

# 高密度纳米孪晶镍镀层的电化腐蚀行为

张 义<sup>1</sup> 孟国哲<sup>1</sup> 邵亚薇<sup>1</sup> 张 涛<sup>1</sup> 王福会<sup>1,2</sup>

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001;

2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

**摘要:** 利用脉冲电镀技术在 Q235 钢基体上制备了纳米孪晶镍镀层, 分别测试了纳米孪晶镍镀层和铸态镍在 pH8.4 的硼酸缓冲溶液 (0.1 mol/L  $H_3BO_3$  + 0.025 mol/L  $Na_2B_4O_7$ ) 中的动电位极化曲线。结果表明, 两者在硼酸缓冲溶液中均能自钝化, 并且前者具有较好的耐腐蚀和钝化性能。利用 Mott-Schottky 关系和点缺陷模型 (PDM), 分别从热力学和动力学两方面研究了纳米孪晶结构对钝化膜性能的影响, 发现纳米孪晶结构对钝化膜中的缺陷密度影响较小, 对缺陷在钝化膜中的扩散系数 ( $D_m$ ) 却有着显著的影响, 这是导致其上生长的钝化膜薄且致密、耐蚀性能好的主要原因。

**关键词:** 纳米孪晶 钝化膜 Mott-Schottky 关系 缺陷扩散系数

**中图分类号:** TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2009)02-0099-05

## 1 前言

脉冲电镀技术广泛应用于各种纳米材料 (镀层) 的制备 [1~4], 通过控制工艺参数也可用来制备纳米孪晶材料 [5]。Lu 等 [5] 工作表明纳米孪晶铜具有优异的力学和电学性能。材料的腐蚀问题是这些高性能材料实现工程应用所必需面对的一个重要课题, 但目前对高密度孪晶材料腐蚀行为的研究还很有限。最近兴起的晶界工程 (GBE) 理论 [6,7] 认为, 孪晶界具有较高的晶格点阵配合度 (耦合度  $\Sigma=3$ ), 孪晶界上几乎没有晶间腐蚀发生。Trillo 等 [8] 的研究表明,  $\Sigma=3$  的孪晶界具有足够低的界面能, 可阻止晶粒晶界的淀积和敏化的发生, 从而降低腐蚀的敏感性。对纳米孪晶 316L 不锈钢 [9] 的腐蚀测试同样表明, 具有较低晶界能的孪晶界可以提高 316L 不锈钢的耐腐蚀性能。上述研究的共同特点是研究孪晶界对 Cr 的碳化物沉淀析出的影响, 从而影响其晶间腐蚀性能。此外, 研究所用的材料中孪晶密度不高或不完全是孪晶结构。因此, 以往对孪晶材料腐蚀行为的研究有一定的局限性, 需要深入研究。

Ni 是一种典型的钝化金属, 对 Ni 腐蚀的研究一般集中于其表面钝化膜的性能方面。Sikora 和 MacDonald [10] 的研究表明, Ni 在硼酸缓冲溶液 (pH

8.4) 中生成的钝化膜是双层膜结构, 由内层的障碍层 NiO 和外层  $Ni(OH)_2$  组成。文献 [11~13] 运用 X 光能谱分析 (XPS) 技术对镍合金的研究, 也得到同样的结果。文献 [14~16] 建立的点缺陷模型 (PDM), 从微观角度研究了钝化膜的生长和击破, 认为钝化膜中包含了高浓度的点缺陷, 如金属阳离子空位和氧空位, 在电场作用下这些缺陷的迁移决定了钝化膜的生长和击破。因此, 决定钝化膜性质主要参数是点缺陷密度和迁移速率。

本文利用脉冲电沉积方法制备出了高密度纳米孪晶镍镀层, 并研究镀层的耐腐蚀及钝化性能; 运用 Mott-Schottky 关系和 PDM 模型研究纳米孪晶镍钝化膜的性能, 深层次地揭示了纳米孪晶结构对 Ni 腐蚀机理的影响。

## 2 实验方法

用脉冲电镀技术制备纳米孪晶镍镀层, 电镀基体为 Q235 钢, 镀液主盐为 Ni 的硫酸盐, 镀液 pH 值在 4~4.2 范围内, 所有溶液均用分析纯试剂和一次蒸馏水配制。实验在温度为 45 °C, 脉冲平均电流密度为 0.1 A/cm<sup>2</sup>。铸态工作电极表面用水砂纸逐级磨至 1000#, 用蒸馏水清洗, 吹干待用。

用 XRD 分析纳米孪晶镍镀层晶面生长的择优取向; 用 JEOL JEM-2010 Microscope 型透射电 (TEM) 镜表征其微观结构。

电化学测试为三电极体系, 分别以纳米孪晶镍镀层和铸态镍 (Alfa, 99.99%) 为工作电极, 铂电极为

定稿日期: 2007-08-20

基金项目: 哈尔滨工程大学基础研究项目

作者简介: 张义, 男, 1983 年生, 硕士生, 研究方向为金属材料腐蚀与防护

通讯作者: 孟国哲, E-mail: mengguozhe@hrbeu.edu.cn

辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。测试溶液为 0.1 mol/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0.025 mol/L  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 溶液 pH=8.4, 用恒温水浴控制溶液的温度为  $30\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。用 EG&G273 型恒电位仪测试动电位极化曲线, 数据采集由 EG&G 提供的 M352 软件控制。实验前, 工作电极在  $-1\text{ V}_{\text{SCE}}$  条件下极化 60 s, 以除去工作电极表面在空气中形成的氧化物, 扫描速度为 0.333 mV/s。

电极电容测试用 Autolab 电化学工作站测试, 数据采集由计算机控制。在一定电位下钝化 30 min, 然后在钝化区范围内进行 Mott-Schottky 关系测试。电位的施加为台阶式, 由高到低, 步长为 20 mV, 频率为 1000 Hz, 激励信号为 5 mV 的正弦波。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 纳米孪晶镍镀层的微观结构

TEM 观察表明, Ni 镀层由近于等轴的亚微米晶粒组成, 在晶粒内部存在高密度的不同取向的孪晶片层结构, 取向相同的孪晶片层之间相互平行, 孪晶片层的厚度为 8 nm~62 nm, 平均厚度为 20 nm 左右, 其长度为 100 nm~400 nm; 亚微米晶粒尺寸为 200 nm~800 nm (图 1a)。经过统计分析得到孪晶片层厚度的分布(图 1b)。XRD 测试证实(图 2), 铸态镍和纳米孪晶镍镀层具有相同的相组成, 纳米孪晶镍沿 (200) 晶面发生择优生长。

#### 3.2 纳米孪晶镍镀层和铸态镍在硼酸缓冲溶液中的腐蚀行为

纳米孪晶镍镀层和铸态镍在 0.1 mol/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0.025 mol/L  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  溶液中的动电位极化曲线(图 3)显示, 二者在该溶液中都能够发生自钝化。与铸态粗晶镍相比, 纳米孪晶镍镀层的自腐蚀电位 ( $-345\text{ mV}$ ) 高于铸态镍的 ( $-391\text{ mV}$ ); 利用软件拟合得到的自腐蚀电流密度 ( $0.61\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 远低于铸态镍的 ( $2.09\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), 这可能与孪晶界具有较低的晶界能有关。铸态镍在钝化区间的维钝电流密度从  $4.49 \times 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$  缓慢地增加到  $2.31 \times 10^{-5}\text{ A}/\text{cm}^2$ , 与之相比, 纳米孪晶镍镀层的维钝电流密度为  $6.68 \times 10^{-7}\text{ A}/\text{cm}^2$ , 下降了两个数量级; 并且纳米孪晶镍镀层在钝化区间维钝电流非常的稳定, 不随电极电位的升高而增大, 说明表面生成的钝化膜较为致密; 而铸态镍的维钝电流随电位的升高不断增大, 说明其表面生成的钝化膜比较疏松。铸态镍的击破电位为  $500\text{ mV}_{\text{SCE}}$ 。与之相比, 纳米孪晶镍镀层的击破电位为  $820\text{ mV}_{\text{SCE}}$ , 提高了 300 mV。这表明, 纳米孪晶结构对 Ni 的耐腐蚀性能和其表面钝化膜的结构和性能有着显著的影响。

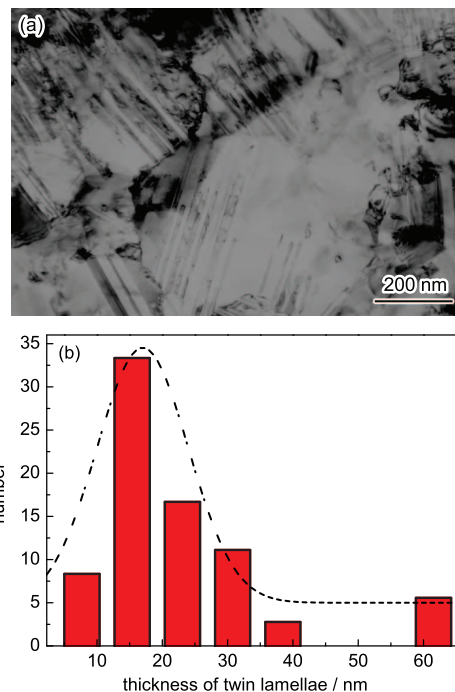


Fig.1 TEM observation of the typical microstructure in an as-deposited nickel sample (a) bright-field TEM image (b) statistical distributions for thickness of the twin lamellae

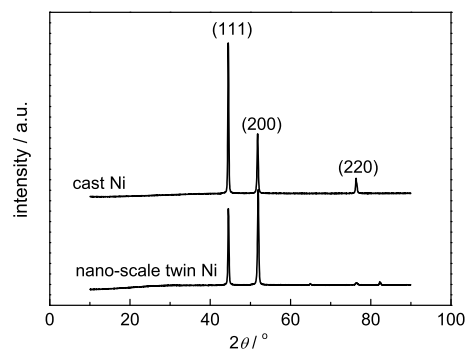


Fig.2 X-ray diffraction patterns for cast nickel and nano-scale twin nickel coating

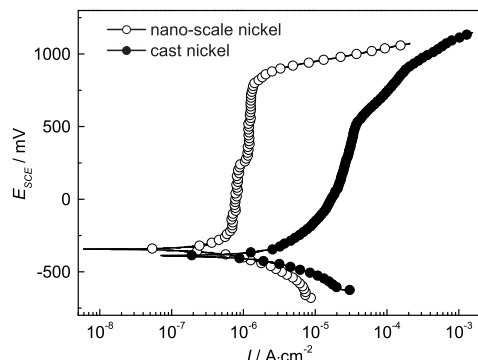


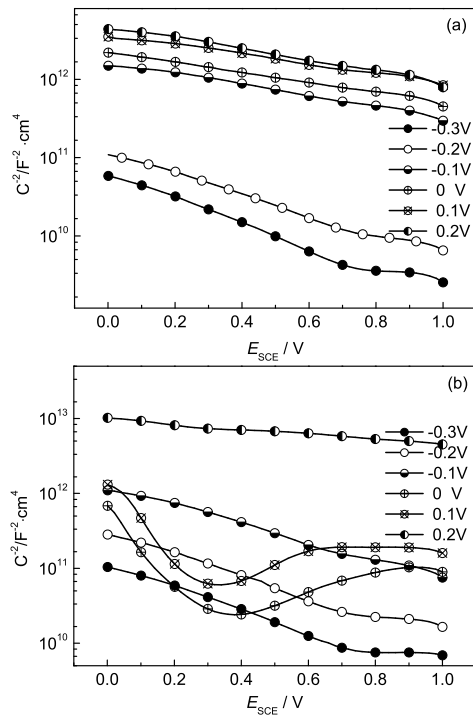
Fig.3 Potentiodynamic polarization curves for the nano-scale twin nickel coating and the cast nickel in 0.1 mol/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0.025 mol/L  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  buffer solution

### 3.3 纳米孪晶化对钝化膜的半导体性能的影响

3.3.1 铸态镍和纳米孪晶镍镀层钝化膜中的缺陷密度 根据 Mott-Schottky 关系式

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{-2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_a}(E - E_{fb} - \frac{kT}{e}) \quad (1)$$

式中,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数 ( $8.85 \times 10^{-14}$  F/cm),  $\varepsilon$  为钝化膜的介电常数 ( $12^{[17]}$ ),  $e$  为电子的电荷,  $N_a$  为受体的载流子密度,  $E_{fb}$  为平带电位,  $k$  为 Boltzman's 常数,  $T$  为绝对温度.  $kT/e$  在室温下约为 25 mV, 可忽略. 可知,  $C_{SC}^{-2} - E$  呈线性关系, 当斜率为负值时, 钝化膜具有 P 型半导体性质. 从纳米孪晶镍 (图 4a) 镀层和铸态镍 (图 4b) 在 0.1 mol/L  $H_3BO_3 + 0.025$  mol/L  $Na_2B_4O_7$  溶液中的 Mott-Schottky 测试曲线可见, 二者在钝化区范围内的直线段的斜率均为负值, 因此钝化膜均为 P 型半导体膜. 同时, 可由直线段的斜率求出钝化膜的载流子密度  $N_a$  (表 1), 可知纳米孪晶镍与铸态镍的  $N_a$  基本在一个数量级范围内, 并且前者的  $N_a$  相对稍大. 这说明纳米孪晶结构对钝化膜载流子密度 (缺陷密度) 的影响不是很大, 仅从此方面的数据很难解释纳米孪晶结构对钝化膜结构、性能的影响机制. 因此, 还需要获得动力学方面的参数, 即反映钝化膜中缺陷迁移速率的参数扩散系数  $D_m$ .



**Fig.4** Mott-Schottky curves for passive films formed on (a) the nano-scale twin nickel coating and (b) the cast nickel at different film formation potential for 30 min in 0.1 mol/L  $H_3BO_3 + 0.025$  mol/L  $Na_2B_4O_7$  borate buffer solution

3.3.2 纳米孪晶镍镀层和铸态镍钝化膜中的缺陷迁移速率 根据钝化膜的半导体理论, 施主密度和成膜电位有以下关系

$$N_a = \omega_1 \exp(bE_f) + \omega_2 \quad (2)$$

其中,  $E_f$  为成膜电位,  $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $b$  为未知数, 利用 Mott-Schottky 关系曲线可以测得不同成膜电位条件下的载流子密度, 从而得到  $N_a \sim E_f$  关系曲线, 通过拟合该曲线可以确定  $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $b$  的值. Sikora 等<sup>[14]</sup> 证明了  $\omega_2$  与点缺陷扩散速率有以下关系

$$D_m = -J_m/2K\omega_2 \quad (3)$$

式中,  $J_m$  为受主稳态量,

$$K = F\varepsilon_L/(RT) \quad (4)$$

式中,  $F$  为法拉第常数,  $\varepsilon_L$  为平均电场强度,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度. 由于电流波动主要由阳离子空位迁移引起的, 所以

$$J_m = -I_p/2e \quad (5)$$

式中,  $e$  为电子电荷,  $I_p$  为稳态维钝电流密度. 由式 (2)~式 (5) 可以确定空位的扩散速率

$$D_m = \frac{I_p RT}{4eF\omega_2 \varepsilon_L} \quad (6)$$

式中, 电场强度  $\varepsilon_L$  与钝化膜的厚度  $L_{ss}$  相关<sup>[15]</sup>

$$\varepsilon_L = \frac{1}{L_{ss}}(1 - \alpha)E_f + B \quad (7)$$

式中,  $B$  为常数, 由 pH 值和钝化膜生成、溶解的速度决定. 不同成膜电位条件下钝化膜的厚度可根据下式来确定

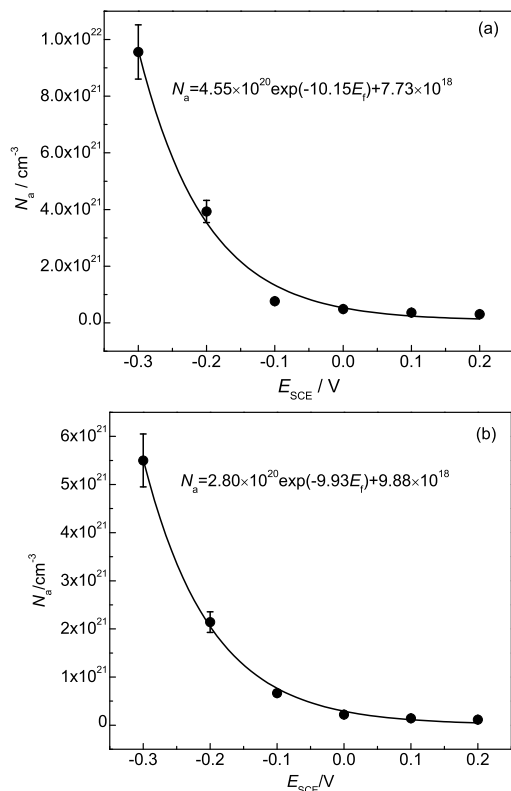
$$L_{ss} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{C} \quad (8)$$

其中,  $A$  为膜表面积.  $C$  为膜的电容值, 其值可通过测膜的阻抗来确定, 从而根据式 (6)~(8) 可确定钝化膜中缺陷的扩散系数  $D_m$ .

图 5 是测得的纳米孪晶镍和铸态镍的  $N_a \sim E_f$  关系曲线及拟合曲线. 根据拟合曲线的函数关系式

**Table 1** Semiconductor parameters of passive films formed on nano-scale (ns) twin nickel coating and cast nickel at different film formation potential for 30 min in 0.1 mol/L  $H_3BO_3 + 0.025$  mol/L  $Na_2B_4O_7$  borate buffer solution

$E_{SCE} / V$	$N_a / cm^{-3}, \times 10^{20}$	
	cast Ni	nano-scale twin Ni
-0.3	55	96
-0.2	21	39
-0.1	6.7	7.7
0	2.2	4.9
0.1	1.4	3.6
0.2	1.1	3



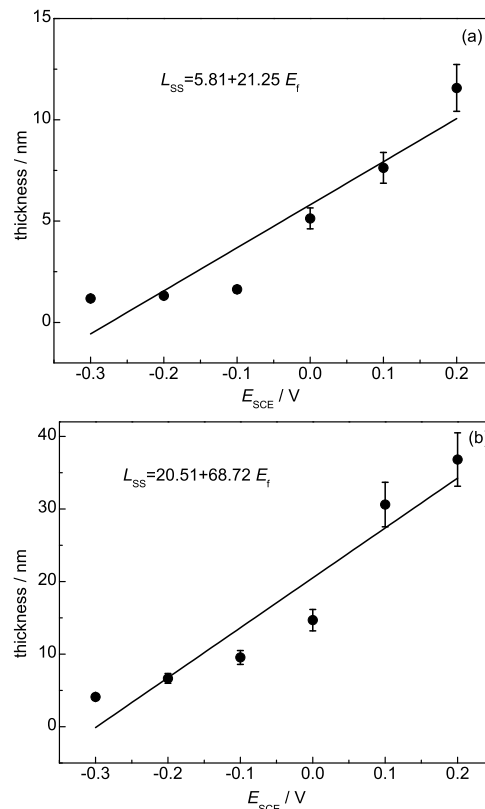
**Fig.5**  $N_a-E_f$  curves and their fitting curves as a function of film formation potential of the passive film formed on (a) the nano-scale twin nickel coating and (b) the cast nickel in 0.1 mol/L  $H_3BO_3 + 0.025$  mol/L  $Na_2B_4O_7$  borate buffer solution

得到纳米孪晶镍镀层的  $\omega_2=7.73 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 铸态镍的  $\omega_2=9.88 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

图6是纳米孪晶镍和铸态镍在 0.1 mol/L  $H_3BO_3 + 0.025$  mol/L  $Na_2B_4O_7$  溶液中成膜电位与钝化膜厚度  $L_{ss}$  的关系曲线及拟合曲线。可以看出, 在相同成膜电位下纳米孪晶镍钝化膜厚度仅为铸态镍钝化膜的 1/3 左右, 且随电位升高膜厚的增长速率也仅为铸态镍的 1/3, 这与极化曲线测试中纳米孪晶的钝化区稳定且维钝电流较小的结果一致, 进一步说明纳米孪晶结构使镍表面形成薄而致密的钝化膜。

根据式 (7), 电场强度  $\varepsilon_L$  可以通过图 6 中的成膜电位关系曲线的拟合函数  $L_{ss}$  获得。很显然, 拟合直线的斜率等于  $(1-\alpha)/\varepsilon_L$ 。Ni 在  $H_3BO_4$  溶液中的  $\alpha$  值一般在 0.2~0.8 范围内<sup>[14]</sup>, 这里取  $\alpha=0.5$ , 从而可以得到纳米孪晶镍镀层表面钝化膜的  $\varepsilon_L=2.35 \times 10^5 \text{ V/cm}$ , 铸态合金表面钝化膜的  $\varepsilon_L=7.27 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 。将所得到的  $\omega_2$  和  $\varepsilon_L$  代入式 (6), 可以得到纳米孪晶镍镀层的扩散系数  $D_m=1.79 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 而铸态镍镀层的  $D_m=2.83 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

由此可见, 纳米孪晶镀层上的钝化膜的  $D_m$  与铸态镍的相比下降了约 2 个数量级。根据 Fick 第一扩散定律可知, 在缺陷密度大致相当的情况下, 缺陷



**Fig.6**  $L_{ss}-E_f$  curves and their fitting curves of the passive film formed on (a) the nano-scale twin nickel coating and (b) the cast nickel in 0.1 mol/L  $H_3BO_3 + 0.025$  mol/L  $Na_2B_4O_7$  buffer solution

在纳米孪晶镍表面钝化膜中的迁移速度也下降了 2 个数量级, 而这些缺陷在膜中的迁移扩散形成了维钝电流。这与纳米孪晶镍在钝化区的维钝电流与铸态镍相比下降两个数量级的结论较好吻合。钝化膜中的缺陷扩散速度的减小必然抑制金属/钝化膜界面和钝化膜/溶液界面处氧离子空位、阳离子空位的生成反应, 根据 (PDM) 模型<sup>[14~16]</sup>, 这将使大量空位缺陷聚集成空洞的风险显著降低, 即不易在钝化膜中产生薄弱点, 从而使纳米孪晶镍表面的钝化膜具有更高的稳定性, 表现为具有更高的击破电位。

## 4 结论

利用脉冲电沉积的方法制备了高密度的纳米孪晶镍。与铸态镍相比, 纳米孪晶镍镀层在硼酸缓冲溶液中具有较低的自腐蚀电流密度、较宽的钝化区间、较低的维钝电流密度、较高的击破电位, 这说明纳米孪晶镍镀层有着更好的耐腐蚀和钝化性能。

钝化膜的动力学参数表明, 纳米孪晶镍镀层钝化膜的缺陷扩散系数  $D_m$  比铸态镍的低约两个数量级; 纳米孪晶镀层钝化膜的厚度随电位升高而增大的速率仅为铸态镍的 1/3, 表明纳米孪晶化使镍表面生成了一层薄而致密的钝化膜, 并且其稳定性也有显著的提高。

## 参考文献

- [1] Youssef Kh M S, Koch C C, Fedkiw P S. Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition[J]. *Corros. Sci.*, 2004, 46 (1): 51-64
- [2] Qu N S, Zhu D, Chan K C, et al. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 168 (2): 123-128
- [3] Baskaran I, Narayanan T S N S, Stephen A. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties[J]. *Mater. Lett.*, 2006, 60 (16): 1990-1995
- [4] Tan S Z, Yuan D S, Liu Y L. Study on the pulse electrodeposition of La-Ni-Co alloy from dimethylsulfoxide[J]. *Mater. Lett.*, 2006, 60 (16): 2055-2058
- [5] Lu L, Shen Y F, Chen X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper[J]. *Science*, 2004, 304: 422-426
- [6] Lehockey E M, Palumbo G, Lin P, et al. On the relationship between grain boundary character distribution and intergranular corrosion[J]. *Scr. Mater.*, 1997, 36 (10): 1211-1218
- [7] Cheung C, Erb U, Palumbo G. Application of grain boundary engineering concepts to alleviate intergranular cracking in alloys 600 and 690[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 1994, A185 (1): 39-43
- [8] Trillo E A, Murr L E. Effects of carbon content, deformation and interfacial energetics on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel[J]. *Acta Mater.*, 1999, 47 (1): 235-245
- [9] Lü A Q, Zhang Y, Li Y, et al. Effect of nanocrystalline and twin boundaries on corrosion behavior of 316L stainless steel using SMAT[J]. *Acta Metall. Sin. (Eng. Lett.)*, 2006, 19 (3): 183-189
- [10] Sikora E, MacDonald D D. Nature of the passive film on nickel[J]. *Electrochim. Acta*, 2002, 48 (1): 69-77
- [11] Zhang L, MacDonald D D. Segregation of alloying elements in passive systems-I. XPS studies on the Ni-W system[J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 43 (18): 2661-2671
- [12] Zhang L, MacDonald D D. Segregation of alloying elements in passive systems-II. numerical simulation[J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 43 (18): 2673-2685
- [13] Jang H J, Park C J. Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Ni in pH 8.5 buffer solution[J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50 (16): 3503-3508
- [14] Sikora E, Sikora J, MacDonald D D. A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films[J]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41 (6): 783-789
- [15] Guo H X, Lu B T, Luo J L. Study on passivation and erosion-enhanced corrosion resistance by Mott-Schottky analysis[J]. *Electrochim. Acta*, 2006, 52 (3): 1108-1116
- [16] Zhang L, MacDonald D D. On the transport of point defects in passive films[J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 43 (7): 679-691
- [17] Barral G, Maximovitch S, Njanjo-Eyoke F. Study of electrochemically formed Ni(OH)<sub>2</sub> layers by EIS[J]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41 (7-8): 1305-1311

## ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF NICKEL COATING WITH HIGH DENSITY OF NANO-SCALE TWINS

ZHANG Yi<sup>1</sup>, MENG Guozhe<sup>1</sup>, SHAO Yawei<sup>1</sup>, ZHANG Tao<sup>1</sup>, WANG Fuhui<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,

Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016 )

**Abstract:** A nickel coating with high density nano-scale twins has been synthesized on Q235 steel by using pulsed electrodeposition technique. The potentiodynamic polarization measurements were performed on nano-scale twin nickel coating and cast nickel in 0.1mol/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.025 mol/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> buffer solution with pH=8.4. The results indicated that both samples showed auto-passivated behavior, while nano-scale twin nickel coating possessed higher corrosion resistance and better passive property than cast nickel. The effect of nano-scale twin structure on the properties of passive film was investigated in terms of thermodynamics and kinetics by using Mott-Schottky relationship and point defect model (PDM). It demonstrated that nano-scale twin structure has little effect on the defect density, but has great effect on the diffusion coefficient ( $D_m$ ). It is the main cause to the formation of a thinner, more compact and higher corrosion resistant film on the nano-scale twin nickel coating.

**Key words:** nano-scale twin, passive film, Mott-Schottky relationship, defect diffusion coefficient