

50 L 规模电镀 Fe-P 非晶合金及其组合镀层

王森林, 李瑞, 洪宏伟, 翁建新

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 首先,在 50 L 规模镀槽的酸性镀液中,以黄铜为镀件,柠檬酸三钠为络合剂,硼酸为缓冲剂,电沉积 Fe-P 非晶合金镀层.然后,电镀光亮镍和铬,形成组合镀层 Fe-P/Ni/Cr,并对其进行热处理及中性盐雾实验.结果表明:厚度分别为 12.70,4.40,0.37 μm 的组合镀层具有强耐腐蚀性能,各镀层间结合力良好,可替代水暖的半光亮镍镀层.

关键词: Fe-P; 非晶合金; 电沉积; 盐雾实验; 中试试验

中图分类号: O 646

文献标志码: A

中高档水龙头一般采用多层镀覆,即在 65 黄铜(CuZn)上先镀约 10 μm 的半光亮镍,再镀覆薄(2~5 μm)的光亮镍,最后镀覆约 0.5 μm 的铬,形成组合镀层(CuZn/Ni(h)/Ni(b)/Cr).电沉积 Fe-P 非晶合金镀层具有优异的性能^[1-7],有望替代传统的半光亮镍镀层,达到降低水龙头生产成本及节约资源的目的.目前,电沉积 Fe-P 非晶合金的镀液大多数不加络合剂,为了保证镀层中的 P 含量,并提高镀液的稳定能力,施镀的 pH 值很低(约 1.5),沉积过程中析氢副反应严重,导致得到的合金镀层结构缺陷较多,进而影响该镀层的耐腐蚀性能^[8-13].本文在较佳的电沉积 Fe-P 非晶合金镀液配方^[14]的基础上,加入适量的柠檬酸三钠作为络合剂,较大幅度地降低析氢副反应程度,提高所得镀层的质量,并进一步研究 Fe-P 非晶合金的镀液性能和电镀规律.

1 实验部分

1.1 50 L Fe-P 非晶合金电镀

电镀液基本组成:200 g · L⁻¹FeSO₄ · 7H₂O;30 g · L⁻¹NaH₂PO₂ · H₂O;60 g · L⁻¹Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O;30 g · L⁻¹H₃BO₃; 20 g · L⁻¹NaCl; 25 g · L⁻¹Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O; 3 g · L⁻¹抗坏血酸;0.05 g · L⁻¹十二烷基硫酸钠.电沉积条件:电流密度 J_k 为 30~50 mA · cm⁻²,镀液 pH 值为 2.8.所用试剂均为分析纯,镀液用蒸馏水配制,pH 值用质量分数为 10% 的 H₂SO₄ 和 NaOH 调节,用 pH 计测量.

50 L 规模 Fe-P 电镀装置,如图 1 所示.图 1 中:采用 50 L 规模电解槽,阴极分别采用 3 cm × 3 cm 黄铜片或紫铜箔(用于组成和表面形貌测试),阳极采用大面积 Fe 片(30 cm × 40 cm × 1 cm,电镀时用尼龙布包裹).实验前,紫铜箔和黄铜片均经过金相砂纸打磨,超声碱性除油,去离子水洗,酸洗除去氧化膜,去离子水洗等前处理.

1.2 Fe-P 非晶合金镀层结构表征

用 S-4800N 型场发射高分辨率扫描电镜(日本 Hitachi 公司)观察镀层表面微观形貌;用扫描电镜附带的 ISIS-300 型能谱仪(英国牛津公司)测定组成分析;用 D/max-RC 型转靶衍射仪(日本理学公司)



图 1 50 L 规模 Fe-P 电镀装置
Fig. 1 Plating Fe-P device of the scale of 50 L bath

收稿日期: 2014-12-18

通信作者: 王森林(1962-),男,教授,博士,主要从事电化学和金属表面处理的研究. E-mail: slwang@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省科技计划重点项目(2012H0026)

进行镀层相结构分析,Cu 的 $K\alpha$ 射线扫描速度为 $5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.3 Fe-P 非晶合金镀层的电流效率及分散能力测量

由于存在副反应,通过一定电荷量后,当一定数量的金属析出时,实际消耗的电荷量(Q_r)要比按照 Faraday 定律计算所需的理论电荷量(Q_{th})多一些,两者之比称为电流效率(η)^[15],即

$$\eta = (Q_r / Q_{th}) \times 100\%.$$
 (1)

在室温下选择一定的电流密度,以 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 紫铜片为阴极,沉积时间为 20 min ,用称量法计算出电镀前后紫铜片上的镀层质量.

镀液的分散能力是指一定电解条件下,使沉积金属在阴极零件表面上分布均匀的能力.沉积金属的均匀分布与阴极过电位、溶液电导率、阴极电流密度、电流效率等因素有关.分散能力高的镀液可以使电沉积镀层均匀分布在零件的所有部位,即镀层厚度均匀.

实验采用哈林槽(远近阴极法)测定法,测定时槽的两端各放一个面积相等的阴极,即 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 紫铜片,在两阴极之间放入一个与阴极尺寸相同的网状或带孔的 Fe 板做阳极.远近阴极与阳极的距离之比为 $5:1$,即 $k = L_1 / L_2 = 5$.按照一定的工艺规范在适当的电流下沉积一定时间,称量得到远近两个阴极的净增质量(m_f, m_n),可得分散能力(TP)^[15]为

$$TP = \frac{k - (m_f / m_n)}{k - 1} \times 100\%.$$
 (2)

1.4 组合镀层盐雾实验

组合镀层 CuZn/Fe-P/Ni(h)/Cr 在质量分数为 5.0% 的氯化钠中进行中性盐雾实验(参照国家标准 GB/T 6461-2002《金属基体上金属和其它无机覆盖层腐蚀试验后的试样和试件的评级》),检验其耐腐蚀性能是否达到相应的传统 CuZn/Ni(l)/Ni(h)/Cr 组合镀层要求.

2 结果与讨论

2.1 Fe-P 非晶合金镀层的形貌及组成

电沉积条件: $J_k = 45\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;镀液 pH 值为 2.8 .在此条件下得到的 Fe-P 合金镀层能谱(EDS)图谱,如图 2(a)所示.图 2(a)中:Fe 的原子百分比为 71% ;P 的原子百分比为 29% .Fe-P 合金镀层的 X 射线衍射(XRD)图谱,如图 2(b)所示.由图 2(b)可知:在 2θ 约为 45° 处,有个馒头状的漫散射峰,说明该合金镀层为典型的非晶态结构或微晶的混晶结构^[7].在此条件下得到 Fe-P 合金镀层的扫描电子显微镜(SEM)图像,如图 2(c)所示.在图 2(c)中:非晶合金晶胞紧密,晶胞间的裂缝可能是由于电沉积时发生阴极析氢副反应,使得镀层吸附氢形成内应力造成的^[14,16].

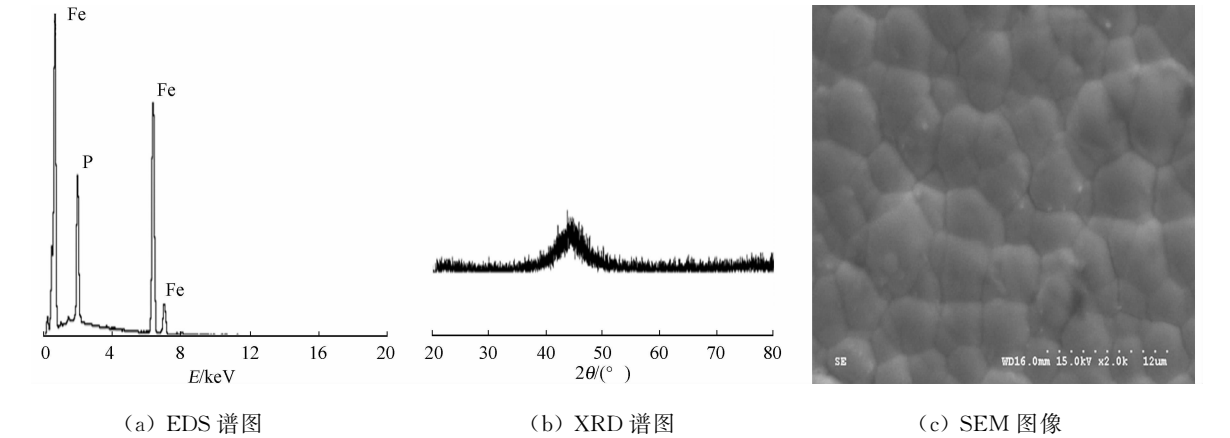


图 2 Fe-P 非晶合金镀层的形貌

Fig. 2 Structure of the Fe-P amorphous alloy coating

2.2 Fe-P 非晶合金镀层的电流效率和分散能力

用称量法研究 J_k 分别为 $40, 45, 50, 60\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 沉积 20 min 时的阴极电流效率,用哈林槽法测量镀液分散能力,得到不同电流密度下的电流效率和镀液分散能力,如表 1 所示.

由表 1 可知:随着电流密度增加,阴极电流效率逐渐减小,分散能力先增大后减小;当电流密度增大,析氢等副反应加剧,电流效率减小;当电流密度为 $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,分散能力最好.在实验过程中,当电流密度为 $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,基片的边缘会出现少量烧焦的痕迹,所以电流密度选用 $45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为宜.

2.3 热处理对 Fe-P 非晶合金镀层的影响

电沉积 Fe-P 非晶合金主要成分是铁,在温度较高的环境中使用会发生氧化,影响合金镀层的硬度和耐腐蚀性能.因此,有必要研究 Fe-P 非晶合金镀层在高温下的热氧化行为.在空气中,Fe-P 非晶合金经不同温度热处理后的 XRD 图谱,如图 3 所示.由图 3 可知:Fe-P 非晶合金经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后的结构基本不变,仍为非晶态结构;当 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,合金结构开始发生转变, $\alpha\text{-Fe(P)}$ 固溶体大量生成, $\text{Fe}_3\text{P(I-4)}$ 相开始生成,只有微量的 Fe_2O_3 生成; $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后,由于 $\text{Fe}_3\text{P(I-4)}$ 相大量生成,造成合金镀层不均匀,合金迅速氧化, Fe_2O_3 和 FeO 大量生成,合金迅速增量.因此,在不经任何处理的情况下,Fe-P 非晶合金不能在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的有氧环境中使用,否则,会由于氧化作用而失去使用价值.

2.4 镀液的补加

每使用 219.6 kC 的电量,或析出 65.8 g 的镀层,需补加 33.5 g 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$,少量抗坏血酸和十二烷基硫酸钠.

2.5 电镀 Fe-P/Ni/Cr 组合镀层的耐腐蚀能力

以黄铜片为基体,电沉积不同组成和厚度(l)的组合镀层.这些镀层在质量分数为 5.0% 的 NaCl 中性盐雾中经过一定时间(t)的腐蚀,其腐蚀情况如表 2 所示.

表 2 不同组成和厚度的组合镀层的盐雾实验结果

序号	组合镀层	$l/\mu\text{m}$	t/h	腐蚀情况
1	Fe-P	12.10	72	生锈
2	Fe-P/Ni	11.20,3.50	72	生锈
3	Fe-P/Cr	12.30,1.00	200	生锈
4	Fe-P/Ni/Cr	10.20,4.50,0.35	200	边角少量锈斑
5	Fe-P/Ni/Cr	12.70,4.40,0.37	200	无生锈

由表 2 可知:第 5 个组合镀层的抗腐能力最强,且能在质量分数为 5.0% 的 NaCl 中性盐雾中经 200 h 后不腐蚀.综上可知:Fe-P/Ni/Cr 的组合镀层组成的抗腐蚀能力最强,且抗腐蚀能力与镀层的厚度成正比.此外,该组合镀层经过 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 3 h 后,各镀层间结合力良好.

3 结束语

在 50 L 规模镀槽的酸性镀液中,以黄铜为镀件,柠檬酸三钠为络合剂,硼酸为缓冲剂,电沉积 Fe-P 非晶合金镀层.然后,电镀光亮镍和铬,形成组合镀层.在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,Fe-P 非晶合金镀层具有良好的耐热氧化能力;当高于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,镀层耐热氧化能力迅速下降.对 Fe-P/Ni/Cr 组合镀层进行中性盐雾实验,实验结果表明:组合镀层厚度分别为 $12.70,4.40,0.37\text{ }\mu\text{m}$ 时,在质量分数为 5.0% 的 NaCl 中性盐雾中经 200 h 后不腐蚀,具有强的耐腐蚀性能,可替代水暖的半光亮镍镀层.

表 1 不同电流密度下电镀 Fe-P 的
电流效率和镀液分散能力
Tab.1 Current efficiency and dispersion
ability of deposition Fe-P coating
at different current density

$J_k/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\eta/\%$	TP/ $\%$
40	71.41	71.50
45	70.74	75.87
50	69.62	81.49
60	68.99	76.31

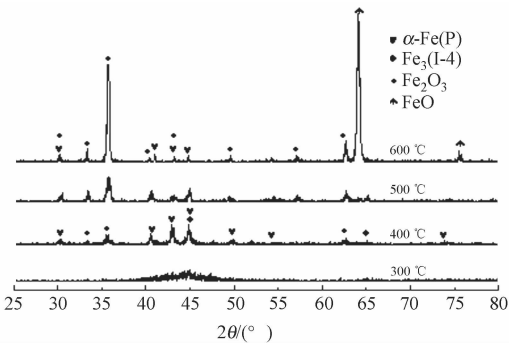


图 3 Fe-P 非晶合金经不同温度
热处理后的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the Fe-P amorphous
alloy under various temperature heat treatment

参考文献:

- [1] KAMEI K, MAEHARA Y. Magnetic properties and microstructure of electrodeposited Fe-P amorphous alloy[J]. J Appl Electrochem, 1996, 26(5): 529-535.
- [2] OSAKA T, TAKAI M, NAKAMURA A. Preparation of soft magnetic Fe-P alloy film by means of electrodeposition method[J]. Denki Kagaku, 1994, 62(5): 453-457.
- [3] TAKAI M, NAKAMURA A, ASA F. Development of ironphosphorus electrodeposition bath for soft magnetic films with high saturation magnetization[J]. Surface Technology, 1994, 45(4): 431-435.
- [4] ZHENG Xiao-mei, HUANG Ling, WU Yun-shi, et al. Electrodeposition and lithium storage performance of amorphous Fe-P alloy electrodes[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(2): 317-320.
- [5] 傅静缘, 罗泾源. Fe-P 非晶合金电沉积镀层的制备及其腐蚀性能[J]. 钢铁学院学报, 1987, 9(1): 98-104.
- [6] 范云鹰, 张英杰, 罗少林. 电沉积 Fe-P 非晶镀层受热转变[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(4): 140-142.
- [7] 王森林, 宋运建. Fe-P 非晶合金的电沉积行为及热处理对其结构与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 496-503.
- [8] 李庆伦, 俞春福, 崔永值. 电镀 Fe-P 非晶合金研究现状[J]. 表面技术, 1999, 28(1): 4-5.
- [9] 张远声, 龚敏, 凌厉为. 非晶态 Fe-P 合金电镀液稳定性研究[J]. 电镀与涂饰, 1999, 21(1): 10-12.
- [10] GULIVETS A N, ZABLUDOVSKII V A, BASKEVICH A S, et al. Thermal stability and heating-induced phase transformations in Fe-P alloys produced by pulsed-current electrolysis[J]. Phys Met Metallogr, 2005, 99(5): 504-507.
- [11] SRIDHARAN K, SHEPPARD K. Electrochemical characterization of Fe-Ni-P alloy electrodeposition[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27(10): 1198-1206.
- [12] GAO Cheng-hui. Stability of electrodeposited amorphous Ni-Fe-P alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(6): 1325-1330.
- [13] ZECEVIC S K, ZOTOVIC J B, GOJKOVIC S L, et al. Electrochemically deposited thin films of amorphous Fe-P alloy Part I: Chemical composition and phase structure characterization[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 448(2): 245-252.
- [14] 王森林, 宋运建. 非晶态铁磷合金电镀液及其配制方法: 中国, ZL201010101415. X[P]. 2011-09-21.
- [15] 周绍民. 金属电沉积原理和研究方法[M]. 上海: 上海科学出版社, 1987: 190-201.

Deposition of the Fe-P Amorphous Alloy in the Scale of 50 L Bath and Its Combinatorial Coatings

WANG Sen-lin, LI Rui, HONG Hong-wei, WENG Jian-xin

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: First, in the scale of 50 L acid plating bath with containing critic three sodium as complex agent, boric acid as buffer agent, the brass substrate was electro-plated by Fe-P amorphous alloy coating. And then, the combinatorial coatings (Fe-P/Ni/Cr) was formed with deposition by bright nickel and chromium coating and the thickness of the combinatorial coatings (Fe-P/Ni/Cr) is 12, 70, 4, 40, 0.37 μm , respectively. The combine intension between the combinatoeial coatings is good by the heat treatment and the salt fog experiments. The results show that the combinatorial coatings have strong corrosion resistant, and could replace the half bright nickel coating with it.

Keywords: Fe-P; amorphous alloy; electro-deposition; salt fog experiment; pilot plant test

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 熊兴泉)