

Ni-TiO₂ 基纳米复合电刷镀层微观结构及腐蚀电化学行为

王芹芹, 沈承金, 朱振, 周仕勇

(中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221008)

[摘 要] 研究了用电刷镀在 Q235 钢上制备出 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层复合镀液中, 纳米颗粒的加入量及不同的表面活性剂对镀层性能的影响。采用 SEM 对复合镀层的表面形貌进行分析, 用极化曲线研究了纳米复合镀层在 NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为, 结果表明: 与纯 Ni 镀层相比, Ni-TiO₂ 纳米复合镀层晶粒更加细小, 空隙率更低, 阳离子表面活性剂分散镀液所得镀层效果最为显著; 复合镀液中纳米 TiO₂ 质量浓度为 10 g/L 时, 复合镀层的耐腐蚀性能最优; 纳米颗粒含量相等的情况下, 阳离子表面活性剂分散镀液所得镀层具有最好的耐腐蚀性能。

[关键词] 纳米复合镀层; Ni-TiO₂; 电刷镀; 表面活性剂; 极化曲线

[中图分类号] TQ153.2; TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0013-04

Microstructure and Corrosion Electrochemical Behavior of Ni-TiO₂ Nanocomposite Coating Prepared by Electro-brush Plating

WANG Qin-qin, SHEN Cheng-jin, ZHU Zhen, ZHOU Shi-yong

(School of Material Science & Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China)

[Abstract] It mainly investigated the impact of various contents of TiO₂ nanoparticles and different surfactants in nanocomposite plating bath on the performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coating, which were prepared on Q235 low carbon steel by electro-brush plating. The surface microstructure of composite coatings was studied by SEM. The corrosion electrochemical behavior of Ni-TiO₂ nanocomposite coating in NaCl solution was studied by polarization curve. The results show that Ni-TiO₂ nanocomposite coatings have smaller grain and lower porosity compared to pure Ni coating. The best coating was made by cationic surfactant to disperse bath. While TiO₂ nanoparticle content was 10 g/L in plating bath, the coating had the best corrosion resistance. And the coating had the best corrosion resistance by cationic surfactant to disperse bath while plating bath have the same TiO₂ nanoparticle content.

[Key words] nanocomposite coating; Ni-TiO₂; brush plating; surfactant; polarization curve

近年来,随着纳米技术的发展,越来越多的纳米颗粒被用来与电刷镀技术相结合,制备有良好耐磨、耐腐蚀性能的纳米复合镀层^[1-2]。纳米颗粒对复合镀层性能的提高起着关键的作用^[3],尤其是 Al₂O₃, ZrO₂, SiC, TiO₂ 等纳米陶瓷颗粒可显著提高纳米复合镀层的硬度及耐磨、耐腐蚀性能^[4-7]。纳米电刷镀防腐蚀耐磨涂层技术作为装备腐蚀再制造的重要技术手段之一,为解决飞机、舰船、重载车辆等腐蚀、磨损装备的再制造提供了关键性支撑,有效地延长了装备的服役寿命^[8],取得了重大的军事效益和经济效益。

由于纳米颗粒的小尺寸效应和表面效应,在镀液中容易发生团聚^[9],而制备性能优异的纳米复合镀层所必须的前提条件就是制备出均匀稳定的纳米复合镀

液,因此需要对纳米颗粒的分散方法、纳米颗粒分散机理进行研究。另外,对纳米镀层的沉积行为和纳米颗粒强化机理有待进一步探索。笔者对不同表面活性剂及不同纳米 TiO₂ 加入量所制备的纳米复合镀层的结构与成分进行了研究,利用极化曲线法系统研究了其在 3.5% (质量分数,后同) NaCl 溶液中的耐蚀性,并探讨了纳米 TiO₂ 与 Ni 的共沉积行为。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

试样采用 Q235 钢;纳米 TiO₂ 粒径 20~30 nm, 上海海泰纳米材料有限公司。主要实验仪器有电刷镀

[收稿日期] 2011-10-20; **[修回日期]** 2011-11-03

[作者简介] 王芹芹(1986—),女,安徽萧县人,硕士生,主攻表面工程。

[通讯作者] 沈承金(1964—),男,安徽合肥人,博士,教授,主要研究方向为材料表面工程。

KSD-200A 电刷镀专用电源(石墨作为阳极,工件为阴极);95-2 定时控温磁力搅拌器;PS-40 超声波振荡器(240 W,40 kHz);IM-2002 电子天平;HH-2 数显恒温水浴锅;IM6ex 电化学工作站;S-3000N 型扫描电镜等。

1.2 电刷镀 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层的制备

在快速镍刷镀液的基础上配制纳米 TiO₂ 的复合镀液体系,选用不同的表面活性剂进行分散,在工件表面进行电刷镀 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层。纳米复合镀液中,纳米微粒的分散度是直接影响复合镀层最终性能的重要指标之一^[10]。本实验将 TiO₂ 微粒按 5,10,15 g/L 分别加入到快速镍刷镀液中,再加入微量的表面活性剂,其对纳米微粒起到分散作用。配制好的复合镀液先恒温磁力搅拌 30 min,再用超声波振荡 30 min,并在使用过程中一直搅拌,以保证镀液的配比浓度在整个刷镀过程中尽量保持一致。电刷镀工艺流程为:电净→活化→打底层→镀工作层,其中特殊镍作为打底层,电刷镀工作电压均为 12 V。

基础镀液主要成分: NiSO₄ · 7H₂O 253.0 g/L, NH₃ · H₂O 105.0 g/L, (NH₄)₃C₆H₅O₇ 56.0 g/L, (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O 0.1 g/L, CH₃COONH₄ 23.0 g/L。

利用扫描电子显微镜(SEM)对所得镀层进行表面形貌分析,利用 IM6ex 电化学工作站对镀层的腐蚀特性进行分析。在 3.5%NaCl 溶液中,采用三电极体系,通过德国 ZAHNER 公司的 IM6ex 电化学工作站,对基体和镀层电极的动电位极化特性进行研究。铂电极作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,工作电极为尺寸 10 mm×10 mm×10 mm 的 Q235 钢试样(试样裸露 1.0 cm² 的表面,其余面均用环氧树脂密封)。测极化曲线时,将工作电极浸入 3.5%NaCl 溶液中稳定 1 h 后再开始测试,扫描速率为 0.33 mV/s,扫描范围为开路电位±50 mV。

2 结果与讨论

2.1 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层表面形貌

图 1 是纯镍镀层和 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层的 SEM 表面形貌。复合镀层和纯镍镀层的表面形貌特征形态主要为多晶颗粒单元。由图 1 可明显看出,纳米复合镀层的微观结构比纯镍镀层细小致密,表面更均匀平整。这表明在 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层中,TiO₂ 纳米颗粒均匀分布于镍基体中,并起到细化晶粒的作用。电刷镀沉积过程中,晶体竞相成核和长大。纳米复合电刷镀过程中纳米颗粒可提高成核率^[11],而且纳米粒子团阻碍镍基生长,从而形成晶粒尺寸细小的镀

层。镍基晶粒在钢基体上生长,由于尖端核电效应形成类似于菜花头状形貌,纳米 TiO₂ 颗粒在沉积过程中相当于固体粒子的嵌入堆积,被生长着的镍晶粒夹持嵌埋,分布于镍基间隙中。

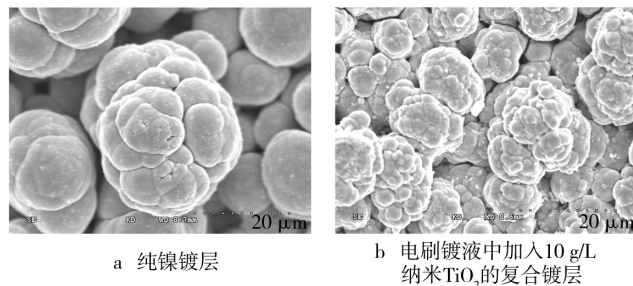


图 1 微观形貌

Fig. 1 Surface micrographs

纳米颗粒均匀分散在镀液中是获得表面平整、性能优异的镀层的前提条件。表面活性剂的加入,可有效降低纳米颗粒团聚,在沉积过程中提供了更多的形核点,改变镍形核长大过程,细化晶粒。表面活性剂主要分为阳离子型、阴离子型和非离子型。本实验选用阳离子表面活性剂 CTAB、阴离子表面活性剂 SDBS 和非离子表面活性剂 PEG 进行分散,并对所制备的复合镀层的表面形貌和电化学特性进行对比分析。

由图 2 可以看出,阳离子表面活性剂 CTAB 分散的 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层的微观结构与非离子 PEG 分散的相比,晶粒更加细小,组织更致密,表面均匀平整性更好。

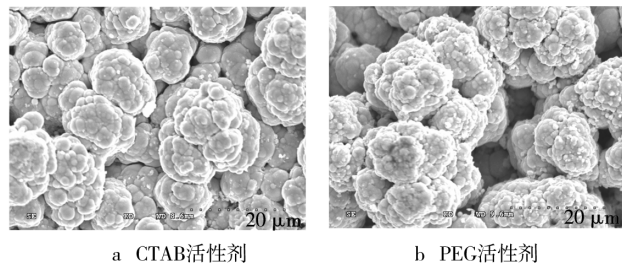


图 2 加入不同表面活性剂的镀层表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings with different surfactants

分析认为,CTAB 带正电的亲水基部分吸附在带负电的 TiO₂ 纳米颗粒表面,可有效阻碍 TiO₂ 纳米颗粒团聚,其正电性还可促进镀层金属与阴极的吸附。而 PEG 是通过包裹 TiO₂ 纳米颗粒,降低其表面能,利用空间位阻作用分散纳米颗粒,其效果不如前者显著。

2.2 Ni-TiO₂ 复合镀层的电化学腐蚀特性

纯镍镀层与 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 1 h 后,所测得动电位极化曲线如图 3 所示。

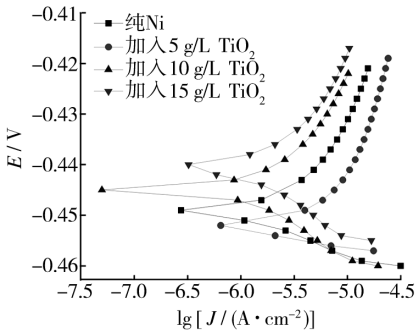


图 3 纯 Ni 镀层和 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves for pure Ni coating and Ni-TiO₂ nanocomposite coating

表 1 是由 IM6ex 电化学工作站自带拟合软件,拟合所得镀层的腐蚀电位和腐蚀电流密度。

表 1 纯 Ni 镀层和 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层的电化学腐蚀参数
Tab.1 Corrosion characteristic obtained from potentiodynamic polarization measurement for pure Ni coating and Ni-TiO₂ nanocomposite coating

纳米 Ni-TiO ₂ /(g·L ⁻¹)	E/mV	J/(A·cm ⁻²)
0	-449.13	12.77
5	-452.25	14.75
10	-444.63	8.941
15	-440.50	9.395

比较复合镀液中纳米 TiO₂ 的质量浓度分别为 5, 10 和 15 g/L 时极化曲线的特征,结合表 1 可以看出,复合镀液中纳米 TiO₂ 的质量浓度为 5 g/L 时,腐蚀电流密度最大,腐蚀电位最负;纳米 TiO₂ 的质量浓度为 15 g/L 时,腐蚀电位最正,但是腐蚀电流密度较大;纳米 TiO₂ 的质量浓度为 10 g/L 时,腐蚀电流密度最小,腐蚀电位相对较正。综上可知,随着纳米 TiO₂ 加入量的增加,腐蚀电位更正,并且在纳米 TiO₂ 的加入量为 10 g/L 时,腐蚀电流密度最小。这说明在复合镀液中加入的纳米 TiO₂ 有一个最佳值,随着加入纳米颗粒量的增加,镀层形核率增加,所得镀层晶粒细小,其耐腐蚀性能提高;但超过一定量时,由于纳米颗粒团聚严重,对镀层结晶产生不利的影响,如镀层不均匀、孔隙率较大等,使镀层的腐蚀电流增大。综上可以得出,加入纳米 TiO₂ 为 10 g/L 时,镀层的耐腐蚀性能最佳。

利用不同的表面活性剂分散 TiO₂ 纳米颗粒为 10 g/L 的复合镀液,进行动电位极化测试,所得极化曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,利用不同的表面活性剂进行分散镀液所制得的镀层的耐腐蚀性能有很大不同。其中利用阳离子表面活性剂 CTAB、非离子表面活性剂 PEG 以及 CTAB+PEG 复合表面活性剂所得复合镀层的腐蚀电流密度与阴离子表面活性剂 SDBS 和 SDBS+PEG 复合表面活性剂所得复合镀层相差一

个数量级,而且前者腐蚀电位更正。

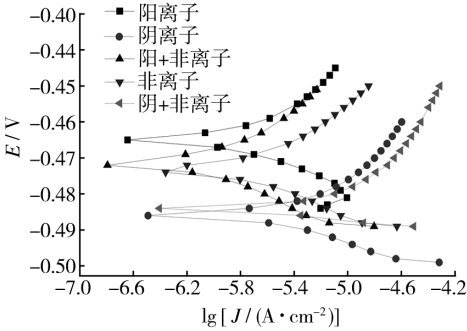


图 4 加入不同表面活性剂的 Ni-TiO₂ 纳米复合镀层的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves for Ni-TiO₂ nanocomposite coating in plating bath with different surfactants

利用 IM6ex 电化学工作站自带拟合软件拟合极化曲线,所得镀层的腐蚀电位和腐蚀电流密度如表 2 所示。由表 2 可以看出,CTAB 作为表面活性剂的复合镀层的腐蚀电位与 SDBS 相差 21.25 mV,腐蚀电流密度相差 11.026 A/cm²。这表明阳离子表面活性剂使 TiO₂ 纳米颗粒在镀液中的分散稳定性更好,这是由于 TiO₂ 纳米颗粒在镀液中表面带负电荷,阴离子型表面活性剂的负电性与其有排斥作用。另外,阴离子性表面活性剂的负电性与阴极表面产生静电斥力,不利于 TiO₂ 纳米颗粒沉积。而阳离子表面活性剂刚好起到相反的作用,一方面使 TiO₂ 纳米颗粒相对均匀、稳定地分散在镀液中,并且更利于沉积。非离子表面活性剂在溶液中不是以离子状态存在,它的稳定性高,不易受强电解质存在的影响,也不易受酸、碱的影响,与其它类型表面活性剂能混合使用,相容性好,在各种溶剂中均有良好的溶解性,在固体表面上不发生强烈吸附。因此,阳离子与非离子复合所得复合镀层的耐腐蚀性能最优异。

表 2 不同表面活性剂下镀层的腐蚀参数

Tab.2 Corrosion characteristic of the coating with different surfactants

表面活性剂	E/mV	J/(A·cm ⁻²)
CTAB	-464.25	8.204
SDBS	-485.50	19.230
CTAB+PEG	-471.130	4.323
PEG	-472.88	9.263
SDBS+PEG	-483.88	22.510

3 结论

1) 阳离子表面活性剂 CATB 分散和非离子表面活性剂 PEG 分散所得 Ni-TiO₂ 复合镀层与纯 Ni 镀层

相比,晶粒更加细小,孔隙率明显降低;CTAB 分散所得镀层晶粒最细小,孔隙率最低。

2) 在 3.5%NaCl 溶液中,镀液中加入 10 g/L 纳米 TiO₂ 所得镀层的腐蚀电流密度最低,耐腐蚀性能最好。

3) 利用不同的表面活性剂分散加入 10 g/L 纳米 TiO₂ 的镀液,由在 3.5%NaCl 溶液中所测得的极化曲线得出,阳离子表面活性剂分散所得镀层的腐蚀电位最正,腐蚀电流密度与非离子表面活性剂分散的复合镀层相差不多,但明显优于阴离子表面活性剂。阳离子与非离子复合表面活性剂所得镀层的腐蚀电流密度最小,耐腐蚀性能最好。

[参 考 文 献]

- [1] 冶银平,周惠娣,陈建敏,等. 电刷镀镍纳米镀层的结构和磨损性能[J]. 摩擦学学报,2005,25(2):112—115.
- [2] BAGHERY P, FARZAM M, MOUSAVI A B, et al. Ni-TiO₂ Nanocomposite Coating with High Resistance to Corrosion and Wear [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(23):3804—3810.
- [3] WANG Sheng-chang, CHENG Wen, WEI J. Kinetics of

Electroplating Process of Nano-sized Ceramic Particle/Ni Composite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78 (3):574—580.

- [4] 蒋斌,徐滨士. n-Al₂O₃/Ni 复合镀层的组织与滑动磨损性能研究[J]. 材料工程, 2002(9):33—36.
- [5] SPANO S, PAVLATOU E A, SPYRELLIS N. Ni/nano-TiO₂ Composite Electrodeposits: Textural and Structural Modifications[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54 (9):2547—2555.
- [6] ARUNA S T, WILLIAM Grips V K, RAJAM K S. Ni-based Electrodeposited Composite Coating Exhibiting Improved Microhardness, Corrosion and Wear Resistance Properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468(1/2):546—552.
- [7] RUDNIK Ewa, BURZYNSKA Lidia, JEDRUCH Jacek, et al. Codeposition of SiC Particles with Electrolytic Cobalt in the Presence of Cs⁺ Ions[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(16):7164—7171.
- [8] 徐龙堂,徐滨士,周美玲,等. 含纳米粉镀液的电刷镀复合镀层试验研究[J]. 电刷镀技术, 2004(3):1—5.
- [9] 谢冰,章少华,黄安,等. 纳米 TiO₂ 颗粒的分散[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 增刊(2 月号):114—116.
- [10] 黄新民,吴玉程,谢跃勤,等. Ni₂P₂ 纳米 TiO₂ 化学复合镀层[J]. 中国表面工程, 2001, 14(3):30—32.

(上接第 4 页)

[参 考 文 献]

- [1] KURT M, KAYNAK Y, BAGCI E. Evaluation of Drilled Hole Quality in 2024 Al Alloy[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2008, 37(11):1051—1060.
- [2] YUE T M, WU Y X, MAN C H. On the Role of CuAl₂ Precipitates in Pitting Corrosion of Aluminum 2009 / SiCW Metal Matrix Composite [J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19(11):1003—1006.
- [3] 《航空制造工程手册》总编委会. 航空制造工程手册[M]. 北京:航空工业出版社, 1993.
- [4] BLANC Ch, MANKOWSKI G. Pit Propagation Rate on the 2024 and 6056 Aluminum Alloys[J]. Corrosion Science, 1998, 40(2/3):411—429.
- [5] GUILLAUM In V, MANKOWSKI G. Localized Corrosion of 2024 T351 Aluminum Alloy in Chloride Media [J]. Corrosion Science, 1999, 41(3):421—438.
- [6] ZAMPONI C H, SONNEBERGER S T, HAAKS M, et al. Investigation of Fatigue Cracks in Aluminum Alloys 2024 and 6013 in Laboratory Air and Corrosive Environment[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(23):

6951—6956.

- [7] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化的常见缺陷[J]. 轻合金加工技术, 1998, 26(4):29—32.
- [8] 贺春林,于文馨,王建明,等. 2024 铝合金阳极氧化膜的结构和耐蚀性能[J]. 材料保护, 2002(2):45—48.
- [9] SCHUTZ R, THOMAS D. Metal Handbook, Corrosion of Titanium and Titanium Alloys[M]. 9th edition. Ohio: ASM International, 1987:669.
- [10] PEACOCK D K. Effective Design of High Performance Corrosion Resistant Systems for Ocean Environments Using Titanium[J]. Corrosion Reviews, 2000, 18(4/5):312—314.
- [11] KIRK Other. Encyclopedia of Chemical Technology[M]. 3rd edition. New York: A Wiley-interscience Publication, 1976:1182—1183.
- [12] DEILY John E. Use Titanium to Stand up to Corrosives[J]. Chemical Engineering Progress, 1997, 93(6):50—55.
- [13] MADHU Kumar P, BADRINAMYANAN S, MURALI S. Nanocrystalline TiO₂ Studied by Optical FTIR and X-ray Photoelectron Spectroscopy: Correlation to Presence of Surface States[J]. Thin Solid Films, 2000, 358(1/2):122—130.