

Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀层的制备及其耐蚀性研究

张文峰^{1,2}, 朱 获¹

1. 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016; 2. 苏州职业大学 机电系, 苏州 215011

摘要:采用电镀工艺制备了纯镍电镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀层, 对纯镍电镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀层分别在 10% HCl 和 10% H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性进行了对比研究, 用 SEM 对各种电镀层腐蚀后的表面形貌进行了观察. 结果表明, 在脉冲条件下所制备纳米复合电镀层的耐蚀性明显优于其它电镀层, 其原因是电镀层中复合有适量的纳米 ZrO₂ 颗粒以及脉冲电沉积工艺本身所致.

关键词: 纳米复合电镀层; 耐蚀性; 机理

中图分类号: TG174.44; TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)05-0325-04

PREPARATION OF Ni-ZrO₂ NANO-COMPOSITE ELECTRODEPOSITS AND ITS CORROSION RESISTANCE

ZHANG Wen-feng^{1,2}, ZHU Di¹

1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016;

2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Suzhou Vocational College, Suzhou 215011

ABSTRACT: A Ni-ZrO₂ nano-composite were prepared by electrodeposition. The corrosion resistance of the Ni-ZrO₂ nano-composite electrodeposits in 10% HCl and 10% H₂SO₄ solutions respectively was studied by mass-loss measurement. SEM was used to observe the morphology of various electrodeposits after corrosion test, and the relevant corrosion mechanism was discussed. The result shows that the corrosion resistance of nano-composite electrodeposits prepared under pulse current condition is obviously better than that under other conditions. The optimum ZrO₂ content in nano-composite electrodeposits and preparation conditions are critical factors.

KEY WORDS: nano-composite electrodeposits; corrosion resistance; mechanism

在工业生产和实际应用中, 所有材料及其制品都不可避免地会受到所处环境的影响而产生各种各样的腐蚀, 最终影响其使用的可靠性或导致其过早的失效或破坏, 因而会造成巨大的经济损失. 因此, 如何尽快解决某些零部件的耐腐蚀问题, 开发具有优异耐蚀性的新型材料, 并尽快实现工业化应用就显得越来越重要. 纳米复合电沉积技术是利用电化学的原理, 将纳米颗粒与欲沉积金属的离子在阴极表面实现共沉积, 以制备具有某些特殊功能的纳米复合沉积层的工艺过程. 作为复合电沉积技术的发展和运用, 由复合电镀技术制备的纳米复合电镀层由于其中包含有性能优异的纳米颗粒, 同时使其组织和结构得以改变, 因而可以显著提高其在各种腐蚀介质中的耐腐蚀能力, 并且复合电镀工艺还具有设备简单, 投资少, 操作温度低和节省材料等诸多优点, 因此在机

械、化工、航空航天、汽车以及电子工业等领域有着广阔的应用前景^[1-5]. 本文在利用电镀工艺制备纯镍电镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀层的基础上, 分析了各种电镀层在 10% HCl 溶液和 10% H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性, 并对纳米复合电镀层耐蚀性提高的机理进行了较为深入的探讨.

1 实验方法

1.1 电镀层试样的制备

在电镀实验中, 阴、阳极材料分别选用不锈钢板和电解镍板, 阴、阳极面积之比为 1:2, 极间距为 30 mm. 直流电源采用 WYJ-2 直流稳压电源, 脉冲电源采用 DZ-4 精密电镀脉冲电源, 并由速度可控的 HJ-5 恒温磁力搅拌器对镀液进行搅拌和温度控制.

基础镀液成分(g/L): 300 硫酸镍、35 氯化镍、40 硼酸, 所用试剂均为分析纯, 并用去离子水配制镀液; 镀液温度为(40 ± 2)℃, 搅拌速度 300 r/min, pH=4 ± 0.1, 沉积时间 180 min. 并作标记为: 直流纯镍(A), 脉冲纯镍(B), 直流 Ni-ZrO₂(C), 脉冲 Ni-ZrO₂(D). 实验中所用纳米 ZrO₂ 颗粒粒径 20 nm ~ 30 nm. 各种电镀层制备条件见表 1.

收稿日期: 2005-08-06 初稿; 2005-10-26 修改稿

基金项目: 江苏省自然科学基金重点资助项目(BK2004005)、国防基础研究基金资助项目(J1500E002)

作者简介: 张文峰(1963-), 男, 博士, 副教授, 主要从事特种加工和纳米表面工程方面的研究.

Tel: 13914083869 E-mail: zwf1011@sina.com.cn

Table 1 Conditions for different electrodeposits

process parameters	electrodeposits			
	A	B	C	D
$i_d, A/dm^2$	3	3	3	3
$T_{on}, \mu s$	-	500	-	500
$T_{off}, \mu s$	-	1000	-	1000
$ZrO_2, g/L$	-	-	15	15

The i_d is the mean current density in the prepared conditions B and D.

1.2 耐蚀性实验

在静态浸泡实验中,将所制备 20 mm×30 mm 的片状试样浸入不同腐蚀介质中以测定其耐蚀性.复合电镀层腐蚀程度的大小可用腐蚀速率来评定,从经济性和实用性出发,设定腐蚀介质温度为室温(25 ℃),并通过对各种样品腐蚀后的失重进行测量,从而求得各自的腐蚀速率,同时为确保实验数据的准确可靠,实验中每组试件各为 3 件,腐蚀速率取其平均值.腐蚀速率的定义为被腐蚀试样在单位面积上、单位时间内,由于腐蚀所引起的质量变化.其表达式为: $v = \Delta G/s \times t(g/m^2 \cdot d)$.腐蚀前后样品均须经过去离子水冲洗、乙醇超声清洗、真空干燥和称重四个步骤.实验称重所用天平为 AE 240 型电子分析天平,同时用 LEO-1530VP 型场发射扫描电镜对腐蚀过程中样品的表面形貌进行观察.

2 结果与讨论

2.1 各种电镀层的微观形貌

图 1 为纯镍镀层微观形貌的 SEM 照片,实验条件为:镀液温度 40 ℃,pH=4.0,阴极电流密度 3 A/dm²,搅拌速度 300 r/min,电沉积时间 120 min.由图可见,纯镍镀层表面较为粗糙,晶粒粗大且很不均匀.

图 2a、b 分别为采用直流和脉冲电沉积工艺,在平均电流密度相同时所得 Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀层表面形貌的 SEM 照片,其实验条件为:阴极电流密度 3 A/dm²,镀液中 ZrO₂ 颗粒悬浮量为 15 g/L,镀液温度 40 ℃,pH=4±0.1,搅拌速度 300 r/min,电沉积时间 120 min,其中脉冲电沉积时 $t_{on} = 500 \mu s$, $t_{off} = 3000 \mu s$,即占空比为 14%.

由图 1、图 2 可见,纳米复合电镀层的表面形貌与纯镍电镀层有着明显的不同.纳米复合电镀层表面均匀平坦,晶粒细小,显微组织均匀、致密.分析认为,在复合电沉积过程中,纳米颗粒的加入,一方面能增大阴极极化,有利于新晶核的生成,并且其本身比表面积比较大,表面活性较高,可以在一定程度上使沉积层晶粒的生长点增多,提高电镀层生长过程中的形核率;另一方面,弥散分布在复合电镀层中的纳米颗粒能抑制晶粒的聚集和长大,起到细化基质金属晶粒的作用^[6,7].实验结果同时表明,在相同工艺参数的条件下,由脉冲电沉积所制备的复合电镀层与直流电沉积所制备的复合电镀层相比,晶粒更为细小,组织更加均匀和致密,这是由于脉冲电沉积工艺本身就具有细化晶粒的作用^[8].复合电镀层晶粒细小,纳米颗粒均匀分布等特征均有助于其耐蚀性的提高.

2.2 在 10% 盐酸溶液中的耐蚀性

在实验中,分别将 A、B、C 和 D 4 种试样在 10% 的 HCl 中浸泡 72 h,并测定其腐蚀速率,测定结果如图 3 所示.

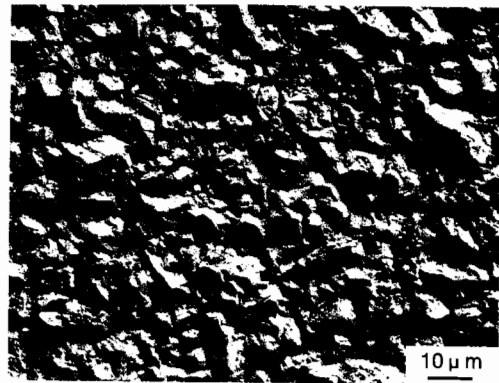


Fig.1 SEM morphology of Ni electrodeposits

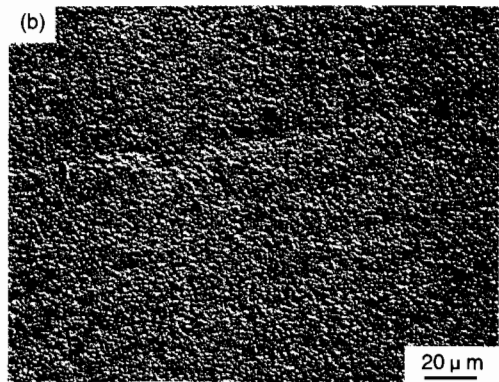
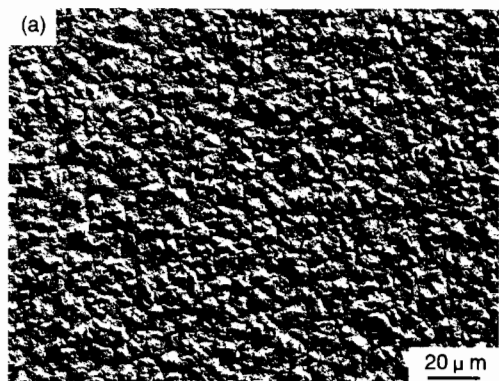


Fig.2 SEM morphology of different electrodeposits

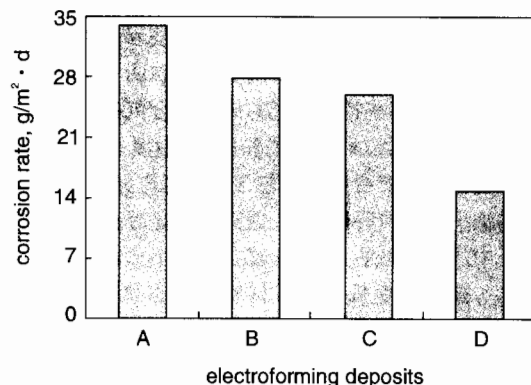


Fig.3 Corrosion rate of different electrodeposits in 10% HCl for 72 hours

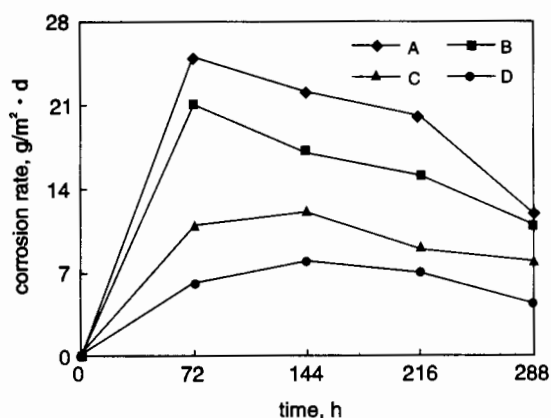


Fig. 4 Corrosion resistance of different electrodeposits in 10% H₂SO₄

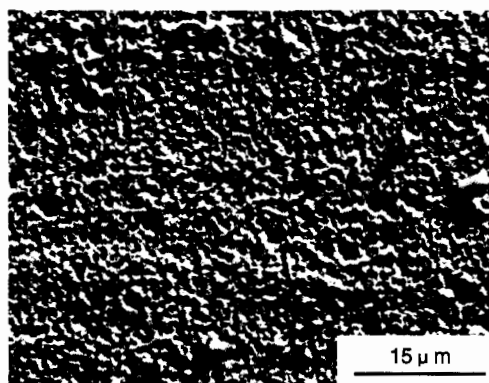


Fig. 5 SEM morphology of pulse Ni electrodeposits in 10% H₂SO₄ after 12 days

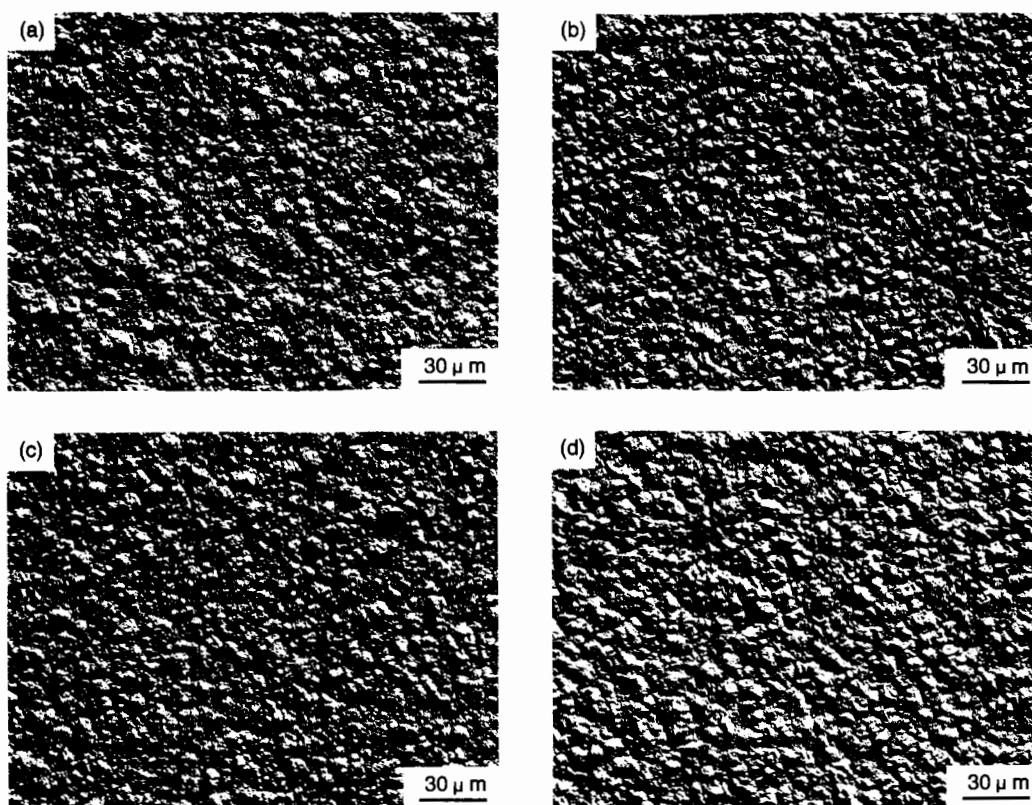


Fig. 6 SEM morphology of pulse composite-electrodeposits for different corrosion time (a)3 d, (b)6 d, (c)9 d, (d)12 d

实验中发现,在腐蚀初期纯镍镀层的耐腐蚀能力略高于复合电镀层,但是随着时间的延长,直流复合电镀层的腐蚀速率与纯镍镀层基本相当,而脉冲复合电镀层的腐蚀速率却明显低于纯镍镀层和直流复合电镀层.在所进行的 72 h 浸泡实验中,脉冲复合电镀层样品的腐蚀速率最小,其耐蚀性较纯镍镀层和直流复合电镀层有较为明显的提高,表明脉冲复合电镀层具有较为优良的耐腐蚀性能.实验结果同时表明,各种样品的腐蚀程度均随实验时间的延长而加重,在其表面金属光泽逐渐消失、变色、发花,同时还生成一层绿色的腐蚀产物(NiCl₂).

从理论上讲,溶液中的 Cl⁻ 由于其半径小,穿透能力很强,因此在普通金属材料的腐蚀过程中,氯离子不仅会对金属的阳极溶解具有活化作用,直接参与其阳极溶解,而且还具有破坏金属表面钝化膜的作用,从而使试件表面产生点蚀^[9].但实验结果表明,对于纯镍镀层和复合电镀层,点蚀现象并不十分明显,而是出现了分布于试样整个表面并使其变薄的全面腐蚀.其结果是经腐蚀后,纯镍镀层表面的胞状组织由于腐蚀作用变得不十分明显,因而显得较为平整和光滑;腐蚀后的 Ni-ZrO₂ 复合电镀层,蚀坑细小,表面光滑细致,除有少量的腐蚀产物外,其表面形貌基本上未发生变化,因

而表现出良好的耐蚀性能。

2.3 在 10% 硫酸溶液中的耐蚀性

图 4 为各种电镀层试样在 10% H_2SO_4 溶液中腐蚀速率与时间的关系曲线。可见在相同腐蚀条件下, 脉冲复合电镀层的腐蚀速率低于相应的直流复合电镀层的腐蚀速率。同时通过对图 3 和图 4 的对比不难发现, 各种电镀层在 10% H_2SO_4 溶液中的腐蚀速率明显小于在 10% HCl 溶液中的腐蚀速率, 这是由于一定量的 SO_4^{2-} 具有氧化性, 因而对点蚀具有一定程度的抑制作用, 而在 10% HCl 溶液中, Cl^- 的存在使金属表面形成氧化膜相对困难所致。

图 5 为脉冲纯镍镀层样品在 10% H_2SO_4 溶液中腐蚀 12 d 后表面形貌的扫描电镜图。由图可见, 在脉冲纯镍电镀层样品上出现有一定数量的孔洞, 表明在纯镍电镀层的局部区域发生了强烈腐蚀。

图 6a、b、c、d 分别为 Ni-ZrO₂ 脉冲复合电镀层在 10% H_2SO_4 溶液中腐蚀 3 d、6 d、9 d 和 12 d 后的表面形貌。由图可见, Ni-ZrO₂ 脉冲复合电镀层的表面形貌变化甚微, 也未出现类似于图 5 中孔洞, 表明其具有较好的耐蚀性。

2.4 复合电镀层耐蚀机理探讨

纳米复合电镀层在各种腐蚀介质中之所以表现出较为优良的耐蚀性能, 这主要是由于其自身特殊的微观结构所致。综合来看, 有以下几方面的原因: 首先, 在纳米复合电镀层中, 均匀分散的纳米颗粒可以细化基质金属的晶粒, 加之纳米颗粒在电镀层晶界间的填充作用, 使复合电镀层的组织更为均匀和致密, 孔隙率大为降低, 同时大量覆盖于晶粒表面的纳米颗粒, 可以把腐蚀介质和晶粒隔开, 有效地减少了基质金属在腐蚀溶液中的暴露面积, 因此可以防止腐蚀溶液对电镀层内部的进一步腐蚀; 其次, 在复合电镀过程中, 由于纳米颗粒的存在, 在一定程度上干扰了金属离子的自由结晶过程, 改变了电沉积过程中晶面的结晶取向, 其结果使复合电镀层表面的电位趋于均匀化, 化学稳定性得到提高, 腐蚀速率得以降低; 最后, 纳米颗粒均匀地分散在电镀层中, 不仅能够有效地阻止腐蚀坑的扩大, 并且使腐蚀坑分散得更加均匀^[5, 10, 11]。尤其是在脉冲复合电沉积过程中, 纳米颗粒复合量和分散均匀性的进一步提高, 以及该工艺本身就具有细化基质金属晶粒的作用, 其结果使复合电镀层的组织更加均匀、致密, 因此耐蚀性提高的幅度最为明显。

实验结果同时表明, 在所选实验条件下, 制备 Ni-ZrO₂ 直流和脉冲复合电镀层时, 镀液中纳米颗粒的悬浮量应分别选择在 15 和 10 g/L 左右。这是因为镀液中纳米颗粒的悬浮量直接影响其在复合电镀层中的复合量, 并且通过对基质金属晶粒的细化作用最终影响复合电镀层的耐蚀性。复合电镀层

中纳米颗粒复合量过低, 其各种作用未能有效发挥, 而复合量过高, 纳米颗粒之间极易产生团聚, 导致复合电镀层结构松散, 二者均无助于纳米复合电镀层耐蚀性能的提高^[10]。因此, 从提高复合电镀层耐蚀性的角度来看, 纳米颗粒的复合量并非越高越好。

3 结论

对电镀的纯镍镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀层在 10% HCl 和 10% H_2SO_4 溶液中耐蚀性的研究表明, 脉冲纳米复合电镀层的耐蚀性明显优于相同条件下所制备的其它电镀层; 脉冲纳米复合电镀层的耐蚀性得以提高的原因除了该工艺本身具有细化基质金属晶粒的作用外, 更为重要的是由于纳米颗粒的加入, 使电镀层的组织更为均匀和致密, 孔隙率大为降低, 同时提高了复合电镀层表面的化学稳定性, 隔离了腐蚀介质, 有效地阻止了腐蚀坑的扩大。

参考文献:

- [1] 王为, 郭鹤桐. 纳米复合镀技术[J]. 化学通报, 2003, 66(3): 178.
- [2] Kim S K, Yoo H J. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition[J]. Surface and Coating Technology, 1998, 108~109: 564.
- [3] Chen X H, Peng J C, Li X Q, et al. Tribological behavior of carbon nanotubes-reinforced nickel matrix composite coatings[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(22): 2057.
- [4] A Moller, H Hahn. Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni-ZrO₂ composite coatings[J]. Nanostructured Materials, 1999, 12: 259.
- [5] 张刚, 李绍禄, 陈小华, 等. 碳纳米管镍基复合镀层的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 3(4): 996.
- [6] 涂伟毅, 徐滨士, 蒋斌, 等. Al₂O₃-Ni 电刷镀复合镀层组织与沉积机理[J]. 材料工程, 2003, 7: 31.
- [7] 侯峰岩, 王为, 刘家臣, 等. ZrO₂ 纳米颗粒在 Ni-ZrO₂ 复合镀层中的分散性对镀层结构及性能的影响[J]. 材料工程, 2004, 3: 21.
- [8] 朱瑞安, 郭振常. 脉冲电镀[M]. 北京: 电子工业出版社, 1986. 23.
- [9] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 240.
- [10] 骆心怡, 何建平, 朱正吼, 等. 纳米氧化铈颗粒对电沉积锌层耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2003, 36(1): 1.
- [11] Mcintyre J F, Conrad R K, Golledge S L. The effect of heat treatment on the pitting behavior of SiCw/Al₂O₃[J]. Corrosion, 1990, 46(11): 902.