电沉积方式对 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层耐腐蚀性能的影响

敖正红[1,2]，薛玉君[2]，姜韶峰[1]，张德颖[1,2]，李献会[1,2]

（1. 洛阳轴研科技股份有限公司，河南 洛阳 471039；2. 河南科技大学，河南 洛阳 471003）

摘 要：目的 改善 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的耐腐蚀性能。**方法** 分别采用普通电沉积、旋转阴极电沉积、超声电沉积和超声-旋转阴极电沉积四种方式制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，分析镀层的 ZrO_2 含量和微观形貌，研究镀层的耐腐蚀性能。**结果** 普通电沉积镀层的 ZrO_2 含量高，但晶粒粗大，组织不够致密，腐蚀速率高，腐蚀后的微观表面存在很多大的腐蚀坑洞。旋转阴极和超声辅助电沉积的镀层 ZrO_2 含量较低，但晶粒有所细化，耐腐蚀性能提高。超声-旋转阴极电沉积的镀层 ZrO_2 含量最低，但晶粒细化程度最高，组织致密度也最好，腐蚀速率低，表面腐蚀特征不明显。**结论** 超声场和旋转阴极都会影响镀层的组织结构和 ZrO_2 含量，超声波和旋转阴极协同作用下的效果最为显著，制备的纳米复合镀层耐腐蚀性能最好。

关键词： 电沉积；超声波；旋转阴极；纳米复合镀层；耐腐蚀性

中图分类号： TQ153.1 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2015)01-0072-05

Effects of Different Electrodeposition Methods on Corrosion Resistance of Ni-ZrO_2 Nanocomposite Coatings

AO Zheng-hong[1,2], *XUE Yu-jun*[2], *JIANG Shao-feng*[1], *ZHANG De-ying*[1,2], *LI Xian-hui*[1,2]

(1. Luoyang Bearing Science & Technology Co., Ltd, Luoyang 471039, China;
2. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT: Objective To improve the corrosion resistance of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings. **Methods** Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings were prepared by common electrodeposition, rotating cathode electrodeposition, ultrasound electrodeposition and ultrasound-rotating cathode electrodeposition. The ZrO_2 content and the surface morphology of nanocomposite coatings were analyzed. The corrosion resistance of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings was studied. **Results** Although the ZrO_2 content of the coating prepared by common electrodeposition was high, it had coarse grain and loose structure. Its corrosion rate was high and the surface morphol-

收稿日期： 2014-08-06；**修订日期：** 2014-09-07

Received: 2014-08-06; **Revised**: 2014-09-07

基金项目： 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-0941)；河南省科技创新人才计划项目(124100510022)；高速精密数控机床轴承系列产品升级及产业化关键技术研发(2012X04004011)

Fund: Supported by New Century Excellent Talents of Ministry of Education(NCET-11-0941), Science and Technology Innovation Talents of Henan Province (124100510022) and Production Upgrade and Industrialization Key Technology Research of the High Speed Precision CNC Machine Bearing(2012X04004011)

作者简介： 敖正红(1984—)，男，河南人，硕士生，主要研究方向为轴承设计与制造、表面特种技术。

Biography: AO Zheng-hong (1984—), Male, from Henan, Master graduate student, Research focus: design and manufacture of bearings, surface technology.

通讯作者： 薛玉君(1971—)，男，教授，主要研究方向为机械产品数字化设计、高性能表面涂层设计与制造。

Corresponding author: XUE Yu-jun (1971—), Male, Professor, Research focus: digital design of mechanical products, design and manufacture of high performance coating.

ogy was corroded with many pits or holes. The ZrO_2 contents of the coating prepared by rotating cathode electrodeposition or ultrasound electrodeposition decreased. But its grains became refined and the corrosion resistance was good. The ZrO_2 content of the coating prepared by ultrasound-rotating cathode electrodeposition was the lowest. But it had the highest degree of grain refinement and structure density in these four methods. The corrosion rate was the lowest and the corrosion resistance was the highest. **Conclusion** The ZrO_2 content and microstructure were influenced by ultrasound and ultrasound-rotating in electrodeposition. The nanocomposite coatings prepared by ultrasound-rotating cathode electrodeposition exhibited excellent corrosion resistance.

KEY WORDS: electrodeposition; ultrasound; ultrasound-rotating; nanocomposite coating; corrosion resistance

纳米复合电沉积技术是一种新兴的表面技术,成为了相关学者关注的焦点之一。将纳米颗粒材料(粒径尺寸 1 ~100 nm)作为第二相强化颗粒应用于复合电沉积中,制备出的纳米复合沉积层表现出许多优异性能,诸如耐磨减摩性、耐腐蚀性、耐高温氧化性和特殊的装饰外观等[1—2]。随着复合电沉积技术研究的不断深入,人们不再局限于通过改变第二相强化颗粒来提升镀层性能,而是通过改变复合电沉积方式,提升纳米颗粒在沉积中的强化作用,以达到改善沉积层性能的目的。将超声波引入到复合电沉积中,可有效解决纳米颗粒团聚的问题,细化沉积层晶粒,提高组织致密度[3]。将脉冲电流应用于复合电沉积中,可以减轻电沉积过程中的析氢现象,提升沉积层中的纳米颗粒含量,提高沉积层的表面平整度[4—5]。还有研究表明[6—7],电沉积时,向垂直电场中施加磁场,也可以改变纳米颗粒的共沉积方式,提高沉积层性能。

传统电沉积技术中,阴极多为静止,晶粒一直处于自然生长状态,极易粗大,不利于形成优质沉积层。阴极旋转辅助电沉积是指电沉积中阴极始终处于旋转状态。在复合电沉积中采用转动的阴极,阴极表面与镀液形成相对运动,可以打断晶粒的自然生长过程,增大形核率,达到细化晶粒的目的[8—9]。同时,镀液冲刷阴极表面,可以及时清理掉阴极表面的析氢和吸附能力较差的大尺寸粒子,促使沉积层晶粒细化,降低孔隙率,提高致密性和硬度。

文中分别采用普通复合电沉积、超声复合电沉积、旋转阴极复合电沉积和超声-旋转阴极复合电沉积制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层,并对镀层进行颗粒含量、微观组织和表面形貌分析,考察镀层的耐腐蚀性能。

1　试验

1.1　复合电沉积

图 1 为电沉积装置示意图,其主要组成部分有:SMD-30 型脉冲电源、KQ-300VDB 型三频数控超声波发生器、电沉积槽、EMS-12 型遥控潜水磁力搅拌器、阴极旋转装置等。

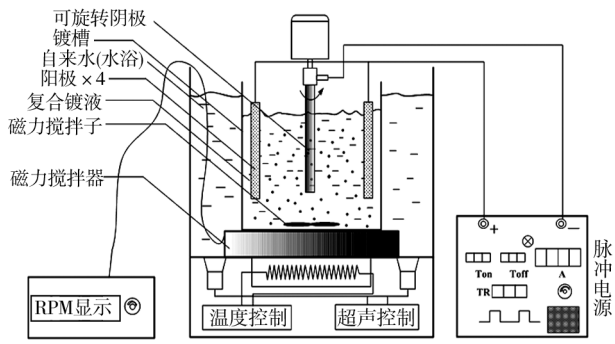


图 1　电沉积装置示意

Fig. 1 Sketch of the experimental device

复合电沉积过程中,用不锈钢圆柱作为阴极,置于电解液槽中央并转动;以 4 块镍板作为阳极,均布于阴极周围。整个电沉积过程在超声场中进行,期间磁力搅拌器不停搅拌复合电解液,整个电沉积环境温度为 45 ℃。沉积工艺条件为:脉冲电流平均电流密度 4 A/dm^2,脉冲频率 666 Hz,占空比 0.4,阴极转速 800 r/min,超声波功率 120 W,超声波频率 28 kHz,ZrO_2 纳米颗粒添加量 0 ~80 g/L。

1.2　表征及测试

利用 FEI Quanta FEG 650 型场发射环境扫描电子显微镜(ESEM)分析镀层的微观表面形貌,并用其附件能谱仪(EDS)对镀层中 ZrO_2 的含量进行测定。利用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)分析腐蚀表面。

沉积层的耐腐蚀性能通过腐蚀失重进行评定。腐蚀介质为 5%(质量分数)的 H_2SO_4 溶液,温度为 25 ℃,腐蚀时间为 12 天,每隔 2 天对试样进行失重测试。腐蚀速率 $\nu_f = (m_0 - m_1)/(S \times t)$,其中 m_0 和 m_1 分别为试样腐蚀前后的质量,S 为试样的表面积,t 为腐蚀时间。腐蚀试验中,每种试样取 3 个,测出各样品的腐蚀速率,算得其平均值作为有效腐蚀速率。

2 结果与分析

2.1 纳米复合镀层的 ZrO_2 含量

如图 2 所示,采用不同的电沉积方式,Ni-ZrO_2 纳米复合镀层中 ZrO_2 的含量均随镀液中 ZrO_2 纳米颗粒添加量的增加而先大幅增加,后趋于平缓。分析认为,镀液中 ZrO_2 纳米颗粒含量较低时,其分布密度低,单位时间内吸附于阴极表面的纳米颗粒少,因此共沉积的 ZrO_2 纳米颗粒也少;随着镀液中 ZrO_2 纳米颗粒添加量的增大,单位时间内吸附于阴极的纳米颗粒增多,因此镀层中 ZrO_2 的含量提高。不过在常温下,ZrO_2 纳米颗粒具有绝缘特性,当其在镀液中的密度过高时,由于基质金属的包容能力有限,纳米粒子会不均匀地覆于阴极表面,造成阴极表面电流密度不均匀,阻碍纳米颗粒继续沉积,所以最终镀层中的 ZrO_2 含量会处于一个平衡状态。

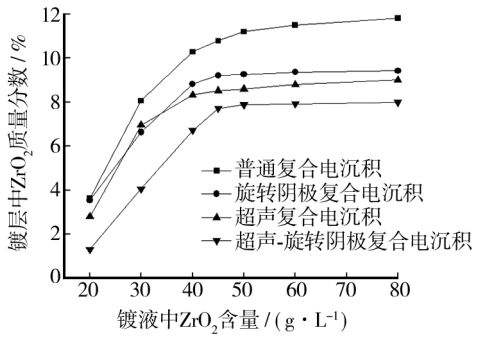


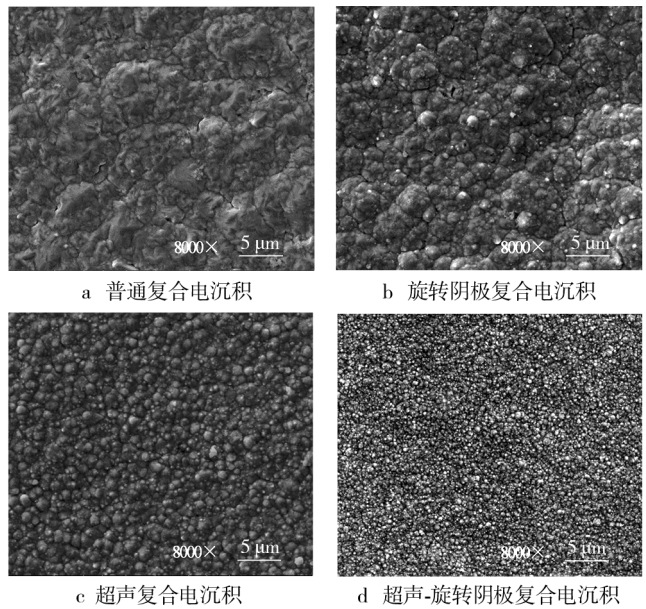
图 2 不同电沉积方式所得镀层的 ZrO_2 含量

Fig. 2 ZrO_2 content of coatings prepared by different electrodeposition methods

从图 2 还可以看出,就 ZrO_2 含量而言,普通复合电沉积镀层较高,超声-旋转阴极电沉积镀层较低,其余两种镀层居中。普通复合电沉积采用的是脉冲电流,脉冲电流能降低电沉积中的浓差极化现象,促进纳米颗粒的共沉积。旋转阴极电沉积时,圆柱型阴极转动,表面与溶液因相对运动而产生摩擦,液体的冲刷作用会影响纳米颗粒在阴极表面的吸附,从而影响镀层中 ZrO_2 的含量。超声复合电沉积中,超声扰动作用会使原本已经吸附于阴极表面的纳米颗粒脱落回到镀液中,影响纳米颗粒共沉积[10—12]。超声-旋转阴极电沉积时,旋转和超声的双重作用对纳米颗粒与基质金属共沉积的影响更大,所以镀层中的 ZrO_2 含量最低。

2.2 纳米复合镀层的微观形貌

图 3 为四种不同电沉积方式下制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的微观形貌。普通电沉积复合镀层的晶粒粗大,如图 3a 所示。旋转阴极电沉积和超声电沉积制备的复合镀层晶粒有所细化,致密度也有所提高,如图 3b 和图 3c 所示。阴极旋转时,液体不断冲刷阴极表面,及时清理了阴极析氢;超声辅助能有效抑制纳米颗粒的团聚,促进纳米颗粒均匀分布,还能打断晶粒的自然生长状态,起到细化晶粒的作用。超声-旋转阴极电沉积复合镀层表面平整,晶粒细化程度高,晶粒大小均匀,且致密度高,如图 3d 所示。超声和旋转阴极同时应用于复合电沉积中时,二者的协同作用使镀液中纳米颗粒的团聚现象得到抑制,更多纳米级别的粒子实现了共沉积,形核几率增大;同时二者协同作用对阴极析氢的抑制更加显著,有效地优化了电结晶环境[13—14],使得电结晶的形核率增加;这两个方面都能促进晶粒细化,所以该条件下制备的复合镀层微观形貌更为优异。



a 普通复合电沉积 b 旋转阴极复合电沉积

c 超声复合电沉积 d 超声-旋转阴极复合电沉积

图 3 不同电沉积方式所得镀层的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of coatings prepared with different electrodeposition methods

2.3 纳米复合镀层的耐腐蚀性能

2.3.1 腐蚀速率

图 4 为四种不同电沉积方式下制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层在 5% H_2SO_4 溶液中,腐蚀速率随时间的变化曲线。如图 4 所示,随着腐蚀时间的延长,复合镀层的腐蚀速率不断变大。原因在于随着腐蚀的进

行,镀层与腐蚀介质的接触表面不断增大,腐蚀失重加快。由图 4 还可以看出,普通复合电沉积镀层的腐蚀速率最高,施加外界辅助方式电沉积的镀层腐蚀速率较低。分析认为,普通复合电沉积过程中,ZrO_2 纳米颗粒未充分分散,多以团聚体形式存在,沉积进入镀层后,晶粒依然粗大,造成组织疏松,纳米颗粒的作用不能充分发挥。在超声或旋转阴极辅助的条件下,纳米颗粒的团聚得到一定的抑制,电沉积环境有所优化,镀层晶粒细化,组织的致密度增强,故耐腐蚀性能得到提升。而在超声-旋转条件下制备时,二者的协同作用使得镀层的晶粒细化程度更高,致密度大幅提升,孔隙率大大降低(见图 3d),残余应力被显著消除,因此镀层的耐腐蚀性能好。

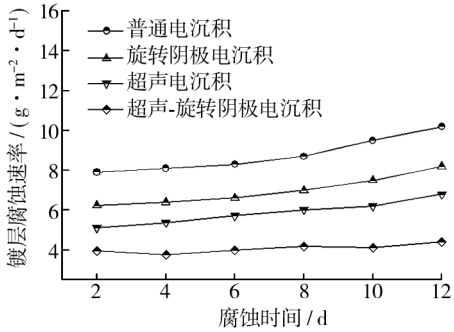


图 4　不同电沉积方式所得镀层的腐蚀速率

Fig. 4 Corrosion rates of coatings prepared with different electrodeposition methods

2.3.2　腐蚀形貌

图 5 为不同电沉积方式下制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层在 5% H_2SO_4 溶液中腐蚀 12 天后的微观形貌。普通复合电沉积镀层腐蚀后,表面出现了大量的孔洞,孔洞与孔洞相连,表面凹凸不平,腐蚀情况严重,如图 5a 所示。超声波和旋转阴极两种复合镀层的表面腐蚀情况有所减轻,腐蚀坑洞减少且变小,超声电沉积镀层表面基本没有腐蚀坑洞出现,但表面凹凸不平,如图 5b 和图 5c 所示。超声-旋转阴极电沉积镀层腐蚀后的表面平整致密,几乎没有出现腐蚀坑洞,耐腐蚀性能十分优秀,如图 5d 所示。Ni-ZrO_2 纳米复合镀层中的纳米颗粒起到细晶强化和弥散强化作用,纳米粒子的分布情况和粒径大小对镀层微观结构的影响很大,ZrO_2 纳米颗粒尺寸越小,分布越均匀,镀层致密度就越好。超声和旋转阴极作用均能抑制纳米颗粒团聚,促进小尺寸纳米颗粒共沉积,抑制大尺寸纳米颗粒团聚体进入镀层,从而强化纳米颗粒在镀层中的作用;此外,电沉积中的阴极表面析氢也是制约镀层性能提升的一个方面,超声和旋转阴极的引入很好地解决了这一难题,且优化了电沉积环境,使得镀层致密度更好,耐腐蚀性得到提高[12,15]。

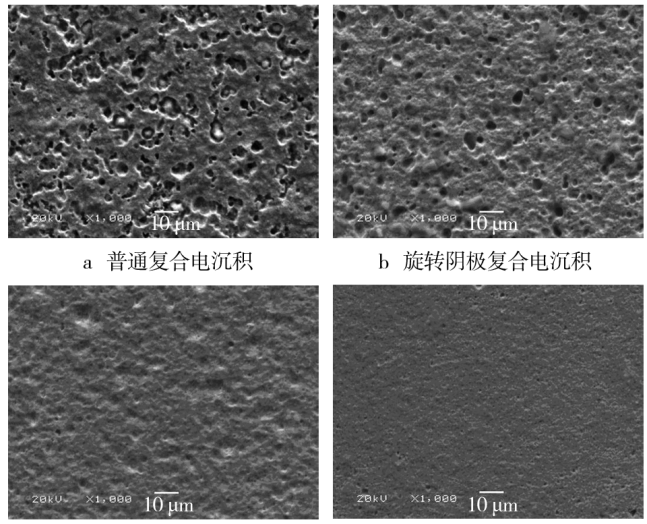


图 5　不同电沉积方式所得镀层腐蚀后的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of coatings prepared with different electrodeposition methods after corrosion

3　结论

1) 纳米复合镀层中的 ZrO_2 含量受超声波、旋转阴极等因素的影响,在同等条件下,超声-旋转阴极电沉积方式下制备的纳米复合镀层 ZrO_2 含量最低。

2) 超声波、旋转阴极的引入对 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的微观形貌有明显改善作用,使其晶粒细化,组织致密。超声-旋转阴极电沉积方式下的纳米复合镀层表面最为平整,晶粒最为细化、均匀,组织也最为致密。

3) 超声波、旋转阴极对 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的耐腐蚀性有明显影响。引入超声波或旋转阴极后,制备的纳米复合镀层在 5% H_2SO_4 中的腐蚀情况减轻。超声-旋转阴极条件下制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层腐蚀速率低,腐蚀面积小,几乎没有腐蚀坑洞,腐蚀特征不明显,表现出优异的耐腐蚀性能。

参考文献

[1] 李献会,薛玉君,敖正红,等. 组合超声条件下电沉积 Ni-Nd_2O_3 纳米复合镀层的耐腐蚀性能[J]. 表面技术,2013,42(5):1—4.

LI Xian-hui, XUE Yu-jun, AO Zheng-hong, et al. Corrosion Resistance of Ni-Nd_2O_3 Nanocomposite Coatings Prepared by Electrodeposition in Combination Ultrasonic Field[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 1—4.

[2] KUMAR K A, KALAIGNAN G P, MURALIDHARAN V S. Direct and Pulse Current Electrodeposition of Ni-W-TiO_2 Nanocomposite Coatings[J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 2827—2834.

[3] 章勇, 朱增伟, 朱荻. 辅助磨擦对镍电铸层力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(5): 1377—1382.
ZHANG Yong, ZHU Zeng-wei, ZHU Di. Effect of Attrition on Mechanical Properties of Electroformed Nickel[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(5): 1377—1382.

[4] 何新快, 吴璐烨, 侯柏龙, 等. 三价铬超声-脉冲电沉积 Cr/SiC 纳米复合镀层[J]. 功能材料, 2013, 44(6): 906—910.
HE Xin-kuai, WU Lu-ye, HOU Bo-long, et al. Pulse Electrodeposition of Nano Cr/SiC Composite Coatings from Trivalent Chromium Baths in Ultrasonic Field[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(6): 906—910.

[5] 夏法锋, 黄明, 马春阳, 等. 电沉积方式对 Ni-SiC 纳米镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(16): 2429—2431.
XIA Fa-feng, HUANG Ming, MA Chun-yang, et al. Effects of Electrodeposition Methods on Corrosion Resistance of Ni-SiC Nanocomposite Coatings [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(16): 2429—2431.

[6] XIA F, XU H, LIU C, et al. Microstructures of Ni-AlN Composite Coating Prepared by Pulse Electrodeposition Technology [J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 7—11.

[7] 刘娜娜, 吴蒙华, 李智, 等. 磁场作用下电沉积镀层技术的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(3): 649—654.
LIU Na-na, WU Meng-hua, LI Zhi, et al. Research Progress of the Electrodeposition Technology under Magnetic Field [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(3): 649—654.

[8] 李学磊, 朱增伟, 章勇, 等. 基于复杂型面薄壁零件成形的电铸试验研究[J]. 航空学报, 2010, 31(10): 2068—2074.
LI Xue-lei, ZHU Zeng-wei, ZHANG Yong, et al. Experimental Research on Electroforming of Complex Parts with Thin Wall[J]. Acta Aeronautica et Astronautics Sinica, 2010, 31(10): 2068—2074.

[9] LEISNER P, PERSSON P O A, HALD J, et al. Influence of Ultrasound and Cathode Rotation on Formation of Intrinsic Stress in Ni Films during Electrodeposition [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2011, 89(3): 137—142.

[10] 王琳, 孙本良, 许为, 等. Ni-ZrO_2 纳米复合电镀工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 67—69.
WANG Lin, SUN Ben-liang, XU Wei, et al. A Study on Ni-ZrO_2 Nano-composite Plating [J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 67—69.

[11] WU H, ZHAO G L, MU J W, et al. Effects of Ultrasonic Dispersion on Structure of Electrodeposited Ni Coating on AZ91D Magnesium Alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2010, 20: 703—707.

[12] VAEZI M R, SADRNEZHAAD S K, NIKZAD L. Electrodeposition of Ni-SiC Nano-composite Coatings and Evaluation of Wear and Corrosion Resistance and Electroplating Characteristics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 315: 176—182.

[13] 王涛, 于峰, 李慕勤. 阴极旋转电沉积生物陶瓷涂层的工艺研究[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 49—52.
WANG Tao, YU Feng, LI Mu-qin. Research on Technology of Electrodeposition Bioceramic Coating by Cathode Revolving[J]. Surface Technology, 2005, 34(5): 49—52.

[14] TASIĆ G S, LAČNJEVAC U, TASIĆ M M, et al. Influence of Electrodeposition Parameters of Ni-W on Ni Cathode for Alkaline Water Electrolyser[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(11): 4291—4297.

[15] MOTI E, SHARIAT M H, BAHROLOLOOM M E. Influence of Cathodic Overpotential on Grain Size in Nanocrystalline Nickel Deposition on Rotating Cylinder Electrodes [J]. Journal of Applied Electrochemistay, 2008, 38: 605—612.