

柠檬酸铵浓度对脉冲电镀 Ni-Cr-Mo 合金镀层的影响

刘海鹏, 张志桐, 王心悦, 孟庆波, 李运刚, 杨海丽

(华北理工大学 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要:目的 揭示柠檬酸铵浓度对脉冲电镀 Ni-Cr-Mo 合金镀层元素含量、沉积速率、表面形貌和耐腐蚀性的影响规律。方法 采用脉冲电镀法在 Q235 钢表面制备 Ni-Cr-Mo 合金镀层, 利用辉光放电光谱仪、扫描电镜、Tafel 曲线和电化学阻抗谱考察柠檬酸铵浓度对镀层元素含量、沉积速率、表面形貌和耐腐蚀性的影响。结果 随柠檬酸铵浓度的增大, 镀层镍含量减小, 铬、钼含量增大, 镀层沉积速率减小, 镀层表面颗粒的尺寸减小, 镀层在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性先增强后减弱。结论 柠檬酸铵质量浓度为 196 g/L 时, 镀层具有最大的自腐蚀电位 (-0.537 V)、最小的腐蚀电流密度 ($0.313\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 和最大的电荷转移电阻 ($2075\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$), 耐蚀性最好。

关键词: 脉冲电镀; Ni-Cr-Mo 合金镀层; 柠檬酸铵浓度; 耐蚀性

中图分类号: TG174.441 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)11-0081-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.012

Effect of Ammonium Citrate Concentration on Ni-Cr-Mo Alloy Coating Prepared by Pulse Electroplating

LIU Hai-peng, ZHANG Zhi-tong, WANG Xin-yue, MENG Qing-bo, LI Yun-gang, YANG Hai-li

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

ABSTRACT: The work aims to reveal the influencing law of ammonium citrate concentration on element content, deposition rate, surface morphology and corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloy coating prepared by pulse electroplating. Ni-Cr-Mo alloy coatings were prepared on the surface of Q235 steel by pulse electroplating. The effects of ammonium citrate concentration on coating element content, deposition rate, surface morphology and corrosion resistance were inspected by glow discharge spectroscopy (GDS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Tafel curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As ammonium citrate concentration increased, Cr content and Mo content increased; Ni content, deposition rate and the size of particles on coating surface decreased; corrosion resistance of coatings in 3.5% NaCl solution first increased

收稿日期: 2016-07-04; 修订日期: 2016-07-18

Received: 2016-07-04; Revised: 2016-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51474088)

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

作者简介: 刘海鹏 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Biography: LIU Hai-peng (1991—), Male, Master, Research focus: metal materials surface modification.

通讯作者: 杨海丽 (1968—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为新材料的制备及其表面改性。

Corresponding author: YANG Hai-li (1968—), Female, Doctor, Professor, Research focus: preparation and modification of new materials.

and then decreased. Coating prepared in 196 g/L ammonium citrate bath had the highest corrosion potential(−0.537 V), the lowest corrosion current density (0.313 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) and the highest charge transfer resistance (2075 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), exhibiting the best corrosion resistance.

KEY WORDS: pulse electroplating; Ni-Cr-Mo alloy coating; ammonium citrate concentration; corrosion resistance

钢铁构件广泛应用于海洋环境,如海上钻井平台、钢铸码头、跨海大桥桥墩、船舶的船体和压载水舱,但海洋环境会对钢铁构件造成腐蚀破坏,腐蚀到一定程度会引发海洋事故^[1-5]。在钢材表面制备耐蚀涂层是防腐的一种有效手段,Ni-Cr-Mo合金因其在海洋环境中具有优良的耐蚀性而被用来制备耐蚀涂层^[6]。目前,制备Ni-Cr-Mo合金涂层主要采用热喷涂和激光熔覆技术,然而热喷涂技术的热效率低、材料利用率低、浪费大且涂层与基材的结合强度低;激光熔覆层脆性高、裂纹倾向大、质量不稳定^[7-10]。文献[11]指出,脉冲电镀技术具有电流效率高、环保性能好、制备的镀层平整致密、附着性好等优点。当前有关脉冲电镀制备Ni-Cr-Mo合金镀层的研究鲜有报道。本文利用脉冲电镀技术在Q235钢表面制备Ni-Cr-Mo合金镀层,研究柠檬酸铵浓度对镀层元素含量、沉积速率、表面形貌和耐蚀性的影响。

1 试验

1.1 镀层制备

表 1 为不同柠檬酸铵浓度的镀液组成。以

20 mm×18 mm×1 mm Q235 钢为阴极,镍板为阳极,采用 SMD-30P 型智能多组换向脉冲电镀电源,对经打磨(依次采用 320[#]、500[#]、800[#]和 1000[#]砂纸打磨至无明显划痕)→蒸馏水洗→除油(10%(质量分数,下同)NaOH 浸泡 10 min)→蒸馏水洗→酸洗(15%盐酸浸泡 30 s)→蒸馏水洗的试样施镀。电镀工艺参数为:电流密度 9 A/dm²,pH 值 3.5,施镀温度 30 ℃,施镀时间 60 min,占空比 20%,频率 1000 Hz。

1.2 性能测试

采用德国斯派克分析仪器公司 Spectrumba GDA750 型辉光放电光谱仪检测镀层元素含量及厚度,厚度除以时间得沉积速率($\mu\text{m}/\text{h}$)。采用日本日立公司 S-4800 型扫描电镜观察镀层的表面形貌。使用德国 ZAHNER 公司 IM6eX 型电化学工作站,采用三电极体系,以密封试样(有效面积为 10 mm×10 mm)作工作电极,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,其中 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,测试频率范围为 10 mHz~100 kHz,所得数据由 ZSimpwin 软件拟合分析。

表 1 镀液组成

Tab.1 Bath composition

g/L

编号	C ₆ H ₅ O ₇ (NH ₄) ₃	NiSO ₄ ·6H ₂ O	CrCl ₃ ·6H ₂ O	Na ₃ MoO ₄	C ₆ H ₈ O ₆	H ₃ BO ₃	NH ₄ Br	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na
1	98	131.4	13.3	12.1	8.8	14	10	0.1
2	147	131.4	13.3	12.1	8.8	14	10	0.1
3	196	131.4	13.3	12.1	8.8	14	10	0.1
4	245	131.4	13.3	12.1	8.8	14	10	0.1

2 结果及分析

2.1 柠檬酸铵浓度对镀层元素含量的影响

图 1 为柠檬酸铵浓度对镀层元素含量的影响。由

图 1 可知,随柠檬酸铵浓度的增大,镀层镍含量减小,铬、钼含量增大。随柠檬酸铵浓度的增大,阴极极化增大,不利于镍的沉积,有利于铬的沉积;阴极极化越大,阴极析氢越剧烈,吸附于镍上原子态的氢增多,有利于钼的低价氧化物还原,有利于钼的诱导共沉积^[12]。因此镀层镍含量减小,铬、钼含量增大。

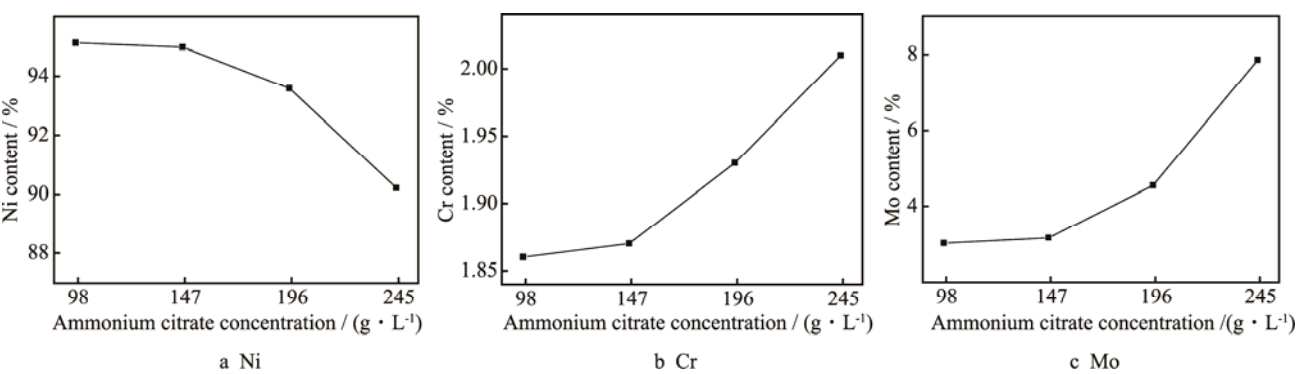


图 1 柠檬酸铵浓度对镀层元素含量的影响
Fig.1 Effect of ammonium citrate concentration on coating element content

2.2 柠檬酸铵浓度对镀层沉积速率的影响

图 2 为柠檬酸铵浓度对镀层沉积速率的影响。由图 2 可知，随着柠檬酸铵浓度的增大，镀层沉积速率减小。随柠檬酸铵浓度的增大，金属离子络合程度提高，络离子稳定性提高，在阴极表面转化成直接放电的络离子愈困难，导致阴极极化增大，阴极析氢加剧，用于金属电沉积的电能减少，沉积速率减小^[13]。

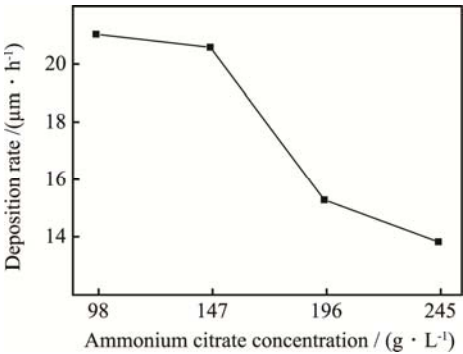


图 2 柠檬酸铵浓度对沉积速率的影响
Fig.2 Effect of ammonium citrate concentration on deposition rate

2.3 柠檬酸铵浓度对镀层表面形貌的影响

图 3 为不同柠檬酸铵浓度下镀层的表面形貌。

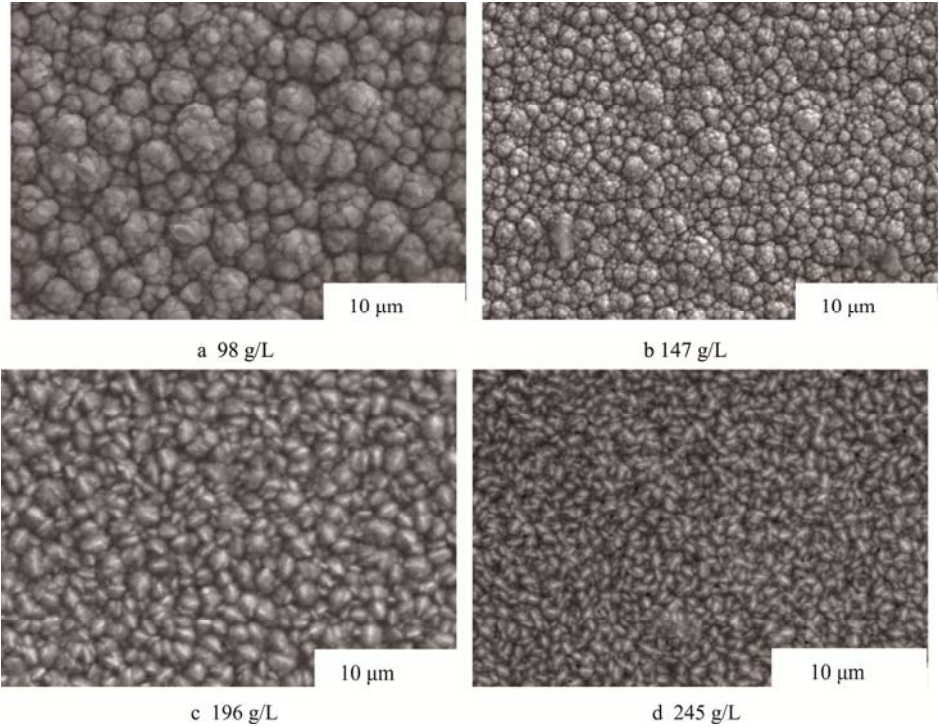


图 3 柠檬酸铵浓度对镀层表面形貌的影响
Fig.3 Effect of ammonium citrate concentration on coating surface morphology

由图 3 可知,随柠檬酸铵浓度的增大,镀层表面颗粒尺寸减小,可能是因为随着柠檬酸铵浓度的增大,络合物的体积增大,在阴极表面移动困难,由其还原的吸附原子表面扩散距离较小,导致镀层表面颗粒的尺寸减小。柠檬酸铵质量浓度为 245 g/L 时,由于阴极极化较大,阴极析氢严重,镀层表面出现针孔^[13]。

2.4 柠檬酸铵浓度对镀层耐蚀性的影响

图 4 为镀层的 Tafel 曲线,由 Tafel 曲线得到的自腐蚀电位和腐蚀电流密度值见表 2。自腐蚀电位值越正,腐蚀倾向越小,腐蚀电流密度值越小,腐蚀速率越小^[14—15]。由表 2 可知,当柠檬酸铵质量浓度由 98 g/L 增大到 196 g/L 时,镀层自腐蚀电位由-0.582 V 增大到-0.537 V,腐蚀电流密度由 1.014 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 减小到 0.313 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,腐蚀倾向和腐蚀速率减小,耐蚀性增强。继续增大柠檬酸铵浓度,镀层的自腐蚀电位减小,腐蚀电流密度增大,耐蚀性减弱。柠檬酸铵质量浓度为 196 g/L 时,制备的镀层具有最大的自腐蚀电位(-0.537 V)和最小的腐蚀电流密度(0.313 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$),由此可知,柠檬酸铵质量浓度为 196 g/L 时,制备的镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀倾向和腐蚀速率最小,耐蚀性最好。

图 5 为镀层的电化学阻抗谱。由图 5 可知,当

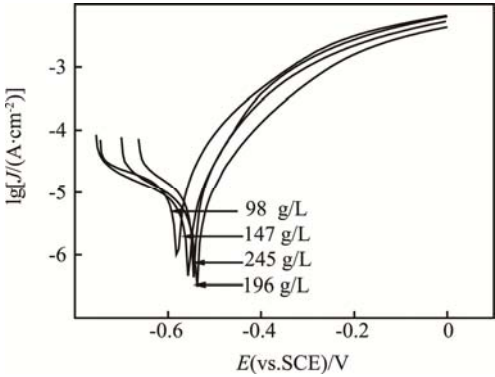


图 4 不同柠檬酸铵浓度下制备的镀层 Tafel 曲线

Fig.4 Tafel curves of coatings prepared in different ammonium citrate concentration bath

表 2 自腐蚀电位与腐蚀电流密度
Tab.2 E_{corr} and J_{corr}

$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
98	-0.582	1.014
147	-0.557	0.459
196	-0.537	0.313
245	-0.545	0.435

柠檬酸铵质量浓度小于 245 g/L 时,镀层阻抗谱只有一个电容峰,即只有一个时间常数,表明镀层较完整、致密,孔隙很少;当柠檬酸铵质量浓度为 245 g/L 时,阻抗谱出现了明显的双峰形态,表明镀层腐蚀过程有两个时间常数,分别对应于腐蚀液/镀层和腐蚀液/基体两个界面,说明镀层存在孔隙^[16—17]。

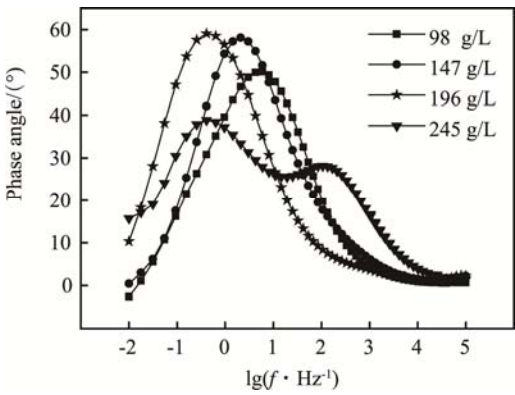


图 5 不同柠檬酸铵浓度下制备的镀层电化学阻抗谱

Fig.5 EIS plots of coatings prepared in different ammonium citrate concentration bath

建立等效电路模型,如图 6 所示。图 6a 为柠檬酸铵质量浓度小于 245 g/L 时镀层阻抗谱的等效电路,其中, R_s 、 C_{dl} 和 R_{ct} 分别表示溶液电阻、双电层电容和电荷转移电阻。图 6b 为柠檬酸铵质量浓度为 245 g/L 时镀层阻抗谱的等效电路,其中, R_s 、 Q_1 、 R_1 、 Q_{dl} 和 R_{ct} 分别表示溶液电阻、镀层电容、镀层微孔电阻、双电层电容和电荷转移电阻,其中 Q 为常相位角元件,当电容的阻抗行为偏离纯电容时用来代替电容元件, n_1 和 n_{dl} 分别为 Q_1 和 Q_{dl} 的弥散指数^[18]。由 Zsimpwin 软件对阻抗谱进行参数解析,拟合得到等效电路各参数值列于表

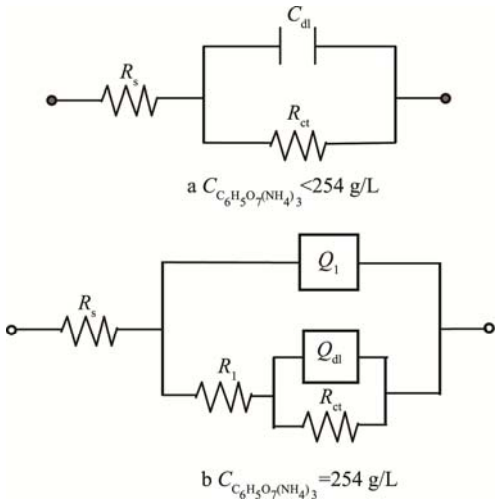


图 6 等效电路

Fig.6 Equivalent circuits

3 和表 4 中。由表 3 和表 4 可知，当柠檬酸铵质量浓度由 98 g/L 增大到 196 g/L 时，电荷转移电阻由 880.4 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增大到 2075 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，镀层腐蚀阻力增大，耐蚀性增强；继续增大柠檬酸铵浓度，电荷转移电阻减小，腐蚀阻力减小，耐蚀性减弱。柠檬酸铵质量浓度为 196 g/L 时，镀层具有最大的电荷转移电阻（2075 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ），耐蚀性最好，结果与 Tafel 曲线分析结果一致。

表 3 等效电路 1 元件拟合参数
Tab.3 Fitting parameters of the elements in equivalent circuit 1

$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_{\text{dl}}/(\times 10^{-4}\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{ct}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
98	51.37	1.114	880.4
146	61.82	1.345	1537
197	60.88	5.141	2075

表 4 等效电路 2 元件拟合参数
Tab.4 Fitting parameters of the elements in equivalent circuit 2

$C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_1/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_{\text{dl}}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_2/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
245	46.35	8.789×10^{-5}	0.7253	170.8	7.545×10^{-4}	0.6579	1824

3 结语

1) 随柠檬酸铵浓度的增大，镀层镍含量减小，铬、钼含量增大，镀层沉积速率减小，镀层表面颗粒的尺寸减小，镀层的耐蚀性先增强后减弱。
2) 柠檬酸铵质量浓度为 196 g/L 时，镀层具有最大的自腐蚀电位（-0.537 V）、最小的腐蚀电流密度（0.313 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）和最大的电荷转移电阻（2075 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ），耐蚀性最好。

参考文献

[1] 穆鑫, 魏洁, 董俊华, 等. 牺牲阳极保护对Q235B钢在模拟海洋潮差区间腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(11): 1294—1304.
WEI Xin, DONG Jie, DONG Jun-hua, et al. The Effect of Sacrificial Anode on Corrosion Protection of Q235B Steel in Simulated Tidal Zone[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(11): 1294—1304.

[2] BILAL A, MICHAEL E. FITZPATRICK. Surface Preparation for Residual Stress Measurement of An Accelerated Corrosion Tested Welded Marine Steel[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 357—360.

[3] HENRIK W, LARS W. Corrosion Rate Measurements in Steel Sheet Pile Walls in a Marine Environment[J]. Marine Structures, 2013, 33: 21—32.

[4] JYOTI B, FSISAL K, ROUZBEH A, et al. Modelling of Pitting Corrosion in Marine and Offshore Steel Structures—A Technical Review[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015, 37: 39—62.

[5] YIKUN W, JULIAN A. W, R. AJIT S. Ultimate Strength Analysis of Aged Steel-plated Structures Exposed to Marine Corrosion Damage: A Review[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 42—60.

[6] QIN Y W, SHU L B, YANG F Z, et al. Improvement of Ni-Cr-Mo Coating Performance by Laser Cladding Combined Re-melting[J]. Applied Surface Science, 2014, 308: 285—292.

[7] QIN Y W, XIAN Z W, HONG L, et al. A Study on Corrosion Behaviors of Ni-Cr-Mo Laser Coating, 316 Stainless Steel and X70 Steel in Simulated Solutions with H₂S and CO₂[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 291: 250—257.

[8] HIGUERA H V, BELZUNCE V, FERNÁNDEZ R. Erosion Wear and Mechanical Properties of Plasma-Sprayed Nickel-and Iron-based Coatings Subjected to Service Conditions in Boilers[J]. Tribology International, 1997, 30(9): 641—649.

[9] 王永兵, 刘湘, 祁文军, 等. 热喷涂技术的发展和应
用[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(7): 52—55.
WANG Y B, LIU X, QI W J, et al. Development and Application of Thermal Spraying Technology[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(7): 52—55.

[10] 王东生, 田宗军, 沈理达, 等. 激光熔覆技术研究现状及其发展[J]. 应用激光, 2012, 32(6): 538—544.

- WANG D S, TIAN Z J, SHEN L D, et al. Research Status and Development of Laser Cladding Technology[J]. *Applied Laser*, 2012, 32(6): 538—544.
- [11] 于永民, 孙斌. 脉冲电镀应用现状及对策分析[J]. *表面技术*, 2006, 35(3): 82—84.
- YU Yong-min, SUN Bin. Application Situation and Strategy of the Pulse Electroplating[J]. *Surface Technology*, 2006, 35(3): 82—84.
- [12] 曾跃, 姚素薇, 郭鹤桐. 从氨性柠檬酸溶液中电沉积 Ni-Mo 的机理研究[J]. *物理化学学报*, 1995, 11(4): 351—355.
- ZENG Yue, YAO Su-wei, GUO He-tong. Electrodeposition Mechanism of Ni-Mo Alloys from Ammoniacal Citrate Solution[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1995, 11(4): 351—355.
- [13] 杨娟. 电沉积 Fe-Ni-W 合金代铬镀层工艺及性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- YANG Juan. The Studies of Electrodeposition and Properties of Fe-Ni-W Alloys for Chromium Replacement[D]. Changsha: Hunan University, 2007.
- [14] 左晓婷, 姚萍屏, 贡太敏, 等. WC 粒度对超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层耐腐蚀性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2015, 20(1): 106—111.
- ZUO Xiao-ting, YAO Ping-ping, GONG Tai-min, et al. Effect of WC Size on Corrosion Resistance of WC-10Co-4Cr Coatings by High Velocity Oxygen Fuel[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2015, 20(1): 106—111.
- [15] 王心悦, 杨海丽, 刘海鹏, 等. pH 对脉冲电镀锌-镍-锰合金的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2016, 35(9): 449—453.
- WANG Xin-yue, YANG Hai-li, LIU Hai-peng, et al. Effect of pH on Pulse Electroplating of Zinc-Nickel-Manganese Alloy[J]. *Electroplating & Finishing*, 2016, 35(9): 449—453.
- [16] 宋贵宏, 姜苗, 李锋, 等. 电弧离子镀方法制备的 Ti/TiN 多层膜的结构与耐腐蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 509—514.
- SONG Gui-hong, LOU Zhuo, LI Feng, et al. Structure and Corrosion Properties of Ti/TiN Multilayers Prepared by Arc Ion Plating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(2): 509—514.
- [17] 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 Yang, ZHOU Yong, LUAN Tao. Electrochemical Characterization and Evaluation of Electroless Coating Porosity[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(6): 902—910.
- [18] 张鉴清. 电化学测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 164.
- ZHANG Jian-qing. *Electrochemical Measurement Technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 164.