

文章编号: 1004-0609(2003)02-0511-06

脉冲电沉积纳米晶镍-铁-铬合金(I)^① ——电沉积工艺

龚竹青, 邓姝皓, 陈文汨

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 在恒电位脉冲的条件下, pH 控制在 0.8~1, 阴极电流密度为 $12\sim 20\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 周期为 25 ms, 占空比为 0.3, 镀液温度维持在 $20\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 采用循环镀液的方法以避免二价铬离子的干扰, 从含三价铬离子的镀液中电沉积出镍-铁-铬合金。X 射线衍射结果表明沉积的镀层为晶体结构, 存在较强的(111)织构。能谱和扫描电镜的结果显示电沉积出的镍-铁-铬合金镀层中含有少量的硫, 其晶粒尺寸小于 100 nm。通过这种方法可以获得厚镀层。电化学分析表明随着电流密度的增大, 镀层的耐蚀性相应增强。

关键词: 脉冲; 电沉积; 纳米晶体; 镍-铁-铬; 合金

中图分类号: TG 174.444

文献标识码: A

镍-铁-铬合金由于其优异的耐蚀性、抗疲劳等性能而在材料应用方面倍受青睐, 但是通过冶金方法获得的镍-铁-铬不锈钢的价格较贵, 因而电化学工作者力图从电沉积的角度获得价廉物美的电沉积不锈钢。以前的电沉积镍-铁-铬不锈钢研究重点放在对镀液的选择上, 并对获得的非晶态镍-铁-铬合金进行了较多的研究^[1~3], 以保证获得组成和耐蚀性符合不锈钢要求的镍铁铬合金, 同时从环保的角度出发, 将原来从高毒性的铬酸盐镀液中由六价铬镀 Cr 转变成为从低毒性的氯化物镀液中由三价铬镀 Cr。随着纳米材料的研究和应用, 人们发现纳米晶金属具有更为优异的耐蚀性^[4], 因而开始将重点放在电沉积制备纳米晶镍-铁-铬合金的应用和理论的研究上^[5, 6]。

含三价铬的镀液与含六价铬的镀液相比具有毒性低的特点。在以往含六价铬的镀液中采用直流的方法可以获得较厚的功能性硬铬镀层, 但是运用直流电沉积的方法从含有三价铬镀液中却很难获得较厚的铬镀层, 这主要是因为电沉积过程中, 镀液的自调节缓冲能力较差, 容易形成氢氧化铬络合物而抑制反应, 从而使得铬沉积的速率小, 电沉积电流效率低, 镀层厚度不随着电沉积时间的增长而持续增厚, 这样造成了时间和能源的浪费。而且直流电沉积获得的厚镀层表面形貌较差, 有节瘤, 孔隙

多, 晶粒尺寸较粗大。目前在三价铬镀液中采用直流电沉积的铬只能用于装饰性镀层, 无法应用于功能性镀层(如硬铬镀层)。实验表明运用恒电位脉冲电沉积的方法从含三价铬的镀液中镀铬却可以有效地提高阴极电流效率, 增大沉积速率, 细化晶粒, 从而获得厚镀层, 达到较为满意的结果^[7, 8]。更为重要的一点是采用脉冲电沉积获得的铬镀层是无裂纹的, 因而耐蚀性优良。

1 实验

1.1 纳米晶镍-铁-铬的电沉积

阳极为自制高纯石墨, 阴极为厚度是 0.1 mm 的紫铜片, 电沉积时对非工作面绝缘, 电沉积前依次用 2[#], 4[#], 6[#] 金相砂纸打磨, 分别经酒精、丙酮, 10% HCl 处理后用蒸馏水冲洗, 所用试剂皆为分析纯, 溶液用蒸馏水配制。经优化后的镀液组成及工艺条件如表 1 所示。其中含有适当的稳定剂, 络合剂, 光亮剂, 镀液用蠕动泵进行循环。

1.2 沉积层形貌以及成分分析

沉积层形貌以及镀层中各元素的含量由 KYKY-2800 扫描电镜(美国公司)和能谱仪(诺曼公司)测定。镀层厚度可由公式 $d = (m_2 - m_1) / S \times \rho$

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59571062)

收稿日期: 2002-04-08 修订日期: 2002-07-23

作者简介: 龚竹青(1941-), 男, 教授, 博士生导师。

通讯联系人: 龚竹青, 教授, 中南大学冶金科学与工程学院; 电话: +86-731-8830752

表 1 电镀液组成及工艺条件

Table 1 Electrolyte composition and process condition

Item	Value
$n(\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{mol}$	0.8
$n(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{mol}$	0.2
$n(\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{mol}$	0.03
$n(\text{NH}_4\text{Cl}) / \text{mol}$	0.5
$n(\text{H}_3\text{BO}_3) / \text{mol}$	0.15
$V(\text{N, N-dimethylformamide(DMF)}) / \text{mL}$	500
$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{mL}$	500
pH	< 2
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	20~ 30
Current density/ $(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	5~ 30
Period/ ms	100, 75, 50, 25, 10, 5, 2, 5, 1
Dutycycle (t_{on}/t)	0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8

计算后得到近似值。其中 m_2 , m_1 为电沉积前后的试片质量(g), S 为电沉积面积(cm^2), ρ 为不锈钢的密度($7.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。沉积层由 XD98-X 射线粉末衍射(XRD)仪(北科大仪器厂)测定。

1.3 电沉积机理和电化学性能分析

电沉积的机理应用计时电位法研究, 大面积铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 直径 1.5 mm 的铜电极作为工作电极, 电解液如表 1 所示。

电化学性能研究采用前面所得的镍-铁-铬晶体为工作电极, 大面积铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 电解液为 1 mol/L 的 H_2SO_4 。采用 CHI660 电化学工作站进行测试。

2 结果与讨论

2.1 电沉积条件对镍-铁-铬合金晶体结构的影响

图 1 所示是电沉积条件下获得的镍-铁-铬合金晶体的扫描电镜照片, 从照片可以看到当电沉积条件为电流密度大于 $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, pH 值控制在小于 2, 温度在 20~ 30 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 含有有机添加剂等时得到的是晶粒尺寸小于 100 nm 的纳米晶体。图 1(a) 所示为直流电沉积条件下获得的纳米晶体镍-铁-铬合金, 图 1(b) 所示为脉冲电沉积条件下获得的镍-铁-铬纳米晶体合金。比较两者不难发现脉冲电沉积条件下获得的纳米晶体的晶粒尺寸要小于直流条件下获得的晶体。可见脉冲电沉积的方法可以获得结晶更为细致的镀层。

能谱测试结果(图 2)表明脉冲电沉积获得的镍-铁-铬合金中的铬元素含量比直流电沉积获得合金中铬含量高, 这是因为相同电沉积条件下脉冲允许达到的电流密度比直流电沉积高得多, 而高电流密度有利于铬沉积析出。同时镀层中含有大量的铬有利于改善镀层表面形貌, 使晶粒细化, 所以脉冲电沉积获得的晶体的晶粒尺寸要小于直流电沉积的。在所试验的条件下, 镍-铁-铬合金中各组分的含量随电流密度的变化不大, 但随主盐浓度比而改变, 这些将在以后的文章中详细讨论。

图 3 所示为镍-铁-铬合金的 X 射线衍射图。从图 3 可以知道随沉积电流密度增大, 镀层中晶粒尺寸变小, 因而谱图的 X 射线衍射峰出现了明显的宽化。衍射峰强度也降低了许多。利用 X 射线衍射计算晶粒尺寸公式可以计算出脉冲电沉积和直流电沉积($J = 14 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) 的晶粒尺寸均在十几个纳米。X 射线衍射结果还显示此类镀层的主要织构为(111), 而非通常的织构(200)。

2.2 电沉积条件对镀层厚度的影响

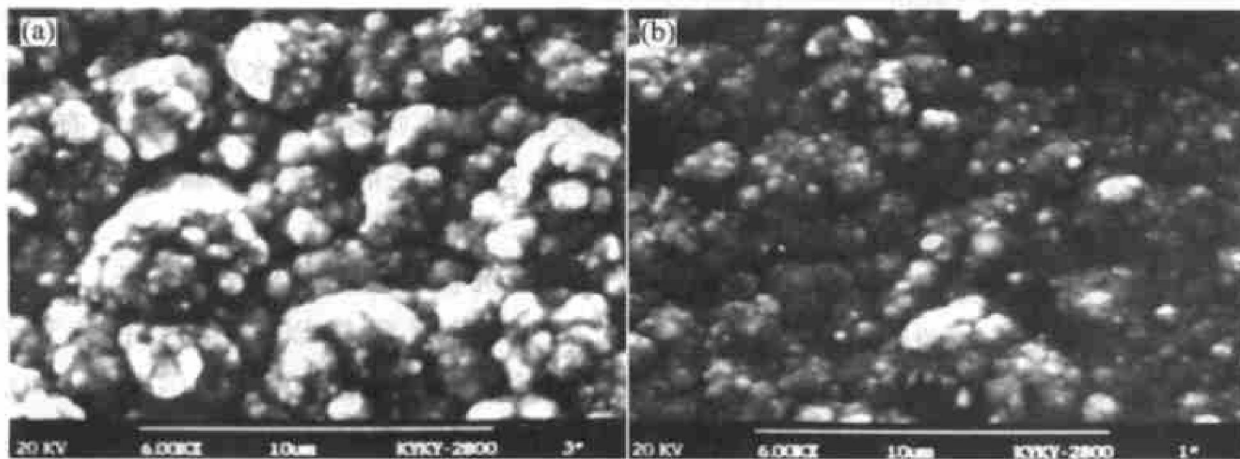


图 1 铬-镍-铁镀层的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 Scanning electron micrographs of coatings of chromium-nickel-iron

(a) —DC coating; (b) —Pulse deposited coating

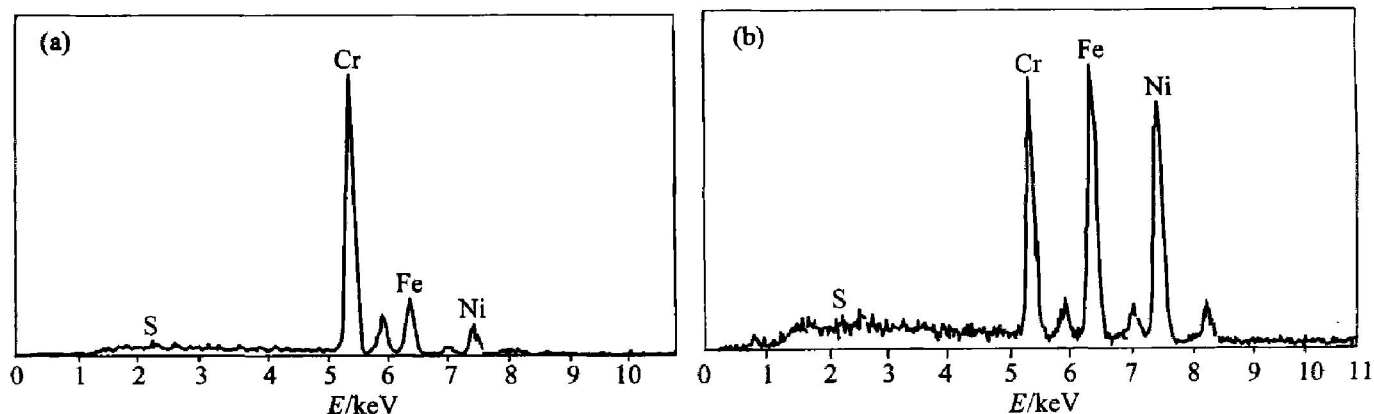


图 2 铬-镍-铁镀层的电子能谱

Fig. 2 Energy dispersive spectra of coatings of chromium-nickel-iron

(a) —Pulse deposited coating; (b) —DC coating

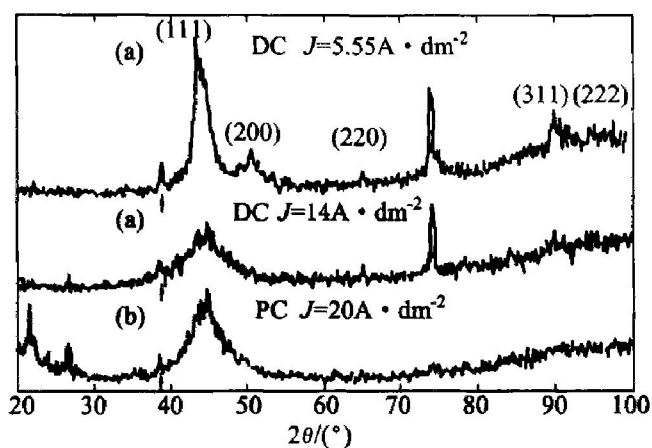


图 3 铬-镍-铁镀层的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of coatings of chromium-nickel-iron

(a) —DC coating; (b) —Pulse deposited coating

研究了脉冲电沉积的平均电流密度、周期、占空比、温度、pH 值以及施镀时间对镀层厚度的影响, 结果示于图 4~ 8。

研究图 4~ 8, 可以很清楚的知道, 对于脉冲电沉积, 当沉积时间一定时, 影响镀层厚度的因素很多, 包括平均电流密度、周期、占空比、温度和溶液 pH 值等。电沉积其它条件不变时, 镀层增厚随着周期的增长而加快; 占空比越大, 镀层增厚越快; 平均电流密度越高, 电沉积镀层厚度越厚。获得良好镀层的适宜温度和 pH 值分别为 $20 \sim 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及 $0.8 \sim 1$ 。

2.3 镀层增厚困难的原因

采用计时电位法 (chronopotentiometry) 研究了电沉积镍-铁-铬合金的电位随时间的变化。研究采用 H 型电解槽 (中间带横隔膜), 大面积石墨做阳极, 阴极为 0.0175 cm^2 的铜电极, 电解电流为 0.001 A

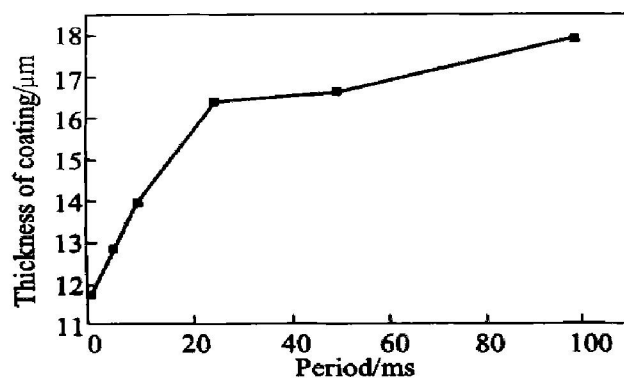


图 4 镀层增厚与周期的关系

Fig. 4 Relationship between period and thickness of coating

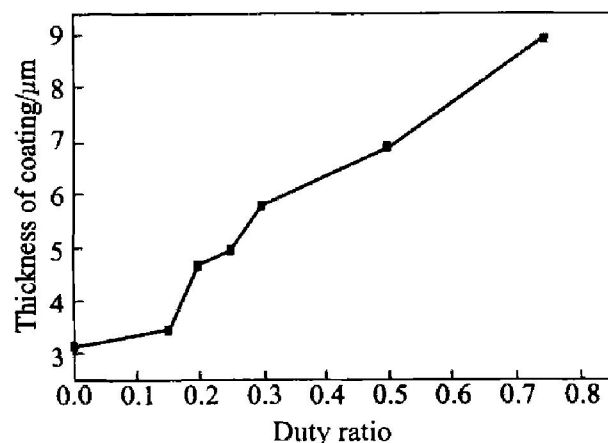
(Duty ratio 0.3; average current density $20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)

图 5 镀层增厚与占空比的关系

Fig. 5 Relationship between duty ratio and thickness of coating

(Period 100 ms; average current density $20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)

(电沉积电流密度为 $5.7 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)。从电位—时间曲线 (如图 9) 可以看出: 随着电沉积时间的增长, 阴极电位缓慢变正; 同时随着电沉积时间的增加,

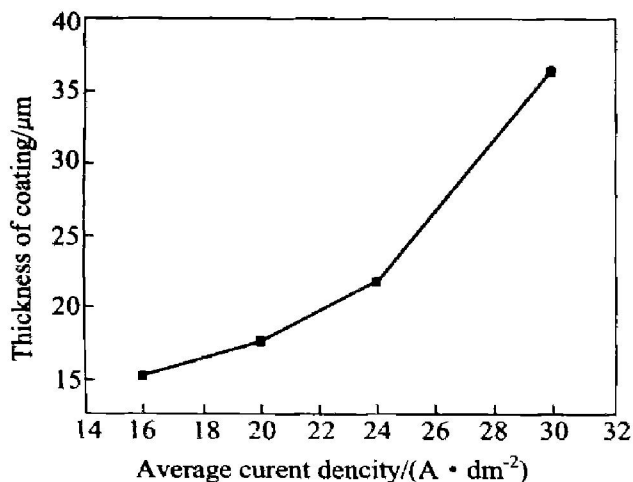


图 6 镀层增厚与平均电流密度的关系

Fig. 6 Relationship between average current density and thickness of coating
(Period 100 ms; duty ratio 0.3)

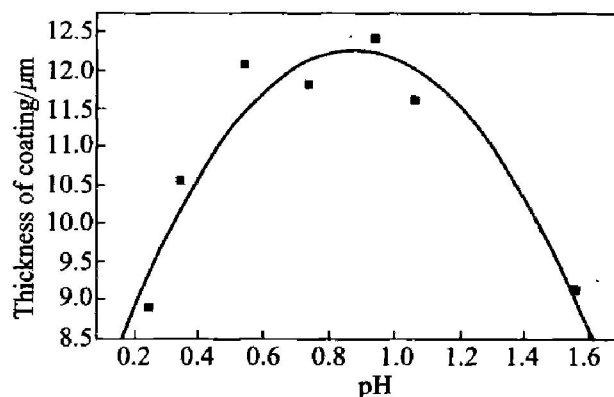


图 8 镀层增厚与 pH 值的关系

Fig. 8 Relationship between pH and thickness of coating
(Period 25 ms; duty ratio 0.3;
average current density 20 A · dm⁻²)

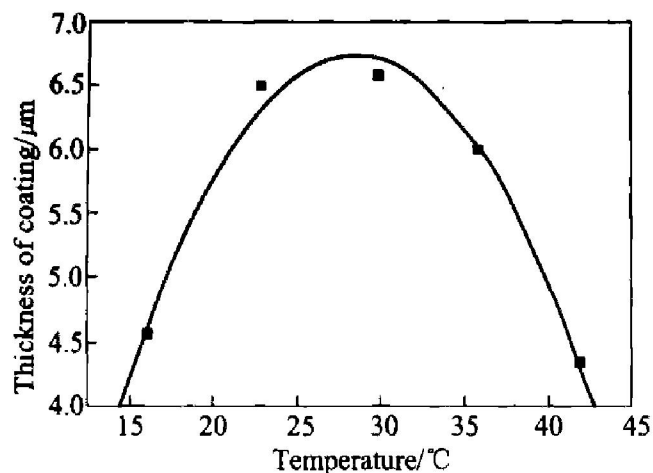


图 7 镀层增厚与温度的关系

Fig. 7 Relationship between temperature and thickness of coating
(Period 25 ms; duty ratio 0.3;
average current density 20 A · dm⁻²)

由于阴极上氢的析出, 阴极附近溶液的 pH 值也在升高。文献[9]报道三价铬在 pH 值较高时会与水形成很难电离的络合物, 从而抑制了三价铬的进一步还原, 同时, 在电沉积过程中由于三价铬的还原是分两步进行的: 第一步三价铬得到一个电子变为二价铬, 第二步二价铬得到两个电子还原为金属铬。由于第二步反应为控制步骤, 因而二价铬会在溶液中不断累积, 由于 pH 值的增高, 使得二价铬形成氢氧化物从而抑制铬的还原, 因此在电沉积一段时间后, 镀层很难再增厚。采用镀液循环的方式, 可以将二价铬移出阴极区, 并且二价铬在循环过程中被空气中的氧氧化为三价铬又送回到镀液中, 则抑制了二价铬的累积。采用电解液循环的

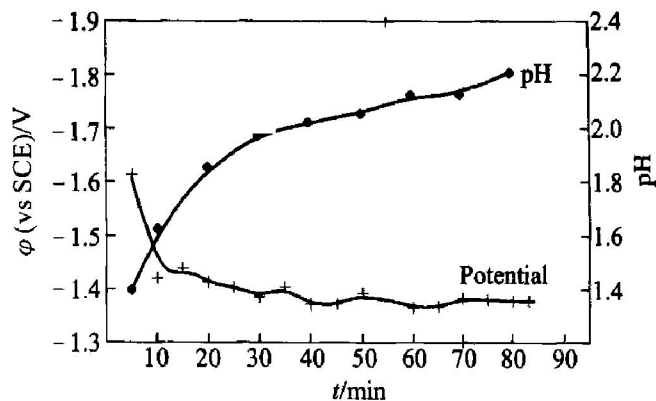


图 9 铬-镍-铁沉积的计时电位曲线

Fig. 9 Chronopotentiometric curve of deposit chromium-nickel-iron

方式还可以将在过低电位下生成的氯气用于氧化镀液中的铵离子, 使得氯气不会富集和排放, 同时氯化铵被氧化为氮气和氯化氢^[10], 对镀液又起到了调节 pH 值的作用, 因而抑制了氢氧化铬络合物的形成。我们运用循环镀液的方法, 在恒电位脉冲的条件下获得了厚度在 30~50 μm, 镀层形貌以及性能良好的镍-铁-铬合金镀层。

2.4 电沉积镍-铁-铬合金的电化学性能

对不同条件脉冲和冶金获得的镍-铁-铬合金以及冶金不锈钢 1Cr18Ni9Ti 在 1mol/L 硫酸中耐蚀性进行了比较, 结果示于表 2。

在 $J = 20 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 占空比为 0.3, 沉积周期为 25 ms 时脉冲电沉积获得的镍-铁-铬合金在 1 mol/L 硫酸中的耐蚀性较好, 同时其析氢电催化活性也比其他沉积条件要好。这是由于在此条件下沉

表 2 脉冲电沉积铬-镍-铁合金在 1 mol/L H₂SO₄ 中的电化学性能Table 2 Corrosion behavior of pulse electrodeposited chromium-nickel-iron alloy in 1mol/L H₂SO₄(J = 20 A·cm⁻²; duty ratio 0.3)

Period/ms	Rest potential/V	a/V	b/V	J ₀ /(A·cm ⁻²)	J ₁ /(A·cm ⁻²)	J ₂ /(A·cm ⁻²)
5	- 0.228	0.625	0.159	1.202 × 10 ⁻⁴	0.1630	0.100 3
10	- 0.211	0.704	0.158	2.872 × 10 ⁻⁵	0.171 5	0.078 32
25	- 0.215	0.664	0.163	8.282 × 10 ⁻⁵	0.207 5	0.078 32
50	- 0.216	0.652	0.166	1.187 × 10 ⁻⁴	0.116 1	0.043 25
100	- 0.218	0.710	0.162	4.008 × 10 ⁻⁵	0.253 6	0.089 59
1Cr18Ni9Ti	- 0.191	0.716	0.227	2.040 × 10 ⁻⁴	0.0230	0.005 80

Notes: a, b—Tafel constant; J₀—Exchange current density; J₁—Resulting passivation current density; J₂—Sustaining passivation current density

积获得的镀层结晶细致均匀。脉冲电沉积制备的镍-铁-铬合金与冶金制备的 1Cr18Ni9Ti 在相同的环境下耐蚀性基本相当, 而其电催化活性较冶金的不锈钢还要好。

脉冲电沉积的铬-镍-铁纳米晶合金之所以具有优良的耐蚀性与其晶体结构是分不开的。由于纳米晶合金的晶粒细小, 因而晶界所占的分数远大于常规电沉积制备的铬-镍-铁合金, 正是由于如此多而长的晶界, 使得其很难达到常规金属的临界腐蚀长度而造成金属腐蚀, 所以表现出优异的耐蚀性, 特别是耐晶界腐蚀性^[11]。纳米晶合金之所以具有很好的析氢电催化活性则是由于纳米晶合金的结构决定的。通常的合金表现为很强的(200)择优取向, 但纳米晶合金则显示为强烈的(111)择优取向, 曾有文献报道不同晶面上镍电极吸附氢原子的复合反应速度不同, 最大的是(111)晶面, 最小的为(110)晶面, 两者速度之差可以超过两个数量级^[12]。我们所沉积的铬-镍-铁合金其 X 射线衍射表明是很强的(111)择优取向, 因此显示出很好的析氢电催化活性。

3 结论

1) 通过工艺条件筛选, 发现脉冲条件下制备镍-铁-铬纳米合金的最优条件: 周期为 25 ms, 占空比为 0.3, 电流密度为 12~20 A·dm⁻², pH 在 0.8~1.0 之间, 温度控制在 20~30 ℃。

2) 采用循环镀液和恒电位脉冲的方式可以抑制二价铬的富集、氢氧化铬络合物形成以及镀液 pH 值的增大, 从而获得表面形貌良好、镀层较厚的镍-铁-铬合金, 镀层厚度可以达到 30~50 μm, 并且其晶粒尺寸仍然控制在 100 nm 左右。

REFERENCES

- [1] 何湘柱. 电沉积非晶态镍铁铬不锈钢[D]. 长沙: 中南工业大学, 1999.
HE Xiang-zhu. Electrodeposition amorphous nickel-iron-chromium stainless steel[D]. Changsha: Central South University, 1999.
- [2] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉赢. 三价铬水溶液电镀非晶态铬工艺[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 646~650.
HE Xiang-zhu, GONG Zhu-qing, JIANG Han-ying. Technics of electrodeposition amorphous chromium from trivalent chromium bath[J]. Journal of Chinese Nonferrous Metals Society of China, 1999, 9(3): 646~650.
- [3] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉赢. 三价铬水溶液电沉积非晶态铬的电化学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 95~100.
HE Xiang-zhu, GONG Zhu-qing, JIANG Han-ying. Electrochemistry study of electrodeposition amorphous chromium from trivalent chromium bath[J]. Journal of Chinese Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(1): 95~100.
- [4] Alfantazi A M, Erb U. Synthesis of nanocrystalline Zr-Ni alloy coating[J]. J Metal Mater, 1996, 15: 1361~1363.
- [5] Cheung C, Palumbo G, Erb U. Synthesis of nanocrystalline permalloy by electrodeposition[J]. Scripta Metallurgica et Material, 1994(31): 735~740.
- [6] Chueng C, Nolan P, Erb U. Synthesis of nanocrystalline permalloy[J]. Mater Lett, 1994(20): 135~138.
- [7] Song Y B, Chin D T. Pulse plating of hard chromium from trivalent baths[J]. Plating and Surface Finishing, 2000(9): 80~87.
- [8] TU Zhen-mi, YANG Zhe-long, ZHANG Jing-shuang. Pulse plating with a trivalent chromium plating bath[J]. Plating and

- Surface Finishing, 1990(10): 55 - 57.
- [9] Watson A, Anderson A M, eSharif M R, et al. The role of chromium (II) catalysed olation reactions in the sustained deposition of chromium and its alloys from environmentally acceptable chromium (III) electrolytes[J]. Trans IMF. , 1990 (68): 26 - 32.
- [10] Watson A, Chisholm C U, eSharif M R. The role of chromium (II) and (VI) the electrodeposition of chromium nickel alloys from trivalent chromium $\frac{3}{2}$ amide electrolytes [J]. Trans IMF. , 1986(64): 149 - 153.
- [11] Cheung C, Erb U, Palumbo G. Application of grain boundary engineering concepts to alleviate intergranular cracking in alloys 600 and 690 [J]. Mater. Sci. Engin. , 1994 (A185): 39 - 43.
- [12] 郭鹤桐, 覃奇贤. 电化学教程[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 207.
- GUO He-tong, QIN Qi-xian. Electrochemistry[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000. 207.

Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel-iron-chromium alloy(I) ——Techniques of electrodeposition

GONG Zhu-qing, DENG Shu-hao, CHEN Wen-mi

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Potentialstatic pulse deposition was used to electrodeposite nickel-iron-chromium stainless steel from a trivalent chromium bath at pH 0.8~1, cathode current density $12 \sim 20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ and operating temperature $20 \sim 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ under cycling electrolyte in order to avoid the bothering from Cr^{2+} ion. The results of XRD analysis show that electrodeposits are of nanocrystalline construction which have strong (111) fibre texture. The results of SEM and EDS(energy dispersive spectroscopy) show that the crystal of deposits is found to contain a little sulphur impurity beside nickel, iron and chromium. The thicker electrodeposite can be obtained by this method. The electrochemistry analyses show that the higher the current density, the higher the corrosion resistance characteristic.

Key words: pulse; electrodeposition; nanocrystalline; nickel-iron-chromium alloy

(编辑 吴家泉)