

综述·专论

三价铬电沉积铬基二元合金工艺的研究进展

屠振密¹, 胡会利¹, 侯峰岩²

(1. 哈尔滨工业大学(威海) 应用化学系, 威海 264209;

2. 上海宝钢设备检修有限公司 表面技术研究所, 上海 201900)

[摘要] 近年来, 由于六价铬的毒性及其对环境的严重危害, 加快了三价铬电沉积的研究。但三价铬电沉积难以获得厚铬镀层, 而铬基二元合金在镀厚性方面具有明显的优势。详细总结了三价铬体系电沉积铬镍、铬铁、铬钴、铬磷、铬碳和锌铬等二元合金的工艺, 并简述了镀层的特性及应用。三价铬合金电镀将会在生产中有着广阔的应用前景。

[关键词] 三价铬; 电沉积; 铬基二元合金; 工艺; 镀层特性

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0091-04

Review of Chromium Binary Alloy Electrodeposition Technologies from Trivalent Chromium Baths

TU Zhen-mi¹, HU Hui-li¹, HOU Feng-yan²

(1. Applied Chemistry Department of Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China;

2. Surface Technology Research Institute of Shanghai Baosteel Equipment Maintenance Co., Ltd.,
Shanghai 201900, China)

[Abstract] Since hexavalent chromium has bad effects on environment, research on the trivalent chromium electrodeposition has been accelerated. Thick chromium coatings are difficultly deposited from trivalent chromium bath, and chromium binary alloy coatings have distinct advantages at deposit thickness. Electrodeposition technologies of Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co, Cr-P, Cr-C and Zn-Cr from trivalent chromium bath were summerized. The binary alloy coatings characteristics and application were briefly introduced also. Chromium binary alloy electrodeposited from trivalent bath promisingly will have a wide application prospect in industry.

[Key words] trivalent chromium; electrodeposition; chromium binary alloy; technology; coating characteristics

铬基合金是重要的功能性材料, 受到了人们的极大关注, 是当代材料科学研究的新领域。长期以来, 电沉积铬合金多使用六价铬, 其毒性大, 是强致癌物, 已引起国内外的广泛关注, 各国政府也加强了立法管理^[1-2]。随着环保力度的加强, 三价铬电沉积及其合金的研究和应用, 越来越受到人们的青睐。

1 三价铬电沉积二元合金工艺

三价铬体系沉积得到的二元合金与三价铬镀层相

比, 具有许多优异性能, 如镀厚性、高硬度、高耐磨性、高耐蚀性以及磁性能和光学特性等, 多作为功能性镀层和防护装饰性镀层使用。

自 20 世纪 70 年代以来, 随着三价铬电沉积的发展和应, 以三价铬为基的二元合金, 如 Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co, Cr-W, Cr-P, Cr-C 和 Cr-Zn 等, 发展非常迅速, 已相继发表的相关文章及专利有百篇之多。

三价铬电沉积铬基合金镀层的外观形貌多为密集的球形结节小瘤, 如 Cr-Ni 及 Cr-P 合金, 很少有裂纹, 耐蚀性好。此外, 铬基二元合金镀层多为非晶体结构,

[收稿日期] 2012-06-25; **[修回日期]** 2012-08-11

[基金项目] 中央高校基本科研业务费专项资金(HIT. NSRIF. 2009154)

[作者简介] 屠振密(1982—), 男, 教授, 主要研究方向为表面技术与电化学。

由于其结构的特殊性,该类合金,如 Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co, Cr-C 和 Cr-P 等,都具有优异的物理、化学性能,如高强度、高韧性、高耐磨、高光学特性、高透磁率、高耐蚀性。

在三价铬镀液中加入某种金属的盐,然后在适宜的条件下进行电沉积,即可能得到铬和某种金属的二元合金。

1.1 铬镍合金

电沉积 Cr-Ni 合金的工艺见表 1^[3-11]。在 Cr-Ni 合金镀液中, Cr³⁺ 应保持较高浓度, Ni²⁺ 浓度对镀层中 Ni 含量影响较大。配位剂和 Cr³⁺ 有配位作用和稳定作用,有利于镀层中的 Cr 含量维持在较高水平。pH 值也对镀层中的 Cr 含量影响较大, pH 值较低时,有利于

铬析出和合金镀层增厚。电流密度对镀层成分的影响不大,但对耐蚀性的影响明显。

1.2 铬铁合金

Cr-Fe 合金具有很多优异特性,如耐蚀性、高强度、高硬度以及高温下的抗氧化性等。在三价铬镀液中加入适量的 Fe²⁺ 盐,如硫酸亚铁或氯化亚铁等,便可得到 Fe-Cr 合金镀液,在其中进行电沉积就可得到 Fe-Cr 或 Cr-Fe 合金^[12-19]。Cr³⁺ 沉积电势比 Fe²⁺ 要负很多,故 Fe 总是优先沉积。三价铬电沉积 Cr-Fe 合金工艺见表 2^[12-18]。

表 1 三价铬电沉积 Cr-Ni 或 Ni-Cr 合金工艺
Tab.1 Processes of Cr-Ni or Ni-Cr electroplating from trivalent chromium baths

镀液组成 /(g·L ⁻¹)	工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7
CrCl ₃ ·6H ₂ O	106	111	100	80	111	190	50
NiCl ₂ ·6H ₂ O	5~10		30~40			55	
NiSO ₄ ·6H ₂ O		1.0		35	1.5		20
HCOOH			37~49			60	37
HCOONH ₄	32						
HCOONa				40			
CH ₃ COONa	16.5						5~10
HOCH ₂ COOH			50				
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇			80	80		80	
KCl		75		16			
NH ₄ Cl	135	130		40		70	50
NH ₄ Br	10					17.5	
NaBr			15				10
KBr				12			
H ₃ BO ₃	40	50	30~40	30	40	35	35
添加剂	0.1~0.2	65	1滴	12			70
(NH ₄) ₂ SO ₄					120		
K ₂ SO ₄					87		
NC ₂ H ₃ O ₂						65	
工艺条件	工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4	工艺 5	工艺 6	工艺 7
pH 值	3.0	2.5~3.0	3.5	3.5	2~3	1.5~1.8	2.5~3.0
θ/℃	10~20	25~50	35	50	室温	30	室温
J _k /(A·dm ⁻²)	5~10	20~25		5	20~30	20	15~20
阳极	石墨	石墨	石墨	石墨	双槽	石墨	石墨

表 2 三价铬电沉积 Cr-Fe 合金工艺
Tab.2 Processes of Cr-Fe electroplating from trivalent chromium baths

镀液组成 /(g·L ⁻¹)	工艺 8	工艺 9	工艺 10	工艺 11	工艺 12
CrCl ₃ ·6H ₂ O	150		160	160	266
FeCl ₂ ·4H ₂ O	25		50	16	
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O		133			
FeSO ₄ ·7H ₂ O		20.8			8
HCOONH ₄					23.4
NH ₂ CH ₃ COOH	150	15	150	45	
(NH ₂) ₂ CO		75			
NH ₄ Cl	100		96.28	21.4	
NH ₄ Br				20	
H ₃ BO ₃	20	18.5	31	12.4	40
(NH ₄) ₂ SO ₄		105.7			
K ₂ SO ₄					37
工艺条件	工艺 8	工艺 9	工艺 10	工艺 11	工艺 12
pH 值	2.0	1.0	2~4		1~1.5
J _k /(A·dm ⁻²)	20~25	20~40	5~25		脉冲电流
θ/℃	30	20~30	30		
阳极			Pt	Pt	

1.3 铬钴合金

Cr-Co 合金镀层具有良好的耐蚀性、耐磨性和磁性能,已在工业上得到大量应用。在三价铬镀液体系中加入适量的二价钴离子,即得到 Co-Cr 合金镀液。三价铬电沉积 Cr-Co 合金工艺见表 3^[20-24]。

以工艺 14 得到的 Cr-Co 合金镀层,具有很好的磁性,可用于录音机和录像机的磁头;以工艺 16 得到的 Cr-Co 合金镀层具有良好的黑度及吸光度,可用于光学仪器。

表 3 三价铬电沉积 Co-Cr 或 Cr-Co 合金工艺
Tab.3 Processes of Cr-Co or Co-Cr electroplating
from trivalent chromium baths

镀液组成 /(g·L ⁻¹)	工艺 13	工艺 14	工艺 15	工艺 16	工艺 17
CrCl ₃ ·6H ₂ O	100	213		266	125
CoCl ₂ ·6H ₂ O	30	12	0.5~10	15	1.4
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O			150		
HCOOH	49		18.4		73
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	80				
EDTA-2Na					4.2
NaH ₂ PO ₄				4	
(CH) ₂ COONH ₂		10			
(NH ₂) ₂ CO			45		
H ₂ SiF ₆				8~12	
NH ₄ Cl	50	27			80
NaCl		29.2			
NaBr	15				
KBr					15
NaF			21	21	
H ₃ BO ₃	30	9.3	31		30
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O			133.3		
Na ₂ SO ₄			85.2		
NHSO ₃ NH ₄					210
工艺条件	工艺 13	工艺 14	工艺 15	工艺 16	工艺 17
pH 值	3.8		2.0	1.5~3.0	
J _k /(A·dm ⁻²)	2.5		30	20~50	3
θ/℃	室温	室温	30~50	25	室温
搅拌	需要		需要		
镀层中 Cr 的 质量分数/%			1.9~60		33

1.4 铬磷合金

在适宜的三价铬镀液中加入适量的次磷酸盐,就可以得到 Cr-P 合金镀层,它具有良好的光泽,耐蚀性优于三价铬和六价铬镀层,可作为优良的防护装饰性镀层。电沉积 Cr-P 合金工艺见表 4^[25-29]。

1.5 铬碳合金

在三价铬镀液中加入适宜的含碳有机物进行电沉积,可得到 Cr-C 合金。该合金具有很高的硬度、耐磨性以及优良的耐高温性能,其镀厚性也很好,厚度可超过 60 μm,镀态硬度为 600HV,经热处理后硬度可达 1400HV,很有希望替代硬铬。三价铬电沉积 Cr-C 合金工艺见表 5^[28,30-31]。

表 4 三价铬电沉积 Cr-P 合金工艺
Tab.4 Processes of Cr-P electroplating
from trivalent chromium baths

镀液组成	工艺 18	工艺 19	工艺 20	工艺 21
CrCl ₃ ·6H ₂ O			170	
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	70	75		90
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	32	0.4	20	10~30
C ₄ H ₄ O ₆	4			
HCOOH				20
HCOONH ₄	4			
NH ₂ CH ₃ COOH				
CH ₂ (COOH) ₂		47		
K ₂ SO ₄	50			100
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O		60		
Na ₂ SO ₄		85		
KCl			60	
NH ₄ Br	60		30	10
H ₃ BO ₃	3.2	56	16	50
添加剂		0.2		0.1
工艺条件	工艺 18	工艺 19	工艺 20	工艺 21
pH 值	2.8~3.2	2~3	1.5	1.25
J _k /(A·dm ⁻²)	8	3~12	10	20
θ/℃	40	35	25	30
镀层中 Cr 的质量分数/%	11			

表 5 三价铬电沉积 Cr-C 合金工艺
Tab.5 Processes of Cr-C electroplating
from trivalent chromium baths

镀液组成/(g·L ⁻¹)	工艺 22	工艺 23	工艺 24
CrCl ₃ ·6H ₂ O	170	133	210
HCOOH	10	37	10
KCl	60	58.5	
NH ₄ Cl		53	
NaCl			30
NaBr	30	10	20
H ₃ BO ₃	15	40	12
添加剂		少量	
工艺条件	工艺 22	工艺 23	工艺 24
pH 值	1.5	2.0	0.5
J _k /(A·dm ⁻²)	15		60
θ/℃	25	30	20

1.6 锌铬合金

Zn-Cr 合金镀层具有良好的耐蚀性和较好的可塑性,硬度较高,与基体结合力好。Zn-Cr 合金镀层还能进行钝化处理,钝化后,镀层耐蚀性可获得很大提高^[32-33]。电沉积 Zn-Cr 合金工艺见表 6^[32-34]。

表6 三价铬电沉积 Zn-Cr 合金工艺
Tab.6 Processes of Zn-Cr electroplating
from trivalent chromium baths

镀液组成 $/(g \cdot L^{-1})$	工艺 25	工艺 26	工艺 27	工艺 28	工艺 29
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	215	20 ~ 30			
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	57	300	158	57.5	196
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$			235	25	78
KCl					
NaCl	29	20			
NH_4Cl	27				
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$					
Na_2SO_4			60	28	
H_3BO_3	9				
$Na_3H_5C_6O_7$			20 ~ 30		
HCOONa			40 ~ 60		
NH_2CONH_2	240	30			
PEG				1	0.1 ~ 5.0
配位剂	38				
光亮剂/ $(mL \cdot L^{-1})$		5 ~ 10	少量		
工艺条件	工艺 25	工艺 26	工艺 27	工艺 28	工艺 29
pH 值	2.5 ~ 3	3.4 ~ 3.7	0.5 ~ 2	2.0	2.0
$\theta / ^\circ C$	20 ~ 25	20 ~ 25	30	40	35
$J_k / (A \cdot dm^{-2})$	1 ~ 4	4 ~ 7	10 ~ 40	80 ~ 120	100
阳极	高密 石墨	Zn 与不 溶性阳极	Pb 板	Pt	Ti/IrO
镀层中铬的 质量分数/%	5 ~ 8	5 ~ 9.5	1 ~ 4		5 ~ 15

注:工艺 29 是在高速流动的液体中进行的,液体流动速度 4 m/s。

2 三价铬电沉积合金的展望

由于三价铬电沉积的铬基二元合金具有许多优异的性能,如镀层增厚性、非晶态特性、多功能特性以及对环境友好等,因此其应用领域非常广泛,已经引起国内外电镀工作者的重视和极大兴趣。目前非晶态合金的研究和应用主要着重于镀层的功能特性,如高硬、耐磨、耐蚀和具有催化及光学特性等,而且人们也正在不断开拓其新用途。预计三价铬电沉积合金将会得到迅速发展,在生产中有广阔的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] 冯绍彬. 电镀清洁生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 屠振密, 李宁, 于元春. 电镀清洁生产的途径[J]. 电镀与精饰, 2005, 27(5): 30—34.
- [3] 屠振密, 杨哲龙, 阎康平. 电镀铬-镍合金的研究[J]. 材料保护, 1983, 16(5): 18—20.
- [4] 冯绍彬, 冯丽婷, 商士波. 三价铬体系电镀铬-镍合金工艺[J]. 材料保护, 2004, 37(5): 24—25.
- [5] LASHMORE, DAVID S. Process and Bath for Electroplating Nickel-chromium Alloys: US, 4461680[P]. 1984-07-24.
- [6] 杨余芳, 龚竹青, 邓丽元. 在三价铬溶液中电沉积 Ni-Cr 合金[J]. 材料保护, 2006, 39(6): 21—25.
- [7] 张胜利, 朱玉法, 冯绍彬. 三价铬体系铬-镍合金电镀工艺及镀层性能的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(5): 35—37.
- [8] 刘伯生, 曹径晴. 陈化对 Ni-Cr 合金电沉积的影响[J]. 表面技术, 1989, 18(5): 23—26.
- [9] 陈磊, 龚竹青, 黄志杰, 等. 电沉积 Ni-Cr 合金工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 1998, 17(4): 4—6.
- [10] ROUSSEAU A, BENABEN P. Single-bath Electrodeposition of Chromium-nickel Compositionally Modulated Multilayers (CMM) from a Trivalent Chromium Bath [J]. Plating and Surface Finishing, 1999, 9: 106—110.
- [11] HUANG C A, CHEN C Y, HSU C C. Characterization of Cr-Ni Multilayers Electroplated from a Chromium (III)-nickel (II) Bath Using Pulse Current[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(1): 61—64.
- [12] 李松林, 李益民, 姚素薇, 等. 非晶态 Fe-Cr 合金镀层制备[J]. 表面技术, 1999, 28(2): 9—10, 15.
- [13] 李松林, 周海晖, 姚素薇, 等. Fe-Cr 合金镀层结构及非晶化机理探讨[J]. 材料保护, 1999, 32(5): 4—5.
- [14] 李惠东, 李敏, 李惠琪. 电沉积非晶态 Cr-Fe 合金镀层研究[J]. 材料保护, 1997, 30(7): 7—9.
- [15] 李惠东, 李敏. 电沉积 Cr-Fe-C 合金镀层结构与性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(4): 213—216.
- [16] WANG Feng, TOHRU Watannabe. Preparation and Characterization of the Electrodeposited Fe-Cr Alloy Film [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 349: 183—190.
- [17] 吕玮, 张永祥, 林爱琴. 非晶态 Fe-Cr 合金镀层的电沉积机理探讨[J]. 福建师大福清分校学报, 2008(2): 15—17.
- [18] DASH John, ARASH S Kasaaian. Chromium-iron Alloy Plating from a Solution Containing Bath Hexavalent and Trivalent Chromium: US, 4615773[P]. 1986-07-10.
- [19] 成旦红, 徐伟一, 秦益琴, 等. 电沉积非晶态铁-铬合金镀层的研究[J]. 电化学, 1997, 3(2): 202—205.
- [20] HARINI Dasarathy, CLYDE Riley, DWAIN Coble. Electrodeposition of Cobalt-chromium Alloy from Trivalent Chromium Solutions[J]. J Electrochem Soc, 1994, 141(7): 1773—1778.
- [21] LIN Jing-chie, HER Jiang, JIANG Shyh-biau, et al. Electrodeposition of Cobalt-chromium Film on Aluminum Alloys for Magnetic Recording: US, 6187461[P]. 1998-05-14.

- Test of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ferroelectric Thin Films[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 3985—3997.
- [27] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Super Tough Wear Resistant Coatings with Chameleon Surface Adaptation[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 370: 223—231.
- [28] HOLLECK H, SCHULZ H. Preparation and Behavior of Wear-resistant TiC/TiB_2 , TiN/TiB_2 and TiC/TiN Coatings with High Amounts of Phase Boundaries[J]. *Surf Coat Technol*, 1988, 36: 707—714.
- [29] TSUI T Y, VLASSAK J, NIX M D. Fracture of Organosilicate Glass Thin Films: Environmental Effects[J]. *J Mater Res*, 1999, 14: 2204—2209.
- [30] HARDING D S, OLIVER W C, PHARR G M. Improvement of Mechanical Properties of Amorphous Carbon Films Deposited on Polycarbonate Plastics[J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1995, 356: 663—668.
- [31] SCHARF T W, DENG H, BARNARD J A. Mechanical and Fracture Toughness Studies of Amorphous SiC-N Hard Coatings Using Nanoindentation[J]. *J Vac Sci Technol*, 1997, A15(3): 963—967.
- [32] XIA Z, CURTIN W A, SHELDON B W. A New Method to Evaluate the Fracture Toughness of Thin Films[J]. *Acta Mater*, 2004, 52: 3507—3517.
- [33] PANJAN P, CEKADA M, NAVINSEK B. A New Experimental Method for Studying the Cracking Behaviour of PVD Multilayer Coatings[J]. *Surf Coat Technol*, 2003, 55: 174—175.
- [34] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Supertough Wear-resistant Coatings with 'Chameleon' Surface Adaptation[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 370: 223—231.
- [35] ZHANG S, SUN D, FU Y Q, et al. Effect of Sputtering Target Power on Microstructure and Mechanical Properties of Nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x Thin Films[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 462: 447—448.
- [36] COTTERELL B, CHEN Z. Buckling and Cracking of Thin Films on Compliant Substrates under Compression[J]. *Int J Fract*, 2000, 104: 169—179.
- [37] HUTCHINSON J W. Mechanics of Thin Films and Multilayers[M]. [s. l.]: Technical University of Denmark, 1996.
- [38] BEUTH J L. Cracking of Thin Bonded Films in Residual Tension[J]. *Int J Solids Struct*, 1992, 29: 1657—1675.
- [39] HARRY E, ROUZAUD A, IGNAT M, et al. Mechanical Properties of W and W(C) Thin Films: Young's Modulus, Fracture Toughness and Adhesion[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 332: 195—201.
- [40] HARRY E, IGNAT M, PAULEAU Y, et al. Cracking Investigation of W and W(C) Films Deposited by Physical Vapor Deposition on Steel Substrates[J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 111(2/3): 177—183.
-
- (上接第 94 页)
- [22] SURVILIENĖ S, JASULAITIENĖ V, ČEŠŪNIENĖ A. The Use of XPS for Study of the Surface Layers of Cr-Co Alloy Electrodeposited from Cr(III) Formate-urea Baths [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 222—227.
- [23] ABDEL Hamid Z. Electrodeposition of Black Chromium from Environmentally Electrolyte Based on Trivalent Chromium Salt[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(22): 1442—1449.
- [24] SURVILIENĖ S, CESUNIENE A, SELSKIS A, et al. Electrodeposition of Cr-Co Alloy from Cr^{3+} Formate-urea Electrolyte [J]. *Trans IMF*, 2010, 88(2): 100—106.
- [25] 郝照辉, 屠振密, 毕四富, 等. 三价铬电沉积装饰铬-磷合金工艺研究[J]. *电镀与环保*, 2010, 30(6): 9—11.
- [26] 于元春, 屠振密, 郝照辉, 等. 三价铬镀液电沉积装饰性铬-磷合金特性研究[J]. *材料保护*, 2011, 44(1): 46—47.
- [27] LI Bao-song, LIN An, GAN Fu-xing. Preparation and Characterization of Cr-P Coatings by Electrodeposition from Trivalent Chromium Electrolytes Using Malonic Acid as Complex [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 2578—2586.
- [28] ZENG Z X, LIANG A M, ZHANG J Y. Electrochemical Corrosion Behavior of Chromium-phosphorus Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Baths [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 7344—7349.
- [29] DENEVE B A, LALVANI S B. Electrodeposition and Characterization of Amorphous Cr-P Alloys[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1992, 22: 341—346.
- [30] KWON S C, KIM M, PARK S U, et al. Characterization of Intermediate Cr-C Layer Fabricated by Electrodeposition in Hexavalent and Trivalent Chromium Baths [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 183(2/3): 151—156.
- [31] ZENG Zhi-xiang, WANG Li-ping, LIANG Ai-min. Tribological and Electrochemical Behavior of Thick Cr-C Alloy Coatings Electrodeposited in Trivalent Chromium Bath as an Alternative to Conventional Cr Coatings [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(3): 1366—1373.
- [32] 屠振密, 李宁, 安茂忠, 等. 电镀合金实用技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [33] AKIYAMA T, KOBAYASHI S, KI J, et al. Role of Polyethylene Glycol in Electrodeposition of Zinc-chromium Alloys [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30: 817—822.
- [34] BOIADJIEVA T Z, PETROV K, KRONBERGER H, et al. Composition of Electrodeposited Zn-Cr Alloy Coatings and Phase Transformations Induced by Thermal Treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480: 259—264.