

化学镀镍工艺控制及性能评价

李驰, 狄小刚, 任寿伟, 王健, 王志高, 李体军*

国营四达机械制造有限公司, 咸阳 712200

摘要: [目的] 系统建立化学镀镍工艺控制、镀层性能评价之间的联系, 为该技术在航空领域的规范应用提供参考。[方法] 探讨了镀层硬度、耐磨性、耐蚀性的主要影响因素及作用机制; 结合航空标准, 归纳了化学镀镍的典型工艺流程, 以及镀层性能的评价和测试方法。[结果] 明确了镀层性能与非晶结构、磷含量及热处理工艺之间的内在关系, 介绍了从预处理、化学镀镍到后处理的全流程控制要点, 并汇总了外观、厚度、硬度、耐蚀性及结合力的主流评价标准与测试方法。[结论] 实现镀层性能可控应系统把握工艺全流程。未来应聚焦镀液维护、特殊基体材料前处理简化、复合镀层工程化及微观机理深入研究, 以推动化学镀镍技术向更高效、稳定方向发展。

关键词: 化学镀; 镍-磷合金; 工艺控制; 性能评价; 综述

中图分类号: TQ153.1+2

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2026)04-0073-10

Research progress on process control and performance evaluation of electroless nickel plating

LI Chi, DI Xiaogang, REN Shouwei, WANG Jian, WANG Zhigao, LI Tijun *

State-Owned Sida Machinery Manufacturing Company, Xianyan 712200, China

Abstract: [Objective] The relationship between the process control of electroless nickel plating and the performance evaluation of coatings was systematically established to provide a reference for the standardized application of this technology in the aviation field. [Method] The main influencing factors and mechanisms of coating hardness, wear resistance, and corrosion resistance were discussed. According to the aviation standards, the typical process flow for electroless nickel plating, as well as the evaluation and testing methods for coating performance were summarized. [Result] The intrinsic relationships between coating performance and amorphous structure, phosphorus content, and heat treatment processes were clarified. The key control points for the entire process (i.e. pretreatment, electroless nickel plating, and post-treatment) were introduced. Furthermore, the mainstream evaluation standards and testing methods for appearance, thickness, hardness, corrosion resistance, and adhesion were compiled. [Conclusion] To achieve controllable coating performance, it is necessary to systematically grasp the entire process of the technology. Future work should be directed towards bath maintenance, simplified pretreatment for special substrates, engineering of composite coatings, and in-depth studies of microscopic mechanisms to pave the way for more efficient and stable electroless nickel plating technology.

Keywords: electroless plating; nickel-phosphorus alloy; process control; performance evaluation; review

化学镀是一种无需外部电源驱动的镀层制备技术, 其基本原理是通过化学还原反应将溶液中的金属离子还原为金属镀层^[1-2]。化学镀层具有结构致密、孔隙率低、厚度均匀、与基体结合强度高等优点。目前基于化学镀技术已发展出多种金属镀层工艺, 如镍、铜、钴、锡, 金、银等贵金属, 以及各种合金^[3]。化学镀镍工艺较为成熟, 可通过使用不同还原剂制备出 Ni-P、Ni-B 等合金镀层。与 Ni-B 合金镀层相比, Ni-P 合金镀层不仅具备优异的硬度、耐磨性和耐蚀性, 还具有显著的成本优势, 已广泛应用于汽车、船舶、航空等领域^[4]。

目前, 化学镀 Ni-P 镀层正逐步替代电镀镍层和电镀铬层, 在尺寸修复、腐蚀防护、摩擦防护等领域得到推广使用。袁向儒等^[5]针对复杂形状钛合金零件镀铬合格率低的问题, 采用化学镀镍替代电镀铬, 在保证表面硬度的前提下提高了镀层合格率。王更杰等^[6]针对航空铝合金耐蚀性差的问题, 对其表面进行化学镀镍, 将航空铝合金的耐盐雾腐蚀时间从 100 h 延长至 500 h。余沛垸等^[7]针对叶片导轴面电镀铬层厚度

收稿日期: 2025-02-04 **修回日期:** 2026-01-04

第一作者: 李驰 (1995-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为航空表面处理及腐蚀与防护。

通信作者: 李体军 (1992-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为航空表面处理及特种工艺相关。

引用格式: 李驰, 狄小刚, 任寿伟, 等. 化学镀镍工艺控制及性能评价[J]. 电镀与涂饰, 2026, 45 (4): 73-82.

LI C, DI X G, REN S W, et al. Research progress on process control and performance evaluation of electroless nickel plating [J]. Electroplating & Finishing, 2026, 45 (4): 73-82.

不均匀的问题,开展了轴面化学镀 Ni-P 工艺研究,实现了镀层厚度差不超过 5% 的目标。

随着化学镀镍工艺的推广应用,关于化学镀 Ni-P 合金品控的标准相继颁布。以 ASTM B733-22 *Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on Metal* 为例,该标准不仅详细规定了 Ni-P 镀层的硬度、厚度、耐蚀性及检测方法,还就镀层厚度和化学成分与应用场景的匹配性作出了说明。就工艺控制而言,镀层制备过程的各项参数对其性能具有显著影响^[8],例如化学镀液的温度、pH、各组分浓度比等。就微观结构方面,Nazari 等^[9]研究发现,Ni-P 镀层的晶体结构与化学成分对其耐蚀性有着显著影响,镀态非晶结构往往比热处理后的镀层具有更优的耐蚀性。Shozib 等^[4]的研究表明,镀层的耐蚀性随 P 含量增大而增强。Loto^[2]和 Sahoo 等^[10]通过调整工艺参数,分别采用碱性和酸性化学镀镍工艺实现了镀层磷含量的有效控制。由此可见,镀层性能与工艺控制密切相关,在制备不同性能指标的 Ni-P 镀层时,需要对整个工艺过程进行灵活调整和严格管控,因此全面理解化学镀镍工艺具有重要意义。

本文根据 GJB 594A-2019《金属镀覆层和化学覆盖层 选择原则与厚度系列》中关于 Ni-P 镀层适用性和功能性的规定,先介绍了化学镀镍溶液的组分及沉积原理,接着围绕 Ni-P 镀层的硬度、耐磨及耐蚀性展开探讨,最后介绍了 Ni-P 合金镀层的性能评价方法与适用标准规范,以促进对化学镀镍工艺更全面的认识。

1 化学镀镍溶液

化学镀镍溶液的组成包括主盐、还原剂、配位剂、遮蔽剂等,下文就各组分的作用进行介绍。

1.1 主盐

主盐的作用是提供 Ni^{2+} , 可用的主要有硫酸镍、氯化镍、碱式碳酸镍、次磷酸镍、乙酸镍等。硫酸镍凭借成本优势被大多数工艺所采用,但随着 Ni^{2+} 的消耗,镀液中的硫酸根会逐渐累积并以 Na_2SO_4 形式析出。 Na_2SO_4 作为一种离子迁移率较高的导电盐,在催化沉积的微环境中会提高阴极极化,导致镀层疏松;而当采用氯化镍为主盐时,游离的 Cl^- 可能会通过化学吸附作用,改变阴极表面双电层结构,影响晶核形成、结晶取向、晶粒尺寸等,进而影响镀层内应力^[11]。次磷酸镍可以较好地规避上述弊端,但成本较高,仅用于一些模型研究。

通常,化学镀镍沉淀速率随主盐浓度升高而增大,但当主盐浓度过高时,富集的游离 Ni^{2+} 会与生成的 H_2PO_3^- 结合而形成沉淀,这些沉淀在液相环境中充当催化位点,并凭借其极大的比表面积竞争镀层沉积过程,使反应失控,导致溶液自发分解。因此大多数工艺通常将镍离子的质量浓度控制在 20~35 g/L 范围内^[12]。

1.2 还原剂

还原剂的作用是为化学镀反应提供驱动力,化学镀的常用还原剂主要有次磷酸钠、硼氢酸盐、硼烷、肼及甲醛。其中,甲醛常用于化学镀铜工艺,硼氢酸盐和硼烷是制备 Ni-B 合金镀层的还原剂。对于化学镀 Ni-P 合金,次磷酸钠几乎是唯一选择, H_2PO_2^- 在催化位点失去电子转变为 H_2PO_3^- , 从而使 Ni^{2+} 还原沉积。还原剂浓度显著影响着沉积速率。一般而言,当 Ni^{2+} 与 H_2PO_2^- 的浓度比在 0.3:1.0 至 0.4:1.0 时,沉积速率最大;当 Ni^{2+} 与 H_2PO_2^- 的浓度比高于 0.6:1.0 时,沉积速率较低;当 Ni^{2+} 与 H_2PO_2^- 的浓度比低于 0.25:1.00 时,镀层失去金属光泽。大多数化学镀工艺一般将次磷酸钠浓度控制在 0.15~0.35 mol/L 之间^[3]。需要注意的是,次磷酸钠的利用率随镀液 pH 减小而下降,比如:当镀液 pH 从 5.8 降至 3.9 时,次磷酸钠对 Ni^{2+} 的还原效率从 0.636 g/g 降至 0.330 g/g^[11]。

1.3 配位剂

配位剂的主要作用是延长镀液寿命及改善镀层性能。部分配位剂还起到促进剂和缓冲剂的作用。在镀层沉积过程中,游离 Ni^{2+} 会与 H_2PO_3^- 形成 $\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$ 沉淀,从而引起沉淀物催化和吸附游离 Ni^{2+} 。配位剂能优先与 Ni^{2+} 形成稳定的配合物,有效减少 $\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$ 沉淀的生成。化学镀镍的常用配位剂有柠檬酸、氨基乙酸、羟基乙酸、羟基丙酸、乳酸、苹果酸等含有酸性亲水基团的有机酸,它们所含的 O、N 原子是与 Ni^{2+} 结合的重要配位中心。也就是说,实际上配位剂的使用浓度与其分子结构有关,通常 1 mol/L 的 Ni^{2+} 能够匹配 2 mol/L 三官能团配体酸或 3 mol/L 二官能团配体酸^[8]。此外,由于分子构型在空间位阻和反应活性

等方面的差异,不同配位剂对镀液稳定性、沉积速率、镀层孔隙率等的影响不同,因此可通过复配不同添加剂来提升镀层性能和沉积效率。

1.4 促进剂

促进剂又称加速剂,主要起到提高沉积速率的作用。根据促进机理的不同,促进剂可分为两大类:一是以氟化物或铵盐为代表的无机促进剂,二是以脂肪酸或三乙醇胺为代表的有机促进剂。对于氟化物, F^- 具有电负性大和半径小的优势,其能通过促进 $H_2PO_2^-$ 中 $H-P$ 键的断裂来提高体系对 Ni^{2+} 的还原效率,铵盐能影响阳极极化过程,增大 $H_2PO_2^-$ 的氧化电流。有机促进剂多是因为其能与 Ni^{2+} 的配合物形成有助于电子转移的复杂配合物,通过提高电子迁移率来提高 Ni^{2+} 的还原效率。为了尽可能在较短时间内得到较厚的镀层,通常将促进剂与 Ni^{2+} 的浓度比控制在 $1:10 \sim 1:1$ [3]。

1.5 润湿剂

润湿剂的主要作用是降低化学镀液的表面张力,改善零件表面的浸润状态,从而避免因气体滞留或镀液接触不良导致的镀层针孔等缺陷。 $Ni-P$ 合金镀层对于钢铁基材而言属于阴极性镀层,其腐蚀防护能力在很大程度上取决于其孔隙率。若镀液对零件表面浸润不充分,易使镀层沉积不均匀,产生孔隙,影响防护性能。添加润湿剂能有效降低界面张力,改善零件表面的亲水性,确保镀层均匀、致密地沉积。通常认为,大多数表面活性剂都能起到一定的润湿作用,常见的低成本润湿剂有十二烷基硫酸钠、硫酸醇、脂肪酸磺酸盐、磺化油等。

1.6 遮蔽剂

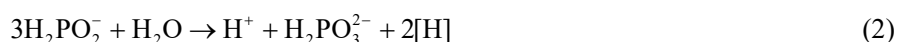
遮蔽剂又称稳定剂,主要起到防止镀液自分解的作用。常见的遮蔽剂可以分为4类[3]:1)重金属离子,如 Pb^{2+} 、 Bi^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Sb^{2+} 等;2)含氧酸盐,如钼酸盐、碘酸盐、钨酸盐等;3)含硫化合物,如硫基苯并噻唑、黄原酸酯、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、硫脲及其衍生物等;4)有机酸及其衍生物,如甲基四羟基邻苯二甲酸酐、3,6-内亚甲基-1,2,3,6-四氢化邻苯二甲酸酐等。化学镀镍溶液是一种热力学不稳定体系,理论上 Ni^{2+} 会自发还原为金属 Ni 沉淀,这些沉淀可作为催化活性位点加速 $H_2PO_2^-$ 的分解。其中,重金属类遮蔽剂会优先吸附在微小 Ni 核表面将其“毒化”,导致其失去催化活性。硫脲等物质则是通过改变 Ni^{2+} 的沉积电位来抑制还原剂的脱氢反应,掩蔽不利的催化活性中心。

1.7 缓冲剂

缓冲剂的主要作用是通过稳定镀液 pH 来改善镀层性能。大多数化学镀镍工艺将镀液 pH 控制在 $4.0 \sim 6.0$ 。当 pH 在该范围内逐渐增大时,沉积速率随之增大。 $pH < 3.0$ 时,镀层沉积缓慢,甚至不发生沉积;当 $pH > 7$ 时,游离的 OH^- 与 $H_2PO_2^-$ 反应,导致 $NiHPO_3$ 的生成,并伴随着强烈的析氢反应,使镀液自分解的趋向增大。因此,化学镀镍溶液中通常会添加 $10 \sim 20 \text{ g/L}$ 乙醇酸、醋酸、乙二酸或丁二酸及其钠或钾盐,以确保镀液的 pH 稳定。根据实际生产经验,当化学镀镍溶液的 pH 处于 $5.0 \sim 5.2$ 时,沉积速率最高。

2 化学镀 $Ni-P$ 合金的原理

化学镀 $Ni-P$ 合金通常在弱酸性环境 ($pH = 5.0$ 左右) 中进行。在零件表面,镍离子配合物会得到来自还原剂的电子,从而实现 Ni 的还原沉积[13]。该过程从热力学角度看可自发进行,但受制于动力学上速率控制步骤的活化能垒较高,因此通常需要将镀液加热至较高温度(一般为 $85 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$) 以驱动反应快速进行,不过关于速率控制步骤的具体归属目前尚无统一论。从镀层生长模型考虑,目前主要采用原子氢理论来解释 $Ni-P$ 合金的沉积机制[2]。原子氢理论由 Brenner 和 Riddel 共同提出,该理论描述了 $[H]$ 还原 Ni^{2+} 和 $H_2PO_2^-$ 的大致过程,主要涉及式(1)至(5)所示的反应[14]。





在反应起始阶段, H_2PO_2^- 首先吸附在零件表面。较高的环境温度赋予体系足够的活化能, 促进其在催化位点上分别通过分解反应和水解反应生成 P 和不稳定的 [H], 对应反应 (1) 和 (2)。由于稳定剂能够抑制自分解反应, 因而该阶段的主要产物是 [H]。[H] 是一种具有强烈给电子倾向的不稳定中间体, 类似于自由基, 其可作为富电子活性中心向 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 转移电子, 随即通过反应 (3) 和 (4) 促使 Ni 和 P 生成。与此同时, 生成的 Ni、P 单质在催化位点附近发生共沉积。Ni 原子间强烈的亲和力会导致 Ni-Ni 金属键的形成, 从而萌生 Ni 晶核, 进而沿着特定的晶格取向生长为 Ni 金属晶体。在此过程中, 由于 P 原子尺寸较小, 倾向于进入 Ni 晶格的间隙位置, 引起显著的晶格畸变, 破坏了 Ni 晶体的长程有序性, 从而直接形成短程有序、长程无序的非晶态或准晶态 Ni-P。Shang 等^[15]通过 X 射线衍射 (XRD) 分析了镀层结构的演变过程, 发现随着沉积时间的延长, 镀层的 XRD 特征衍射峰逐渐宽化, 意味着镀层晶粒尺寸减小, 同时也证明了 Ni-P 合金镀层由晶态向非晶态转变的生长模式。

在镀层生长阶段, 当沉积位点附近的 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 含量降低, 局部区域会出现浓度梯度, 导致沉积速率减小。Yokohama 等^[16]通过调控液相压力, 研究传质条件对镀层沉积效率的影响。结果表明, 在镀层生长阶段出现的局部浓差现象会导致沉积位点表面双电层被破坏, 使得局部电子转移效率降低。通常, 高温环境驱动下的热对流和热扩散基本能够满足沉积所需的传质条件, 同时析氢反应引发的气体逸出也能扰动液体, 在一定程度上缓解浓度梯度的形成, 进而令镀层得以持续增厚。但需要注意的是, 较高的环境温度会经过反应 (2) 与反应 (5) 提高 [H] 的反应活性, 导致析氢反应加剧, 阴极效率随之降低。当体系温度为 $80 \sim 89^\circ\text{C}$ 时, 随着温度升高, 镀层生长速率逐渐升高, 镀层结晶致密度变化并不明显; 但当体系温度从 89°C 进一步上升至 95°C 时, 析氢反应逐渐占据主导, 此时 $\text{Ni}(\text{HPO}_3)_2$ 作为主要产物大量生成, 细小的沉淀还可能会夹杂在镀层中。因此, 镀层生长过程的温度控制是影响镀层性能的关键。通过优化镀液组分, 也能够实现在较低温度 (50°C 左右) 下成功制备 Ni-P 镀层^[17]。这一方面证明了化学镀镍是热力学自发、但动力学过程受限的反应过程, 另一方面也证明可以通过改变配合物种类来进一步平衡镀层生长与析氢反应这一对竞争反应的速率。

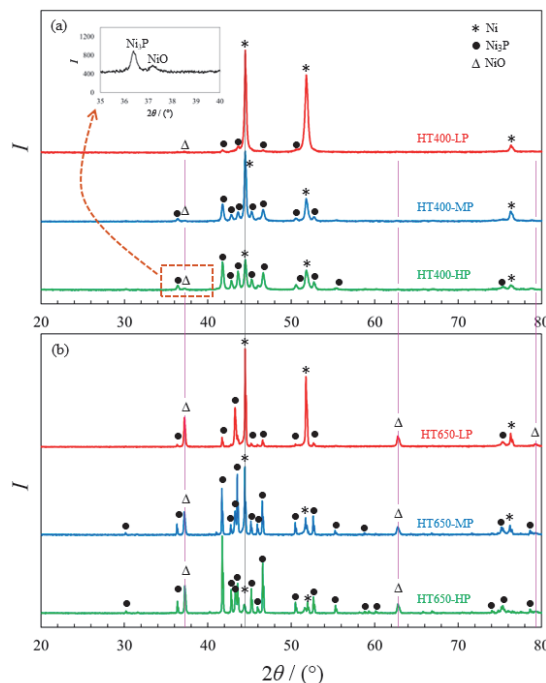
3 化学镀 Ni-P 合金镀层性能的影响因素及工艺过程

化学镀 Ni-P 合金镀层的功能性要求在 ASTM B733-22 *Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on Metal* 中有明确规定。Ni-P 合金镀层的性能主要受其 P 含量影响, 根据 P 质量分数和的不同, 可分为高磷 (磷质量分数不小于 10%)、中磷 (磷质量分数为 6%~9%) 及低磷 (磷质量分数在 0.5%~5%) 镀层等^[3]。一般而言, Ni-P 合金镀层的 P 含量在一定范围升高时, 其耐蚀性、电阻率及抗拉强度均有不同程度的提升, 但镀层硬度可能下降, 因此常通过热处理来提高镀层硬度。镀层 P 含量与镀液 pH 密切相关: 酸性化学镀镍 ($\text{pH} = 4 \sim 5$) 所得一般为中磷和高磷镀层; 碱性化学镀镍 ($\text{pH} = 8 \sim 10$) 工艺所得则为低磷或中磷镀层。

3.1 硬度及耐磨性

Ni-P 合金镀层常用于零件的表面防护及强化, 其中提高表面硬度是关键指标之一。镀层的耐磨性与其硬度密切相关, 而显著影响镀层硬度的因素主要有镀层 P 质量分数及其热处理温度^[4]。在镀层 P 含量的影响方面, Chintada 等^[18]的研究发现, 随着 P 含量从低磷区过渡到高磷区, 镀层的硬度呈现先上升后下降的趋势, 最高达到 910 HV。这可能是由于 P 含量较低时, P 会使镀层的微晶结构变得更加细致, 这种细晶强化作用提高了镀层的硬度。然而, 当 P 含量超过某一临界值时, 镀层中开始形成富含 P 的非晶相区域, 这些区域的硬度可能低于周围的准晶态 Ni-P 合金。此外, 过高的 P 含量还可能致镀层形成裂纹或其他缺陷, 使镀层的整体硬度降低。除了镀液 pH 外, 镀层 P 含量还受镀液组成、沉积时间等的影响。研究表明, 在相同 pH 的不同体系中所得化学镀镍层的 P 含量有所不同^[2]。Maretić 等^[19]的研究显示, 随着施镀时间从 0.5 h 延长至 3.5 h, 镀层的 P 质量分数降低, 而硬度提高了约 30%。关于热处理对镀层硬度的影响, 标准 ASTM B733-22 指出, 当 Ni-P 合金镀层的 P 质量分数处于 2%~4% 的低磷范围内时, 其镀态与热处理后的

硬度分别为 550~700 HV 和 900~1 100 HV。航空工业中主要通过热处理来提高镀层的硬度,因为一定条件的热处理能使 Ni-P 合金镀层的晶体结构有序化,并析出强化相。Singh 等^[20]在对 Ni-P 合金镀层进行热处理后发现,镀层中无定形的 Ni 相在热处理过程中发生重结晶,并以 Ni₃P 形式分散,最终令镀层的平均努氏硬度从 500 HK 提高到 700 HK。实际上, Ni-P 合金镀层是一种沉积态的过饱和合金, Ni₃P、Ni₅P₂ 等硬质强化相会在较高温度下析出。Dhakal 等^[21]研究发现,当热处理温度从 400 °C 升至 650 °C 时,低、中、高磷镀层中均出现了明显的 Ni₃P 相特征衍射峰,如图 1 所示。需要注意的是,镀层硬度并非随热处理温度单调递增,热处理温度过高反而会降低 Ni-P 合金镀层的硬度。这是因为镀层中析出的磷化物可作为位错运动的屏障,有效提高镀层硬度,热处理温度过高时会使强化相变粗,最终导致镀层表面脆化。目前,大多数化学镀镍工艺规定的热处理温度不超过 400 °C。实际上, Ni-P 合金镀层的热处理条件和 P 含量对硬度的影响并非独立,而是协同作用。Ghaderi 等^[22]在比较不同 P 含量的 Ni-P 合金镀层磨损行为后发现,在相同的热处理温度下,强化相化合物的含量随 P 含量增大而增大。



注: LP、MP、HP 分别表示低、中、高磷化学镀镍层

图 1 分别在 400 °C (a) 及 650 °C (b) 热处理后低磷、中磷和高磷 Ni-P 镀层的 XRD 谱图^[21]
Figure 1 XRD patterns of low-, mid-, and high-phosphorus Ni-P coatings after heat treatment at 400 °C (a) and 650 °C (b), respectively^[21]

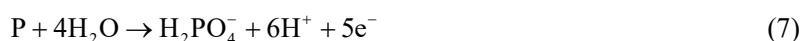
化学镀镍层的耐磨性与其硬度、微观组织及表面状态密切相关^[25-27]。通常,硬度较高的镀层也有较好的耐磨性。因此热处理常被用于提高镀层硬度以改善耐磨性。然而,热处理温度过高可能导致镀层晶粒粗化,反而对耐磨性不利。Tima 等^[23]对化学镀 Ni-B 合金进行等离子渗氮处理,显著提升了其硬度和摩擦学性能。这主要归因于 N 原子掺杂带来的晶粒细化作用,以及离子渗氮过程中析出的润滑性六方氮化硼相。Vitry 等^[24]指出,非晶态结构 Ni-P 合金镀层在粘附磨损情况下能更好地保持表面润滑性能,因其可有效吸附并维持润滑油膜。Kumar 等^[28]采用柔性磨具对化学镀镍层进行精加工。磨具的柔性能够有效保护镀层免受磨粒过度磨损,进而将表面粗糙度降至 9 nm,最终使表面呈现出更低的摩擦因数与更优的耐磨性。Akçay 等^[29]在 Ni-P 合金中复合软质 Cu 颗粒,在提升镀层硬度的同时显著改善了耐磨性。此外,在化学镀镍层中引入 Si₃N₄^[30]、g-C₃N₄^[31] 等第二相颗粒,同样是提高镀层硬度与耐磨性的有效方法。

为满足工业界对硬质耐磨镀层日益增长的需求,研究正从二元合金向多元合金及复合镀层深入发展。一方面,通过晶体掺杂(如 Ni-Cu-P^[32]、Ni-W-P^[33]、Ni-Zn-P^[34]、Ni-Mo-P^[35])在原子尺度调控合金性能;另一方面,将各类硬质颗粒(SiC^[36-37]、金刚石^[38]、Al₂O₃^[39]、CNTs^[40]等)或固体润滑剂(CaF₂^[41]、PTFE^[42]、MoS₂^[43]等)复合于镀层中,旨在协同实现超耐磨与自润滑功能。这些研究不仅推动了化学镀镍技术在苛刻工况下的应用潜力,也使其成为一个持续活跃并充满机遇的研究领域^[46]。

3.2 耐蚀性

Ni-P 合金镀层在许多介质中都有良好的化学稳定性,常用于保护钢铁、铜合金及铝合金零件免受大气腐蚀。腐蚀本质上是一种电化学过程,而镀层厚度是影响化学镀 Ni-P 合金耐蚀性的重要因素之一。通常镀层越厚,其耐蚀性越强。GJB 594A-2019 和 ASTM B733-22 曾就 Ni-P 合金镀层的厚度与防护等级作出了较为全面的定义。此外,不同 P 含量的 Ni-P 合金镀层的电极电位均处于 0.2~0.5 V(相对于饱和甘汞电极)内,属于典型的阴极性镀层。增大镀层厚度,实则是通过降低孔隙率来增强镀层对腐蚀介质的物理屏障作用。镀层厚度的增大一般通过延长镀层沉积时间来实现,同时也与零件表面状态及预处理方式密切相关。粗糙表面往往比光滑表面更容易获得较厚的镀层,这可能是由于粗糙表面具有更多的形核与生长催化位点。此外,磷含量和热处理条件对镀层耐蚀性的影响同样显著。

根据 ASTM B733-22 标准,高磷 Ni-P 合金镀层具有优异的耐蚀性,而中磷和低磷 Ni-P 合金镀层在腐蚀环境中的化学稳定性通常较弱。以盐雾试验为判据,高磷镀层对 Cl⁻能表现出显著的化学惰性,这可以从电化学腐蚀与化学腐蚀机理得到解释:镀层中的 P 元素能提高腐蚀电位并降低腐蚀电流密度^[3]。Fayyad 等^[47]对比研究了化学镀 Ni-P 合金层与电镀 Ni 层的腐蚀机制,发现前者优异的耐蚀性与其非晶态结构有关。这种非晶态结构在腐蚀科学中常被归因于“迷宫效应”,具体是指非晶态结构不存在晶界,腐蚀介质的传输不畅,难以侵蚀基体。不同 P 含量镀层的形貌与结构差异进一步印证了上述观点。Dhakal 等^[21]观察到,高磷镀层表面光滑平整、晶粒紧密排列,而低磷镀层表面粗糙、晶粒尺寸分布宽。一般认为,镀层致密度随 P 含量升高而变好,紧密堆垛的微小晶粒能有效阻挡腐蚀介质的渗透。Shibi 等^[48]的 XRD 分析表明,低磷镀层具有尖锐的 Ni(111)和 Ni(200)衍射峰;随着 P 含量升高,衍射峰明显变宽,意味着 P 进入 Ni 晶格引发晶格畸变,镀层晶粒细化和长程无序化加剧。Bai 等^[49]在电化学测试时发现,当 Ni-P 合金的 P 质量分数为 18.00%和 13.30%时,腐蚀电流密度分别为 $0.82 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ 和 $0.60 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$;当 P 质量分数降至 10%和 3.34%后,腐蚀电流密度分别升至 $8.7 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ 和 $4.22 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$,即镀层的腐蚀速率随 P 含量升高而增大。此外,Diegle 等^[50]通过 X 射线光电子能谱(XPS)检测到 Ni-P 合金镀层在硫酸和盐酸溶液中腐蚀时存在 H₂PO₄⁻和 H₂PO₂⁻,据此提出了中间相钝化机制,认为在腐蚀过程中,Ni-P 断裂后暴露的游离 P 原子通过反应(6)和(7)促使镀层表面水化形成钝化膜,阻断了 Cl⁻等腐蚀介质与 Ni 之间的电子转移路径。



尽管非晶结构赋予了 Ni-P 合金镀层优异的耐蚀性,然而在实际生产中为提升镀层硬度而进行的热处理会减弱该优势。镀层经热处理后结晶度会提高^[51],这在一定程度上破坏了非晶态特有的“迷宫效应”。Guo 等^[52]通过 XRD 和差示扫描量热法(DSC)研究了 Ni-P 合金镀层在不同温度下热处理后的结构变化。结果表明,热处理温度为 260 °C 时, Ni-P 合金镀层开始失去非晶结构;当温度升高至 360 °C 时,开始析出 Ni₃P 相;当温度升高至 400 °C 时,形成 Ni(111)相和 Ni₃P(231)相。随着热处理温度升高, Ni 原子倾向于沿着(111)晶面向其他相区扩散,进而在 Ni(111)和 Ni₃P(231)晶面之间形成更多晶界^[53-54]。由于晶界尺寸远大于 Cl⁻、S²⁻等腐蚀介质的离子半径,这些具有强电负性的离子会沿着晶界扩散,并与缺陷位点结合,诱发局部化学或电化学反应,从而加速腐蚀。Bonin 等^[55]的研究表明,热处理可能导致镀层 P 含量下降,失去原有的钝化能力。例如,在经历了 168 h 盐雾试验后发现,未热处理镀层的腐蚀面积约为 0.27%,而热处理的镀层腐蚀面积增大至约 10.87%。

3.3 化学镀 Ni-P 合金工艺的控制要点

Ni-P 合金镀层的性能有影响的因素需通过严格的工艺过程进行控制。下文将以航空工业标准 HB/Z 5071-2004《化学镀镍工艺及质量检验》为依据,对化学镀镍工艺涉及的主要工序与过程控制进行介绍。

3.3.1 脱脂

脱脂是去除零件表面油污、保证镀液有效浸润的首要工序,主要分为物理法与化学法。化学除油操作

简便, 无需工序间转移, 适用于多数场合。出于安全与环保考虑, 传统工艺使用的航空煤油、洗涤汽油等混合芳香烃已逐步被清洗剂替代, 后者通常由苯类、氯代烷烃、醇、酮、醚类等溶剂混合而成。电化学除油具有劳动强度低、成本低、除油效率高等特点, 在航空工业中得到广泛使用。该方法是将零件作为阳极或阴极, 直接浸渍在由 NaOH、Na₂CO₃、Na₃PO₄ 及 Na₂SiO₃ 组成的电解液中。其中的 OH⁻ 能与油脂发生皂化反应, PO₄³⁻ 起到乳化作用。在电场作用下, 电极表面析氢和析氧反应产生大量气泡, 促使油膜破裂, 从而进一步提高除油效率。

3.3.2 浸蚀

浸蚀是提高镀层与基体间结合强度的关键工步, 介于除油与化学镀镍之间。浸蚀溶液的选择需要与零件的材料匹配, 以 Q235 钢为代表的钢铁零件通常使用盐酸或硫酸溶液, 可去除表面的氧化物和杂质。对于以 30CrMnSiNi2A 为代表的氢脆敏感型高强度钢, 则需要特别处理, 一般在含有缓蚀剂的稀酸溶液中进行短时浸渍, 以降低氢脆风险。

3.3.3 化学镀镍

化学镀镍过程涉及的工艺控制主要包括镀液寿命、温度、pH、零件装载量、过滤与搅拌等因素。镀液寿命需要通过化学分析予以确定。在补充有效成分的同时, 还需要检测并控制 HPO₃ 的浓度。航空工业通常要求 HPO₃ 的质量浓度不超过 80 g/L。镀液温度一般应控制在 80 ~ 95 °C 范围内, 具体取决于镀层的用途: 用于零件尺寸修复时, 宜采用较高温度, 以便在尽可能短的时间内制备出厚度为 100~200 μm 的镀层; 需要作为中高温腐蚀防护层时, 则宜采用较低温度, 以确保镀层致密、无孔隙。镀液 pH 显著影响沉积速率, 初始 pH 应控制在 4.0~5.5。当镀液装载量不高于 1.5 dm²/L 时, 基于上述条件, 最大沉积速率应控制在 25~30 μm/h^[8]。

为避免镀液局部温度不均, 通常采用水浴方式进行间接加热, 而不是直接加热。新配镀液的 pH 应处于工艺规定的上限, 并且沉积过程不应调整 pH。连续过滤不仅有助于及时除去沉淀杂质, 还能有效搅拌镀液, 以缓解浓度梯度。

化学镀镍溶液对镉、铅、铬及氰化物等杂质敏感, 应将含有这些物质的槽液与化学镀镍槽进行有效隔离, 并且适当延长工序间的水洗时间。为保持镀液稳定性以满足连续生产需要, 生产用水的水质必须严格控制, 至少应满足 HB 5472-1991《金属镀覆和化学覆盖工艺 用水水质规范》规定的 A 类水指标, 即水的电导率应不超过 10 μS/cm。

3.3.4 热处理

对于抗拉强度不小于 1 300 MPa 的高强度钢, 通常在热处理前先进行除氢处理。对于抗拉强度小于 1 300 MPa 的零件, 除氢处理与热处理通常可以合并进行。热处理的参数主要涉及温度与保温时间, 温度通常设定在 200~400 °C, 保温时间为 2~3 h。

3.3.5 废液处理

报废的化学镀镍溶液必须进行无害化处理, 废液是否可达标排放通常以总镍浓度、COD(化学需氧量)、TDS(总溶解固体)等指标衡量。目前, 针对金属离子的去除主要采用斜板沉淀工艺, 有机物的处理则多通过高级氧化技术(如芬顿反应)实现^[56]。

4 镀层性能评价

目前, Ni-P 镀层的性能评价可参考一系列国内外标准, 主要包括 GB 13913-2008、HB 5071-2004、MIL-C-26074E、ASTM B733-22、ISO 4527:2003 等。这些标准对镀层的外观、厚度、硬度、耐蚀性、结合力等关键指标均提出了明确要求。以下将对主要性能指标的评价及测试方法进行简要介绍。

4.1 外观

镀层外观以目视检查为主。合格的镀层应呈现稍带银白色或淡黄色的钢灰色, 致密、均匀, 表面无黑色或灰色杂质。

4.2 厚度

镀层厚度通常以图样规定或设计需求为准。厚度测试方法分为非破坏法和破坏法两类。非破坏法涉及的测试方法主要有磁性法[相关标准有 GB/T 4956-2003、ASTM B499-09(2021)等]、涡流法(相关标准有 GB/T 4957-2003、ISO 2178:2016)、X 射线光谱法(相关标准有 GB/T 16921-2005、ISO 3497:2020)等;破坏法则包括显微镜法(相关标准有 GB/T 6462-2005、ASTM B487-20、ISO 1463:2021)、光束干涉法(相关标准有 ISO 3868:2021)、轮廓仪法(相关标准有 GB/T 11378-2005)、扫描电子显微镜法(相关标准有 ISO 9220:2022)、库仑法(即阳极溶解法,常用标准为 GB/T 4955-2005、ASTM B504-90(2021)、ISO 2177:2021)等。

4.3 硬度

镀层硬度通常以图样规定或设计需求为准。但当对镀层硬度具有较高要求时,建议镀层厚度一般不低于 25 μm 。硬度检测通常采用静载压入法来测量,通过维氏硬度(常用标准有 GB/T 4340.1-2016、ASTM E384-22 等)或努氏硬度(相关标准有 GB/T 18449.1-2022、ISO 4516:2021 等)来衡量,所涉及的仲裁测试方法是显微硬度检测(相关标准有 GB/T 9790-2021、ASTM B578-20 等)。

4.4 耐蚀性

镀层耐蚀性通过相关指标进行评价来衡量,航空工业通常要求镀层耐中性盐雾试验时间至少 48 h。其中涉及的人造气氛腐蚀试验(相关标准有 GB/T 10125-2021、ASTM B117-2023 等)是评价镀层耐蚀性的常用基础及仲裁方法。盐雾类型也可根据需求选择,包括中性盐雾试验、乙酸盐雾试验、铜加速乙酸盐雾试验等。

4.5 结合力

镀层结合力测试一般为定性或半定量评价,即对镀层采取相应处理措施后,镀层不应出现起皮、分层或脱落等现象。各类规范介绍的测试方法较为类似,所涉及的测试标准主要包括 HB 5071-2018、GB/T 5270-2023、ASTM B571-2023、ISO 2819:2020 等。为便于操作,通常针对不同形状的试样选用不同方法:金属线材多采用弯曲试验,金属板材可采用挤压试验、锉刀试验、凿子或划格试验,复杂零件则推荐采用热震试验。

5 结论及展望

化学镀 Ni-P 合金镀层凭借其优异的厚度均匀性、高硬度、良好的耐磨性与耐蚀性,已成为航空关键零部件表面强化与防护的重要技术。本文综述了镀液组分与工艺参数对镀层结构及性能的影响机制,总结了工艺控制要点与性能评价体系,指出实现镀层性能可控必须系统把握工艺全流程。

展望未来,为推动化学镀镍技术向更高效、稳定的方向发展,后续研究可重点关注以下方面:1)发展重视镀液的再生与科学维护,以降低工艺成本;2)开发适用于钛合金、高强钢等特殊基材的简化预处理工艺;3)深化 Ni-P 基复合镀层的共沉积机制与工程化应用研究;4)利用理论计算等手段,从原子尺度揭示不同因素对镀层性能的影响机制,为高性能镀层制备提供理论支撑。

参考文献:

- [1] ZHANG H Y, ZOU J J, LIN N M, et al. Review on electroless plating Ni-P coatings for improving surface performance of steel [J]. Surface Review and Letters, 2014, 21 (4): 1430002.
- [2] LOTO C A. Electroless nickel plating—a review [J]. Silicon, 2016, 8 (2): 177-186.
- [3] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 4 版. 北京: 国防工业出版社, 2011: 12.
ZHANG Y C, HU R N, XIANG R. Electroplating Handbook [M]. 4th ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 12.
- [4] SHOZIB I A, AHMAD A, ABDUL-RANI A M, et al. A review on the corrosion resistance of electroless Ni-P based composite coatings and electrochemical corrosion testing methods [J]. Corrosion Reviews, 2022, 40 (1): 1-37.
- [5] 袁向儒, 李博, 杨夏苇. Ti55531 钛合金化学镀镍工艺研究[J]. 新技术新工艺, 2023 (10): 54-58.
YUAN X R, LI B, YANG X W. Process research on electroless Ni plating of Ti55531 titanium alloy [J]. New Technology & New Process, 2023 (10): 54-58.
- [6] 王更杰, 叶金祥, 李佳蔚, 等. 航空用铝合金表面化学镀镍磷层的制备及其耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43 (6): 67-70, 108.
WANG G J, YE J X, LI J W, et al. Preparation and corrosion resistance of electroless nickel-phosphorus coating on surface of aluminum alloy for aviation [J]. Corrosion & Protection, 2022, 43 (6): 67-70, 108.
- [7] 余沛珂, 刘中华, 邓喆, 等. 燃机压气机导叶轴用钢化学镀 Ni-P

- 合金[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41 (17): 1218-1221.
- YU P J, LIU Z H, DENG Z, et al. Electroless nickel-phosphorous alloy plating on guide vane shaft of gas turbine compressor [J]. *Electroplating & Finishing*, 2022, 41 (17): 1218-1221.
- [8] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 1-122.
- YAN H. New Technology of Modern Electroless Nickel Plating and Composite Plating [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999: 1-122.
- [9] NAZARI H, DARBAND G B, AREFINIA R. A review on electroless Ni-P nanocomposite coatings: effect of hard, soft, and synergistic nanoparticles [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58 (10): 4292-4358.
- [10] SAHOO P, DAS S K. Tribology of electroless nickel coatings—a review [J]. *Materials & Design*, 2011, 32 (4): 1760-1775.
- [11] 沈品华. 现代电镀手册: 下册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 8.
- SHEN P H. *Electroplating Manual: Vol. 2* [M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 8.
- [12] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 2.
- LI N. *Practical Technology of Electroless Plating* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 2.
- [13] BHARIM A H, SARIAN M Z, BABA N B. Tribology of electroless nickel and interlayer coatings: a review [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1068 (1): 012011.
- [14] BRENNER A, RIDDELL G. Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1947, 39: 385-395.
- [15] SHANG W, ZHAN X Q, WEN Y Q, et al. Deposition mechanism of electroless nickel plating of composite coatings on magnesium alloy [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 207: 1299-1308.
- [16] YOKOHAMA H, TAYAKOUT-FAYOLLE M, GALFRÉ A, et al. Kinetic modelling of electroless nickel-phosphorus plating under high pressure [J]. *ACS Omega*, 2020, 5 (12): 6937-6946.
- [17] HUANG Z H, NGUYEN T T, ZHOU Y J, et al. A low temperature electroless nickel plating chemistry [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 372: 160-165.
- [18] CHINTADA V B, GURUGUBELLI T R, TAMTAM M R, et al. Advancements in nickel-phosphate/boron based electroless composite coatings: a comprehensive review of mechanical properties and recent developments [J]. *Materials*, 2023, 16 (18): 6116.
- [19] MARETIĆ M, SMOLJAN B, ILJKIĆ D. Heat treatment of electroless Ni-P layers on an austenitic stainless-steel substrate [J]. *Materiali in Tehnologije*, 2017, 51 (3): 413-417.
- [20] SINGH V, MARYA M. Thermally assisted adhesion enhancement in high-phosphorous electroless nickel plating [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28 (4): 2147-2157.
- [21] DHAKAL D R, HAN Y U, LEE B G, et al. Wear resistance behavior of low-, mid-, and high-phosphorus electroless Ni-P coatings heat-treated in the air environment [J]. *Coatings*, 2024, 14 (5): 648.
- [22] GHADERI M, REZAGHOLIZADEH M, VAGHEFI S M M, et al. Investigation of high temperature wear resistance of electroless nickel coating with different contents of phosphorous [J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016, 52 (3): 538-542.
- [23] TIMA R, MAHBOUBI F. Effect of plasma nitriding temperature on microstructure and wear properties of electroless nickel-boron coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 415: 127084.
- [24] VITRY V, SENS A, KANTA A F, et al. Wear and corrosion resistance of heat treated and as-plated Duplex NiP/NiB coatings on 2024 aluminum alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206 (16): 3421-3427.
- [25] GHOSH S, BOSE B, DOLUI C, et al. Tribological performance analysis of electroless nickel coated mild steel: a comparative experimental study [J]. *E3S Web of Conferences*, 2023, 405: 04040.
- [26] VITRY V, FRANCO E, BONIN L. Mechanical properties of heat-treated duplex electroless nickel coatings [J]. *Surface Engineering*, 2019, 35 (2): 158-166.
- [27] KHAIRA A, SHOWN I, SAMIREDDI S, et al. Mechanical and tribological characterization of deep eutectic solvent assisted electroless Ni-P-hBN coating [J]. *Ceramics International*, 2023, 49 (1): 461-473.
- [28] KUMAR M, SIDPARA A, RACHERLA V. Improving surface finish and wear resistance of electroless nickel plating using flexible abrasive tool [J]. *Wear*, 2024, 546-547: 205326.
- [29] AKÇAY S B, KOCAMAN M, ÇELEBI M, et al. Surface modification for improving interfacial, mechanical and thermal performance characteristics in epoxy composites: electroless nickel enhancement of dendritic copper particle-reinforced epoxy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 478: 130417.
- [30] DHAKAL D R, KSHETRI Y K, CHAUDHARY B, et al. Particle-size-dependent anticorrosion performance of the Si₃N₄-nanoparticle-incorporated electroless Ni-P coating [J]. *Coatings*, 2022, 12 (1): 9.
- [31] ARULVEL S, RUFUSS D D W, KANDASAMY J, et al. Hydrophobic electroless nickel phosphorus-graphene carbon nitride coating on AISI 4140 steel with enhanced hardness and scratch resistance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 473: 130023.
- [32] XING J, YAO J Y, ZHAO Y B, et al. The feasibility study of replacing the traditional amorphous Ni-P with an amorphous Ni-Cu-P layer [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, 35 (12): 833.
- [33] LEE H B, WU M Y. A study on the corrosion and wear behavior of electrodeposited Ni-W-P coating [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48A (10): 4667-4680.
- [34] POULADI S, SHARIAT M H, BAHROLOLOOM M E. Electrodeposition and characterization of Ni-Zn-P and Ni-Zn-P/nano-SiC coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 213: 33-40.
- [35] JIA Y P, SUN W C, DONG Y R, et al. Preparation, microstructures, and corrosion resistance of Ni-Mo-P ternary amorphous coating [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, 32 (5): 2476-2487.
- [36] GAO P P, GAO M L, WU A R, et al. Electrochemical characteristics of electroplating and impregnation Ni-P/SiC/PTFE composite coating on 316L stainless steel [J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27 (12): 3615-3624.
- [37] FU X Q, WANG F X, CHEN X X, et al. Corrosion resistance of Ni-P/SiC and Ni-P composite coatings prepared by magnetic field-enhanced jet electrodeposition [J]. *RSC Advances*, 2020, 10 (56): 34167-34176.
- [38] ZHOU T F, HE Y P, YU Q, et al. Study on electroless composite plating for an Ni-P bond micro diamond wheel [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2020, 279: 116561.
- [39] KARTHIKEYAN S, RAMAMOORTHY B. Effect of reducing agent and nano Al₂O₃ particles on the properties of electroless Ni-P coating [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307: 654-660.
- [40] KUMAR R, MANDAL S K, SAHA S, et al. A study on the corrosion inhibition properties of nano MWCNTs on TMT steel rebar developed using electroless nickel phosphorous (Ni-P) coating [J]. *Asian Journal of Civil Engineering*, 2024, 25 (5): 4069-4079.
- [41] DU S M, LI Z, HE Z T, et al. Effect of temperature on the friction and wear behavior of electroless Ni-P-MoS₂-CaF₂ self-lubricating composite coatings [J]. *Tribology International*, 2018, 128: 197-203.
- [42] WU Y T, LIU H Z, SHEN B, et al. The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite [J]. *Tribology International*, 2006, 39 (6): 553-559.
- [43] HU X G, JIANG P, WAN J C, et al. Study of corrosion and friction

- reduction of electroless Ni-P coating with molybdenum disulfide nanoparticles [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2009, 6 (2): 275-281.
- [44] MAKKAR P, AGARWALA R C, AGARWALA V, et al. Wear characteristics of mechanically milled TiO₂ nanoparticles incorporated in electroless Ni-P coatings [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25 (5): 1653-1660.
- [45] SHU X, WANG Y X, LIU C M, et al. Double-layered Ni-P/Ni-P₂ electroless coatings on AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 261: 161-166.
- [46] VITRY V, HASTIR J, MÉGRET A, et al. Recent advances in electroless nickel-boron coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2022, 429: 127937.
- [47] FAYYAD E M, ABDULLAH A M, HASSAN M K, et al. Recent advances in electroless-plated Ni-P and its composites for erosion and corrosion applications: a review [J]. *Emergent Materials*, 2018, 1 (1): 3-24.
- [48] SHIBLI S M A, DILIMON V S. Effect of phosphorous content and TiO₂-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (12): 1694-1700.
- [49] BAI A, CHUANG P Y, HU C C, et al. The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82 (1): 93-100.
- [50] DIEGLE R B, SORENSEN N R, HELFAND M A, et al. An XPS investigation into the passivity of an amorphous Ni-20P alloy [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1988, 135 (5): 1085-1092.
- [51] VITRY V, KANTA A F, DILLE J, et al. Structural state of electroless nickel-boron deposits (5 wt.% B): characterization by XRD and TEM [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206 (16): 3444-3449.
- [52] GUO Z, KEONG K G, SHA W, et al. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 358 (1/2): 112-119.
- [53] KEONG K G, SHA W, MALINOV S, et al. Computer modelling of the non-isothermal crystallization kinetics of electroless nickel-phosphorus deposits [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 324 (3): 230-241.
- [54] SAHAYARAJ M E, JAPPES J T W, SIVA I, et al. A comparative corrosion study of electroless Ni-P coatings treated by microwave and conventional furnace annealing [J]. *Corrosion Reviews*, 2014, 32 (1/2): 43-49.
- [55] BONIN L, VITRY V, DELAUNOIS F. Corrosion behaviour of electroless high boron-mid phosphorous nickel duplex coatings in the as-plated and heat-treated states in NaCl, H₂SO₄, NaOH and Na₂SO₄ media [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 208: 77-84.
- [56] 王嵘, 李俊仪, 魏鑫, 等. 化学镀镍废水处理研究进展[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2023, 54 (9): 3379-3393.
- WANG R, LI J Y, WEI X, et al. Research progress of electroless nickel plating wastewater treatment [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2023, 54 (9): 3379-3393.

【编辑：周新莉、陈丹青】