

## Cr 含量对 Fe-Cr-Ni 镀层电化学腐蚀性能的影响

席艳君, 刘泳俊, 王志新, 卢金斌  
(中原工学院材料与化工学院, 河南 郑州 450007)

**[摘 要]** 以硫酸盐和氯化盐为主盐, 将 Cr 以微粒形式悬浮于镀液中, 电沉积 Fe-Cr-Ni 复合镀层, 用电化学方法研究了镀液中 Cr 粉含量对电沉积 Fe-Cr-Ni 复合镀层在 NaCl 介质中的腐蚀行为的影响。结果表明: 在镀层的浸泡试验中, 溶液中 Cr 粉含量为 100g/L 获得的镀层自腐蚀电位是最负的。动电位扫描显示, 镀层都有钝化性能。但对于溶液中 Cr 粉含量为 100g/L 获得的镀层出现明显的过钝化, 其耐蚀性能较差。

**[关键词]** Fe-Cr-Ni; 镀层, 腐蚀行为, 电沉积

**[中图分类号]** TQ153.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)05-0013-02

## Effect of the Content of Cr in Electrolyte on Electrochemical Corrosion Behavior of Electrodeposited Fe-Cr-Ni Coating

XI Yan-jun, LIU Yong-jun, WANG Zhi-xin, LU Jin-bin,

(Material and Chemical Engineering School, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

**[Abstract]** The Fe-Cr-Ni coating was electrodeposited from chloride-sulphate electrolyte. The effect of the content of Cr in electrolyte on the electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Fe-Cr-Ni coating in NaCl solution was investigated. The results show that the corrosion potential of the coating is negative when the content of Cr is 100g/L during immersion test. In addition, the coating shows passivation behavior. When the content of Cr is 100g/L in the electrolyte, the coating shows overpassivation phenomenon, and then the coating exhibits poor corrosion resistance.

**[Key words]** Fe-Cr-Ni; Coating; Corrosion behavior; Electrodeposition

## 0 引言

复合电镀是用电镀方法使得金属和固体颗粒共沉积获得复合材料的工艺过程, 由于复合材料综合了其组成相的优点, 使得它成为表面工程技术最为活跃的领域之一<sup>[1-10]</sup>。在普通碳钢上电沉积不锈钢取代整体不锈钢器件, 可以节约大量价格昂贵的不锈钢材料。人们也对此作了一些研究, 利用 DMF-Glycine 水溶液体系和利用氯化物-硫酸盐混合体系电沉积 Fe-Ni-Cr 合金, 研究了电沉积的工艺条件的镀层的腐蚀性能<sup>[11-14]</sup>。本文将在前人基础上对电镀液配方进行改善, 将 Cr 以微粒形式悬浮于镀液中, 电沉积 Fe-Cr-Ni 复合镀层, 研究镀液中 Cr 粉的含量对电沉积合金的腐蚀行为的影响。

## 1 试验

### 1.1 电镀液组成以及工艺

本研究采用硫酸盐体系来研究 Fe-Cr-Ni 合金电沉积, 其电镀液组成如下: 180g/L  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 300g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,

30g/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 硼酸 40g/L, 添加剂 (糊精) 8g/L, 添加剂 (十二烷基硫酸钠) 0.1g/L, 柠檬酸钠 25g/L, 电流密度  $5\text{A}/\text{dm}^2$ , 温度  $58^\circ\text{C}$ , Cr 粉分别为 50g/L、100g/L、150g/L, pH 值为 3.5, 时间为 30min, 机械搅拌。

电沉积工艺流程: 将 Q235 号钢切割成尺寸为  $15\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$  的试样 → 用电烙铁、焊锡将铜导线牢固地焊在试样上 → 除欲施镀的单面 ( $15\text{mm} \times 10\text{mm}$ ) 裸露外, 其余部分用环氧树脂封住 → 粗、细打磨 → 水洗 → 碱洗 → 水洗 → 酸洗活化 → 水洗 → 将样品 (即工作电极) 和甘汞参比电极、辅助铂黑电极夹好, 固定在电镀槽中, 利用 CS300 型电化学工作站进行电沉积试验。

### 1.2 试验方法

1) 沉积速率测定 采用单面施镀 ( $15\text{mm} \times 10\text{mm}$ ), 沉积时间 1.5h, 对施镀前后的试样称重, 根据增重计算单位面积单位时间内试样的增重, 推算出沉积速率, 单位为  $\text{g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$ 。

2) 电化学腐蚀测试 施镀后的样品电化学性能测试在饱和 NaCl 溶液中进行, 主要利用 CS300 型电化学工作站进行动电位扫描, 极化范围相对开路电位  $\pm 0.2\text{V}$ , 扫描速度  $5\text{mV}/\text{s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积速率

图 1 对应的是镀液中 Cr 粉含量对镀层沉积速率的影响曲线。从图 1 中可知, 镀层金属 Fe-Ni-Cr 合金的沉积速率随着 Cr

[收稿日期] 2008-06-11

[基金项目] 河南省教育厅科技攻关项目 (2007430028)

[作者简介] 席艳君 (1974-), 女, 山西临汾人, 副教授, 博士, 研究方向为电化学。

粉含量的变化先升高,后降低。在 110g/L 附近有一最高点。温度低于 110g/L 时,镀层的沉积速率随着温度的升高而增大;高于 110g/L 后,沉积速率随着温度的升高而降低。

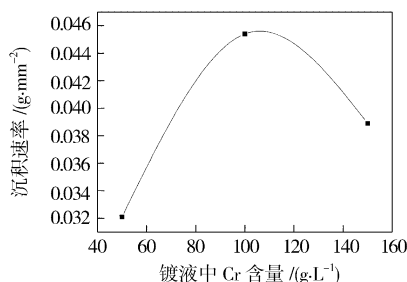


图1 镀液中不同 Cr 粉含量与镀层沉积速率的关系曲线

Figure 1 The effect of the content of Cr in electrolyte on the deposit speed

## 2.2 电化学腐蚀行为研究

图2 是不同 Cr 粉含量获得的镀层在饱和 NaCl 溶液中的自腐蚀电位随时间变化的曲线。在溶液中浸泡初期电位迅速负向偏移,随着浸泡时间的延长,电位逐渐趋于平稳。此时,溶液中 Cr 粉含量为 50g/L、100g/L、150g/L 获得的镀层电位分别稳定在 -0.57V、-0.65 V 和 -0.60 V。

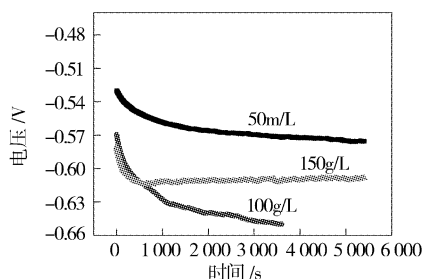


图2 不同 Cr 粉含量获得的镀层在饱和 NaCl 溶液中的自腐蚀电位随时间变化曲线

Figure 2 The curves of the corrosion potential of the coating in NaCl solution during immersion test

图3 是不同 Cr 粉含量获得的镀层在饱和 NaCl 溶液中的动电位扫描曲线。从曲线上能看到:3 种涂层均显示了钝化性能。但在钝态下,三者的电流随着电位的正移仍然有增大的现象。钝化状态下,腐蚀电流随着电位的升高一直在变化,但这种上升变化是一种非常缓慢的过程,钝化膜的溶解和修复处于动态平衡,但相对而言,钝化膜的溶解略占一定优势。Cr 含量为 50g/L、150g/L 时获得的镀层发生明显的钝化现象,二者没有明显的过钝化现象,基本上保持钝态。Cr 含量为 100g/L 时获得的镀层的致钝电流和维钝电流最大,表明钝化后它的阳极溶解程度最大,此镀层在饱和 NaCl 溶液中发生钝化比较困难,并且当阳极电位上升到一定值后,曲线上出现明显的过钝化现象。过钝化现象的产生,是因为钝化膜的破坏,阴极有新的反应产生,从而造成阳极曲线呈现快速的电流增长趋势,使得最终的阳极溶解电流密度快速增长。这表明了此镀层钝化膜的不稳定性。这也正好与浸泡试验中 Cr 含量为 100g/L 时获得的镀层的自腐蚀电位最负相吻合,显示了在 3 个镀层中,此镀层的耐蚀性是最差的。

在含有活性阴离子(氯离子)的腐蚀介质中,钝化膜的成膜-溶解平衡容易受到破坏,表现为溶解占优势。其原因是:氯离子

优先选择性的吸附在钝化膜上,挤掉氧原子,并和钝化膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物,结果使得在钝化状态下,电流仍然随着电位的升高而不断缓慢上升。当电位正移至过钝化电位时,钝化膜溶解,电流密度迅速上升,如 Cr 含量为 100g/L 时获得的镀层极化曲线所示。

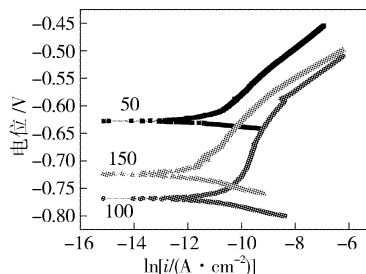


图3 不同 Cr 粉含量获得的镀层在饱和 NaCl 溶液中的动电位扫描曲线

Figure 3 Polarization curves of the coating in NaCl solution

## 3 结 论

利用电化学分析测试系统进行镀层的浸泡试验和动电位扫描,比较镀液中 Cr 含量不同而获得镀层的耐蚀性。结果表明:在饱和 NaCl 溶液中,Cr 粉含量为 100g/L 时获得的镀层自腐蚀电位是最负的。在饱和 NaCl 溶液中,镀层都有钝化性能。钝化电流均随着电位的正移逐渐增大,但是一个非常缓慢的过程,钝化膜仍然发挥作用。但对于溶液中 Cr 粉含量为 100g/L 时获得的镀层出现明显的过钝化,因此,在饱和 NaCl 溶液中,Cr 粉含量为 100g/L 时所获得的镀层的耐蚀性能较差。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 杨防祖,黄炳强,黄令. 盐酸介质中镍基合金镀层的电化学腐蚀行为[J]. 电镀与精饰,2005,27(4):1-4
- [2] Yang Fangzu, Guo Yifei. Electrodeposition, structure and corrosion resistance of nano crystalline Ni-W alloy [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2004, 22(3):228-231
- [3] 柳襄怀. 我国材料表面处理新技术的发展及前景[J]. 材料导报, 2000, 14(1):12-15
- [4] 徐滨士,张平,刘世参. 21 世纪表面工程的发展趋势[J]. 中国表面工程,2001, 14(1):2-7
- [5] Huang C H. A study on the effects of diammonium citrate on electroformed nickel-tungsten alloy [J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 84(4):3-7
- [6] Duan You, Fu Weichang, Peng Qingjing. Electroplating Zn-Al alloy technology [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci., 2002, 17(3): 54-55
- [7] Duan Yougou, Fu Weichang, Peng Qingjin. Mechanism of nickel-aluminum alloy electroplating [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2003, 18(1):20-21
- [8] Fei Jingyin, Liang Guozheng, Xie wenli, et al. The structure and protective properties of zinc and nickel alternate electrodeposit [J]. Transactions of Metals and Heat Treatment Proceedings, 2004, 25(5): 1 142-1 145

(下转第 57 页)

的黑色斑点为复合电铸层中的纳米  $ZrO_2$  颗粒。其试验条件为: 阴极平均电流密度  $1.5A/dm^2$ , 脉冲宽度  $500\mu s$ , 脉冲间隔  $1000\mu s$ , 镀液温度  $35^\circ C$ ,  $pH = 4 \pm 0.1$ , 搅拌速度  $300r/min$ , 镀液中纳米  $ZrO_2$  悬浮量分别为  $1, 6, 12g/L$  连续变化, 并且在不同纳

米颗粒悬浮量的镀液中沉积时间均为  $2h$ , 共沉积  $6h$ 。由图 3 可见, 复合电铸层中纳米  $ZrO_2$  复合量呈现出明显的连续递增分布。

图 4a、图 4b、图 4c 分别为 A、B、C 各测试区域的能谱分析图。经测定, 在复合电铸层中的 A、B、C 处, 纳米  $ZrO_2$  颗粒的复合量分别为  $0.243\%$ 、 $4.23\%$  和  $7.78\%$ 。通过以上分析不难看出, 复合电沉积工艺作为一种简便有效的工艺手段, 对于制备组织成分呈梯度分布的 FGM 是切实可行的。

### 3 结 论

影响脉冲电沉积过程中的主要工艺参数是脉间、脉宽和阴极电流密度。采用脉冲复合电铸工艺可以制备含有纳米  $ZrO_2$  颗粒的梯度功能材料, 其中脉冲参数中占空比对复合电铸层微观形貌的影响最为明显, 而镀液中纳米颗粒的悬浮量对复合电铸层中纳米颗粒的复合量有着较为明显的影响。通过控制电沉积时间和连续改变镀液中纳米  $ZrO_2$  颗粒悬浮量可以制备出由纳米颗粒复合量变化而导致组织成分呈梯度变化的 FGM。

#### [参 考 文 献]

- [1] Zhao Q, Liu Y, Hu Muller-Steinhagen. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 279-284
- [2] Peng Qunjia, Sowjun Matsumura, Ma Jusheng. Study on fabrication of  $ZrO_2/Ni$  functional gradient material by composite Electrodeposition [J]. Journal of Tsinghua University, 1998, 38(12): 61-64
- [3] Sun Kyu Kim, Hong Jae Yoo. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109: 564-569
- [4] 徐智谋, 郑家荣, 刘宏芳, 等. 化学镀制备功能梯度材料的实验研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 66-70
- [5] 朱荻, 张文峰, 雷卫宁. 基于电沉积技术的纳米晶材料晶粒细化工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(5): 765-769
- [6] 朱瑞安, 郭振常. 脉冲电镀[M]. 北京: 电子工业出版社, 1996. 60-62, 96-98

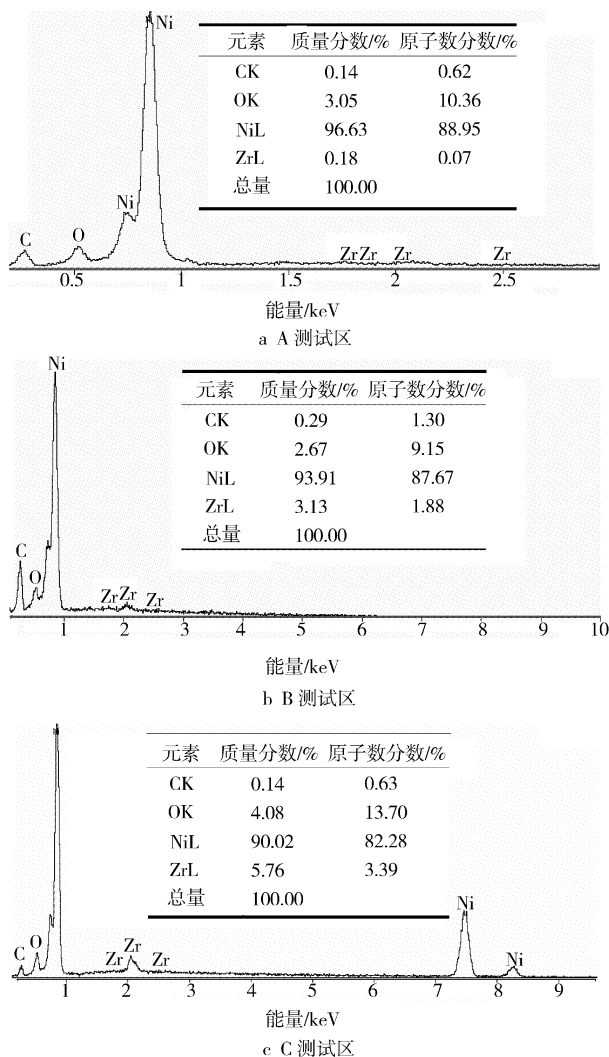


图 4 各测试区域的能谱分析图  
Figure 4 EDS and component of test region

(上接第 14 页)

- [9] 肖鑫, 黄先威, 易翔, 等. 光亮硫酸盐电镀 Zn-Fe 合金工艺研究[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 41-43
- [10] 章江洪, 张英杰, 范云鹰, 等. 稀土铈对锌-铁合金镀层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 28-30
- [11] 郭鹤桐. 复合电镀不锈钢镀层研究[J]. 电镀与精饰, 1991, 13(1): 3-6

(上接第 20 页)

- [3] 宇波, 汤智慧, 张晓云, 等. 航空高强度低氢脆电镀锌-镍合金工艺研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 130-134
- [4] 费世东, 张小华, 许岩, 等. 碱性体系电镀锌镍合金工艺中配位剂对镀层的影响[J]. 材料保护, 2005, 38(4): 48-50
- [5] 欧雪梅, 易春龙, 孙寅, 等. 电沉积工艺对锌镍合金镀层镍含量的

- [12] 冯绍彬, 冯丽婷, 商士波. 电镀不锈钢工艺及镀液稳定性研究[J]. 材料保护, 2004, 37(1): 46-48
- [13] 马正青, 黎文献, 谭敦强, 等. Fe-Ni-Cr 合金镀层耐蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(10): 417-423
- [14] 冯绍彬, 董会超, 夏同驰. Fe-Ni-Cr 不锈钢镀层的电镀工艺研究[J]. 郑州轻工业学报(自然科学版), 2002, 17(2): 1-4
- 影响[J]. 表面技术, 2001, 30(4): 6-8
- [6] Li G Y, Lian J S, Niu L Y, et al. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 191(1): 59-67
- [7] 李光玉, 牛丽媛, 江中浩, 等. 电流密度对纳米锌镍合金镀层显微组织的影响[J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(6): 835-840