

试验研究

## 超声-电沉积 Ni-纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层耐蚀性能研究

吴庆利<sup>1</sup>, 吴蒙华<sup>2</sup>, 黄树涛<sup>1</sup>, 李智<sup>2</sup>, 夏法锋<sup>3</sup>, 赵娜<sup>4</sup>

(1. 沈阳理工大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 大连大学机械工程学院, 辽宁 大连 116622;  
3. 大连理工大学机械工程学院, 辽宁 大连 116023; 4. 大连日立机械设备有限公司, 辽宁 大连 116032)

[摘要] 采用超声-电沉积法, 在 20# 钢上制备 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层。通过将试验样片恒温 25℃ 静态全浸泡在 pH=3.5、NaCl 的质量分数为 5% 的溶液中浸泡 210h 的方法, 研究脉冲电流密度、脉冲占空比、超声波功率、纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒浓度等工艺参数对纳米复合镀层耐蚀性能的影响。利用扫描电镜 (SEM) 观察复合镀层表面形貌及测量复合镀层的断面厚度; 利用理学 D/max 2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定镀层中含有第二相纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子。

[关键词] 复合镀层; Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 耐蚀性; 超声波

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0001-04

## Study on the Performance of Corrosion Resistance of Ultrasonic-electrodeposited Ni-nano $\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Coatings

WU Qing-li<sup>1</sup>, WU Meng-hua<sup>2</sup>, HUANG Shu-tao<sup>1</sup>, LI Zhi<sup>2</sup>, XIA Fa-feng<sup>3</sup>, ZHAO Na<sup>4</sup>

(1. Mechanical Engineering College, Shenyang University of Science and Technology, Shenyang 110168, China;  
2. Department of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China;  
3. Mechanical Engineering College, Dalian University of Science and Technology, Dalian 116023, China;  
4. Dalian Hitachi Machinery & Equipment Co., Ltd, Dalian 116032, China)

[Abstract] Ni-nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings were prepared on the 20# steel substrates by ultrasonic-electrodeposited technology. Through the method of the samples constant temperature 25℃ were statically and entirely dipped in the pH=3.5, 5% NaCl solution at constant temperature 25℃ lasting 210h, the effects of pulse current density, duty ratio of pulse, ultrasonic waves, and nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentration on the corrosion resistance of nano-composite coatings were deeply studied. Surface morphology and thickness of composite coating were observed and measured by SEM; Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  was ascertained by XRD.

[Key words] Composite coating; Ni-nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Corrosion resistance; Ultrasonic wave

## 0 引言

近年来, 纳米复合镀作为制备复合材料的一种新途径在我国得到迅猛的发展, 也是新兴材料研究中的一个重要领域。纳米复合镀是一种以金属为基体, 通过电沉积或化学镀的方法使金属离子与固体纳米颗粒共沉积到金属表面而获得复合镀层的方法<sup>[1-3]</sup>。纳米复合镀层制备中纳米颗粒均匀分散一直是个难解决的问题。超声波在液体媒质中传播时产生的空化效应和机械剪切效应, 在纳米复合镀工艺中可以有效地分散纳米颗粒, 细化晶粒, 从而保证纳米复合镀层具有良好的组织性能, 改善镀层

晶向, 增加镀层光亮度, 提高硬度和耐蚀性等<sup>[4-5]</sup>。

本文采用瓦特型镀液中添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 引入超声搅拌, 制备 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层。采用静态全浸泡失重法测得纳米复合镀层单位表面积平均腐蚀速率。利用扫描电镜 (SEM) 观察复合镀层的表面形貌和测量纳米复合镀层厚度, 利用理学 D/max 2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析镀层中是否含有第二相纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子。

## 1 试验过程

### 1.1 纳米复合镀层制备

基材采用基体 20# 钢, 尺寸为 30mm × 20mm × 1mm。主要试剂: 250 ~ 350 g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 35 ~ 45 g/L  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 30 ~ 45 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体 (平均粒径 50nm, 纯度大于 99.9%) 为 4.5 ~ 6.5 g/L, 润湿剂为 10mg/L, 表面活性剂为 30mg/L, 光亮剂

[收稿日期] 2006-10-08

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50475108); 大连市科技计划项目 (2005A12GX050)

[作者简介] 吴庆利 (1980-), 男, 辽宁海城人, 硕士, 主要从事特种加工工艺 (以电化学复合加工为主)。

为  $1\text{g/L}$ , 阴极脉冲电流密度为  $2 \sim 4\text{A/dm}^2$ , 脉冲电流占空比为  $30\% \sim 70\%$ ,  $\text{pH}$  值为  $4.6$ , 温度为  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 超声功率为  $0 \sim 300\text{W}$ 。极间距为  $30\text{mm}$ 。

为保证纳米粒子在镀液中均匀分散, 首先将纳米粒子、润湿剂、表面活性剂放入去离子水中室温下超声充分润湿、分散后再将纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶液倒入瓦特型镀液中稀释, 调节  $\text{pH}$  值, 再对混合镀液进行超声分散  $20\text{min}$ , 最后恒温  $40^\circ\text{C}$ , 施镀  $40\text{min}$ 。基本工艺流程如下: 钢片→打磨→化学除油→化学除锈→稀盐酸活化 ( $30\text{s}$ )→超声电沉积复合镀→醇洗→吹干→测试。

## 1.2 镀层耐蚀试验

采用静态全浸泡腐蚀试验方法, 将样片全浸泡在  $\text{pH} = 3.5$ 、质量分数为  $5\%$  的  $\text{NaCl}$  溶液恒温  $25^\circ\text{C}$ , 浸泡  $210\text{h}$ 。实验称重所用天平为  $\text{FA1604}$  型电子分析天平每  $30\text{h}$  称 1 次镀层腐蚀失重量, 通过公式求出镀层单位面积平均腐蚀速率: 单位面积平均腐蚀速率 = 单位面积总失重/腐蚀时间。

## 1.3 性能测试

利用日本电子公司的  $\text{JSM-6460LV}$  型扫描电镜 ( $\text{SEM}$ ) 观察复合镀层的表面形貌及测量复合镀层厚度; 利用理学  $\text{D/max 2400}$  型 X 射线衍射仪 ( $\text{XRD}$ ) 分析 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  镀层中是否含有纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相。

# 2 试验结果与分析

## 2.1 脉冲电流密度对复合镀层平均腐蚀速率的影响

保持  $\text{pH}$  值  $4.6$ 、镀液温度  $40^\circ\text{C}$ 、纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度  $5\text{g/L}$ 、脉冲电流占空比  $40\%$ 、超声功率  $200\text{W}$  等工艺参数固定不变, 单独改变脉冲电流密度  $2 \sim 4\text{A/dm}^2$ , 制备 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层。Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层单位面积平均腐蚀速率随脉冲电流密度变化如图 1 所示。可见, 复合镀层单位面积平均腐蚀速率随脉冲电流密度增大呈先增后减趋势。

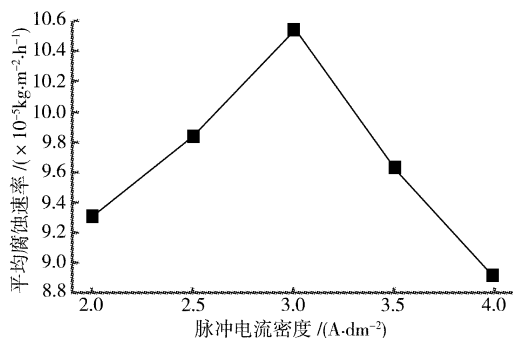


图 1 脉冲电流密度对镀层单位面积平均腐蚀速率影响

Figure 1 The effect of pulse current density on the corrosion rate of average surface composite coatings

这是因为: 脉冲电流密度小于  $3\text{A/dm}^2$  时, 虽然脉冲电流密度逐渐增大, 但镍晶核生长一直较缓慢, 包裹纳米颗粒能力不强, 在腐蚀试验过程中镀层中的纳米颗粒易脱落而形成点蚀孔, 加快镀层腐蚀速率。当脉冲电流密度超过  $3\text{A/dm}^2$  时, 阴极板吸附带电纳米颗粒能力增强,  $\text{Ni}^{2+}$  沉积速度加快, 晶核包裹纳米颗粒能力提高, 纳米颗粒牢固地镶嵌在镀层中而形成致密镀层, 镀层耐蚀性逐渐增强<sup>[6-8]</sup>。

## 2.2 脉冲电流占空比对复合镀层平均腐蚀速率的影响

保持  $\text{pH}$  值  $4.6$ 、镀液温度  $40^\circ\text{C}$ 、纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量浓度  $5\text{g/L}$ 、阴极脉冲电流密度  $3\text{A/dm}^2$ 、超声功率  $200\text{W}$  等工艺参数固定不变, 单独改变脉冲电流占空比  $30\% \sim 70\%$ , 制备 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层。Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层单位面积平均腐蚀速率随脉冲电流占空比变化如图 2 所示。可见, 复合镀层单位面积平均腐蚀速率随脉冲电流占空比增大呈先减后增趋势。

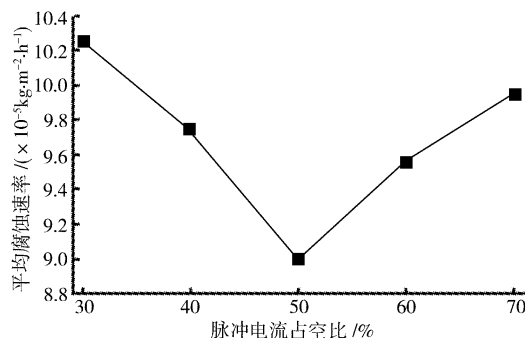


图 2 脉冲电流占空比对镀层单位面积平均腐蚀速率影响

Figure 2 The effect of duty ratio of pulse on the corrosion rate of average surface composite coatings

这是因为, 脉冲电流占空比与脉冲电流导通时间  $t_{\text{on}}$  成正比变化。随着脉冲电流导通时间  $t_{\text{on}}$  增加, 镀层中沉积纳米颗粒含量增多, 阴极附近的纳米颗粒浓度随纳米颗粒沉积量增加而降低, 镀液中纳米粒子碰撞机会减少, 镀液中纳米颗粒团聚现象减轻, 纳米颗粒在镀层中分布均匀, 镀层致密, 利于镀层耐腐蚀。当脉冲电流占空比超过  $50\%$  时, 随着脉冲电流导通时间  $t_{\text{on}}$  加长, 纳米颗粒沉积速率大于溶液中纳米颗粒扩散速率, 在阴极附近出现纳米浓度差, 上层镀层纳米颗粒含量少, 并且脉冲电流导通时间  $t_{\text{on}}$  增加, 镀层晶核粗大, 晶界明显导致纳米镀层腐蚀速率增加<sup>[6-8]</sup>。

## 2.3 超声波功率对复合镀层平均腐蚀速率的影响

保持  $\text{pH}$  值  $4.6$ 、镀液温度  $40^\circ\text{C}$ 、纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量浓度  $5\text{g/L}$ 、阴极脉冲电流密度  $3\text{A/dm}^2$ 、脉冲电流占空比  $40\%$  等工艺参数固定不变, 单独改变超声波功率  $0 \sim 300\text{W}$ , 制备 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层。Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层单位面积平均腐蚀速率随超声波功率变化如图 3 所示。可见, 镀层单位面积平

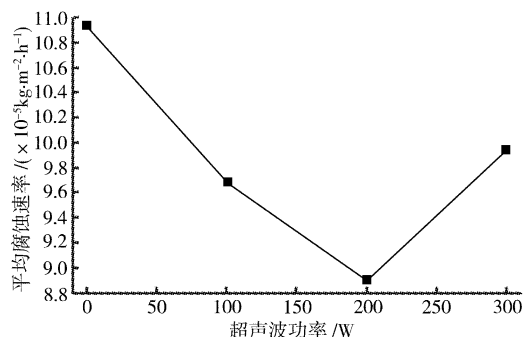


图 3 超声波功率对镀层单位面积平均腐蚀速率影响

Figure 3 The effect of ultrasonic waves on the corrosion rate of average surface composite coatings

均腐蚀速率随超声波功率增大呈先减后增趋势。这是因为: 适

当的超声功率有利于镀层中纳米颗粒分散,减少颗粒团聚,利于冲刷纳米颗粒表面,促进其结合阳离子表面活性剂使其表面带电,增加镀层中纳米颗粒沉积量,提高镀层耐蚀性<sup>[7-9]</sup>。超声功率过小,纳米颗粒容易发生团聚沉积到镀层中,腐蚀过程中易脱落形成大腐蚀孔;超声功率过大,易冲刷已沉积到镀层表面的纳米颗粒,且不利于 $\text{Ni}^{2+}$ 沉积,镀层表面粗糙,耐蚀性减弱。

#### 2.4 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浓度对复合镀层平均腐蚀速率的影响

保持 pH 值 4.6、镀液温度  $40^\circ\text{C}$ 、阴极脉冲电流密度  $4\text{A}/\text{dm}^2$ 、脉冲电流占空比 40%、超声波功率 200W 等工艺参数固定不变,单独改变纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量浓度 4.5~6.5 g/L,制备 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层。Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层单位面积平均腐蚀速率随纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度变化如图 4 所示。可见,复合镀层单位面积平均腐蚀速率随纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量浓度增加呈先减后增

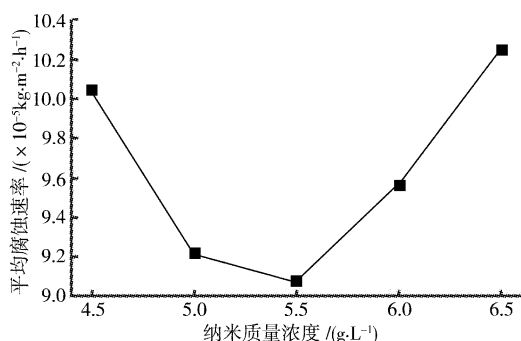


图4 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量浓度对镀层单位面积平均腐蚀速率影响  
Figure 4 The effect of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentration on the corrosion rate of average surface composite coatings

趋势。这是因为:随着溶液中的纳米颗粒浓度增大,复合镀层中沉积的纳米颗粒含量越来越多,由于超声波搅拌、破碎作用,纳米粒子在镀层中少有团聚现象,利于提高复合镀层耐蚀性。当纳米颗粒浓度过小时,沉积到镀层中纳米颗粒含量少,镀层表面不很致密,耐蚀性差。当纳米颗粒浓度过大时,纳米颗粒易发生团聚,且纳米颗粒间黏度系数增大,不利于其沉积到基体上,导致镀层耐蚀性能降低<sup>[10-11]</sup>。

#### 2.5 不同镀层单位面积平均腐蚀速率比较

通过对 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层、纯镍镀层、20# 钢每隔 30h 称量 1 次失重量,测得三者在各时间段上单位面积平均腐蚀

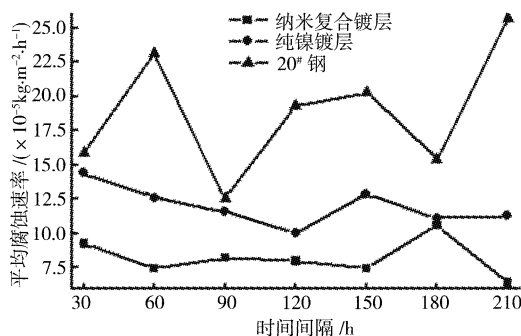


图5 纳米复合镀层、纯镍层、20#钢单位面积平均腐蚀速率比较图  
Figure 5 The comparison of the corrosion rate of average surface of nano-composite coating, pure Ni-coating and 20# steel

速率变化如图 5 所示。可见,就耐蚀性而言, Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复

合镀层优于纯镍镀层,纯镍镀层优于 20# 钢。这是因为,由于瓦特型镀液中添加了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子,制备的纳米复合镀层与纯镍镀层相比,表面更加致密,晶粒更加细化,利于镀层耐腐蚀<sup>[7-11]</sup>。

### 3 Ni-纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层的表征

#### 3.1 纳米复合镀层的表面形貌和显微厚度

利用日本电子公司的 JSM-6460LV 型扫描电镜(SEM) 观察 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层表面形貌如图 6 所示。可见,制备的纳米复合镀层中纳米颗粒在镀层中分布较均匀,少量团聚,被 Ni 基紧紧包裹。这是因为:当把超声波引入纳米复合电沉积制备中,利用超声波的机械扰动效应,可使悬浮在溶液中的纳米微粒在宏观上均匀分布,利用超声波的空化效应可使镀液中纳米微粒团聚的可能性大大降低甚至消除,使纳米粒子在微观上进一步均匀化<sup>[5]</sup>。超声波搅拌使得纳米粒子在镀液中均匀分布,为其均匀分散地进入复合镀层创造了良好的条件。瓦特型镀液中添加了纳米粒子的同时,适量地添加表面活性剂和润湿剂。超声波传播时在电解液中产生的微小射流清除了贴附在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子表面的气体和杂质,使其更易吸附带电话活性剂离子,从而使纳米粒子在阴极上的沉积更易进行<sup>[9]</sup>。又由于纳米粒子均匀分散地进入复合层,为基质金属镍的形核增加了大量形核点,从而提高沉积速率,也阻碍了基质金属镍晶体的生长,细化了晶粒<sup>[10-11]</sup>。断面复合镀层厚度如图 7 所示,可知,制备的镀层厚度可达  $26.49\mu\text{m}$ 。

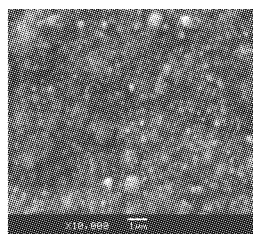


图6 SEM 观察 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层表面形貌  
Figure 6 Surface morphology of Ni-nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings were observed by SEM

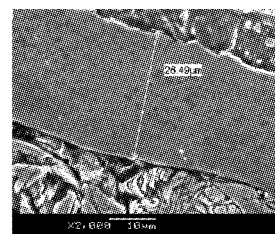


图7 SEM 测量 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层断面厚度  
Figure 7 Thickness of Ni-nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings were measured by SEM

#### 3.2 Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层和纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体 XRD 谱图

利用理学 D/max2400 型 X 射线衍射仪(XRD) 对局部小面积 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  镀层相组成和纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体进行测定,其 XRD 图谱如图 8 所示。通过对 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  镀层和纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的 XRD 图谱比较可知: Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  镀层中确实含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒,且纳米复合镀层 XRD 图谱中含有多个衍射渐尖锐峰,说明 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层为晶态。

### 4 结 论

1) 利用超声-电沉积方法可制备性能优越的 Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层,厚度可达  $26.49\mu\text{m}$ 。

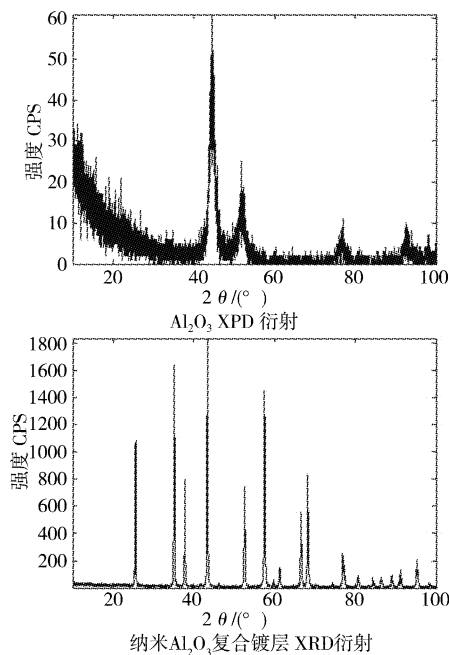


图8 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体与纳米 Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  镀层的 XRD 图谱

Figure 8 X-Ray diffraction pattern of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticle and Ni-nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings

2) Ni-纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层耐腐蚀性能优于纯镍镀层和 20<sup>#</sup>钢。

3) 由于瓦特型镀液中添加了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子,为基质金属镍的形核增加了大量形核点,从而提高沉积速率,也阻碍了基质

金属镍晶体的生长,细化了晶粒,提高了镀层耐蚀性。

4) 脉冲电流密度、脉冲电流占空比、超声波强度、纳米粉体浓度等对制备纳米复合镀层耐腐蚀性能都有较大的影响。

#### [参 考 文 献]

- [1] 蒋斌,郭忠诚,宋日海. 纳米复合镀层的研究现状[J]. 材料保护, 2002,35(6):1-3
- [2] 谭俊,徐滨士. 纳米结构镀层的制备及其应用[J]. 发展论坛, 2004,19:19-23
- [3] 钟诚. 复合电镀研究新进展[J]. 四川化工,2004,7(1):16-18
- [4] 甘雪萍. 超声空化及其在电化学中的应用[J]. 四川有色金属, 2001, 15(3):24-26
- [5] 黄新民,吴玉程,郑玉春,等. 分散方法对纳米颗粒化学复合镀层组织及性能的影响[J]. 电镀与精饰,1999,21(5):12-15
- [6] 吴化,陈颖,李雪松. 脉冲参数对 Ni-SiC 纳米复合镀层的影响[J]. 电镀,2006,26(1):8-10
- [7] 吴蒙华,李智,夏法锋,等. 纳米金属陶瓷 Ni-AlN 复合层的超声-电沉积制备[J]. 现代制造工程, 2004,7: 8-10
- [8] 吴蒙华,夏法锋,李智,等. Ni 基纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合层的超声-电沉积工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 2005,13(5): 548-550
- [9] 夏法锋,吴蒙华,王东东. 表面活性剂对电沉积 Ni-纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合镀层的影响[J]. 表面技术,2004,33(6):45-47
- [10] 黄新民,吴玉程,郑玉春. 纳米颗粒对复合镀层性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(6): 11-13
- [11] 王红美,徐滨士,马世宁,等. 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒含量对复合镀层组织和滑动磨损行为的影响[J]. 金属热处理,2005,30(4): 11-13

## 第四届海内外中华青年材料科学技术研讨会暨

## 第十一届全国青年材料科学技术研讨会

(中国·重庆·2007年10月)

主办:中国材料研究学会青年委员会

承办:重庆工学院

协办:重庆大学、武汉理工大学

### 一、会议概要

“第四届海内外中华青年材料科学技术研讨会暨第十一届全国青年材料科学技术研讨会”拟于2007年10月在我国最年轻的直辖市重庆召开。本次研讨会旨在进一步加强青年材料科技工作者的交流和合作,促进科技与经济的结合,满足我国经济高速发展对材料科学技术研究与开发的需求,加速科技成果转化,提高我国材料科学技术研究与开发的水平和高新技术产业发展的速度,使我国在二十一世纪高科技竞争中处于有利的地位。

本次会议将诚邀广大海外青年材料科学家回国参会,搭建海内外中华青年学者的交流平台。

### 二、会议内容

大会在学术交流的同时,将举行中西部材料产业发展论坛,并组织参观考察相关企业及进行技术交流等活动。

#### 1. 学术报告

拟设大会报告、分会报告,将充分反映材料科学研究的最成果、水平以及发展趋势,开展国内外高水平的学术交流。会议征文内容包括:轻合金材料;冶金过程及钢铁材料;先进功能材料与器件;绿色建筑材料;纳米材料与技术;生态环境材

料;薄膜材料与表面技术;材料设计、性能表征与服役行为;先进制备加工技术;生物医用材料;复合材料;能源材料。入选会议的优秀论文将在国内核心期刊上刊登发表。其它论文将以增刊或会议文集形式发表。

#### 2. 技术交流活动

学术会议后将组织分赴重庆、成都、绵阳和武汉等地区进行专题研讨、考察企业和技术咨询服务等活动。会后将安排部分海内外代表到北京地区参观访问,并向国家有关部门领导汇报和座谈。

### 三、重要时间节点

论文全文截止日期为2007年6月30日。

### 四、会议联系及论文投稿

会议论文摘要(800字)、论文全文请直接用电子邮件或邮寄至青年委员会秘书处:中国北京市海淀区学院路30号北京科技大学材料科学与工程学院 张颖 100083

电话:0086-10-82382540/6239930/62332254

网址:www.cmrs-y.org

E-mail:qwh@mater.ustb.edu.cn

投稿请注明“第四届海内外材料研讨会征文”字样。