

文章编号:1000-9930(2002)02-0040-04

非晶态 Fe-Ni-Cr 合金的电沉积优化新工艺

何湘柱^{1,2}, 曾振欧²

(1. 湘潭工学院 化学工程系,湖南 湘潭 411201;2. 华南理工大学 化学系,广东 广州 510641)

摘要:采用正交试验法对镜面非晶态 Fe-Ni-Cr 合金的电沉积新工艺进行了研究,采用 X-ray 衍射和扫描电子显微镜对镀液组分和工艺参数对镀层的影响分别进行了分析及优化。实验结果表明,采用这种优化的新工艺于室温下制备的 Fe-Ni-Cr 合金镀层的 X-ray 衍射图仅存在衍射角 2θ 在 41°~47° 之间出现表征非晶态结构的漫射峰,扫描电镜(SEM)图显示镀层表面仅有细小的裂纹而无针孔生成。该合金镀层中 Fe、Ni、Cr 含量分别为 54.4%、33.9%、11.7%,镀层外观呈光亮的镜面,厚度可达 8.7 μm、硬度达 530 左右。电镀液性能优良、物理性能稳定且利于环保。图 2,表 5,参 22。

关 键 词:非晶态合金;Fe 基合金;电沉积;新工艺;正交试验

中图分类号:TG153;O646 文献标识码:A

由于从三价铬电沉积 Fe-Ni-Cr 合金受到 Cr³⁺ 系列溶液化学性质的影响^[1~3],使得至今有关 Fe-Ni-Cr 合金(即不锈钢)电沉积的研究工作未获得满意的结果,目前仍存在镀液性能差、重现性不好以及镀层薄等问题^[4~9]。而从水溶液中电沉积非晶态 Fe-Ni-Cr 合金镀层就更为困难了,目前国内仅李明^[10]、Kang^[11]、吴文健^[12]等人对非晶态 Fe-Ni-Cr 电沉积进行过初步研究。由于非晶态 Fe-Ni-Cr 合金(即非晶态不锈钢)具有微观近程有序、远程无序结构,因此它比普通不锈钢拥有更为优良的物理化学性能(耐蚀和耐磨性,尤其是具有优良的耐点蚀性能)以及电磁学性能等^[13~14]。因此,采用电化学方法对非晶态 Fe-Ni-Cr 合金的制备进行研究和探索,不仅具有较深的理论研究价值同时也具有较强的实际价值。

作者在研究水溶液中电沉积非晶态 Cr、Fe-Ni 合金的基础上^[15~19],研究了室温下电沉积镜面非晶态 Fe-Ni-Cr 合金的新工艺并采用正交实验对其进行了优化,对所得非晶态 Fe-Ni-Cr 合金镀层的组成、结构、性能及其影响因素进行了分析、探讨。

1 实验方法

采用文献[16~19]的电沉积工艺流程进行电沉积非晶态 Fe-Ni-Cr 合金研究,所用配方及工艺条件见表 1。

电沉积所用金属为纯铜片(纯度为 99.5%),阳极为不溶性钛网,阴极与阳极的面积比为 1:5。铜电极用 5#、6#、7#、8# 金相砂纸逐级打磨光亮。实验中所用溶液均用蒸馏水配制。所用试剂为分析纯或化学纯,配制好的镀液经自然陈化 24 h 后进行电沉积实验研究。

为科学地快速测定各因素对镀层性能的影响情况,确定诸因素的主次,找出最优的参数组合,作者采用了正交试验法^[20~21](orthogonal experiment)对表 1 所示电镀液配方及工艺参数进行优化。在不考虑各因素的交互作用情况下,确定 11 个因素作为考察因素,每个因素考察 3 水平,采用正交表 L₂₇(3)¹³ 安排实验。以镀层中 Fe、Ni、Cr 含量、镀层的外观、厚度、硬度作为镀层性能的检测指标,对电沉积 Fe-Ni-Cr 合金正交试验结果进行检测分析。

电沉积所得合金镀层的组成、表面形貌、物相结构分别采用 PS-6 电感偶合等离子发射光谱(ICP-AES)、日立公司 HITACHI S-570 扫描电子显微镜(SEM)、日本理学 Rigaku D/max-rA10 X-ray(XRD)衍射仪进行检测、分析。

电沉积所得合金镀层的平均厚度采用差重法计算得到,结合力采用弯曲试验法和加热(骤冷)试验法进行检测分析,镀层的外观质量采用目测评分方法检验,镀层显微硬度采用 HV-50 显微型硬度计(载荷量 20 g,放大倍率 500 倍)进行检测分析^[16~19, 22]。

收稿日期:2001-09-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50004003);湖南省自然科学基金资助项目(00JJY20118);湖南省教委高校科研项目(99C162)

作者简介:何湘柱(1966-),男,湖南桂阳人,湘潭工学院副教授,博士,主要研究方向为物理化学及应用化学。

表 1 非晶态 Fe-Ni-Cr 合金电沉积溶液的组成及工艺条件

Tab. 1 The electrolyte composition and operation parameters of research on amorphous Fe-Ni-Cr electroplating

成 分	含量 g/dm ³	工艺参数	工艺条件
CrCl ₃ · 7H ₂ O	100~180	J / (A/dm ³)	6~16
[Fe ²⁺]/[Ni ²⁺]	0.02~0.12	T / °C	15~35
H ₃ BO ₃	35~40	pH	0.5~3.5
H-W(稳定剂)	70~80	t/min	20~60
H-L(络合剂)	40~100	阳极	不溶性钛阳极网
T ₁ (添加剂 1)	0.06~0.1	搅拌速度	100~300 r/min
T ₂ (添加剂 2)	0.05~0.2	—	—
WAJ(表面活性剂)	0.04~0.2	—	—

表 2 正交实验因素和水平安排表

Tab. 2 The factors and levers of orthogonal experiments for the electrodeposition of amorphous Fe-Ni-Cr alloys

水 平	因 数												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
	CrCl ₃ · 7H ₂ O (g/L)	[Fe ²⁺]/[Ni ²⁺]	—	—	H-L / (g/L)	H-W / (g/L)	T ₁ / (g/L)	T ₂ / (g/L)	WAJ / (g/L)	pH	J _k / (A/dm ²)	t/min	T/°C
1	100	0.10	—	—	60	60	0.03	0.05	0.02	1.5	8	20	10
2	130	0.06	—	—	80	80	0.06	0.15	0.06	2.5	12	40	20
3	160	0.02	—	—	100	100	0.09	0.25	0.1	3.5	16	60	30

2 实验结果及讨论

2.1 电镀液配方及工艺参数的优化

表 3、表 4 为正交实验的极差及主次因素分析。经 X-ray 衍射检测分析, 由正交实验所得 Fe-Ni-Cr 合金

镀层样品均具有非晶态结构。采用弯曲试验法和加热(骤冷)试验法检测由正交试验电沉积得到的 Fe-Ni-Cr 合金镀层与基体的结合力, 结果表明: 镀层与基体的结合力比较好, 仅当镀层外表发白、发灰时才发现有少量镀层脱落。总体来看, 镀层与基体的结合力比较好。

表 3 正交试验的极差分析结果

Tab. 3 Results of range of orthogonal experiment results

极差	因 数											
	A	B	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
	CrCl ₃ · 7H ₂ O (g/L)	[Fe ²⁺]/[Ni ²⁺]	H-L / (g/L)	H-W / (g/L)	T ₁ / (g/L)	T ₂ / (g/L)	WAJ / (g/L)	pH	J _k / (A/dm ²)	t/min	T/°C	
R _{Fe} %	3.30	8.00	6.20	2.10	1.30	1.50	2.90	1.90	2.50	2.50	1.90	
R _{Ni} %	2.00	5.90	5.80	2.00	1.70	1.00	1.70	2.60	1.90	1.40	2.10	
R _{Cr} %	2.30	2.10	0.80	0.90	0.50	0.50	0.60	1.30	0.80	0.80	0.60	
R _{外观}	0.35	0.28	0.05	0.12	1.44	1.23	0.21	0.23	0.49	0.88	0.20	
R _{厚度}	0.40	0.10	0.30	0.30	0.20	0.10	0.20	0.10	0.10	7.90	0.10	
R _{硬度}	43	45	24	28	12	24	28	46	43	36	20	

表 4 正交实验的主次因素及优化结果

Tab. 4 The primary and secondary factors and the optimum results of orthogonal experiment

主 次 因 素						最 优 结 果						
Fe %	B, E;	A, I, K, L, F, J, M;	H, G	A ₂	B ₃	E ₂	F ₂	G ₂	H ₂	I ₂	J ₂	
Ni %	B, E;	J, M, A, F, K;	G, I, L, H	A ₁	B ₁	E ₁	F ₃	G ₃	H ₂	I ₂	J ₂	
Cr %	A, B;	J;	F, E, K, L, M, I, G, H	A ₃	B ₃	E ₂	F ₃	G ₂	H ₃	I ₂	J ₂	
X _{外观}	G, H;	L, K;	A, B, J, I, M;	F, E	A ₂	B ₂	E ₂	F ₃	G ₃	H ₃	I ₂	J ₂
Y _{厚度}	L;	A, E, F, G, I, B, H, J, K, M	A ₂	B ₂	E ₂	F ₂	G ₂	H ₃	I ₂	J ₃	K ₁	L ₃
Z _{硬度}	J, B, K, A;	L;	I, F, H, E, M;	G	A ₃	B ₂	E ₂	F ₃	G ₂	H ₂	I ₂	J ₂

通过分析表 3、表 4 所示的电沉积 Fe-Ni-Cr 合金的极差以及主次因素结果可知: 电镀液中的 [Fe²⁺]/[Ni²⁺] 比值、稳定剂 H-W 浓度对合金镀层中 Fe、Ni 含量的影响最大; 铬盐浓度、[Fe²⁺]/[Ni²⁺] 比值以及溶液的 pH 值对 Cr 含量影响最明显; 相对来看, 电沉积操作条件的影响都比较小, 溶液 pH 值、电沉积时间对合金镀层中铁、镍、铬组分含量的影响都比较弱, 说明该电镀液的电沉积性能比较稳定。作为不锈钢镀层, 希望镀层中的 Cr 含量大于 12%、Fe 含量较高、Ni 含量较低, 以镀层的成分为主并考虑到镀层成分的稳定性, 可选择 A₂B₃E₂F₃G₁H₃I₂J₂K₃L₂M₂ 组合(1 式)。

添加剂 T₁、T₂ 对合金镀层的外观影响最大, 电沉积时间、电流密度的影响次之, 其余各因素的影响较

小; 镀层的厚度主要由电沉积时间来决定; 而镀层的硬度却与溶液 pH 值、电流密度、铬盐浓度、[Fe²⁺]/[Ni²⁺] 比值的大小有关, 这说明所得合金镀层的硬度不仅与镀层的厚度有关, 同时还应与镀层的成分有关。总体来说, 镀层物理性能受电沉积操作条件的影响较为明显, 而受电镀液组分的影响要弱一些。温度对合金镀层的外观、厚度以及镀层各组分含量的影响都比较弱。结合表 3 及表 4 正交实验各因素的位级结果, 综合考虑各因素对镀层物理性能的影响, 可选择 A₂B₂E₂F₂G₃H₃I₂J₂K₂L₂M₂ 组合(2 式)。

综合考虑各因素对 Fe-Ni-Cr 镀层的组成和物理性能(如镀层外观、硬度、厚度等)的影响, 从镀层成分稳定性、化学试剂用量、电沉积效率等角度考虑, 最后

选择2式作为电沉积Fe-Ni-Cr合金的最佳配方和工艺条件组合(如表5所示,为方便叙述将此电沉积非晶态Fe-Ni-Cr合金的最佳配方称为FNC电镀液)。

以正交实验优化的FNC电镀液进行电沉积Fe-Ni-Cr合金研究,所得到的合金镀层与基体的结合力

很好,镀层未发生脱落或起皮现象;合金镀层外观色泽与镜面不锈钢相似,呈镜面反射(目测评分均在8.5分以上);镀层厚度达8.7μm、维氏硬度为530左右;镀层中金属元素Fe、Ni、Cr的含量分别为54.4%、33.9%、11.7%。

表5 最佳配方(FNC电镀液)及工艺条件

Tab. 5 The optimization formulation (FNC plating bath) and operation parameters for the electrodeposition of amorphous Fe-Ni-Cr alloys

成 分	含 量/(g/dm ³)	工 艺 参 数	工 艺 条 件
CrCl ₃ ·7H ₂ O	130	T/℃	20
[Fe ²⁺]/[Ni ²⁺]	0.06	pH	2.5
H ₃ BO ₃	35	J /(A/dm ³)	12
H-L(络合剂)	80	t /min	40
H-W(稳定剂)	80	搅拌速度	100~300 r/min
T1(添加剂1)	0.09	—	—
T2(添加剂2)	0.25	—	—
WAJ(表面活性剂)	0.06	—	—

2.2 镀层的组成、性能及结构特征

经扫描电镜(SEM)观察发现(见图1a),用优化的FNC电镀液电沉积获得的Fe-Ni-Cr合金镀层的表面极为平整光滑,与非晶态Cr、Fe-Ni合金镀层相似,镀层表面也是由一系列有序排列的小球构成^[15~16,18],这些小球的半径极小,因此,相应镀层的光亮性极好。分析图1(a,b)发现:随电沉积时间的延长,镀层表面小球的半径也逐渐增大;当电沉积所得镀层较厚时,在镀层表面会出现一些细小的裂纹,但不存在任何针孔,因此,所得合金镀层应具有较好的耐蚀性能。

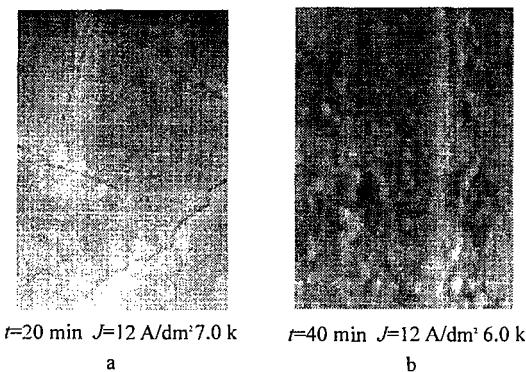


图1 非晶态Fe-Ni-Cr合金镀层的扫描电子显微图(SEM)
Fig.1 SEM of amorphous Fe-Ni-Cr electrodeposits

3 结论

1)采用电化学方法于常温下可以电沉积制备出外观接近镜面的非晶态Fe-Ni-Cr合金镀层,通过正交试验法得到了优化的非晶态Fe-Ni-Cr合金电沉积配方(FNC电镀液)和工艺规范。

2)采用优化的电化学方法电沉积得到的非晶态Fe-Ni-Cr合金镀层厚度可达8.7μm,维氏硬度为

普通Fe、Ni、Cr及其合金在衍射角2θ=40~50°之间分别存在2.02、2.03、2.04或2.05的较强的特征峰^[1,4~5,11,13,16,18],但用FNC电镀液电沉积获得的Fe-Ni-Cr合金镀层的X-ray衍射图中(见图2)却没有任何Fe、Ni、Cr及其合金的特征X-ray衍射峰存在,而是在2θ=41~47°之间有一个很宽的表征非晶态结构的“馒头峰”出现;由此表明,电沉积得到的Fe-Ni-Cr合金具有非晶态结构^[11,13,15,18]。这表明在电沉积过程中,稳定剂H-W、配合剂H-L、添加剂等可能发生了夹杂或还原反应^[4,10~11,13,15,19],从而导致电沉积所得Fe-Ni-Cr镀层成为非晶态结构。

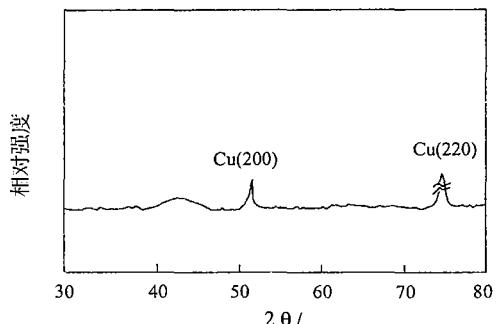


图2 非晶态Fe-Ni-Cr镀层的X-ray衍射图
Fig.2 X-ray pattern of amorphous Fe-Ni-Cr alloys electrodeposited (Cu Kα, Voltage 50 kV and Current 100 mA)

530左右,镀层中铁、镍、铬金属元素的含量分别为54.4%、33.9%、11.7%,镀层与金属基体的结合性很好、韧性较高。

3)相对来说,电沉积时操作条件对非晶态Fe-Ni-Cr合金镀层物理性能的影响明显,而电镀液组分对合金镀层成分的影响要大一些。其中,镀层的成分主要与[Fe²⁺]/[Ni²⁺]比值、稳定剂H-W和铬盐的浓度以及溶液的pH值有关;镀层的厚度主要由电沉积时间来

决定; 镀层的外观受添加剂 T_1 、 T_2 的影响极为显著; 镀层的硬度不仅与镀层的厚度有关, 同时还与镀层的成分有关。

4) 所得非晶态 Fe-Ni-Cr 合金镀层表面非常平整、光滑, 镀层呈镜面反射, 外观色泽与镜面不锈钢相似。当镀层较厚时表面有一些微观裂纹但没有针孔存在; 所得 Fe-Ni-Cr 合金镀层均为非晶态结构, 相应的 X-ray 衍射图中仅在 $2\theta=41\sim47^\circ$ 之间存在一个很宽的表征非晶态结构的“馒头峰”。

参考文献:

- [1] EL-SHARIFT M R, WATSON A, CHISHOLMT C U. The sustained deposition of thick coatings of chromium/nickel and chromium/nickel/iron alloys and their properties[J]. *Trans I M F*, 1988, 66: 34-40.
- [2] WATSON A, ANDSON A M H, EL-SHARIF M R, et al. The role of chromium II catalyzed oxidation reactions in the sustained deposition of chromium and its alloys from environmentally acceptable chromium III electrolytes[J]. *Trans I M F*, 1991, 69(part 1): 26-32.
- [3] WATSON A, CHISHOLM C U, EL-SHARIF M R. The role of chromium II and VI in the electrodeposition of chromium nickel alloys from trivalent chromium-amide electrolytes[J]. *Trans I M F*, 1986, 64: 149-153.
- [4] VERTEST A, WATSON A, CHISHOLM C U, et al. A comparative study of Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction for the elucidation of the microstructure of electrodeposited Fe-Cr-Ni alloys[J]. *Electrochemical Acta*, 1987, 32(12): 1761-1767.
- [5] M HARRIS T, WHIMEY G M, CROLL L M. The electrodeposition of Ni-Fe-Cr alloys for magnetic thin film applications[J]. *Electrochim Soc*, 1995, 142(4): 1031-1034.
- [6] 卢燕平, 吴继勋. 304 不锈钢电沉积条件的探讨[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 13(2): 177-183.
- [7] 李东林. 水溶液电镀不锈钢的研究[J]. 材料保护, 1993, 26(5): 8-12.
- [8] 郭鹤桐, 覃奇贤, 刘淑兰. 复合电镀不锈钢镀层的研究[J]. 电镀与精饰, 1991, 13(1): 4-7.
- [9] 冯绍彬. 刷镀不锈钢的研究[J]. 材料保护, 1992, 25(9): 20-22.
- [10] 李明, 傅燕云, 小若正伦. 电析法による非晶質 Fe-Cr-Ni-P 合金膜の作成とその分極挙動[J]. 表面技術, 1993, 44(5): 430-433.
- [11] KANG J C, LALVANI S B. Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys[J]. *J Appl Electrochem*, 1995, 25(4): 376-383.
- [12] 吴文健, 曾芳仔. 电沉积 Ni-Cr-Fe-P 非晶态耐蚀性合金镀层[J]. 材料保护, 1998, 31(3): 9-11.
- [13] 渡边徹. 非晶态电镀方法及应用[M]. 于维平, 李狄译. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1992.
- [14] 郭鹤桐. 值得大力开发的非晶态镀层[J]. 电镀与精饰, 1994, 16(1): 3.
- [15] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛. 非晶态 Fe-Ni 合金电沉积研究[J]. 材料保护, 1998, 31(9): 19-21.
- [16] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛, 等. 非晶态 Fe-Ni-P 合金电沉积研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 1998, 13(4): 28-35.
- [17] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛. 光亮 Fe-Ni 合金电沉积工艺的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 1998, 13(3): 36-41.
- [18] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛. 三价铬水溶液电镀非晶态 Cr 工艺[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 646-650.
- [19] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛. Cr(III) 水溶液电沉积非晶态 Cr 的电化学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 95-100.
- [20] GEORGE E S. Barrel chromium plating from a trivalent chromium electrolyte[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1992, 79(8): 19-21.
- [21] 陈国铭, 饶上建, 田从金. 统计质量控制——实验设计[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1995.
- [22] 《表面处理工艺手册》编审委员会. 表面处理工艺手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.

A novel optimization process for the preparation of amorphous Fe-Ni-Cr alloy

HE Xiang-zhu^{1,2}, ZENG Zhen-ou²

(1. Department of Chemical Eng., Xiangtan Polytechnic University, Xiangtan 411201, China; 2. Department of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: A electrochemical process has been proposed for the preparation of a mirror bright amorphous Fe-Ni-Cr alloy. The method of the electrodeposition of amorphous Fe-Ni-Cr alloys has been optimized through adopting orthogonal experiment. The effects of electrolyte composition and operation parameters on the properties of the amorphous Fe-Ni-Cr alloy deposits are discussed respectively. X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) are used to characterize the properties of the deposits. Experiments show that the X-ray diffraction exhibits only broad humps at $2\theta=41\sim47^\circ$ for amorphous Fe-Ni-Cr alloy deposits and SEM shows that the deposit contains only a few fine cracks but no pinholes. The microhardness of deposits is up to 530HV, up to 8.7 μm thick amorphous Fe-Ni-Cr alloy deposits with a mirror like appearance, which contains 54.4% Fe, 33.9% Ni, 11.7% Cr, is obtained at room temperature. The plating bath are environmentally harmless and steady. 2figs., 5tabs., 22refs.

Key words: amorphous alloy; Fe-basic alloy; electrodeposition; novel process; orthogonal experiment

Biography: HE Xiang-zhu, male, born in 1966, Ph. D., associate professor, physical chemistry and applied chemistry.