

Ni-SiC 纳米复合镀层腐蚀行为的研究

王平¹ 程英亮¹ 张昭²

(1. 湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082; 2. 浙江大学玉泉校区化学系 杭州 310027)

摘要: 通过电化学阻抗谱测试技术初步确定制备具有较好耐腐蚀性能镀层的工艺参数。利用扫描电子显微镜观察镀层的表面形貌;借助浸泡实验、电化学阻抗谱、极化曲线等方法对比分析了 Ni-SiC 纳米复合镀层和纯 Ni 镀层在 0.5 mol/L NaCl 溶液和 1 mol/L HNO₃ 溶液中的耐腐蚀性能。结果表明, SiC 纳米颗粒的加入提高了镀层的耐腐蚀性能,且镀层耐腐蚀性能随镀层中 SiC 纳米颗粒含量的增加而提高。

关键词: 电沉积 Ni-SiC 纳米复合镀层 耐腐蚀性能 电化学阻抗谱

中图分类号: TQ153,TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 05-0371-06

1 前言

随着现代科学技术的发展,对金属表面性能提出了各种新的要求,尤其是对某些特殊的需求,单一材料很难满足,因此具有新型结构和多种特殊功能的复合材料获得了日益广泛的关注和应用。镀 Ni 层不仅用于装饰镀层,还广泛地用于功能性镀层,例如,耐腐蚀、耐磨、耐热镀层以及磨具的制造等方面。特别是近年来在形状复杂的宇航发动部件、微型电子元件的制造等方面的用途越来越广泛。随着纳米粉末的易制备性,利用电沉积技术制备 Ni 基或 Ni 合金基纳米复合镀层成为国内外科学工作者研究的热点,如加入 SiC^[1,2]、Al₂O₃^[3~5]、TiO₂^[6]、纳米碳管^[7,8]等制备的一系列纳米复合镀层。

Ni-SiC 复合镀层作为防护镀层已经成功应用于摩擦零件、内燃机和铸造磨具等。此外,许多科学工作者对 Ni-SiC 纳米复合镀层的制备和性能已进行大量研究^[9~14], Yao 等^[1]对 Ni-W/SiC 纳米复合镀层和 Ni-W 镀层的耐腐蚀性能进行了对比研究,发现 SiC 纳米颗粒的加入使镀层在 0.5 mol/L NaCl 溶液中具有更好的耐腐蚀性能。Hu 等^[15]研究发现, Ni-SiC 复合镀层的耐腐蚀性能随着镀层中 SiC (平均粒径 100 nm) 颗粒的含量增加而提高,且 SiC 颗粒的加入使镀层的腐蚀方式由缝隙腐蚀变为点蚀。然而,许多研究仅仅探讨了纳米颗粒对镀层耐腐蚀性能的影响,并未考虑其他工艺因素(如电流密度等),且对

镀层在浸泡实验后的耐腐蚀性能的研究也未见报道。本文主要对 Ni-SiC 纳米复合镀层在中性盐溶液和酸溶液中的耐腐蚀性能进行研究,探讨电流密度和 SiC 纳米颗粒的加入对镀层耐腐蚀性能的影响。

2 实验方法

本实验的镀液成分为 NiSO₄·6H₂O 100 g/L, NiCl₂·6H₂O 40 g/L, H₃BO₃ 30 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1 g/L, 1-4 丁炔二醇 0.4 g/L, 对甲苯磺酰胺 0.8 g/L, SiC 质量浓度 0~10 g/L。复合电镀的工艺条件为: 电流密度 10 mA/cm²~20 mA/cm²、搅拌速度 200 r/min、温度 50 ℃、镀液 pH 为 4.00。其中, SiC 的平均粒径约为 50 nm, 比表面积为 90 m²/g, 松装密度为 0.05 g/cm³。在相同实验参数条件下制备纯 Ni 镀层用于对比分析。实验中所用的试剂均为分析纯试剂, 蒸馏水配制。

电镀过程采用两电极体系, 黄铜电极为工作电极, 尺寸为 1 cm×1 cm, 大面积的铂片为对电极。每次电镀开始前, 工作电极依次用 50[#]、600[#] 和 2000[#] 金相砂纸打磨, 丙酮擦洗, 蒸馏水冲洗, 放入碱性洗液, 取出; 再用蒸馏水清洗, 放入酸性洗液中, 取出, 再次用蒸馏水冲洗, 在空气中晾干, 备用。

由于纳米粒子易于团聚, 电镀开始前用表面活性剂十二烷基硫酸钠 + 超声波 + 机械搅拌的方法对 SiC 纳米粒子分散 3 h 时。电镀过程中对镀液进行机械搅拌, 以保证纳米粒子在镀液中充分分散。

电化学测试用上海辰华仪器公司生产的 CHI660C 电化学工作站。采用三电极体系, 试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。电化学阻抗谱 (EIS) 测试介质为

定稿日期: 2010-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50771092) 资助

作者简介: 王平, 女, 1986 年生, 硕士生, 研究方向为复合电镀

通讯作者: 程英亮, E-mail: deepblacksea@163.com

0.5 mol/L NaCl 溶液和 1 mol/L HNO₃ 溶液, 频率范围为 0.1 MHz~0.005 Hz, 从高频至低频方向扫描, 正弦扰动信号幅值为 0.005 V。极化曲线测试介质为 0.5 mol/L NaCl 溶液, 扫描速度 0.5 mV/s。所有电化学测试均在室温条件下进行。用型号为 JSM-6700F 扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合镀层表面微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 电流密度对镀层耐腐蚀性能的影响

在固定电沉积工艺的其它参数条件下, 改变电流密度, 分别取为 10 mA/cm², 15 mA/cm² 及 20 mA/cm² 制备复合镀层, 在 0.5 mol/L NaCl 溶液中浸泡 0.5 h 后测试 EIS 谱, 测试结果如图 1 所示。可以看出, EIS 谱由一容抗弧组成, 在低频部分出现散点, 可能是体系不稳定所致。由于 EIS 谱上仅呈现出一个时间常数, 故可用图 2 所示的反应电阻 R_{ct} 和双电层电容并联的电路来拟合, 常相位角元件

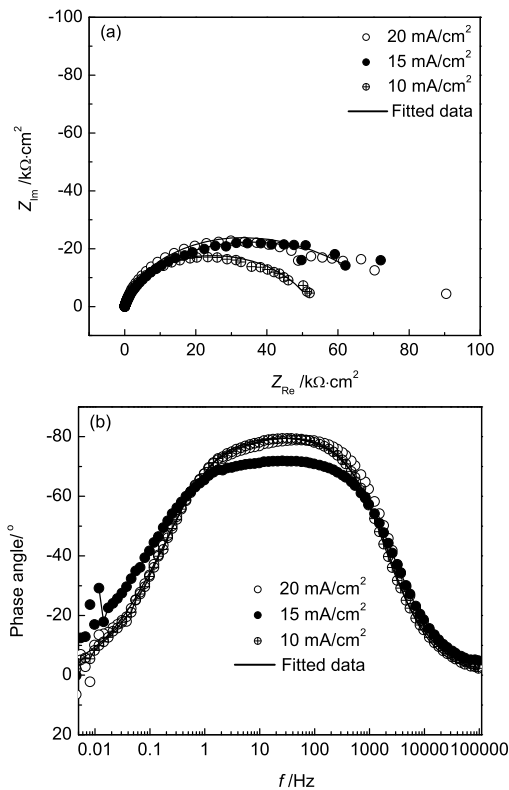


Fig.1 EIS of Ni-SiC nanocomposite coatings for different current densities (pH 4.00, temperature 50 °C, SiC concentration 6 g/L, stirring speed 200 r/min). (a) Nyquist plots, (b) Bode plots



Fig.2 Equivalent circuit of the metallic electrode/solution system

的阻抗由式 $Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n}$ 表示, 其中, n 称为常相位角元件的指数。 Y_0 为常相位角元件的导纳。 n 的取值范围定为 $0 < n < 1$, 当 $n=1$, CPE 相当于纯电容; 当 $n=0$, 相当于纯电阻; 而当 $n=-1$, 相当于纯电感。常相位角元件主要由电极的弥散效应引起。图 2 中, R_s 为溶液电阻, CPE 为等效电容。

图 1 所示等效电路的拟合曲线显示, 高频段的拟合结果较满意。根据拟合结果, 在 20 mA/cm², 15 mA/cm² 和 10 mA/cm² 条件下, 试样的反应电阻 (R_{ct}) 值分别为 83639 Ω·cm², 89551 Ω·cm², 22214 Ω·cm², 可知在低的电流密度条件下得到的镀层耐蚀性能不佳, 合适的电流密度是 15~20 mA/cm²。这可能是因为电流密度增大, 使过电势增大, 则基质金属的形核速度增大, 镀层结晶细致, 表面孔隙减小所致。另一方面, 电流密度增大, 基质金属的沉积速度增大, 那么黏附于阴极表面上的微粒被金属镀层完全覆盖所需的全部时间缩短, 意味着单位时间内可能进入镀层的微粒会多些, 而根据文献 [15] 知复合镀层的耐腐蚀性能随着镀液中 SiC 含量的增加递增, 故这也进一步解释了电流密度 15~20 mA/cm² 条件下制得镀层的耐腐蚀性能优于 10 mA/cm² 的条件下所制得的镀层。

3.2 SiC 粒子对镀层耐腐蚀性能的影响

固定电沉积工艺的其它参数, 改变镀液中 SiC 含

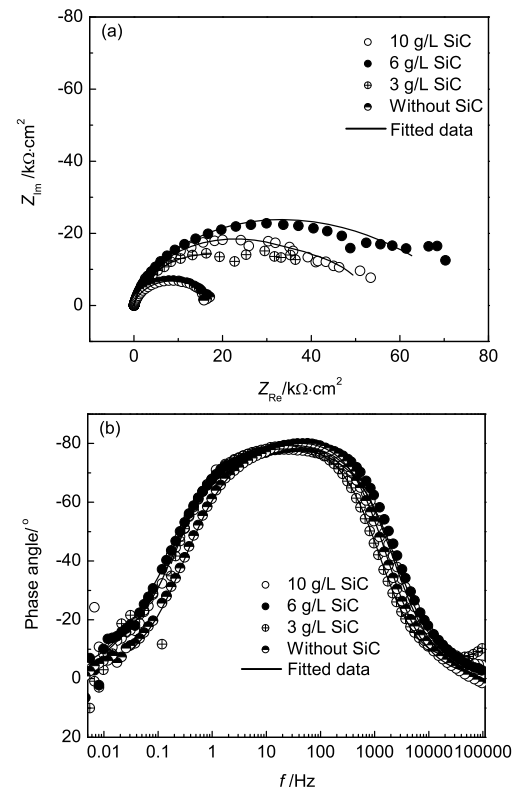


Fig.3 EIS of coatings for different SiC concentration in plating bath (pH 4.00, temperature 50 °C, current density 20 mA/cm², stirring speed 200 r/min). (a) Nyquist plots, (b) Bode plots

量, 分别为 0 g/L, 3 g/L, 6 g/L, 10 g/L, 获得复合镀层的 EIS 谱 (图 3)。可见, EIS 谱也是由一个时间常数组成, 同样可以用图 2 所示的等效电路拟合, 获得在不同 SiC 含量镀液中制得镀层的反应电阻, 按照镀液中的 SiC 含量从低到高, 其 R_{ct} 值分别为 15508 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 35637 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 83639 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 及 60632 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由此可以得出镀层的耐腐蚀性能排序: 6 g/L SiC > 10 g/L SiC > 3 g/L SiC > 0 g/L SiC。故可知, SiC 的加入提高了镀层的耐腐蚀性能, 镀液中 SiC 含量为 6 g/L 制得镀层的耐腐蚀性能最强。而镀液中 SiC 含

Table 1 Corrosion potential of the coatings at the conditions of different immersion time (V)

Coatings	0.5 h	6 h	192 h
15 mA/cm ²	-0.216	-0.238	-0.302
15 mA/cm ² , 6 g/L SiC	-0.216	-0.235	-0.310
20 mA/cm ²	-0.217	-0.257	-0.315
20 mA/cm ² , 10 g/L SiC	-0.238	-0.273	-0.299

量为 10 g/L 所制得镀层的耐腐蚀性能却不是最佳, 这可能是由于镀液 SiC 颗粒含量较高, 易出现团聚现象, 使得进入镀层中的 SiC 颗粒数量减少, 在镀层表面分布不均, 从而使得镀层的耐腐蚀性能降低。

结合电流密度对镀层耐腐蚀性能影响分析, 可知电流密度为 15 mA/cm²~20 mA/cm²、镀液中 SiC 质量浓度为 6 g/L~10 g/L 制得的镀层具有优良的耐腐蚀性能。

固定电沉积工艺的其它参数, 在电流密度为 15 mA/cm²、镀液中 SiC 含量为 6 g/L 和电流密度为 20 mA/cm²、镀液中 SiC 含量为 10 g/L 以及相应的镀液中不添加 SiC 的条件下制备镀层, 并测定它们分别在 NaCl 溶液和 HNO₃ 溶液中的腐蚀电化学性能。4 种镀层在 NaCl 溶液中浸泡 0.5 h, 6 h, 192 h 的 EIS 谱如图 4a,b,c 所示, 相应的腐蚀电位值示于表 1, 从表 1 可以看出, 随浸泡时间的延长, 各镀层腐蚀电位均变负, 这可能是镀层发生孔蚀, 引起金属

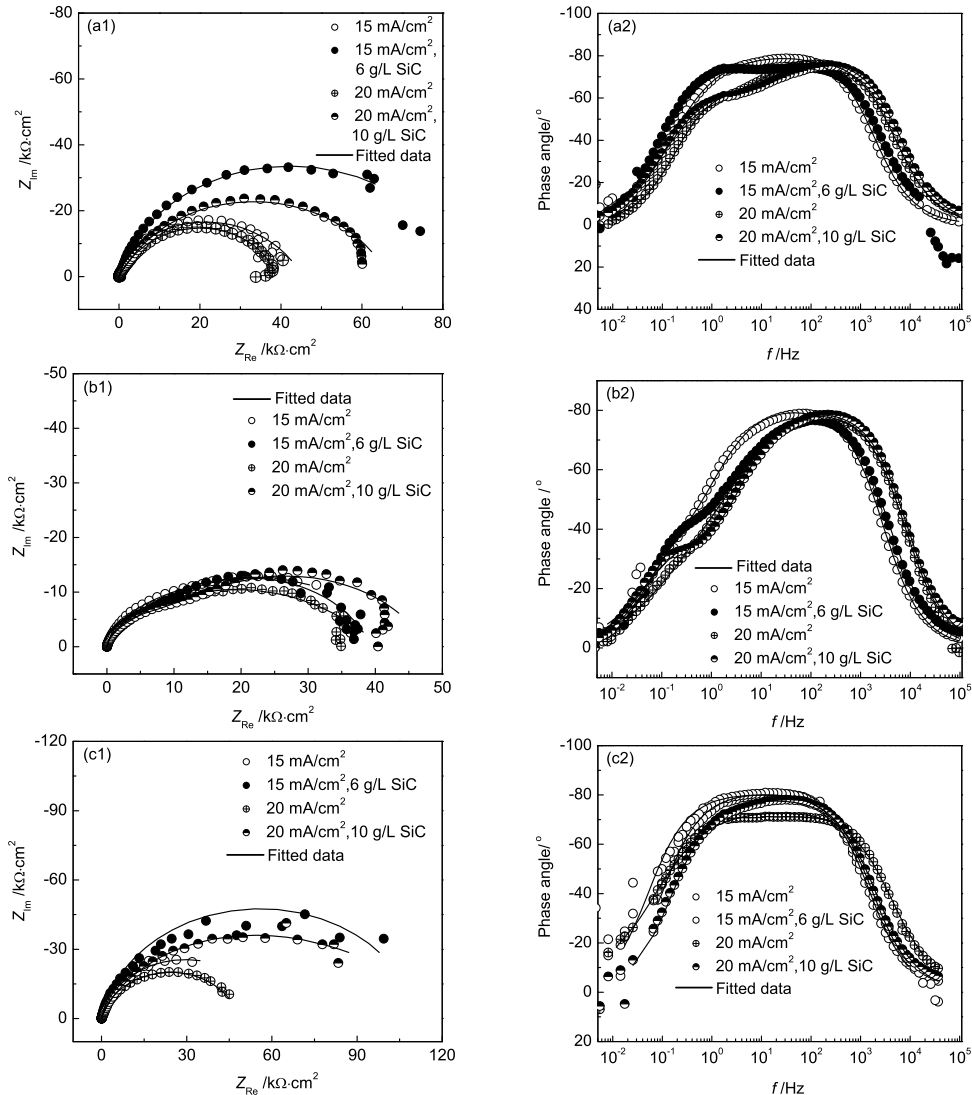


Fig.4 EIS of coatings immersed in 0.5 mol/L NaCl solution for different time (pH 4.00, temperature 50 °C, stirring speed 200 r/min). (a) 0.5 h, (b) 6 h, (c) 192 h

活化的原因。从图 4 可以看出, Ni-SiC 纳米复合镀层和纯 Ni 镀层的 EIS 谱在浸泡初期基本上呈现一个容抗弧,但随着浸泡时间的延长,谱图上出现两个时间常数(图 4b,c),用如图 5 所示的等效电路拟合阻抗谱。图中, R_s 为溶液电阻, R_{pore} 为金属电极上小孔的电阻, R_{ct} 为孔内金属的反应电阻, CPE1 和 CPE2 分别为金属/溶液界面和蚀孔处的电容的等效元件。根据图 5 中阻抗谱数据拟合,得到相应的反应电阻 R_{ct} 值(图 6)。 R_{ct} 的值越大,镀层的耐腐蚀性越强。从图 6 可以看出,纯 Ni 镀层与 Ni-SiC 纳米复合镀层两者曲线的变化趋势基本一致,随着腐蚀时间的延长,两种镀层的极化电阻在浸泡初期迅速降低,后期则趋于稳定。Ni-SiC 纳米复合镀层极化电阻比相应的纯 Ni 镀层的大,尤其是电流密度为 20 mA/cm^2 , 镀液中 SiC 含量为 10 g/L 制得的镀层。由前面 SiC 含量对镀层耐腐蚀性能影响的分析知,在微粒嵌入镀层中的速度大于基质金属沉积速度的条件下,电流密度增大,基质金属的沉积速度增大,晶粒细小,且单位时间内可能进入镀层的微粒会增多。因此 SiC 的加入使得镀层在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能升高,且随其含量的增加递增。

图 7 为 4 种镀层在 1 mol/L HNO_3 溶液中浸泡 0.5 h 后测得的 EIS 图。由于 Ni-SiC 纳米复合镀层在 HNO_3 溶液中的电化学阻抗谱的高频部分由一个的容抗弧组成,可以用反应电阻 R_{ct} 和双电层电容并联的电路(图 2)拟合,拟合后的结果列于表 2。从表 2 可以看出,含 SiC 的镀层的极化电阻相应比不含 SiC 的镀层的反应电阻要高得多。电流密度

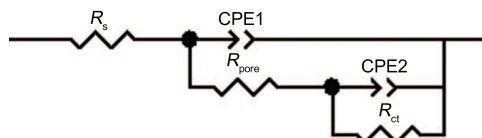


Fig.5 Equivalent circuit of two time constants for the EIS in Fig.4

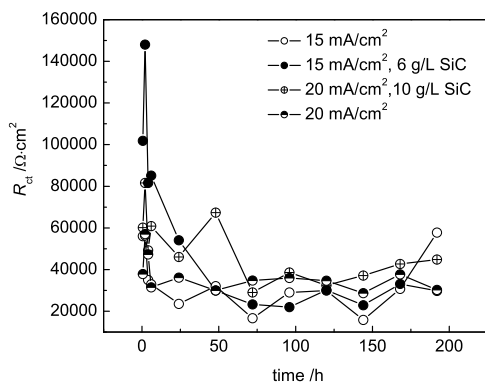


Fig.6 Variation of the R_{ct} of different coatings with the immersion time in 0.5 mol/L NaCl solution ($\text{pH}=4.00$, temperature= $50 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring speed= 200 r/min)

15 mA/cm^2 时,复合镀层的反应电阻约为纯 Ni 镀层的 2.9 倍;而电流密度 20 mA/cm^2 时,复合镀层的反应电阻增加为纯 Ni 镀层的 6.7 倍。可见,复合镀层具有比纯 Ni 镀层更加优异的耐 HNO_3 腐蚀

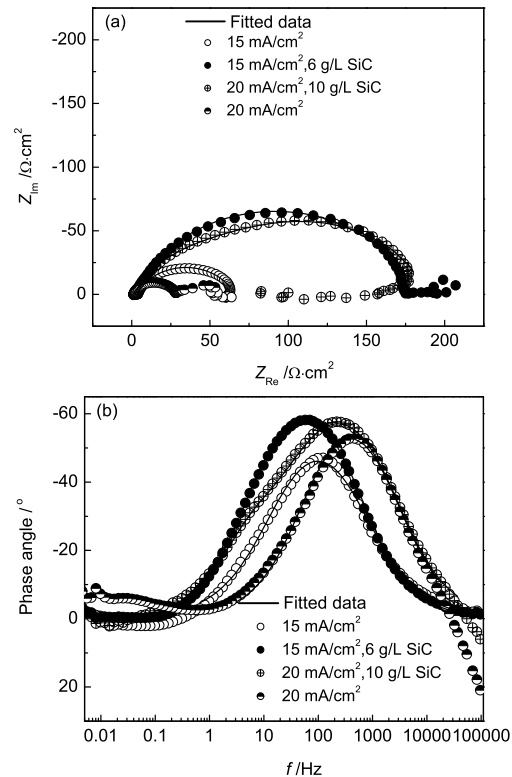


Fig.7 EIS of coatings in 1 mol/L HNO_3 solution ($\text{pH}=4.00$, temperature= $50 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring speed= 200 r/min). (a) Nyquist plots, (b) Bode plots

Table 2 High frequency fitting values of EIS in Fig.7

Coatings	R_s $/\Omega \cdot \text{cm}^2$	Y_0 $/\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	n	R_{ct} $/\Omega \cdot \text{cm}^2$
15 mA/cm^2	3.5	4.90×10^{-4}	0.77	60.8
15 mA/cm^2 , 6 g/L SiC	3.6	3.39×10^{-4}	0.81	175.0
20 mA/cm^2	1.11	3.34×10^{-4}	0.81	26.9
20 mA/cm^2 , 10 g/L SiC	1.97	3.40×10^{-4}	0.73	180.7

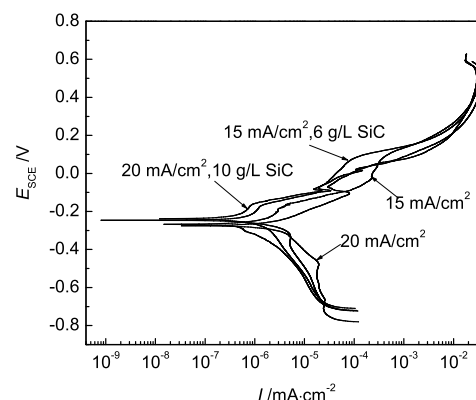


Fig.8 Polarization curves of different coatings in 0.5 mol/L NaCl solution ($\text{pH}=4.00$, temperature= $50 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring speed= 200 r/min)

Table 3 Fitted values of the polarization curves in Fig.8

Coatings	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V
15 mA/cm ²	1.35×10^{-6}	-0.268
15 mA/cm ² , SiC 6 g/L	6.75×10^{-7}	-0.247
20 mA/cm ²	2.17×10^{-6}	-0.275
20 mA/cm ² , SiC 10 g/L	4.51×10^{-7}	-0.239

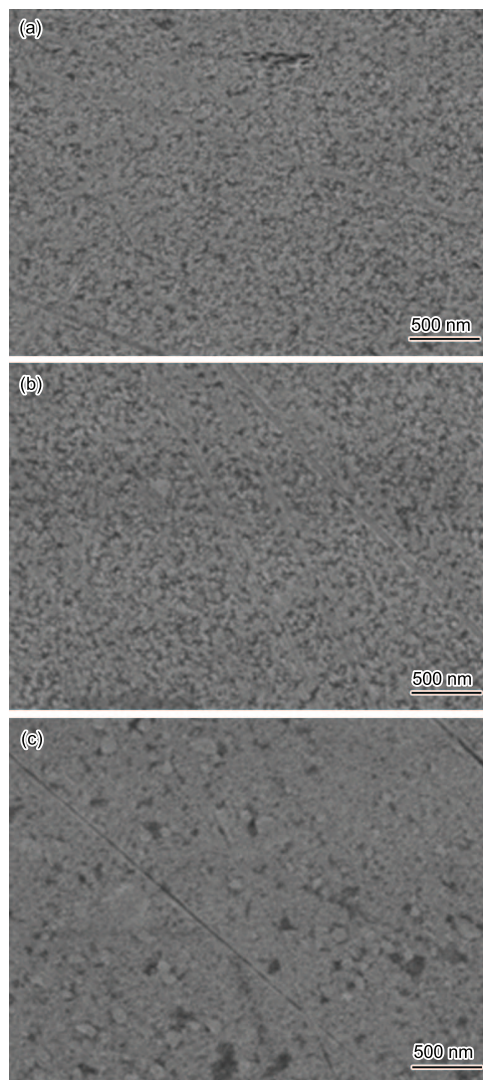


Fig.9 SEM morphologies of different coatings (pH=4.00, temperature=50 °C, stirring speed=200 r/min) at different condition. (a) 15 mA/cm², 6 g/L SiC; (b) 20 mA/cm², 10 g/L SiC; (c) pure Ni coating

能力,这也说明了 SiC 颗粒的加入促进了基质金属耐腐蚀性能的提高。

4 种镀层在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线测试结果如图 8 所示,拟合结果列于表 3。加入 SiC 粒子的两种镀层要比相应的两种纯 Ni 镀层的自腐蚀电流小一个数量级,并且自腐蚀电位升高,这说明了 SiC 纳米颗粒的加入在一定程度上提高了纯 Ni 镀层的耐腐蚀性能。这也与前面电化学阻抗谱的分析结果一致。

由上述的分析讨论可知, SiC 纳米颗粒的加入不

仅能够提高镀层在盐溶液中的耐腐蚀性能,还有助于增强镀层的耐酸腐蚀性能。根据文献 [2,13,16] 分析, SiC 纳米颗粒在电结晶过程作为活性形核点,有利于 Ni 晶的形核,间接的抑制了晶粒的长大,从而起到细化晶粒的作用;此外, SiC 纳米颗粒的加入也可以改变了镀层的表面组织形貌,使镀层的晶粒结构由规则的角锥状变为细小的粒状晶 [13,14],降低了表面粗糙度。对比两种镀层表面组织形貌的 SEM 图(图 9),也很容易看出 SiC 纳米颗粒的加入使镀层的表面形貌发生改变,与纯 Ni 镀层比较,复合镀层较为致密,表面粗糙度减小; SiC 颗粒作为一种惰性物质均匀分布在镀层表面,减少了纯 Ni 镀层的活性区域,降低金属溶解面积,可能导致镀层的腐蚀模式由孔蚀变为均匀腐蚀。也许正是通过这些因素的协调作用,使 Ni-SiC 纳米复合镀层的耐腐蚀性能优于纯 Ni 镀层的。这一结论与 Yao^[1]、H. Ataeefsfahani 等^[17]的研究结果一致。

4 结论

电流密度和 SiC 颗粒对镀层耐腐蚀性能的影响是相互牵制的。保持其他工艺因素不变,电流密度为 15 mA/cm²~20 mA/cm²、镀液中 SiC 浓度为 6 g/L 条件下制得的镀层在 0.5 mol/L NaCl 溶液中具有优良的耐腐蚀性能。且与纯 Ni 镀层相比, Ni-SiC 纳米复合镀层在盐溶液和 HNO₃ 溶液中表现出较好的耐腐蚀性能,这说明了 SiC 纳米颗粒的加入可以提高镀层的耐腐蚀性能。SEM 分析结果可知, SiC 颗粒改变了镀层的表面形貌,使复合镀层变得较为致密。

致谢: 感谢湖南大学开放基金对本研究部分测试工作所提供的资助。

参考文献

- [1] Yao Y W, Yao S W, Zhang L, et al. Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings [J]. Mater. Lett., 2007, 61(1): 67-70
- [2] Garcia-Lecina E, Garcia-Urrutia I, Diez J A, et al. Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54(9): 2556-2562
- [3] Wu B, Xu B S, Zhang B, et al. Preparation and properties of Ni/nano-Al₂O₃ composite coatings by automatic brush plating [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201(16-17): 6933-6939
- [4] Ciubotariu A C, Benea L, Lakatos-Varsanyi M, et al. Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nanocomposite coatings [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53(13): 4557-4563
- [5] Feng Q Y, Li T J, Zhang Z T, et al. Preparation of nanostructured Ni/Al₂O₃ composite coatings in high magnetic

- field [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201(14): 6247-6252
- [6] Thiemig D, Bund A. Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202(13): 2976-2984
- [7] Guo C, Zuo Y, Zhao X H, et al. Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202(14): 3385-3390
- [8] Jeon Y S, Byun J Y, Oh T S. Electrodeposition and mechanical properties of Ni-carbon nanotube nanocomposite coatings [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2008, 69(5-6): 1391-1394
- [9] Zhou Y B, Ding Y Z. Oxidation resistance of co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, 17(5): 925-928
- [10] Lee H K, Lee H Y, Jeon J M. Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201(8): 4711-4717
- [11] Burzynska L, Rudnik E, Koza J, et al. Electrodeposition and heat treatment of nickel/silicon carbide composites [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202(12): 2545-2556
- [12] Tan C Y, Liu Y, Zhao X S, et al. Nickel co-deposition with SiC particles at initial stage [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2008, 18(5): 1128-1133
- [13] Zhou Y, Zhang H, Qian B. Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(20): 8335-8339
- [14] Vaezi M R, Sadrnezhad S K, Nikzad L. Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics [J]. Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2008, 315(1-3): 176-182
- [15] Hu F, Chan K C, Song S Z, et al. Enhancement of corrosion resistance of electrocodeposited Ni-SiC composites by magnetic field [J]. J. Solid State Electrochem., 2007, 11(6): 745-750
- [16] Low C T J, Wills R G A, Walsh F C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201(1-2): 371-383
- [17] Atae-Esfahani H, Vaezi M R, Nikzad L, et al. Influence of SiC nanoparticles and saccharin on the structure and properties of electrodeposited Ni-Fe/SiC nanocomposite coatings [J]. J. Alloys. Compd., 2009, 484(1-2): 540-554

CORROSION BEHAVIOR OF THE Ni-SiC NANOCOMPOSITE COATINGS

WANG Ping¹, CHENG Yingliang¹, ZHANG Zhao²

1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082;

2. Department of Chemistry, Yuquan Campus, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Abstract: Ni-SiC nanocomposite coatings were prepared by means of the conventional electrocodeposition method. The technological parameters that make the nanocomposite coatings have a better corrosion resistance in 0.5 mol/L NaCl solution were preliminarily determined by using electrochemical impedance spectroscopy test (EIS). By comparing the charge transfer resistance of the coatings, it is shown that coatings prepared with current density range of 15 mA/cm²~20 mA/cm² and SiC content of 6 g/L have better corrosion resistance. The structure of coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The corrosion resistance of Ni-SiC nanocomposite coatings and pure nickel coatings in 0.5 mol/L NaCl solution and 1 mol/L HNO₃ solution was analyzed by immersion tests, electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves. As immersion time prolonged in 0.5 mol/L NaCl solution, the charge transfer resistance of Ni-SiC nanocomposite coatings and pure nickel coatings reduced rapidly at initial stage and then became stable at later stage. Moreover, the charge transfer resistance of Ni-SiC nanocomposite coatings were higher than those of pure nickel coatings at the most of the immersion time. In addition, the charge transfer resistance of coatings containing SiC particles were 2 to 5 times higher than those of coatings without SiC particles when they were immersed in 1 mol/L HNO₃ solution for 0.5 h. So the SiC nano-particles were helpful to improve the corrosion resistance of the coatings, which increased with increasing SiC content in the coatings. The effect of SiC nano-particles on the corrosion resistance was discussed in details.

Key words: electrodeposition, Ni-SiC nanocomposite coatings, corrosion resistance, electrochemical impedance spectroscopy