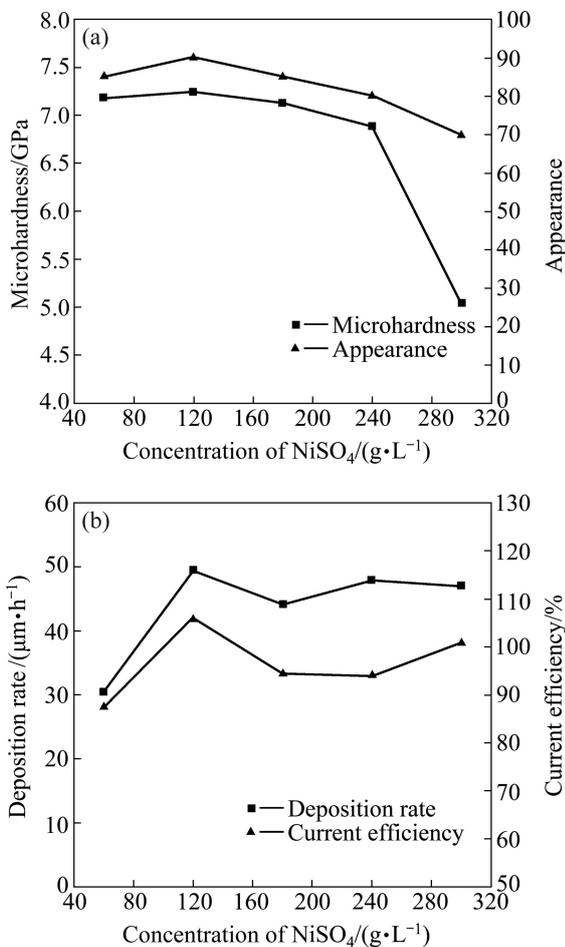


图 2 硫酸镍浓度对镀层及镀液性能的影响

Fig. 2 Influence of NiSO<sub>4</sub> concentration on performance of coatings and electroplating solutions: (a) Microhardness and appearance; (b) Deposition rate and current efficiency

### 2.1.3 含硼化合物含量的影响

镀液中含硼化合物的加入不仅可以实现镍、钴和硼的共沉积，同时它是一种化学镀还原剂。正是因为它有良好的化学还原作用，因此，电镀过程中除电沉积作用外，还发生着化学镀过程，从而加快了镍和钴的沉积速率，电流效率也显著提高，甚至高于 100%。实验研究了含硼化合物浓度为 0、1、3、6 和 10 g/L 时的镀层硬度、外观、沉积速度和阴极电流效率。其他实验条件如下：硫酸镍 120 g/L、硫酸钴 12 g/L、氯化镍 30 g/L、硼酸 30 g/L、自制复配添加剂 5 mL/L、电流密度 3.5 A/dm<sup>2</sup>、温度 45 °C、pH=4.0、时间 30 min，结果如图 3 所示。由图 3 可知，含硼化合物含量对镀层及镀液性能的影响较大。随着含硼化合物的加入，镀层的硬度有较大的提高，外观从无硼时的灰暗变得均匀光亮，这是由于硼含量的增加使镀层结构由晶态逐渐向非晶态转变。由于非晶态镀层中不存在晶态结构的晶界、亚晶界、相界和位错等结构不完整性，具

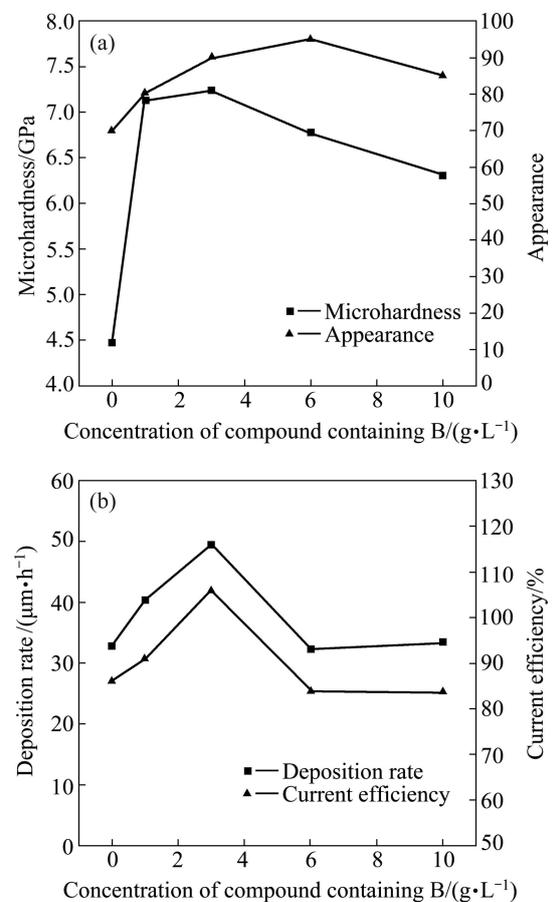


图 3 含硼化合物含量对镀层及镀液性能的影响

Fig. 3 Influence of concentration of compounds containing boron on performance of coatings and electroplating solutions: (a) Microhardness and appearance; (b) Deposition rate and current efficiency

有组织结构的均一性, 所以表现出较高的硬度和较优的耐蚀性等性能<sup>[21]</sup>。从图 3(b)可知: 当含硼化合物浓度从 0 增加到 3 g/L 时, 镀层沉积速度和阴极电流效率也逐渐增大, 这是由含硼化合物的化学还原作用所引起的, 含硼化合物浓度增高, 还原作用更加显著, 从而加快了镍和钴的沉积; 当含硼化合物的浓度高于 3 g/L 时, 镀层与镀液的各项性能又有所降低, 这可能是由于含硼化合物浓度过高时分解速度加快, 镀液的稳定性降低; 当含硼化合物的浓度为 3 g/L 时, 镀层的硬度、沉积速度和阴极电流效率均较高。因此, 确定含硼化合物的适宜浓度为 3 g/L。

2.1.4 硼酸含量的影响

硼酸是光亮电镀镍及镍基合金的缓冲剂。在本研中, 究考察了硼酸浓度(0、15、25、35、40、50、60 g/L)对镀层及镀液性能的影响。其他实验条件如下: 硫酸镍 120 g/L、硫酸钴 12 g/L、含硼化合物 3 g/L、氯化镍 30 g/L、自制复配添加剂 5 mL/L、电流密度 3.5 A/dm<sup>2</sup>、温度 45 °C、pH=4.0、时间 30min, 结果如图 4 所示。

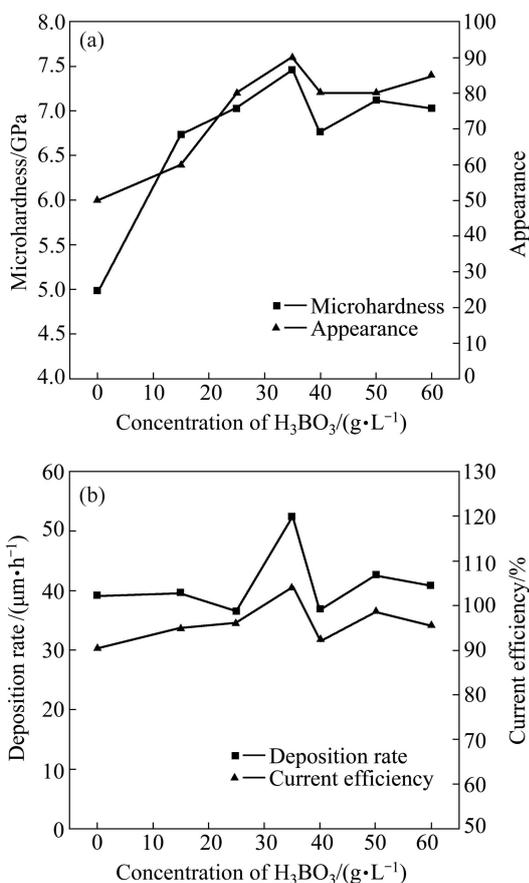


图 4 硼酸含量对镀层及镀液性能的影响  
 Fig. 4 Influence of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> concentration on performance of coatings and electroplating solutions: (a) Microhardness and appearance; (b) Deposition rate and current efficiency

由图 4 可知: 当硼酸浓度低于 25 g/L 时, 缓冲作用较弱; 当硼酸浓度升高到 35 g/L 时, 缓冲作用较明显, 镀层的外观变得光亮均匀, 硬度也有较大的提高; 当硼酸浓度超过 35 g/L 时, 外观质量和硬度均有所下降, 这可能是因为硼酸溶解度小而结晶析出, 悬浮于镀液中的细小结晶造成镀层粗糙, 所以导致其硬度下降; 当硼酸浓度为 35 g/L 时, 镀层性能较优, 且此时阴极电流效率和沉积速度均达到峰值。因此, 确定较适宜的硼酸用量为 35 g/L。

2.1.5 氯化镍含量的影响

氯化镍是镀液中的阳极活化剂。分别研究氯化镍浓度为 0、15、30、40、50 和 60 g/L 时镀层的硬度、外观、沉积速度以及阴极电流效率, 其他实验条件如下: 硫酸镍 120 g/L、硫酸钴 12 g/L、含硼化合物 3 g/L、硼酸 35 g/L、自制复配添加剂 5 mL/L、电流密度 3.5 A/dm<sup>2</sup>、温度 45 °C、pH=4.0、时间 30 min, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 氯化镍浓度对镀层及镀液性能

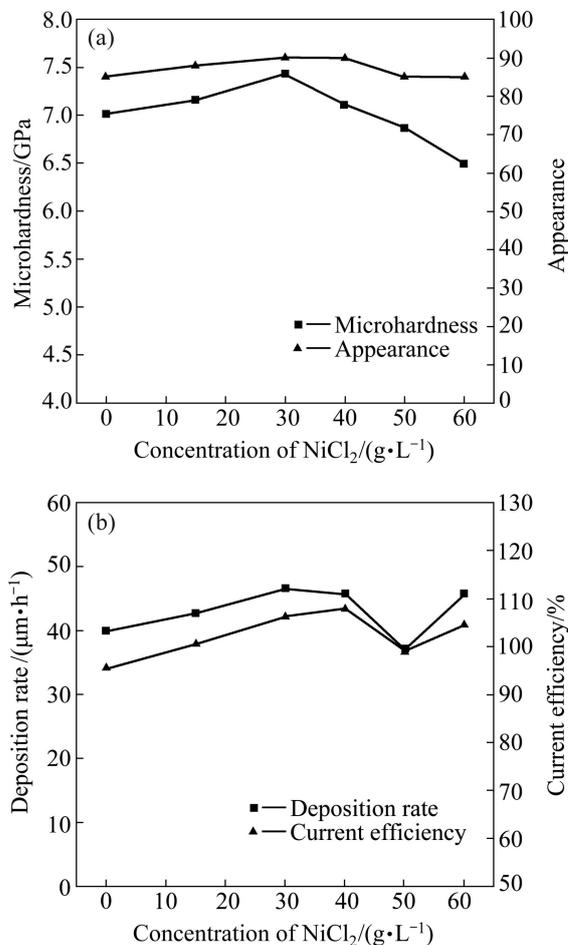


图 5 氯化镍含量对镀层及镀液性能的影响  
 Fig. 5 Influence of NiCl<sub>2</sub> concentration on performance of coatings and electroplating solutions: (a) Microhardness and appearance; (b) Deposition rate and current efficiency

的影响较小,从阳极的溶解状态来看,当氯化镍浓度低于 15 g/L 时,阳极溶解速度较慢,容易钝化,使电镀过程中硫酸镍的含量降低,镀液稳定性较差;当氯化镍浓度高于 40 g/L 时,阳极溶解很快,产生的泥渣增多,进而使镀层粗糙并产生毛刺,镀层内应力增加,这也是镀层产生脆裂的潜在因素;相比之下,当氯化镍浓度为 30 g/L 时,镀层外观、硬度、阴极电流效率和沉积速度均较合适。因此,确定氯化镍的适宜浓度为 30 g/L。

## 2.2 工艺条件的影响

### 2.2.1 电流密度的影响

图 6 所示为电流密度(1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 A/dm<sup>2</sup>)对镀层硬度、外观、沉积速度和阴极电流效率的影响。其他实验条件如下:硫酸镍 120 g/L、硫酸钴 12 g/L、含硼化合物 3 g/L、氯化镍 30 g/L、硼酸 35 g/L、自制复配添加剂 5 mL/L、温度 45 °C、

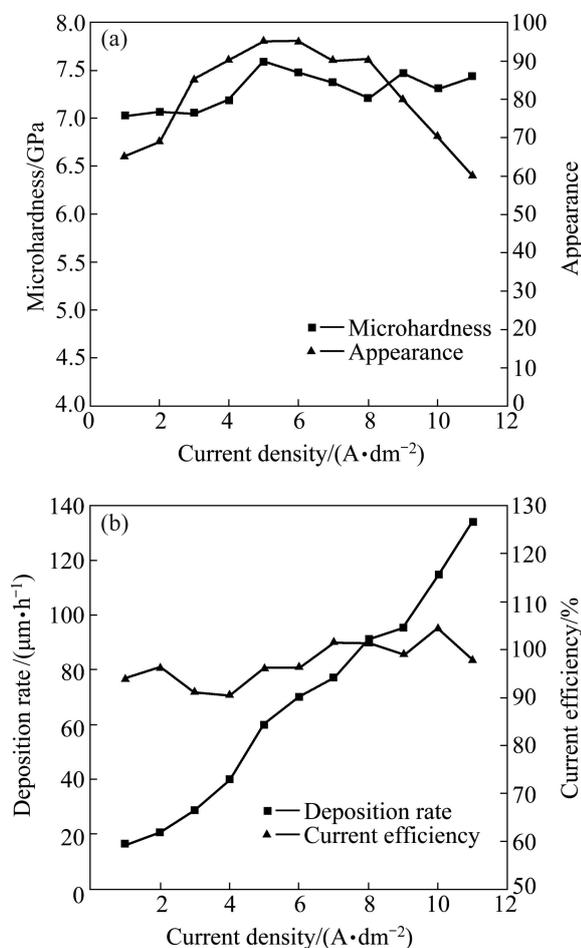


图 6 电流密度对镀层及镀液性能的影响

Fig. 6 Influence of current density on performance of coatings and electroplating solutions: (a) Microhardness and appearance; (b) Deposition rate and current efficiency

pH=4.0、时间 30 min。由图 6 可知,电流密度对镀层硬度和阴极电流效率的影响不大,但对镀层的外观和沉积速度的影响较大。随电流密度的增大,镀层的沉积速度逐渐加快;当电流密度低于 3 A/dm<sup>2</sup> 时,超电势很小,晶核形成速度很慢,只有少数晶体长大,所以结晶粗大,镀层灰暗;当电流密度高于 8 A/dm<sup>2</sup> 时,由于沉积速度过快,阴极附近放电离子贫乏,只在棱角和凸出部位放电,因而出现了枝状结晶甚至烧焦;而当电流密度为 5 A/dm<sup>2</sup> 时,适宜的沉积速度有利于形成结晶细密、硬度较高的镀层。因此,确定适宜的电流密度为 5 A/dm<sup>2</sup>。

### 2.2.2 温度的影响

图 7 所示为温度(25、35、45、55、65、75、85、90 °C)对镀层硬度、外观、沉积速度和阴极电流效率的影响。其他实验条件如下:硫酸镍 120 g/L、硫酸钴 12 g/L、含硼化合物 3 g/L、氯化镍 30 g/L、硼酸 35 g/L、自制复配添加剂 5 mL/L、电流密度 3.5 A/dm<sup>2</sup>、pH=4.0、

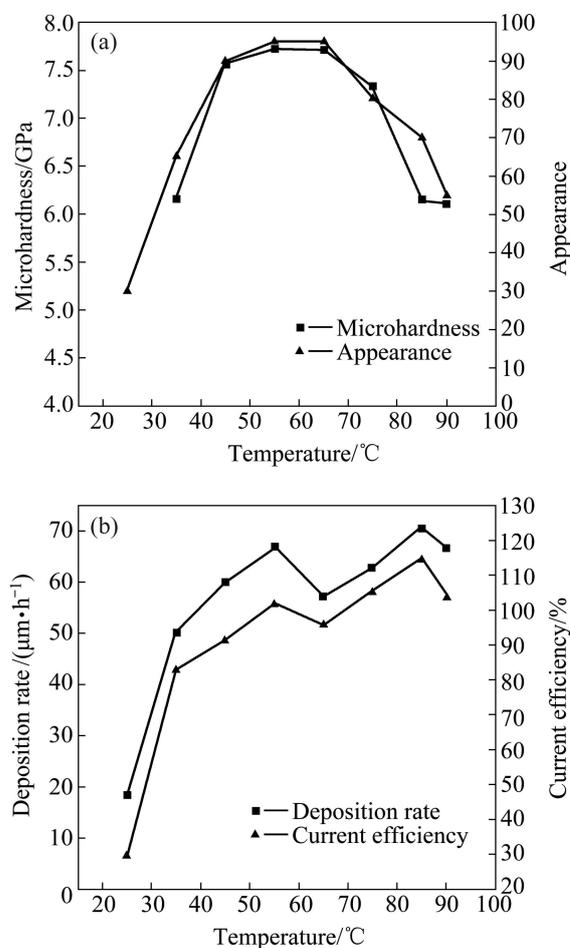


图 7 温度对镀层及镀液性能的影响

Fig. 7 Influence of temperature on performance of coatings and electroplating solutions: (a) Microhardness and appearance; (b) Deposition rate and current efficiency

时间 30 min。由图 7 可知, 25 °C 时得到的镀层发黑且不平整, 在显微硬度仪的放大镜下无法看清压痕, 测不出准确硬度, 这是因为此时温度过低, 允许的阴极电流密度上限较低, 镀层易形成枝晶或烧焦; 随着温度的升高, 镀层外观和硬度均有很大改善, 沉积速度和电流效率也有较大提高, 55 °C 时, 镀层及镀液性能均能基本达到峰值; 温度继续升高到 65 °C 以上时, 离子的扩散速度增大, 浓差极化和电化学极化减弱<sup>[22]</sup>, 导致镀层结晶疏松, 出现起皮, 硬度也逐渐下降, 并且此时镀液水分蒸发严重, 镀液的性质无法维持稳定, 沉积速度和阴极电流效率有所下降, 阳极也开始发生钝化。因此, 确定适宜的温度为 55 °C 左右。

### 2.2.3 pH 值的影响

图 8 所示为 pH 值(变化范围为 2.0~6.0, 用 10% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 10% 的 NaOH 溶液调节)对镀层外观、硬度、沉积速度和阴极电流效率的影响。其他实验条件如下: 硫酸镍 120 g/L、硫酸钴 12 g/L、含硼化合物 3

g/L、氯化镍 30 g/L、硼酸 35 g/L、自制复配添加剂 5 mL/L、电流密度 3.5 A/dm<sup>2</sup>、温度 45 °C、时间 30 min。由图 8 可知, 当 pH 值低于 2.5 或高于 5.5 时, 镀层的外观较差, 硬度较低。这是由于 pH 值过低时, 镀液中 H<sup>+</sup> 含量过高, 析氢严重, 镀层脆性较大; pH 值过高时, 会出现氢氧化镍/钴或碱式碳酸镍/钴沉淀夹杂在镀层中, 使镀层与基体结合力变差, 易起皮, 且孔隙率升高, 产生麻点。当 pH 值在 4.0 左右时, 镀层的硬度、沉积速度和阴极电流效率均达到峰值, 各项性能较好。因此, 确定适宜的 pH 值为 4.0 左右。

### 2.3 热处理温度对镀层硬度的影响

在以上优化的工艺条件下进行电镀, 将镀后试片置于管式电阻炉加热管内, 先通氩气以置换加热管中的空气, 然后以 10 °C/min 的速度分别升温至 200、250、300、350 和 400 °C, 恒温 1 h 后, 试片在管中随炉冷却, 冷却至室温时取出, 测试镀层的硬度, 结果如表 2 所列。

表 2 不同热处理温度下 Ni-Co-B 合金镀层的硬度

Table 2 Microhardness of coatings at different heat treatment temperatures

Temperature/°C	25	200	250
Microhardness/GPa	7.708	10.875	10.576
Temperature/°C	300	350	400
Microhardness/GPa	8.507	5.404	4.463 2

由表 2 可知, 当热处理温度低于 250 °C 时, 镀层硬度较未处理之前有明显提高, 这可能是由于镀层在热处理过程中发生晶粒粗化过程并析出细小颗粒的金属间化合物, 导致硬度迅速提高; 当热处理温度高于 350 °C 时, 镀层硬度反而较未处理前明显下降, 这是由于沉积物粗化, 并进一步产生晶界, 镀层硬度反而降低; 当热处理温度为 200 °C 时, 镀层硬度最高, 为 10.875 GPa。硬铬镀层的硬度一般为 6.512~10.170 GPa, 可见, 热处理后的 Ni-Co-B 合金镀层已达到了代硬铬镀层的要求。

### 2.4 镀层的微观形貌

图 9 所示为优化条件下得到的 Ni-Co-B 合金镀层经 200 °C 热处理 1 h 前后的表面微观形貌。由图 9 可见, 放大 10 万倍后, 热处理前的镀层表面十分平整、均匀, 不存在任何孔隙等缺陷, 结晶颗粒十分细小甚至无法明显观察到。热处理后的镀层中, 晶体颗粒经重结晶后表面更加致密平整。

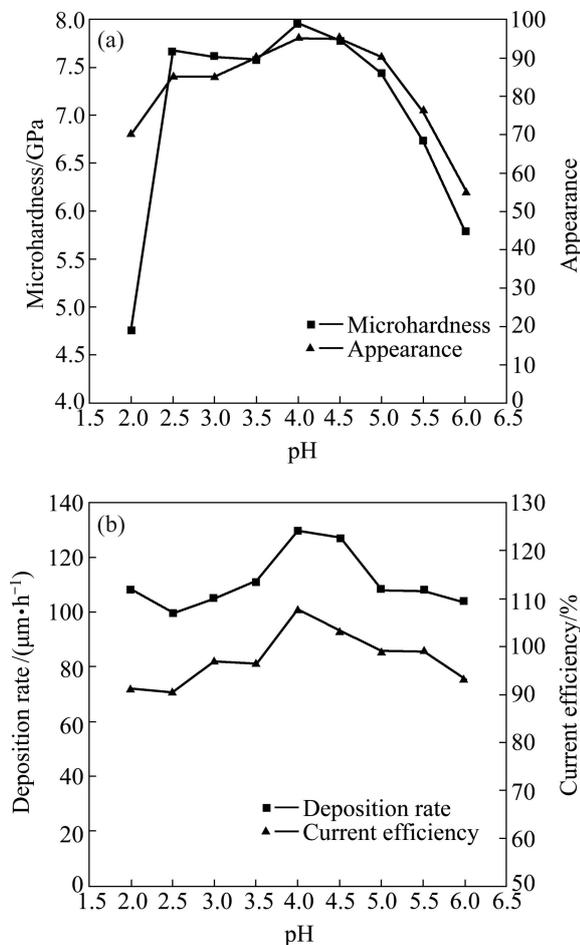


图 8 pH 值对镀层及镀液性能的影响

Fig. 8 Influence of pH value on performance of coatings and electroplating solutions: (a) Microhardness and appearance; (b) Deposition rate and current efficiency

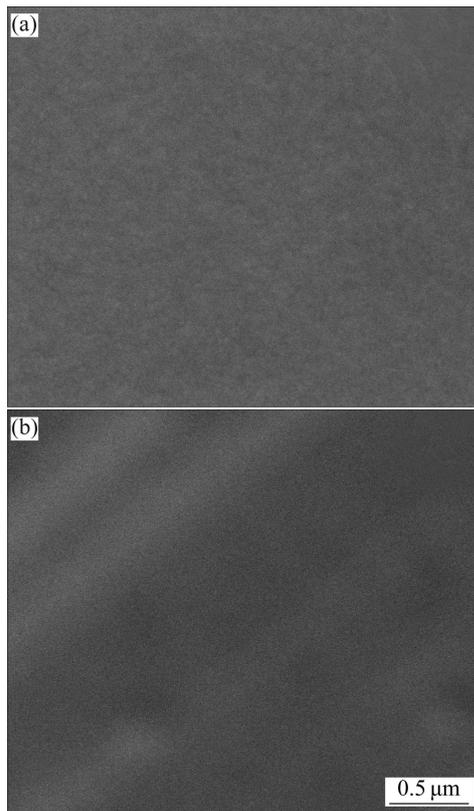


图9 未经热处理和经 200 °C 热处理 1 h 后 Ni-Co-B 合金镀层表面的 SEM 像

Fig. 9 SEM images of coating surface before (a) and after (b) heat treatment at 200 °C for 1 h

## 2.5 镀层的晶体结构

进一步利用 X 射线衍射分析镀层的晶粒大小对硬度的影响。图 10 所示为优化条件下得到的 Ni-Co-B

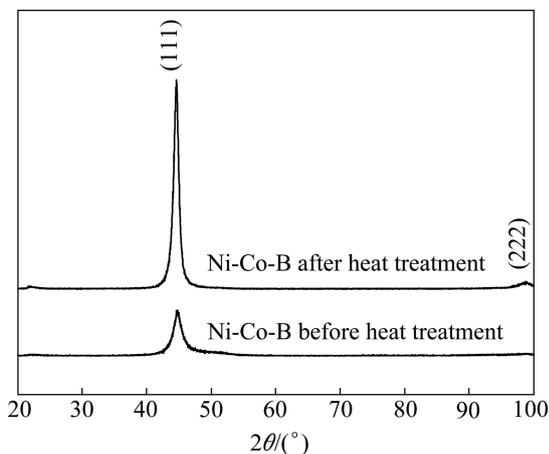


图10 未经热处理与经 200 °C 热处理 1 h 后 Ni-Co-B 合金镀层的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of coatings before and after heat treatment at 200 °C for 1 h

合金镀层经 200 °C 热处理 1 h 前后的 XRD 谱。由图 10 可知, 镀层主要沿(111)晶面方向生长。未经热处理镀层的衍射峰半峰宽较大, 平均颗粒大小约为 3.9 nm, 为纳米晶结构。经过 200 °C 热处理 1 h 后, 镀层中对应于(111)晶面的衍射峰急剧增强, 且出现了(222)晶面对应的馒头峰, 此时镀层的平均晶粒大小增大到 8.1 nm。这说明热处理过程中发生了晶体颗粒的重结晶作用, 析出细小的金属粒子弥散, 这种弥散析出相大大增加了镀层在塑性变形时位错运动的阻力, 使镀层得到硬化, 进而使其硬度显著提高。

## 2.6 镀层的耐蚀性

分别将热处理前后的 Ni-Co-B 合金镀层和硬铬镀层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 10 min, 待测试系统稳定后进行测量。图 11 所示为 3 种试样的 Tafel 曲线; 表 3 所列为 Tafel 曲线的计算机拟合结果。硬铬镀层的制备条件如下: 铬酸酐 250 g/L、硫酸 2.50 g/L、温度 55 °C、电流密度 20 A/dm<sup>2</sup>、时间 45 min。

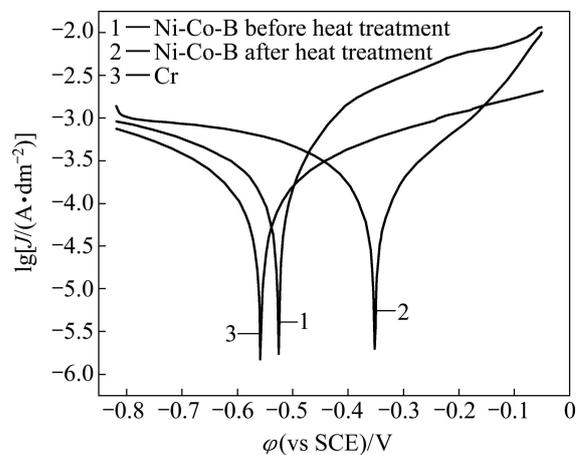


图11 未经热处理与经 200 °C 热处理 1 h 后 Ni-Co-B 合金镀层和硬铬镀层在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 11 Tafel curves of Ni-Co-B coatings before and after heat treatment at 200 °C for 1 h and hard chromium plating in 3.5% NaCl solution

表3 未经热处理与经 200 °C 热处理 1 h 后 Ni-Co-B 合金镀层及硬铬镀层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀参数

Table 3 Corrosion parameters of Ni-Co-B coatings before and after heat treatment at 200 °C for 1 h and hard chromium plating in 3.5% NaCl solution

Coating	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$
Ni-Co-B	-0.526 8	$2.085 \times 10^{-4}$
Ni-Co-B after heat treatment	-0.351 2	$1.686 \times 10^{-4}$
Cr	-0.567 7	$1.360 \times 10^{-4}$

由表3可知:硬铬镀层的 $\varphi_{\text{corr}}$ 最负,与之相比,Ni-Co-B合金镀层的 $\varphi_{\text{corr}}$ 较正,并且经200℃热处理1h后,该合金镀层的 $\varphi_{\text{corr}}$ 有较大幅度的正移,说明从热力学角度来看,硬铬镀层最容易发生腐蚀,热处理后的Ni-Co-B合金镀层最不易发生腐蚀,未经热处理的Ni-Co-B合金镀层被腐蚀的难易程度位于二者之间。此外,比较三者的 $J_{\text{corr}}$ 可知,硬铬镀层的 $J_{\text{corr}}$ 最小,Ni-Co-B合金镀层的 $J_{\text{corr}}$ 较大,而经过热处理后,该合金镀层的 $J_{\text{corr}}$ 明显降低,略大于硬铬镀层的 $J_{\text{corr}}$ ,这说明从动力学角度来看,硬铬镀层发生腐蚀的反应速率最慢,Ni-Co-B合金镀层发生腐蚀的反应速率较快,但经热处理后该合金镀层的腐蚀速率变慢,已接近硬铬镀层的腐蚀速率。综合以上讨论可以看出,在3.5% NaCl溶液中,经200℃热处理1h后的Ni-Co-B合金镀层的耐蚀性与硬铬镀层的耐蚀性基本相当。

## 2.7 镀液的阴极极化

镀层的形貌与性能与电极极化密切相关,一般地,凡能适当增强阴极极化的各种因素,均能提高镀层的细致程度、光亮度和整平度。图12所示为Ni-Co合金镀液(无含硼化合物)与优化的Ni-Co-B合金镀液的阴极极化曲线。由图12可见,在相同的电流密度下,优化的Ni-Co-B合金镀液的极化大于Ni-Co合金镀液的,这可能是因为在沉积过程中,含硼化合物在电极表面吸附,覆盖了局部电极表面,金属离子在被覆盖部分放电,反应速度很慢,与未覆盖部分的反应速度相比,可以忽略不计,因而使阴极极化增加,结晶颗粒变细,镀层的平整性得到提高。

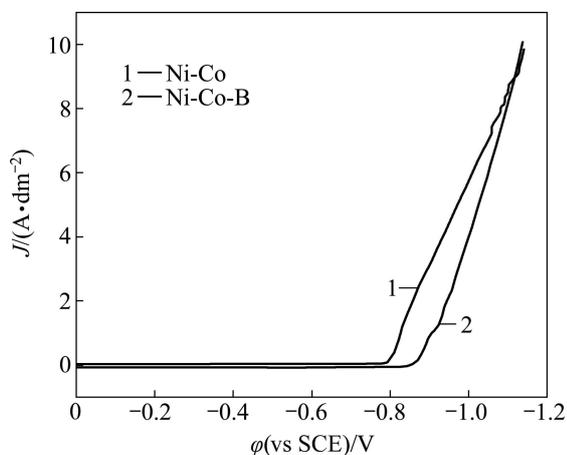


图12 Ni-Co合金镀液(无含硼化合物)与优化的Ni-Co-B合金镀液的阴极极化曲线

Fig. 12 Cathode polarization curves of Ni-Co alloy electrolyte (without compounds containing boron) and optimized Ni-Co-B alloy electrolyte

## 3 结论

1) 通过工艺参数优化得到较优的电镀Ni-Co-B合金镀液的镀液组成及工艺条件如下:硫酸镍120g/L、硫酸钴12g/L、硼酸35g/L、氯化镍30g/L、含硼化合物3g/L、自制复配添加剂5mL/L、电流密度5A/dm<sup>2</sup>、温度55℃、pH值4.0。

2) 在优化后的工艺参数下得到的镀层及镀液性能如下:镀层宏观上均匀光亮,微观上平整、无孔隙,硬度为7.7~8.0GPa,阴极电流效率为95%~110%,沉积速度为60~70μm/h。

3) 镀层为纳米晶体结构,经200℃热处理1h后,镀层表面更加平整致密,硬度提高至10.875GPa。

4) Ni-Co-B合金镀层具有与电镀硬铬镀层相近、甚至更优的性能,且电镀工艺高效、环保,有望取代电镀硬铬镀层而获得广泛应用。

## REFERENCES

- [1] 周克崧. 热喷涂技术替代电镀硬铬的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 182-191.  
ZHOU Ke-song. Progress of thermal spray coating of hard Cr instead of plating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 182-191.
- [2] 李昌树. 高效六价铬镀铬工艺研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2008: 1-2.  
LI Chang-shu. Study on process of hexavalent chromium plating with high efficiency [D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2008: 1-2.
- [3] YILMAZ S, TURE M, SADIKOGLU M, DURAN A. Determination of total Cr in wastewaters of Cr electroplating factories in the I. Organize industry region (Kayseri, Turkey) by ICP-AES [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 167: 235-242.
- [4] 王立平, 高燕, 曾志翔, 陈丽, 薛群基, 徐洮. 代硬铬镍基合金镀层的研究进展[J]. 电镀与环保, 2005, 25(3): 1-4.  
WANG Li-ping, GAO Yan, ZENG Zhi-xiang, CHEN Li, XUE Qun-ji, XU Tao. Progress in developing nickel-base alloy coatings for substitute hard chromium [J]. Electroplating and Pollution Control, 2005, 25(3): 1-4.
- [5] LI Yun-dong, JIANG Hui, WANG Dong, GE Hui-yan. Effects of saccharin and cobalt concentration in electrolytic solution on microhardness of nanocrystalline Ni-Co alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 4952-4956.
- [6] BEKISH Y N, POZNYAK S K, TSYBULSKAYA L S, GAEVSKAYA T V. Electrodeposited Ni-B alloy coating:

- Structure, corrosion resistance and mechanical properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 2223–2231.
- [7] DAS K S, SAHOO P. Tribological characteristics of electroless Ni-B coating and optimization of coating parameters using Taguchi based grey relational analysis [J]. *Materials and Design*, 2011, 32(4): 2228–2238.
- [8] QUIROGA ARGANARAZ M P, RIBOTTA S B, FOLQUER M E, GASSA L M, BENITEZ G, VELA M E, SALVAREZZA R C. Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(17): 5898–5903.
- [9] HOSSEINI M G, ABDOLMALEKI M, SEYED SADJADI S A. Electrodeposition and mechanical properties of Ni-W-B composites from tartrate bath [J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010, 46(1): 117–122.
- [10] MUN S J, KIM M, YIM T H, LEE J H, KANG T. Mechanical and structural characteristics of electrodeposited Ni-Fe-W alloy after heat-treatment [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(3): 177–180.
- [11] MYSHKIN N K, GRIGORIEV A Y, GUTSEV D M, IGNAT M, CHAINET E, GRANDVALLETT V, SAUTEL J. Tribological behavior of thin electroplated and chemically deposited Ni-P coatings on copper substrates [J]. *Journal of Friction and Wear*, 2010, 31(6): 413–418.
- [12] AGLADZE T, BAGAEV S, GABE D, KUDRYAVTSEV V, RAUB C, SCHACHAMEYER S, SPYRELIS N, TSUPAK T. Comparison of physicochemical properties of Cr, Ni-P, Ni-Mo, Ni-W-P and Mn-Zn alloys coatings [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, 75(1): 30–34.
- [13] 张朝阳, 魏锡文, 张海东, 李兵, 喻林霞. Ni-P 化学镀的机理及其研究方法[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(1): 199–201.
- ZHANG Chao-yang, WEI Xi-wen, ZHANG Hai-dong, LI Bing, YU Lin-xia. Mechanisms and studying means of Ni-P electroless plating [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(1): 199–201.
- [14] 彭成章, 朱玲玲. 电沉积 Ni-P/纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的摩擦磨损与耐铝液侵蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(6): 1177–1182.
- PENG Cheng-zhang, ZHU Ling-ling. Tribological properties and erosion resistance of electroplated Ni-P/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings to aluminum liquid [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(6): 1177–1182.
- [15] KRISHNAVENI K, SANKARA NARAYANAN T S N, SESHADRI S K. Corrosion resistance of electrodeposited Ni-B and Ni-B-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 765–770.
- [16] 石雷, 周峰, 孙初锋, 刘维民. NiCo-SiC 纳米复合镀层的耐蚀性和摩擦学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(4): 536–540.
- SHI Lei, ZHOU Feng, SUN Chu-feng, LIU Wei-min. Corrosion resistance and tribological properties of NiCo-SiC nano-composite coatings [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(4): 536–540.
- [17] 武刚, 李宁, 杜明华, 周德瑞. 电沉积 Co-Ni 合金镀层结构及硬度的研究[J]. *材料科学与工艺*, 2002, 10(4): 419–423.
- WU Gang, LI Ning, DU Ming-hua, ZHOU De-rui. The microstructure and hardness of electrodeposited Co-Ni alloy coatings [J]. *Materials Science and Technology*, 2002, 10(4): 419–423.
- [18] GOLODNITSKY D, GUDIN N V, VOLYANUK G A. Cathode process in nickel-cobalt alloy deposition from sulfamate electrolytes—Application to electroforming [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1998, 85(2): 65–73.
- [19] EAGLETON T S, FARR J P G, ASHWORTH M A, HALL M G. The use of crystal orientation in mapping the electrodeposition of cobalt and copper [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2000, 78(2): 61–64.
- [20] 许伟长, 戴品强, 郑耀东. 钴含量对电沉积纳米晶镍钴合金组织与力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(1): 92–99.
- XU Wei-chang, DAI Pin-qiang, ZHENG Yao-dong. Effect of Co content on structures and mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co alloys [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(1): 92–99.
- [21] 詹厚芹. 电沉积 Fe-Ni-W 合金工艺及结构的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008: 4–5.
- ZHAN Hou-qin. The studies of electrodeposition and structure of Fe-Ni-W alloys [D]. Changsha: Hunan University, 2008: 4–5.
- [22] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 37.
- AN Mao-zhong. Theory and technology of electroplating [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004: 37.

(编辑 陈卫萍)