

# 正交试验优化电沉积 Ni-Cr 泡沫合金工艺

霍晓敏<sup>1,2</sup>, 李安<sup>2</sup>, 李军灵<sup>1</sup>, 王德庆<sup>1</sup>

(1. 大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028;

2. 大连市产品质量监督检验所, 辽宁 大连 116021)

**摘要:** 目的 获得电沉积 Ni-Cr 泡沫合金的最佳工艺参数。方法 采用正交实验法研究镀液成分等工艺参数对镀层沉积速率、厚度以及合金中 Cr 含量的影响, 并利用扫描电子显微镜等测试手段对镀层横截面厚度等镀层指标进行了考察。结果 阴极电流密度为  $28 \text{ A/dm}^2$ , 镀液 pH 值为 2.0, 镀液温度为  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的质量浓度为  $125 \text{ g/L}$ , 配位剂与  $\text{Cr}^{3+}$  摩尔比为 1.8 时, 电沉积 60 min 能够获得表面光亮平整的 Ni-Cr 合金镀层, 镀层厚度为  $24.09 \mu\text{m}$ , 沉积速率为  $0.4198 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ , 镀层中 Cr 的质量分数为 14.76%。结论 镀液温度在  $25 \sim 40^\circ\text{C}$  范围内, 对 Ni-Cr 合金镀层厚度、沉积速率的影响最大; 镀液中  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  浓度、配位剂与  $\text{Cr}^{3+}$  的摩尔比两个因素, 对合金镀层中 Cr 含量的影响较大。

**关键词:** 聚氨酯; 电沉积; 镀层厚度; 沉积速率; Cr 含量

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)01-0095-08

## Optimization of Ni-Cr Foam Alloy Electroplating Technology by Orthogonal Test

HUO Xiao-min<sup>1,2</sup>, LI An<sup>2</sup>, LI Jun-ling<sup>1</sup>, WANG De-qing<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;

2. Dalian Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Dalian 116021, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To obtain the optimal parameters during the electrodeposition of Ni-Cr foam alloy. **Methods** The main factors including the thickness, deposition rate and chrome content of the coating layer were explored by orthogonal design experiment. The coating indices for cross-section microstructure and surface morphologies were investigated by the test methods. **Results** A  $24.09 \mu\text{m}$  thick layer of uniform and bright coating was obtained with 14.76 wt% of Cr at the deposition rate of  $0.4198 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  in the solution of  $125 \text{ g/L}$   $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with a pH of 2.0 and current density of  $28 \text{ A/dm}^2$  at  $25^\circ\text{C}$  for sixty minutes. **Conclusion** Temperature was the most important factor affecting the Ni-Cr alloy layer thickness and deposition rate in the range of  $25 \sim 40^\circ\text{C}$ , and the concentration of  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and complexant in plating solution were the most important factors affecting the chrome content of the coating layer.

**KEY WORDS:** polyurethane; electro-plating; coating thickness; deposition rate; Cr content

泡沫金属是一种具有三维网状结构的新型功能材料<sup>[1]</sup>, 具有高孔隙率、高比表面积和曲折不规则的流体通道等特征, 被广泛应用于过滤、热交换、消音和

催化剂载体等领域<sup>[2-6]</sup>。目前, 泡沫金属 Ni, Cu 和 Al 应用比较广泛, 但这些泡沫金属由于化学性质比较活泼, 在空气中易氧化、腐蚀, 并且耐磨性比较差, 严重

收稿日期: 2013-07-29; 修订日期: 2013-09-25

Received: 2013-07-29; Revised: 2013-09-25

作者简介: 霍晓敏(1981—), 女, 山东禹城人, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事复合材料研究。

**Biography:** HUO Xiao-min(1981—), Female, from Yucheng, Shandong, Ph. D candidate, Senior Engineer, Research focus: composite materials.

影响其应用范围。Ni-Cr 合金具有硬度高、耐磨、抗高温氧化、抗硫化腐蚀等性质,并且随着 Ni-Cr 合金厚度及 Cr 含量的增加,其耐磨性、耐腐蚀性及抗氧化等性能也会增强<sup>[7-10]</sup>,能应用于一些较苛刻的工作环境<sup>[11-12]</sup>。因此,共沉积法制备 Ni-Cr 泡沫合金材料应用前景将非常广泛。

目前,共沉积法制备 Ni-Cr 合金已经被国内外科研工作者们作为重点研究课题。ZHOU Yue-bo 等人<sup>[13]</sup>在研究共沉积纳米镀层 Ni-Cr 合金时,考察了镀液中 Cr 浓度对 Ni-Cr 镀层中 Cr 含量的影响,研究结果表明当镀液中 Cr 浓度在 100 ~ 150 g/L 时,Ni-Cr 合金镀层中 Cr 含量达到最大,为 11%。Ching An Huang 等人<sup>[14]</sup>利用脉冲电流方式电沉积 Cr-Ni 合金镀层并对其进行了表征,研究中发现电流密度在 10 ~ 40 A/dm<sup>2</sup> 范围内变化时,电流密度越高越有利于 Cr 的沉积,当电流密度升高到 25 ~ 40 A/dm<sup>2</sup> 时,合金镀层中 Cr 含量增加速率变缓。杨余芳等人<sup>[15-16]</sup>利用柠檬酸-氯化物-硫酸盐混合体系在铝和铝合金基体上电镀 Ni-Cr 合金,系统研究了工艺参数对镀层质量和镀层中 Cr 含量的影响,并获得了 Cr 含量为 1% ~ 30% 光亮致密的 Ni-Cr 合金镀层。研究发现当电流密度由 10 A/dm<sup>2</sup> 升高至 24 A/dm<sup>2</sup> 时,镀层厚度呈增加趋势,同时当镀液温度由 35 ℃ 升高到 50 ℃ 时,镀层厚度先增加后降低,当镀液温度为 40 ℃ 时,镀层厚度达到最大,为 21.7 μm。鉴于至今未见采用电沉积法制备 Ni-Cr 泡沫合金的报道,文中采用柠檬酸-氯化物-硫酸盐混合体系,利用化学镀、电沉积工艺在聚氨酯泡沫表面最终得到 Ni-Cr 合金,采用正交试验方法研究工艺参数(镀液成分、温度、pH、阴极电流密度)对镀层厚度、沉积速率及合金镀层中 Cr 含量的影响,确定聚氨酯表面电沉积 Ni-Cr 合金的最佳工艺条件。

1 试验材料及方法

1.1 设备、原材料及试剂

1.1.1 主要仪器设备

恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂)、PHB-3 型便携式 pH 计、XS204 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO)、WYK-505 直流稳压稳流电源(东方集团易事特公司)、ICP-OES 电感耦合等离子体光谱 2100Dv、能量色散谱仪(EDS)、XJF-02A 型金相显微镜。

1.1.2 原材料及试剂

原材料:孔径为 10 PPI(每英寸孔数)的聚氨酯泡沫、石墨板(2 cm× 5 cm)、镍板(2 cm× 5 cm)。化学试剂:氢氧化钠(分析纯)、OP-10、三氧化铬(分析纯)、浓硫酸(分析纯)、氯化亚锡(分析纯)、氯化钯(Pd≥60%)、硫酸镍(分析纯)、氯化镍(分析纯)、氯化铵(分析纯)、柠檬酸(分析纯)、柠檬酸钠(分析纯)、次亚磷酸钠(分析纯)、盐酸(分析纯)、氨水(分析纯)、氯化铬(分析纯)、硼酸(分析纯)、十二烷基硫酸钠(分析纯)、添加剂 1(≥98%)、添加剂 2(分析纯)、添加剂 3(分析纯)。

1.2 试样制备过程

泡沫金属 Ni 试样的制备。采用比表面积为 3.92 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> 的聚氨酯泡沫,将其切割成 2 cm×2 cm×0.5 cm 的试样,用恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器厂)加热溶液,经清洗、除油、粗化、中和、敏化和活化,所用溶液及实验条件见表 1。

表 1 聚氨酯泡沫化学镀预处理配方及条件  
Tab.1 The solution constitution and condition of polyurethane foam pretreatment

步骤	溶液组成及质量浓度	温度 /℃	时间 /min
除油	NaOH(50 g/L)+ OP-10(2 g/L)	75	5
粗化	CrO <sub>3</sub> (100 g/L)+ 浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (198 g/L)	65	0.5
中和	NaOH(10 g/L)	室温	0.5(3 次以上)
敏化	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O(10 g/L)+ 浓 HCl(10 mL/L)	室温	5
活化	PdCl <sub>2</sub> (5 g/L)+ 浓 HCl(10 mL/L)	室温	5

按表 2 配制化学镀液,将镀液加热至 85 ℃、向镀液中逐滴加入 10 g/L 盐酸溶液,用 PHB-3 型便携式 pH 计测量镀液 pH 值,直至达到 4.5。将活化后的试样浸入化学镀液中,化学镀 60 min,取出试样后,经去离子水冲洗、干燥,采用 XS204 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO)称重,得到具有化学镀层的 Ni 聚氨酯泡沫。由于化学镀层非常薄,因此化学镀层的质量可忽略不计。

由于化学镀层比较薄,且与 Ni-Cr 合金结合力很弱,因此,在化学 Ni 镀层表面需电镀一层致密的 Ni 金属。经化学镀后的试样固定在阴极挂钩上,阳极为镍板(2 cm× 5 cm),电极间距为 3 cm,按表 3 配制电

表 2 化学镀液配方及条件

Tab.2 The solution constitution and condition of polyurethane foam electroless plating

配方及条件	镀液组成	质量浓度 /(g·L <sup>-1</sup> )
pH 值:4.5 温度:85 ℃ 时间:60 min	六水氯化镍 (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	45
	氯化铵 (NH <sub>4</sub> Cl)	50
	柠檬酸钠 (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	100
	次亚磷酸钠 (NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)	10

表 3 电沉积 Ni 溶液配方及条件

Tab.3 The solution constitution and condition of Ni deposition

配方及条件	成分	质量浓度 /(g·L <sup>-1</sup> )
pH 值:4.2	六水硫酸镍 (NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	300
温度:60 ℃	六水氯化镍 (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	40
阴极电流密度:	硼酸 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	35
5 A/dm <sup>2</sup>	十二烷基硫酸钠 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S)	0.1
时间:15 min	添加剂 1	0.8

沉积溶液,将其加热至 60 ℃,并加入 5 g/L 氨水溶液,直至 pH 值达到 4.2。将阳极和阴极试样浸入电沉积溶液中,接通 WYK-505 直流稳压稳流电源(东方集团易事特公司),使得阴极电流密度为 5 A/dm<sup>2</sup>,电沉积 15 min 后,取出试样,经去离子水清洗、干燥,称重,得到泡沫金属 Ni。

Ni-Cr 泡沫合金的制备。将 Ni 泡沫金属试样固定在阴极挂钩上,阳极为石墨板(2 cm×5 cm),电极间距为 3 cm,按表 4 配制 Ni-Cr 共沉积溶液,且保

表 4 共沉积 Ni-Cr 溶液配方及条件

Tab.4 The solution constitution and condition of Ni-Cr co-deposition

条件	镀液组成	质量浓度 /(g·L <sup>-1</sup> )	作用
温度:25~40 ℃ pH 值:1.5~3.0 阴极电流密度: 24~36 A/dm <sup>2</sup>	六水硫酸镍 (NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	50	主盐
	六水氯化镍 (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	45	活化剂
	六水氯化铬 (CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	75~150	主盐
	十二烷基硫酸钠 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaSO <sub>4</sub> )	0.2	表面活性剂
	硼酸 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	50	缓冲剂
	柠檬酸钠 (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	105	稳定剂
	柠檬酸 (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O)	70	配位剂
	添加剂 2	20	导电盐
	添加剂 1	0.8	光亮剂
	添加剂 3	0.4	

证其中 Ni 摩尔浓度与 Cr 摩尔浓度之比为 1。调至所需的实验条件后,将阳极和阴极试样浸入共沉积溶液中,在不同的实验条件下共沉积 60 min,取出试样,经去离子水清洗、干燥、称重,得到 Ni-Cr 泡沫合金。

试验中采用正交设计试验方法,考查了阴极电流密度、温度、pH 值、CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 浓度、配位剂与 Cr<sup>3+</sup> 摩尔比等,分别用 A,B,C,D,E 代表,见表 5。在不考虑各因素的交互作用的前提下,通过 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>) 正交试验设计,考查聚氨酯泡沫表面共沉积 Ni-Cr 合金过程中各因素对镀层厚度、沉积速率以及合金镀层中 Cr 含量的影响。

表 5 正交设计所用因素及水平

Tab.5 The factor levels of orthogonal design

水平	因素				
	A	B	C	D	E
	阴极电 流密度 /(A·dm <sup>-2</sup> )	pH 值	镀液 温度 /℃	CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 质量浓度 /(g·L <sup>-1</sup> )	配位剂 与 Cr <sup>3+</sup> 摩尔比
1	24	1.5	25	75	1.5
2	28	2.0	30	100	1.8
3	32	2.5	35	125	2.1
4	36	3.0	40	150	2.4

1.3 检测方法

1) 合金镀层厚度的测定。将电沉积 Ni-Cr 合金试样用环氧树脂镶嵌,待室温放置 24 h 完全固化后,用砂纸打磨试样(砂纸粒度由粗到细依次为 240,400,600,800,1000 和 1200 号),分别用粒度为 3.5,1 μm 的抛光膏进行抛光,然后用清水冲洗试样。用 XJF-02A 型金相显微镜观察镀层横截面形貌,用 Sigmascan Pro 软件测量镀层厚度。

2) 合金镀层中 Ni,Cr 含量的测定。将电沉积 Ni-Cr 合金试样浸入盐酸硝酸混合溶液(体积比 V<sub>HCl</sub>:V<sub>HNO<sub>3</sub></sub>=3:1)中,加热到 180 ℃,待金属完全溶解后,转移至 50 mL 容量瓶中,用 2%(质量分数)硝酸溶液定容。将金属溶液稀释后,采用 ICP-OES 电感耦合等离子体光谱 2100 Dv 测定,RF 功率为 1300 W,雾化器气体流量为 0.80 L/min,重复次数为 2 次,Ni 采集波长为 231.604,Cr 采集波长为 267.714。经 Ni 和 Cr 标准物质进行校正,得到金属溶液中 Ni 和 Cr 的浓度(n),从而计算得出镀层中 Ni 和 Cr 含量,计算公式为:

$$W_{Cr} = \frac{n_{Cr} \times f \times 50}{m_3 - m_2} \times 100\%$$

(1)

$$W_{Ni} = \frac{(n_{Ni} \times f \times 50) - (m_2 - m_1)}{m_3 - m_2} \quad (2)$$

式中： $W_{Cr}$  为合金镀层中 Cr 的质量分数，%； $W_{Ni}$  为合金镀层中 Ni 的质量分数，%； $m_3$  为 Ni-Cr 共沉积后质量，mg； $m_2$  为电沉积镍后质量，mg； $m_1$  为化学镀镍后质量，mg； $n_{Cr}$  为金属溶液中 Cr 的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ； $n_{Ni}$  为金属溶液中 Ni 的质量浓度， $\mu\text{g/mL}$ ； $f$  为金属溶液稀释因子。

3) 电镀过程沉积速率。采用增重称量法测试沉积速率，根据电沉积前后的质量变化，计算公式为：

$$\mu = \frac{m_3 - m_2}{FVt} \quad (3)$$

式中： $\mu$  为沉积速率， $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ； $m_3$  为 Ni-Cr 共沉积后质量，mg； $m_2$  为电沉积镍后质量，mg； $F$  为试样比表面积， $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ； $V$  为试样体积， $\text{cm}^3$ ； $t$  为施镀时间，min。

4) 合金镀层质量及成分的评价：用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM)、能量色散谱仪 (EDS) 对试样的镀层质量 (镀层表面平滑度和缺陷) 及成分进行观察。

构形貌，用肉眼观察可发现化学镀镀层均匀且较薄。电沉积 Ni 金属后，镀层表面较为光亮、致密、无脱落和起皮现象。共沉积 Ni-Cr 合金后，镀层表面为均匀平整的镀层，具有亮白色的金属光泽。

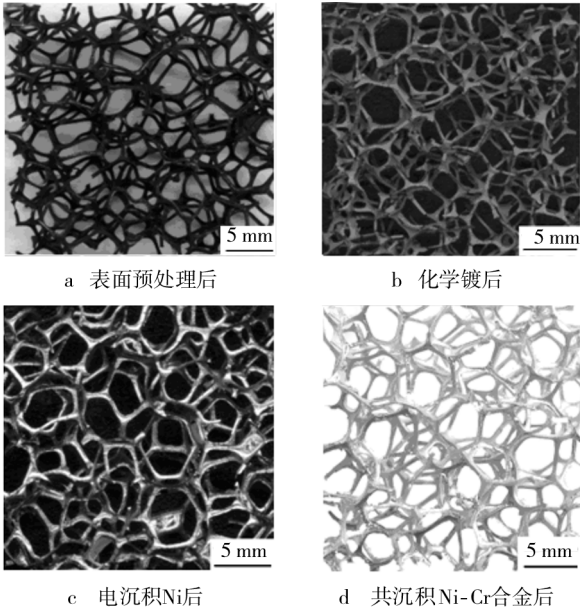


图 1 聚氨酯试样各阶段形貌

Fig. 1 Polyurethane foam pattern at different stages

2 试验结果与讨论

2.1 聚氨酯泡沫表面形貌

聚氨酯泡沫表面预处理后、化学镀后、电沉积 Ni 金属后和共沉积 Ni-Cr 合金后的形貌如图 1 所示。可以看到，经处理的聚氨酯泡沫保持了原泡沫基体的结

2.2 正交试验结果与讨论

2.2.1 正交试验结果

正交试验考查聚氨酯泡沫表面共沉积 Ni-Cr 合金过程中镀层厚度、沉积速率以及合金镀层中 Cr 含量的试验结果见表 6。

表 6 正交试验结果  
Tab. 6 The results of orthogonal design experiment

A 阴极电流密度 /(A · dm <sup>-2</sup> )	B pH 值	C 镀液温度 /℃	D CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O 浓度 /(g · L <sup>-1</sup> )	E 配位剂与 Cr <sup>3+</sup> 的摩尔比	考察因素		
					沉积速度 /(mg · cm <sup>-2</sup> · min <sup>-1</sup> )	厚度 /μm	Cr 含量 /%
1	1	1	1	1	0.1240	9.57	4.67
1	2	2	2	2	0.5190	27.65	9.44
1	3	3	3	3	0.6701	35.24	10.50
1	4	4	4	4	0.2602	16.21	5.31
2	1	2	3	4	0.3973	23.53	10.97
2	2	1	4	3	0.4376	25.06	12.47
2	3	4	1	2	0.2774	18.15	5.73
2	4	3	2	1	0.5741	30.62	3.46
3	1	3	4	2	0.5197	27.71	8.22
3	2	4	3	1	0.3835	23.20	5.28
3	3	1	2	4	0.4010	23.97	9.95
3	4	2	1	3	0.4141	25.39	3.78
4	1	4	2	3	0.3232	20.93	5.63
4	2	3	1	4	0.5348	28.25	4.86
4	3	2	4	1	0.3702	22.36	3.01
4	4	1	3	2	0.2243	14.31	13.09



从结果来看,镀层沉积速率与厚度的变化规律性一致,这是因为镀层质量与镀层沉积速率成正比,对于同一试样来说,其镀层厚度又与镀层质量成正比,而合金镀层中 Cr 含量的变化规律却与两者有着很大的不同。

2.2.2 工艺参数对合金镀层沉积速率和厚度的影响

在不同因素、水平下共沉积 Ni-Cr 合金正交试验的镀层沉积速率均值与极差见表 7。可以得到,镀层沉积速率在 A 因素影响下时 3 水平均值达到最高;在 B 因素影响下时 2 水平均值达到最高;在 C 因素影响下时 3 水平均值达到最高;在 D 因素影响下时 2 水平均值达到最高;在 E 因素影响下时 3 水平均值达到最高。也就是说,共沉积 Ni-Cr 合金镀层沉积速率达到最大时的工艺参数是:阴极电流密度为 32 A/dm<sup>2</sup>,镀液 pH 值为 2.0,镀液温度为 35 ℃,CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 质量浓度为 100 g/L,配位剂与 Cr<sup>3+</sup>摩尔比为 2.1。采用上述工艺参数,共沉积 60 min 后,经试验测得 Ni-Cr 合金镀层沉积速率为 0.7317 mg/(cm<sup>2</sup>·min)。

同时,相同因素条件下,4 个水平厚度均值之间的极差代表了该因素对共沉积 Ni-Cr 合金镀层沉积速率的影响程度。从表 7 中可以看到,各因素对镀层沉积速率的影响从大到小为:C>B>D>E>A,即在该实验条件下,镀液温度对镀层沉积速率影响最大,其次依次为镀液 pH 值、CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 浓度、配位剂与 Cr<sup>3+</sup>的摩尔比、电流密度。

表 7 不同因素、水平下共沉积 Ni-Cr 合金正交试验的镀层沉积速率均值与极差

Tab.7 The mean and variance of deposition rate of Ni-Cr co-deposition orthogonal design experiment at different factors and levels

水平	因素				
	A	B	C	D	E
均值 1	0.3933	0.3410	0.2967	0.3376	0.3629
均值 2	0.4216	0.4688	0.4252	0.4543	0.3851
均值 3	0.4296	0.4297	0.5747	0.4188	0.4613
均值 4	0.3631	0.3682	0.3111	0.3969	0.3983
极差	0.0665	0.1277	0.2780	0.1167	0.0983

在不同因素、水平下共沉积 Ni-Cr 合金正交实验的镀层厚度均值与极差见表 8。可以看到,工艺参数对镀层厚度的影响规律和程度与沉积速率相一致。当阴极电流密度为 32 A/dm<sup>2</sup>,镀液 pH 值为 2.0,镀液温度为 35 ℃,CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 质量浓度为 100 g/L,配位

剂与 Cr<sup>3+</sup>摩尔比 2.1 时,共沉积 60 min 后,经试验测得 Ni-Cr 合金镀层厚度为 36.24 μm。

表 8 在不同因素、水平下共沉积 Ni-Cr 合金正交试验的镀层厚度均值与极差

Tab.8 The thicknesses mean and variance of Ni-Cr co-deposition orthogonal design experiment in different factors and levels

水平	因素				
	A	B	C	D	E
均值 1	22.17	20.44	18.23	20.34	21.44
均值 2	24.34	26.04	24.73	25.79	21.96
均值 3	25.07	24.93	30.46	24.07	26.66
均值 4	21.46	21.63	19.62	22.84	22.99
极差	3.61	5.61	12.23	5.45	5.22

该试验条件下,镀液温度在 25~40 ℃ 范围内对合金镀层沉积速率和厚度的影响程度最大,并在 35 ℃ 时两者达到最大值。这是由于镀液温度在该范围内,对镀液中的离子迁移速率影响较大。当镀液温度较低时,Ni<sup>2+</sup>,Cr<sup>3+</sup>金属离子扩散到电极表面速度缓慢,随着镀液温度的升高,镀液中盐类的溶解度和导电度升高。同时 Ni<sup>2+</sup>,Cr<sup>3+</sup>金属离子迁移速率加快,电解液活度增加,电流效率提高<sup>[17]</sup>,使得 Ni-Cr 合金镀层沉积速率呈增加趋势,镀层厚度加厚。当镀液温度达到 35 ℃ 时,通过 SEM 电子扫描电镜观察试样,发现镀层表面开始出现粗糙和晶粒变大现象。镀液温度继续升高至 40 ℃,镀液挥发严重,导致镀液质量下降<sup>[18]</sup>,镀层表面会变得更加粗糙,并出现发白、发雾的现象,镀层四周也会产生黑色沉积物,光亮范围缩小<sup>[15]</sup>。因此考虑到镀层质量方面的原因,试验镀液最高温度为 35 ℃。

镀液 pH 值在 1.5~3.0 范围内变化时,对合金镀层沉积速率和厚度影响程度也比较明显,镀液 pH 值在 2.0 时两者达到最大值。这是由于镀液 pH 值较低时,阴极反应以析氢为主<sup>[19]</sup>,合金镀层沉积速率低。镀液 pH 值在 1.5~2.5 范围内时,电镀初始状态下 OH<sup>-</sup>离子浓度较低,pH 值较低时,有利于铬析出<sup>[20]</sup>,随着合金电沉积反应的不断进行,阴极表面不断析出氢气,电极和溶液界面双电层中的 pH 值进一步升高,增大了 Cr(Ⅲ)离子的羟桥基聚合反应,从而导致铬沉积反应难以继续进行<sup>[21]</sup>。由此可见,镀液 pH 值升高,使得 Cr 金属沉积难度变大。当镀液 pH 值在 2.0 以上时,镀液分散能力也随之提高<sup>[22]</sup>,有利于 Ni<sup>2+</sup>离子沉积,合金镀层沉积速率会加快,镀层厚度明显增

加。由此可见,镀液温度和 pH 值的升高均能明显增加  $\text{Ni}^{2+}$  离子的沉积速率,而 Ni 沉积速率的增加对于提高整个合金镀层沉积速率和厚度比较明显。

该试验共沉积工艺参数中, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  浓度、配位剂与  $\text{Cr}^{3+}$  摩尔浓度比、阴极电流密度对合金镀层沉积速率和厚度的提高贡献较小。

2.2.3 工艺参数对合金镀层中 Cr 含量的影响

在不同因素水平下共沉积 Ni-Cr 合金正交实验的镀层中 Cr 含量均值与极差见表 9。可以看到,共沉积 Ni-Cr 合金镀层中 Cr 含量达到最大时的工艺参数为:A2 B2 C1 D3 E2,即阴极电流密度为  $28 \text{ A/dm}^2$ ,镀液 pH 值为 2.0,镀液温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  质量浓度为  $125 \text{ g/L}$ ,配位剂与  $\text{Cr}^{3+}$  摩尔比为 1.8。采用上述工艺参数,共沉积 60 min 后,用 ICP-OES 电感耦合等离子体光谱 2100 Dv 测定镀层中 Cr 含量为 14.76 %。

表 9 不同因素、水平下共沉积 Ni-Cr 合金正交试验的镀层中 Cr 含量均值与极差

Tab.9 The mean and variance of Cr content of Ni-Cr co-deposition orthogonal design experiment at different factors and levels

水 平	因素				
	A	B	C	D	E
均值 1	7.48	7.37	10.05	4.76	4.11
均值 2	8.16	8.01	6.80	7.12	9.12
均值 3	6.81	7.30	6.76	9.96	8.10
均值 4	6.65	6.41	5.49	7.25	7.77
极差	1.51	1.60	4.56	5.20	5.02

同时,从表 9 中可以看到,各个因素对镀层中 Cr 含量影响从大到小为: $\text{D} > \text{E} > \text{C} > \text{B} > \text{A}$ 。因此,在该实验条件下,镀液中  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  浓度对镀层中 Cr 含量的影响最大。这是由于当  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  浓度较小时,不利于 Ni-Cr 合金的共沉积,镀层中 Cr 含量很低。另外,镀液中  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Cr}^{3+}$  的摩尔浓度比始终为 1,随着镀液中  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的增加,镀液中  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  离子浓度都在增加,Ni-Cr 合金的极化程度减小,Ni-Cr 合金析出电势正向偏移<sup>[23—24]</sup>,促进了  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的同时放电。当  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  浓度增大到一定值时,再继续增大其浓度,镀层中 Cr 含量并无明显增大。这是因为在配位剂含量一定的情况下, $\text{Cr}^{3+}$  浓度过大会产生很多游离的  $\text{Cr}^{3+}$ ,而  $\text{Cr}^{3+}$  容易发生羟桥基聚合反应<sup>[25]</sup>,生成物附着在阴极表面,阻碍了  $\text{Cr}^{3+}$  的电沉积。这也说明

了配位剂与  $\text{Cr}^{3+}$  摩尔浓度比对镀层中 Cr 含量的影响也是非常重要的。

试验中,镀液温度在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  情况下,镀层中 Cr 含量最高,随着镀液温度的升高,镀层中 Cr 含量呈现下降趋势。随着镀液 pH 值的升高镀层中 Cr 含量呈现先增加后降低的趋势,当镀液 pH 值在 2.0 ~ 2.5 范围内时,镀层中 Cr 含量达到最大。该结论与杨余芳等人在 Al 表面电沉积 Ni-Cr 合金时,考察镀液温度和 pH 值的结果相一致<sup>[16]</sup>。电镀过程中电流密度在  $24 \sim 36 \text{ A/dm}^2$  内时,镀层中 Cr 含量的变化范围较小。

2.3 镀层成分分析与镀层质量

当阴极电流密度为  $28 \text{ A/dm}^2$ ,镀液 pH 值为 2.0,镀液温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  质量浓度为  $125 \text{ g/L}$ ,配位剂与  $\text{Cr}^{3+}$  摩尔比为 1.8 时,共沉积 Ni-Cr 合金 60 min, Ni-Cr 合金镀层的 EDS 成分分析谱图和 SEM 扫描电镜图片分别如图 2 和图 3 所示。可以看出,共沉积 Ni-Cr 合金镀层中无杂质,纯净度高,表面光滑、光亮。采用 ICP-OES 电感耦合等离子体光谱 2100 Dv 测定镀层中 Cr 含量为 14.76 %,经 XJF-02A 型金相显微镜观察镀层横截面形貌,用 Sigmascan Pro 软件测量镀层厚度为  $24.09 \text{ }\mu\text{m}$ ,用增重称量法测试镀层沉积速率为  $0.4198 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。

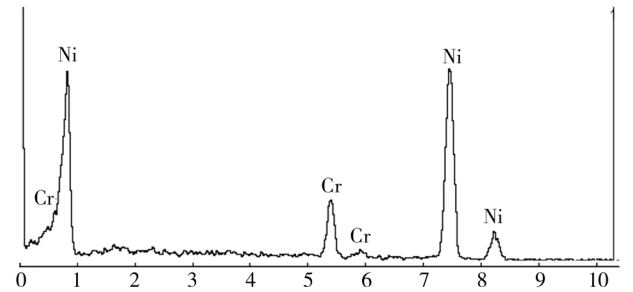


图 2 共沉积 Ni-Cr 合金镀层表面的 EDS 成分分析  
Fig.2 EDS analysis of Ni-Cr co-deposited layer composition

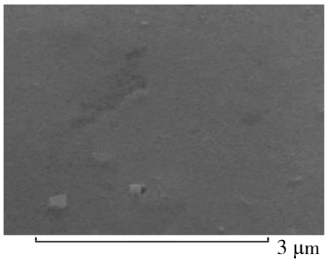


图 3 共沉积 Ni-Cr 合金镀层表面的 SEM  
Fig.3 SEM analysis of electroplated Ni-Cr layer composition

### 3 结语

通过正交试验,对影响 Ni-Cr 合金镀层厚度、沉积速率及镀层中 Cr 含量的多个因素进行了优化,为得到适宜的镀层厚度及较高的 Cr 含量,最佳工艺参数是:阴极电流密度为  $28 \text{ A/dm}^2$ ,镀液 pH 值为 2.0,镀液温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  质量浓度为  $125 \text{ g/L}$ ,配位剂与  $\text{Cr}^{3+}$  摩尔比为 1.8 时,共沉积 60 min,能够获得表面光亮平整且无杂质的 Ni-Cr 合金镀层,镀层厚  $24.09 \text{ }\mu\text{m}$ ,沉积速率为  $0.4198 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ,镀层中的 Cr 含量为 14.76%。

同时,正交试验结果表明,镀液温度在  $25 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内,能够显著提高 Ni-Cr 合金镀层厚度及沉积速率,是影响两者的主要因素;而镀液中的  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  浓度、配位剂与  $\text{Cr}^{3+}$  摩尔比则是影响镀层中 Cr 含量的主要因素。

### 参考文献

- [1] 张景怀,惠志林,方政秋. 泡沫镍的制备工艺与性能[J]. 稀有金属,2001,25(3):230—234.
- [2] ZHANG Jing-huai, HUI Zhi-lin, FANG Zheng-qiu. Preparation and Performance of Nickel Foam[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2001,25(3):230—234.
- [3] 赵增典,张勇,李杰. 泡沫金属的研究及其应用进展[J]. 轻合金加工技术,1998,26(11):1—10.
- [4] ZHAO Zeng-dian, ZHANG Yong, LI Jie. The Study and Application Progress of Porous Metal[J]. Light Alloy Fabrication Technology,1998,26(11):1—10.
- [5] LIDA K, MIZUNO K, KONDO K. Sound Wave Control Device[P]. US Patent:4726444,1988.
- [6] MATSUMOTO I, IWAKI T, YANAGIHARA N. Battery Electrode[P]. US Patent:4251603,1981.
- [7] ILLERHAUS B, JASIUMIENE E, KOTTAR A, GOEBEL J. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Edited by Amit Ghosh, Tom Sanders and Dennis Claar, TMS,2002:271—279.
- [8] 王月. 压缩率和密度对泡沫铝吸声性能的影响[J]. 机械工程材料,2002,26(3):29—31.
- [9] WANG Yue. Influence of Compressive Ratio and Density on Sound Absorbing Property of Foamed Aluminum[J]. Materials for Mechanical Engineering,2002,26(3):29—31.
- [10] THARAMANI C N, HOOR F S, BEGUM N S, et al. Electrodeposition and Characterization of Ni-Cr Alloy Coating[J]. Journal of the Electrochemical Society,2006,153(3):C164—C169.
- [11] 席艳君,刘泳俊,王志新,等. Cr 含量对 Fe-Cr-Ni 镀层电化学腐蚀性能的影响[J]. 表面技术,2008,37(5):13—14,57.
- [12] XI Yan-jun, LIU Yong-jun, WANG Zhi-xin, et al. Effect of the Content of Cr in Electrolyte on Electrochemical Corrosion Behavior of Electrodeposited Fe-Cr-Ni Coating[J]. Surface Technology,2008,37(5):13—14,57.
- [13] 刘文胜,唐芳,马运柱,等. 微量 Cr 对 93W-Ni-Fe 合金组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2008,18(9):1645—1650.
- [14] LIU Wen-sheng, TANG Fang, MA Yun-zhu, et al. Effect of Minor Cr Additions on Microstructure and Mechanical Properties of 93W-Ni-Fe Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2008,18(9):1645—1650.
- [15] 李国斌,彭荣华,马淞江. 电沉积 Ni - Cr 合金工艺研究[J]. 材料保护,2004,37(11):22—23,53.
- [16] LI Guo-bin, PENG Rong-hua, MA Song-jiang. Electrodepositing Technology of Nickel-chromium Alloy[J]. Material Protection,2004,37(11):22—23,53.
- [17] 周月波,赵国刚,张海军. Cr 颗粒尺寸对 Ni-Cr 复合镀层在酸性溶液中的电化学腐蚀行为影响研究[J]. 表面技术,2009,38(2):19—21,45.
- [18] ZHOU Yue-bo, ZHAO Guo-gang, ZHANG Hai-jun. Effect of Cr Particle Size on Electrochemical Corrosion Behavior of the Co-deposited Ni-Cr Composite Coatings in Acidic Solution[J]. Surface Technology,2009,38(2):19—21,45.
- [19] 夏浩,周栋,丁毅,等. 304 不锈钢环保型酸洗钝化工艺及其性能研究[J]. 表面技术,2009,38(4):47—49.
- [20] XIA Hao, ZHOU Dong, DING Yi, et al. Study on the Pickling and Passivation of Environmental Protection and the Performance of 304 Stainless Steel[J]. Surface Technology,2009,38(4):47—49.
- [21] ZHOU Yue-bo, ZHAO Guo-gang, ZHANG Hai-jun. Fabrication and Wear Properties of Co-deposited Ni-Cr Nanocomposite Coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2010,20:104—109.
- [22] CHING A H, CHAO Y C, CHUN C H, et al. Characterization of Cr-Ni Multilayers Electroplated from a Chromium (III)-nickel (II) Bath Using Pulse Current[J]. Scripta Materialia,2007,57:61—64.
- [23] 杨余芳,龚竹青,罗娟,等. Ni-Cr 合金在三价铬水溶液中的电沉积[J]. 材料保护,2006,39(6):21—25.
- [24] YANG Yu-fang, GONG Zhu-qing, LUO Juan, et al. Electrodeposition of Ni-Cr Alloy Coating from Aqueous Trivalent Chromium Salts and Microstructure and Corrosion Resistance of the Coating[J]. Material Protection,2006,39(6):21—25.
- [25] YANG Y F, GONG Z Q, DENG L Y, et al. Electro Deposi-

- tion of Ni-Cr alloy on Aluminum substrate [J]. Journal of Central South University of Technology (English Edition), 2006, 13(3): 219—224.
- [17] 康尽兴, 赵文轸, 徐英鸽, 等. 工艺参数对电沉积纳米晶镍沉积速率的影响[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(3): 152—155.
- KANG Jin-xing, ZHAO Wen-zhen, XU Ying-ge, et al. Effect of Technology Parameters on Rate of Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(3): 152—155.
- [18] 王琳, 孙本良, 王兴隆, 等. 工艺参数对 Ni-SiC 纳米复合镀层沉积速率的影响[J]. 辽宁科技大学学报, 2011, 34(6): 561—564.
- WANG Lin, SUN Ben-liang, WANG Xing-long, et al. Influences of Technological Parameters on Deposition Rate of Ni-SiC Nano-composite [J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2011, 34(6): 561—564.
- [19] 杨余芳, 龚竹青, 李强国. Ni-Fe-Cr 合金在铁基体上的电沉积[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(10): 1—3.
- YANG Yu-fang, GONG Zhu-qing, LI Qiang-guo. Electrodeposition of Ni-Fe-Cr on the Surface of Iron [J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(10): 1—3.
- [20] 屠振密, 胡会利, 侯峰岩. 三价铬电沉积铬基二元合金工艺的研究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 91—94, 103.
- TU Zhen-mi, HU Hui-li, HOU Feng-yan. Review of Chromium Binary Alloy Electrodeposition Technologies from Trivalent Chromium Baths [J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 91—94, 103.
- [21] 杨余芳, 李强国. Ni-Cr 合金共沉积的电化学特性[J]. 材料保护, 2008, 41(5): 15—18.
- YANG Yu-fang, LI Qiang-guo. Electrochemical Characteristics of Ni-Cr Alloy Codeposition [J]. Material Protection, 2008, 41(5): 15—18.
- [23] 王德庆, 李军灵. 聚氨酯泡沫表面电沉积镍工艺研究[J]. 大连交通大学学报, 2011, 32(6): 76—80.
- WANG De-qing, LI Jun-ling. Electro Deposition of Nickel on Polyurethane Foam [J]. Journal of Dalian Jiaotong University, 2011, 32(6): 76—80.
- [23] 许利剑, 杜晶晶, 汤建新, 等. 电沉积 Ni-Cr 合金电化学行为的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(2): 23—25.
- XU Li-jian, DU Jing-jing, TANG Jian-xin, et al. Electrochemical Behavior of Electrodeposited Ni-Cr Alloy Coating [J]. Material Protection, 2008, 41(2): 23—25.
- [24] 许利剑. 电沉积 Ni-Cr 和 Fe-Ni-Cr 合金的工艺及其电化学行为研究[D]. 中南大学, 2006.
- XU Li-jian. Study of Electrochemical Behavior of Electrodeposited Ni-Cr and Fe-Ni-Cr Alloy Coating [D]. Central South University, 2006.
- [25] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛. 三价铬水溶液电沉积非晶态铬的工艺[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 646—650.
- HE Xiang-zhu, GONG Zhu-qing, JIANG Han-ying. Electroplating of Amorphous Chromium with Cr(III) Aqueous Solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 646—650.
- 
- (上接第 85 页)
- JI Chao-hui, WANG Zhi-ping, DING Kun-ying, et al. The Microstructure and Properties of CoCrMoSi Coating by Supersonic Flame Spraying [J]. Materials Protection, 2008, 41(1): 54—57.
- [13] 王吉孝, 蒋士芹, 庞凤祥. 等离子喷涂技术现状及应用[J]. 机械制造文摘——焊接分册, 2012(1): 18—22.
- WANG Ji-xiao, JIANG Shi-qin, PANG Feng-xiang, et al. Present Situation and Application of Plasma Spraying Technology [J]. Machinery Manufacturing Abstract Booklet—Welding, 2012(1): 18—22.
- [14] 王海军, 潘荣辰, 韩志海. 超音速等离子喷涂 Mo 及 Mo+30% (NiCrBSi) 涂层的耐磨性能研究[J]. 金属热处理, 2005, 30(5): 16—19.
- WANG Hai-jun, PAN Rong-chen, HAN Zhi-hai. The Wear-resisting Performance Study of Mo and Mo+30% (NiCrBSi) Coating by Supersonic Plasma Spraying [J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 30(5): 16—19.
- [15] 李行志, 胡树兵. WC-12Co 等离子喷涂层组织结构及磨损性能研究[J]. 湖北汽车工业学院学报, 2005, 19(3): 35—37.
- LI Xing-zhi, HU Shu-bing. Study the Structure and Wear Performance of WC-12Co by Plasma Spraying [J]. Journal of College of Hubei Automobile Industry, 2005, 19(3): 35—37.
- [16] 张建, 杨军, 朱浪涛. 超音速等离子喷涂 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层的微观组织及其耐磨性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(2): 20—25.
- ZHANG Jian, YANG Jun, ZHU Liang-tao. The Microstructure and Wear Resistance of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Coating by Supersonic Plasma Spraying [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2012, 35(2): 20—25.
- [17] 段忠清, 张宝霞, 王泽华. 等离子喷涂 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8% TiO<sub>2</sub> 涂层参数优化研究[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 39—41.
- DUAN Zhong-qing, ZHANG Bao-xia, WANG Ze-hua, et al. Parameters Optimization Research of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8% TiO<sub>2</sub> Coating by Plasma Spraying [J]. Surface Technology, 2008, 37(4): 39—41.