

文章编号:1674-9669(2024)05-0700-08 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2024.05.009

引文格式:唐国云,徐秉声,袁章福,等.碳钢在氯化胆碱-乙二醇室温离子液体中电沉积铜镍镀层的机理与性能表征[J].有色金属科学与工程,2024,15(5):700-707.

## 碳钢在氯化胆碱-乙二醇室温离子液体中 电沉积铜镍镀层的机理与性能表征

唐国云<sup>1</sup>, 徐秉声<sup>\*2</sup>, 袁章福<sup>1</sup>, 梅璐<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心,北京 100083; 2. 中国标准化研究院资源与环境研究分院,北京 100191)

**摘要:**以氯化胆碱-乙二醇离子液体作为电解液溶剂,在Q235碳钢表面采用电沉积法制备了铜镍(Cu-Ni)合金镀层。通过分析各体系电解液的循环伏安曲线,判断电沉积过程金属离子的共沉积机理,结果显示Cu、Ni在此体系下容易实现共沉积。文中考察了电流密度的变化对镀层的微观形貌以及镀层的耐腐蚀性的影响,结果表明,随着电流密度增大,镀层中镍含量逐渐增大,镀层晶粒形貌也随之发生了显著变化;当电流密度从-1.5 mA/cm<sup>2</sup>增加到-4.0 mA/cm<sup>2</sup>时,镀层的耐腐蚀性先增大后减小,电流密度为-3.0 mA/cm<sup>2</sup>时,所得镀层的耐腐蚀性较优。

**关键词:**室温离子液体;碳钢;电沉积;铜镍合金;耐腐蚀

中图分类号:TQ153.2 文献标志码:A

## Mechanism and property characterization of electrodeposited copper-nickel coatings on carbon steel in choline chloride-ethylene glycol room temperature ionic liquid

TANG Guoyun<sup>1</sup>, XU Bingsheng<sup>\*2</sup>, YUAN Zhangfu<sup>1</sup>, MEI Lu<sup>1</sup>

(1. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. Research Branch of Resource and Environment, China National Institute of Standardization, Beijing 100191, China)

**Abstract:** Copper-nickel (Cu-Ni) alloy coatings were prepared on Q235 carbon steel substrate by electrodeposition method using choline chloride-ethylene glycol room temperature ionic liquid as the electrolyte solvent. By analyzing the cyclic voltammetry curves of electrolytes from each system, the co-deposition mechanism of metal ions in the electrodeposition process was determined. The results show that the co-deposition of Cu and Ni is easy to achieve in this system. The effects of the current density variation on the micro-morphology of the coating and the corrosion resistance of the coating were investigated. The results indicate that the nickel content in the plated layer increase with the increase in current density, and the grain morphology of the plated layer also changes significantly with the change in current density. When the current density increases from -1.5 mA/cm<sup>2</sup> to -4.0 mA/cm<sup>2</sup>, the corrosion resistance of the coating increases first and then decreases, and when the current density is -3.0 mA/cm<sup>2</sup>, the corrosion resistance of the obtained coating is optimal.

**Keywords:** room temperature ionic liquid; carbon steel; electrodeposition; copper-nickel alloy; corrosion resistance

收稿日期:2023-08-21;修回日期:2023-10-30

基金项目:中国标准化研究院院长基金资助项目(542022 Y-9371)

通信作者:徐秉声(1985—),博士,研究员,主要从事生态环境工程、清洁生产及循环经济与环境管理方面的研究。

E-mail:xubsh@cnis.ac.cn

碳钢是发展制造业过程及人类日常生活中最主要、最普遍使用的金属材料。因碳钢具备优异的韧性、塑性、焊接性及加热性等性能, 被广泛应用于航空航天、车辆工程、海洋工程、建筑等领域<sup>[1-4]</sup>。但是, 在海洋或其他潮湿环境中, 由于铁元素相对活泼, 而碳钢易被腐蚀, 严重时甚至会产生难以估计的损失, 因此碳钢的抗腐蚀保护问题一直备受关注<sup>[5-7]</sup>。铜镍合金因具有独特的磁性与优良的机械性能和耐腐蚀性而被广泛应用于海洋工程<sup>[8]</sup>, 在多种极端条件下都表现出极其优良的耐腐蚀性能, 还能有效防止海洋生物附着, 因此, 铜镍合金镀层被视为保护碳钢的有效手段之一。目前, 在水溶液电解质中电沉积铜镍镀层已经被广泛研究<sup>[9-13]</sup>。由于铜(+0.337 V)和镍(-0.250 V)的标准还原电位差异较大, 为实现铜镍共沉积, 在水溶液电解质中必须添加络合剂<sup>[14]</sup>, 但是许多络合剂对环境和人体的危害很大, 使用时具有很多限制<sup>[15]</sup>。除此之外, 在水溶液电解质中电沉积铜镍还会发生较严重的析氢反应, 甚至产生氢脆, 影响镀层效果。

离子液体(Ionic liquid)具有较宽的电化学窗口、无挥发性、导电性好等特点, 已被广泛作为电解液的溶剂。WANG 等<sup>[16]</sup>在氯化胆碱-乙二醇离子液体中成功制备了耐腐蚀性优良的 Fe-Cr 合金镀层。LI 等<sup>[17]</sup>在氯化胆碱-乙二醇中制备了成分可调的 Co-P 镀层。KUANG 等<sup>[18]</sup>在氯化胆碱-乙二醇离子液体中添加硬脂酸成功制备了具有超疏水效果的铜镀层。除了对氯化胆碱-乙二醇离子液体进行研究, 研究者对与其近似体系的离子液体也进行了研究。卜路霞等<sup>[19]</sup>在氯化胆碱-丙二酸中制备了耐腐蚀性良好的 Zn-Ni 镀层。付旭等<sup>[20]</sup>以黄铜为基体, 在氯化胆碱-尿素离子液体中成功制备了耐蚀性良好的 Ag 镀层。WANG 等<sup>[21]</sup>在氯化胆碱-尿素离子液体中制备出了 Cu-Ni 合金镀层, 对电沉积过程合金形核方式进行了研究。目前, 对离子液体电沉积的研究基体材料主要是附着性强的铜基体, 而对于更需镀层保护的碳钢的研究却未见报道。一方面是因为镀层在碳钢上的附着性不及在铜基体上; 另一方面碳钢有更多的杂质元素, 会导致析氢过电势降低, 提高析氢反应程度, 增大电沉积难度。

本研究采用氯化胆碱-乙二醇离子液体作为电解液溶剂, 在 Q235 碳钢上使用恒电流法电沉积 Cu-Ni 合金镀层, 对其电沉积过程进行了探索, 研究了电流密度对 Cu-Ni 镀层的微观形貌及耐腐蚀性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试 剂

氯化胆碱( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ , ChCl)、乙二醇(Ethyleneglycol, EG)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 阿拉丁试剂公司), 不经过提纯直接使用。

### 1.2 在 ChCl-EG 室温离子液体中制备 Ni-Cu 电解质

实验前将氯化胆碱、乙二醇在真空干燥箱中以 70 °C 烘干 48 h。使用油浴加热, 温度控制在 70 °C, 将氯化胆碱与乙二醇以 1:2 的摩尔比在烧杯中混合搅拌, 直到形成均匀的无色液体。在温和搅拌下, 将 0.6 mol/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.1 mol/L  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入到上述室温离子液体中获得墨绿色半透明电解液, 实验过程在空气中完成。

### 1.3 电沉积铜镍合金镀层

采用恒电流法在 Q235 碳钢上电沉积铜镍合金镀层。电沉积采用三电极电化学系统, Q235 钢板(工作面积 10 mm × 10 mm)为工作电极, 镍片(工作面积 15 mm × 15 mm)为对电极, 饱和 KCl 银丝电极为参比电极。工作电极与对电极平行相对, 相距 20 mm。实验装置示意如图 1 所示。

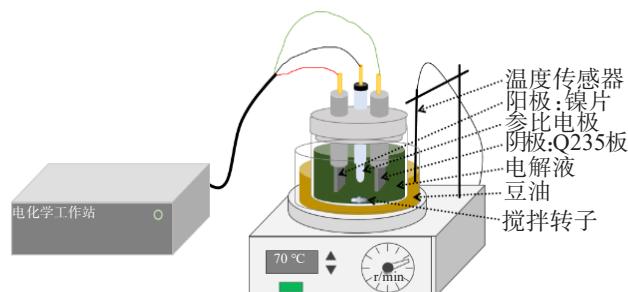


图 1 电沉积实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of electrodeposition experimental device

首先对工作电极进行预处理, 依次使用 200、600、1 000、1 500、2 000 粒度的 SiC 砂纸进行打磨; 然后在含 0.5 g/L NaOH、1.5 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的溶液中超声除油处理 3 min, 使用去离子水冲洗干净, 再使用酒精冲洗、吹干; 最后使用封装胶在碳钢上涂覆, 留出工作面积大小的空白区域。电沉积之前, 工作电极在 10%(体积比) HCl 中浸泡 30 s 去除表面氧化物和污染物。参考文献[21-22], 采用恒电流法, 在 -1.5 ~ -4.0 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度范围内进行电沉积实验。整个沉积过程温度保持在 70 °C, 有利于溶剂保持低黏度。

和高电导率<sup>[23]</sup>,沉积时间2 h。电沉积后先用乙醇冲洗样品,再使用去离子水冲洗、吹干。

#### 1.4 表征研究

采用 Nicolet iS50 FTIR 红外光谱仪(美国赛默飞公司)对搅拌混匀的室温离子液体以及分别加入  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  之后形成的电解液进行分析。采用循环伏安法研究镀层的电沉积机理。使用相同的三电极体系,内芯直径为 3 mm 的玻碳电极代替碳钢作为工作电极,饱和 KCl 银丝电极作为参比电极,铂片作为对电极。循环伏安图的扫描速率为 20 mV/s。采用 Gemini500 场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司)和 Ultim Max 170 X 射线能谱仪(英国牛津仪器公司)对镀层形貌和截面进行观察,镀层通过 SMARTLAB 9 kW X 射线衍射仪(日本理学公司)检测晶型,用 Cu-K $\alpha$  靶测定,扫描范围为  $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描速度为 10 ( $^\circ$ )/min,步长为 0.01 $^\circ$ 。镀层在 3.5%(质量比)NaCl 溶液中进行动电位极化测试,检测镀层的耐腐蚀性。测试同样使用三电极体系,试样作为工作电极,铂片作为对电极,饱和 KCl 银丝电极作为参比电极,在极化之前,将试样浸入 NaCl 溶液中 1 h,使系统稳定,动电位极化曲线的扫描速率为 0.333 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

为了判断金属离子加入之后体系是否会发生反应,对 ChCl-EG 室温离子液体和 ChCl-EG- $\text{NiCl}_2$ - $\text{CuCl}_2$  电解液进行了红外光谱分析,结果如图 2 所示,各官能团对应的波长见表 1。O-H 伸缩振动与弯曲振动来自乙二醇中的 2 个羟甲基与氯化胆碱中的羟乙基;C-H 弯曲振动与伸缩振动来自乙二醇中的羟甲基与氯化胆碱中的羟乙基和 3 个甲基;C-O 伸缩振动来自乙二醇中的羟甲基和氯化胆碱中羟乙基中的羟基;C-C 伸缩振动来自乙二醇中连接 2 个羟甲基的 C-C 键以及氯化胆碱中羟乙基中的 C-C 键;C-N 伸缩振动来自氯化胆碱中与氮原子相连的甲基;Cl<sup>-</sup>吸收峰来自氯化胆碱中的游离 Cl<sup>-</sup>。室温离子液体与添加了金属氯化物的电解液相比,红外光谱未出现新的特征峰,证明金属氯化物的溶解只是单纯的物理变化,形成氢键,并未发生化学变化,可以作为电沉积的电解液。

### 2.2 循环伏安测试

为了探究铜镍电沉积机理,对多种体系电解液进行循环伏安测试,结果如图 3 所示。

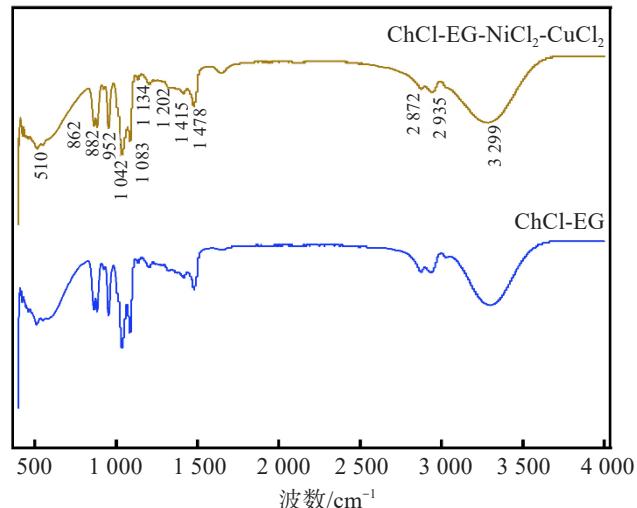


图 2 ChCl-EG 室温离子液体与电解液的红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of ChCl-EG room-temperature ionic liquids and electrolytes

表 1 各官能团的振动类型所对应的峰值

Table 1 Peak value corresponding to vibration types of each functional group

官能团的振动类型	波数/cm <sup>-1</sup>
O-H 伸缩振动 $\nu(\text{O}-\text{H})$	3 299
O-H 弯曲振动 $\delta(\text{O}-\text{H})$	1 202, 1 415
C-H 伸缩振动 $\nu(\text{C}-\text{H})$	2 872, 2 935
C-H 弯曲振动 $\delta(\text{C}-\text{H})$	1 478
C-O 伸缩振动 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1 042, 1 083
C-C 伸缩振动 $\nu(\text{C}-\text{C})$	952
C-N 伸缩振动 $\nu(\text{C}-\text{N})$	1 134
Cl <sup>-</sup> 吸收峰	510

室温离子液体 ChCl-EG 的 CV 曲线如图 3(a)所示,体系的电化学窗口为 -1.5 ~ +1.0 V,其包含 Cu<sup>2+</sup> 与 Ni<sup>2+</sup> 的标准还原电位。添加 Cu<sup>2+</sup> 的电解液 CV 图如图 3(b) 所示,可以发现 Cu<sup>2+</sup> 的氧化还原分为 2 个阶段进行:负向扫描时,Cu<sup>2+</sup> 还原的起始电位在 +0.62 V,在 +0.29 V 处出现第一个还原峰,对应  $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ ;Cu<sup>+</sup> 还原的起始电位在 -0.67 V 附近,在 -1.17 V 处出现峰值,对应  $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ 。 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  还原电位与文献[22]报道的数据相似,然而  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  还原发生在电负性更高处,这可能与电解液中发生反应的电化学动力学速率较低有关。正向扫描时,在 -0.24 V 和 +0.45 V 处出现 2 个氧化峰,-0.24 V 处对应铜镀层的剥离( $\text{Cu}^0 - \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ ),+0.45 V 处的氧化峰对应

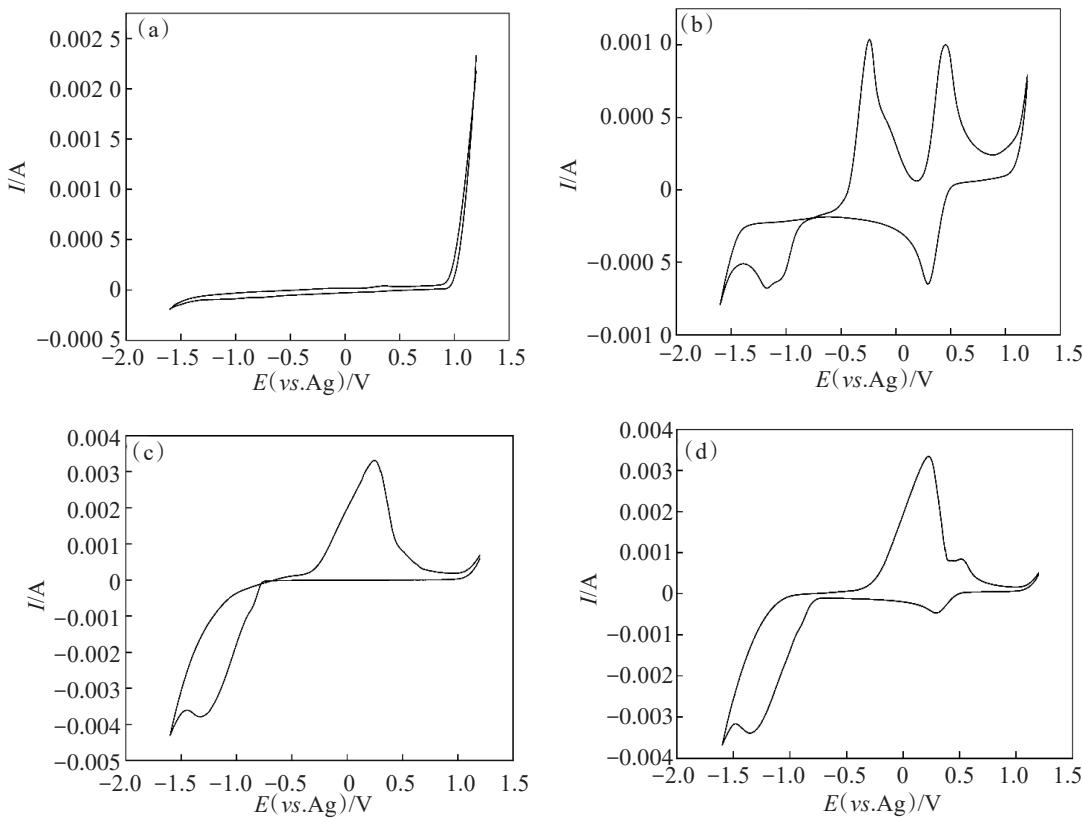
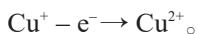


图3 各体系的循环伏安曲线:(a) ChCl-EG; (b) ChCl-EG-CuCl<sub>2</sub>(0.1 mol/L CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O); (c) ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub>(0.6 mol/L NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O); (d) ChCl-EG-CuCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>(0.6 mol/L NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.1 mol/L CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)

Fig.3 Cyclic voltammograms of each system: (a) ChCl-EG; (b) ChCl-EG-CuCl<sub>2</sub>(0.1 mol/L CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O); (c) ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub>(0.6 mol/L NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O); (d) ChCl-EG-CuCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>(0.6 mol/L NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.1 mol/L CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)



加入 Ni<sup>2+</sup>电解液 CV 曲线如图 3(c)所示, 负向扫描时, Ni<sup>2+</sup>还原的起始电位在-0.69 V, 还原峰出现在-1.32 V 处, 对应 Ni<sup>2+</sup>+2e<sup>-</sup>→Ni<sup>0</sup>。正向扫描时, 氧化峰出现在+0.25 V 处, 对应镍镀层的剥离(Ni<sup>0</sup>-2e<sup>-</sup>→Ni<sup>2+</sup>)。

铜镍合金镀层电解液的 CV 曲线如图 3(d)所示, 负向扫描时, 在+0.29 V 处出现第 1 个还原峰, 对应 Cu<sup>2+</sup>+e<sup>-</sup>→Cu<sup>+</sup>, 在-1.35 V 处出现第 2 个还原峰, 与图 3(c)中的还原峰相比, 此峰位置出现轻微偏移, 强度有所降低, 是 Cu<sup>+</sup>与 Ni<sup>2+</sup>的共沉积产生的还原峰(Cu<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→Cu<sup>0</sup>、Ni<sup>2+</sup>+2e<sup>-</sup>→Ni<sup>0</sup>)。正向扫描时, 在+0.23 V 和+0.52 V 处出现 2 个峰, 分别是 Ni<sup>0</sup>-2e<sup>-</sup>→Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>0</sup>-e<sup>-</sup>→Cu<sup>+</sup>的合峰与 Cu<sup>+</sup>-e<sup>-</sup>→Cu<sup>2+</sup>的氧化峰。由循环伏安特性曲线可知, Ni<sup>2+</sup>的起始还原电位(-0.69 V)与 Cu<sup>+</sup>的起始还原电位(-0.67 V)相近, 这也表明在不添加络合剂的情况下, 在摩尔比 1:2 的 ChCl-EG 中铜镍共沉积容易实现。

### 2.3 Cu-Ni 镀层表面形貌及截面厚度

不同电流密度制备的 Cu-Ni 镀层的表面和相对应截面的扫描电镜图如图 4 所示。镀层 EDS 分析结

果列于表 2。当阴极电流密度为-1.5 mA/cm<sup>2</sup> 时, 镀层整体形貌呈杂乱排列的细小片状结构(图 4(a)), 由其截面图(图 4(b))可见镀层与碳钢基体结合紧密, 厚度约为 7.2 μm。电流密度为-2.0 mA/cm<sup>2</sup> 时, 镀层晶粒尺寸增大, 呈现四棱块状结构(图 4(c)), 这是因为电流密度增大, 阴极电压增高, 晶粒的长大速度增大。当电流密度为-2.5 mA/cm<sup>2</sup> 时, 镀层晶粒既存在四棱块状结构, 又存在核桃状球形结构, 且以核桃状球形结构为主(图 4(e)), 镀层结合紧密, 厚度约为 8.1 μm(图 4(f))。电流密度增大到-3.0 mA/cm<sup>2</sup> 时, 镀层变得更加致密, 晶粒尺寸变小, 此时镀层呈现小棱锥状结构和核桃状结构(图 4(g)), 这是因为此时阴极电压对晶核形核的影响大于晶核长大, 产生了更多的形核点, 众多的棱锥状结构就是未长大的四棱块状结构; 由其截面图(图 4(h))可见镀层厚度增加, 约为 10.4 μm。当电流密度增大到-4.0 mA/cm<sup>2</sup> 时, 镀层表面形貌如图 4(i)所示, 与图 4(g)所示结构基本相同, 镀层与基体有明显间隙, 发生脱落现象(图 4(j)), 这是由于电流密度过大, 镀层内应力增大, 与基体结合强度低。结合表 2 的 EDS 分析结果可知, 铜镍已经

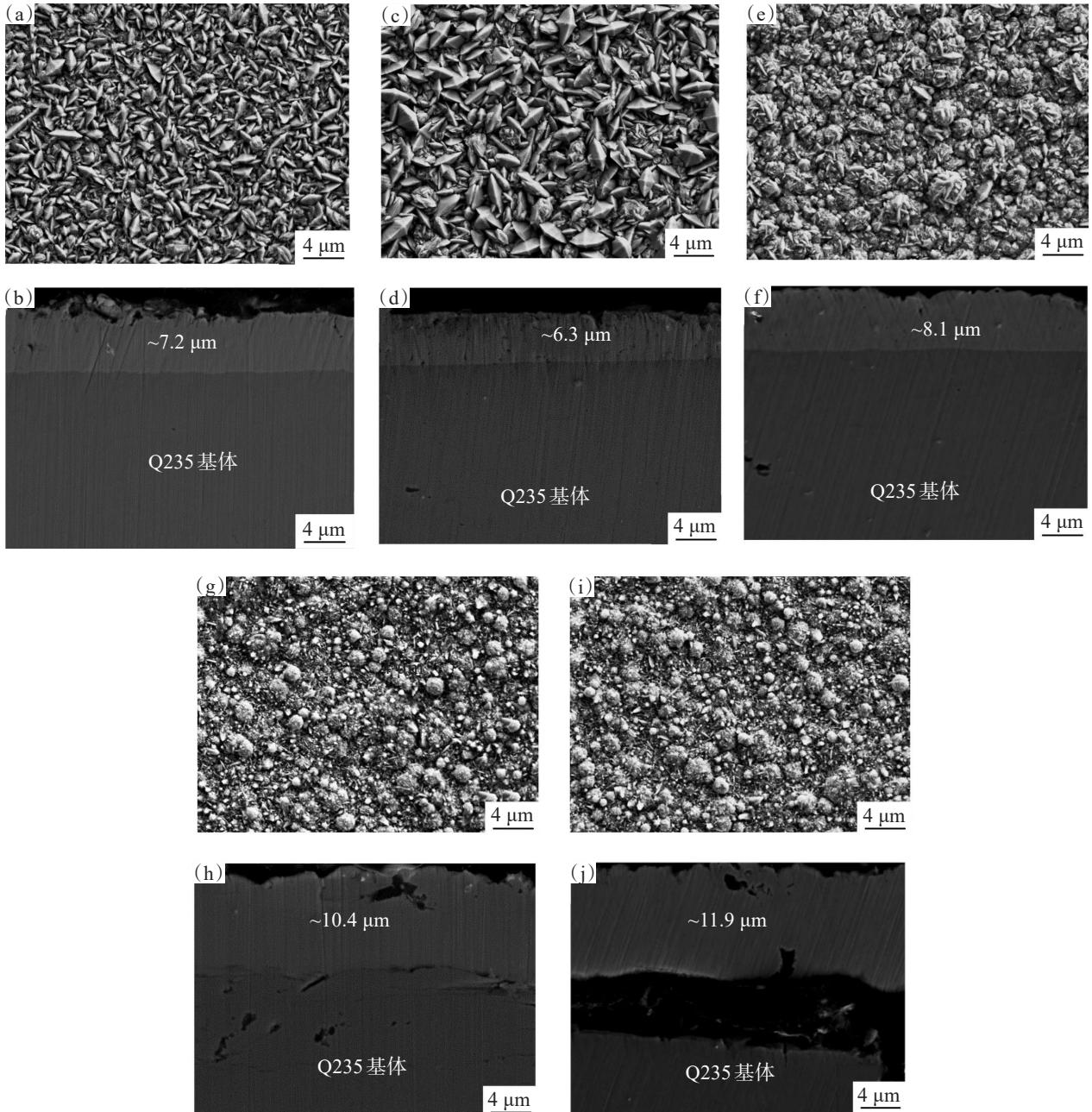


图4 不同电流密度下镀层的微观形貌:(a)  $-1.5 \text{ mA/cm}^2$ ; (b)  $-1.5 \text{ mA/cm}^2$ (截面);(c)  $-2.0 \text{ mA/cm}^2$ ; (d)  $-2.0 \text{ mA/cm}^2$ (截面);(e)  $-2.5 \text{ mA/cm}^2$ ; (f)  $-2.5 \text{ mA/cm}^2$ (截面);(g)  $-3.0 \text{ mA/cm}^2$ ; (h)  $-3.0 \text{ mA/cm}^2$ (截面);(i)  $-4.0 \text{ mA/cm}^2$ ; (j)  $-4.0 \text{ mA/cm}^2$ (截面)

**Fig.4** Microscopic morphology of plated layers at different current densities: (a)  $-1.5 \text{ mA/cm}^2$ ; (b)  $-1.5 \text{ mA/cm}^2$  (section); (c)  $-2.0 \text{ mA/cm}^2$ ; (d)  $-2.0 \text{ mA/cm}^2$  (section); (e)  $-2.5 \text{ mA/cm}^2$ ; (f)  $-2.5 \text{ mA/cm}^2$  (section); (g)  $-3.0 \text{ mA/cm}^2$ ; (h)  $-3.0 \text{ mA/cm}^2$  (section); (i)  $-4.0 \text{ mA/cm}^2$ ; (j)  $-4.0 \text{ mA/cm}^2$  (section)

在碳钢表面成功实现了共沉积,并且随着电流密度增加,镀层中镍含量不断增大,这与文献[24]报道的结果相似。

#### 2.4 镀层XRD分析

为进一步判断镀层组成,对镀层进行X射线衍射分析,谱图如图5所示。结合表2可以发现,CuNi(111)晶面的衍射峰在纯铜 $43.297^\circ$ (PDF#00-004-0836)和纯镍 $44.508^\circ$ (PDF#00-004-0850)之间移动,

并随着铜含量降低而向右偏移且衍射峰强度有所下降,这是因为随着电流密度增大,铜含量减少,镍含量增加,而铜的晶格常数比镍大,CuNi的晶格常数减小,导致(111)晶面的衍射峰平滑右移。当电流密度从 $-1.5 \text{ mA/cm}^2$ 增加到 $-2.0 \text{ mA/cm}^2$ 时,(111)晶面的衍射峰强度显著增强,表明镀层结晶度高,晶化程度增大。当电流密度从 $-2.0 \text{ mA/cm}^2$ 增加到 $-2.5 \text{ mA/cm}^2$ 时,(200)晶面衍射峰强度骤增,(111)晶面衍射峰强度有较大

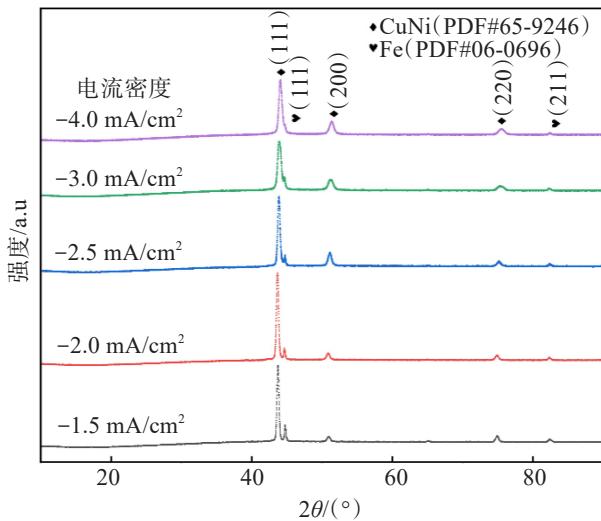


图 5 不同电流密度制备的铜镍镀层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of copper-nickel coatings prepared at different current densities

减弱,说明电流密度增大抑制了(111)晶面生长,促进了(200)晶面生成;并且(200)晶面衍射峰峰宽不断增加,表明了镀层晶粒不断减小,这也是镀层形貌由四棱块状结构变为核桃状结构的原因。44.6°与82.3°处的衍射峰为碳钢基体的衍射峰,这是因为镀

表 2 不同电流密度下镀层的化学成分  
Table 2 Chemical composition of plated layers at different current densities

单位: %(质量分数)

电流密度/(mA/cm <sup>2</sup> )	Ni 含量	Cu 含量
-1.5	11.4	88.6
-2.0	20.2	79.8
-2.5	30.2	69.8
-3.0	44.7	56.3
-4.0	53.7	46.3

层厚度偏薄,而随着电流密度增大,镀层厚度增加,峰强明显降低。

## 2.5 镀层的耐蚀性

镀层动电位极化结果与电化学阻抗谱如图 6 所示。根据等效电路(如图 7 所示)拟合与 Tafel 曲线外推拟合,得到不同样品的电化学数据,结果列于表 3。

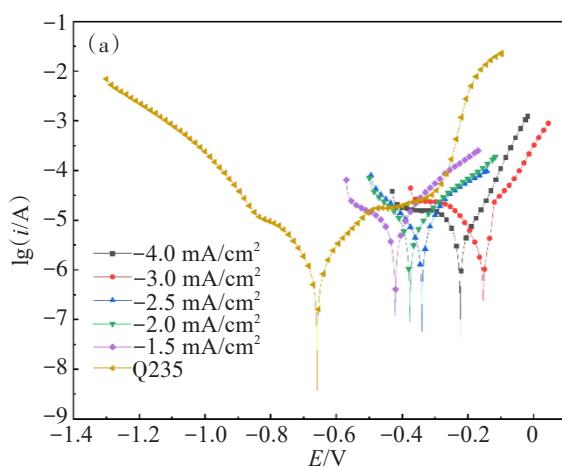
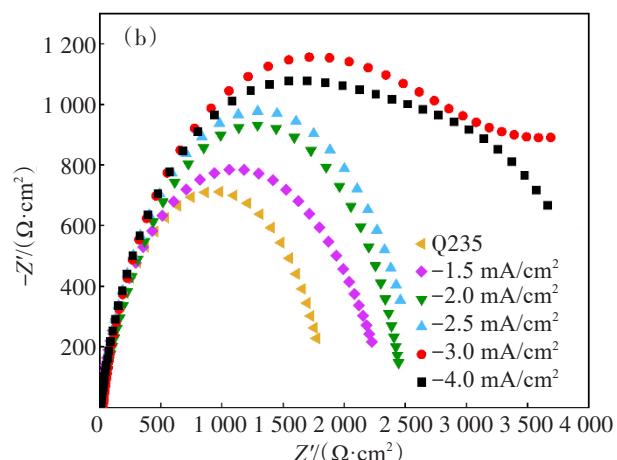


图 6 不同电流密度沉积的 Cu-Ni 镀层与 Q235 钢的耐腐蚀性能:(a) 动电位极化曲线;

Fig.6 Cu-Ni plating deposited at different current densities and corrosion resistance of Q235 steel:  
(a) potentiodynamic polarization curves; (b) electrochemical impedance spectroscopy

如表 3 的数据所示,随着电流密度增大,镀层的自腐蚀电流密度先减小后增大,表明镀层的耐腐蚀性能先增大后减小。这是因为电流密度增大,电流效率提高,镀层加厚。电流密度为-3.0 mA/cm<sup>2</sup>时,镀层极化电阻最大,自腐蚀电流密度最小,镀层的耐腐蚀性最好,与裸 Q235 钢相比提升了接近 1 个数量级,镀层更致密,晶粒更细小,使得碳钢

与外部介质的接触减少,由此提高了镀层耐腐蚀性。当电流密度继续增大时,镀层的极化电阻与-3.0 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度所得镀层几乎无差别,但自腐蚀电流密度反而增加,这是因为过大的电流密度导致镀层内应力过大,经过浸泡之后,镀层起皮逐步脱离基体,使得基体暴露,从而耐腐蚀性降低。

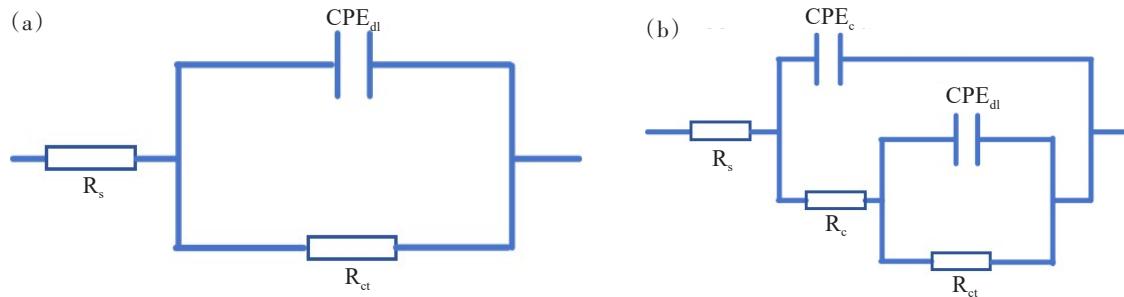


图7 不同样品的等效电路:(a)Q235钢;(b)铜镍镀层( $R_s$ 表示溶液电阻, $CPE_c$ 和 $R_c$ 分别表示镀层的电容和电阻, $CPE_{dl}$ 和 $R_{ct}$ 分别表示镀层双电层电容和电荷转移电阻)

Fig.7 Equivalent electrical circuit model for different samples: (a) Q235 steel; (b) copper-nickel coatings ( $R_s$  is the electrolyte resistance;  $CPE_c$  and  $R_c$  represent the capacitance and resistance of the coating, respectively;  $CPE_{dl}$  and  $R_{ct}$  express the electric double layer capacitance and the charge transfer resistance of composite coatings, respectively)

表3 不同电流密度下电沉积所得Cu-Ni合金镀层在3.5% NaCl溶液中的电化学腐蚀参数

Table 3 Electrochemical corrosion parameters of Cu-Ni alloy coatings obtained by electrodeposition in 3.5% NaCl solution at different current densities

Ni-Cu合金镀层沉积 电流密度/(mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/(A/cm^2)$	$R_s/(\Omega/cm^2)$	$CPE_c/(S s^n/cm^2)$	$n_1$	$R_c/(\Omega/cm^2)$	$CPE_{dl}/(S s^n/cm^2)$	$n_2$	$R_{ct}/(\Omega/cm^2)$	$R_p/(\Omega/cm^2)$
-4.0	-0.22	$7.19 \times 10^{-6}$	7.863	$1.592 \times 10^{-4}$	0.823 1	2 489	$2.718 \times 10^{-3}$	0.709	1 663	4 152
-3.0	-0.15	$4.92 \times 10^{-6}$	8.625	$1.840 \times 10^{-4}$	0.843 9	2 590	$7.423 \times 10^{-4}$	0.800	1 677	4 267
-2.5	-0.34	$7.62 \times 10^{-6}$	7.573	$1.932 \times 10^{-4}$	0.870 7	723	$3.021 \times 10^{-3}$	0.895	1 577	2 300
-2.0	-0.37	$9.15 \times 10^{-6}$	7.497	$1.498 \times 10^{-4}$	0.903 5	1 024	$2.212 \times 10^{-2}$	0.875	1 087	2 111
-1.5	-0.42	$1.28 \times 10^{-5}$	7.719	$2.001 \times 10^{-4}$	0.863 3	281	$2.146 \times 10^{-4}$	0.943	1 831	2 112
Q235钢	-0.63	$3.35 \times 10^{-5}$	8.782	—	—	—	$7.467 \times 10^{-4}$	0.832	1 559	1 559

注:“—”表示无数据; $E_{corr}$ 表示自腐蚀电压; $i_{corr}$ 表示自腐蚀电流密度; $R_s$ 表示溶液电阻; $R_p$ 表示极化电阻。

### 3 结论

1) ChCl-EG离子液体的电化学窗口为-1.5~+1.0 V,该体系下Cu<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>起始还原电位在-0.67~-0.69 V。

2) 在碳钢表面成功实现了铜镍合金镀层的电沉积制备,随着电流密度从-1.5 mA/cm<sup>2</sup>增大到-4.0 mA/cm<sup>2</sup>,镀层形貌从四棱块状结构逐步转变为核桃状球形结构与细小棱锥状共存的结构,镀层中Ni含量随电流密度增大而升高,高电流密度会抑制CuNi的(111)晶面生长,促进了(200)晶面生成,这也是镀层形貌发生显著变化的直接原因。

3) 其他实验条件相同的情况下,当电流密度为-3.0 mA/cm<sup>2</sup>时,所得镀层与碳钢基体紧密附着,厚度

约为10.4 μm,具有最低的自腐蚀电流密度和最高的极化电阻,耐腐蚀性能较优。

### 参考文献:

- [1] 柯伟.中国工业与自然环境腐蚀调查的进展[J].腐蚀与防护,2004,25(1): 1-8.
- [2] 胡煜,赖朝彬,郑晓楠,等.钛微合金钢研究现状及进展[J].江西冶金,2023,43(4): 298-305.
- [3] 马朝勤,王冰,李玉磊.碳钢在膜法海淡产水中的缓蚀及工程应用[J].广州化工,2021,49(16): 24-25, 54.
- [4] 万晔,宋芳龄,李立军.基于海洋大气环境因素影响下的碳钢腐蚀特征研究[J].中国腐蚀与防护学报,2022,42(5): 851-855.
- [5] XU X, LIU S Y, LIU Y M, et al. Corrosion of stainless steel valves in a reverse osmosis system: analysis of corrosion products and metal loss[J]. Engineering Failure Analysis,

- 2019, 105: 40-51.
- [6] GONG C Q, FRANGOPOL D M. Reliability of steel girder bridges with dependent corrosion growth[J]. Engineering Structures, 2020, 224: 111125.
- [7] CHEN Y L, HUANG H L, ZHANG Y, et al. A method of atmospheric corrosion prediction for aircraft structure[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(1): 79-90.
- [8] 曹青敏, 刘岩, 刘斌, 等. 铜镍合金在海水冲刷条件下的腐蚀行为与机理研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(5): 398-406.
- [9] DO Q, AN H Z, WANG G X, et al. Effect of cupric sulfate on the microstructure and corrosion behavior of nickel-copper nanostructure coatings synthesized by pulsed electrodeposition technique[J]. Corrosion Science, 2019, 147: 246-259.
- [10] 杨牧南, 罗三根, 邹雅茹, 等. 钕铁硼磁体表面双向脉冲电沉积 Ni-Cr 合金镀层工艺及耐腐蚀性能[J]. 江西冶金, 2024, 44(4): 246-256.
- [11] THURBER C R, AHMAD Y H, SANDERS S F, et al. Electrodeposition of 70-30 Cu-Ni nanocomposite coatings for enhanced mechanical and corrosion properties[J]. Current Applied Physics, 2016, 16(3): 387-396.
- [12] SONG R X, ZHANG S H, HE Y, et al. Silicon nitride nanoparticles reinforced the corrosion resistance of Ni-Cu composite coating in simulated seawater solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 649: 129427.
- [13] 李云龙, 韩世超, 焦玉龙, 等. Ni-SiO<sub>2</sub> 复合镀层电沉积制备及组织性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(2): 31-37.
- [14] 赵倩, 赵杰. CuNi<sub>44</sub> 合金电沉积过程的研究[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(5): 309-315.
- [15] 方舒, 何欢, 叶涛, 等. 辅助络合剂对无氰电镀 Cu-Zn 合金的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(6): 18-22.
- [16] WANG Z W, WU T, GENG X, et al. The role of electrolyte ratio in electrodeposition of nanoscale FeCr alloy from choline chloride-ethylene glycol ionic liquid: A suitable layer for corrosion resistance[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 346: 117059.
- [17] LI X H, DENG R R, ZHANG Q B. Cobalt-phosphorous coatings with tunable composition fabricated by additive-controlled electrodeposition from choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent for anti-corrosion application[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 443: 128610.
- [18] KUANG Y L, JIANG F, ZHU T Q, et al. One-step electrodeposition of superhydrophobic copper coating from ionic liquid[J]. Materials Letters, 2021, 303: 130579.
- [19] 卜路霞, 刘恒悦, 金会义, 等. 氯化胆碱-丙二酸离子液体电沉积锌-镍合金[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(9): 665-668.
- [20] 付旭, 李奇松, 钱慧璇, 等. 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂中电沉积银[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(13): 987-989.
- [21] WANG S H, GUO X W, YANG H Y, et al. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni-Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid[J]. Applied Surface Science, 2014, 288: 530-536.
- [22] ROSOIU S P, COSTOVICI S, MOISE C, et al. Electrodeposition of ternary Sn-Cu-Ni alloys as lead-free solders using deep eutectic solvents[J]. Electrochimica Acta, 2021, 398: 139339.
- [23] OMAR K A, SADEGHI R. Physicochemical properties of deep eutectic solvents: a review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 360: 119524.
- [24] SOLEIMANGOLI F, HOSSEINI S A, DAVOODI A, et al. Effect of NH<sub>4</sub>Cl on the microstructure, wettability and corrosion behavior of electrodeposited Ni-Zn coatings with hierarchical nano/microstructure[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 394: 125825.

(责任编辑:于桂红)