

# 电流特性和纳米颗粒对电刷镀复合镀层耐腐蚀性能的影响

郭文才<sup>1</sup>, 谭俊<sup>2</sup>, 苏强<sup>1</sup>, 周亮<sup>3</sup>

(1. 驻重庆北碚区军代室, 重庆 400700; 2. 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;  
3. 驻长沙地区军代室, 湖南 长沙 410014)

**[摘要]** 为获得性能优良的镀层, 利用不同的电沉积方法(直流、脉冲电流及脉冲换向电流)制得了 Ni、Ni/n-SiO<sub>2</sub> 和 Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层, 分别对其表面形貌(SEM)进行了观测和分析, 测试了镀层的孔隙率, 并通过海水浸泡方法检测其耐腐蚀性能。比较测试结果后发现: 电流特性和纳米颗粒对电刷镀复合镀层的耐腐蚀性能均有影响, 采用脉冲换向电流沉积得到的 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层具有致密精细的表面形貌、较小的孔隙率和较好的耐腐蚀性能。

**[关键词]** 直流; 脉冲; 脉冲换向; 电刷镀; 纳米复合镀层

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)04-0026-03

## Effect of Current Characteristic and Nano Powders on the Corrosion Resistance of Composite Coatings by Brush-plating

GUO Wen-cai<sup>1</sup>, TAN Jun<sup>2</sup>, SU Qiang<sup>1</sup>, ZHOU Liang<sup>3</sup>

(1. Beibei Military Representative Office, Chongqing 400700, China; 2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072, China; 3. Changsha Military Representative Office, Changsha 410014, China)

**[Abstract]** For getting coatings with better corrosion resistance, the Ni/n-SiO<sub>2</sub> and Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings were prepared by different currents (direct current, pulse current and pulse-reverse current). Morphology, porosity and the corrosion resistance were tested respectively. The comparison of the results show that both current and nano powders can affect the corrosion resistance of composite coatings, the Ni/n-SiO<sub>2</sub> coating by pulse-reverse electro-plating has better advantages in the performance of morphology, porosity and corrosion resistance.

**[Key words]** Direct current (DC); Pulse current (PC); Pulse-reverse current (RC); Electro brush-plating; Nano composite coating

## 0 引言

早期的复合镀液制备过程中, 加入的都是微米粒子, 但是由于其种种缺陷, 后来改用了纳米颗粒, 得到了纳米复合镀层。纳米 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由于具有硬度高、屈服强度高、化学稳定性好等优点, 同时由于其在复合镀层中产生的弥散强化作用, 使纳米 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的硬度和耐磨性能明显优于快镍镀层<sup>[1-2]</sup>。但是在某些摩擦磨损过程中还伴随着腐蚀介质的腐蚀作用, 因此, 对于耐磨性能优良的复合镀层尚需进行耐腐蚀试验研究, 以保证复合镀层耐腐蚀性能的要求, 从而提高其使用寿命。

脉冲换向电镀是在脉冲电镀和周期换向电镀的基础上发展起来的又一种波形的电镀新技术。研究表明<sup>[3-5]</sup>, 在脉冲换向电流条件下, 可以克服脉冲电流所存在的问题, 抑制双电层的影

响, 增强晶体生长的抑制作用, 消耗电沉积时产生的氢, 明显提高镀层中纳米颗粒的含量, 从而改进镀层的物理和化学性能。

在此基础上, 本研究采用电刷镀技术, 利用不同工艺制得了镍镀层及 Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层, 并对其耐腐蚀性能进行了比较, 得到了较好的纳米复合电刷镀新技术。

## 1 试验设备与方法

### 1.1 试验材料

试样基材采用 45# 钢板, 尺寸为 100mm × 25mm × 2mm。

电刷镀液成分为: 硫酸镍 134g/L、柠檬酸铵 30g/L、乙二胺 15mL/L、三乙醇胺 30mL/L。表面活性剂采用阳离子表面活性剂。采用的纳米 SiO<sub>2</sub> 和纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末粒度在 30 ~ 60nm, 纯度为 99.9%。纳米 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉采用机械研磨分散法, 纳米粉在镀液中的质量浓度为 20g/L。

腐蚀剂为海水, 其成分为: 27g/L NaCl、6g/L MgCl<sub>2</sub>、1g/L CaCl<sub>2</sub>、1g/L KCl。

### 1.2 试验设备及工艺参数

采用 DSD-75 直流电刷镀电源、ZB-200 脉冲转换器和 MD-100 脉冲换向电刷镀电源。

**[收稿日期]** 2008-03-20

**[基金项目]** 国家自然科学基金重点项目(50235030); 装备再制造技术国防科技重点实验室基金项目(51489020104JS9102)

**[作者简介]** 郭文才(1981-), 男, 山东宁津人, 助理工程师, 硕士, 研究方向为装备表面新材料。

电刷镀工艺流程为:电净→活化→打底→镀工作层,镀层厚度(含底层)控制在 $(100 \pm 5) \mu\text{m}$ ,其中,不同镀层的工艺参数见表 1。

表 1 各镀层的工艺参数

Table 1 Technical parameters of coatings

镀层种类	工作电压	电流参数
直流镍镀层	12V	—
脉冲 Ni/n-SiO <sub>2</sub>	12V	频率 1 000Hz, 占空比 50%
脉冲 Ni/n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12V	频率 100Hz, 占空比 50%
脉冲换向 Ni/n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	正向 12V, 反向 -5V	(每 8 个正向脉冲后接 2 个反向脉冲)
脉冲换向 Ni/n-SiO <sub>2</sub>		

采用 Quenta200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察镀层表面形

貌,镀层孔隙率的测定采用 PMG3 研究型倒置式金相显微镜。镀层截面观测采用 DPI2 型铁谱分析仪。

镀层的耐腐蚀性能根据测试腐蚀重来确定,测试设备为 TG-328A 型光学分析天平(分度值 0.1mg,最小称量 200mg)。没有镀层的基体部分用环氧树脂涂覆,以防止被海水腐蚀影响测试结果。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 镀层的组织形貌

图 1 分别列出了不同电刷镀工艺下获得的镀层的表面形貌照片 (SEM)。

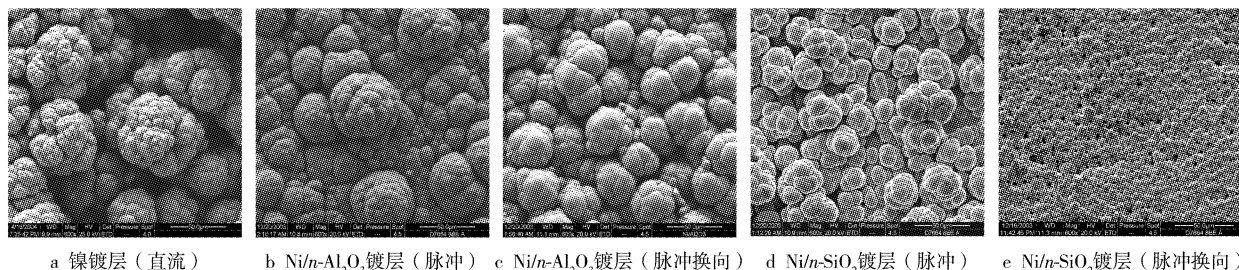


图 1 各镀层腐蚀前的表面形貌  
Figure 1 Surfaces of coatings before corrosion

从图 1 可以看出:采用直流电源获得的镍镀层颗粒粗糙,孔隙率大,表面不平整;分别采用脉冲和脉冲换向电流获得的 Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 镀层晶粒粒度减小不明显,但是,镀层表面要致密得多,孔隙率随之降低;而分别采用脉冲和脉冲换向电流获得的 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层,晶粒粒度和孔隙率都有了明显的降低,特别是采用脉冲换向电流得到的 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 镀层,晶粒更加细小,孔隙率最低,表面最平整。

### 2.2 镀层的孔隙率

孔隙率的大小标志着刷镀层的致密程度。对于其抗腐蚀能力有一定的影响。表 2 中显示出了不同镀层的孔隙率(镀层厚度为 70~80 $\mu\text{m}$ )。图 2 为各镀层的孔隙率对比图。可以看出脉

冲换向 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的孔隙率最低。

孔隙率的评定标准为:

$$P = \frac{S_h}{S}$$

式中, $P$  为镀层的孔隙率, $S_h$  为镀层中孔隙所占的表面积, $S$  为镀层的总表面积。

表 2 不同镀层的孔隙率

Table 2 Porosities of coatings

镀层	镍	脉冲 Ni/n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脉冲 Ni/n-SiO <sub>2</sub>	脉冲换向 Ni/n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脉冲换向 Ni/n-SiO <sub>2</sub>
孔隙率/%	5.14	4.48	3.5	3.67	0.68

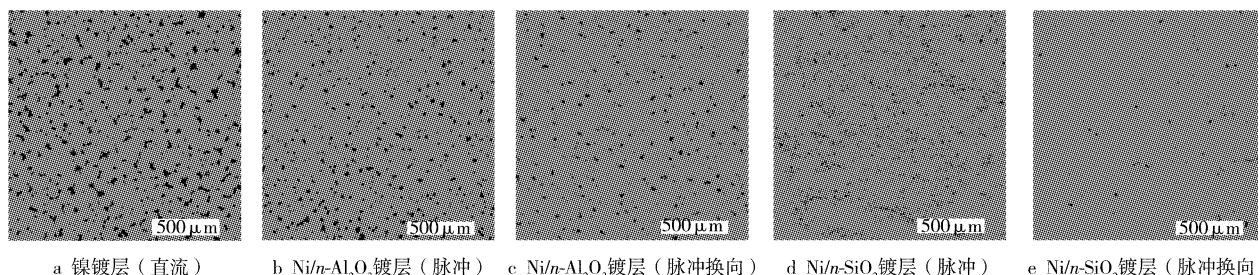


图 2 各镀层的孔隙率对比图  
Figure 2 The comparison of porosities of coatings

### 2.3 各镀层的耐腐蚀性能比较

图 3 是各镀层在海水中浸泡 600h 的腐蚀减重趋势对比图。

从图 3 中可以看出:采用直流电源获得的镍镀层减重最多,其耐腐蚀性能也最差;采用脉冲电流获得的 Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 镀层减重次之;采用脉冲换向电流获得的 Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和采用脉冲电流获得的 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 镀层减重再次之,且相差不多;而采用脉冲换向电流获得的 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 镀层减重最少。另外,Ni/n-SiO<sub>2</sub> 镀层

的减重比相同工艺条件下的 Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 镀层要少,耐腐蚀性能也更好。

从各镀层的腐蚀速率对比图(图 4)中可以看出,镍镀层的平均腐蚀速率比其它镀层要快,且在腐蚀过程的中间阶段腐蚀速率明显加快,Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 镀层也有类似特征,而 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的腐蚀速率则比较缓慢并且稳定。其中脉冲换向 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层的腐蚀速率最低,耐腐蚀性能也最好。

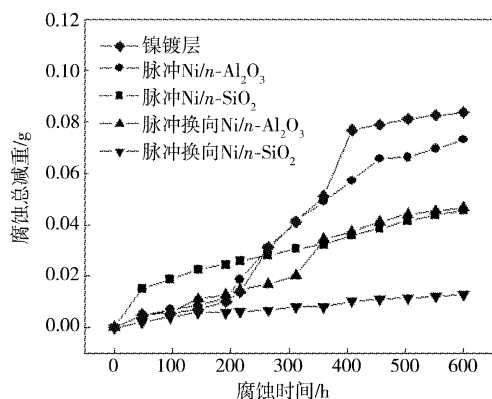


图3 镀层的腐蚀减重对比图

Figure 3 The comparison of corrosion losses of the coatings

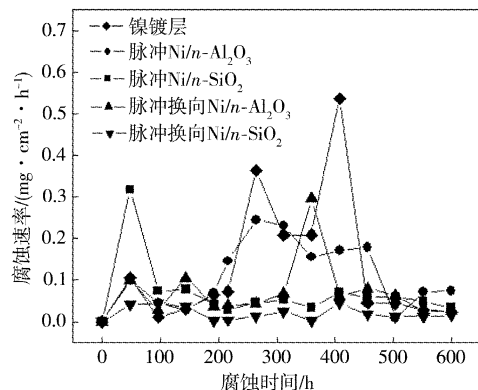


图4 镀层的腐蚀速率对比图

Figure 4 The comparison of corrosion velocities of coatings

镀层的腐蚀速率公式计算为:  $v = \frac{\partial G_s}{S \cdot \partial t}$

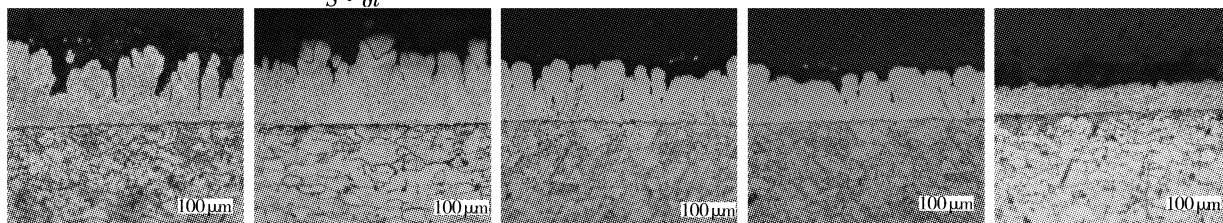
a 镍镀层 (直流) b Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>镀层 (脉冲) c Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>镀层 (脉冲换向) d Ni/n-SiO<sub>2</sub>镀层 (脉冲) e Ni/n-SiO<sub>2</sub>镀层 (脉冲换向)

图5 脉冲换向复合镀层的腐蚀截面

Figure 5 The cross sections of coatings by RC

### 3 结论

通过本次试验,可以得出:

1) 与直流和脉冲电流下获得的镀层相比,采用脉冲换向电流获得的镀层,具有细小致密的表面形貌,较小的孔隙率和优异的耐腐蚀性能。

2) 在复合镀层中,特别是在 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层中加入纳米颗粒后,能够明显细化晶粒,降低孔隙率,提高镀层的耐腐蚀能力。

3) 在本试验中,脉冲换向电流和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒的联合作用,能够获得最佳耐腐蚀能力的复合镀层。

式中,  $v$  为镀层平均腐蚀速率,  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ;  $G_s$  为镀层腐蚀减重,  $\text{mg}$ ;  $S$  为镀层腐蚀表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为镀层腐蚀时间,  $\text{h}$ 。

这个结果可以由脉冲换向电源的电流波形来解释。脉冲换向电刷镀工艺汇集了脉冲电刷镀和周期换向电刷镀各自的优势:1) 在正向脉冲的过程中,晶核的成长由于关断时间的存在而受到阻碍,并在下一个脉冲到来时重新结晶,减少了外延生长的趋势,故不会形成粗大的晶体;2) 在反向脉冲过程中,反向电流的存在使镀层中生长过快的突出部分被优先剥离掉,从而使镀层变得更加平整,降低了镀层的孔隙率;3) 镀液中纳米颗粒的加入,增加了非自发形核的几率,其在镀层中的弥散与脉冲换向电流的共同作用使镀层的组织更加致密和平整;4) 从表面形貌图中我们可以看到,在脉冲和脉冲换向工艺条件下获得的 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 镀层与 Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 镀层相比,其颗粒更加细小,表面更加致密,孔隙率也更低。基于以上分析,在本试验条件下,采用脉冲换向工艺获得的 Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层具有最优异的耐腐蚀性能。

### 2.4 镀层的耐腐蚀机理

海水腐蚀为典型的电化学腐蚀,且是氧的去极化腐蚀。图5为各镀层的腐蚀截面金相照片。从图中可以看出:镍镀层表面粗糙度大,镀层的树枝状结构明显,在金属表面的微小区域内易存在电位差,形成微观腐蚀电池,另外也使海水与镀层的比接触面积增大,腐蚀速率加快;Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 镀层粗糙度相对有所减小,但是内部明显存在晶界(如位错,空穴等),晶界比晶粒具有更低的电极电位,易形成晶界腐蚀;Ni/n-SiO<sub>2</sub> 复合镀层表面最为平整,且镀层致密,海水腐蚀的主要形式是氧的去极化腐蚀,其它的腐蚀形式对镀层的影响较小,所以对基体的防护作用相对其它镀层来说效果最佳。

### [参考文献]

- [1] 徐滨士,董世运,马世宁,等.  $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  复合刷镀层的组织和摩擦磨损特性[J]. 材料保护, 2002, 35(6): 35-38
- [2] 周小平,王鹏飞,颜焕元. 纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒镍基复合刷镀层组织与磨损特性[J]. 河北工学院学报, 2004, 19(1): 27-30
- [3] Vidrine A B, Podlaha E J. Composite electrodeposition of ultrafine  $\gamma$ -alumina particles in nickel matrices [J]. J. Appl. Electrochem, 2001, (31): 461-468
- [4] Podlaha E J, Landolt D. Pulse-reverse plating of nano-composite thin films [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(7): 200-202
- [5] 朱瑞安,郭振常. 脉冲电镀[M]. 北京:电子工业出版社, 1986. 256-264