

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.008

从三价铬溶液电沉积非晶 Cr-C 镀层及其性能研究

范文俊, 崔红兵, 王萌, 王新东

(北京科技大学 物理化学系, 北京 100083)

摘要: 以 316L 不锈钢为基体, 在不同沉积电流密度下制备了非晶 Cr-C 镀层, 研究了沉积电流密度对镀层表面形貌、化学组成、耐腐蚀性以及表面疏水性的影响。结果表明, 随着电流密度增大, 镀层 C 含量减少, 表面缺陷增多, 耐腐蚀性下降, 疏水性降低。在 20 A/dm² 电流密度下制备的 Cr-C 镀层表面平整无缺陷, 含碳量最高, 耐腐蚀性最强, 对应腐蚀电流密度为 5×10^{-9} A/dm², 表面疏水性也最强。

关键词: 电镀; 三价铬溶液; Cr-C 镀层; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A

Preparation and Performance Study of Amorphous Cr-C Coating Electrodeposited from Trivalent Chromium Solution

FAN Wenjun, CUI Hongbing, WANG Meng, WANG Xindong

(Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The amorphous Cr-C coatings were prepared under different deposition current densities on the substrate of 316L stainless steel, and the effects of deposition current density on the surface morphology, chemical composition, corrosion resistance and surface hydrophobicity of the coating were studied. The results showed that the C content of the coating decreased as the current density increased, as well as the surface defects increased, the corrosion resistance decreased, and the hydrophobicity decreased. The Cr-C coating prepared at a current density of 20 A/dm² showed a smooth surface without defects, the highest carbon content, the best corrosion resistance with the corrosion current density of 5×10^{-9} A/dm², and the strongest surface hydrophobicity.

Keywords: electroplating; trivalent chromium solution; Cr-C coating; corrosion resistance

电镀铬层由于其良好的机械性能, 在精密机械零件领域得到了普遍应用, 如模具、医用手术器械等。同时, 铬镀层还具有优异的耐磨性、高硬度、耐腐蚀性和光泽外观, 使其不仅用作装饰涂层, 还用作许多功能性涂层^[1-4]。因此, 电镀铬已成为电镀工业中应用最广泛的技术之一。传统的电镀铬工艺

虽然具有工艺简单、生产成本低的优点, 但其使用的六价铬镀液会对自然环境以及人体健康产生较大的危害。尤其是在镀铬过程中, 六价铬镀液会产生有毒的致癌雾, 这会给生产者带来严重的健康风险^[5-6]。2003年, 欧盟通过了“有害物质限制令”(RoHS), 对六价铬的使用已有了专门的限制性规

收稿日期: 2019-06-17

修回日期: 2019-09-06

作者简介: 范文俊(1993-), 男, 硕士, 从事 PEMFC 燃料电池金属双极板表面改性技术研究, Email: 953851576@qq.com

定。开发能替代六价铬电镀工艺的电镀铬方法,同时保持镀铬层各方面优异特性成为了重要的研究方向^[7-9]。

目前已有许多从三价铬镀液中电沉积Cr—C镀层的报道^[10-16]。这种纳米晶体的铬碳化物涂层表现出良好的机械性能,并且其耐腐蚀性甚至比六价铬镀层更好,通过热处理后,其硬度也高于硬铬^[17]。本文采用三价铬镀液,以316L不锈钢为基体在不同电流密度下沉积Cr—C镀层,对镀层进行表征并测试其耐腐蚀性能。

1 实验部分

1.1 实验材料及样品制备

电镀基体为316L不锈钢,基体切割成尺寸为 $10 \times 10 \times 1$ mm的试片。电镀前,不锈钢表面依次用800、1200、1500目的金相砂纸逐级抛光,并用抛光布抛光至镜面,然后在乙醇中超声清洗2 min,再用3%的NaOH溶液浸渍30 s除油,再用10%的盐酸活化2.5 min,最后用去离子水洗净,备用。

三价铬镀液组成如表1所示。其中, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Cr^{3+} 源, HCOOH 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 为复合配位剂, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为导电盐, H_3BO 为缓冲剂,KBr为抗氧化剂防止 Cr^{6+} 的生成,甲醇为镀液稳定剂,十二烷基硫酸钠为表面活性剂。电镀过程采用三电极体系,其中对电极为石墨电极,不锈钢试样为工作电极。电镀时镀液温度为室温,镀液pH值控制在2~3,调整

表1 三价铬镀液的组成

Table 1 Composition of trivalent chromium plating solution

镀液成分	浓度/(mol·L ⁻¹)
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.3
HCOOH	1
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.7
H_3BO	0.5
KBr	0.05
CH_3OH	50 mL·L ⁻¹
十二烷基硫酸钠	0.05~0.1 g·L ⁻¹

沉积电流密度制备出不同试样。电镀完成后,将样品用去离子水冲洗干净,并放入干燥箱烘干保存。

1.2 微观结构和成分分析

采用X射线衍射仪(XRD)表征镀层的晶体结构;采用X射线光电子能谱(XPS)对样品分析研究镀层相组成;使用扫描电子显微镜(SEM)观察镀层微观结构和形貌,并结合能谱仪分析镀层化学组成。

1.3 电化学性能测试

采用三电极体系在电化学工作站上进行镀层的电化学性能测试,其中对电极为Pt电极,参比电极为饱和甘汞电极,本文所述电位均为相对饱和甘汞电极。工作电极为镀Cr—C的316L不锈钢试样,样品封装留出1 cm²的区域供测试。测试溶液为0.5 mol/L H_2SO_4 + 5 ppm F溶液,以模拟燃料电池工作环境。动电位极化曲线测试的起始电压为相对开路电压-0.1 V、终止电压为1 V、电位扫描速率为0.5 mV/s,恒电位极化的测试电压为0.6 V。在每次测试前均用去离子水冲洗样品,并使用新的电解液作为测试环境。

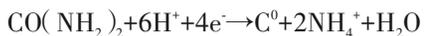
1.4 接触角测试

通过接触角测量仪测量样品在室温下与水的接触角以研究表面能,同时测量未经处理的316L不锈钢与水的接触角以进行比较。

2 结果与讨论

2.1 镀层结构与相组成

沉积电流密度为20 A/dm²时制备的Cr—C镀层的XRD谱图如图1所示。可以看出,镀层在43°出现明显的宽化“馒头峰”,可以判断镀层为非晶态结构。使用EDS测定不同沉积电流密度下制备的镀层组成,结果如表2。由表2可知,镀层除了含Cr外,还含有一定量的C,三种工艺条件下制备的镀层均含有一定量的O。三价铬在溶液中水解后以 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 形式存在, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 具有稳定的正八面体,在没有络合的情况下,结构中心的 Cr^{3+} 很难参与反应还原为Cr。络合物能与 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 发生取代反应,破坏其结构的稳定性,如甲酸根离子能与 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 生成不稳定的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{CHOO}]^{2+}$,结构由规则八面体转变为不对称八面体,从而使 Cr^{3+} 在阴极的放电更加容易^[15]。除了甲酸,尿素在反应过程中也可能在阴极得电子发生还原反应生成C,反应式如下:



被还原出的C可能掺杂至Cr镀层中,而C在镀层中的掺杂则影响了Cr原子的扩散与排布,阻碍了Cr晶粒的长大,这可能是镀层呈非晶态的原因,同时也是镀层中C的来源。

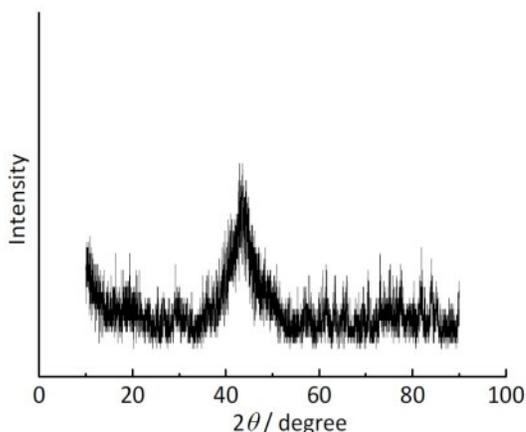


图1 Cr-C镀层的XRD衍射谱图

Fig.1 XRD pattern of the Cr-C coating

表2 Cr-C镀层的成分组成

Table 2 Composition of Cr-C coatings

电流密度/ ($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$)	原子百分含量/%		
	Cr	C	O
20	60.83	25.48	13.38
30	57.57	21.59	20.24
50	60.23	19.73	20.04

采用XPS分析了镀层表面Cr、C、O元素的相组成,结果如图2所示。图2(a)表明Cr2p_{3/2}存在3个明显的特征峰,573.7 eV峰对应金属Cr,574.7 eV峰对应Cr₃C₂,577 eV峰可能对应Cr₂O₃以及Cr(OH)₃。图2(b)表明C1s存在4个明显的特征峰,其中280.5 eV、284.9 eV特征峰分别对应Cr₃C₂和C单质,286.2 eV峰对应的可能是含氧烃,288.8 eV峰则可能来自含有酰胺和羧基的有机化合物^[18]。图2(c)所示为O1s特征峰,其中532 eV峰对应的可能是含有酰胺基团的有机化合物,534 eV峰可能来自镀层表面的有机配合物中的C=O和O=C-O⁻键^[19],529.9 eV峰则对应的是Cr₂O₃。综上所述,镀层主要由金属Cr、单质C、Cr₃C₂以及Cr的氧化物组成,且镀层表面存在残留的有机化合物。Cr氧化物的产生可能是镀液中含氧以及镀层暴露在空气中被氧化所致。

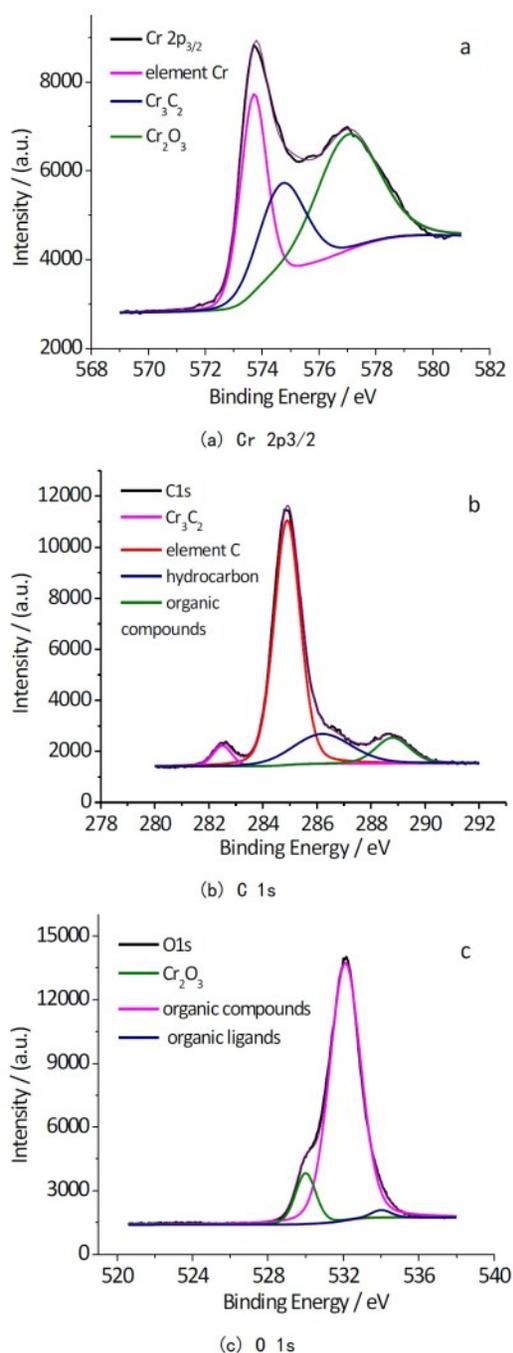


图2 Cr-C镀层的XPS谱图

Fig.2 XPS patterns of the Cr-C coating

2.2 镀层表面形貌

图3为不同沉积电流密度条件下制备的Cr-C镀层的表面形貌。可以看出,当电流密度较小为20 A/dm²时,镀层表面光滑、平整,表面没有裂纹或针孔等缺陷。电流密度增大到30 A/dm²,镀层表面开始出现裂纹,可能的原因是电流密度增大,Cr-C

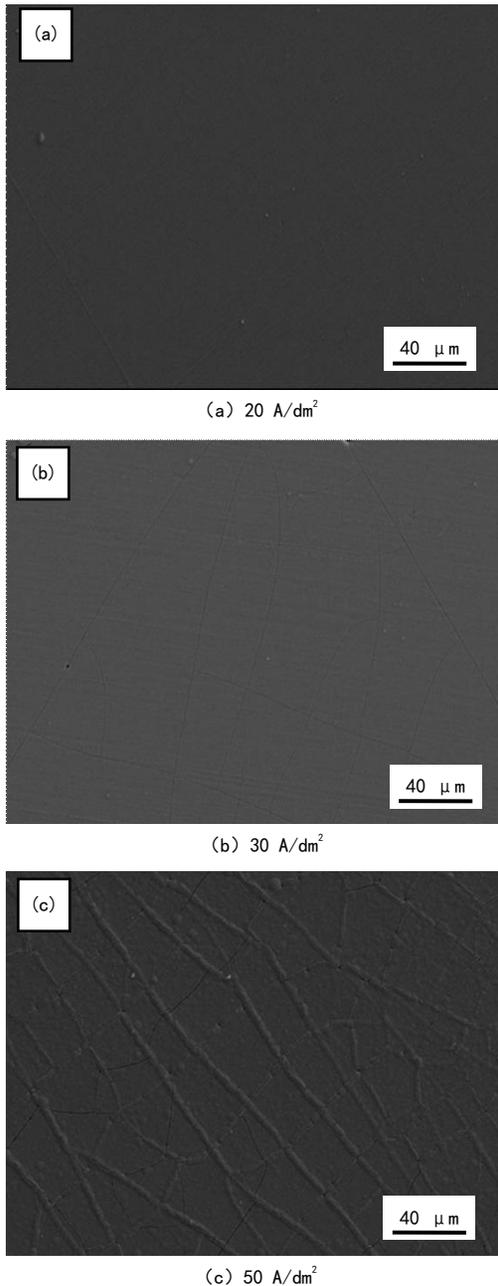


图3 不同沉积电流密度下制备的Cr-C镀层的表面形貌

Fig.3 Morphology of Cr-C coatings prepared at different deposition current densities

镀层的生长速度加快,可能产生内应力,当内应力累积到一定程度时便会出现内应力释放,从而造成表面裂纹。当电流密度进一步增大到50 A/dm²时,镀层表面出现大量瘤状物,并且瘤状物存在沿表面裂纹生长的趋势。Cr-C镀层是Cr³⁺络合离子与镀液中有机物质在电极表面共沉积的结果,并且C在

镀层中的掺杂是镀层呈非晶结构的重要原因。在电镀过程中,电极表面附近的有机物质不断被消耗,若电流密度过大,被消耗的有机物质来不及补充,则这种共沉积的反应被抑制,C的晶粒细化作用减弱,从而导致瘤状物的产生。

由上述表2结果可知,随着沉积电流密度的增大,镀层中C的含量呈下降的趋势。结合镀层表面的SEM图,当电流增大时,生成的组织粒径增大,可能是由于C的掺杂作用减弱,Cr晶粒的生长变得容易。这与传统的过电位理论有所不同,传统过电位理论认为,在电化学极化为限制性环节时,更高的过电位意味着更高的形核率,从而有细化晶粒的作用。

2.3 镀层电化学性能分析

图4为不同沉积电流密度下制备的Cr-C镀层以及316L不锈钢的动电位极化曲线测试结果,通过Tafel拟合计算出试样的腐蚀电流密度*I*_{corr}以及腐蚀电位*E*_{corr},结果列于表3。可以看出,相比未改性的316L不锈钢,Cr-C镀层的腐蚀电流密度至少降低2个数量级,更低的腐蚀电流密度意味着更少的腐蚀反应发生。沉积电流密度为20 A/dm²时,所得Cr-C镀层在腐蚀环境中对应的腐蚀电流密度最小,腐蚀电位最高,具有最优的电化学性能。在30 A/dm²电流密度下制备的Cr-C镀层的腐蚀电流密度比20 A/dm²镀层高出一个数量级左右,但其耐腐蚀性能仍优于316L不锈钢,可能是由于其表面裂纹未到达基底金属。在50 A/dm²沉积电流密度下制备的Cr-C镀层其腐蚀电流密度以及腐蚀电位与

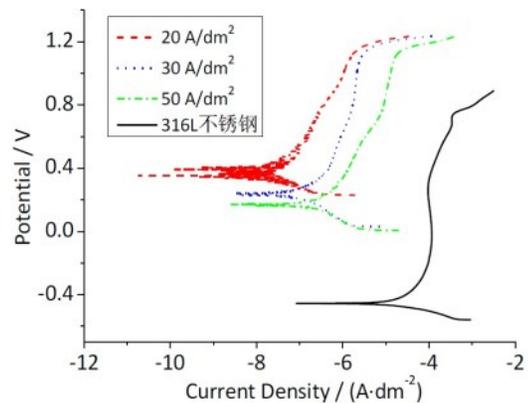


图4 不同样品的动电位极化曲线

Fig.4 Potential polarization curves of the different samples

30 A/dm²镀层样品相差不大。

表3 Tafel曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of Tafel curves of the samples

样品	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$
316L 不锈钢	1.513×10^{-5}	-696.757
20 A/dm ² 镀层	5×10^{-9}	123.3
30 A/dm ² 镀层	1.05×10^{-7}	-1.9
50 A/dm ² 镀层	2.47×10^{-7}	-70.6

在以上实验基础上,针对20 A/dm²沉积电流密度下制备的Cr-C镀层在腐蚀环境中进行了恒电位极化测试,结果如图5所示。可以看出,该镀层在12 h内的腐蚀电流密度均小于1 μA/dm²,表明镀层稳定性也较好。

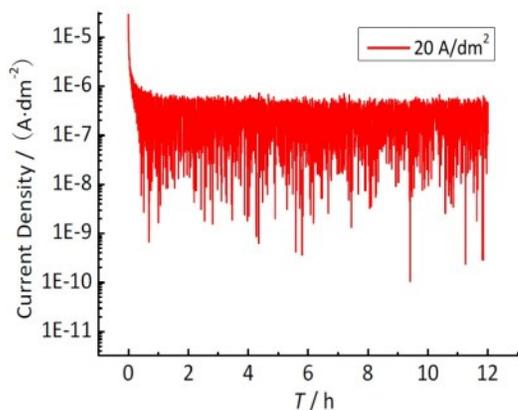


图5 镀层的恒电位极化曲线

Fig.5 Potentiostatic polarization curve of the coating

2.4 接触角分析

图6为316L不锈钢及不同电流密度下制备的Cr-C镀层与水的接触角测试结果。316L不锈钢与水的接触角为70.9°,表现出一定的亲水性。在20 A/dm²电流密度下制备的Cr-C镀层与水的接触角为92.1°,电流密度30 A/dm²时Cr-C镀层与水接触角为85.4°,电流密度增大到50 A/dm²时,制备的Cr-C镀层与水的接触角为82.6°,这可能与镀层表面裂纹缺陷、瘤状物的产生以及较低的C含量有关。经对比,镀层表面与水的接触角由大到小的顺序为:20 A/dm² Cr-C镀层>30 A/dm² Cr-C镀层>50 A/dm² Cr-C镀层,在20 A/dm²条件下制备的Cr-C镀层的疏水性能最佳。

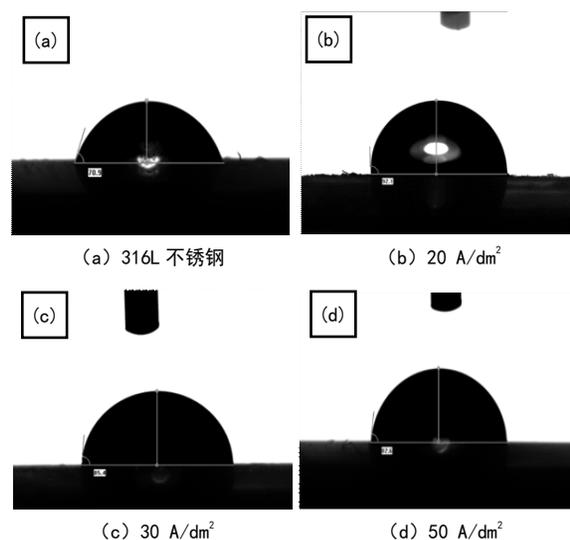


图6 不同样品与水接触角

Fig.6 Contact angle of different samples with water

3 结论

(1)电沉积制备的Cr-C镀层为非晶态,主要组成为单质C、金属Cr、Cr₃C₂以及Cr的氧化物。随着电流密度增大,镀层含C量呈下降的趋势。

(2)在20 A/dm²电流密度条件下获得的镀层表面光滑、致密,无裂纹或针孔缺陷,随着电流密度增大表面缺陷增多,且镀层耐腐蚀性下降。

(3)在20 A/dm²电流密度条件下制备的镀层表现出疏水性,随着电流密度增加镀层疏水性降低。

参考文献

- [1] Sheibani A A, Allahkaram S R, Mahdavi S. Corrosion and tribological behavior of Ni-Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)-Ni (II) bath [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 281(4): S0257897215303042.
- [2] Fedrizzi L, Rossi S, Bellei F, et al. Wear-corrosion mechanism of hard chromium coatings [J]. Wear, 2002, 253(11-12):1173-1181.
- [3] Sohi M H, Kashi A A, Hadavi S M M. Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 138(1-3):219-222.
- [4] Ke N S, Xin N H, Ji H Z, et al. Electrodeposited Cr-Al₂O₃ composite coating for wear resistance [J]. Wear, 1996, 196(1-2):295-297.

- [5] Song Y B, Chin D T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(4):349-356.
- [6] Huang C A, Liu Y W, Yu C, et al. Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(11):3461-3466.
- [7] Huang C A, Lieu U W, Chuang C H. Role of nickel undercoat and reduction-flame heating on the mechanical properties of Cr-C deposit electroplated from a trivalent chromium based bath [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(19):2921-2926.
- [8] Wang L, Gao Y, Xu T, et al. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(20):7361-7372.
- [9] Sahraoui T, Guessasma S, Fenineche N E, et al. Friction and wear behaviour prediction of HVOF coatings and electroplated hard chromium using neural computation [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(5):655-660.
- [10] Paul A, Lim J, Choi K, et al. Effects of deposition parameters on the properties of chromium carbide coatings deposited onto steel by sputtering [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2002, 332(1-2):123-128.
- [11] Huang C A, Liu Y W, Yu C, et al. Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(11):3461-3466.
- [12] Ghaziof S, Golozar M A, Raeissi K. Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 496(1-2):164-168.
- [13] Ghaziof S, Raeissi K, Golozar M A. Improving the corrosion performance of Cr-C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7):2174-2183.
- [14] Zeng Z, Wang L, Liang A, et al. Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electro-deposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(3):1366-1373.
- [15] 王先友, 蒋汉瀛. 电化学方法制备非晶态铬工艺的研究 [J]. *材料科学与工程学报*, 1995(4):35-37.
Wang X Y, Jiang H Y. The study of producing amorphous chromium coating process by electrochemical methods [J]. *Materials Science and Engineering*, 1995(4):35-37 (in Chinese).
- [16] 李惠东, 李敏. 从三价铬镀液中电沉积可替代硬铬镀层的铬合金镀层 [J]. *电化学*, 1998(2):217-222.
Li H D, Li M. Study on the substitution of chromium alloy electroplating from trivalent plating bath for the hard chromium plating [J]. *Electrochemistry*, 1998(2):217-222 (in Chinese).
- [17] 孙化松, 屠振密, 李永彦, 等. 常温高效硫酸盐三价铬电镀工艺 [J]. *材料保护*, 2010(1):25-27.
Sun H S, Tu Z M, Li Y Y, et al. Technology for efficient chromium electroplating at ambient temperature in trivalent chromium sulfate bath [J]. *Journal of Materials Protection*, 2010(1):25-27 (in Chinese).
- [18] Vykhodtseva L N, Edigaryan A A, Lubnin E N, et al. Composition, structure, and corrosion electrochemical properties of chromium coatings deposited from chromium (III) electrolytes containing formic acid and its derivatives [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004, 40(4):387-393.
- [19] Surviliene S, Jasulaitiene V, Cesuniene A, et al. The use of XPS for study of the surface layers of Cr-Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate-urea baths [J]. *Solid State Ionics, Diffusion and Reactions*, 2008, 179(1-6):222-227.