

1996-05-28

A Study of the Electroplated Fe Cr Ni Alloy Microstructure

DongLin Li

Jianping Liu

Fangzhou Guo

Jianrong Hua

Recommended Citation

DongLin Li, Jianping Liu, Fangzhou Guo, Jianrong Hua. A Study of the Electroplated Fe Cr Ni Alloy Microstructure[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(2): Article 19.

DOI: 10.61558/2993-074X.3079

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss2/19>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

· 研究简报 ·

电镀 Fe-Cr-Ni 合金显微结构研究

李东林* 刘建平 郭芳洲 华建荣

(南方冶金学院化工系, 江西赣州 341000)

Fe-Cr-Ni 合金, 一直是电镀工作者研究的对象^[1,2]。A. M. Anderson^[3]等人从多种 Cr(III) 的水溶液中镀出了 Fe-Cr-Ni 合金的厚镀层, 但性能较脆。我们曾用脉冲、周期换向脉冲电流从 Cr(III) 的甲酸溶液^[4]及 Cr(III) 的多种羧酸混合溶液中^[5]镀出了多种组成的 Fe-Cr-Ni 合金, 并测定了 Fe-Cr-Ni 合金镀层的相组成、结构及显微结构。结果表明 9 μm 厚的 Cu 基 Fe₆₂-Cr₁₈-Ni₂₀ 合金镀层含有 α、γ 及非晶态三个相^[5]。为了研究影响 Fe-Cr-Ni 合金显微结构的因素, 本文应用直流(DC)、脉冲电流(PC)、周期换向脉冲(RC)和调制脉冲电流(MC)从 Cr(III) 的多种羧酸混合溶液中电镀出厚度不同、合金含量不同的 Cu 基或 Fe 基 Fe-Cr-Ni 合金, 测定其相组成、结构和表面、截面形貌, 并用挂片法测定了 Fe-Cr-Ni 合金镀层及含 Mo 的 Fe-Cr-Ni 合金镀层在浓 HCl 或 0.60 mol·L⁻¹ HCl+0.39 mol·L⁻¹ FeCl₃ 溶液中的溶解速度。

1 实验

1.1 镀液组成和电镀过程

FeCl₂·4H₂O 0.03~0.15 mol·L⁻¹、CrCl₃·6H₂O 0.56~0.70 mol·L⁻¹、NiCl₂·6H₂O 0.05~0.10 mol·L⁻¹、多种羧酸混合络合剂 1.0~1.4 mol·L⁻¹、NH₄Cl 1.0 mol·L⁻¹、NaCl 1.0 mol·L⁻¹、KBr 0.10 mol·L⁻¹、H₃BO₃ 0.60 mol·L⁻¹、抗坏血酸 0.10 mol·L⁻¹、添加剂: 甲酸 0 或 0.50 mol·L⁻¹、聚乙二醇(PEG, 分子量 6000) 0.5~3.5 g·L⁻¹、Na₂MoO₄·2H₂O 0~5 g·L⁻¹。所用试剂均为分析纯, 镀液用蒸馏水配制, 体积 0.6 L。

电镀电源及镀液前处理见文献^[5-7]。

阳极为 20 mm × 90 mm × 2 mm 的石墨片、阴极为 10 mm × 20 mm × 0.1 mm 纯 Cu、Fe 片。镀片背面绝缘清漆。施镀前, 镀片用 0~6 号金相砂纸抛光, 丙酮去油脂, 水洗, 稀 HCl 溶液活化, 蒸馏水淋洗。在指定的镀液酸度、电流参数和电流密度下进行 Fe-Cr-Ni 合金电镀。温度 30 ± 2 °C、中速搅拌。镀层厚度由施镀时间控制。

本文 1995-10-29 收到, 1995-12-25 收到修改稿; 本文为国家自然科学基金及中南工业大学分析测试开放中心资助课题

通过改变DC 电流密度、选择适宜的PC、RC、MC 等电流参数及电流密度以能镀出具有一定厚度、外观无发黑现象测试样品

1 2 镀层的组成、结构和性能测定

镀层的相组成、结构、表面形貌和成分均在中南工业大学分析测试开放中心测定 所用仪器分别为西门子D 500X 射线自动衍射仪和X-650 扫描电子显微分析仪

镀层厚度由每 cm^2 镀层的重量计算得到, 每 cm^2 , $1 \mu\text{m}$ 厚的镀层重量为 0.76 mg

2 结 果

2 1 Fe-Cr-Ni 合金的镀层成分、相组成和结构

表 1、表 2 分别列出 Fe-Cr-Ni 合金的实验条件和所得镀层的相组成、结构、成分、厚度、添加剂的量

表 1 电镀 Fe-Cr-Ni 合金条件

Tab. 1 Electropating conditions for the Fe-Cr-Ni alloy deposits

样品号	实 验 条 件					
	pH	频率 (Hz)	占空比 (%)	DK1 ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	DK2 ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	DK3 ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)
1	2.00	1 000	70	15.0		3.75
2	1.80	4 348	20(1:1)	12.5	12.5	2.5
3	1.50	DC		5.0		
4	1.80	1 250	50	10.0		5.0
5	1.80	4 348	20(1:1)	5.0	15.0	2.5
6	1.50	1 250	40	3.75		
7	1.00	4 348	20(1:1)	7.5	15.0	2.54
8	1.50	1 250	20(1:1)	12.5	7.5	5.0
9	1.00	4 348	20(1:1)	7.5	15.0	2.5
10	1.50	1 250	40	12.5		5.0

1) 表中DK1,DK2,DK3 分别为对应于第一阴极峰、第二阴极峰及阳极电流密度 占空比
括号内数值为第一、第二阴极峰持续时间之比

2) 1 号样品镀液含有 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸, 其余样品镀液未含甲酸

3) 9 号样品的基体为 Fe 片, 其余为铜片.

图 1, 图 2 分别示出 2 和 8 号样品的 X 射线衍射衍射图 镀层的 α 相、 γ 相及可能存在的碳化物可由寻峰检出 从图 1 可看出, 有二个 γ 相的特征峰, 其 D 值分别为 1.28、1.09. 一个 α 相的特征峰, 其 D 值为 1.17. 图 2 中有四个 γ 相的特征峰, 其 D 值分别为 2.05、1.08、1.27、1.08, 但无 α 相的特征峰 非晶态的存在与否可根据衍射图判断 当衍射图的基线比较平缓则认为镀层不存在非晶态, 若衍射图的基线存在“小山包”(如图 1), 则认为镀层有少量非晶态

表 2 Fe-Cr-Ni 合金镀层相组成、结构及成分

Tab 2 Phase Component, Structure and Composition of the Fe-Cr-Ni alloy deposits

样品号	相组成及结构	镀层厚度 (μm)	成份 wt% \pm % S. E			PEG (g/L)
			Fe	Cr	Ni	
1	α + γ 相, 少量非晶	5.2	58.06 \pm 0.86	18.59 \pm 1.32	23.55 \pm 1.72	1.5
2	α + γ 相, 少量(Cr, Fe) γ -C ₃ , 非晶	7.6	71.02 \pm 0.67	10.53 \pm 1.62	18.45 \pm 1.79	3.5
3	α + γ 相, 少量非晶	10.0	68.89 \pm 0.68	10.48 \pm 1.61	20.63 \pm 1.66	3.5
4	α + γ 相, 少量(Cr, Fe) γ -C ₃ , 非晶	10.4	72.37 \pm 0.72	9.54 \pm 1.85	18.09 \pm 1.94	3.5
5	α + γ 相, 少量(Cr, Fe) γ -C ₃ , 非晶	11.3	69.01 \pm 0.70	11.58 \pm 1.55	19.41 \pm 1.76	3.5
6	α 相, 少量非晶	18.3	65.59 \pm 0.73	11.54 \pm 1.59	22.88 \pm 1.63	3.5
7	α 相	20.5	77.97 \pm 0.72	7.65 \pm 2.12	14.38 \pm 2.30	0.5
8	γ 相	20.3	52.32 \pm 0.57	14.19 \pm 0.99	33.50 \pm 0.89	0.5
9	α 相	7.6	78.94 \pm 0.76	9.07 \pm 2.18	12.62 \pm 2.72	0.5
10	α + γ 相	11.1	69.22 \pm 0.68	11.60 \pm 1.51	19.17 \pm 1.73	3.5

图 1 2# 样品的 XRD 图

Fig 1 XRD pattern of 2# sample

图 2 8# 样品的 XRD 图

Fig 2 XRD pattern of 8# sample

2.2 Fe-Cr-Ni 合金镀层表面、截面形貌

图 3 至图 5 分别示出 3、4 及 10 号样品的表面形貌。表 3 列出 10 号样品的截面、截面局部成分。

2.3 镀层腐蚀速度

用挂片法测定了三个镀片在还原、氧化介质中的腐蚀速度。镀片的厚度为 10 μm , 施镀后立即测定。为便于比较将 316 号不锈钢的腐蚀速度一并列于表 4^[8]。



图 3 3# 样品扫描电镜照片

图 4 4# 样品扫描电镜照片

图 5 10# 样品扫描电镜照片

Fig 3 SEM photo of 3# sample

Fig 4 SEM photo of 4# sample

Fig 5 SEM photo of 10# sample

表 3 10# 样品的截面及截面局部成分

Tab 3 Local section composition of the 10# Sample

元素	成 分					w t% ± % S E
	截面	1	2	3	4	
Fe	67.77 ± 0.54	73.41 ± 0.58	69.59 ± 0.59	69.71 ± 0.58	65.50 ± 0.59	1.98 ± 4.28
Cr	12.51 ± 1.15	9.27 ± 1.50	11.89 ± 1.28	12.22 ± 1.23	12.89 ± 1.18	0.39 ± 17.61
Ni	19.72 ± 1.33	17.32 ± 1.64	18.52 ± 1.53	18.07 ± 1.50	21.63 ± 1.32	0.68 ± 15.06
Cu						96.96 ± 0.59

表 4 30 ± 2 时失重法测定的镀层腐蚀速度 (g · cm⁻² · d⁻¹)

Tab 4 Corrosion rate of the deposits from weight-loss experiments at 30 ± 2 (g · cm⁻² · d⁻¹)

合 金	浓 HCl	0.60 mol · L ⁻¹ HCl + 0.39 mol · L ⁻¹ FeCl ₃	
		0.60 mol · L ⁻¹ HCl	0.39 mol · L ⁻¹ FeCl ₃
316 不锈钢	0.48		0.01
Fe ₆₂ Cr ₂₀ Ni ₁₈	2.4	0.34	
Fe ₅₇ Cr ₁₀ Ni ₁₂ Mo ₆	0.29	0.19	
Fe ₇₄ Cr ₉ Ni ₁₁ Mo ₄	0.077	0.34	

3 结 论

3.1 影响镀层相组成、结构的因素

如表 2 所列对 Cu 基镀层的相组成和结构, 有一临界厚度及临界含 Ni 量 各为 11 μm 和

32%。当镀层的含 Ni 量小于 32%，厚度小于 11 μm 时，镀层中主要含 $\alpha + \gamma$ 相。含 Ni 量小于 32% 时， γ 相是不稳定的，且随厚度增加而消失，并留下 α 相。但如镀层含 Ni 量达到 32%，则 γ 相能稳定存在，并且直到镀层厚度至 20 μm ，镀层中仍是唯一的 γ 相。

比较 Cu 基 Fe-Cr-Ni 与 Fe 基 Fe-Cr-Ni，如两者的镀层组成、厚度相近，则其差别在于后者的镀层反含 α 相不含 γ 相。

镀液中的添加剂对镀层的相组成稍有影响。PEG 含量超过 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，镀层含有少量的碳化物及非晶态，镀液含 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸使镀层含有少量非晶态。

3.2 影响镀层表面形貌因素

PEG 使镀层晶体颗粒明显细化，裂纹减少，由图 5 可见，镀层不存在深入基体的裂纹。PEG 适宜的添加量为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右，少了不起细化作用，多了则降低电流效率。

对比 3、4 号样品的扫描电镜照片可见，直流镀所得的镀层的裂纹比 MC 电镀所得镀层的裂纹为多。

3.3 强化镀层机械性能因素

周期换向脉冲电流电镀使镀层有层状结构，因而增加了镀层的柔软性使镀层更耐折弯。在镀层与基体的界面形成了有基体参加的 Cu 合金使镀层与基体的结合力大为增加。

3.4 镀层含 Mo 的影响

加 Mo 至 Fe-Cr-Ni 合金中，可使镀层在浓 HCl 的腐蚀速度大为下降，其速度小于 316 不锈钢（见表 4）。但含 Mo 的 Fe-Cr-Ni 合金在 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl + $0.39 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl₃ 溶液中的腐蚀速度却下降不多。

4 讨 论

如上述含 Mo 的 Fe-Cr-Ni 合金镀层在氧化介质中腐蚀的速度下降不多。为了提高 Fe-Cr-Ni 合金在氧化介质中的防腐性能应当提高镀层中的 Cr 的含量，减少 Ni 的含量。因为 Ni 在氧化介质中的溶解速度较 Cr 大，同时由于 Cr 溶解产生的 Cr(II) 具有较强的还原性，能使镀层表面的氧化态物质还原，从而降低 Fe-Cr-Ni 合金的氧化介质中的腐蚀速度。今后应研究合金元素 Cr、Ni 和 Mo 的含量与在还原介质和氧化介质中腐蚀速度的关系，从而找到适合的合金元素含量使之在还原、氧化介质中的腐蚀速度能与 316 不锈钢相当。

本项目研究得到厦门大学化学系周绍民、姚士冰等教授的热心帮助，在此表示感谢。

A Study of the Electroplated Fe-Cr-Ni Alloy Microstructure

Li Donglin Liu Jianping Guo Fangzhou Hua Jianrong

(Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou, Jiangxi 341000)

Abstract The microstructure of the electroplated Fe-Cr-Ni alloys from the mixed carboxylic acid solution containing Cr(III) and additives were determined with XRD and SEM. Experimental results showed that, under the experimental condition, the phase component, structure of Cu base electroplated Fe-Cr-Ni alloys had a critical thickness, which was 11 μm and a critical Ni content, which was 32%. Organic additives, formic acid or polyethylene Glycol, mainly affected the surface, cross section morphology of the electroplated Fe-Cr-Ni alloys. Adding Mo to the electroplated Fe-Cr-Ni alloys led to remarkable corrosion resistance in concentrated HCl.

Key words Pulse electroplating, Fe alloy electroplating, Cr alloy electroplating, Ni alloy electroplating

References

- 1 李东林 水溶液电镀不锈钢的研究 材料保护, 1993, 26(5): 8
- 2 Dr Th Goldmann Vergleichende Untersuchung Verschiedener Eisen-Chrom-Nickel-Legierungsbader *Galvanotechnik*, 1994, 85(4): 1 117
- 3 Watson A, Anderson A M H, el-sharif M R, Chisholm C U. The role of chromium II catalysed oxidation reactions in the sustained deposition of chromium and its alloys from environmentally acceptable chromium III electrolytes *Trans IMF*, 1991, 69(1): 26
- 4 李东林, 郭芳洲 电镀 Fe-Cr-Ni 及 Fe-Ni 合金相组成研究 电镀与精饰, 1994, 16(2): 9
- 5 李东林, 刘建平, 华建荣, 郭芳洲 在水溶液中周期换向脉冲电流电镀 Fe-Cr-Ni 合金研究 南方冶金学院学报, 1995, 16(1): 72
- 6 刘建平, 李东林 第六届全国电子电镀年会论文摘要汇编 北京: 中国电子学会生产技术学分会, 电镀专业委员会, 1995: 297
- 7 李东林, 刘建平, 郭芳洲, 华建荣 第六届全国电子电镀年会论文摘要汇编 北京: 中国电子学会生产技术学分会, 电镀专业委员会, 1995: 88
- 8 Moffat T P, Latanision R M. Production and characterization of Extremely corrosion Resistant chromium Metalloid Alloys *J. Electrochem. soc.*, 1991, 138(11): 3 280