

Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的结构与耐腐蚀性研究

李大光, 黄林源, 何湘柱, 傅维勤, 周新莉

(广东工业大学, 广州 510006)

[摘要] 采用复合电沉积工艺制备了 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层。分别用 SEM, EDS, XRD 和 Tafel 曲线较系统地研究了 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的表面形貌、成分、结构和耐蚀性。结果表明:复合镀层的组成(质量分数)为 O 9.35 %, Cr 49.98 %, Fe 31.51 %, Zr 6.66 % 时,在 ZrO₂ 纳米粒子的弥散强化作用下, Cr-Fe 合金镀层的裂纹状况得到明显改善,而且复合镀层成分分布均匀,组织致密,结构呈非晶态特征。在室温下, Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性较 Cr-Fe 合金镀层明显提高。

[关键词] 电沉积; Cr-Fe-ZrO₂; 复合镀层; 结构; 耐蚀性

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0013-03

Structure and Corrosion Behavior of Electrodeposited Cr-Fe-ZrO₂ Composite Coatings

LI Da-guang, HUANG Lin-yuan, HE Xiang-zhu, FU Wei-qin, ZHOU Xin-li

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] New Cr-Fe-ZrO₂ composite coating was prepared by composite electrodeposition technology. The morphology, composition, structure and corrosion resistance of the coatings were systematically characterized by means of SEM, EDS, X-ray diffraction and Tafel methods. The results show that when the mass composition of the obtained Cr-Fe-ZrO₂ composite coating is O 9.35 %, Cr 49.98 %, Fe 31.51 %, and Zr 6.66 %, the crack condition of Cr-Fe alloy coating is improved markedly by the dispersion strengthening effect of the ZrO₂ particle. Meanwhile, the composite coatings present amorphous characteristics. In comparison with Cr-Fe alloy coatings, the corrosion resistance of Cr-Fe-ZrO₂ composite coating is enhanced evidently in 0.5 mol/L H₂SO₄ solutions at room temperature.

[Key words] electrodeposition; Cr-Fe-ZrO₂; composite coating; structure; corrosion resistance

随着人们对环保意识的增强,为取代传统的六价铬工艺,三价铬体系的电镀工艺研究十分活跃,直接从污染的三价铬盐水溶液体系电沉积铬或铬合金,一直是表面研究者诱人的课题^[1-2]。铁铬合金有漂亮的外观,较强的耐腐蚀性,这是由于含铬的合金表面会形成一层含铬的钝化膜,阻挡了腐蚀介质的侵入,可以用来代替不锈钢,减少不锈钢的用量^[3]。ZrO₂ 是一种具有高熔点、高沸点、导热系数小、热膨胀系数大、耐磨性好、抗腐蚀性能优良的无机非金属材料,在很多领域已经得到广泛的应用^[4-5]。将 ZrO₂ 微粒加入到铬铁镀液中,采用复合电沉积技术制备了 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层,研究了 ZrO₂ 微粒复合量对镀层表面形貌和结构的影响,并将该镀层与传统的 Cr-Fe 合金镀层的结构、形貌与耐腐蚀性进行了比较。

1 实验

1.1 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的制备工艺

Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀液的配方及工艺条件见表 1。

由于市售的氯化亚铁易被氧化,实验中采用自制的新鲜氯化亚铁。用铁粉与盐酸反应生成的氯化亚铁作为母液,测定母液中氯化亚铁的含量,按需要量取一定体积的氯化亚铁母液加入到电沉积液中。另外,在水中,绿色的六水合氯化铬 $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 Cr 离子发生水化作用而互相转化,形成 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$,转化速度十分缓慢,需要较长的时间。因此,新配制的镀液需在室温下陈化 24 h 后才能进行电沉积试验^[2-3]。

[收稿日期] 2010-01-18; **[修回日期]** 2010-03-15

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50004003);广州市科技攻关项目(2008J1-C041)

[作者简介] 李大光(1956—),男,江西丰城人,教授,研究方向为新型功能材料的制备与性能等。

表 1 电镀液的配方及工艺条件

Tab. 1 Solution composition and electrodeposition conditions of Cr-Fe-ZrO₂ films

镀液组成		工艺条件	
组成	含量	参数	数值
NH ₂ CH ₂ COOH	0.6 mol/L	搅拌速度	300 r/min
CrCl ₃ · 6H ₂ O	0.6 mol/L	电流密度	8~16 A/dm ²
AlCl ₃ · 6H ₂ O	0.8 mol/L	电镀时间	25 min
H ₃ BO ₃	40 g/L	pH	1.5~2.5
NH ₄ Cl	55 g/L	温度	室温
NaF	5 g/L		
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	20 mg/L		
FeCl ₂	0.9 g/L		
C ₆ H ₈ O ₆	5 g/L		
ZrO ₂ 粉末	20 g/L		
PAA-Na	0.2 g/L		

实验中阴极材料选用规格为 2 cm×2 cm 紫铜片, 单面镀覆(另一面用紫外光固化胶密封)。铜片经金相砂纸打磨抛光后, 用清水清洗, 再分别用 1:1(体积比)的盐酸溶液和 10% H₂SO₄ 溶液酸洗活化约 1~2 min, 除去紫铜片表面上的氧化膜, 再用蒸馏水清洗后在相应的复合镀液中进行电沉积实验, 阳极为广州二轻所研制的 DSA 钛网。

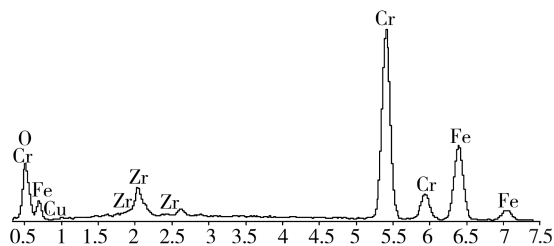
1.2 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的检测

使用日立 S-3400N(II)扫描电子显微镜(SEM)观察镀层的表面形貌, 用扫描电镜的附件 EDS 能谱仪分析镀层的成分; 镀层的结构分析采用 XD-2 X 射线衍射仪; 采用上海辰华 CHI650C 电化学工作站测定镀层在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 Tafel 曲线, 工作温度为室温。

2 结果与讨论

2.1 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层成分分析与表面形貌

Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的能谱图(EDS)见图 1。

图 1 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的能谱分析Fig. 1 EDS of Cr-Fe-ZrO₂ composite coating

由图 1 可知, 复合镀层中主要含有 Cr, Fe, O, Zr 和 Cu 5 种元素, 其中的 Cu 元素来自基体金属。在复

合电沉积过程中, ZrO₂ 是以粉末的形式加入到铬铁镀液中, 结合图 2b 中 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层表面形貌照片中均匀分布的白色颗粒可以推断, ZrO₂ 微粒与 Cr-Fe 实现了共沉积形成了 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层。经 EDS 分析表明, 这个复合镀层中各种元素的质量分数为: Cr 49.98%, Fe 31.51%, O 9.3%, Zr 6.66% 和 Cu 2.50%。

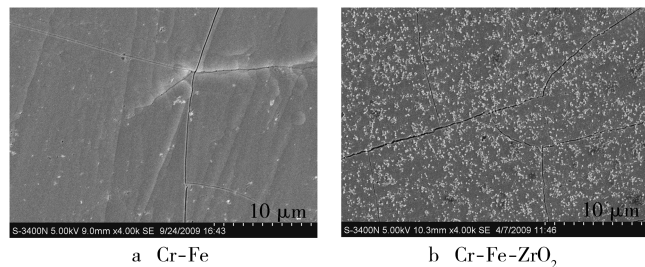


图 2 镀层的表面形貌(SEM)

Fig. 2 SEM pictures of surface morphology of coatings

由图 2a 中 Cr-Fe 合金表面形貌照片可见, Cr-Fe 合金的表面不平整, 存在较大的裂纹和孔洞缺陷, 并且不均匀地分布于整个镀层。图 2b 为镀层中 ZrO₂ 微粒复合量(质量分数)为 6.66% 时的 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层表面形貌的 SEM 图, 发现复合镀层表面平整, ZrO₂ 微粒均匀地分布在 Cr-Fe 基质金属中, 镀层组织细小、致密, 镀层表面没有孔洞缺陷, 但存在一些微小的裂纹, 裂纹较均匀地分布于整个镀层中。

复合镀液中的 ZrO₂ 微粒要与金属离子实现共沉积, 必须吸附在镀件的表面上, 在机械搅拌的作用下, 悬浮液流动, ZrO₂ 粒子被带到镀件表面, 靠静电引力及机械碰撞的作用被镀件表面俘获, 在沉积铬铁合金的同时把 ZrO₂ 粒子也包裹在镀层中; 而后在镀液流动冲刷下, 部分 ZrO₂ 粒子脱离镀件表面, 新的镀件表面又吸附接踵而来的 ZrO₂ 粒子使共沉积过程重复进行^[6]。由于 ZrO₂ 微粒嵌入镀层中, 在一定程度上干扰了金属离子的自由结晶过程, 改变了电沉积过程中晶面的结晶取向, ZrO₂ 微粒均匀地弥散分布在镀层中, 使裂纹均匀细化, 明显改善了 Cr-Fe 合金镀层的表面状态^[7-8]。

2.2 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的 XRD 分析

Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层与 Cr-Fe 合金镀层的 XRD 谱见图 3。

为了分析镀层的晶态结构, 将镀层所测得的衍射峰与 PDF65-9743 标准卡比较。从图 3 中可以看出在 2θ 为 43.41°, 50.56°, 74.30°, 90.16° 和 95.40° 分别出现了 5 个衍射峰, 表明存在晶态结构, 但该晶态结构是基体金属材料 Cu。原因为镀层的厚度较薄, 大约为 5~8 μm, X 射线(能检测约 15 μm 的厚度)能穿透镀层; 另外, 镀层中存在一些微小的裂纹, 使基体 Cu 直

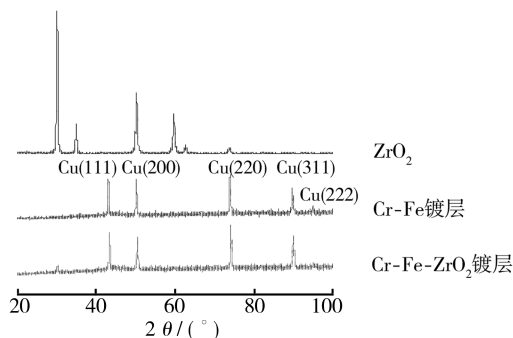


图 3 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层与 Cr-Fe 合金镀层的 XRD 分析

Fig. 3 XRD spectrum of Cr-Fe-ZrO₂

composite coating and Cr-Fe alloy coating

接暴露于 X 射线中,因此在 XRD 图谱中出现了 Cu 的强衍射峰。此外,如果 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层和 Cr-Fe 镀层为晶态结构,那么 XRD 谱图中必有与之相对应的明显的 Cr, Fe 特征峰。然而,图中并没有发现明显的 Cr 和 Fe 的特征峰,分析可知 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层和 Cr-Fe 镀层应为非晶态结构^[9-10]。Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层在 2θ 约为 30.21° 出现的锐化衍射峰位置与 ZrO₂ 微粒主要晶面的衍射峰位置相同,证实复合镀层中确实镶嵌有 ZrO₂ 颗粒。

2.3 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的耐腐蚀性

Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层和 Cr-Fe 合金镀层在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 Tafel 曲线见图 4。

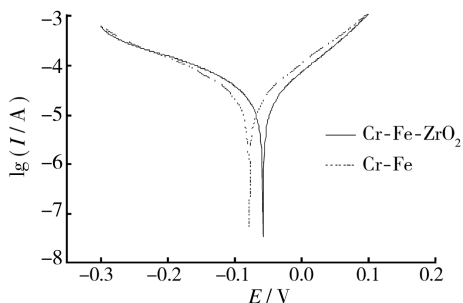


图 4 镀层在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 4 Tafel graph of coatings in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

由图 4 可知, Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的腐蚀电位为 -0.0565 V, 腐蚀电流密度为 1.5863×10^{-5} A/dm²; Cr-Fe 合金镀层的腐蚀电位为 -0.0778 V, 腐蚀电流密度为 2.6233×10^{-5} A/dm²。Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的腐蚀电流密度比 Cr-Fe 合金镀层低, 同时其腐蚀电位更正, 正向移动了 0.0213 V。可知在酸性介质中, Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的耐腐蚀性更优于 Cr-Fe 合金镀层^[11]。

2.4 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的腐蚀形貌

将 Cr-Fe 合金镀层和 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层分别在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中浸泡 24 h 后, 其外观腐蚀形貌见图 5。由图 5a 可见, Cr-Fe 合金镀层腐蚀严重, 表面出现很多大的蚀孔, 有的甚至达到 $1 \mu\text{m}$ 左

右, 整个镀层的裂纹也比腐蚀前大了很多, 主要发生的是局部腐蚀。由图 5b 可知, Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层经浸泡 24 h 后, 表面依然较平整, 有较多的腐蚀孔洞均匀地分布于整个镀层中, 镀层的裂纹大小与腐蚀前没有明显的变化, 主要发生全面均匀腐蚀。

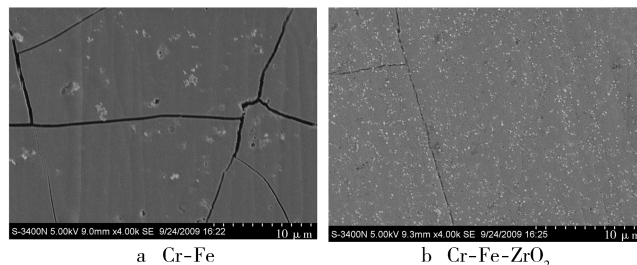


图 5 镀层腐蚀后的表面形貌 (SEM)

Fig. 5 SEM images of surface morphology of coatings after corrosion

在复合镀的过程中, 由于 ZrO₂ 微粒的存在, 在一定程度上干扰了金属离子的自由结晶过程, 改变了电沉积过程中晶面的结晶取向, ZrO₂ 微粒均匀地分散在镀层中, 极大地细化了基质金属晶粒, 从而使镀层具有更加均匀、细密的微观结构, 孔隙率大大降低, 提高了镀层的致密性; 且 ZrO₂ 化学性能稳定, 耐蚀性能好, 起到了很好的屏蔽作用, 减缓了腐蚀速度^[8]。这与前面的电化学试验结果一致。

3 结论

在含有 ZrO₂ 微粒的铬铁镀液中, 采用复合电沉积技术制备了 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层, 对其表面形貌、镀层成分及结构进行分析, 并对其在酸性溶液中的耐腐蚀进行测定, 得到的主要结果如下:

1) Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层中 ZrO₂ 复合量 (质量分数) 为 6.66% , 镀层组织细小致密, 表面没有孔洞缺陷, 存在一些微小的裂纹, 但裂纹均匀地分布于整个镀层中。ZrO₂ 颗粒在复合镀层内部分布均匀, 无明显团聚现象; 部分 ZrO₂ 颗粒嵌入复合镀层中的裂纹缝隙, 明显地缩小了裂纹的间隙, 使 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的裂纹比 Cr-Fe 合金更细、更紧密。XRD 表明 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层呈非晶态结构。

2) Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层和 Cr-Fe 合金镀层在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 Tafel 曲线表明, Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的腐蚀电流密度比 Cr-Fe 合金镀层低, 同时其腐蚀电位更正, 说明在酸性介质中, Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层的耐腐蚀性优于 Cr-Fe 合金镀层。

3) Cr-Fe 合金镀层主要发生局部腐蚀; 而 Cr-Fe-ZrO₂ 复合镀层主要发生全面均匀腐蚀。

(下转第 51 页)

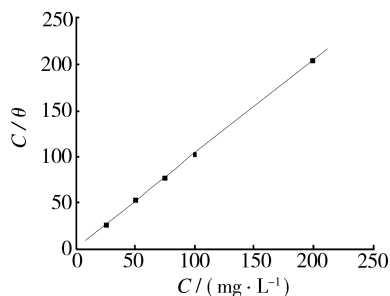


图 4 根据失重法实验数据得出的 C/θ - C 曲线

Fig. 4 Relationship between C/θ and C obtained from weight-loss

标准吸附自由能 ΔG_{ads} 与 K_{ads} 之间的关系式为:

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\text{可得: } \Delta G_{\text{ads}} = -2.303RT \lg(55.5K_{\text{ads}}) \quad (7)$$

式中: 55.5 为 1 L 水的物质的量, 单位为 mol/L; R 为气体常数; T 为热力学温度。根据 K_{ads} 值转化单位后可以计算出 $\Delta G_{\text{ads}} = -33.755 \text{ kJ/mol}$ 。由此可以看出, 在 HCl 水溶液中, 缓蚀剂分子在电极表面具有较高的吸附自由能^[8], 表明复配缓蚀剂中的咪唑啉磷酸酯盐同金属表面具有较强的化学作用, 其吸附作用能主要来自于环中 $\text{N}=\text{C}$ 双键和 N, P 原子上的孤对电子同 Fe3d 空轨道形成的化学键。这与电化学方法结果一致。

3 结论

1) 含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂具有良好的缓蚀效果, 在 1 mol/L HCl 水溶液中添加 25 mg/L 时缓蚀率即可达到 94.76%, 随着添加量的增加, 缓蚀效率

逐渐提高。

2) 含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂在 1 mol/L HCl 水溶液中对 Q235 钢为混合偏阴极控制型缓蚀剂。

3) 含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附模式遵循 Langmuir 吸附等温式, 属于化学吸附。

[参 考 文 献]

- [1] 燕音, 刘瑞泉, 王献群, 等. 咪唑啉季铵盐对 Q235 钢在盐酸溶液中的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(5): 291-295.
- [2] 刘福国, 杜敏, 张静, 等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂对碳钢在 CO_2 盐水中的缓蚀机理[J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 138-142.
- [3] 朱丽琴, 刘瑞泉, 王吉德, 等. 席夫碱基咪唑啉化合物对 A3 钢在盐酸介质中缓蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(6): 336-341.
- [4] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 234.
- [5] 于建辉, 彭乔. MZL-1 型酸洗缓蚀剂配方及性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(11): 465-467.
- [6] 张静, 杜敏, 于会华, 等. 分子结构对咪唑啉缓蚀剂膜在 Q235 钢表面生长和衰减规律的影响[J]. 物理化学学报, 2009, 25(3): 525-531.
- [7] Liu F G, Du M, Zhang J, et al. Electrochemical Behavior of Q235 Steel in Saltwater Saturated with Carbon Dioxide based on New Imidazoline Derivative Inhibitor[J]. Corrosion Sci, 2009, 51: 102-109.
- [8] 杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南, 等. H_2S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究——Ⅷ咪唑啉衍生物在 H_2S 溶液中的吸附作用行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(2): 75-78.

(上接第 15 页)

[参 考 文 献]

- [1] 马正青, 黎文献, 谭敦强, 等. 电沉积 Fe-Cr 合金研究[J]. 表面技术, 2001, 30(1): 1-3.
- [2] 何湘柱, 曾振欧, 彭荣华, 等. 三价铬电沉积非晶态 Fe-Ni-Cr 合金的研究[J]. 华南理工大学学报, 2003, 31(3): 16-19.
- [3] 吕伟, 张永祥. 非晶态铁铬合金镀层的研究[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(6): 7-11.
- [4] 舒绪刚, 何湘柱, 黄慧民, 等. 纳米 ZrO_2 在复合镀中的应用[J]. 机械工程材料, 2008, 32(3): 1-4.
- [5] Surviliene S, Lisowska-Oleksiak A, Cesuniene A. Effect of ZrO_2 on Corrosion Behaviour of Chromium Coatings[J]. Corrosion Science, 2007, 50: 338-344.
- [6] 郭鹤桐, 张三元. 复合电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] Low C T J, Wills R G A, Walsh F C. Electrodeposition of

Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 371-383.

- [8] 马叙, 姚素薇, 张卫国, 等. 电沉积 Fe-W- ZrO_2 纳米复合镀层的结构与腐蚀行为[J]. 物理化学学报, 2007, 23(10): 1 617-1 621.
- [9] Li Bao-song, Li An, Wu Xu, et al. Electrodeposition and Characterization of Fe-Cr-P Amorphous Alloys from Trivalent Chromium Sulfate Electrolyte [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453: 93-101.
- [10] Li Bao-song, Li An, Gan Fu-xing. Preparation and Characterization of Cr-P Coatings by Electrodeposition from Trivalent Chromium Electrolytes Using Malonic Acid as Complex [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 2 578-2 586.
- [11] 李敏, 李惠东, 李惠琪, 等. Cr-Fe-C 合金镀层的电化学磨蚀行为研究[J]. 机械工程材料, 2005, 29(5): 27-29.