

超声场中脉冲电沉积 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的耐蚀性

薛玉君^{1,2}, 刘红彬¹, 兰明明¹, 韩红彪¹, 李济顺^{1,2}

(河南科技大学 1. 机电工程学院; 2. 河南省机械设计 & 传动系统重点实验室, 洛阳 471003)

摘要: 在超声场中用脉冲电沉积法制备了 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层, 考察了镀层中 CeO₂ 含量及表面形貌, 研究了镀层在 10wt% HCl 溶液中的耐蚀性, 分析了超声作用下脉冲参数对镀层耐蚀性的影响. 结果表明: 脉冲参数和超声波对镀层中 CeO₂ 含量和微观组织均有影响, 适宜的脉冲参数可以提高镀层中 CeO₂ 含量, 细化镀层晶粒, 而超声波可促使镀层晶粒进一步细化; Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的耐蚀性与镀层中 CeO₂ 含量、镀层晶粒大小及组织致密程度有关; 在占空比 0.2、脉冲频率 1000Hz 时超声作用下制备的镀层中 CeO₂ 含量较高, 镀层晶粒细小, 组织致密, 腐蚀速率最低, 表现出优良的耐蚀性.

关键词: 脉冲电沉积; 超声波; Ni-CeO₂ 纳米复合镀层; 耐蚀性

中图分类号: TG174; TQ153

文献标识码: A

Corrosion Resistance of Ni-CeO₂ Nanocomposite Coatings Prepared by Pulse Electrodeposition in an Ultrasonic Field

XUE Yu-Jun^{1,2}, LIU Hong-Bin¹, LAN Ming-Ming¹, HAN Hong-Biao¹, LI Ji-Shun^{1,2}

(1. School of Mechatronics Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. Henan Key Laboratory for Machinery Design and Transmission System, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: Ni-CeO₂ nanocomposite coatings were prepared by pulse electrodeposition method in an ultrasonic field. The CeO₂ content in the Ni-CeO₂ nanocomposite coatings and surface morphology of the nanocomposite coatings were examined. The corrosion resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings in 10% HCl solution was studied using static immersion method. Effects of the pulse parameters by electrodeposition with ultrasound on the corrosion resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings were analyzed. The results show that the pulse parameters and ultrasound conditions obviously influence the CeO₂ content in coatings and the microstructure of the nanocomposite coatings. Moderate pulse parameters can increase the CeO₂ content in the coatings and refine grains, while ultrasound can make the grains finer. The corrosion resistance of the Ni-CeO₂ nanocomposite coatings is related to the CeO₂ content in coatings, grain size and compact microstructure of the coatings. The best corrosion resistance for the Ni-CeO₂ nanocomposite coating is obtained under the condition of 0.2 duty cycle and 1000Hz pulse frequency in the presence of ultrasound, where Ni-CeO₂ nanocomposite coating has higher CeO₂ content, finer grains and more compact microstructure.

Key words: pulse electrodeposition; ultrasound; Ni-CeO₂ nanocomposite coating; corrosion resistance

氧化铈(CeO₂)纳米颗粒是一种超细稀土氧化物粉体,具有良好的电、磁性能、高化学活性和超导性能等,在材料、精密陶瓷和催化剂等方面有着广泛的应用^[1-3]. 将 CeO₂ 纳米颗粒用作电解液中的添加颗粒,

采用电沉积方法使之与金属镍共沉积可以制备出耐磨损、耐高温和耐腐蚀等性能优良的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层^[4-6].

纳米颗粒由于在电沉积中容易发生团聚,致使纳

米复合镀层的性能不够稳定,这是制约纳米复合镀层实际应用的一个重要原因.超声波分散是降低纳米颗粒团聚的一种有效方法,不仅可促进纳米颗粒均匀分散,细化基质金属晶粒,而且可强化沉积过程,提高沉积速度和电流效率^[7-9].采用脉冲电流实施复合电沉积时,峰值电流可以大大高于平均电流,使得晶核的形成速度高于晶体长大的速度,促使复合镀层晶粒细化,排列紧密,孔隙减少^[10-14].因而,采用脉冲电流获得的镀层比直流电沉积镀层有很大的优越性.

本工作在超声场中利用脉冲电沉积法制备了 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层,对纳米复合镀层的 CeO₂ 含量和表面形貌进行了分析,考察了超声作用下脉冲参数对纳米复合镀层在 10wt% HCl 溶液中耐蚀性的影响.

1 实验

1.1 试样的制备

电沉积试验所采用的基础镀液组成为氨基磺酸镍(Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O) 300 g/L,氯化铵(NH₄Cl) 12g/L,硼酸(H₃BO₃) 40g/L,润湿剂(C₁₂H₂₅SO₄Na)适量.配制镀液所用试剂均为分析纯.纳米颗粒采用稀土氧化物 CeO₂,平均粒径为 40nm,纯度大于 99.99%.镀液中 CeO₂ 纳米颗粒添加量为 40g/L.阴、阳极材料分别选用不锈钢片和电解镍板,阴、阳极面积之比为 2:3,极间距为 30mm.在电沉积过程中,将镀槽置于超声场中,并配置 EMS12 遥控潜水磁力搅拌器进行磁力搅拌,温度则由 KQ-300VDB 型三频数控超声波清洗器的水浴加热装置控制,电源采用 SMD-30 型数控双脉冲电源.试样制备的工艺条件为平均电流密度 4A/dm²,脉冲频率 200~2000Hz,脉冲占空比 0.1~0.8,超声波频率 100kHz,超声波功率 120W,搅拌速率 1000r/min.为使纳米颗粒充分润湿且均匀分散于镀液中,试验前先对电镀液超声搅拌 30min,再磁力搅拌 2h.

1.2 试样的表征

采用 FEI Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电子显微镜(ESEM)对纳米复合镀层试样进行表面形貌分析,并用其附件能谱仪(EDS)测定镀层试样中 Ce 的质量分数,然后通过换算得到 CeO₂ 的含量.

1.3 试样的耐腐蚀性能测试

腐蚀试验采用静态浸泡法在 10wt% HCl 溶液中进行测试.在腐蚀试验中,将所制备的镀层试样在腐蚀介质中浸泡 15d,使用 Sartorius CPA225D 电子分析天平对试样腐蚀前后的质量进行测量,从而求得腐蚀速率,并采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)对试样的腐蚀形貌进行观察.镀层试样的耐腐蚀性能用腐蚀速率来评定.腐蚀速率定义为被腐蚀试样在单位

时间内,由腐蚀所引起的单位面积发生的质量变化,其表达式为: $V_f = (M_0 - M_1) / (S \times t)$,式中: V_f 为腐蚀速率,单位 g/(m²·d); M_0 为试样的原质量,单位 g; M_1 为腐蚀后的质量,单位 g; S 为被腐蚀试样的表面积,单位 m²; t 为腐蚀时间,单位 d.为确保试验数据的准确可靠,试验中每组试样数为 3,腐蚀速率取三组平均值.

2 结果与讨论

2.1 纳米复合镀层中 CeO₂ 含量

图 1 给出了脉冲频率为 1000Hz 时 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层中 CeO₂ 含量与脉冲占空比的关系.可以看出,随着占空比的增加,镀层中 CeO₂ 含量都呈现先增大后减小,在占空比为 0.2 时达到最大.分析认为,当占空比增加时,由于关断时间(t_{off})相对较短,使得阴极附近镍离子及 CeO₂ 浓度的恢复能力降低而导致浓差极化,从而使镀层中 CeO₂ 含量较低;当占空比减小时,根据 $i_p = i_m / \gamma$ (式中: i_p 为峰值电流密度, A/dm²; i_m 为平均电流密度, A/dm²; γ 为占空比),在相同的平均电流密度情况下,占空比越小,峰值电流密度越大,金属的沉积速率也越高,这有利于 CeO₂ 纳米颗粒的及时捕获.但是,峰值电流密度过高容易引起镀层烧焦,而无法获得有效镀层.而当占空比为 0.2 时,既能使阴极附近离子恢复到初始浓度而减小或消除浓差极化,又能使 CeO₂ 纳米颗粒在较高的峰值电流密度下充分沉积,因此镀层中 CeO₂ 含量最高.

图 2 给出了占空比为 0.2 时 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层中 CeO₂ 含量与脉冲频率的关系.可以看出,随着脉冲频率的增大,镀层中 CeO₂ 含量都呈增大趋势,在 1000Hz 时达到峰值,当脉冲频率继续增大时,镀层中 CeO₂ 的含量反而下降.分析认为,根据 IBL 提出的双扩散层模型,阴极附近的离子浓度随脉冲频率而波动,在溶液中产生浓度梯度的扩散层,包括外扩散层和脉动扩散层;采用较高频率的脉冲可能造成脉动扩散层很大的浓度梯度,而脉动扩散层的厚度却很小,在关断时间内,金属离子可以穿过外扩散层向阴极移动,促使沉积速率增大^[14].此外,在占空比相同的情况下,较高的频率意味着在一个脉冲周期内关断时间持续较短,这使得镍原子能够及时捕获 CeO₂ 纳米颗粒^[10];而在低频下,由于关断时间持续较长,吸附在阴极表面的纳米颗粒由于搅拌作用而被冲刷掉.在脉冲频率为 2000Hz 时,镀层中 CeO₂ 含量下降,这是由于导通时间持续过短而使得镍原子来不及捕获 CeO₂ 纳米颗粒.

从图 1 和图 2 可以看出,脉冲参数对纳米复合镀

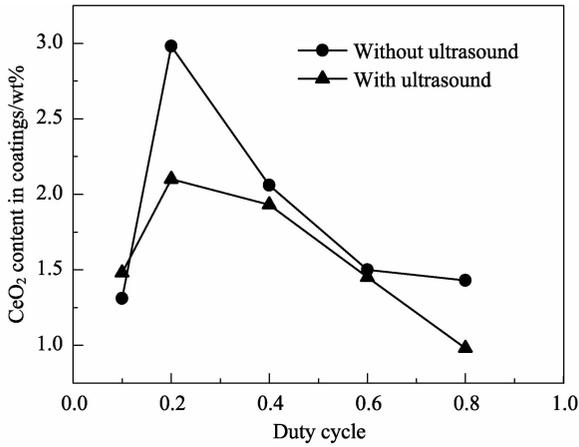


图1 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层中 CeO₂ 含量与脉冲占空比的关系
Fig. 1 Relationship between CeO₂ content in Ni-CeO₂ nanocomposite coatings and duty cycle

层中 CeO₂ 含量影响显著, 在占空比为 0.2、脉冲频率为 1000Hz 时无超声作用下脉冲电沉积制备的镀层中 CeO₂ 含量最高, 而与之对应的超声作用下制备的镀层中 CeO₂ 含量明显降低. 这主要是因为超声波所产生的强烈振荡和空化效应导致吸附在电极表面的纳米颗粒再度被冲刷到电镀液中, 从而影响了 CeO₂ 纳米颗粒的共沉积^[8].

2.2 纳米复合镀层的表面形貌

图3 为不同脉冲参数下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的表面形貌. 可以看出, 在占空比为 0.2、脉冲频率

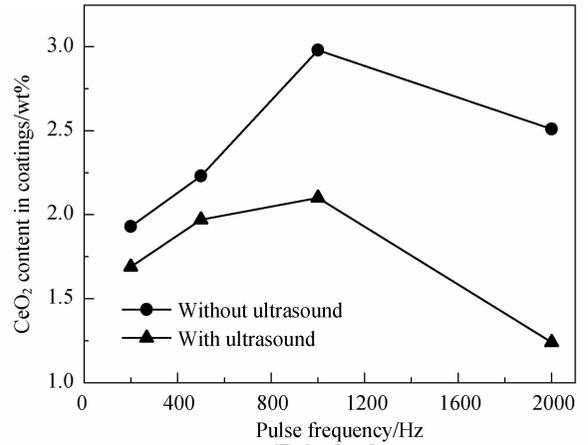


图2 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层中 CeO₂ 含量与脉冲频率的关系
Fig. 2 Relationship between CeO₂ content in Ni-CeO₂ nanocomposite coatings and pulse frequency

率为 1000Hz 时, 超声作用下获得的镀层晶粒最细小、组织致密度最高. 分析认为, 在脉冲电沉积过程中, 由于关断时间的作用, 有效地减薄了扩散层的厚度, 显著降低了浓差极化, 使电沉积反应可以在较高的过电位下进行, 电结晶的临界尺寸减小, 形成新晶核的机率增大, 这会促使镀层晶粒细化以及致密度提高^[12]. 而占空比越大, 脉冲电流的波形越接近于直流波形, 不能充分发挥脉冲电流的优势. 同时可以看出, 在占空比为 0.2、脉冲频率为 1000Hz 时, 将超声波引入脉冲电沉积中, 进一步细化了镀层晶粒. 但是, 在脉冲频率

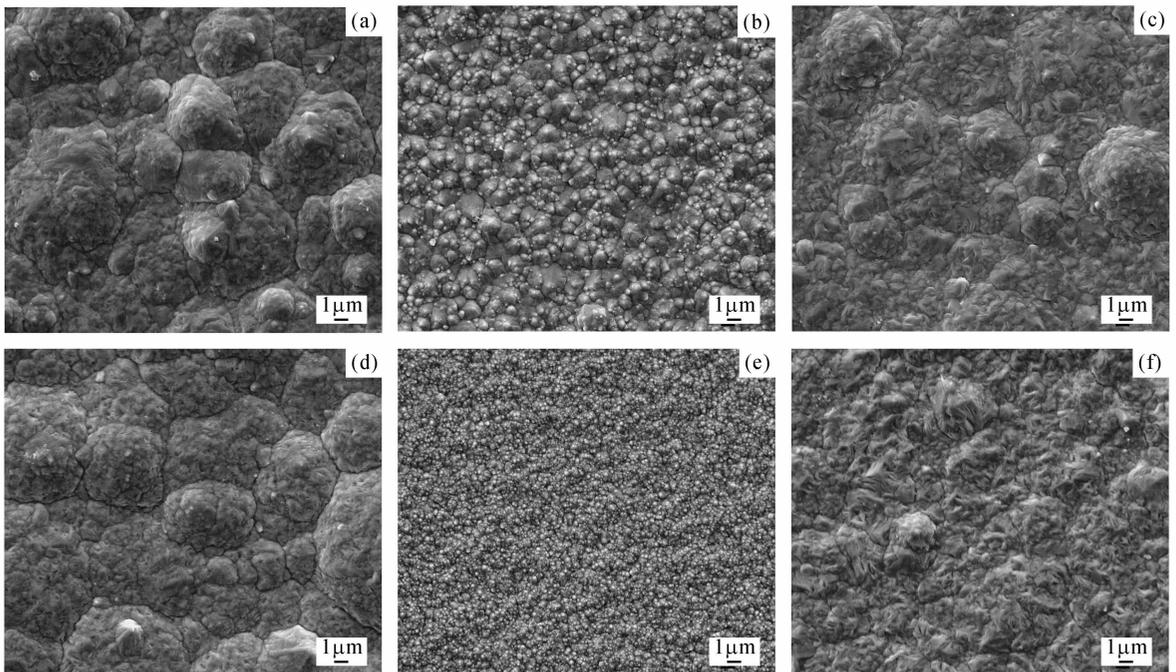


图3 不同脉冲参数下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings prepared with various pulse parameters
(a) DC = 0.2, PF = 100Hz, without ultrasound; (b) DC = 0.2, PF = 1000Hz, without ultrasound; (c) DC = 0.8, PF = 1000Hz, without ultrasound; (d) DC = 0.2, PF = 100Hz, with ultrasound; (e) DC = 0.2, PF = 1000Hz, with ultrasound; (f) DC = 0.8, PF = 1000Hz, with ultrasound (DC: duty cycle PF: pulse frequency)

为 100Hz 时,无超声作用和有超声作用两种条件下制备的镀层表面形貌比较相似. 这表明在较低的脉冲频率下,超声波的细晶作用被弱化.

此外,从图 3 中还可以看出,尽管共沉积的 CeO₂ 纳米颗粒可以增强阴极极化、提高沉积过程形核率,从而对镀层晶粒起到细化作用,但是当镀层中 CeO₂ 含量较低时,CeO₂ 纳米颗粒的细晶作用表现并不明显.

2.3 脉冲参数对纳米复合镀层耐蚀性的影响

图 4 为不同脉冲参数下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的腐蚀速率. 占空比越小、脉冲频率越高时制备的镀层腐蚀速率越低,脉冲参数相同时超声作用下制备的镀层腐蚀速率低于无超声作用的,并且在脉冲频率 1000Hz、占空比 0.2 时超声作用下制备的镀层的腐蚀速率最低. 分析认为,占空比越小、脉冲频率越高,越有利于 CeO₂ 纳米颗粒在镀层中共沉积,即镀层中 CeO₂ 含量越高. CeO₂ 含量的增高使得覆盖于镀层晶粒表面的纳米颗粒数量增多,可以把腐蚀介质和晶粒隔开,有效减少基质金属在腐蚀溶液中的暴露面积,阻碍腐蚀溶液对镀层内部进一步腐蚀,从而降低镀层的腐蚀速率. 镀层的腐蚀速率与镀层中 CeO₂ 含量和超声波的作用有关.

图 5 为不同脉冲参数下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层在 10wt% HCl 溶液中腐蚀后的表面形貌. 可以看出,大部分镀层表面出现蚀坑,但是随着占空比减小、脉冲频率增高,镀层表面的蚀坑尺寸也随之减小;在

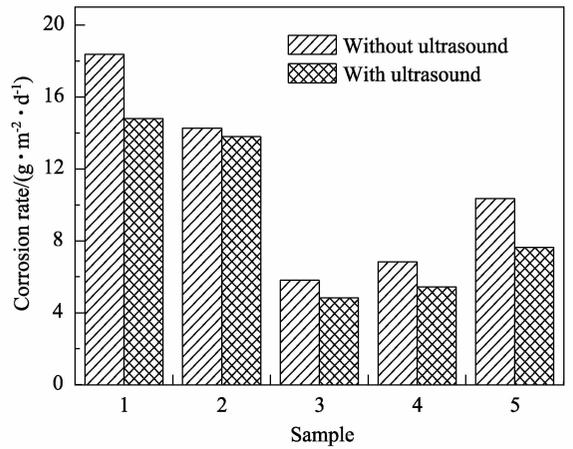


图 4 不同脉冲参数制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的腐蚀速率
Fig. 4 Corrosion rate of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings prepared with various pulse parameters

Sample 1 DC = 0.2, PF = 100Hz; Sample 2 DC = 0.2, PF = 500Hz; Sample 3 DC = 0.2, PF = 1000Hz; Sample 4 DC = 0.4, PF = 1000Hz; Sample 5 DC = 0.8, PF = 1000Hz

脉冲参数相同时超声作用下制备的镀层蚀坑尺寸小于无超声作用的,其中在脉冲频率 1000Hz、占空比 0.2 时超声作用下制备的镀层表面只出现了局部点蚀,并未出现大面积腐蚀,表现出优良的耐蚀性. 分析认为,溶液中的 Cl⁻ 由于其半径小,穿透能力很强,在镀层的腐蚀过程中,Cl⁻ 对镀层的溶解具有活化作用,且直接参与其溶解,导致镀层表面整体出现了蚀坑. 在脉冲频率 1000Hz、占空比 0.2 时超声作用下制备的镀层

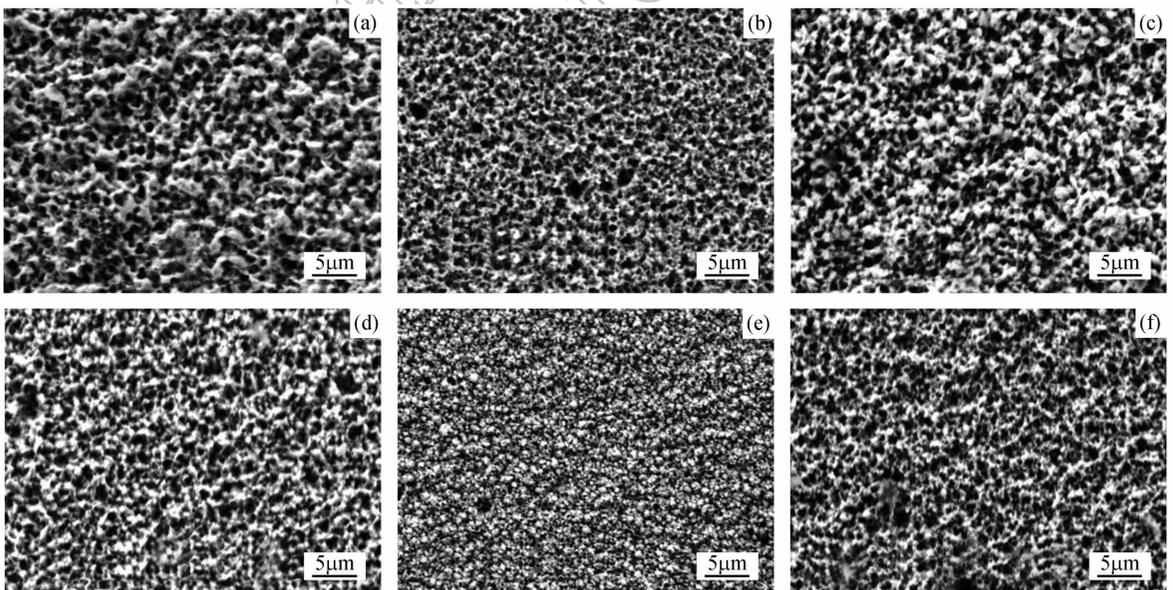


图 5 不同脉冲参数下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层在 10% HCl 溶液中腐蚀后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings prepared with various pulse parameters and after immersed in 10% HCl solution for 15d

(a) DC = 0.2, PG = 100Hz, without ultrasound; (b) DC = 0.2, PF = 1000Hz, without ultrasound;

(c) DC = 0.8, PF = 1000Hz, without ultrasound; (d) DC = 0.2, PF = 100Hz, with ultrasound;

(e) DC = 0.2, PF = 1000Hz, with ultrasound; (f) DC = 0.8, PF = 1000Hz, with ultrasound (DC: duty cycle, PF: pulse frequency)

中 CeO_2 含量较高,且超声波作用又使得镀层晶粒更加细小,组织更致密,孔隙率大为降低.细密的组织能够起到一定的保护膜作用,阻碍外界原子向镀层内部扩散,延缓腐蚀过程,减小蚀坑尺寸^[15],从而有效降低镀层的腐蚀速率,明显提高镀层的耐蚀性.因此,在脉冲频率 1000Hz、占空比 0.2 时,超声作用下制备的镀层的耐蚀性最好.

3 结论

1) 脉冲参数和超声波对纳米复合镀层中 CeO_2 含量和表面形貌均有影响.在占空比为 0.2、脉冲频率为 1000Hz 时,无超声作用下制备的镀层中 CeO_2 含量最高,而超声作用下制备的镀层中 CeO_2 含量有所降低,但是超声波促使镀层晶粒更细小、组织更致密.

2) 纳米复合镀层的耐蚀性与镀层中 CeO_2 含量、镀层晶粒大小及组织致密度有关.镀层中 CeO_2 含量越高、镀层晶粒越细小、组织越致密,纳米复合镀层的耐蚀性越好.

3) 在占空比 0.2、脉冲频率 1000Hz 时超声作用下制备的纳米复合镀层中 CeO_2 含量较高,镀层晶粒更细小、组织更致密、腐蚀速率最低,表现出优良的耐蚀性.在脉冲电沉积中引入超声波,可以促使镀层晶粒进一步细化,从而明显提高纳米复合镀层的耐蚀性.

参考文献:

[1] 郝红霞,刘瑞泉(HAO Hong-Xia, *et al.*). 天然气中温 SOFCs 阳极材料钴掺杂氧化铈的制备与性能研究. 无机材料学报(*Journal of Inorganic Materials*), 2009, **24**(3): 539-544.

[2] 涂安斌,张越非,张美,等.超重力场反应器制备二氧化铈超细粉体. 稀土, 2009, **30**(1): 1-5.

[3] 周宏明,易丹青(ZHOU Hong-Ming, *et al.*). 热障涂层用 Nd_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 陶瓷粉末制备及其性能研究. 无机材料学报(*Journal of Inorganic Materials*), 2008, **23**(2): 247-252.

[4] 周月波,张海军(ZHOU Yue-Bo, *et al.*). Ni- CeO_2 纳米复合镀层的摩擦磨损性能. 稀有金属材料与工程(*Rare Metal Mat. Eng.*), 2008, **37**(3): 448-451.

[5] Qu N S, Zhu D, Chan K C. Fabrication of Ni- CeO_2 nanocomposite by electrodeposition. *Scripta Materialia*, 2006, **54**(7): 1421-1425.

[6] 兰明明,薛玉君,段明德,等.脉冲电铸制备纳米 CeO_2 增强镍基复合材料. 机械工程材料, 2009, **33**(1): 33-36.

[7] Zheng H Y, An M Z. Electrodeposition of Zn-Ni- Al_2O_3 nanocomposite coatings under ultrasound conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **459**(1/2): 548-552.

[8] Chang L M, Guo H F, An M Z. Electrodeposition of Ni-Co/ Al_2O_3 composite coating by pulse reverse method under ultrasonic condition. *Materials Letters*, 2008, **62**(19): 3313-3315.

[9] 夏法锋,贾振元,吴蒙华,等(XIA Fa-Feng, *et al.*). 用人工神经网络优化 Ni-纳米 TiN 复合镀层的超声-电沉积工艺. 稀有金属材料与工程(*Rare Metal Mat. Eng.*), 2008, **37**(8): 1479-1482.

[10] Chen L, Wang L P, Zeng Z X. Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni- Al_2O_3 composite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201**(3/4): 599-605.

[11] 谭俊,郭文才,徐滨士,等.脉冲换向电刷镀镍基纳米 SiO_2 复合镀层的耐腐蚀性能研究. 中国腐蚀与防护学报, 2006, **26**(4): 193-196.

[12] Guo Z C, Zhu X Y, Xu R D. Study on properties of pulse electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC composite coatings. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, **20**(2): 111-116.

[13] Guo C, Zuo Y, Zhao X H, *et al.* The effects of pulse-reverse parameters on the properties of Ni-carbon nanotubes composite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**(24): 9491-9496.

[14] 王军丽,徐瑞东,龙晋明,等.脉冲电沉积 RE-Ni-W-B 复合镀层的研究. 电镀与环保, 2004, **24**(6): 6-8.

[15] 孙雅茹,于锦,周凯.稀土元素在化学镀 Ni-P 中作用的研究. 沈阳工业大学学报, 2001, **23**(4): 292-294.