

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161011001

电沉积非晶态Fe-Co-Ni-P镀层的制备及性能

罗婵媛^{1,2}, 纪秀林^{1,2}, 李 泽^{1,2}

(1. 河海大学 机电工程学院, 江苏 常州 213022; 2. 河海大学 疏浚技术教育部工程研究中心, 江苏 常州 213022)

摘 要: 通过改变镀液中 H_3PO_3 的添加量(15~40 g/L)制备不同P含量的Fe-Co-Ni-P镀层, 采用XRD衍射仪、交流阻抗谱和超声波气蚀试验, 分别研究和分析了P含量对镀层的结构以及腐蚀、气蚀性能的影响。结果表明: 该四元合金镀层基本都为非晶态。随着合金镀层中P含量增加, 镀层表面的胞状组织越来越细密, 其耐腐蚀性能逐渐增强。当镀液中 H_3PO_3 添加量为40 g/L时, 镀层的耐腐蚀性能最好。当镀液中 H_3PO_3 为15 g/L时, 交流阻抗谱表现出Warburg阻抗的特征, 溶液状态由电荷迁移、扩散以及化学反应混合。当镀液中 H_3PO_3 为20~40 g/L时, 镀层的交流阻抗谱都只有一个容抗弧, 表现出一个时间常数特征, 且电极过程存在扩散受阻的现象。当镀液中 H_3PO_3 为40 g/L时, 拟合的等效电路中的镀层电荷转移电阻 R_f 达到最大值 $3\,494\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。且当镀液中 H_3PO_3 的添加量为40 g/L时, 其镀层抗气蚀性能也最好。

关键词: 电沉积; 电镀; 极化曲线; 交流阻抗谱; 气蚀

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)02-0092-06

Preparation and Properties of Electrodeposited Amorphous Fe-Co-Ni-P Coatings

LUO Chan-yuan^{1,2}, JI Xiu-lin^{1,2}, LI Ze^{1,2}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou 213022, Jiangsu; 2. Engineering Research Center of Dredging Technology of Ministry of Education, Hohai University, Changzhou 213022, Jiangsu)

Abstract: Fe-Co-Ni-P alloy coatings with different P content were prepared by adjusting the amount of H_3PO_3 (15~40 g/L) in the bath. The influence of P content on the structure and properties of the electrodeposited Fe-Co-Ni-P alloy coating was analyzed by XRD, AC impedance spectra and ultrasonic cavitation test. The results show that these alloyed coatings are amorphous. Higher P content is beneficial to refine the cellular structure of coatings, which helps to improve the corrosion resistance of the coating. When the H_3PO_3 content in the bath is to 40 g/L, the coating has the best corrosion resistance. When the H_3PO_3 content in the bath is to 15 g/L, the AC impedance spectra show the characteristic of Warburg impedance. However, when the H_3PO_3 content in the bath is 20~40 g/L, it only have a capacitive arc, which indicates a blocked diffusion in the electrode process. When the H_3PO_3 content in the bath is to 40 g/L, the charge transfer resistance R_f of the equivalent circuit coating reaches the maximum value $3\,494\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ in all the coatings. Moreover, the coating fabricated from 40 g/L H_3PO_3 has the best cavitation resistance performance.

Keywords: electrodeposition; electroplate; polarization curve; AC impedance spectroscopy; cavitation

收稿日期: 2016-10-11; 修回日期: 2017-03-02

网络出版日期: 2017-03-10 08:15; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170310.0815.008.html>

通讯作者: 纪秀林(1975—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 表面技术与摩擦磨损; E-mail: xiulinji@gmail.com

基金项目: 国家自然科学基金(51475140)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51475140)

引文格式: 罗婵媛, 纪秀林, 李泽. 电沉积非晶态Fe-Co-Ni-P镀层的制备及性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 92-97.

LUO C Y, JI X L, LI Z. Preparation and properties of electrodeposited amorphous Fe-Co-Ni-P coatings[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 92-97.

0 引 言

电沉积镍合金不仅能够发挥镀镍层的性能优势, 还能通过加入其他元素, 使镀层具有更好的性能。工业生产对材料的耐磨损、耐腐蚀、硬度等性能要求越来越大。在镍镀层中添加铁元素能提高镀层的韧性、耐磨性, 部分镍被廉价的铁取代, 成本降低。镍镀层中添加钴元素, 使合金镀层获得优良的耐磨性、耐蚀性, 以及较高的硬度。当镀层中的磷含量达到某一范围时, 可获得非晶态镀层^[1]。非晶物质没有明显的晶格缺陷, 也不会有偏析现象的出现, 物质均匀等同, 具有优良的力学、耐磨及耐蚀性能。镍磷合金性能优异, 已有许多学者对二元、三元镍磷合金进行过研究。文中通过制备不同P含量下的Fe-Co-Ni-P四元合金镀层来研究其抗腐蚀、抗气蚀性能。

1 试样制备

1.1 试验材料的准备

镀层基体材料为4 mm×40 mm×50 mm的低碳钢, 所需的电镀溶液药品配方见表1, 配制镀液200 mL。电镀试验通过调节镀液中H₃PO₃的含量来改变合金镀层中P含量, H₃PO₃添加量(体积分数)分别为15、20、25、30、35、40 g/L。

表 1 Fe-Co-Ni-P合金镀层的镀液配方	
Table 1 Bath formula of Fe-Co-Ni-P alloy coatings	
Reagent	Content / (g·L ⁻¹)
NiSO ₄ ·6H ₂ O	120
NiCl ₂ ·6H ₂ O	40
FeSO ₄ ·7H ₂ O	20
CoCl ₂ ·6H ₂ O	10
H ₃ PO ₃	15~40
H ₃ BO ₃	30
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	40
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ Na	0.08
C ₆ H ₈ O ₆	10

1.2 合金镀层制备

样品在电镀之前需进行预处理: 喷砂→80 ℃热碱清洗→去离子水冲洗干净→常温下酸洗→去离子水冲洗干净。接着采用电镀整流器进行电镀试验, 电流密度为2 A/dm², 电镀温度保持60 ℃, 电镀时间为2 h, 电镀结束后对样品进行洗净吹干处理。制备得到光亮平整美观的合金镀层, 表面无毛刺无剥落。对电镀后的样品进行切割, 切割

后用超声波清洗仪清洗之后吹干。

2 试验方法

2.1 镀层结构及表面形貌表征

通过XRD(PANalytical, X'Pert PRO多晶粉末X射线衍射仪)分析对镀层进行结构研究, 测定条件为: X射线管电压40 KV, 电流30 mA, Cu靶Kα辐射, 测定范围20°~80°, 扫描1°/min; 采用Quanta200环境扫描电子显微镜进行表面形貌和能谱分析; 采用HXD-1000TMC显微硬度计对合金镀层表面和基体内部分别进行显微硬度测试, 载荷为200 g, 加载时间为15 s。

2.2 孔隙率测定

采用贴滤纸法测定镀层孔隙率^[2]。用去离子水配制腐蚀液, 腐蚀液成分为10 g/L铁氰化钾, 20 g/L氯化钠, 用该腐蚀液浸泡滤纸使其完全湿润, 将滤纸紧贴在待测合金镀层表面, 保持滤纸湿润, 10 min后取下滤纸, 冲洗印有有色斑点的滤纸, 然后将滤纸放置在干净的玻璃片上进行干燥处理, 待其干燥后计算滤纸上的斑点数目, 用每平方厘米出现的斑点数来表示孔隙率。

2.3 电化学测定

采用CHI660C电化学工作站测定极化曲线和交流阻抗谱来对镀层进行电化学分析。试验采用三电极系统, 分别为甘汞电极, 铂电极和工作电极, 合金镀层除了待测面其余都用环氧树脂将其封装, 腐蚀液为质量分数为3.5%氯化钠溶液。

2.4 抗气蚀性能测定

采用SLQS-1000超声波气蚀试验机测定镀层的抗气蚀性能, 试验中模拟了近海海域环境的气蚀状态。模拟海水采用质量分数为2.7%NaCl配制, 用48 μm(300目)过筛的细沙模拟海水中悬沙, 沙浓度取0.544 kg/m³, 试验温度为31 ℃, 模拟近海海域夏季水温^[3]。试验使用的变幅杆是Φ15, 试验时变幅杆伸入液面16 mm, 变幅杆探头与试样间隔1 mm, 功率为总功率1 000 W的50%, 超声时间为1.5 s, 间隙时间为0.5 s, 气蚀时间为8 h。

3 镀层组织结构与性能分析

3.1 镀层组织结构分析

图1为镀层X射线衍射图。所有Fe-Co-Ni-P合金镀层都在2θ约为45°左右具有一个较宽的漫射

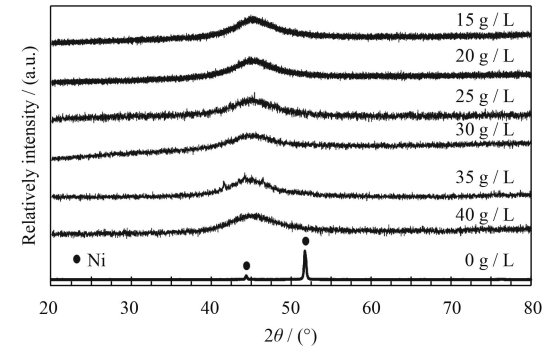


图1 镀液中不同H₃PO₃含量下Fe-Co-Ni-P合金镀层的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of Fe-Co-Ni-P alloy coating with different H₃PO₃ content in the bath

峰。因此，合金镀层基本均为非晶态结构。通过添加P元素，用这种电沉积工艺可以制备出非晶Fe-Co-Ni-P合金镀层。通过图2中的镀层表面形貌可以发现镀层表面形貌表现出多胞状组织聚集，呈菌落状分布的特点，且随着镀液中H₃PO₃含量的增加胞状组织越细。表2为能谱分析得出的镀层中各元素质量比，当镀液中添加的H₃PO₃质量分数从25 g/L变化到35 g/L时，镀层中P的质量比由11.06%增加到了11.59%。通过显微硬度测试，合金镀层表面硬度约为600~700 HV_{0.2}，比基体金属的硬度高出约500 HV_{0.2}。

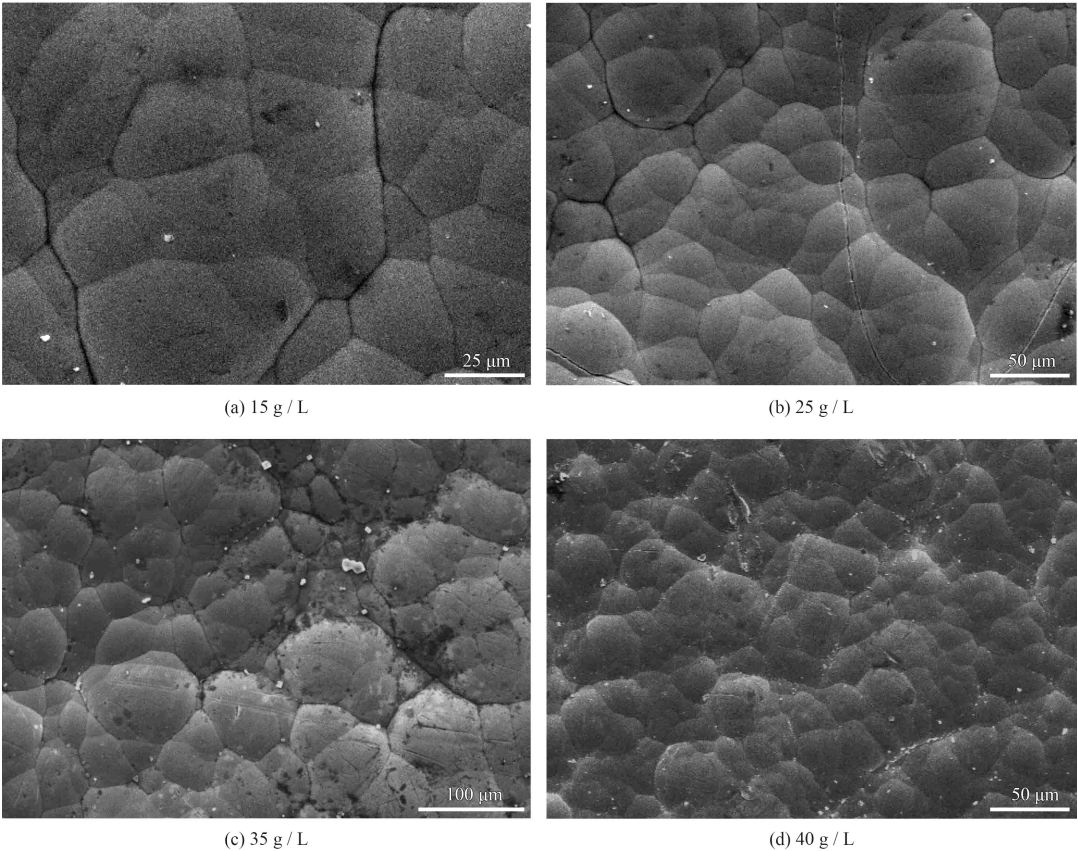


图2 H₃PO₃添加量对Fe-Co-Ni-P合金镀层表面形貌的影响

Fig.2 Effects of H₃PO₃ additions on the surface morphologies of Fe-Co-Ni-P alloy coatings

表 2 合金镀层中各元素的质量分数

Table 2 Mass fraction of each element in the alloy coating (w%)

Element	Content of H ₃ PO ₃		
	25 g/L	30 g/L	35 g/L
P	11.06	11.30	11.59
Fe	2.64	2.89	2.89
Co	8.73	7.86	8.89
Ni	77.57	77.95	76.64

3.2 镀层电化学性能分析

图3为合金镀层的极化曲线，通过塔菲尔直线外推法^[4]测得不同H₃PO₃含量下的合金镀层的腐蚀电流和腐蚀电位见表3，当镀液中H₃PO₃含量越来越多时，Fe-Co-Ni-P合金镀层的腐蚀电流越来越小，且在镀液中添加40 g/L H₃PO₃时达到最小值4.071 μA。随着镀液中H₃PO₃体积分数增加(从15~40 g/L)，合金镀层耐蚀性能逐渐增强。原因可

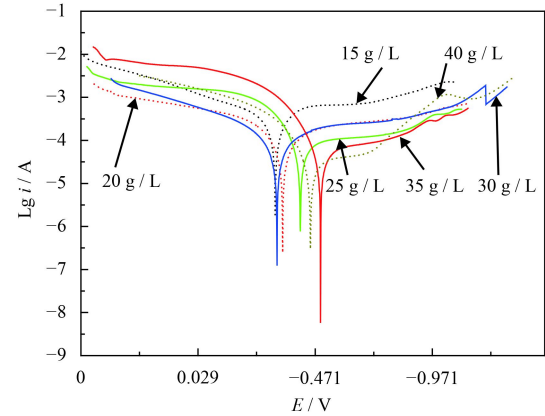


图3 在3.5% NaCl溶液中不同H₃PO₃含量下Fe-Co-Ni-P合金镀层的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Fe-Co-Ni-P alloy coating with different H₃PO₃ content in 3.5% NaCl solution

表3 不同H₃PO₃含量的Fe-Co-Ni-P合金镀层在3.5% NaCl溶液中的腐蚀电流和腐蚀电位

Table 3 Corrosion current and corrosion potential of Fe-Co-Ni-P alloy coating with different H₃PO₃ content in 3.5% NaCl solution

C _{H₃PO₃} /(g·L ⁻¹)	Corrosion current / μA	Corrosion potential / V
0	16.355	-0.187
15	31.570	-0.300
20	8.638	-0.332
25	8.927	-0.408
30	7.572	-0.308
35	5.564	-0.494
40	4.071	-0.451

能是合金镀层中P含量的增加,增加了结构紊乱度,且导致镀层组织变得更加均匀细密,表面胞状物也越来越小;同时,P本身为非金属元素,具有比金属元素更好的耐蚀性,从而提高了合金镀层的抗腐蚀性能。

图4为测量频率范围为1~105 Hz下测得的交流阻抗谱。图5为镀液中H₃PO₃添加量为15 g/L的交流阻抗谱的放大图。从图中能够直观得出,镀液中H₃PO₃添加量为15 g/L的合金镀层耐蚀性最差,而镀液中H₃PO₃添加量为40 g/L的合金镀层容抗弧半径最大,表明其阻抗最大,耐蚀性最好。且随着镀液中H₃PO₃的添加,合金镀层耐蚀性能逐渐升高。镀液中H₃PO₃为15 g/L的Fe-Co-Ni-P合金镀层表现出两个时间常数特征,也属于典型的Warburg阻抗。这说明在相同时间浸泡下,当镀液中H₃PO₃为15 g/L时,合金镀层上电解质溶液已经通过合金镀层的孔隙渗透到镀层与基体的界面,

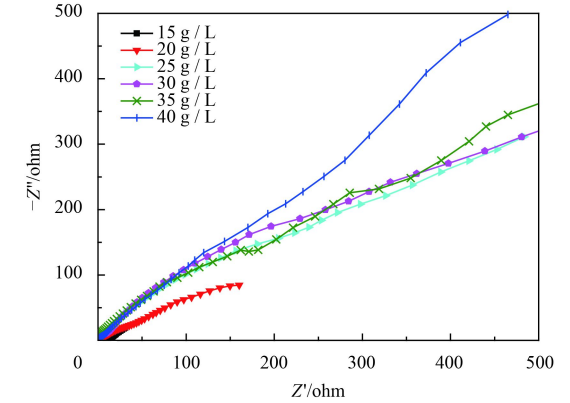


图4 不同H₃PO₃含量下Fe-Co-Ni-P镀层交流阻抗图谱

Fig.4 AC impedance spectroscopy of Fe-Co-Ni-P alloy coatings with different H₃PO₃ content

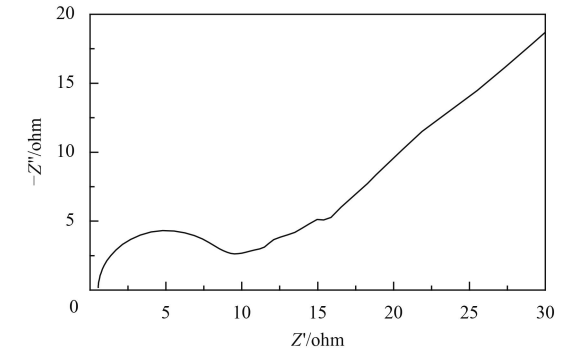


图5 镀液中H₃PO₃添加量为15 g/L的交流阻抗放大图

Fig.5 Enlarged view of AC impedance spectroscopy with 15 g/L H₃PO₃ content in the plating bath

基体金属已经发生腐蚀反应^[5],电解质溶液同时也破坏着合金镀层与基体金属之间的结合,使合金镀层局部与基体分离或者起泡。

其它5种情况下都只表现出一个时间常数特征,说明此时电解质溶液并未到达镀层与基体金属的界面,基体金属并未发生腐蚀反应。产生这种现象可能的原因是镀液中H₃PO₃添加量为15 g/L时的Fe-Co-Ni-P合金镀层表面孔隙率最大,约为2.9个斑点数/cm²(如表4所示)。在相同的浸泡时间内,当镀层中P含量增加后,镀层表面孔隙率有下降趋势,电解质溶液渗透到镀层与基体金属的界面就会显得更加困难,使基体金属得到了有效防护。在镀液中H₃PO₃添加量15 g/L的情况下,溶液

表4 H₃PO₃添加量对合金镀层表面孔隙率的影响

Table 4 Effects of H₃PO₃ additions on the surface porosities of the alloy coatings

C _{H₃PO₃} /(g·L ⁻¹)	15	20	25	30	35	40
Porosity (pellet·cm ⁻²)	2.857	1.143	0	0	1.097	0

状态由电荷迁移、扩散以及化学反应混合，在交流阻抗谱上，低频阶段受动力学控制，高频阶段受传质控制^[6]。而其余5种含量的合金镀层其电极过程受扩散控制。

采用Zsimpwin软件对交流阻抗谱进行了拟合，得到了相对应的等效电路。拟合电路图如图6所示。图6(a)为镀液中H₃PO₃为15 g/L的Fe-Co-Ni-P合金镀层拟合电路图，图6(b)为镀液中H₃PO₃含量从20~40 g/L的镀层交流阻抗谱拟合电路图。电路图中，R_s是溶液电阻；R_{ct}是基体金属电荷转移电阻；R_f表示镀层电荷转移电阻^[7]；Q指的是常相位角元件，一般情况下等效于电容器，又称为双电层电容。在这里，Q₁是合金镀层表面与电解质溶液之间的双电层电容，Q₂指的是基体金属与镀层之间的双电层电容。R_f越大，说明合金镀层表面电阻越大，要越过镀层转移电子也就越困难，阻抗也越大，合金镀层耐蚀性能就越好。

通过等效电路拟合，得到了当镀液中H₃PO₃添加量为20~40 g/L时的拟合数据，如表5所示。从表中可以看出，当添加的P含量增加时，其镀层电荷转移电阻R_f由290.8增加到了3 494 Ω·cm²。这说明

镀层表面电阻随着P含量的添加逐渐增大，阻抗也随之增加，则耐蚀性能也在镀液中H₃PO₃含量最大时(40 g/L)达到最佳。

电解质溶液能透过镀层微孔渗入镀层形成微观电通路^[8]，当镀液中H₃PO₃添加量为35 g/L时，合金镀层表面的孔隙率有所提高，达1.097 pellet/cm²(见表4中数据)，所以导致电解质渗入镀层与基体金属形成上述电通路使得基体金属的电荷转移电阻R_{ct}更小。

3.3 镀层抗气蚀性能分析

样品在气蚀试验后，镀层表面气蚀部分产生了明显变化，由光亮变得暗淡。由图7可以看出在镀液中H₃PO₃体积分数为25 g/L时，合金镀层气蚀过程中失重最大，为0.042 g，说明该含量下合金镀层的抗气蚀性能相对于其他含量最差。

图8是试样经过8 h气蚀试验后的表面形貌。从图8(a)可以看出，H₃PO₃添加量为25 g/L时试样表面基本已经没有合金镀层，并开始形成较大的气蚀凹坑，凹坑已逐渐向试样内部深入。

由图8(b)可见，此时合金镀层表面依然存在一些气蚀十分轻微、近似原镀层表面形态的区域，形成的气蚀孔明显比较细小。合金镀层表面的孔隙等缺陷在进行气蚀试验过程中，能够使空泡的成核、长大过程加剧并进一步在其周围爆裂^[9]，使镀层表面缺陷附近的材料首先被损耗。镀液中H₃PO₃添加量为15 g/L时Fe-Co-Ni-P合金镀层表面孔隙率是最大的，所以在气蚀试验中表现出的抗气蚀性能也不好。而镀液中H₃PO₃添加量为40 g/L时Fe-Co-Ni-P合金镀层的胞状结构细小、组织致密，其抗冲蚀性能表现很好。

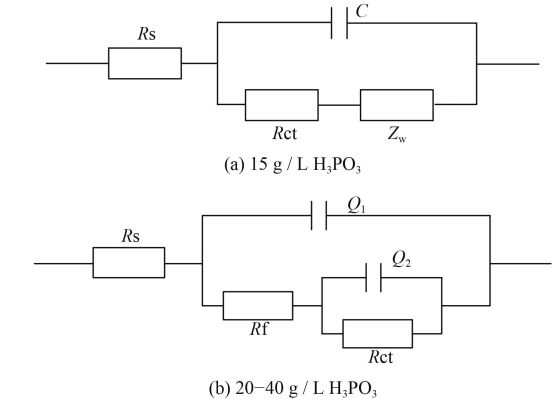


图6 Fe-Co-Ni-P镀层腐蚀等效电路

Fig.6 Equivalent circuit for the corrosion of Fe-Co-Ni-P coatings

表5 Fe-Co-Ni-P合金镀层的交流阻抗谱拟合数据				
Table 5 Fitting data of the AC impedance spectra for Fe-Co-Ni-P alloy coatings				
$C_{H_3PO_3} / (g \cdot L^{-1})$	$Q_1 / (10^{-6} \mu F \cdot cm^2)$	$R_f / (\Omega \cdot cm^2)$	$Q_2 / (10^{-4} \mu F \cdot cm^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot cm^2)$
20	25.25	290.8	2.281	21.44
25	6.191	1 639	2.631	23.91
30	3.767	1 910	1.592	24.51
35	2.231	2 720	3.783	15.86
40	1.741	3 494	1.230	49.18

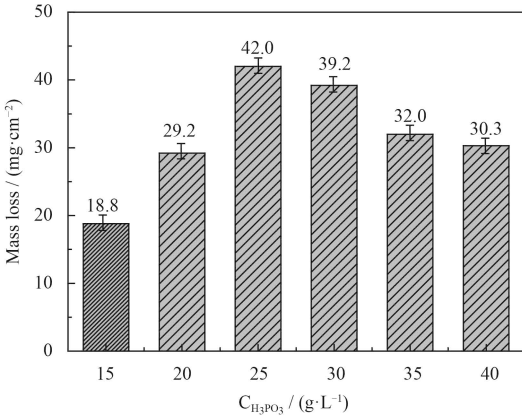


图7 气蚀8 h后Fe-Co-Ni-P镀层的失重

Fig.7 Weight loss of the samples after 8 h cavitation

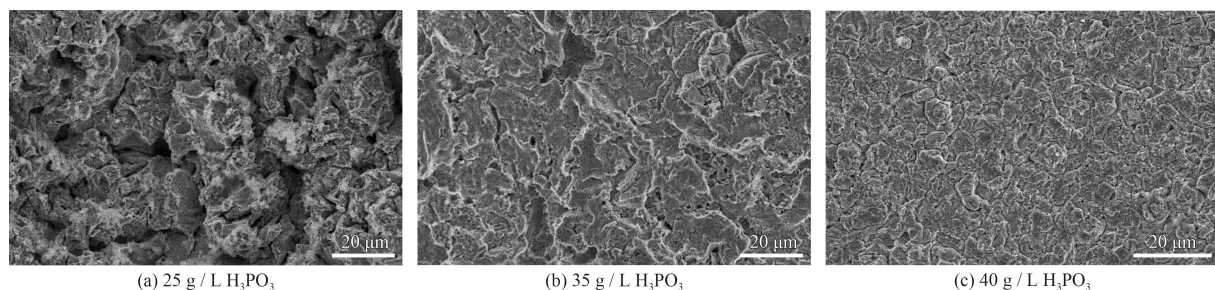


图8 镀液中不同 H_3PO_3 含量的镀层气蚀后表面形貌

Fig.8 Eroded surface morphologies of the samples made from different H_3PO_3 content in the plating bath

4 结 论

(1) 采用电沉积技术制备了Fe-Co-Ni-P多元合金镀层,其P质量分数约为11%,且镀层结构均呈非晶态。该非晶镀层具有硬度高、孔隙率低等优良性能。

(2) 当镀液中 H_3PO_3 添加量从15 g/L增加到40 g/L时,镀层表面胞状结构越来越均匀、细密,而且腐蚀电流由31.57 μA 减少至4.071 μA ,耐腐蚀性能逐渐增强。当镀液中 H_3PO_3 添加量15 g/L时,其交流阻抗谱表现出Warburg阻抗;当镀液中 H_3PO_3 添加量为40 g/L时,所获得的非晶镀层阻抗最大,具有最好的耐腐蚀性能。

(3) 超声波气蚀试验表明,镀液中 H_3PO_3 添加量为40 g/L时,所获得的非晶镀层具有最好的抗气蚀性能。

参考文献

- [1] 陈亚. 现代实用电镀技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
CHEN Y. Practical modern electroplating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2003 (in Chinese).
- [2] 魏攀, 陈斌, 何方波, 等. 锌-镍/纳米氧化铝复合电沉积及镀层结构性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(5): 1-5.
WEI P, CHEN B, HE F B, et al. Electrodeposition of Zn-Ni/nano- Al_2O_3 composite coating and study of its structure and properties[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(5): 1-5 (in Chinese).
- [3] 冯沈科. 舟山螺头水道冬季潮流悬沙特性及其数值模拟[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
FENG S K. The property and numerical simulation of the flow

suspended sediment in the Luotou strait of Zhoushan islands in winter[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012 (in Chinese).

- [4] 孙跃, 胡津. 金属腐蚀与控制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2013.
SUN Y, HUO J. Metal corrosion and control[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology press, 2013 (in Chinese).
- [5] 刘光明, 杨晓东, 林继月, 等. Al_2O_3 /有机硅/ SiO_2 杂化涂层电化学阻抗谱研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(6): 527-531.
LIU G M, YANG X D, LIN J Y, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of an Al_2O_3 /organosilicone/ SiO_2 hybrid coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(6): 527-531 (in Chinese).
- [6] 曹楚南. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
CAO C N. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002 (in Chinese).
- [7] 吴剑峰, 王结良, 吕涛, 等. 电化学阻抗谱研究三种涂层体系的耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(10): 760-802.
WU J F, WANG J L, LV T, et al. Corrosion resistance of three coating systems studied by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Corrosion and Protection, 2010, 31(10): 760-802 (in Chinese).
- [8] 毛肖, 张九渊, 薛进, 等. 热交换器耐高温涂料的电化学阻抗谱特性分析 [J]. 科技通报, 2005, 21(1): 19-23.
MAO X, ZHANG J Z, XUE J, et al. The EIS characteristic analysis of the heat exchanger heat resistant coatings [J]. Technolgy, 2005, 21(1): 19-23 (in Chinese).
- [9] LIN C J, CHEN K C, HE J L. The cavitation erosion behavior of electroless Ni-P-SiC composite coatings[J]. Wear, 2006, 261 (11/12): 1390-1396.

(责任编辑: 王鑫)