

电沉积 Ni-Sn-Mn 非晶镀层镀液组分优化及耐蚀性

孟庆波, 齐海东, 卢帅, 郭昭, 李运刚, 杨海丽

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要:为了提高低碳钢在海洋环境中的耐蚀性,采用脉冲电沉积技术在Q235钢表面制备Ni-Sn-Mn合金镀层,通过正交试验方法对镀液组分进行优化。利用扫描电镜(SEM)及附带的能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)、Tafel曲线和电化学阻抗谱(EIS)等方法对镀层表面形貌、元素含量、相结构及耐蚀性进行分析。结果表明:脉冲电沉积Ni-Sn-Mn镀层最优镀液组分为:10 g/L SnCl₂·2H₂O、55 g/L NiSO₄·6H₂O、50 g/L MnSO₄·H₂O 和 160 g/L Na₃C₆H₅O₇·2H₂O。最优镀液组分条件下制备的镀层为非晶态结构,镀层表面胞状颗粒均匀致密。镀层中Ni、Sn、Mn的质量分数分别为68.59%、21.57%、9.84%。与Ni-Sn镀层相比,Ni-Sn-Mn镀层在3.5%NaCl溶液中的自腐蚀电位(-0.346 V)更正,自腐蚀电流密度(2.816×10^{-8} A/cm²)更低,电荷转移电阻(12 580 Ω·cm²)更大,耐蚀性更好。

关键词:脉冲电沉积; Ni-Sn-Mn 非晶镀层; 镀液组分; 相结构; 耐蚀性

中图分类号: TG174.441

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)06-0084-11

Plating Bath Composition Optimization and Corrosion Resistance of Ni-Sn-Mn Amorphous Coating Prepared by Electrodeposition

MENG Qing-bo, QI Hai-dong, LU Shuai, GUO Zhao, LI Yun-gang, YANG Hai-li

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei)

Abstract: To improve the corrosion resistance of mild steel in marine environment, Ni-Sn-Mn alloy coatings were prepared on the surface of Q235 steel by pulse electrodeposition. Plating bath composition was optimized by orthogonal experiment method. Surface morphology, element content, phase structure, and corrosion resistance of the Ni-Sn-Mn coatings were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD), Tafel curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the optimized plating solution consists of 10 g/L nCl₂·2H₂O, 55 g/L iSO₄·6H₂O, 50 g/L MnSO₄·H₂O and 160 g/L Na₃C₆H₅O₇·2H₂O Ni-Sn-Mn coating deposited under optimized plating bath composition has an amorphous structure. Uniform and fine cellular particles are distributed densely on the surface of the coating. The mass fractions of Ni, Sn and Mn in the coating are 68.59%, 21.57% and 9.84%, respectively. Compared with the Ni-Sn coating, the Ni-Sn-Mn coating exhibits better corrosion resistance in 3.5% NaCl solution shown by a more positive corrosion potential (-0.346 V), a lower corrosion current density of 2.816×10^{-8} A/cm², and a bigger charge transfer resistance of 12 580 Ω·cm².

Keywords: pulse electrodeposition; Ni-Sn-Mn amorphous coating; plating bath composition; phase structure; corrosion resistance

收稿日期: 2017-06-15; 修回日期: 2017-08-28

网络出版日期: 2017-11-01 11:26; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20171101.1126.010.html>

通讯作者: 杨海丽(1968—), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 新型材料的制备及其表面改性; E-mail: sjmsxmhl@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(51474088)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51474088)

引文格式: 孟庆波, 齐海东, 卢帅, 等. 电沉积 Ni-Sn-Mn 非晶镀层镀液组分优化及耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2017, 30(6): 84-94.

MENG Q B, QI H D, LU S, et al. Plating bath composition optimization and corrosion resistance of Ni-Sn-Mn amorphous coating prepared by electrodeposition[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(6): 84-94.

0 引言

Q235 作为工程结构用钢, 具有良好的塑性、韧性和焊接性能, 价格低廉, 在海洋资源开发方面的应用较为广泛, 如海上钻井平台、油气输送管道、跨海大桥、钢铸码头和船舶等。但长期暴露在海洋环境中的钢结构腐蚀速率较快, 严重影响其使用寿命, 同时也存在着巨大的安全隐患^[1-3]。

采用表面处理技术在钢材表面制备抗腐蚀镀层是提高钢材耐蚀性的有效措施。化学镀和电沉积是常用的镀层制备方法。目前应用最多的电沉积方法主要有直流电沉积和脉冲电沉积。脉冲电沉积是使电沉积回路周期性地接通和断开, 或者在固定直流上再叠加某一波形脉冲的电沉积方法。与直流电沉积相比, 脉冲电沉积法有 3 个变量, 即峰值电流密度、导通时间和间歇时间, 而常规直流电沉积只有电流密度可以改变, 通过控制脉冲电沉积 3 个参数可以制备出表面晶粒细化和电化学性能优良的高质量镀层^[4-5]。工业上采用脉冲电沉积技术能够降低浓差极化, 提高阴极电流密度, 改善镀层物理性能和减少添加剂的使用, 所得镀层平整致密、附着性好, 成为镀层制备的理想选择^[6]。

传统的纯镍镀层性能具有一定的局限性, 很难满足某些苛刻环境下的特殊要求, 通过使镀层合金化、多元化来改善镀层综合性能是现代工业发展的迫切需求。在纯镍基础上添加适当的合金元素形成镍基合金, 不仅可以在一定程度上细化晶粒, 还能使镀层兼具多种优异的性能。目前研究较多的镍基二元合金镀层主要包括 Ni-Cu^[7]、Ni-Cr^[8]、Ni-W^[9]、Ni-P^[10] 和 Ni-Sn^[11] 等。

Ni-Cu 合金具有良好的机械性、磁性和电催化性能, 在海水、酸性和碱性介质中表现出优异的耐蚀性, 但沉积过程中析氢剧烈, 导致电流效率较低和氢脆; 电沉积 Ni-Cr 镀液中 Cr⁶⁺ 具有毒性且污染环境, 工业上 Ni-Cr 镀层的应用逐渐被取代; Ni-W 合金耐磨性和抗高温腐蚀性能良好, 但电沉积 Ni-W 镀层残余应力较大, 镀层存在严重裂纹, 影响镀层质量^[9]; Ni-P 非晶镀层有很好耐磨性、耐腐蚀和电磁屏蔽性, 但镀层孔隙率较高、致密性差、硬度低, 限制了其在高 Cl⁻ 海水环境中的应用。Ni-Sn 合金具有优异的抗腐蚀性、耐磨性、可焊性及延展性, 外观与铬相似, 可代替

铬, 在工业上广泛用于钢铁材料及电子产品的抗腐蚀和装饰性镀层^[12]。然而, 在腐蚀性较强的海洋环境下, Ni-Sn 合金耐蚀性有待进一步提高, 并且 Ni 和 Sn 价格较昂贵, 生产经济性差。

研究表明在不同体系合金中引入少量 Mn 元素, 能提高合金的耐蚀性^[13-16]。在 Ni-Sn 合金中加入第 3 种元素 Mn 有利于提高耐蚀性, 同时还可减少金属 Ni 和 Sn 的用量, 降低成本, 具有经济实用价值。有关电沉积 Ni-Sn-Mn 合金镀层的研究鲜有报道。文中采用脉冲电沉积技术在 Q235 钢表面制备 Ni-Sn-Mn 合金镀层, 利用正交试验方法研究镀液中主盐及络合剂浓度对镀层表面形貌、元素含量、相结构和自腐蚀电流密度的影响, 优化电沉积 Ni-Sn-Mn 镀层的镀液组分, 分析最优镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-Mn 镀层成分结构, 利用 Tafel 曲线及电化学阻抗谱 (EIS) 评价其耐蚀性。

1 试 验

1.1 基材预处理

以 20 mm×18 mm×1 mm 的 Q235 钢片作阴极, 纯镍板作阳极。前处理工艺: 基体→打磨(依次采用 360、500、800 和 1 000 号砂纸打磨至无明显划痕)→蒸馏水洗→碱洗除油[10%NaOH(质量分数, 下同) 溶液中浸泡 10 min]→蒸馏水洗→酸洗(15%HCl 浸泡 30 s)→蒸馏水、酒精超声波清洗→干燥备用。

1.2 镀液组分及工艺

镀液组分: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10~30 g/L、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25~55 g/L、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 40~60 g/L 为主盐, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 145~175 g/L 为络合剂, 其它成分 H_3BO_3 30 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 g/L, EDTA-2Na 20 g/L, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (SDS) 0.1 g/L, 甘氨酸 8 g/L, 抗坏血酸 3 g/L。用蒸馏水配制成镀液, 先在温度为 30 ℃ 的水浴锅中静置 1 h, 用 SMD-30P 型智能多组换向脉冲电镀电源, 并配以 DF-101 集热式恒温加热磁力搅拌器进行施镀。采用正向单脉冲的电沉积方式, 脉冲电流波形如图 1 所示, 电镀工艺参数为: 脉冲周期 1 000 μs, 占空比 20%, 平均电流密度 10 A/dm², 镀液温度 30 ℃, 沉积时间 30 min, 搅拌速度 300 r/min, pH 值 4.0。选取主盐及络合剂浓度为影响因素, 进行 4 因素 3 水平正交试验, 因素水平表 $L_9(3^4)$ 见表 1。

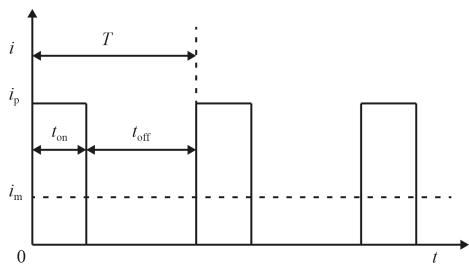


图 1 脉冲电流波形图

Fig.1 Pulse current waveform

表 1 $L_9(3^4)$ 正交试验因素水平表Table 1 Orthogonal factors and levels of $L_9(3^4)$ (g/L)

Level	$C_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$	$C_{\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	$C_{\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$	$C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$
(A)	(B)	(C)	(D)	
1	10	25	40	145
2	20	40	50	160
3	30	55	60	175

1.3 性能检测

采用 S-4800 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察镀层表面形貌, 用仪器附带的能谱仪 (EDS) 分析镀

层元素含量; D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪检测镀层相结构; Axiovert200MAT 蔡司金相显微镜观察镀层横截面; ZAHNER 公司 IM6eX 型电化学工作站进行电化学测试, 采用三电极体系, 以待测试样 (工作面积 1 cm^2) 为工作电极, 铂片作辅助电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 检测镀层在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性。Tafel 曲线扫描速率为 2 mV/s, 电化学阻抗谱扰动信号幅值为 5 mV, 测试频率 10 mHz~100 kHz。浸泡腐蚀试验中的腐蚀介质为渤海湾唐山港区域的自然海水, 将待测试样在自然海水中分别浸泡 120、240、360 和 480 h 后, 观察镀层腐蚀后的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果及极差

以 Ni-Sn-Mn 镀层表面形貌、自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 为评价指标。表 2 根据镀层表面形貌的均匀性、致密性及表面胞状颗粒大小对镀层进行评分, 分为 5 个等级 (分值越高, 表面形貌越好)。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果及极差分析Table 2 Experimental results and range analysis of $L_9(3^4)$ orthogonal test

Sample No.	A	B	C	D	Score of surface	$J_{\text{corr}} / (10^{-8}\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	w(Ni) / %	w(Sn) / %	w(Mn) / %
1	10	25	40	145	1	102.8	71.78	25.91	2.64
2	10	40	50	160	4	3.612	69.41	22.92	7.67
3	10	55	60	175	5	52.63	69.13	27.62	3.25
4	20	25	50	175	2	7.761	71.15	22.44	6.41
5	20	40	60	145	2	115.9	71.74	26.73	2.56
6	20	55	40	160	5	40.43	72.23	24.23	3.54
7	30	25	60	160	4	9.614	70.75	22.93	6.32
8	30	40	40	175	3	241.2	71.42	27.41	1.17
9	30	55	50	145	1	23.29	71.45	23.96	4.59
<hr/>									
Score of surface	k_1	3.33	2.33	3	1.33				
	k_2	3	3	2.33	4.33				
	k_3	2.67	3.67	3.67	3.33				
	R	0.66	1.34	1.34	3				
<hr/>									
$J_{\text{corr}} / (10^{-7}\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	k_1	5.281	4.005	12.81	8.065				
	k_2	5.469	12.02	1.155	1.789				
	k_3	9.137	3.858	5.918	10.03				
	R	3.856	8.165	11.66	8.245				
<hr/>									
$w(\text{Mn}) / \%$	k_1	4.52	5.12	2.45	3.26				
	k_2	4.17	3.80	6.22	5.84				
	k_3	4.03	3.79	4.04	3.61				
	R	0.49	1.33	3.77	2.58				

由电化学工作站测得镀层在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 极化曲线, 通过曲线外推法获得自腐蚀电流密度值。正交试验结果及极差分析具体见表 2。

2.2 镀层的表面形貌

图 2 为不同镀液组分条件下制备的 Ni-Sn-Mn 镀层表面形貌。由图 2 可见, 镀层表面均由胞状颗粒构成, No.5、No.7 和 No.9 镀层表面胞状颗粒较粗大, 且大小不均匀; No.3 和 No.6 镀层表面胞状颗粒均匀细小, 排列平整致密; No.1、No.2、No.4 和 No.8 镀层胞状颗粒间缝隙较大, 孔隙较多。由正交试验极差分析可知(见表 2), 表面形貌影响因素主次顺序为: D>C=B>A, 络合剂 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度对镀层表面形貌的影响最大。 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 发生络合反应形成络合离子团的反应方程式如式(1)、(2) 和(3) 所示。由络合反应式(1)、(2) 和(3) 可

知, 当镀液中柠檬酸根离子 $[\text{Cit}^{3-}]$ 与 Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 总的金属离子摩尔浓度比为 1:1 时, 恰好完全络合。



No.5、No.7 和 No.9 镀液柠檬酸根离子 $[\text{Cit}^{3-}]$ 与总金属离子摩尔浓度比值分别为 0.83、0.93 和 0.77, 此时 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度较低, 与金属离子络合不完全, 阴极极化作用较弱, 沉积过电位较低, 形核率较小; 另外, 镀液中游离的 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 较多, 易形成 Ni(OH)_2 、 Sn(OH)_2 及 Mn(OH)_2 沉淀, 镀液稳定性差, 造成镀层表面胞状颗粒粗大且不均匀。No.3 和 No.6 镀液 $[\text{Cit}^{3-}]$ 与总金属离子摩尔浓度比值分别为 0.98 和 1.02, 接近完全络合, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对

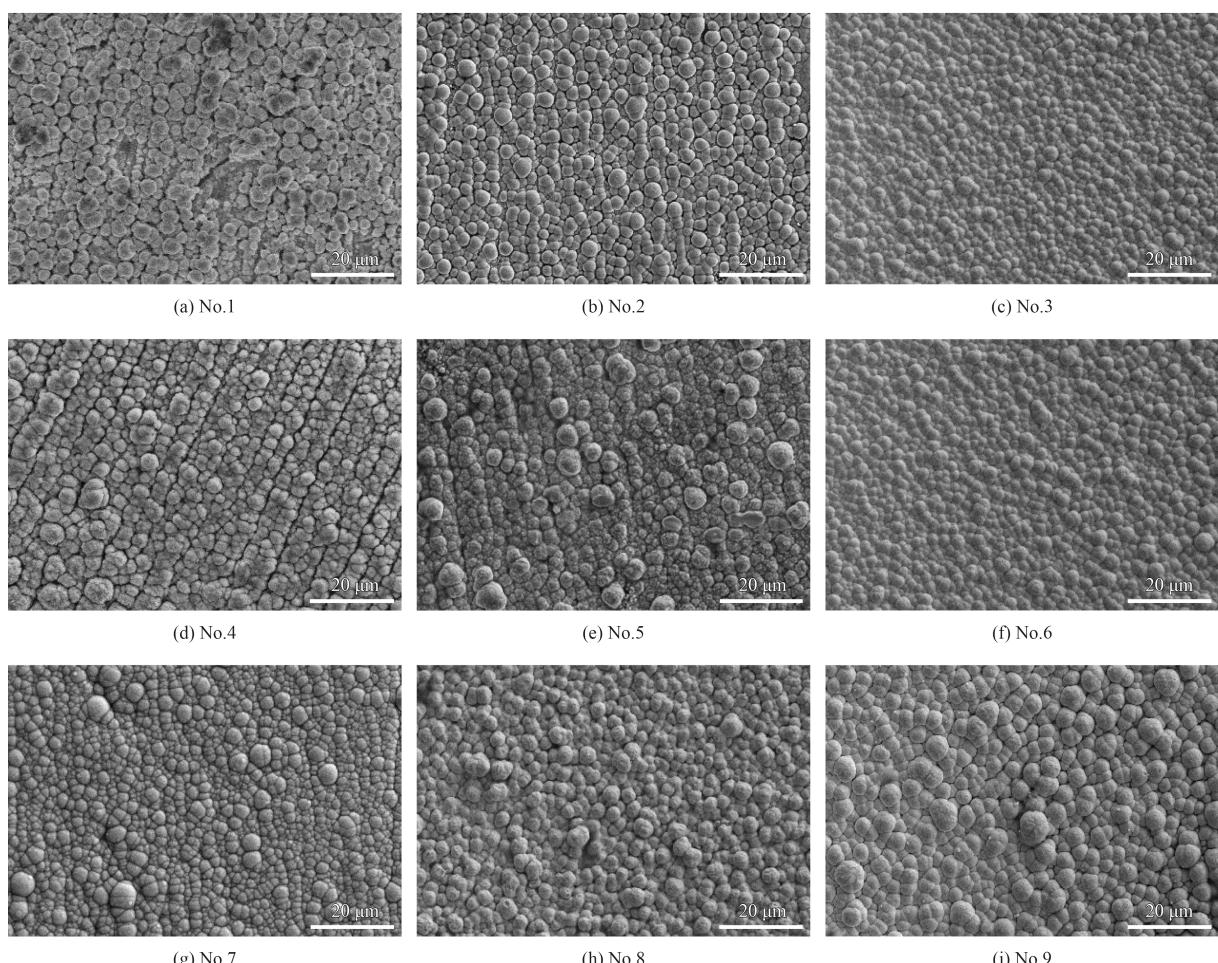


图 2 不同镀液组分制备 Ni-Sn-Mn 镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Ni-Sn-Mn coatings deposited under different plating bath compositions

金属离子络合作用增强，阴极极化增大，提高了电沉积形核率。同时镀液中游离的金属离子减少，降低了氢氧化物形成的可能性，镀液稳定性提高^[17-18]，镀层均匀细密，表面形貌较好。

No.1、No.2、No.4 和 No.8 镀液[Cit³⁻]与总金属离子摩尔浓度比值分别为 1.31、1.11、1.24 和 1.14，此时 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过量，一方面镀液中游离的[Cit³⁻]浓度过高，抑制络合离子的水解，使金属离子从络合离子团中解离出来变得困难，阻碍还原沉积过程进行，降低沉积速率。另一方面 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度过高，析氢过电位升高，阴极表面析氢副反应加剧^[19]，导致镀层疏松多孔，表面形貌变差。

2.3 镀层的合金元素含量

不同镀液组分制备镀层的 Ni、Sn 和 Mn 质量分数列于表 2。由表 2 可知，Ni 和 Sn 含量较高，分别为 69.13%~71.78% 和 22.44%~27.62%，变化幅度较小；Mn 含量较低，为 1.17%~7.67%，但变化幅度最大，表明镀层中 Mn 含量受镀液组分影响最大。

由 Mn 的质量分数极差分析可知（见表 2），Mn 含量影响因素主次顺序为：C>D>B>A， $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为影响镀层 Mn 含量的主要因素。随着 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度的增大，Mn 含量呈先提高后降低的趋势。这是因为当 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度较低时，随浓度的升高，镀液中 Mn^{2+} 与柠檬酸根离子[Cit³⁻]形成的络合离子增多，增大了其在阴极表面放电几率，镀层中 Mn 含量升高；当 Mn^{2+} 与 [Cit³⁻] 完全络合时，继续增加 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度，一方面镀液中游离的 Mn^{2+} 增多，促进络合反应正向进行， MnCit 在阴极表面解离放电受抑制，另一方面金属离子浓度过高，使阴极极化作用减弱，不利于还原电位较负的 Mn^{2+} 沉积，镀层中 Mn 含量降低。

2.4 镀层的相结构

图 3 为不同镀液组分制备镀层的 XRD 图谱。由图 3 可知，镀层在 2θ 为 40° ~ 50° 之间均出现不同强度及宽化程度的 Ni 衍射峰。当镀层中 Mn 含量较低时，衍射峰比较尖锐，在 31° 、 43° 及 73° 附近出现 Ni_3Sn_4 相的特征峰，在 60° 和 73° 附近出现 Ni_4Sn 相的特征峰，由于 Mn 含量较低，未出

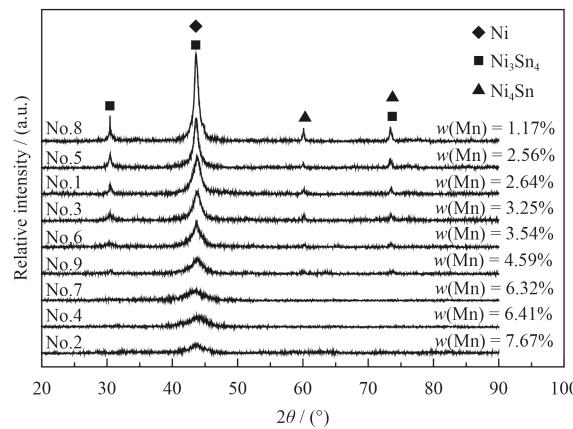


图 3 不同镀液组分制备 Ni-Sn-Mn 镀层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ni-Sn-Mn coatings deposited under different plating bath compositions

现含 Mn 相的特征峰。随着镀层中 Mn 含量的升高，衍射峰强度减弱，半高宽增大；当镀层中 Mn 质量分数在 6.32% 以上时，出现宽化的“馒头状”峰形，表明镀层由晶态逐渐变为非晶态，且 Mn 含量越高，镀层非晶化程度越大。这是因为沉积过程中 Mn 的加入会引起晶格畸变，当 Mn 含量达到一定值后，由于晶格畸变过大导致晶体结构的长程有序规则排列遭到破坏，形成了长程无序、短程有序的非晶态结构^[20-21]。

2.5 镀层的自腐蚀电流密度

由正交试验极差分析可知（见表 2），自腐蚀电流密度影响因素主次顺序为：C>D>B>A， $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度对自腐蚀电流密度影响最大，这可能与镀层中 Mn 含量有关。图 4 为镀层 Mn 含量对自腐蚀电流密度影响。由图 4 可知，Mn 含量越高，自腐蚀电流密度越低，耐蚀性越好。但随着镀层 Mn 含量的升高，自腐蚀电流密度降低速率减小，并逐渐趋于稳定值。这是因为 Ni 为面心立方结构，常温下 Sn 为四方晶系晶体结构，晶胞中原子数均为 4，Mn 为体心立方结构，晶胞中原子数为 2，Ni 和 Sn 晶胞尺寸较大，沉积时易形成位错和空穴，镀层致密性差，腐蚀倾向较大，Mn 晶胞尺寸相对较小，可填补空穴，减少缺陷的形成，提高镀层致密性^[22]，耐蚀性增强。但 Mn 含量超过一定值，晶体结构发生改变形成非晶，此时镀层不存在晶界、位错等缺陷，耐蚀性达到极限值并趋于稳定，不再随 Mn 含量增大而变化。

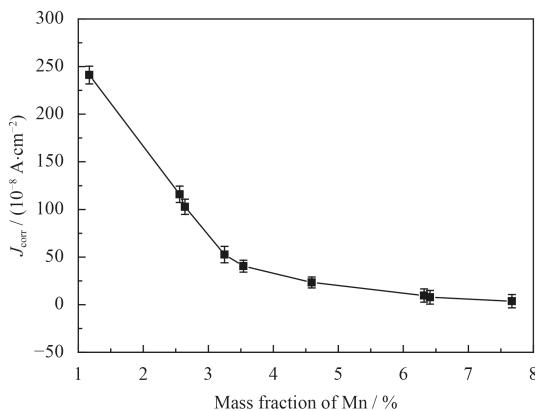


图 4 镀层中 Mn 含量对自腐蚀电流密度的影响

Fig.4 Effect of Mn content in coatings on corrosion current density

2.6 镀液组分优化

由表面形貌分析, 表面评分越高, 镀层表面形貌越好, 优化方案为 A1B3C3D2; 由自腐蚀电流密度分析, 自腐蚀电流密度越小, 耐蚀性越高, 优化方案为 A1B3C2D2。

综合镀层两个指标分析, 可确定脉冲电沉积 Ni-Sn-Mn 镀层最优镀液组分为 A1B3C2D2, 即 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 g/L、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 55 g/L、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50 g/L 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 160 g/L。最优镀液组分的摩尔浓度比为 A : B : C : D = 1 : 5 : 8 : 14。

图 5 为最优镀液组分制备的 Ni-Sn-Mn 镀层表面形貌, 由图 5 可知, 镀层表面胞状颗粒均匀细小, 排列平整致密。对最优镀液组分下制备的 Ni-Sn-Mn 镀层进行 5 次重复试验, EDS 能谱分析各镀层 Mn 的质量分数列于表 3, 误差分析如下:

均值:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 9.69 \quad (4)$$

标准差:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.52 \quad (5)$$

变异系数:

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = 5.37\% \quad (6)$$

No.4 重复试验结果表明镀层 $w(\text{Mn})\%$ 偏差最小。图 6 为该 Ni-Sn-Mn 镀层的 EDS 图谱, 由镀

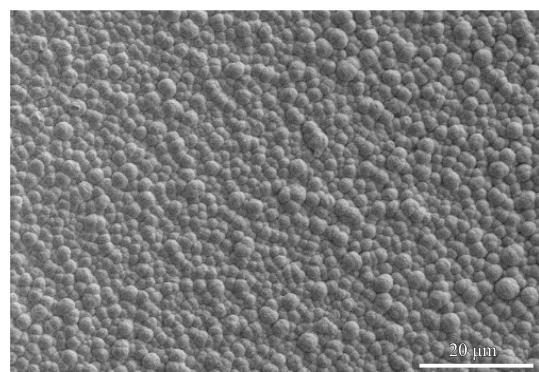


图 5 最优镀液组分制备 Ni-Sn-Mn 镀层的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of Ni-Sn-Mn coating deposited under optimized plating bath compositions

表 3 最优镀液组分下重复试验所得镀层的 Mn 含量

Table 3 Mn content of coatings deposited under optimized plating bath compositions in repeated tests

No.	1	2	3	4	5
$w(\text{Mn})$	9.52	10.18	8.87	9.84	10.03
Deviation	-0.17	0.49	-0.82	-0.15	0.34

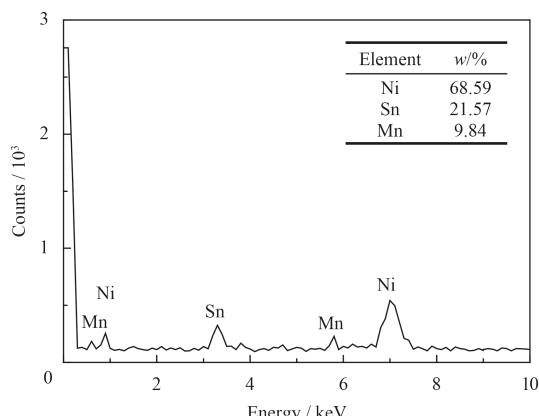


图 6 最优镀液组分制备 Ni-Sn-Mn 镀层的 EDS 能谱分析

Fig.6 EDS patterns analysis of Ni-Sn-Mn coating deposited under optimized plating bath compositions

能谱分析结果可知, 最优镀液组分条件下所得镀层 Ni、Sn、Mn 的质量分数分别约为 68.59%、21.57%、9.84%。

Ni-Sn-Mn 镀层的 XRD 图谱如图 7 所示。由图 7 可见, 镀层在 2θ 为 $40^\circ \sim 50^\circ$ 附近出现了明显的漫散“馒头状”衍射峰, 其半高宽的宽化程度较大, 表明镀层为典型的非晶态结构。相对于晶体结构而言, 非晶镀层结构更均匀, 不存在晶界、位错及偏析等缺陷, 且表现为各向同性, 因而镀层具有良好的耐蚀性^[23]。

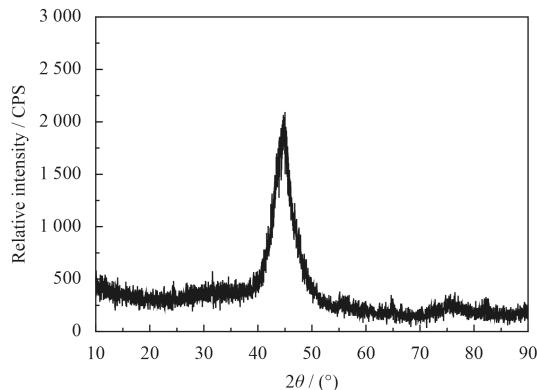
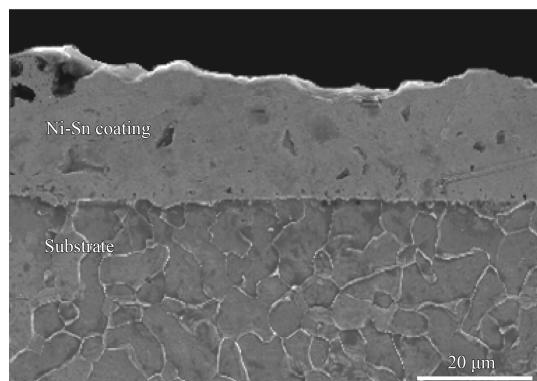


图 7 最优镀液组分制备 Ni-Sn-Mn 镀层的 XRD 图谱

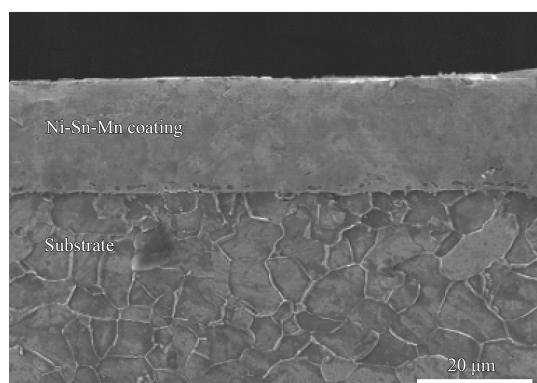
Fig.7 XRD patterns of Ni-Sn-Mn coating deposited under optimized plating bath compositions

2.7 镀层的耐蚀性

图 8 为最优镀液组分下制备的 Ni-Sn-Mn 镀层和 Ni-Sn 镀层的截面形貌。Ni-Sn 镀层的镀液组分借鉴宋振兴等^[24]的研究成果，并采用脉冲电沉积方式制备，所得镀层 Sn 的质量分数为 24.29%。由图 8 可知，脉冲电沉积 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层



(a) Ni-Sn coating



(b) Ni-Sn-Mn coating

图 8 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层的截面形貌

Fig.8 Cross section morphologies of Ni-Sn and Ni-Sn-Mn coatings

厚度均在 20 μm 左右，与基体结合紧密，界面处未出现缝隙。但 Ni-Sn 镀层表面粗糙不平，镀层中存在孔隙，致密性差；Ni-Sn-Mn 镀层均匀致密，表面平整，镀层质量较高。

图 9 为 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线。由 Tafel 曲线外推法所得自腐蚀电位 (E_{corr})、自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 及重复试验自腐蚀电流密度误差分析如表 4 所示。由图 9 可知，Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层的 Tafel 曲线阳极区均存在一定钝化区域，说明在镀层表面形成了具有保护作用的钝化膜^[25]。由表 4 可知，与 Ni-Sn 镀层相比，Ni-Sn-Mn 镀层自腐蚀电位更正，自腐蚀电流密度降低了 1 个数量级，耐蚀性提高。

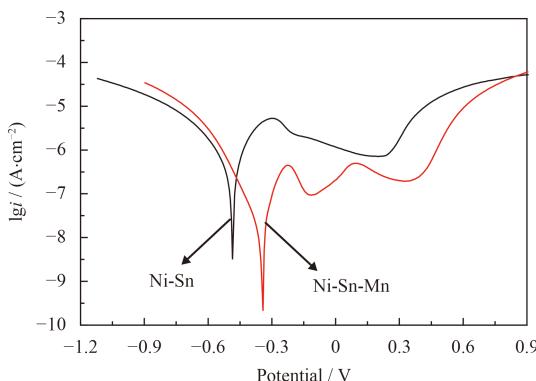


图 9 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig.9 Tafel curves of Ni-Sn and Ni-Sn-Mn coatings in 3.5%NaCl solution

图 10 为 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。由图 10(a) 可知，Bode 图低频区，Ni-Sn-Mn 镀层腐蚀阻抗模值明显高于 Ni-Sn 镀层，电解液较难向镀层渗透。Ni-Sn-Mn 镀层的频率-相位角曲线只有一个电容峰，即只有一个时间常数，而 Ni-Sn 镀层频率-相位角曲线出现了双峰形态，镀层腐蚀过程有两个时间常数，分别对应于腐蚀液/镀层、腐蚀液/基体两个界面，说明镀层存在较多孔隙^[26-27]。Ni-Sn-Mn 镀层的最大相位角 (75°) 大于 Ni-Sn 镀层 (53°)，表明 Ni-Sn-Mn 镀层腐蚀速率比 Ni-Sn 镀层低^[28]。由图 10(b) 可知，Ni-Sn-Mn 镀层的 Nyquist 图为一条压扁的半圆形容抗弧，而 Ni-Sn 镀层 Nyquist 图具有双容抗弧特征。

根据电化学阻抗谱特征建立 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层的等效电路模型，如图 11(a)(b) 所示。其

表 4 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀参数及误差

Table 4 Corrosion parameters and error analysis of Ni-Sn and Ni-Sn-Mn coatings in 3.5% NaCl solution

Sample	No.	E_{corr} / V	J_{corr} / (10^{-8} A·cm $^{-2}$)	Deviation / (10^{-8} A·cm $^{-2}$)	\bar{x} / (10^{-8} A·cm $^{-2}$)	S / (10^{-8} A·cm $^{-2}$)	RDS / %
Ni-Sn	1	-0.475	33.42	-6.772			
	2	-0.486	41.31	1.125			
	3	-0.471	43.26	3.073	40.19	5.817	14.47
	4	-0.502	35.33	-4.864			
	5	-0.495	47.62	7.432			
Ni-Sn-Mn	1	-0.343	0.879 3	-2.568			
	2	-0.352	5.146	1.699			
	3	-0.346	2.816	-0.631	3.447	2.668	77.40
	4	-0.332	7.012	3.565			
	5	-0.347	1.242	-2.205			

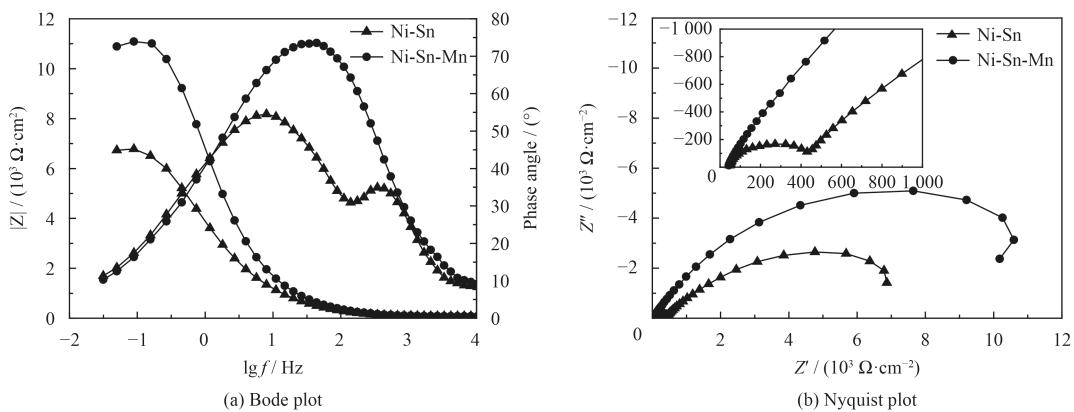


图 10 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.10 EIS of Ni-Sn and Ni-Sn-Mn coatings in 3.5% NaCl solution

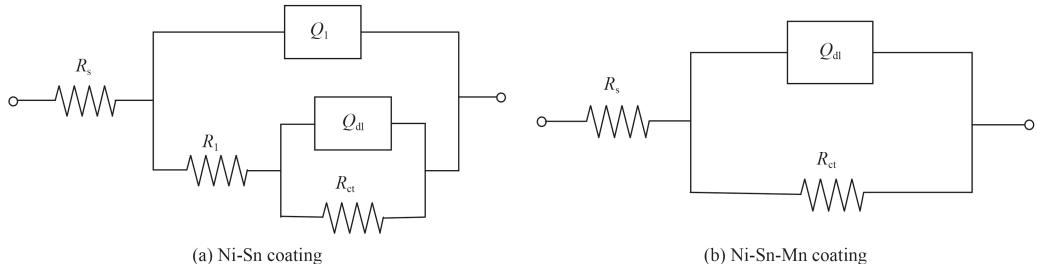


图 11 Ni-Sn 和 Ni-Sn-Mn 镀层的等效电路

Fig.11 Equivalent circuits of Ni-Sn and Ni-Sn-Mn coatings

中, R_s 、 Q_1 、 R_1 、 Q_{dl} 和 R_{ct} 分别表示溶液电阻、与镀层电容相关的常相位角元件、镀层微孔电阻、与双电层电容相关的常相位角元件和电荷转移电阻, n_1 和 n_{dl} 分别为 Q_1 和 Q_{dl} 的弥散指数。利用 Zsimpwin 软件对阻抗谱进行参数拟合, 拟合结果列于表 5。由表 5 可知, Ni-Sn-Mn 镀层腐蚀过程电荷转移电阻 R_{ct} 值 ($12\ 580 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 比 Ni-Sn 镀层 R_{ct} 值 ($6\ 241 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 大, 耐蚀性更高。这与

Tafel 曲线分析结果一致。

图 12 为 Ni-Sn-Mn 镀层在自然海水中浸泡腐蚀不同时间后的表面形貌。由图 12 可见, 海水浸泡腐蚀 120 h, 镀层晶粒变模糊, 表面形成一层腐蚀产物膜; 浸泡 240 h, 镀层表面出现微裂纹, 腐蚀时间延长至 360 h, 裂纹显著增多, 镀层表面呈类似干枯河床的“干泥状”; 经过 480 h 海水浸泡腐蚀后, 镀层表面存在少量圆形点蚀坑。这是由

表 5 等效电路元件拟合参数

Table 5 Fitting parameters of the elements in equivalent circuit

Sample	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl} / (10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1 / (10^{-8} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1 / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Ni-Sn	54.95	1.769	0.904 3	6 241	8.383	0.993 2	475.4
Ni-Sn-Mn	42.52	1.172	0.864 6	12 580			

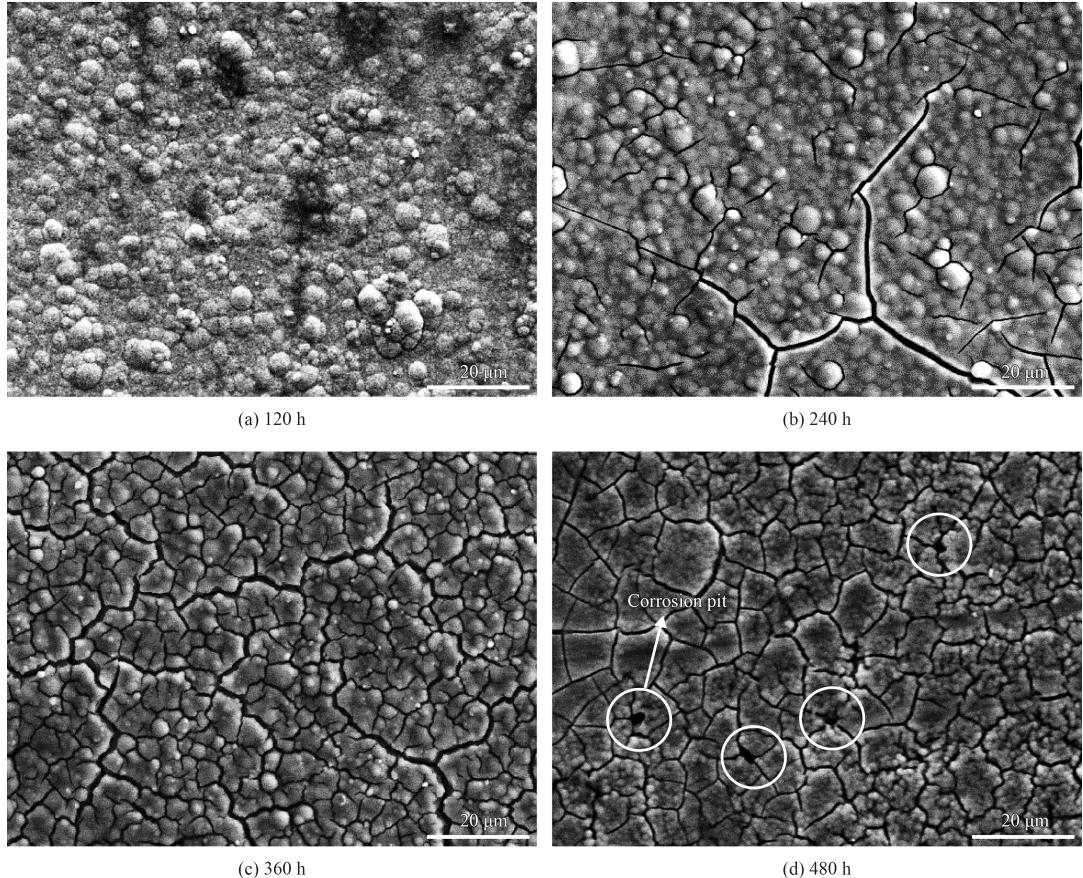


图 12 Ni-Sn-Mn 镀层在海水中腐蚀不同时间的表面形貌

Fig.12 Surface morphologies of Ni-Sn-Mn coatings in seawater for different corrosion periods

于镀层中存在较大的内应力，在海水浸泡腐蚀过程中发生应力腐蚀，导致裂纹在镀层内部孔隙等缺陷处产生并扩展。自然海水中 Cl^- 能优先选择地吸附在表面钝化膜上，把氧原子排挤掉，然后与钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物，破坏镀层的完整性，形成点蚀坑^[24, 29]。

3 结 论

(1) 络合剂 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对镀层表面形貌影响最大，当 3 种主盐的总摩尔浓度与 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 摩尔浓度比为 1 : 1 时，镀层表面形貌最好。 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为影响镀层 Mn 含量和耐蚀性的主要因素，镀层中 Mn 含量越高，镀层非晶化程度越大，耐蚀性越好。

(2) 脉冲电沉积 Ni-Sn-Mn 镀层耐蚀性最优镀液组分为： $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 g/L、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 55 g/L、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50 g/L 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 160 g/L。

(3) 最优镀液组分制备的 Ni-Sn-Mn 镀层为非晶态结构，镀层表面胞状颗粒均匀细小，排列平整致密。镀层中 Ni、Sn、Mn 的质量分数分别为 68.59%、21.57%、9.84%。

(4) 与 Ni-Sn 镀层相比，Ni-Sn-Mn 镀层自腐蚀电位更正，自腐蚀电流密度降低了 1 个数量级，电荷转移电阻增大了 $6 339 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，耐蚀性更好。

参考文献

- [1] 王秀民, 王培, 孙阳超, 等. Q235 钢在模拟海洋大气环境中的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 104-111.

- WANG X M, WANG P, SUN Y C, et al. Corrosion resistance of Q235 steel in simulated marine atmospheric environment[J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 104-111 (in Chinese).
- [2] 王树涛, 高克玮, 杨善武, 等. 结构钢在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(3): 61-66.
- WANG S T, GAO K W, YANG S W, et al. Investigation on corrosion behavior of structural steel in simulative ocean-atmosphere environment[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(3): 61-66 (in Chinese).
- [3] GAN Y, LI Y, LI H C. Experimental study on the local corrosion of low alloy steels in 3.5% NaCl[J]. Corrosion Science, 2001, 43(3): 397-411.
- [4] CHANDRASEKAR M S, MALATHY P. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(8): 3313-3322.
- [5] MEHMET U, TUGRUL C, AHMET A, et al. Fabrication of Sn-Ni/MWCNT composite coating for Li-ion batteries by pulse electrodeposition: Effects of duty cycle[J]. Applied Surface Science, 2015, 334: 80-86.
- [6] 周丽, 于锦, 马安远. 脉冲电镀镍及其性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(11): 5-8.
- ZHOU L, YU J, MA A Y. Study on pulse nickel plating and its property[J]. Electroplating and Finishing, 2009, 28(11): 5-8 (in Chinese).
- [7] WANG S H, GUO X W, YANG H Y, et al. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni-Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid[J]. Applied Surface Science, 2014, 288: 530-536.
- [8] AGHDAM S, ALLAHKARAM S R, MAHDAVI S. Corrosion and tribological behavior of Ni-Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr(III)-Ni(II) bath[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 281: 144-149.
- [9] INDYKA P, BELTOWSKA L E, TARKOWSKI L, et al. Structure characterization of nanocrystalline Ni-W alloys obtained by electrodeposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 590: 75-79.
- [10] CHEN J, ZOU Y, MATSUDA K, et al. Effect of Cu addition on the microstructure, thermal stability, and corrosion resistance of Ni-P amorphous coating[J]. Materials Letters, 2017, 191: 214-217.
- [11] ANICAIA L, PETICAB A, COSTOVICIC S, et al. Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline-chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior[J]. Electrochimica Acta, 2013, 114: 868-877.
- [12] REFAEY S A M, TAHA F A, HASANIN T H. Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn-Ni alloy in NaCl solutions[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 2942-2948.
- [13] LIU J, YANG S, XIA W, et al. Microstructure and wear resistance performance of Cu-Ni-Mn alloy based hardfacing coatings reinforced by WC particles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 654: 63-70.
- [14] 章志铖, 郭嘉成, 徐文彬, 等. 室温离子液体中电沉积高耐蚀性 Ni-Mn 薄膜[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 66-71.
- ZHANG Z C, GUO J C, XU W B, et al. Electrodeposition of Ni-Mn films of high corrosion resistance at room temperature in ionic liquids[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 66-71 (in Chinese).
- [15] 张杰, 王清, 王英敏, 等. 含 Fe 和 Mn 的 Ni₃₀Cu₇₀ 固溶体团簇模型与耐蚀性研究[J]. 金属学报, 2009, 45(11): 1390-1395.
- ZHANG J, WANG Q, WANG Y M, et al. Study on the cluster-based model of Ni₃₀Cu₇₀ solid solution with Fe and Mn and its corrosion resistance[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(11): 1390-1395 (in Chinese).
- [16] 张利衡. 添加 Mn 和 Cr 对 Cu-9Ni-6Sn 合金组织与性能的影响[J]. 上海有色金属, 2003, 24(3): 112-119.
- ZHANG L H. Effects of Mn and Cr on microstructure and property of Cu-9Ni-6Sn alloy[J]. Shanghai Nonferrous Metal, 2003, 24(3): 112-119 (in Chinese).
- [17] 范洪远, 鲜广, 归艳华, 等. 镀液组分对高 Sn 含量 Ni-Sn-P 镀层组织和镀速的影响[J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 50-56.
- FAN H Y, XIAN G, GUI Y H, et al. Effects of compositions in plating solution on the structure and deposition rate of Ni-Sn-P coatings with high Sn content[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(4): 50-56 (in Chinese).
- [18] 李茂东, 张永君, 吴丹, 等. 基于三元复合络合剂的高磷 Ni-P 化学镀[J]. 中国表面工程, 2015, 18(6): 70-80.
- LI M D, ZHANG Y J, WU D, et al. Electroless plating of Ni-P alloys with high P content based on ternary compound complexing agents[J]. China Surface Engineering, 2015, 18(6): 70-80 (in Chinese).
- [19] 柯知勤, 吴浩杰, 宋振纶. 柠檬酸钠含量和 pH 对锌合金表面镀镍的影响[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(10): 9-12.
- KE Z Q, WU H J, SONG Z L. Effect of sodium citrate content and pH on nickel plating on zinc alloy surface[J]. Electroplating and Finishing, 2010, 29(10): 9-12 (in Chinese).
- [20] 侯婷, 周海红, 郭志猛, 等. 电流密度对电镀铁-钨非晶合金镀层的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 15-18.
- HOU T, ZHOU H H, GUO Z M, et al. Effects of current density on electroplating Fe-W amorphous alloy coatings[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 15-18 (in Chinese).
- [21] AMBAT R, ZHOU W. Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: Effect of substrate microstructure and plat-

- ing parameters[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 179: 124-128.
- [22] 奚小波, 缪宏, 金亦富, 等. Ni-Co-Mn 合金的电镀工艺优化及与金刚石复合镀的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2524-2530.
- XI X B, MIAO H, JIN Y F, et al. Electroplating process optimization of Ni-Co-Mn alloy and tribological wear performance of composition plating with diamond[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2524-2530 (in Chinese).
- [23] 卢忠铭, 高岩, 郑志军. 镀液 pH 值和钼酸根浓度对化学镀 Ni-Mo-P 沉积速度及镀层结构的影响[J]. 中国表面工程, 2005, 2(2): 44-49.
- LU Z M, GAO Y, ZHENG Z J. The effect of pH value and MoO_4^{2-} concentration on the plating rate and structure of electroless Ni-Mo-P alloys[J]. China Surface Engineering, 2005, 2(2): 44-49 (in Chinese).
- [24] 宋振兴, 马树元, 姚素薇, 等. 电镀镍-锡合金耐腐蚀性能研究[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(10): 1-4.
- SONG Z X, MA S Y, YAO S W, et al. Corrosion of resistance of electroplating Ni-Sn alloy[J]. Plating and Finishing, 2013, 35(10): 1-4 (in Chinese).
- [25] 林绿波, 戴品强, 林兰芳, 等. 纳米晶 Co-Ni-Fe 合金镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(5): 851-856.
- LIN L B, DAI P Q, LIN L F, et al. Corrosion characteristics of nanocrystalline Co-Ni-Fe deposits in 3.5% NaCl solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(5): 851-856 (in Chinese).
- [26] WEN Z H, BAI Y, YANG J F, et al. Corrosion resistance of vacuum re-melted Ni60-NiCrMoY alloy coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 711: 659-669.
- [27] 徐扬, 邹勇, 栾涛. 化学镀镀层孔隙率对电化学行为的影响及其量化评价[J]. 功能材料, 2013, 44(6): 902-910.
- XU Y, ZHOU Y, LUAN T. Electrochemical characterization and evaluation of electroless coating porosity[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(6): 902-910 (in Chinese).
- [28] LUO Q, WU Z, QIN Z, et al. Surface modification of nickel-aluminum bronze alloy with gradient Ni-Cu solid solution coating via thermal diffusion[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 309: 106-113.
- [29] 张含卓, 李晶, 欧雪梅, 等. 化学镀 Ni-Co-Cu-P 非晶镀层及其耐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(11): 2965-2969.
- ZHANG H Z, LI J, OU X M, et al. Electroless deposition and corrosion resistance of Ni-Co-Cu-P amorphous coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(11): 2965-2969 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)