

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20210610001

# Reline 体系中制备高耐腐蚀性 Ni-Fe-Sm 合金膜\*

赵 静 陈必清 杜 婵 朱云娜 张士民  
(青海师范大学化学化工学院 西宁 810000)

**摘要:** 针对在传统水溶液电解质中制备的 Ni-Fe 合金存在表面粗糙且耐腐蚀性能差的问题, 在氯化胆碱-尿素离子液体体系 (Reline) 中, 加入稀土元素 Sm 对 Ni-Fe 合金进行改性, 制备 Ni-Fe-Sm 三元合金膜。采用循环伏安测试、塔菲尔测试、扫描电镜、X 射线能谱仪研究金属离子在 Reline 离子液体中的电化学反应、合金膜表面形貌及其耐腐蚀性能。结果表明, Ni(II)、Fe(II) 为一步不可逆还原过程, Ni-Fe-Sm 合金在 Reline 体系中成核机制为三维瞬时成核。合金膜表面各金属元素分布均匀, 微观结构呈瘤状球形颗粒, 合金膜表面细致, 裂纹少, 排布整齐。在 3.5 wt.%NaCl 和 10 wt.%HCl 溶液中, 加入稀土元素 Sm, 合金膜的耐腐蚀性能显著提高, 当沉积电位为 -1.22 V, 沉积时间为 20 min 时, 自腐蚀电流密度最小, 腐蚀速度最低, 自腐蚀电位最正, 耐腐蚀性能最高。进一步丰富了在 Reline 体系中添加稀土元素提高合金耐腐蚀性能的认识, 使其在防护、存储等领域有较好的应用前景。

**关键词:** 恒电位电沉积; Reline 离子液体; 不可逆还原; 成核机理; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TQ153

## Preparation of High Corrosion Resistance Ni-Fe-Sm Alloy Films in Reline System

ZHAO Jing CHEN Biqing DU Chan ZHU Yunna ZHANG Shimin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810000, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of rough surface and poor corrosion resistance of Ni-Fe alloys prepared in traditional aqueous electrolytes, the Ni-Fe-Sm ternary alloy membranes are prepared by adding rare earth element Sm to modify Ni-Fe alloy from choline chloride-urea ionic liquid system (Reline). Through cyclic voltammetry, Tafel test, scanning electron microscope and X-ray energy spectrometer, respectively, the electrochemical behavior of metal ions in Reline ionic liquid, the surface morphology of alloy film and resistance corrosion performance are studied. The results show that Ni(II) and Fe(II) are one-step irreversible reduction processes, and the nucleation mechanism of Ni-Fe-Sm alloy in Reline system is three-dimensional instantaneous nucleation. The metal elements on the surface of the Ni-Fe-Sm alloy film are evenly distributed, and the microstructure is nodular spherical particles. The surface of the alloy film is fine, with few cracks and neat arrangement. In 3.5 wt.%NaCl and 10 wt.%HCl solutions, adding rare earth element Sm, the corrosion resistance of the alloy film is significantly improved. When the deposition potential is -1.22 V and the deposition time is 20 min, the self-corrosion current density is the lowest, the corrosion rate is the lowest, the self-corrosion potential is the most positive, and the corrosion resistance is the highest. This paper further enriches the understanding of adding rare earth elements to the Reline system to improve the corrosion resistance of alloys, making it have better application prospects in the fields of protection and storage.

**Keywords:** potentiostatic electrodeposition; reline ionic liquid; irreversible reduction; nucleation mechanism; corrosion resistance

## 0 前言

Ni-Fe 合金作为铁系电镀金属合金, 因其特殊的 d 电子结构, 具有优良的磁性性能和化学稳定性,

在计算机、存储、电子器件和防腐等方面有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。基于 Ni-Fe 合金膜的制备已有很多报道, 如 ZHANG 等<sup>[3]</sup>采用激光增强电沉积法制备 Ni-Fe 合金, 结果表明该方法制备的 Ni-Fe 合金具有较好的表面形貌和力学性能。SU 等<sup>[4]</sup>在低 pH 下, 从含

\* 国家自然科学基金资助项目 (22062020)。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(22062020).  
20210610 收到初稿, 20220117 收到修改稿

三价铁离子的氯离子浴中快速电沉积 Fe-Ni 合金箔,在该条件下成功制备了光滑柔韧的 Fe-Ni 合金箔,并且显著增强了电流密度,提高了合金膜的沉积速率。FARSHBAF 等<sup>[5]</sup>在硫酸盐基浴中电沉积制备 Ni-Fe 合金膜,表明随着合金含铁量的增加,合金的耐蚀性提高,当金属离子比为 0.5、外加电流密度为  $2.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  时,合金的耐蚀性最佳。由已有研究结果可知,制备 Ni-Fe 合金工艺中主要选择无机盐水溶液体系作为电镀液,在深共晶溶剂中电沉积制备合金膜的研究较少<sup>[6-8]</sup>。氯化胆碱-尿素深共晶溶剂 (Reline) 作为一种绿色低毒性的新型离子液体,在电化学中有着广泛的应用,不同于传统的无机盐水溶液体系, Reline 体系具有更宽的电化学窗口、成本低、重复利用、导电性能好、低化学污染的优点,并且能够有效解决水溶液体系中存在的合金化难和电沉积氢脆等问题<sup>[9-10]</sup>。近年来,稀土元素因其特殊的结构<sup>[11-12]</sup>,加入合金进行改性成为研究热点。DOMÍNGUEZ-CRESPO 等<sup>[13]</sup>通过固相反应制备 Ni-RE(RE=rare earth, La, Ce)合金,结果表明,稀土的加入,显著提高了析氢电流密度,并且制得的 Ni-RE 具有较低析氢过电位。LI 等<sup>[14]</sup>通过加入稀土 Pr 制备 Pr-Mg-Co 合金,研究结果表明,Pr-Mg-Co 三元合金具备较好的耐腐蚀性能。因此,本文采用恒电位电沉积技术在 Reline 体系中制备三元合金膜,研究其在 Reline 离子液体中沉积行为,以及不同沉积条件对三元合金膜的微观形貌、元素组成及耐腐蚀性能的影响。

## 1 试验准备

### 1.1 电解液配制

本试验电解液采用摩尔比为 2:1 的氯化胆碱 ( $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl}$ ) 和尿素 ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) 的 Reline 离子体系作为本体电解液,根据试验条件分别在 Reline 离子体系中加入无水氯化镍 ( $\text{NiCl}_2$ )、无水氯化铁 ( $\text{FeCl}_2$ ) 及氯化钐 ( $\text{SmCl}_3$ ),并置于恒温加热磁力搅拌器 (DF-101s) 中,进行 353 K 的油浴,通入氩气,加热至固体盐溶解,配得电解液<sup>[15]</sup>。以上试剂采购于上海萨恩化学技术有限公司,均为分析纯。

基体选择铜片,尺寸为  $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ ,预处理基本流程为:1000 和 5000 目砂纸进行打磨→去离子水洗净→3.8 wt.% 稀盐酸浸泡 10 min→去离子水洗净→丙酮浸泡 5 min→冷风吹干。

在自制电解池中,采用三电极体系,工作电极为自制铜片电极,参比电极为  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (氯化胆碱-尿素) 电极,辅助电极为铂片电极,348 K 恒温油

浴下,采用电化学工作站进行恒电位电沉积制备三元合金膜。

### 1.2 分析与表征

#### 1.2.1 电化学分析

采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行电化学分析,采用循环伏安测试 (CV) 对金属离子在 Reline 体系中的电化学行为进行研究,通过改变不同的扫描速度研究电沉积过程,扫描速度范围为 20、50、80、110、140  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。采用计时电流法 (CA) 研究不同阶跃电位下三元合金膜的电沉积机理。采用塔菲尔测试 (Tafel) 研究开路电位下在 3.5 wt.% NaCl 中不同沉积条件制备的合金膜的耐腐蚀性能,采用浸泡法研究合金膜在 10 wt.% HCl 中合金膜耐腐蚀性能。

#### 1.2.2 合金膜表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, 日立公司 SU8010 型) 研究不同沉积条件下制备的合金膜的微观形貌, X 射线能谱仪 (EDS, 牛津公司 X-MAXN 型) 研究不同沉积条件制备的合金膜的元素分布以及含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安测试分析

为了研究不同金属离子在 Reline 离子体系中的电沉积行为,在 Reline 体系中分别加入  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SmCl}_3$ 、 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiCl}_2$ 、 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_2$ ,并在铜电极上进行循环伏安测试,结果如图 1 所示。图 1 中曲线 a 为自体电解液 Reline 离子液体的循环伏安曲线,由曲线 a 可知,氯化胆碱-尿素离子液体具有一定的热稳定性,在  $-0.5 \text{ V}$  附近处的还原峰  $a_1$  可能来自于溶剂中的水发生了还原反应<sup>[16]</sup>,此外,无其他还原峰。

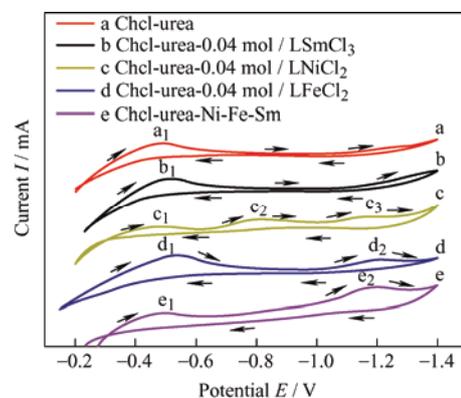


图1 Reline 体系中不同金属离子的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves of different metal ions in Reline system

图 1 中曲线 b 为在 Reline 离子体系中加入  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SmCl}_3$  的循环伏安曲线, 可见除了  $b_1$  的氢还原峰外, 无其他还原峰, 说明  $\text{Sm}^{3+}$  在 Reline 离子液体中不能单独沉积还原为金属单质。

图 1 中曲线 c、d 分别为含有  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的电解液的 CV 曲线, 通过观察发现,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  在 Reline 离子体系 中都有明显的还原峰,  $\text{Fe}^{2+}$  的还原峰  $d_2$  主要在  $-1.08 \sim -1.28 \text{ V}$  附近, 正向扫描无明显的氧化峰, 说明  $\text{Fe}^{2+}$  在 Cu 电极上为一步不可逆还原反应。由曲线 c 可知,  $\text{Ni}^{2+}$  在  $-0.65 \sim -0.85 \text{ V}$  和  $-1.13 \sim -1.25 \text{ V}$  附近有两个还原峰  $c_1$  和  $c_2$ , 根据文献[17]可知, 两个峰都是  $\text{Ni}^{2+}$  的还原峰, 出现两个还原峰的原因, 是不同阴极电位下沉积的 Ni 单质结构不同<sup>[17-19]</sup>。

曲线 e 为浓度比 1 : 1 : 1 的三元合金膜的循环伏安曲线, CV 曲线负向扫描时, 在  $-1.04 \text{ V}$  出现初

始还原电位, 在  $-1.22 \text{ V}$  附近出现还原峰  $e_2$ , 正向扫描无明显氧化峰, 说明 Ni-Fe-Sm 在 Cu 电极上沉积具有一定稳定性, 能够一步沉积得到三元合金膜。

为进一步研究  $\text{Ni}^{2+}$  在 Reline 体系中出现两个还原峰的原因, 分别选择在  $-0.86 \text{ V}$  和  $-1.24 \text{ V}$  沉积电位在铜电极上制备纯镍层, 通过 SEM 和 EDS 对合金膜进行表征和分析, 结果如图 2 所示。

由图 2a 和 2c 可以发现  $-0.86 \text{ V}$  电位下的合金膜呈银白色, 微观结构呈细小孔状结构,  $-1.24 \text{ V}$  沉积电位下镍层为黑色, 微观形貌呈现片状针叶结构。图 2b、2d 为两个沉积电位下的 EDS 图, 对比发现,  $-1.24 \text{ V}$  电位下 Ni 含量较高。其主要是在 Reline 体系中, 沉积电位负移, 使得阴极极化增加, 过电位增加, 沉积速率增加, 从而使得 Ni 含量增加。由此进一步证明,  $\text{Ni}^{2+}$  存在两个还原峰的原因是不同还原电位下产生了不同结构的 Ni。

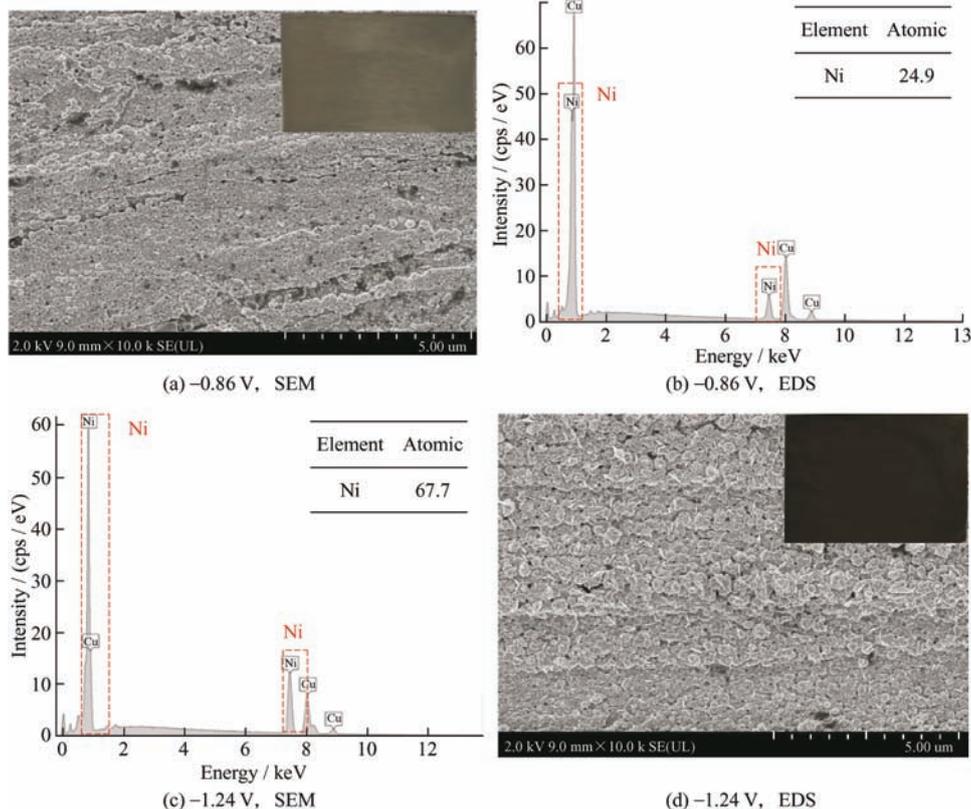


图 2 Reline 体系中不同还原电位下纯 Ni 镀层的 SEM 和 EDS 图

Fig. 2 SEM and EDS images of pure Ni coatings at different reduction potentials in Reline system

## 2.2 电化学行为分析

图 3 为不同扫描速度下的  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的循环伏安曲线, 可以看出,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的还原峰  $E_p$  随着扫速的增大逐渐负移, 还原峰电流  $I_p$  逐渐增大, 选择  $\text{Ni}^{2+}$  较负的还原峰和  $\text{Fe}^{2+}$  的还原峰做  $\ln(v / (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})) - E_p$  关系曲线, 如图 4 所示, 两离子的  $E_p$  和  $\ln v$  均呈良好的线性关系, 相关系数分别为 0.996 7 和 0.988 62, 说

明  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  在 Reline 体系中为一步不可逆还原反应。根据公式

$$|E_{p/2} - E_p| = 1.857RT / \alpha n_\alpha F \quad (1)$$

式中,  $E_{p/2}$  为半峰电位,  $E_p$  为峰电位,  $n$  为转移电子数,  $F$  为法拉第常数, 计算得到  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  传递系数分别为 0.113 和 0.306。

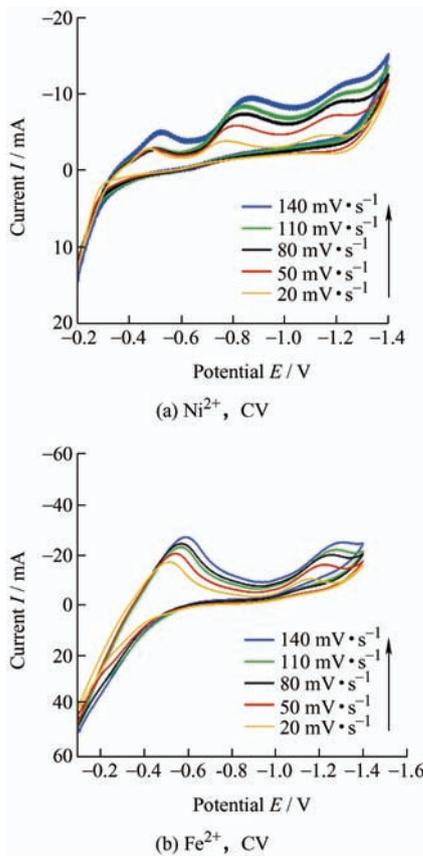


图 3 Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>在 Reline 体系中不同扫速下循环伏安曲线  
 Fig. 3 Cyclic voltammety curves of Ni<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> in Reline system under different sweep velocities

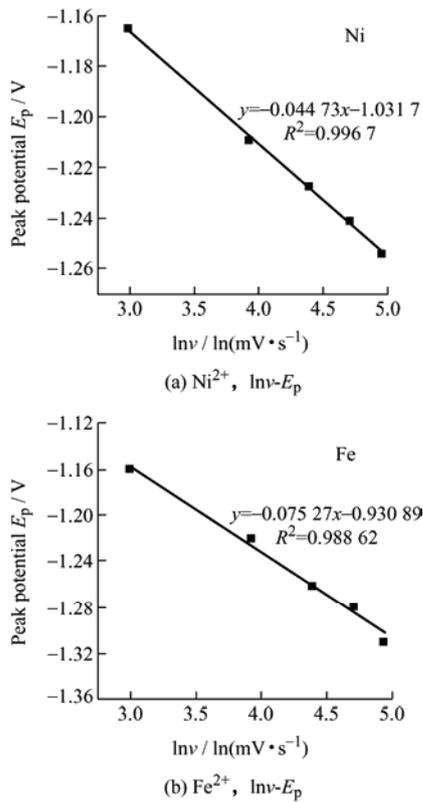


图 4 Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>lnv-E<sub>p</sub> 曲线  
 Fig. 4 Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>lnv-E<sub>p</sub> curves

图 5 为 Ni<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>的  $v^{1/2} / (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2} - I_p$  相关曲线, 由图 5 可知, Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>的阴极峰电流  $I_p$  与  $v^{1/2}$  呈线性关系, 根据下式

$$I_p = 0.496nF \left( \frac{\alpha n_a F D_0 v}{RT} \right) A c \quad (2)$$

求得 Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>的扩散系数为  $4.3 \times 10^{-9}$ 、 $6.34 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此证明, Ni 和 Fe 在 Reline 体系中一步不可逆还原反应是受扩散过程控制。

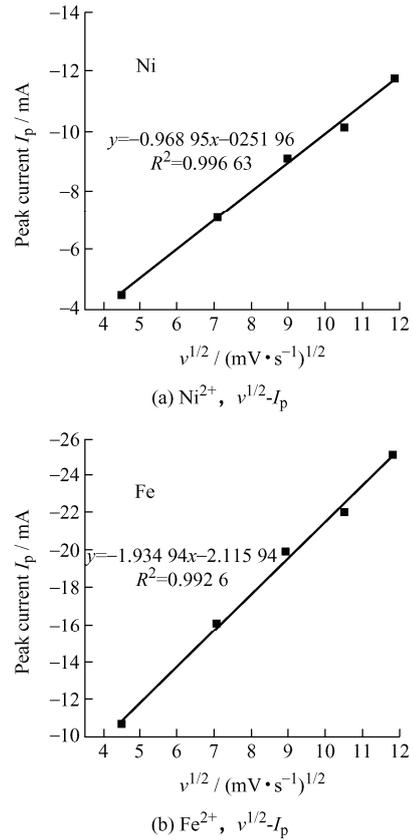


图 5 Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>v<sup>1/2</sup>-I<sub>p</sub> 曲线  
 Fig. 5 Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>v<sup>1/2</sup>-I<sub>p</sub> curves

通过循环伏安曲线研究可以发现, 稀土 Sm 在铁系元素 Ni、Fe 的诱导下, 在 Reline 体系中与 Ni、Fe 发生共沉积行为, 为了进一步研究 Ni-Fe-Sm 的电沉积机理, 作 Ni-Fe-Sm 在不同阶跃电位下的计时电流曲线, 如图 6 所示。由图 6 可知, 所有曲线的电流先上升至最大值后缓慢下降至稳定状态, 这与双电层充电产生了非法拉第电流有关。并且可以看出, 最大电流随着阶跃电位增大而增大, 达到最大电流所需时间随着阶跃电位增大而减小, 表明 Ni-Fe-Sm 合金膜的成核速率逐渐增大<sup>[18, 20]</sup>。

根据图 6 做 Ni-Fe-Sm 三元合金膜的  $I^2 / I_m^2 - t / t_m$  无因次曲线, 并与三维瞬时成核 [式(3)] 和连续成核 [式(4)] 模型相比, 如图 7 所示。

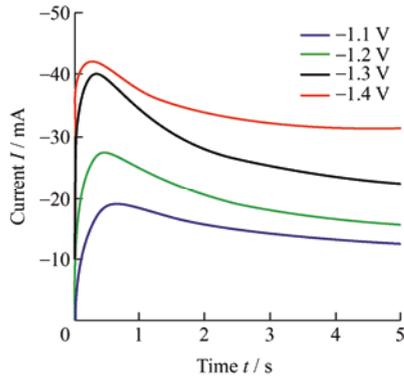


图6 Ni-Fe-Sm合金膜在ReLine体系中不同阶跃电位计时电流曲线

Fig. 6 Timing current curves of different step potential of Ni-Fe-Sm alloy film in ReLine system

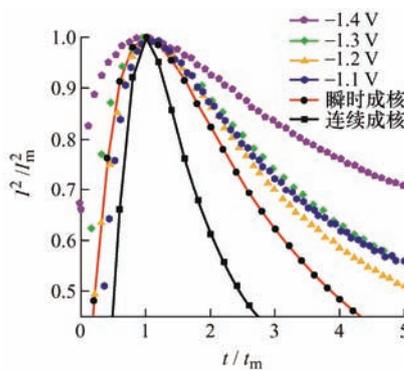
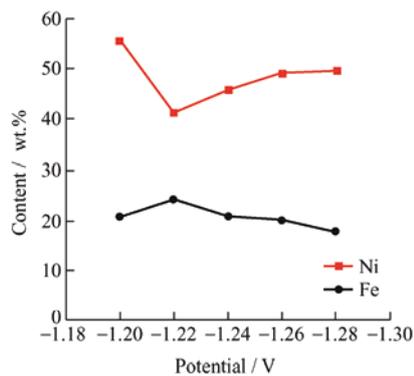


图7 不同阶跃电位下Ni-Fe-Sm无因次 $I^2 / I_m^2 - t / t_m$ 曲线

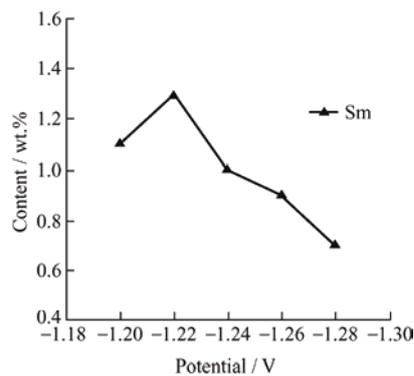
Fig. 7 Nondimensional  $I^2 / I_m^2 - t / t_m$  curves of Ni-Fe-Sm at different step potentials

瞬时成核:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad (3)$$



(a) Ni, Fe content



(b) Sm content

图8 Ni-Fe-Sm合金膜成分与沉积电位的关系

Fig. 8 Relationship between Ni-Fe-Sm alloy film composition and deposition potential

图9a~9e为不同沉积电位下所制备的Ni-Fe-Sm三元合金膜SEM图,可见,当沉积电位为-1.20V时,合金膜表面粗糙,有明显颗粒凸起,裂纹明显,颗粒粗大。但当电位为-1.22V时,合金膜表面排列致密,颗粒尺寸明显减小。表面平整光滑,裂痕较少,表面形貌更加

细致均匀。随着沉积电位进一步的负移,合金膜裂痕增多,瘤状颗粒变大,并出现孔状结构,致密性明显降低。这是因为随着电位负移,稀土含量降低,使得成核速率变小,颗粒生长速率增加,导致合金膜形貌变差。因此,当沉积电位为-1.22V时,合金膜表面形貌最好,镀层

连续成核:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (4)$$

### 2.3 不同沉积条件对Ni-Fe-Sm合金膜的影响

#### 2.3.1 沉积电位对合金膜成分及形貌的影响

根据循环伏安测试可知,Ni-Fe-Sm的还原峰约在-1.22V处,故选择在-1.20、-1.22、-1.24、-1.26、-1.28V的电位下,在 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ SmCl}_3 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiCl}_2 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_2$ -氯化胆碱-尿素离子液体中进行恒电位电沉积,制得的三元合金膜通过EDS和SEM进行表征,得到的各金属的含量列于表1,不同沉积电位对合金膜各金属成分影响如图8所示,微观形貌图见图9。由表1和图8可知,当电位达到-1.22V时,Fe和Sm含量达到最大值。随着沉积电位继续负移,Fe和Sm含量开始下降,这是由于从-1.24V沉积电位起,还原过程中存在 $\text{Ni}^{2+}$ 的还原增强发生,使得Ni元素在Ni-Fe-Sm合金膜中含量上升,Fe和Sm含量降低<sup>[18]</sup>。

表1 Ni-Fe-Sm合金膜中不同金属在不同沉积电位下的含量

Table 1 Content of different metals in the Ni-Fe-Sm alloy film at different deposition potential

Potential / V	-1.20	-1.22	-1.24	-1.26	-1.28
Ni / wt.%	55.7	41.2	45.9	49.3	49.8
Fe / wt.%	20.6	24.1	20.6	20	17.7
Sm / wt.%	1.1	1.3	1.0	0.9	0.7

当沉积电位为-1.22V时,合金膜表面形貌最好,镀层

颗粒更加致密均匀。图 9f 为 Ni-Fe-Sm 合金膜的横截面 SEM 图, 可以看出, Ni-Fe-Sm 镀层完全覆盖在铜基体表面, 说明与基体结合较好, 侧面形貌进一步说明合金

膜致密性好。图 10 为  $-1.22\text{ V}$  沉积电位下 Ni-Fe-Sm 合金膜的 Mapping 图, 可以发现各金属元素分布均匀, 其中 O、C 来自于氯化胆碱-尿素离子溶剂。

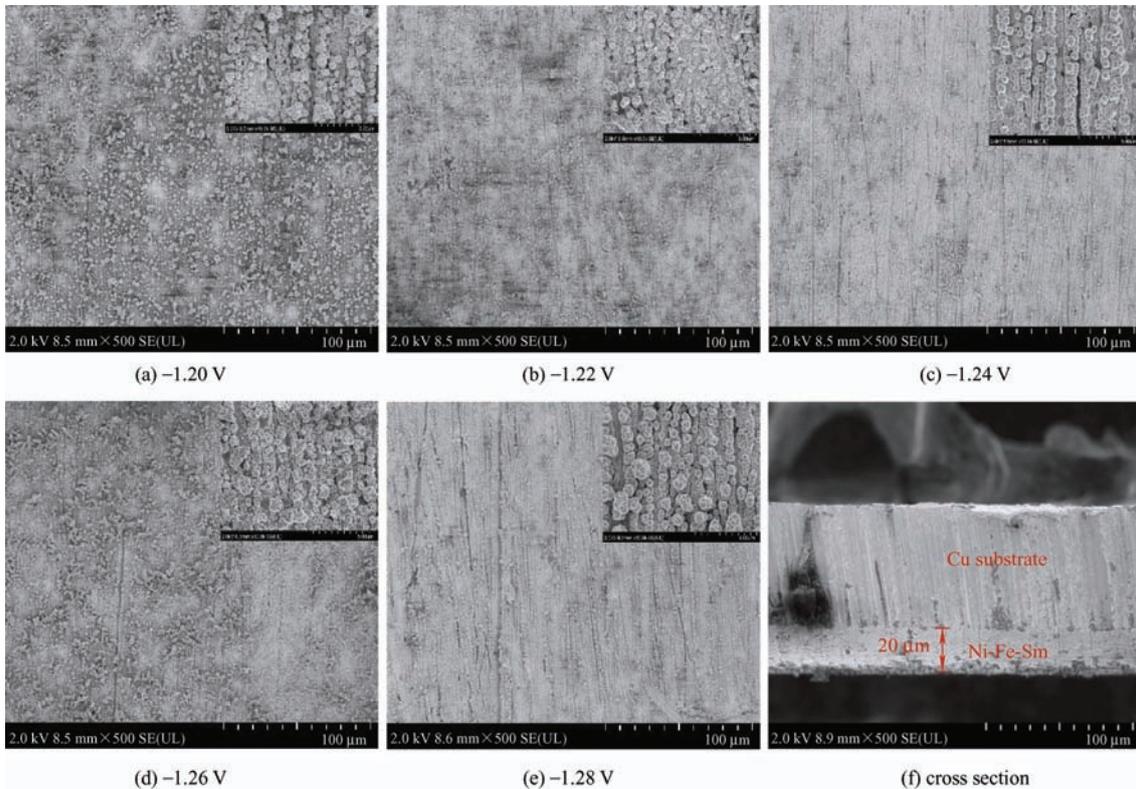


图 9 Reline 体系中不同沉积电位下得到的 Ni-Fe-Sm 合金膜 SEM 图  
Fig. 9 SEM images of Ni-Fe-Sm alloy films obtained at different deposition potentials in Reline system

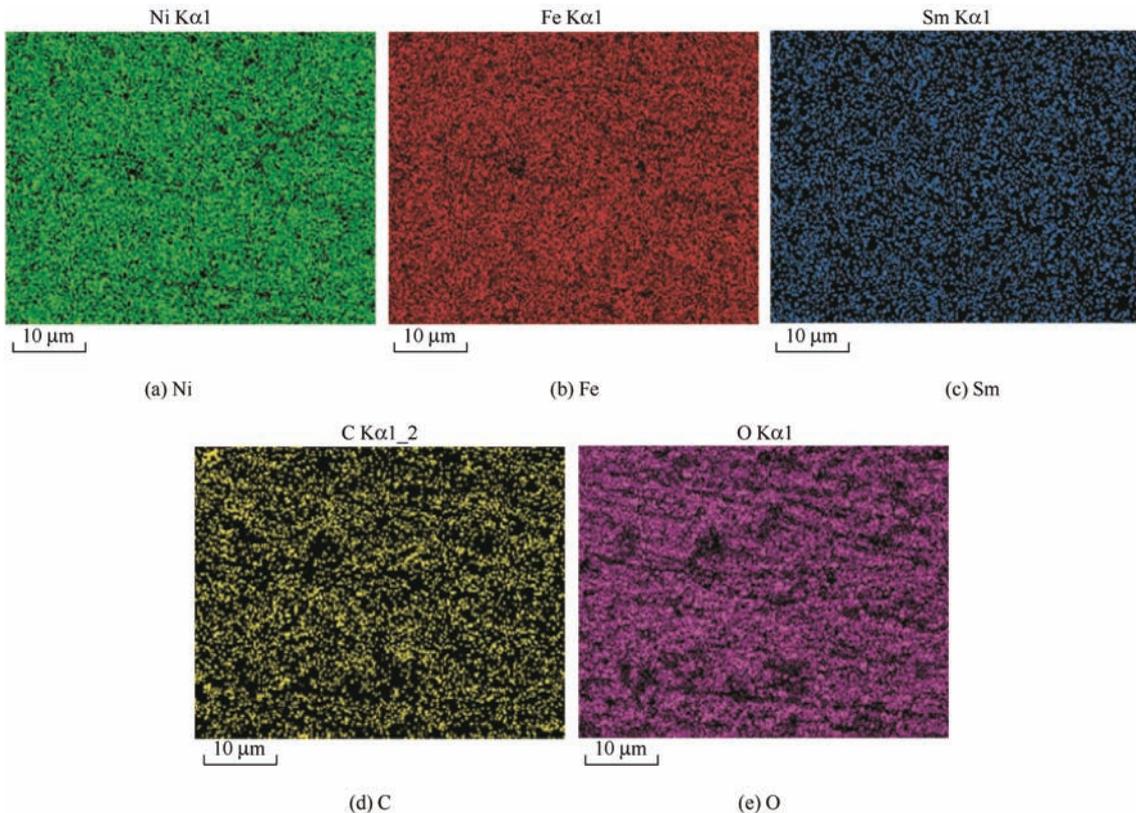


图 10 沉积电位  $-1.22\text{ V}$  时 Ni-Fe-Sm 合金膜金属元素 Mapping 图  
Fig. 10 Metal element Mapping of Ni-Fe-Sm alloy film at deposition potential  $-1.22\text{ V}$

### 2.3.2 沉积时间对合金膜成分及形貌的影响

保持沉积电位不变, 分别在 10、15、20、25、30 min 沉积时间下, 制备得到合金膜中各金属元素的含量列于表 2, 各元素成分和沉积时间的关系如图 11 所示。从表 2 和图 11 可见, 当沉积时间在 30 min 时, 稀土和 Ni 含量最高, 但 Fe 含量开始降低。这可能是随着沉积时间的延长, 阴极表面积增大, 使得电流密度开始下降,  $\text{Fe}^{2+}$  沉积速率减小, 成核速率降低<sup>[22]</sup>。

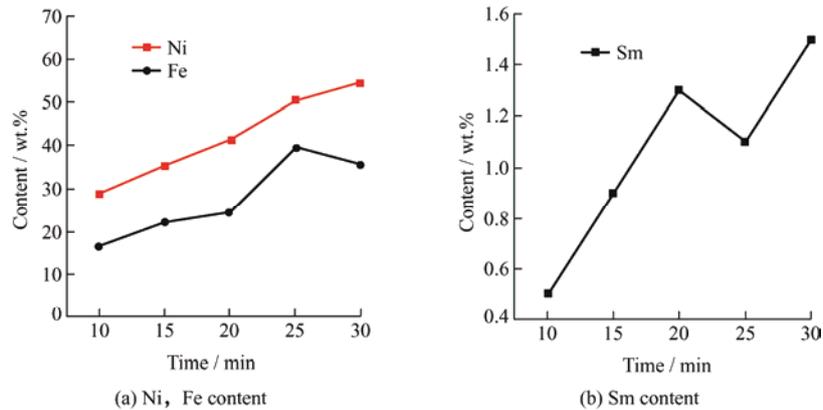


图 11 不同沉积时间与 Ni-Fe-Sm 合金膜金属含量关系曲线

Fig. 11 Relation curve between different deposition time and metal content of Ni-Fe-Sm alloy film

为了进一步研究沉积时间对合金膜的影响, 对不同沉积时间得到的合金膜进行 SEM 表征分析, 如图 12 所示。从 SEM 图中可以看出, 不同沉积时间

下, 合金膜表面均为瘤状颗粒结构。沉积时间为 30 min 时, 合金膜中稀土含量较高, 但是合金膜颗粒直径较大, 达到  $0.7 \mu\text{m}$ , 而 20 min 时合金膜表面

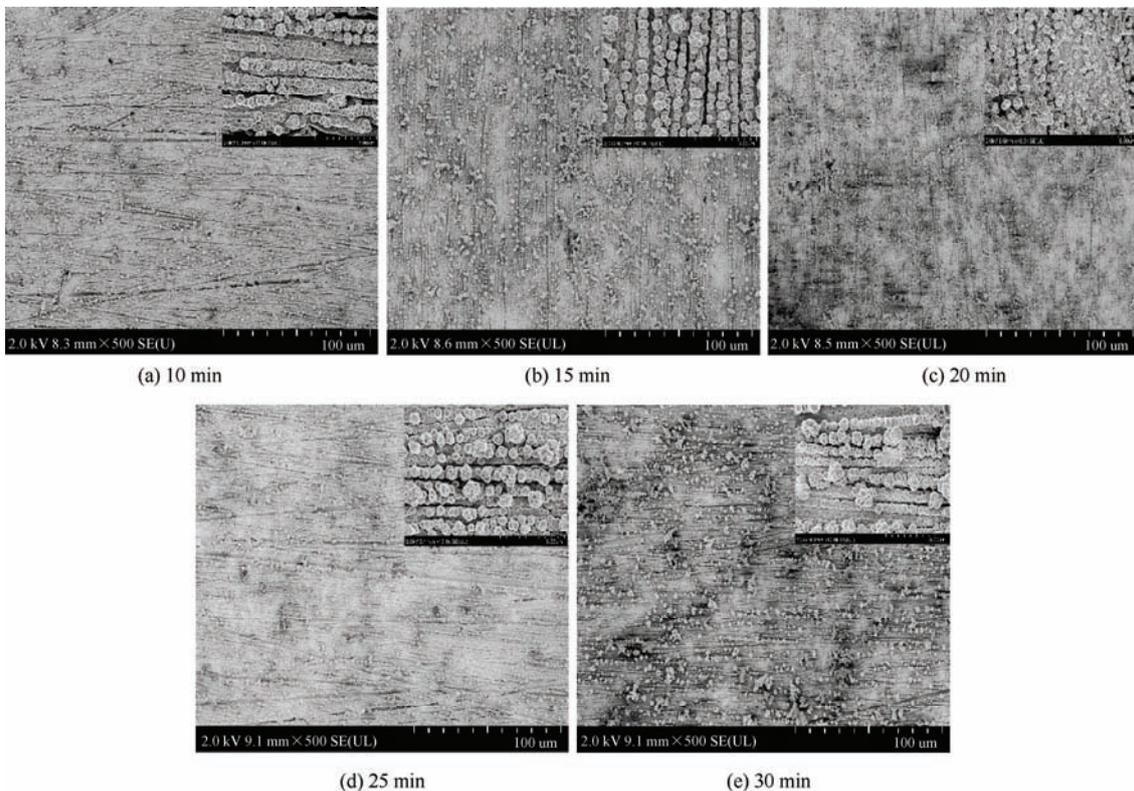


图 12 Reline 体系中不同沉积时间下 Ni-Fe-Sm 合金膜 SEM 图

Fig. 12 SEM images of Ni-Fe-Sm alloy films with different deposition time in Reline system

颗粒较小, 仅 0.1  $\mu\text{m}$ , 这可能是因为随着沉积时间的延长, 阴极表面金属离子浓度减少, 沉积速率下降, 形核速率小于成长速率, 从而导致合金膜表面颗粒粗大, 排布疏松。

### 2.4 耐腐蚀性分析

#### 2.4.1 稀土对 Ni-Fe 合金膜耐腐蚀能力影响

图 13 为添加稀土的 Ni-Fe-Sm 三元合金膜和未添加稀土的 Ni-Fe 二元合金膜在 3.5 wt.%NaCl 溶液的 Tafel 曲线, 通过拟合计算的 Tafel 数据列于表 3。可知, 添加稀土后, 三元合金膜比 Ni-Fe 合金膜的

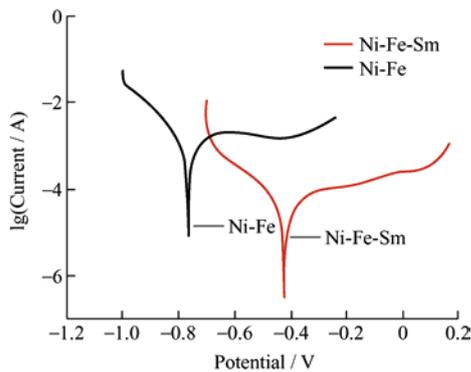


图 13 Ni-Fe-Sm 和 Ni-Fe 在 3.5 wt.%NaCl 中的 Tafel 曲线  
Fig. 13 Tafel curves of Ni-Fe-Sm and Ni-Fe in 3.5 wt.%NaCl

自腐蚀电位正移 0.345 V, 极化电阻增大, 自腐蚀电流明显降低, 说明添加稀土后, 腐蚀电流密度降低, 腐蚀速率降低, 耐腐蚀性能增加。这是由于稀土元素具有较强的吸附作用, 易吸附在晶体生长的活性位点上, 能有效抑制镀层中颗粒生长, 增加晶核数目, 使得合金膜表面颗粒细化致密, 从而提升其耐腐蚀性<sup>[23-24]</sup>。

表 3 不同组成合金膜的耐腐蚀性能参数

Table 3 Corrosion resistance parameters of different composition alloy films

Alloy coating	Ni-Fe	Ni-Fe-Sm
Self-corrosion current $E_{\text{corr}} / \text{V}$	-0.765	-0.420
Self-corrosion current density $J_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	600	24.6
Anodic tafel slope $b_a / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	2.90	3.41
Cathodic tafel slope $b_c / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	7.606	6.110
Linear polarization resistance $R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	17.3	463.7

#### 2.4.2 沉积条件对合金膜耐腐蚀性的影响

为了进一步研究沉积条件对 Ni-Fe-Sm 三元合金膜耐腐蚀性的影响, 分别将不同沉积电位和不同沉积时间下制备的合金膜样品在 3.5 wt.%NaCl 溶液中进行 Tafel 测试以及采用浸泡法在 10 wt.%HCl 中测试。测得 Tafel 曲线和失重曲线如图 14 所示, Tafel 曲线及失重曲线相关数据列于表 4 和表 5<sup>[23]</sup>。

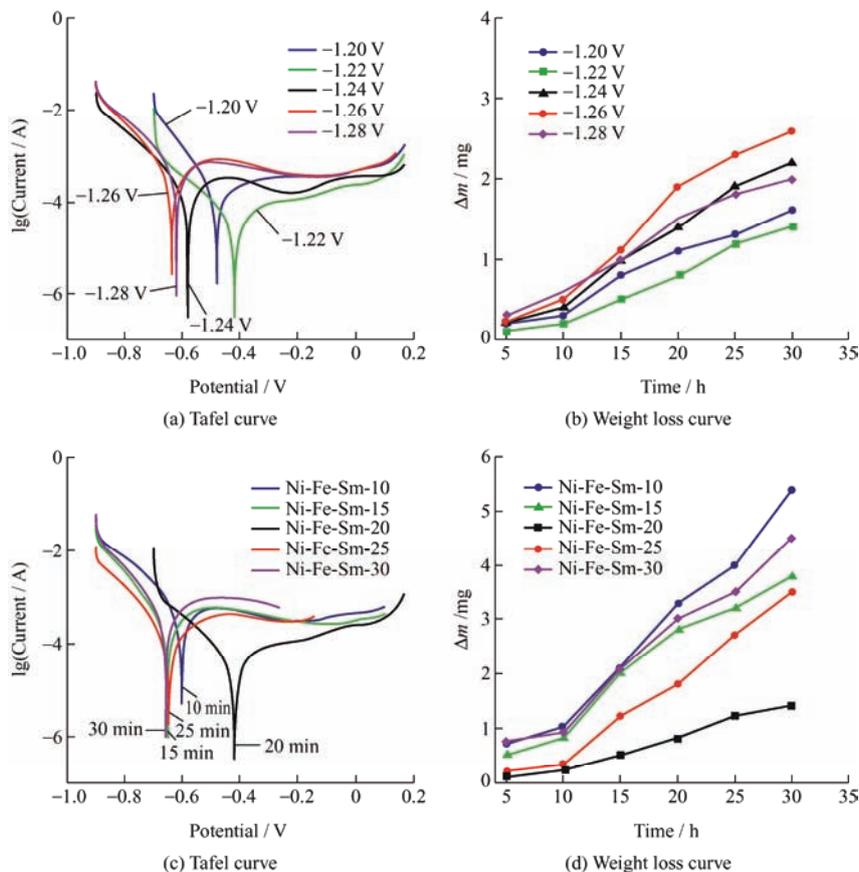


图 14 不同沉积电位与不同沉积时间下 Ni-Fe-Sm 合金膜在 3.5 wt.%NaCl 中的 Tafel 曲线及在 10 wt.%HCl 中的失重曲线  
Fig. 14 Tafel curve of Ni-Fe-Sm alloy film at 3.5 wt.%NaCl and weight loss curve at 10 wt.%HCl under different deposition potential and deposition time

表 4 不同沉积电位下得到的 Ni-Fe-Sm 合金膜的耐腐蚀性能参数

Table 4 Corrosion resistance parameters of Ni-Fe-Sm alloy films obtained at different deposition potentials

Deposition potential / V	-1.20	-1.22	-1.24	-1.26	-1.28
Self-corrosion current $E_{\text{corr}} / \text{V}$	-0.482	-0.420	-0.582	-0.636	-0.621
Self-corrosion current density $J_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	92.2	24.6	110	317	210
Anodic tafel slope $b_a / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	2.689	3.410	2.678	3.184	1.935
Cathodic tafel slope $b_c / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	8.877	6.110	6.797	7.916	7.364
Linear polarization resistance $R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	105.0	463.7	104.0	46.6	36.9
Corrosion rate $/ (\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	27	23	33	42	36

表 5 不同沉积时间的 Ni-Fe-Sm 合金膜的耐腐蚀性参数

Table 5 Corrosion resistance parameters of Ni-Fe-Sm alloy film with different deposition time

Deposition time / min	10	15	20	25	30
Self-corrosion current $E_{\text{corr}} / \text{V}$	-0.604	-0.653	-0.420	-0.659	-0.647
Self-corrosion current density $J_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	275	145	24.6	71.9	209
Anodic tafel slope $b_a / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	1.65	3.06	3.41	3.73	3.28
Cathodic tafel slope $b_c / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	7.45	8.56	6.11	7.95	8.25
Linear polarization resistance $R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	43.4	64.8	463.7	129.5	45.0
Corrosion rate $/ (\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	90	60	23	58	75

由表 4 可见, 当沉积电位达到-1.22 V 时, 自腐蚀电位达到最大, 为-4.20 V, 腐蚀电流密度达到最小, 为  $24.6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 说明在此沉积电位下的合金膜耐腐蚀性能最强。当电位为-1.24 V 时, 合金膜自腐蚀电位开始负移, 自腐蚀电流密度增加, 这可能是随着沉积电位负移, 合金膜中稀土含量的降低, 合金膜表面疏松多孔, 颗粒不够致密均匀, 使得耐腐蚀性能下降。图 14b 为不同沉积电位制备的 Ni-Fe-Sm 合金膜在 10 wt.%HCl 溶液中的失重曲线, 根据浸泡腐蚀前后膜的质量差, 按照公式(5)计算膜的腐蚀速率:

$$V = (W_0 - W_t) / (St) \quad (5)$$

式中,  $W_0$  为初始质量(g),  $W_t$  为腐蚀后质量(g),  $S$  为试样面积( $\text{m}^2$ ),  $t$  为浸泡时间(h)。由结果可知, 当沉积电位为-1.22 V 时, 合金膜腐蚀速率最小, 与所测得 Tafel 曲线结果一致, 说明该沉积电位下三元合金膜耐腐蚀性能最强。

图 14c 为不同沉积时间制备的三元合金膜的极化曲线, 拟合得到的自腐蚀电位, 自腐蚀电流密度, 极化电阻、腐蚀速率等相关数据列于表 5。

由表 5 可以看出, 20 min 时自腐蚀电位最正, 极化电阻最大, 自腐蚀电流密度小, 耐腐蚀性能最高, 说明适当的沉积时间能够提高合金膜的耐腐蚀性能, 这是由于在 20 min 下制备的合金膜表面形貌

更加细致平滑, 排列紧密。并且合金膜中适当的稀土元素也有效的提高了合金膜耐腐蚀性能。虽然 30 min 中稀土含量较高, 但是并不是稀土含量越高, 合金膜耐腐蚀性就越好, 稀土元素含量高反而会使合金膜腐蚀加重<sup>[23]</sup>。

图 14d 为不同沉积时间合金膜在 10 wt.%HCl 溶液中的失重曲线, 根据腐蚀前后质量差, 由公式(5)计算得到表 5 的腐蚀速率, 相对于其他沉积时间, 20 min 制得的三元合金膜腐蚀速率小, 耐腐蚀性最好。

### 3 结论

采用恒电位电沉积技术, 在绿色环保的氯化胆碱-尿素离子体系中成功制备了 Ni-Fe-Sm 三元合金膜。通过对 Ni-Fe-Sm 合金膜的表面形貌、合金元素、耐腐蚀性等分析研究, 可以发现稀土元素的加入, 提高了阴极电流效率, 细化了合金表面颗粒。在 Reline 体系中制备的 Ni-Fe-Sm 合金元素分布均匀, 解决了传统水溶液因氢脆、电流效率低造成的表面疏松和耐腐蚀性差等问题。同时制备的 Ni-Fe-Sm 合金膜耐腐蚀性能明显优于 Ni-Fe 合金, 通过调控沉积时间、沉积电位, 优化制备工艺, 制备的 Ni-Fe-Sm 合金成本低廉、稳定性好且耐腐蚀能力强, 具有较好的社会效益和经济效益, 在工业防护中具有一定的应用价值。

## 参 考 文 献

- [1] CHAUDHARI A K, SINGH V B. Mechanical and physical properties of electrodeposited Ni-Fe,  $\text{WO}_3$  doped nanocomposite[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307: 683-692.
- [2] TRIPATHI M K, SINGH V B, SINGH H K. Structure and properties of electrodeposited functional Ni-Fe/TiN nanocomposite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 278: 146-156.
- [3] ZHANG Z, WU Y, WANG A, et al. A study on laser enhanced electrodeposition for preparation Fe-Ni alloy[J]. *Materials*, 2020, 13(16): 3560-3569.
- [4] SU C, ZHAO L, TIAN L, et al. Rapid Electrodeposition of Fe-Ni alloy foils from chloride baths containing trivalent iron ions[J]. *Coatings*, 2019, 9(1): 56-68.
- [5] FARSHBAF P A, BOSTANI B, YAGHOUBI M. Evaluation of corrosion resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-Fe alloy coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 95(5): 269-275.
- [6] ULLAL Y, HEGDE A C. Electrodeposition and electrocatalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(20): 10485-10492.
- [7] HE X, ZHU Q, HOU B, et al. Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Fe alloy coatings based on 1-butyl-3-methylimidazolium-hydrogen sulfate ionic liquid[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2015, 262: 148-153.
- [8] WANG S, XIONG X, ZOU X, et al. Unraveling the dissolution mechanism of platinum and silver electrodes during composite electrodeposition in a deep eutectic solvent[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 4354-4361.
- [9] 李苗, 陈必清, 何敏. 氯化胆碱-尿素低共熔离子液体的粘度和电导率[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(1): 96-102.  
LI Miao, CHEN Biqing, HE Min. The viscosity and conductivity of choline chloride-urea ionic liquids[J]. *Journal of Hubei University(Natural Science Edition)*, 2018, 40(1): 96-102. (in Chinese)
- [10] ZHU Y L, KATAYAMA Y, MIURA T. Electrochemical co-deposition of iron and nickel from a hydrophobic ionic liquid[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(8): D371-D375.
- [11] 张士民, 陈必清, 高利霞, 等. 基于 Eu-Ni-B 稀土-复合电极电催化偏硼酸钠制备硼氢化钠的探索[J]. *功能材料*, 2020, 51(4): 4207-4214.  
ZHANG Shimin, CHEN Biqing, GAO Lixia, et al. Preparation of sodium borohydride by electrocatalysis of sodium metborate with Eu-Ni-B rare earth composite electrode[J]. *Functional Materials*, 2020, 51(4): 4207-4214. (in Chinese)
- [12] LI M, CHEN B Q, HE M, et al. Electrodeposition of Pr-Mg-Ni ternary alloy films from the choline chloride-urea ionic liquid and their corrosion properties[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, 65(5): 437-443.
- [13] DOMÍNGUEZ-CRESPO M A, TORRES-HUERTA A M, BRACHETTI-SIBAJA B, et al. Electrochemical performance of Ni-RE(RE=rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(1): 135-151.
- [14] LI M, CHEN B Q, XIONG T T, et al. Electrodeposition of Pr-Mg-Co ternary alloy films from the choline chloride-Urea ionic liquids and their corrosion properties[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 41(6): 1-7.
- [15] 杜婵, 陈必清, 高利霞, 等. 氯化胆碱-尿素中三元合金膜的制备及耐腐蚀性表征[J]. *功能材料*, 2019, 50(10): 10178-10185.  
DU Chan, CHEN Biqing, GAO Lixia, et al. Preparation and corrosion resistance characterization of ternary alloy films in choline chloride and urea[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(10): 10178-10185. (in Chinese)
- [16] 李苗, 何敏, 陈必清. Reline 低温熔盐体系中 Gd-Mg-Co 合金膜的制备及表征[J]. *材料保护*, 2018, 51(3): 50-55.  
LI Miao, HE Min, CHEN Biqing. Preparation of Gd-Mg-Co alloy film in reline low-temperature fused salt electrolytes and characterization of its performance[J]. *Materials Protection*, 2018, 51(3): 50-55. (in Chinese)
- [17] LI W, HAO J, MU S, et al. Electrochemical behavior and electrodeposition of Ni-Co alloy from choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 144889-144896.
- [18] 李文若, 郝建军, 牟世辉. 镍钴合金在低共熔溶剂中的共沉积行为[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(2): 57-64.  
LI Wenruo, HAO Jianjun, MU Shihui. Codeposition behavior of Ni-Co alloy in low eutectic solvent[J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(2): 57-64. (in Chinese)
- [19] ABBOTT A P, TTAIB K E, RYDER K S, et al. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids[J]. *Transactions of the Imf*, 2008, 86(4): 234-240.
- [20] MCYA B, TTDA B, HAO Z, et al. Nucleation and growth mechanism of electrodeposited NiW alloy[J]. *Transactions*

- of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(6): 1842-1852.
- [21] 李苗, 陈必清, 熊彤彤, 等. La-Mg-Co 合金膜的电化学制备及机理研究[J]. 稀土, 2020, 41(1): 46-55.  
LI Miao, CHEN Biqing, XIONG Tongtong, et al. Electrochemical preparation and mechanism of La-Mg-Co alloy films[J]. Rare Earth, 2020, 41(1): 46-55. (in Chinese)
- [22] 邱圆, 颜世宏, 苗睿瑛, 等. EMIMBF<sub>4</sub>-EG 离子液体体系电沉积制备金属镧镀层[J]. 稀有金属, 2016, 40(11): 1126-1131.  
QIU Yuan, YAN Shihong, MIAO Ruiying, et al. Electrodeposition of Lanthanum coating in EMIMBF<sub>4</sub>-EG ionic liquid system[J]. Rare Metals, 2016, 40(11): 1126-1131. (in Chinese)
- [23] 朱云娜, 高利霞, 熊彤彤, 等. 化学镀工艺制备高耐腐蚀性能的 Ni-Co-B-Pr 复合膜[J]. 材料导报, 2021, 35(4): 4159-4164.  
ZHU Yunna, GAO Lixia, XIONG Tongtong, et al. Preparation of Ni-Co-B-Pr composite coatings with high corrosion resistance by electroless plating process[J]. Materials Review, 2021, 35(4): 4159-4164. (in Chinese)
- [24] 张雪辉, 陈颢, 李晓闲, 等. 稀土对电沉积 Ni-W 合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(10): 2605-2608.  
ZHANG Xuehui, CHEN Hao, LI Xiaoxian, et al. Effect of rare earth on the microstructure and performance of electrodeposited Ni-W coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(10): 2605-2608. (in Chinese)

---

作者简介: 赵静, 女, 1995 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为电化学和合金材料。

E-mail: zz62881014@163.com

陈必清 (通信作者), 男, 1963 年出生, 教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为电化学和合金材料。

E-mail: chenbq2332@163.com