

镀液中纳米颗粒浓度对 n-Al₂O₃/Ni 复合电沉积的影响*

胡振峰, 徐滨士, 董世运

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 利用电沉积方法制备了 n-Al₂O₃/Ni 复合镀层。研究了镀液中添加不同纳米颗粒浓度对复合镀层沉积速率、电流效率、镀层中纳米颗粒共析量、表面形貌及腐蚀电位的影响。研究表明, 随着镀液中纳米颗粒浓度提高, 镀层中的纳米颗粒共析量也随之提高, 在 20 g/L 时趋于稳定; 沉积速度和电流效率先增后降, 在 30 g/L 时达到最大; 纳米颗粒的加入改变并细化了镀层的表面形貌; 当纳米颗粒浓度 20 g/L 和 30 g/L 时镀层表现出较好的耐腐蚀性能。

关键词: 电沉积; 复合镀层; 纳米材料; n-Al₂O₃

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289-(2006)05⁺-0199-04

Effect of Nano-particle Concentration in the Solution on the n-Al₂O₃/Ni Composite Deposition

HU Zhen-feng, XU Bin-shi, DONG Shi-yun

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: A composite electro-deposited coating of n-Al₂O₃/Ni was prepared. The effects of concentration of suspended n-Al₂O₃ powders on the deposition process were studied. The results showed that nano-particle content in the deposit increased with raising the nano-particle concentration in the solution and stabilized at 20 g/L. Deposition rate and current efficiency increased at first and decreased later, and up to maximum at the content of 30 g/L. The surface morphology was changed and refined by nano-particle. The composite coating showed better resistant to corrosion at the nano-particle content of 20 g/L and 30 g/L.

Key words: electro-deposit; composite coating; nano material; n-Al₂O₃

0 引言

复合电镀就是在电解质溶液中加入一种或数种不溶性固体颗粒, 在金属离子被还原的同时, 将不溶性的固体颗粒均匀的夹杂到金属镀层中的过程^[1]。在电镀、化学镀及电刷镀中加入直径较小的固体颗粒能获得比普通复合镀层高的硬度、耐磨性、减摩性以及耐腐蚀性能^[2~5]。纳米粒子具有不同于微观和宏观物质的许多介观特性, 使其具有比普通材料高得多的强度与硬度, 在复合电镀领域展现了广阔的应用前景。

文中主要研究了在镀液中添加不同纳米颗粒浓度时对复合镀层的沉积速率、电流效率、纳米颗粒共析量以及表面形貌和腐蚀电位的影响, 为今后进一步研究提供参考。

收稿日期: 2006-08-02; 修回日期: 2006-09-20

基金项目: *国防预研基金项目(编号略)。

作者简介: 胡振峰(1976-), 男(满), 河北隆化人, 博士研究生。

1 试验方法

1.1 试验装置

本试验装置如图1所示, 搅拌方式为机械搅拌, 搅拌速度连续可调。镀槽大小为 150 mm × 100 mm × 75 mm, 内装镀液 750 ml, 液面高度为 50 mm, 阳极为 100 mm × 80 mm 的镍板, 阴极 100 mm × 80 mm 的 A3 钢板。

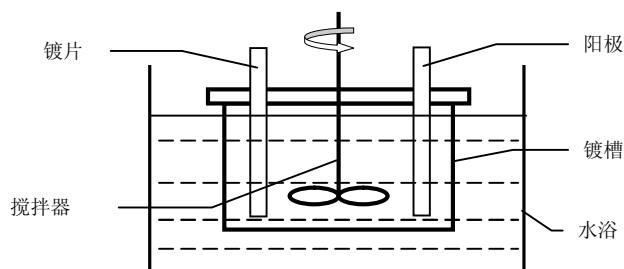


图1 小型电镀试验装置

Fig.1 Micro-facility for plating experiment

1.2 镀液组成

$n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电镀液的组成如下:硫酸镍 280 g/L, 硼酸 40 g/L, 氯化镍 40 g/L, $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0~40 g/L, 添加剂适量。所用纳米粉为市场所购 $\alpha\text{-n-Al}_2\text{O}_3$, 平均粒径为 30 nm。

1.3 电镀工艺条件

本试验的电镀工艺如下: 碱洗→水洗→吹干→单面喷膜→二次碱洗→水洗→酸洗→水洗→电镀→水洗→吹干。

1.4 沉积速率的测量

称量试样电镀前后的质量后求差值得得镀层的质量, 然后除以试样镀层表面积及电镀时间就为沉积速率, 单位为 $\text{g}/\text{dm}^2\cdot\text{h}$ 。本试验重复三次取平均值。

1.5 电流效率的测量

镀层质量除以电流强度及电镀时间就为电流效率, 单位为 $\text{g}/\text{A}\cdot\text{h}$ 。本试验重复三次取平均值。

1.6 表面形貌观察及复合镀层中纳米颗粒含量的测量

采用 Quanta200 型扫描电子显微镜观察镀层的表面形貌, 用其带有的 GENESIS 型 X 射线能谱仪测量 Al 元素在复合镀层表面的质量百分比, 之后折算成 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量百分比。本试验重复三次取平均值。

1.7 腐蚀电位的测量

试样为 $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 的正方形试片, 镀层背面焊以铜导线, 非镀层部分用绝缘漆进行密封, 浸泡于 3.5 % 的 NaCl 水溶液中。每隔一段时间用数字电压表测量一次镀层的腐蚀电位。

2 试验结果与讨论

2.1 对镀层中纳米颗粒共析量的影响

图 2 为镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浓度对镀层中纳米颗粒共析量的影响, 从图中可以看出, 镀层中纳米颗粒的共析量随着镀液中纳米颗粒浓度的增加迅速增加, 20 g/L 后其增加趋势趋于平缓。这是由于, 随着镀液中纳米颗粒浓度的增加, 通过搅拌单位时间内到达阴极表面的纳米颗粒数目增大, 共析量也增大, 当镀液中纳米颗粒浓度达到 20 g/L 时, 阴极表面基质金属包容纳米颗粒的能力已趋于饱和, 继续

增加纳米颗粒浓度, 共析量增加不明显, 当超过 30 g/L 时, 由于镀液变得粘稠和纳米颗粒团聚的影响, 共析量反而略有降低。

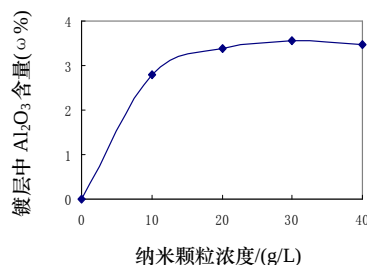


图 2 镀液中纳米颗粒浓度对纳米颗粒共析量的影响

Fig.2 The influence of nano-particle content on the solution in the coating

2.2 对沉积速度的影响

图 3 为镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浓度对复合电沉积速度的影响, 从图中可以看出, 随着镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浓度的增加, 复合镀层的电沉积速度先逐渐上升, 并在纳米颗粒浓度为 30 g/L 时达到最大值, 而后迅速下降。这是由于沉积在阴极表面的纳米颗粒具有很高的活性, 它可以成为镍离子继续沉积的晶核, 从而促进电沉积的进行, 所以随着镀液中纳米颗粒浓度的提高和镀层中纳米颗粒共析量的增加, 复合镀层的沉积速率也随之增大。但当纳米颗粒浓度过高时 (超过 30 g/L), 由于纳米颗粒在阴极表面的位阻而使得单位时间内到达阴极表面的镍离子数目大大减少, 进而影响了基质金属的沉积以及纳米颗粒的共沉积, 导致沉积速度和电流效率降低。

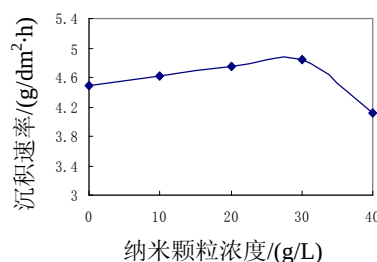


图 3 镀液中纳米颗粒浓度对复合电沉积速率的影响

Fig.3 The influence of nano-particle content on deposit rate

2.3 对电流效率的影响

图 4 为镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浓度对电流效率的影响, 从图中可以看出, 电流效率的变化与沉积速度呈相

同的趋势。这是由于，在相同的电流密度下，电流效率与沉积速度成正比关系，沉积速度越快，则电流效率越高。

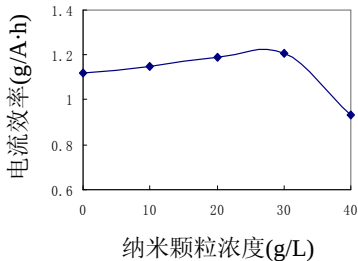


图 4 镀液中纳米颗粒浓度对电流效率的影响
Fig.4 The influence of nano-particle on current efficiency

2.4 对镀层表面形貌的影响

图 5 为镀液中不同纳米颗粒浓度的 n-Al₂O₃/Ni 复合电镀层的表面形貌。有图中可以看出，如前所述，复合镀层与纯镍镀层在形貌上已有明显的不同，复合镀层呈现馒头峰的表面特征。且随着镀液中纳米颗粒浓度的增加，馒头峰的直径有逐渐减小的趋势。这是由于沉积在镀层表面的纳米颗粒成为了镀层继续沉积的生长点，使得镀层的生长点增多，进而镀层表面得到细化。

3 复合电镀层的腐蚀电位研究

图 6 为镀液中纳米颗粒浓度对镀层腐蚀电位的

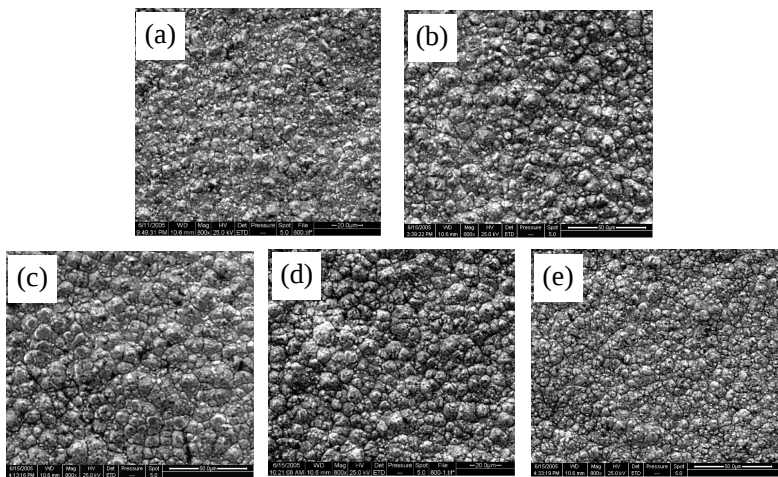


图 5 镀液中不同纳米颗粒浓度的 n-Al₂O₃/Ni 复合电镀层的表面形貌
Fig.5 Surface morphologies of composite coatings
(a)Pure Ni; (b)10g/L; (c)20g/L; (d)30g/L; (e)40g/L

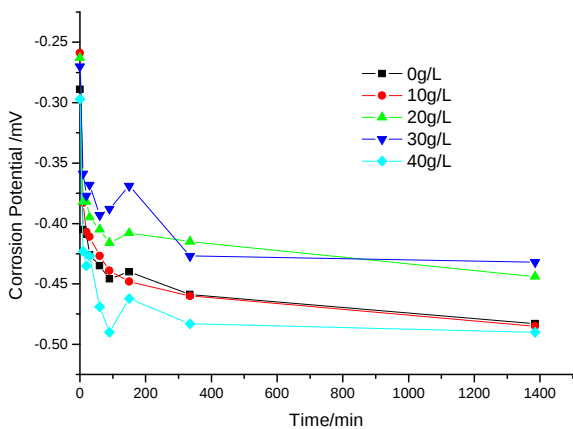


图 6 镀液中纳米颗粒浓度对镀层腐蚀电位的影响
Fig.6 The influence of nano-particle content on coating's corrosion potential

影响图。从中可以看出,随着镀层在盐水中浸泡时间的延长,镀层的腐蚀电位出现先迅速降低,而后趋于平缓 and 稳定的趋势。整个过程中,镀液中纳米颗粒浓度为 20 g/L 和 30 g/L 的镀层的腐蚀电位相对较低。这说明镀液中添加适量的 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒可以提高复合镀层的腐蚀电位,增加镀层的耐腐蚀性能。但当纳米颗粒浓度达到 40 g/L 时,虽然镀层中的纳米颗粒共析量并没有降低(图 2 所示),但由于纳米颗粒团聚的增加导致镀层中纳米颗粒的有效含量降低,特别是以团聚状态沉积到镀层中纳米颗粒引入大量的缺陷,导致镀层的耐腐蚀性能下降。

4 结 论

(1) 随着镀液中纳米颗粒浓度的增加,复合镀层中的 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 共析量也随之增加,在 20~30 g/L 时趋于稳定,而沉积速率和电流效率先增加后下降,在 30 g/L 时取得最大值。

(2) 随着镀液中纳米颗粒浓度的增加,复合镀层的形貌得到细化。

(3) 复合镀层的腐蚀电位均随着在盐水中浸泡时间的延长而出现先迅速降低,之后逐渐平缓并趋于稳定的变化趋势。其中,镀液中纳米颗粒浓度为 20 g/L 和 30 g/L 的镀层的腐蚀电位相对较低。

(上接第 189 页)

工件返厂实际使用后,反映效果良好。

4 结 论

(1) 针对具体工件的修复,设计了一套以 CuO-Al 为燃烧反应主体体系的 SHS 火焰喷涂工艺技术方

案,其工艺流程包括:工件的预处理、喷涂粉料的制备、SHS 火焰喷涂加工和涂层的后期处理。

(2) 对工件喷涂时,应对粉料及工件进行预热,针对工件不同表面进行放置或夹持,按先喷涂粘结底层,后喷涂工作涂层顺序进行,喷涂后的工件应缓慢冷却。

(3) 为了进一步提高涂层性能,对喷涂后的工件可进行封孔、扩散等后期处理。

(4) 该工艺能够满足零部件表面磨损、腐蚀、烧蚀修复的实际需要,是机械工件表面修复处理可行方法之一。

参考文献:

- [1] 邓世均. 高性能陶瓷涂层 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 404-481.
- [2] Fauchais P, Vardelle A, Denoir Jean A. Reactive thermal

参考文献:

- [1] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [2] Lingzhong Du, Binshi Xu, Shiyun Dong, et al. 5. Preparation, microstructure and tribological properties of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ brush plated composite coatings [J]. Surface and Coating Technology, 2005, 192: 311-316.
- [3] Nabeen K. Shrestha, Dambar B. Hamal, Tetsuo Saji. Composite plating of $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ in two steps and its anti-wear performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 183: 247-253.
- [4] Gyftou P, Stroumbouli M, Pavlatou E A, et al. Tribological study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 4544-4550.
- [5] 彭元芳, 赵国鹏, 刘建平, 等. $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合电镀工艺条件的研究 [J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(5): 7-12.

作者地址: 北京丰台杜家坎 21 号 100072

装甲兵工程学院再制造工程系

Tel: (010) 66717144 E-mail: hu-zhenfeng@sina.com

plasmas: ultrafine particle synthesis and coating deposition [J]. Surface Coatings Technology, 1997, 97: 66-78.

- [3] 杜心康, 等. SHS 反应喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{Cu}_3$ 涂层形成过程与工艺研究 [A]. 第六届国际热喷涂研讨会暨第七届全国热喷涂年会论文集, 重庆, 2003.
- [4] 徐滨士. 表面工程 [M]. 机械工业出版社, 2000, 85-151.
- [5] 叶明慧, 杜心康, 周珑, 等. SHS 火焰喷涂 Al_2O_3 基复相陶瓷涂层耐磨性能研究 [A]. 第六届国际热喷涂研讨会暨第七届全国热喷涂年会论文集, 重庆, 2003.
- [6] 刘宏伟, 张龙, 等. 团聚粉粒度对反应喷涂基 Al_2O_3 金属陶瓷复相陶瓷涂层性能的影响 [A]. 第六届国际热喷涂研讨会暨第七届全国热喷涂年会论文集, 重庆, 2003.
- [7] 高荣发等. 热喷涂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992, 125-135.

作者地址: 石家庄市和平西路 97 号

050003

先进材料研究所

Tel: (0311) 87994094-8018、13623309537

E-mail: ymhsjz7481@yahoo.com

