

直流与脉冲电沉积 Ni-Cr 合金镀层的结构及耐蚀性

杜登学, 孙 健, 吕鸿飞, 周 磊

(齐鲁工业大学 山东省轻工助剂重点实验室, 山东 济南 250353)

摘 要: 用直流电沉积 (DC)、脉冲电沉积 (PC) 技术在低碳钢表面制备 Ni-Cr 合金镀层, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 等方法, 研究了电沉积方式对合金镀层晶粒结构和表面形貌的影响; 用浸泡法和电化学极化法测试了合金镀层在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的耐蚀性。结果表明, 电沉积方式对镀层结构和性能有较大影响: PC 方式得到的合金镀层, 其纳米晶尺寸更小 (由 45 nm 减小为 26 nm), 镀层表面致密性更高; 表现在性能上, 与 DC 相比, PC 合金镀层的显微硬度更大 (由 7000 MPa 增加到 8250 MPa), 耐蚀性更好 (自腐蚀电位由 -0.624 V 正移到 -0.477 V, 腐蚀电流密度由 $1.911 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 减小到 $2.587 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$)。

关键词: Ni-Cr 合金镀层; 直流与脉冲电沉积; 镀层结构与性能; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4; O646.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2046-05

Ni-Cr 合金是优良的多功能材料, 具有高硬度、耐磨、耐腐蚀、良好的装饰效果等优异性能, 在石油化工的耐腐器件、航空发动机轴承热端、航空舰体的外壳、船舶以及汽车工业等领域有着广泛的应用前景^[1]。合金涂层的制备方法通常有化学镀、激光熔覆、等离子喷涂、气相沉积和电沉积等。相比较之下, 电沉积法操作简单、成本低廉, 且完全不受基底材料、形状和大小的影响。

电沉积制备合金镀层通常包括直流和脉冲 2 种方法。脉冲电沉积的特点是: 电流导通时, 电化学极化增大, 阴极附近区域的金属离子充分沉积; 电流关断时, 阴极附近区域的放电离子又恢复到初始浓度, 浓差极化得到消除。因此, 与直流电沉积相比, 脉冲电沉积制备的合金镀层具有晶粒细化、结构均匀、致密光亮、显微硬度高等优异特性。目前, 脉冲电沉积技术已被用于制备 Ni-TiO₂^[2], Ni-Al₂O₃^[3,4], Ni-Al^[5], Cu-CeO₂^[6], Ni-Co^[7], Ni-W-P^[8], Ni-SiC^[9]等金属基复合镀层, 而采用脉冲电沉积法, 从含有 Ni²⁺、Cr³⁺的镀液中直接电沉积制备 Ni-Cr 合金镀层的研究报道较为少见。笔者采用直流和脉冲电沉积法分别制备 Ni-Cr 合金镀层, 比较电沉积方式对其晶粒结构、表面形貌、显微硬度和耐腐蚀性能的影响, 为开发高性能的 Ni-Cr 合金镀层以及表面处理技术提供参考。

1 实 验

电沉积纳米晶 Ni-Cr 合金镀层, 镀液主要组成为: CrCl₃·6H₂O 75 g/L, NiSO₄·6H₂O 50 g/L, NiCl₂·6H₂O 45 g/L, H₃BO₃ 50 g/L, 柠檬酸钠 135 g/L, 表面活性剂 0.2 g/L。镀液 pH 值为 2.5。实验所用试剂均为分析纯, 溶液用二次蒸馏水配制。电沉积过程中镀液温度保持为 25 °C, 电流密度 15~35 A/dm², 磁力搅拌, 转速 200 r/min。脉冲电源为 HP-MCC25 型智能多功能双脉冲电镀电源 (上海贺普科技有限公司), 占空比为 30%, 周期为 10 ms。阳极为石墨, 阴极为低碳钢片 (经去油、打磨和活化处理)。阴、阳极面积比为 2:3, 电极间距为 2.5 cm, 电沉积时间为 45 min。

采用 Quanta 200 型场发射环境扫描电子显微镜 (SEM) 和 Mutimode 8 型原子力显微镜 (AFM) 观察 Ni-Cr 合金镀层的表面形貌, 用 HXD-1000TM 型维氏显微硬度计测量其显微硬度 (载荷为 100 g, 加载时间为 10 s, 平行测量 8 次), 采用 D8-X 射线衍射仪分析 Ni-Cr 合金镀层的物相结构, 并利用谢乐公式 (1) 计算其平均晶粒尺寸^[10]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中, D 为镀层的粒径; K 为 Scherrer 常数, K 值一般取 0.89; λ 为 Cu 和 $K\alpha$ X 射线的波长, $\lambda=0.154\ 056$ nm; β 为测量样品衍射峰的半峰宽; θ 为衍射角。

恒温 30 °C, 用浸泡法比较直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的耐腐蚀性, 浸

收稿日期: 2015-08-01

基金项目: 2013 济南市科技发展计划之高新领域高校院所自主创新计划 (201311035)

作者简介: 杜登学, 男, 1970 年生, 博士, 教授, 齐鲁工业大学化学与制药工程学院, 山东省轻工助剂重点实验室, 山东 济南 250353, 电话: 0531-89631208, E-mail: dudengxue@163.com

泡时间为 180 h。用 AL104 型电子天平(感量为 0.0001 g)称量浸泡前后镀层的质量变化,并计算其腐蚀速率。完成浸泡实验后,用扫描电子显微镜(SEM)观察腐蚀后镀层的表面形貌。采用三电极体系,在 CHI 660E 型电化学工作站上分别测定直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线,工作电极为待测的 Ni-Cr 合金镀层,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。极化曲线测定参数为:起始电位为 -1.0 V,终止电位为 1.0 V,扫描速率为 0.001 V/s。

2 结果与讨论

2.1 Ni-Cr 合金的结构与表面形貌

图 1 为直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层的 XRD 图谱。

图 1 表明,运用直流和脉冲电沉积制备的 Ni-Cr 合金镀层为晶态结构。在 2θ 为 44.45° , 52.26° 和 76.53° 处出现了衍射峰,其对应的是 Ni 相的 (111), (200) 和 (220) 晶面;在 2θ 为 44.60° , 65.23° 和 82.35° 处出现了衍射峰,其对应的是 Cr 相的 (110), (200) 和 (211) 晶面。合金镀层中 Ni 相的最强衍射峰出现在 2θ 为 44.45° 处的 (111) 晶面, Cr 相的最强衍射峰出现在 2θ 为 44.60° 处的 (110) 晶面。与直流合金镀层相比,脉冲合金镀层的最强晶面衍射峰显著变宽。根据所得合金镀层 (111) 晶面衍射峰的半峰宽,利用谢乐公式计算直流和脉冲合金镀层的平均晶粒尺寸分别为 45 和 26 nm。

图 2 所示为不同电沉积方式制备的 Ni-Cr 合金镀层表面形貌的 AFM 图像。由图 2 可以看出,直流 Ni-Cr 合金镀层的晶粒比较粗大、表面粗糙、组织结构不致密;而脉冲 Ni-Cr 合金镀层的晶粒尺寸明显减小且组织结构较直流合金镀层更加致密。分析认为,电沉积合金镀层的晶粒大小取决于两个因素: 新晶核的生成速率及晶粒的生长速率。镍铬在共沉积过程中受电化

学极化和浓差极化的双重影响。在脉冲电沉积过程中,脉冲电流导通的瞬间,电极得到比直流电沉积高得多的瞬间电流密度,提高了电极的电化学极化,从而使新晶核的生成速率提高;当电流处于关断状态时,能有效地减小扩散层的厚度,使阴极附近的 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 离子恢复到初始浓度,显著地降低了浓差极化。但是在直流电沉积过程中,电流始终处于导通状态, Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 离子在阴极附近的损耗得不到及时补充,浓差极化增大,从而使成核速率降低,晶粒尺寸增大。因此,脉冲电沉积是在较高过电位,较低浓差极化条件下发生的,使得金属晶粒的成核速率远大于晶粒的生长速率,从而使合金镀层的晶粒得到细化、致密程度获得明显提高。

2.2 Ni-Cr 合金镀层的显微硬度

图 3 所示为在不同电流密度 ($10\sim 35 \text{ A/dm}^2$) 下测得的直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层的显微硬度。从图 3 可以看出,随着电流密度的增加,直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层的显微硬度都表现出先增加后减小的峰状分布。当电流密度为 25 A/dm^2 时,直流和脉冲合金镀层的厚度分别为 26.2 和 26.6 μm ; 镀层的显微硬度值均达到最大,直流合金镀层为 7000 MPa,脉冲为 8250 MPa。分析认为,在低电流密度区, Ni-Cr 合金镀层厚度及显微硬度均随电流密度的增加而增加;但在高电

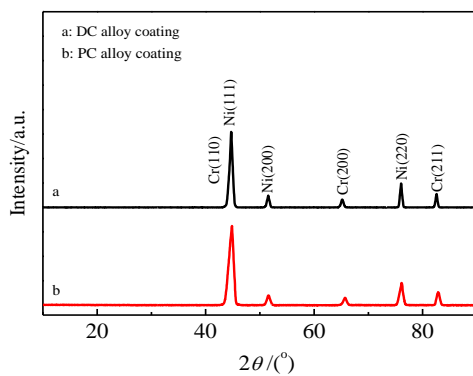


图 1 直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ni-Cr alloy coatings prepared by DC and PC electrodeposition methods

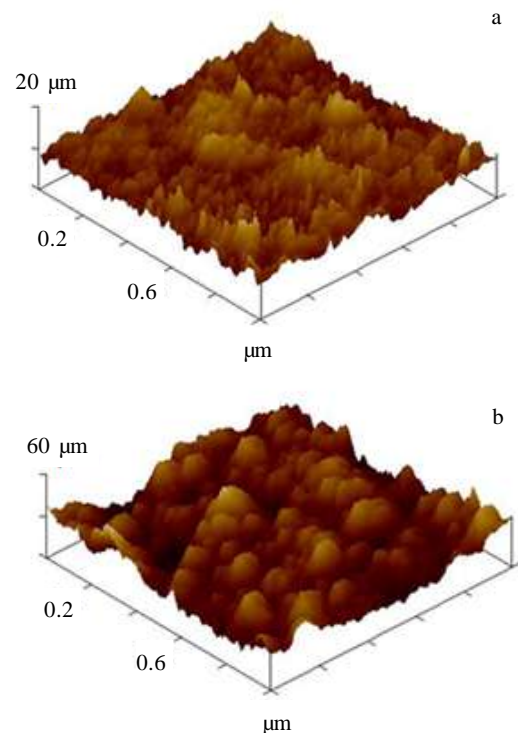


图 2 脉冲和直流合金镀层的表面形貌 AFM 图像

Fig.2 AFM images of the surface morphology of PC (a) and DC (b) alloy coatings

流密度区，随电流密度的持续增加，Ni-Cr 合金镀层表面变暗甚至烧焦，导致合金镀层表面结构疏松，故显微硬度反而降低。

从图 3 还可以看出，脉冲 Ni-Cr 合金镀层的显微硬度值始终高于直流合金镀层。根据 Hall-Petch 关系式，随着晶粒尺寸的减小，晶体材料的硬度提高。Hall-Petch 关系式是在实验和理论上总结出来的，晶体的强度/硬度与晶粒尺寸的关系^[11]为：

$$HV = H_{co} + kd^{-1/2} \quad (2)$$

其中： H_{co} 为一常数， k 为一正常数， d 为晶粒尺寸。从关系式(2)可以看出合金镀层的显微硬度随晶粒尺寸的减小而增大。所以脉冲合金镀层晶粒细化，使其显微硬度值高于直流合金镀层。

2.3 Ni-Cr 合金镀层的耐腐蚀性

图 4 所示为基材、直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀速率及显微硬度对比。由图 4 可以看出，直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层的腐蚀速率分别为 0.295 和 0.198 $g\ m^{-2}\ h^{-1}$ ，而基材的腐蚀速率高达 1.05 $g\ m^{-2}\ h^{-1}$ ，是直流和脉冲合金镀层腐蚀速率的 3.56 和 5.30 倍，因此直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层具有较强的耐腐蚀性，可以很好地保护基材免受腐蚀，而且脉冲合金镀层的耐蚀性明显优于直流合金镀层。从图 4 给出的合金镀层的显微硬度还可以看出，Ni-Cr 合金镀层的显微硬度越高，其腐蚀速率越小，耐蚀性也越强。

图 5 所示为直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀后的表面形貌。由图 5a 可以看出，脉冲 Ni-Cr 合金镀层受到的腐蚀较轻微，仅在表面产生了少量细小的腐蚀产物。反观图 5b 所示的直流合金镀层，受到的腐蚀就严重得多，表面产生了大量

片状腐蚀产物。分析认为：虽然脉冲合金镀层的晶粒细化后，晶界体积分数及晶间腐蚀通道增多，但同时使镀层的组织结构更加致密，镀层的晶间腐蚀通道变窄，细密的组织能够起到一定的保护膜作用，能有效地减弱脉冲合金镀层的晶间腐蚀，提高脉冲合金镀层的耐腐蚀性。

因此，通过图 4、图 5 可以得出结论：直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层可以很好地保护基材免受腐蚀；脉冲合金镀层的耐腐蚀性显著高于直流合金镀层。

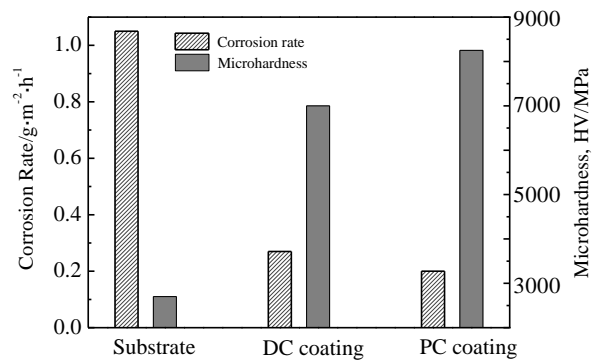


图 4 基材、直流及脉冲合金镀层的腐蚀速率与显微硬度对比
Fig.4 Corrosion rate and microhardness values of substrate, DC and PC alloy coatings

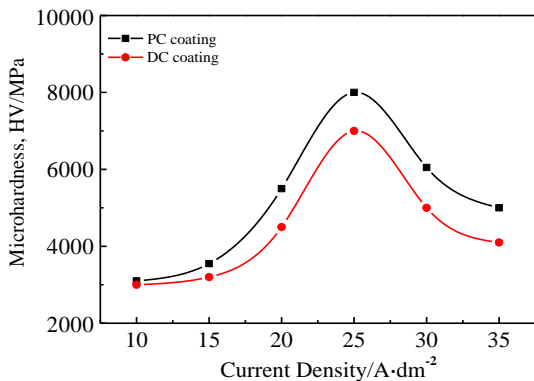


图 3 不同电流密度下获得的直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层的显微硬度

Fig.3 Vickers hardness of DC and PC alloy coatings obtained from different current density

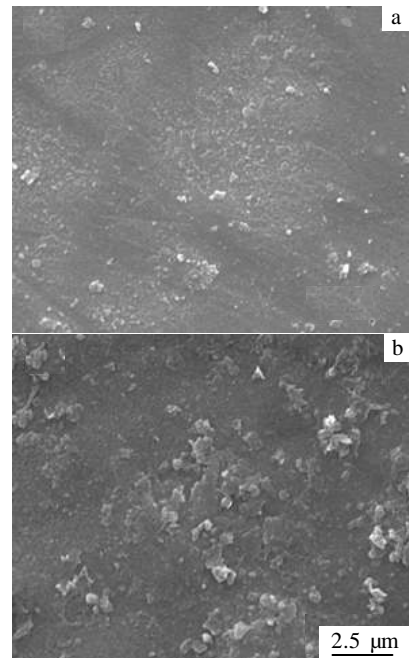


图 5 Ni-Cr 合金镀层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡腐蚀后的表面形貌
Fig.5 SEM morphologies of the PC (a) and DC (b) alloy coatings after corrosion tests in 3.5% NaCl solution

2.4 Ni-Cr 合金镀层的极化曲线

图 6 所示为直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。表 1 为用 Tafel 外推法得到的 Ni-Cr 合金镀层在 NaCl 溶液中的自腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}) 等相关电化学参数。

由图 6 可知, 直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线大体相似。由表 1 可知, 脉冲 Ni-Cr 合金镀层的腐蚀电流密度 I_{corr} 较直流合金镀层降低了约 1 个数量级, 由 1.911×10^{-4} 减小到 2.587×10^{-5} A/cm²; 自腐蚀电位 E_{corr} 由 -0.624 正移到 -0.477 V, 大大降低了自腐蚀反应的驱动力, 从而提高了脉冲合金镀层的耐腐蚀性。分析认为, 在脉冲电沉积过程中, 电流的通断可以减小 Ni-Cr 合金镀层的晶粒尺寸, 增加镀层致密度; 减小孔隙尺寸, 降低孔隙率。而镀层表面孔隙尺寸的减小和孔隙率的降低可以使腐蚀液难以浸入到镀层内的微孔中, 从而提高了脉冲合金镀层整体的耐腐蚀性能。

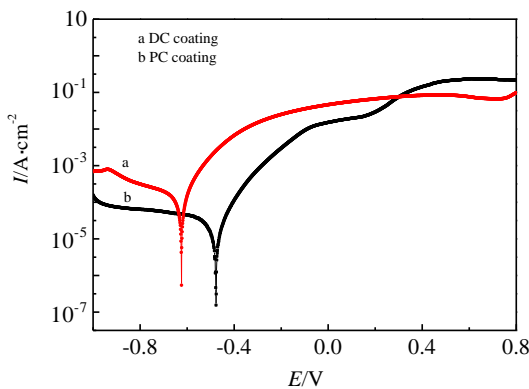


图 6 Ni-Cr 合金镀层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves for Ni-Cr alloy coatings in 3.5% NaCl solution

表 1 由极化曲线得到的 2 种合金镀层的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters obtained from the polarization curves

Coating	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/A \text{ cm}^{-2}$	β_c (V/decade)	β_a (V/decade)
DC	-0.624	1.911×10^{-4}	2.422	8.698
PC	-0.477	2.587×10^{-5}	2.464	9.844

Note: β_c -Tafel slope of cathode; β_a -Tafel slope of anode

3 结 论

1) 通过直流和脉冲电沉积法制备的 Ni-Cr 合金镀层均具有典型的纳米晶结构, 但脉冲合金镀层的平均晶粒尺寸更小 (由 45 nm 减小为 26 nm)。

2) 在 10~35 A/dm² 电流密度范围内, 脉冲合金镀层的显微硬度明显高于直流镀层, 且 2 种电沉积方式制备的合金镀层的显微硬度随电流密度的变化关系均呈峰状分布: 当电流密度为 25 A/dm² 时, 直流和脉冲 Ni-Cr 合金镀层的显微硬度值均达最大, 分别是 7000 和 8250 MPa。

3) 腐蚀及极化曲线测试结果显示, 与直流合金镀层相比, 脉冲合金镀层的腐蚀电流密度由 1.911×10^{-4} 减小到 2.587×10^{-5} A/cm², 自腐蚀电位由 -0.624 正移到 -0.477 V, 表明脉冲 Ni-Cr 合金镀层的耐腐蚀性明显优于直流合金镀层。

参考文献 References

- [1] Zhang Yan(张 艳), Peng Xiao(彭 晓), Wang Fuhui(王福会). *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 2009, 23(6): 610
- [2] Lajevardi S A, Shahrabi T. *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(22): 6775
- [3] Steinbach J, Ferkel H. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(8-9): 1813
- [4] Chen L, Wang L P, Zeng Z X et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(3-4): 599
- [5] Thiemig D, Bund A, Talbot J B. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(9): 2491
- [6] Mangam V, Bhattacharya S, Das K et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(3): 801
- [7] Zhong Yuanhui(钟远辉), Dai Pinqiang(戴品强), Xu Weichang(许伟长) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 1053
- [8] Xu Ruidong, Wang Junli, Guo Zhongcheng et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2009, 38(S1): 579
- [9] Zarghami V, Ghorbani M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 598: 236
- [10] Xia F F, Xu H B, Li C et al. *Applied Surface Science*[J], 2013, 271: 7
- [11] Chen W W, He Y D, Gao W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(15): 2487

Microstructure and Corrosion-resistance Performance of Ni-Cr Alloy Coatings by Direct Current and Pulse Current Electrodeposition

Du Dengxue, Sun Jian, Lv Hongfei, Zhou Lei

(Shandong Provincial Key Laboratory of Fine Chemicals, Qilu University of Technology, Ji'nan 250353, China)

Abstract: Ni-Cr alloy coatings were prepared on mild carbon steel surface by direct current (DC) electrodeposition and pulse current (PC) electrodeposition. X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) were used to analyze the phase structure and surface morphology. The corrosion behaviors of the Ni-Cr alloy coatings in the 3.5% (mass fraction) NaCl were investigated by a soak method and an electrochemical polarization method. The results show that microstructure and performance of the coatings are greatly affected by electrodeposition methods. The pulse electrodeposition can increase the amounts of new nuclei and reduce grain size, so the PC alloy coatings exhibit a relatively uniform and fine structure. The self-corrosion potential (E_{corr}) of PC alloy coatings is increased from -0.624 V to -0.477 V and the corrosion current density (I_{corr}) is decreased from 1.911×10^{-4} A cm^{-2} to 3.789×10^{-5} A cm^{-2} compared to those of the DC alloy coatings. The PC alloy coatings have better corrosion resistance than DC alloy coatings.

Key words: Ni-Cr alloy coatings; direct current and pulse current electrodeposition; structure and performance of coatings; corrosion resistance

Corresponding author: Du Dengxue, Ph. D., Professor, Shandong Provincial Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Qilu University of Technology, Ji'nan 250353, P. R. China, Tel: 0086-531-89631208, E-mail: dudengxue@163.com