

硫脲对304不锈钢镀镍层抗腐蚀性能的影响

李庆余^{1,2}, 范海林², 陈家荣², 陈肇开², 王红强^{2,3}, 黄有国²

(1. 百色学院 化学与生命科学系, 广西 百色 533000; 2. 广西师范大学 化学与药学院, 广西 桂林 541004; 3. 黄冈师范学院 化工学院, 湖北 黄冈 438000)

摘要: 目的 研究硫脲对电镀镍层形貌、晶型、晶粒尺寸以及抗腐蚀性能的影响。方法 在添加和不添加硫脲两种条件下,对304不锈钢进行电镀镍。通过XRD和SEM对比镀层的晶相结构、晶粒尺寸和微观形貌,通过Tafel曲线和EIS电化学阻抗谱对比分析样品的抗腐蚀性能。结果 添加硫脲前后,镍镀层的择优生长方向从<200>晶面转变为<111>晶面,晶粒平均尺寸从60.2 nm减小为20.7 nm。由于硫脲吸附在金属表面,阻滞了溶液中金属离子放电,从而提高了阴极极化作用;同时,硫脲分子吸附在晶体生长的活性点上,有效抑制了晶体生长;因此,镍晶粒得到细化。关于腐蚀性能,镀镍304不锈钢的耐腐蚀性能最好,其次是304不锈钢基体,最差的是含硫镀镍304不锈钢。结论 硫脲能够改变镍镀层晶体的择优取向,并且细化晶粒。硫脲影响电镀镍层抗腐蚀性能的机理是:阴极吸附的硫脲通过电化学还原产生 H_2S ,进一步与 Ni^{2+} 反应生成NiS,NiS再与富集的Ni反应生成 Ni_3S_2 。随着电镀的进行, Ni_3S_2 被更多地沉积在镍镀层的表面,降低了镍层表面钝化膜的致密性;而且, Ni_3S_2 与镍层存在电势差,故易发生原电池腐蚀。此外,晶粒细化导致晶界和晶面的缺陷增加,也使得腐蚀加速。故镀液中加入硫脲,镀层的耐腐蚀性能大大降低。

关键词: 304 不锈钢; 电镀镍; 硫脲; 晶粒尺寸; 耐腐蚀性能; 腐蚀机理

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)07-0016-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.004

Effect of Thiourea on Corrosion Resistance of Ni Coatings on the Surface of 304 Stainless Steel

LI Qing-yu^{1,2}, FAN Hai-lin², CHEN Jia-rong²,
CHEN Zhao-kai², WANG Hong-qiang^{2,3}, HUANG You-guo²

(1. Department of Chemistry and Life Science, Baise University, Baise 533000, China;

2. School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China;

3. College of Chemical Engineering, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China)

收稿日期: 2015-02-06; 修订日期: 2015-05-07

Received: 2015-02-06; Revised: 2015-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(21473042,51474077,51474100,51364004); 广西自然科学基金重点项目(2013GXNSFDA019027); 广西自然科学基金(2012GXNSFAA053214,2013GXNSFAA019032)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(21473042,51474077,51474100,51364004), the Science Key Project of Guangxi(2013GXNSFDA019027), and the Science Foundation of Guangxi(2012GXNSFAA053214, 2013GXNSFAA019032)

通讯作者: 黄有国(1972—),男,广西人,博士,副教授,主要研究方向为应用电化学。

Corresponding author: HUANG You-guo(1972—), Male, from Guangxi, Doctor, Associate professor, Research focus: applied electrochemistry.

ABSTRACT: Objective To investigate the effect of thiourea on crystalline structure, grain sizes, morphology and corrosion resistance of Ni coatings. **Methods** Ni coatings were prepared on the surface of 304 stainless steel with or without thiourea. The crystalline structure, grain sizes and microscopic morphology of the coatings were characterized by XRD and SEM. The corrosion resistance of the samples was analyzed by Tafel and EIS. **Results** After adding thiourea, the preferred orientation of Ni coatings was changed from the $\langle 200 \rangle$ crystal plane to the $\langle 111 \rangle$ crystal planes and the average grain size of Ni coatings was reduced from 60.2 nm to 20.7 nm. Due to the adsorption of thiourea on the metal surface, the discharge of metal ions was blocked and the cathodic polarization was enhanced. Meanwhile, thiourea molecules were adsorbed on the active sites of the crystal growth, which effectively inhibited the crystal growth. Thus, the grain size of Ni coatings was refined. For corrosion resistance, 304 stainless steel with Ni coatings was the best, followed by 304 stainless steel substrate; 304 stainless steel with nickel coatings containing Ni_3S_2 was the worst. **Conclusion** The preferred orientation of Ni coatings was changed and the average grain size of Ni coatings was reduced by thiourea. The mechanism of thiourea influencing anti-corrosion resistance of Ni coatings was proposed. Thiourea which was adsorbed on the cathode was restored to H_2S by electrochemical reduction, then NiS was generated by the reaction of H_2S and Ni^{2+} . Ni_3S_2 was further generated by the reaction of the enrichment of Ni and NiS . With the deposition of Ni, Ni_3S_2 was deposited on the surface of Ni coatings and reduced compactness of Ni passivation film. Meanwhile, due to the potential difference between Ni and Ni_3S_2 , corrosion of the original cells may occur. In addition, grain refinement led to increased defects of grain boundaries and crystal plane, which would accelerate corrosion. Therefore, the corrosion resistance of the coatings with adding thiourea was greatly reduced.

KEY WORDS: 304 stainless steel; Ni plating; thiourea; grain size; corrosion resistance; corrosion mechanism

304 不锈钢的镍铬含量较高^[1],因而表面有一层稳定的致密钝化膜,这使得其在许多领域有着广泛的用途^[2-4]。但是,304 不锈钢在氯离子环境中的耐腐蚀性能大大降低^[5-7]。基于这一缺点,国内外科研人员对 304 不锈钢进行表面修饰^[8-12],如镀镍、铜、铬及其合金等。相比于镀铜和镀铬,镀镍具有一系列优点,如高硬度、无污染、安全等。

随着镀镍工艺的发展,镀镍添加剂(光亮剂、络合剂、晶粒细化剂、表面活性剂等)也得到了长足的发展。硫脲因其低廉的价格及独特的分子结构,被作为络合剂、光亮剂、化学稳定剂^[13-16]广泛应用于工业中。基于硫脲的广泛应用,国内外学者研究了硫脲及其衍生物对镀层的作用机理。Guo 和 Wu 等人指出^[17-18],硫脲在电镀溶液中,一部分能够发生水解而形成金属硫化物。Osaka 等人指出^[19],在钴镍铁镀液中添加硫脲,CoNiFe 镀层中含有硫元素;此外,他们还从分子结构分析了硫脲的吸附作用。Huang 等人指出^[14],在硫酸铜镀液中添加硫脲可使铜镀层中含有硫元素,并且富硫粒子在 40% (体积分数)磷酸溶液中优先溶解。以上研究仅仅指出了硫脲可能发生还原,却没有进一步研究硫元素形态以及对镀层腐蚀性能的影响。Yang 等人^[20]研究了硫脲对镍磷镀层腐蚀行为的影响,发现硫脲使镀层孔隙率增大,从而使镀层耐蚀性减弱。然而,Yu 等人^[21]研究苯基硫脲对镀镍层的影响发现,加入适当苯基硫脲后,镀镍层比基体铝合金具有更正的腐蚀电位、更低的腐蚀电流、较高的表面电阻和电荷转移电阻、较低的表面电容和双电

层电容。Yang 和 Yu 的观点有所不同,并且他们的研究都未指出硫脲的还原作用。因此,研究硫脲还原机理以及硫脲对镍镀层抗腐蚀性能的影响很有必要。基于此,文中研究了硫脲对电镀镍层形貌、晶型、晶粒尺寸以及腐蚀性能的影响,并提出硫脲的作用机理。

1 实验

1.1 电镀镍

电镀镍工艺流程如下:丙酮超声波清洗→水洗→化学除油→热水清洗(90℃)→水洗→酸洗→水洗→活化与预镀→水洗→电镀镍→水洗→干燥。

化学除油液配方为:十二水合磷酸钠 35 g/L,氢氧化钠 25 g/L,碳酸钠 35 g/L,OP 乳化剂 4 g/L。工艺条件为:温度 90℃,除油时间 10 min。

酸洗液配方为:98% 硫酸 50 mL/L,68% 硝酸 50 mL/L,40% 氢氟酸 50 mL/L(百分数均为质量分数)。工艺条件为:室温(25℃)下浸泡 10 min。

活化/预镀液配方为: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240 g/L,37% (质量分数)盐酸 80 mL/L。工艺条件为:室温(25℃),电流密度 5 A/dm²,电镀时间 5 min,纯镍板(纯度 99.99%)作为阳极,10 mm×20 mm 的 304 不锈钢薄片作为阴极。改进的瓦特液配方为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 330 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g/L,硫脲 0.02 g/L, H_3BO_3 40 g/L,十二烷基硫酸钠 0.4 g/L。施镀工艺条件为:采用磁力搅拌方式,温度 65℃,pH 值 3~4.5,电流密

度 5 A/dm^2 , 施镀时间 30 min。

1.2 镀层表征

采用 FEI Quanta 200 FEG 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 荷兰飞利浦公司) 研究晶体镍镀层的形貌。采用 Rigaku D/max2500 X-射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku 公司) 测定晶体镍镀层的晶相结构和晶粒尺寸。

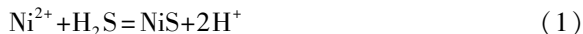
采用标准三电极体系进行电化学测试: Pt 电极作为对电极; 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极; 镀镍 304 不锈钢、含硫镀镍 304 不锈钢及 304 不锈钢基体分别作为工作电极, 其暴露面积为 0.1 cm^2 。测试在 CHI690 电化学工作站 (北京华科普天科技有限责任公司) 上进行, 电解液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。测量前, 将样品浸入至电解液中 30 min, 以建立稳定的开路电位。电化学阻抗谱在开路电位下测试, 激励幅值为 5 mV, 频率范围为 1 ~ 100 kHz。极化曲线测试的电位范围为 -0.6 ~ 0.6 V, 扫描速度为 10 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 镀层的物相组成

图 1 为镀层的 XRD 衍射图, 可以看到镀层中镍的两个晶面分别是 $\langle 111 \rangle$ 晶面 (约 45°) 和 $\langle 200 \rangle$ 晶面 (约 52°)^[22]。此外可以看出, 未添加硫脲时, 镀层以 $\langle 200 \rangle$ 晶面为择优生长方向; 加入硫脲后, 镀层以 $\langle 111 \rangle$ 晶面为择优生长方向。

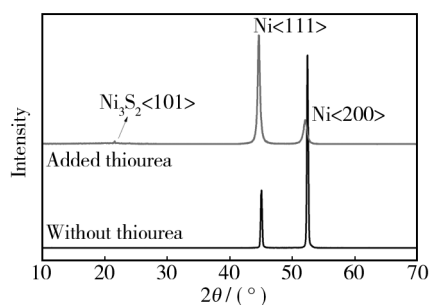
从图 1b 中还可以看出, 约在 22° 有一个尖峰, 这是 Ni_3S_2 的峰^[23-25], 其来源可能如方程式 (1) 和 (2) 所示。首先是镀液中 Ni^{2+} 与硫脲分解产生的硫化氢反应, 生成 NiS, 而 NiS 周围富集了大量的 Ni, 可能与富集的 Ni 作用生成了 Ni_3S_2 。



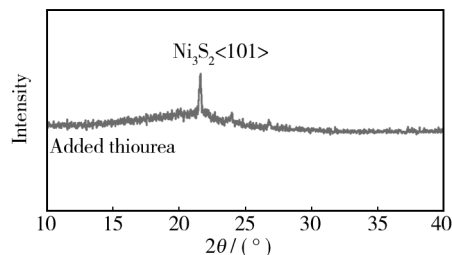
镍镀层的晶粒尺寸通过 Scherer 公式计算, 如 (3) 式所示。其中: FWHM 是半幅极大值; D 是微晶尺寸, 单位为 nm; K 是常数, 其值为 0.94; λ 是 X 射线波长, 其值为 0.154 nm。

$$\text{FWHM} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (3)$$

经过计算, 未加硫脲时和加入硫脲后的镍镀层在



a 未加硫脲和添加硫脲



b 添加硫脲时的局部放大

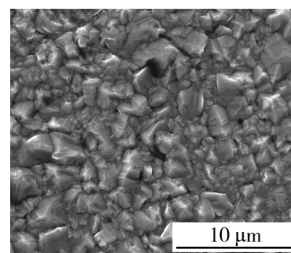
图 1 镀层的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction pattern of the coatings: a) without thiourea and added with thiourea; b) added with thiourea (partial enlarged view)

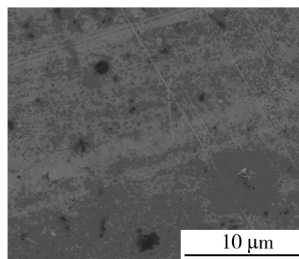
$\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 200 \rangle$ 晶面峰中的平均晶粒尺寸分别为 60.2, 20.7 nm。可见加入硫脲能够细化晶粒。

2.2 镀层的表面形貌

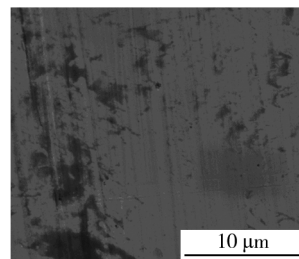
图 2 为镀层和基体的表面形貌。如图 2a 所示, 未加硫脲时的镀层表面很粗糙。如图 2b 所示, 加入



a 未加硫脲



b 添加硫脲



c 基体

图 2 镀层和基体的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of the coatings and the substrate: a) without thiourea; b) added with thiourea; c) the substrate

硫脲后,镀层表面变得平整,晶粒尺寸更小,堆积更加紧密,说明硫脲可以细化晶粒。图 2c 为基体的表面形貌,主要用于电化学测试前后的对照。

图 3 为电化学测试后,镀层和基体的表面形貌。从图 3 可以看出,腐蚀均为点蚀,相比于未加硫脲时的镀层和基体,添加硫脲后的镀层腐蚀最为严重。这是由于硫脲细化了晶粒,导致晶体中的晶界以及晶面缺陷增多,从而加速了腐蚀。此外,由于镀层中存在硫化物,形成了以硫化物为正极^[26],镀层为负极的原电池,其腐蚀反应如方程式(4)和(5)所示,这也是腐蚀严重的另一个原因。

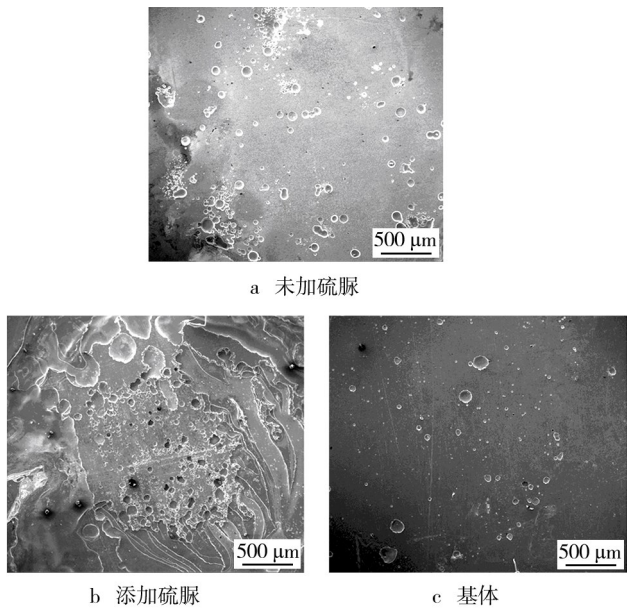


图 3 电化学测试后镀层和基体的表面形貌
Fig. 3 Surface morphology of the coatings and the substrate after electrochemical test; a) without thiourea; b) added with thiourea; c) the substrate

2.3 腐蚀性能

2.3.1 Tafel 曲线

图 4 为镀层和基体的 Tafel 曲线,相应的腐蚀电位和腐蚀电流密度列于表 1。从表 1 数据可以看出,与基体的腐蚀电位相比,未加硫脲时的镀层正移了约 0.2 V,而加入硫脲后的镀层负移了约 0.16 V。同时,未加硫脲时的镀层的腐蚀电流密度与基体相当,而加入硫脲后的镀层的腐蚀电流密度比基体高 3 个数量级。这说明 304 不锈钢镀镍之后,耐腐蚀性能提高,但若镀层中含硫化物,则镀层的耐腐蚀性能会明显降低。

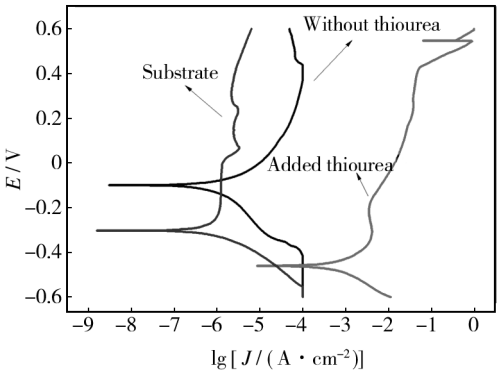


图 4 镀层和基体的 Tafel 曲线
Fig. 4 Tafel curves of the coatings and the substrate

表 1 镀层及基体的腐蚀电位和腐蚀电流密度
Tab. 1 The corrosion potential and the corrosion current density of the coatings and the substrate

Samples	$J_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$
Without thiourea	1.71×10^{-6}	-0.1002
Added thiourea	1.39×10^{-3}	-0.4602
Substrate	1.69×10^{-6}	-0.3014

2.3.2 交流阻抗

图 5 为镀层和基体的 Nyquist 图,在高频区可以看到 2 个压扁的容抗弧,这是由于基体表面和未加硫脲时的镀层表面均较为粗糙。容抗弧半径的大小代

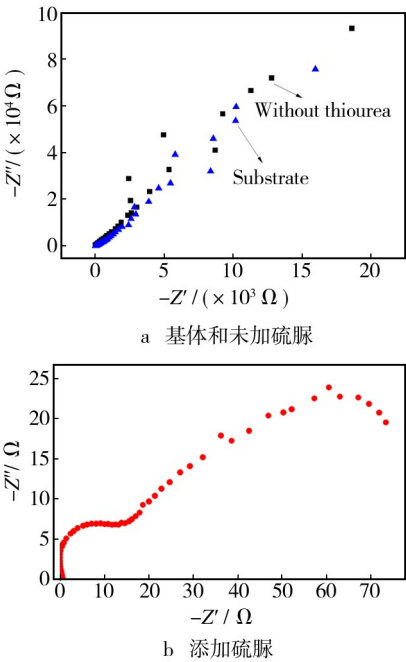


图 5 镀层和基体的 Nyquist 图
Fig. 5 Nyquist diagram of the coatings and the substrate; a) without thiourea and the substrate; b) added with thiourea

表腐蚀过程中电荷传递过程阻力和溶液电阻的大小。通过比较容抗弧半径可知,未加硫脲时的镀层和基体的容抗弧半径较大,说明电荷传递过程阻力和溶液电阻较大,耐腐蚀性能较好。加入硫脲后的镀层的容抗弧半圆较为规整,这是由于镀层比较平整,也间接证明了硫脲可以细化晶粒,但是这2个容抗弧半径很小,说明其耐腐蚀性能很差。此结果与 Tafel 曲线的分析结果基本一致。

2.3.3 腐蚀机理分析

硫脲含有碳硫不饱和双键(硫脲分子结构式为 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})=\text{NH}_2$),很容易进行电化学还原,而且硫原子上含有两对孤对电子,在酸性条件下很容易吸附 H^+ 。304 不锈钢中的镍、铁含量很高,这两种金属的

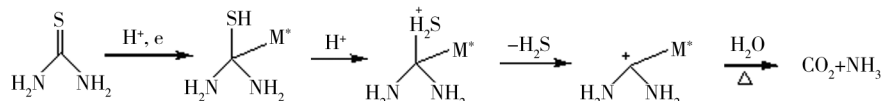


图6 硫脲的还原机理

Fig. 6 Reduction mechanism diagram of thiourea

从前面的 Tafel 曲线和 Nyquist 图分析中已经知道,与基体和未加硫脲时的镀层相比,加入硫脲时的镀层耐腐蚀性能更差。图7为这3种试样的腐蚀示意图。从图7C可知,基体表面有一层致密的钝化膜,因而具有很好的耐腐蚀性能,即使是在含氯化物的环境中,当钝化膜被破坏后,仍然可以形成新的钝化膜。从图7A可知,基体表面镀上一层镍后,镍镀层表面在空气中会生成一层钝化膜,这层钝化膜比基体钝化膜更为致密,故其腐蚀电位比基体更正,同样,在氯化物的环境中,当钝化膜被破坏后,仍然可以形成新的钝化膜。对于添加硫脲时的镀层,根据前述可知,镀层中含有 Ni_3S_2 ,由于 Ni_3S_2 在 Ni^{2+} 还原的过程中被沉积,故其更多地沉积在表面(如图7B-c所示),从而阻碍了钝化膜的形成,导致钝化膜不致密,如图7B-d所示;同时,由于 Ni_3S_2 的电极电位较高,与 Ni 之间形成电势差,从而形成原电池腐蚀(腐蚀反应如方程式(4)和(5)所示),使镍发生选择性溶解,当溶解的镍离子发生水解^[29](水解反应如方程式(6),(7)和(8)所示),会生成 H^+ ,导致这些区域 pH 值降低,从而进一步加速镍的腐蚀^[30];这两方面的原因最终使得镍层被破坏。而镍层作为阴极性保护镀层,当基体暴露时,如图8B-f所示,又将形成

氢超电压较低^[27],具有极强的吸附能力。在电镀过程中,硫脲首先吸附在阴极表面,然后在酸性条件下通电得到电子和质子,从而使碳硫极性不饱和键还原,还原得到的 H_2S 与镀液中的 Ni^{2+} 反应,生成 NiS ^[19], NiS 与阴极富集的镍进一步作用,生成 Ni_3S_2 。由于硫化物在阴极表面生成,所以在电镀的过程中一同沉积到了镀层中。硫脲的还原机理^[28]如图6所示,图中的 M^+ 表示阴极上的金属。硫脲吸附在金属表面,一方面可以阻滞溶液中金属离子放电,在被镀表面与溶液界面上形成吸附层,从而提高阴极极化作用;另一方面,硫脲分子吸附在晶体生长的活性点上,有效地抑制了晶体生长,最终可以细化镀层的结晶组织,达到平整、光亮、细致镀层的目的。

新的原电池腐蚀,被破坏的镍层为阴极,基体为阳极,腐蚀速率将大大加快^[31]。即使镍层没有被完全破坏,如图7B-e所示,但由于镍层孔隙率较高,当其薄到一定程度时,同样会产生原电池腐蚀^[20]。此外,含硫镍镀层的平均晶粒尺寸较小,导致晶界和晶面缺陷

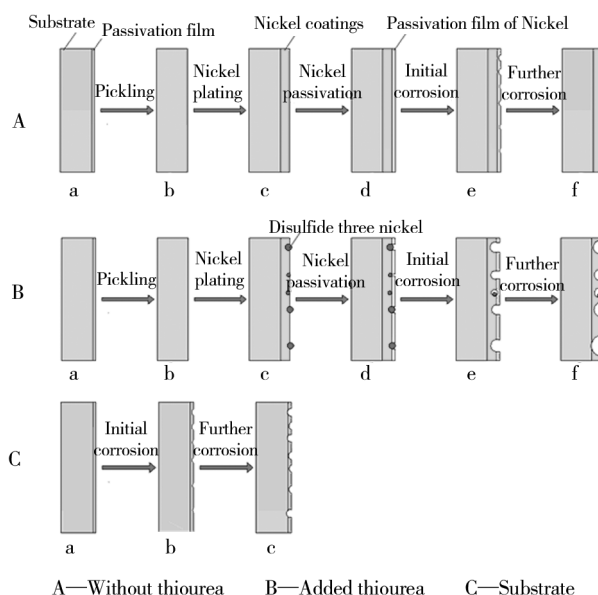
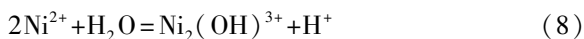
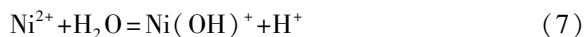
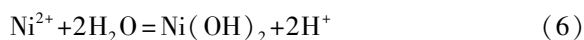


图7 镀层和基体的腐蚀示意

Fig. 7 The schematic diagram of corrosion for the coatings and the substrate

增多,故腐蚀容易在这些缺陷上发生。正是基于这一系列的原因,镍镀层中存在的硫化物使得其耐腐蚀性能将大大降低。



3 结论

1) 以硫脲为添加剂,在304不锈钢表面电镀金属镍,硫脲能够改变镍镀层晶体的择优取向:未加硫脲时,镀层以<200>晶面为择优生长方向;加入硫脲后,镀层以<111>晶面为择优生长方向。

2) 硫脲使镀层的晶粒得到细化,但使镀层的耐腐蚀性能降低。耐腐蚀性能最好的是镀镍304不锈钢,其次是304不锈钢基体,最差的是含硫镀镍304不锈钢。

3) 添加硫脲使得镀层中含有 Ni_3S_2 ,并导致镀层晶粒细化,这是镍镀层耐蚀性降低的主要原因。

参考文献

- [1] 张永成,卢建树. 化学蚀刻304不锈钢表面结构研究[J]. 表面技术,2015,44(1):122—126.
ZHANG Yong-cheng, LU Jian-shu. Surface Structure Studies on 304 Stainless Steel after Chemical Etching[J]. Surface Technology, 2015, 44(1):122—126.
- [2] ZHENG Bi-juan, LI Ke-juan, LIU Hong-fang, et al. Effects of Magnetic Fields on Microbiologically Influenced Corrosion of 304 Stainless Steel[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53:48—54.
- [3] NGUYEN Thi-my-phuc, SHENG Xiao-xia, TING Yen-peng, et al. Biocorrosion of AISI 304 Stainless Steel by Desulfotomaculum Desulfuricans in Seawater[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47:4703—4711.
- [4] WANG Hsiang-cheng, HOU Kung-hsu, LU Chen-en, et al. The Study of Electroplating Trivalent CrC Alloy Coatings with Different Current Densities on Stainless Steel 304 as Bipolar Plate of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Thin Solid Films, 2014, 570:209—214.
- [5] 杨瑞成,毕海娟,牛绍蕊,等. 温度和 Cl^- 质量分数对304不锈钢耐点蚀性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2010, 36(5):5—9.
YANG Rui-cheng, BI Hai-juan, NIU Shao-rui, et al. Influence of Temperature and Mass Fraction of Cl^- on Pitting Corrosion Resistance of 304 Stainless Steel[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2010, 36(5):5—9.
- [6] IZQUIERDO J, MARTINRUIZ L, FERNANDEZPEREZ B-M, et al. Scanning Microelectrochemical Characterization of the Effect of Polarization on the Localized Corrosion of 304 Stainless Steel in Chloride Solution[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 728:148—157.
- [7] TIAN Wen-ming, DU Nan, LI Song-mei, et al. Metastable Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel in 3.5% NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2014, 85:372—379.
- [8] MICHLER Thorsten, NAUMANN Jorg. Coatings to Reduce Hydrogen Environment Embrittlement of 304 Austenitic Stainless Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(13):1819—1828.
- [9] 滕昆鹏,邵红红. 304不锈钢表面 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层制备及性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(1):46—50.
TENG Kun-peng, SHAO Hong-hong. Preparation and Properties of Ni-Nano Al_2O_3 Composite Plating on 304 Stainless Steel[J]. Corrosion Science and Preparation Technology, 2012, 24(1):46—50.
- [10] 梁永煌,满瑞林,胡俊利,等. 304不锈钢化学着黑色的研究[J]. 电镀与环保, 2012, 32(3):36—39.
LIANG Yong-huang, MAN Rui-lin, HU Jun-li, et al. A Study of Chemical Black Coloring for 304 Stainless Steel[J]. Electroplating & Pollution Control, 2012, 32(3):36—39.
- [11] 邵红红,苏波,张亮,等. 在304奥氏体不锈钢表面制备耐热防腐层[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(1):37—39.
SHAO Hong-hong, SU Bo, ZHANG Liang, et al. Preparation of Heat and Corrosion Resistant Layer on 304 Austenitic Stainless Steel[J]. Corrosion and Preparation, 2010, 31(1):37—39.
- [12] 刘成松,秦林,李翠玲,等. 304不锈钢表面Mo合金化改性层组织结构及耐磨性研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5):100—104.
LIU Cheng-song, QIN Lin, LI Cui-ling, et al. Study on Microstructure and Wear Resistance of Mo Surface Alloying Layer on 304 Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2014, 43(5):100—104.
- [13] FENG Er-xi, WANG Zhen-kun, ZHU Xiao-qiang, et al. The Influence of Impurities on Electroplated FeCoZr High Frequency Properties through Thiourea Containing Electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(11):H842—H845.
- [14] HUANG Ching-an, CHANG Jo-hsuan, HSU Fu-yung, et al. Electropolishing Behaviour and Microstructures of Copper Deposits Electroplated in an Acidic Copper-Sulphuric Bath with Different Thiourea Contents[J]. Surface & Coatings

- Technology, 2014, 238: 87—92.
- [15] HAN Qing, LIU Kui-ren, CHEN Jian-she, et al. Hydrogen Evolution Reaction on Amorphous Ni-S-Co Alloy in Alkaline Medium [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28: 1345—1352.
- [16] KAO Y-l, TU G-c, HUANG C-a, et al. The Annealing Behavior of Copper Deposit Electroplated in Sulfuric Acid Bath with Various Concentrations of Thiourea [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 382: 104—111.
- [17] 郭炳焜, 周荣兴, 曹再珍. 酸性光亮镀锌阴极极化曲线研究 [J]. 电镀与精饰, 1985 (3): 6—11.
- GUO Bing-kun, ZHOU Rong-xing, CAO Zai-zhen. Cathodic Polarization Curve Study on the Acidic Bright Zinc Plating [J]. Plating and Finishing, 1985 (3): 6—11.
- [18] 吴水清. 硫脲在电镀溶液中的化学效应 [J]. 电镀与涂饰, 1991, 10 (2): 45—51.
- WU Shui-qing. Chemical Effects of Thiourea in Electroplating Solution [J]. Electroplating & Finishing, 1991, 10 (2): 45—51.
- [19] OSAKA Tetsuya, SAWAGUCHI Takahiro, MIZUTANI Fumio, et al. Effects of Saccharin and Thiourea on Sulfur Inclusion and Coercivity of Electroplated Soft Magnetic CoNiFe Film [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146 (9): 3295—3299.
- [20] 杨海霞, 胡传顺, 梁平. 硫脲对 Ni-P 镀层腐蚀行为的影响 [J]. 石油化工高等学校学报, 2012, 25 (5): 56—58.
- YANG Hai-xia, HU Chun-shun, LIANG Ping. Effect of Thiourea on Corrosion Resistance of Ni-P Coating [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2012, 25 (5): 56—58.
- [21] 余会成, 韦贻春, 韩燕燕. 苯基硫脲对 6063 铝合金表面化学镀镍层电化学性能的影响 [J]. 应用化学, 2013, 30 (6): 683—689.
- YU Hui-cheng, WEI Yi-chun, HAN Yan-yan. Effect of Phenyl Thiourea as a Stabilizer on the Electrochemical Properties of Electroless Ni-P Coatings on 6063 Aluminum Alloy [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30 (6): 683—689.
- [22] 苗斌, 贾卫平, 吴蒙华, 等. 磁场作用下电沉积镍层结构及表面形貌分析 [J]. 表面技术, 2012, 41 (5): 30—33.
- MIAO bin, JIA Wei-ping, WU Meng-hua, et al. Texture and Surface Morphology of Nickel Layer by Electroplating under Magnetic Field [J]. Surface Technology, 2012, 41 (5): 30—33.
- [23] 韩庆, 陈建设, 刘奎仁, 等. 电沉积非晶态 Ni-S-Co 合金在碱性介质中的析氢反应 [J]. 金属学报, 2004, 40 (3): 331—336.
- HAN Qing, CHEN Jian-she, LIU Kui-ren, et al. Hydrogen Evolution Reaction of the Electrodeposited Amorphous Ni-S-Co Alloy in Alkaline Medium [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40 (3): 331—336.
- [24] 曹寅亮, 王峰, 刘景军, 等. 镍硫析氢活性阴极的电化学制备及其电催化机理 [J]. 物理化学学报, 2009, 25 (10): 1979—1984.
- CAO Ying-liang, WANG Feng, LIU Jing-jun, et al. Electrochemical Preparation and Electrocatalytic Mechanisms of Ni-S Active Cathode for Hydrogen Evolution [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25 (10): 1979—1984.
- [25] 曹寅亮. 高活性镍基析氢电极的制备及其在碱性条件下析氢行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- CAO Yin-liang. Synthesis of Highly Active Nickel-based Hydrogen Evolution Electrodes and Their Hydrogen Evolution Behavior in the Alkaline Medium [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [26] 黄仕华. 硫-难溶金属硫化物电对的标准电极电位的探讨 [J]. 南京化工学院学报, 1991, 13 (4): 57—59.
- HUANG Shi-hua. An Investigation of Standard Electrode Potentials of Sulfur-Insoluble Metal Sulfide Couples [J]. Journal of Nanjing Institute of Chemical Technology, 1991, 13 (4): 57—59.
- [27] 陈良木. 电解水析氢电极的制备工艺及性能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2010.
- CHEN Liang-mu. Preparation and Properties Studies on the Hydrogen Electrode for Water Electrolysis [D]. Changsha: Hunan University, 2010.
- [28] FARNDON E-e, WALSH F-c, CAMPBELL S-a. Effect of Thiourea, Benzotriazole and 4, 5-dithiooctane-1, 8-disulphonic acid on the Kinetics of Copper Deposition from Dilute Acid Sulphate Solutions [J]. Journal of Applied Electrochemical, 1995, 25: 574—583.
- [29] CHEONG Woo-jae, LUAN Ben-l, SHOESMITH David-w. Protective Coating on Mg AZ91D Alloy—The Effect of Electroless Nickel (EN) Bath Stabilizers on Corrosion Behaviour of Ni-P Deposit [J]. Corrosion Science, 2007, 49: 1777—1798.
- [30] 贾飞, 王周成. 以硼氢化钠为还原剂化学镀镍的电化学研究 [J]. 物理化学学报, 2011, 27 (3): 633—640.
- JIA Fei, WANG Zhou-cheng. Electrochemical Study on Electroless Nickel Plating Using Sodium Borohydride as the Reductant [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27 (3): 633—640.
- [31] CHENG Wen, GE Wen, YANG Qian, et al. Study on the Corrosion Properties of Nanocrystalline Nickel Electrodeposited by Reverse Pulse Current [J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 604—608.