

脉冲电沉积纳米晶 Ni-Co 合金镀层腐蚀特性研究

钟远辉, 戴品强, 许伟长, 陈闪闪

(福州大学, 福建 福州 350108)

摘要: 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)等方法研究了脉冲电沉积法制备纳米晶 Ni 和纳米晶 Ni-Co 合金镀层的组织结构、表面形貌和成分。用浸泡法和电化学极化法研究了纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl (质量分数,下同)和 5% HCl 溶液中的腐蚀行为。结果表明: 通过脉冲电沉积法制备的 Ni 和 Ni-Co 合金镀层具有典型的纳米晶结构; 随着含 Co 量的增加, 镀层的晶粒尺寸减小, 硬度增加; 所制备的纳米晶 Ni-Co 合金镀层组织结构均匀致密, 其在 3.5% NaCl 溶液和 5% HCl 溶液中的耐蚀性均优于纳米晶 Ni 镀层; 纳米晶 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液的浸泡腐蚀中腐蚀极少, 表现出优异的耐腐蚀性能, 而在 5% HCl 溶液中的腐蚀形态则为均匀腐蚀。

关键词: 脉冲电沉积; 纳米晶体; Ni-Co 合金镀层; 腐蚀

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1053-05

纳米材料由于结构上的特殊性, 使其具有不同于传统粗晶材料的性能并展现出广阔的应用前景, 近年来得到了大量的研究^[1~3]。对纳米材料的研究主要集中在纳米晶体材料的制备与合成技术、微观结构特征(晶界结构、晶粒结构和结构稳定性)、力学性能及其应用等方面^[4]。而对于纳米晶体的耐蚀性能和机理方面的研究却没有给予足够的重视。纳米晶体金属由于大量晶界的存在, 具有很高的活性, 按照传统的腐蚀理论, 晶界是腐蚀的活性区, 因此纳米晶体材料的耐腐蚀性可能较差^[5]。如洪春福^[6]等人研究表明: 和普通微晶镍相比, 纳米晶体镍在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性基本相同, 而在 10% HCl 溶液中的耐腐蚀性降低。Barbucci^[7]等人利用循环伏安法研究了在含 Cl⁻溶液环境中的纳米 Cu90Ni10 合金耐腐蚀行为, 发现纳米 Cu90Ni10 合金钝化膜比微晶态更容易破损, 保护性能降低。但也有研究表明, 纳米化可以提高材料的耐蚀性。如 Rofagha^[8]等人的研究表明: 晶粒大小约为 32 nm 的纳米晶镍与 100 nm 的常规晶镍同样具有典型的活化-钝化极化曲线, 且纳米晶镍具有更高的钝化电流密度和抗点蚀能力。Mishra^[9]等人采用电化学方法研究纳米晶镍腐蚀行为, 结果表明: 大小为 8~28 nm 的纳米晶镍在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中同样表现出了活化-钝化极化行为, 且新鲜表面纳米晶镍的腐蚀速率比常规晶镍的腐蚀速率要低。可见, 纳米材料的腐蚀特性研究存在不同的结果, 纳米化对材料腐蚀性的影响还有

待深入研究。

纳米晶 Ni-Co 合金镀层因其具有许多优良的物理、化学和力学性能, 因此引起人们的极大兴趣并得到了大量的研究。但目前主要集中在 Ni-Co 合金镀层的微观组织结构^[10,11]、摩擦磨损性能^[12]、热稳定性^[13]等研究上, 而对其耐腐蚀性却鲜有研究报道。本研究采用脉冲电沉积法制备纳米晶 Ni 和纳米晶 Ni-Co 合金镀层, 并用浸泡法和电化学极化方法研究纳米晶 Ni 和纳米晶 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 和 5% HCl 溶液中的腐蚀特性, 初步探索纳米晶 Ni-Co 合金镀层的腐蚀机理, 为开发性能更佳的纳米晶材料提供依据。

1 实验

脉冲电沉积纳米晶 Ni-Co 合金镀层镀液组成如下: NiSO₄·6H₂O 300 g/L, CoSO₄·7H₂O (0~10 g/L), NiCl₂·6H₂O 30 g/L, H₃BO₃ 30 g/L, 糖精 5 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1 g/L。镀液 pH 值为 4。试验所用试剂均为分析纯, 用蒸馏水配制。沉积温度为 35 °C, 采用磁力搅拌器搅拌。脉冲电源为 SMD-30 型数控双脉冲电镀电源, 电流密度为 5 A/cm², 占空比为 40%, 周期为 10 ms。阳极为纯度为 99.99%的可溶性镍板。阴极为经表面处理过的不锈钢板, 阴阳两极板间距为 4.5 cm。改变 CoSO₄·7H₂O 的含量, 可以获得不同成分的纳米晶 Ni-Co 合金镀层。

X 射线衍射在 X'Pert MPD Pro 型多功能 X 射线多

收到初稿日期: 2008-06-27

基金项目: 福建省科技计划重点项目(2006H0020); 福建省自然科学基金项目(E0410011)

作者简介: 钟远辉, 男, 1982 年生, 硕士, 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108, E-mail: zyhwpr@163.com

晶衍射仪上进行, 利用谢乐公式计算合金镀层平均晶粒尺寸。合金镀层表面形貌分析采用 XL30 ESEM-TMP 型环境扫描电镜, 并利用其能谱仪测定镀层 Ni、Co 含量。采用 HXD-1000 型显微硬度计测定试样显微硬度值。

在室温条件下, 用浸泡法比较纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 和 5% HCl 溶液中的耐蚀性。在 2 种溶液中的浸泡腐蚀时间均为 240 h, 在 METTLER-AE260 型电子天秤(精度为 0.0001 g)上称其失重量, 并计算腐蚀速率。浸泡实验完成后, 用 XL30 ESEM-TMP 型环境扫描电镜观察镀层腐蚀后的表面形貌。采用 CHI 660C 型电化学工作站分别测定纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 和 5% HCl 溶液中的极化曲线, 电极系统为三电极体系, 工作电极为待测合金镀层, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极, 测量极化曲线的参数设定为: 在 3.5% NaCl 溶液中, 起始电位-1200 mV, 终止电位 600 mV; 在 5% HCl 溶液中, 起始电位-1000 mV, 终止电位 600 mV, 在 2 种腐蚀溶液中的扫描速度均为 10 mV/s。

2 结果与分析

2.1 纳米晶镀层的组织结构与表面形貌

纳米晶 Ni 和纳米晶 Ni-Co 合金镀层的 XRD 衍射图谱如图 1 所示。由图可见, 纳米晶 Ni 和纳米晶 Ni-Co 合金镀层均为面心立方结构。纳米晶 Ni 在 2θ 为 45° 和 53° 附近出现的衍射峰(111)和(200)明显宽化, 相对强度比 $I_{(111)}/I_{(200)}=0.3257$, 表现出(200)织构择优取向。随着 Co 的引入并增加, 纳米晶 Ni-Co 合金镀层中(200)衍射峰强逐渐减弱, 相对强度比 $I_{(111)}/I_{(200)}$ 发生明显变化, 表现出(111) 织构择优取向。

根据谢乐公式计算合金镀层的晶粒尺寸, 结果如表 1 所示。可见, 随着合金镀层中 Co 含量增加, 晶

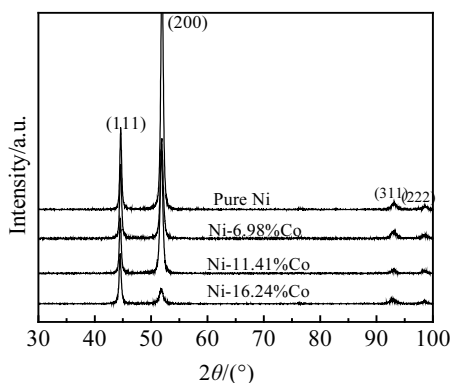


图 1 脉冲电沉积纳米晶 Ni 和 Ni-Co 合金镀层的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Ni and Ni-Co alloy coatings

表 1 纳米晶 Ni 和 Ni-Co 合金镀层的晶粒尺寸和显微硬度
Table 1 Grain size and microhardness HV of the coatings

Sample	Pure nickel	Ni-6.98%Co	Ni-11.41%Co	Ni-16.24%Co
Grain size/nm	21.3	15.2	14.2	13.5
HV/MPa	4120	4300	4470	4630

粒尺寸略有减小。表 1 也列出不同镀层的显微硬度, 可见, 随着 Co 的引入, 镀层显微硬度明显提高, 并且随着 Co 含量增加, 合金镀层的显微硬度也逐步提高。由于不同成分 Ni-Co 合金镀层的晶粒尺寸变化不大, 因此, 硬度的提高主要是由 Co 固溶强化所引起的。

采用扫描电镜(SEM)观察纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的 Ni-Co 合金镀层表面形貌如图 2 所示。由图可见, 脉冲条件下获得的镀层表面基本致密、均匀、孔隙率低。与纳米晶 Ni-Co 合金镀层相比, 纳米晶 Ni 晶粒较粗大, 沉积较不均匀, 并且表面粗糙, 晶粒粒径差异较大。添加 CoSO_4 后, 当合金镀层中 Co 含量较小时, 镀层孔隙率较纳米晶 Ni 大, 孔隙率升高的原因可能是由于钴离子比镍离子更易形成氢氧化物沉淀, 而氢氧化物沉淀在镀层中的夹杂是形成镀层孔隙的一个重要原因^[14]。随后继续添加 CoSO_4 , 合金镀层晶粒细化, 表面较均匀平整, 结构也相对紧密, 这可能与镀液中钴盐的存在可提高阴极反应极化有关^[15]。

2.2 浸泡腐蚀性能

纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金镀

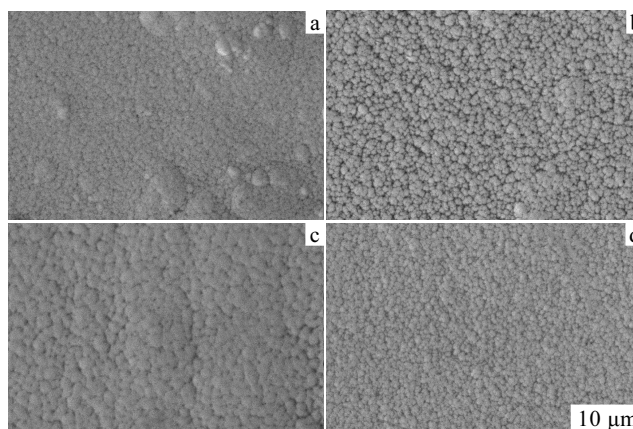


图 2 纳米晶 Ni 和不同 Co 含量纳米晶 Ni-Co 合金镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of pure Ni and Ni-Co alloy deposits:

(a) pure Ni, (b) Ni-6.98%Co, (c) Ni-11.41%Co, and (d) Ni-16.24% Co

层在 3.5% NaCl 溶液和 5% HCl 溶液中的浸泡腐蚀速率如图 3 所示。

由图 3a 可见，4 种镀层在 NaCl 溶液中的浸泡腐蚀速率都非常低，特别是 3 种合金镀层腐蚀速率相差不大，说明合金镀层在 NaCl 溶液中的腐蚀性能都比较好，4 种镀层中纳米晶 Ni 腐蚀速率最高，而 Ni-16.24%Co 合金镀层的腐蚀速率最低。

与图 3a 比较可以看出，4 种镀层在 HCl 溶液中的失重明显高于在 NaCl 溶液中的失重（如图 3b 所示）。4 种镀层中纳米晶 Ni 的腐蚀速率最高，纳米晶 Ni-16.24%Co 合金镀层的腐蚀速率最低。可见，随着 Co 含量的增大，纳米晶 Ni-Co 合金镀层在 NaCl 溶液和 HCl 溶液中的耐腐蚀性都得到了一定的增强。这可能与合金镀层的结构有关。由图 2 的镀层表面形貌可知，随着合金镀层 Co 含量的增大，镀层结构更紧密，结晶更细致，表面也均匀平整，从而提高了合金镀层的耐腐蚀性能^[16]。

纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的浸泡腐蚀后的表面形貌如图 4 所示。从图 4 中可以看出，纳米晶体镍和 Ni-Co 合金镀层在 NaCl 溶液中表面受到的腐蚀均较轻微，表

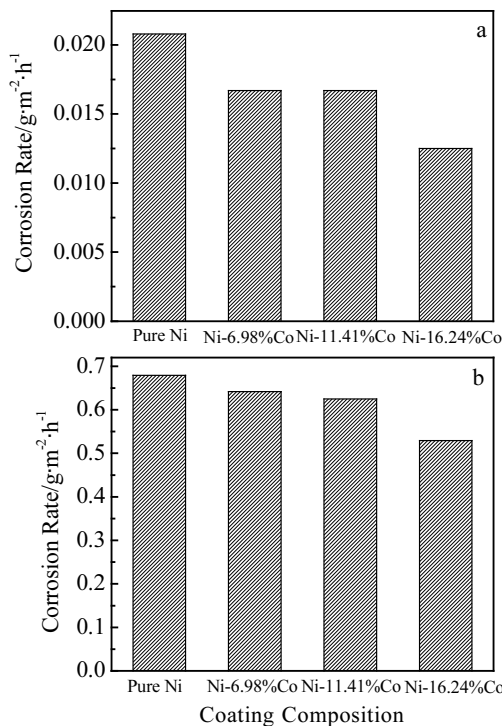


图 3 不同成分镀层在 3.5% NaCl (a)和 5% HCl (b)溶液中的腐蚀速率

Fig.3 Corrosion rate of Ni and Ni-Fe alloy coatings with different compositions in 3.5% NaCl (a) and 5% HCl (b) solution

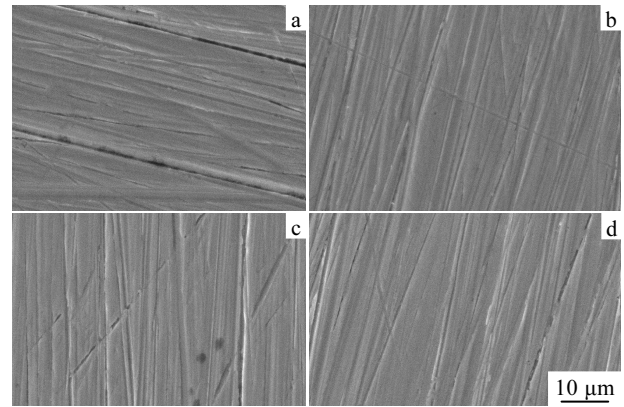


图 4 纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of the coatings after corrosion in 3.5% NaCl solution for pure Ni and Ni-Co alloy deposits with various Co content: (a) pure Ni, (b) Ni-6.98% Co, (c) Ni-11.41% Co, and (d) Ni-16.24% Co

面仍留有腐蚀前研磨留下的磨痕，并未出现腐蚀斑点和腐蚀产物。因此可以看出纳米晶 Ni 和 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中具有极强的耐腐蚀性能。

纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金镀层在 5% HCl 溶液中的浸泡腐蚀后的表面形貌如图 5 所示。可以看出纳米晶 Ni 和 Ni-Co 合金镀层在 HCl 溶液中受到的腐蚀要明显比在 NaCl 溶液中的严重，这和前面所列出的腐蚀速率相一致。而且从图中可以看出 4 种镀层在 5% HCl 溶液中经过长时间腐蚀后仍然保持光亮平整的表面形貌，并且呈现均匀腐蚀的腐

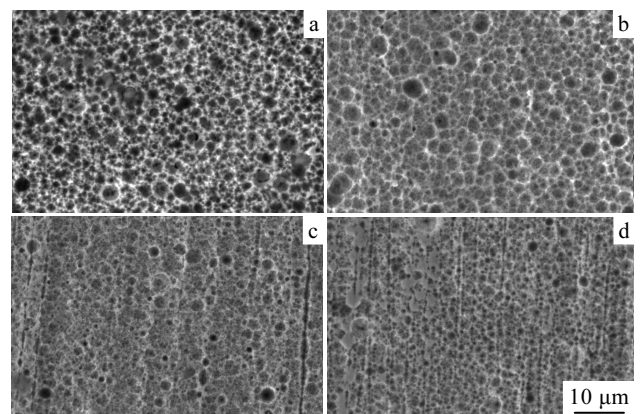


图 5 纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金镀层在 5% HCl 溶液中的腐蚀表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of the coatings after corrosion in 5% HCl solution of pure Ni and Ni-Co alloy deposits with various Co content: (a) pure Ni, (b) Ni-6.98% Co, (c) Ni-11.41% Co, and (d) Ni-16.24% Co

蚀形态。纳米晶 Ni 腐蚀后表面变得模糊不清, 出现了许多黑点并且表面布满了大量腐蚀产物; 而 Ni-Co 合金镀层表面的胞状组织除少量被腐蚀外, 依然清晰可见, 其形貌较腐蚀前后没有发生很大变化。

2.3 电化学腐蚀性能

纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液和 5% HCl 溶液中的极化曲线分别如图 6a 和图 6b 所示。通过 Tafel 外推法获得在 2 种腐蚀介质中的自腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(i_{corr})列于表 2。

由图 6a 可知, 纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线大体相似, 都具有比较宽的钝化区域。由表 2 可知, 随着 Co 含量的增加, 合金镀层自腐蚀电位(E_{corr})不断正移, 这表明 Co 的引入有助于提高合金镀层的耐腐蚀性, 并且随着 Co 含量的增大, 合金镀层的耐腐蚀性增强。

与图 6a 比较可知, 纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的 Ni-Co 合金镀层在 5% HCl 溶液中的极化曲线 (如图 6b) 不存在明显的钝化区域, 表 2 的极化曲线数据表明, 纳米晶 Ni 和不同 Co 含量的 Ni-Co 合金镀层在 5% HCl 溶液中的耐腐蚀性与在 3.5% NaCl 溶液中耐腐蚀

表 2 镀层在不同溶液中的自腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 i_{corr}

Table 2 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current (i_{corr}) of coatings with different compositions in different solutions

Sample	3.5% NaCl solution		5% HCl solution	
	E_{corr}/V	$i_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	E_{corr}/V	$i_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$
Pure Ni	-0.7627	5.5812	-0.2241	16.6725
Ni-6.98% Co	-0.7437	4.6099	-0.2132	11.7923
Ni-11.41% Co	-0.7152	3.8063	-0.1845	9.2857
Ni-16.24% Co	-0.6393	14.5782	-0.1382	29.6354

性规律相一致, 即 Co 的引入有助于提高镀层的耐腐蚀性, 但在 HCl 溶液中的耐腐蚀性会低于 NaCl 溶液中的耐腐蚀性。这可能是由于溶液中 Cl⁻浓度的提高, 容易破坏金属表面的保护性氧化膜^[17], 引起镀层的表面腐蚀性降低。

上述实验结果表明: Co 的引入可以提高 Ni-Co 合金镀层在 NaCl 溶液和 HCl 溶液中的耐腐蚀性。这是因为 Co 含量的增加增大了 Ni-Co 合金镀层的腐蚀电位, 提高了纳米晶界活性, 使合金镀层表面容易形成钝化膜, 其腐蚀机理可能是纳米晶 Ni-Co 合金镀层表面 Co 形成的 CoO, 在电解过程中与水反应生成 Co(OH)₂ 胶体, 从而在纳米晶 Ni-Co 合金镀层表面形成致密的保护膜, 防止 Cl⁻及 O²⁻的渗入, 从而增强镀层耐蚀性。

3 结 论

1) 通过脉冲电沉积法制备的 Ni 和 Ni-Co 合金镀层具有典型的纳米晶结构, Co 的引入起到了固溶强化和细化晶粒的作用, 显著提高了镀层的显微硬度。合金镀层表面均匀平整, 结构也相对紧密。

2) 纳米晶 Ni 和 Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液的浸泡中腐蚀极少, 表现出优异的耐腐蚀性能。而在 5% HCl 溶液中的腐蚀形态则表现为均匀腐蚀。

3) Ni-Co 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液和 5% HCl 溶液中的耐蚀性优于纳米晶 Ni 镀层, 随着 Co 含量的增加, 合金镀层的耐腐蚀性进一步提高。

参考文献 References

[1] Zhang Lide(张立德), Mou Jimei(牟季美). *Nano-Materials and Nanostructure*(纳米材料和纳米结构)[M]. Beijing: Science Press, 2001: 260
 [2] Ding Xingzhao(丁星兆), Liu Xianghuai(柳襄怀). *Materials Review*(材料导报)[J], 1997, 11(4): 1
 [3] Lu K. *Materials Science and Engineering Report*[J], 1996, 16(4): 161

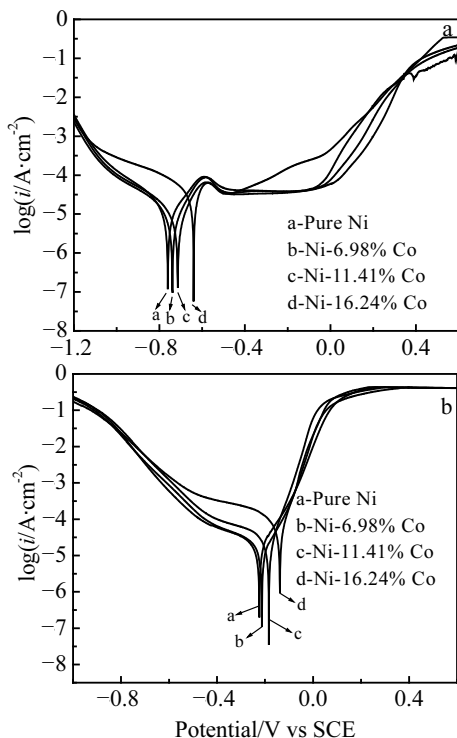


图 6 不同成分镀层在 3.5% NaCl (a)和 5% HCl (b)溶液中的极化曲线

Fig.6 Tafel extrapolation curves of coatings with different compositions in 3.5% NaCl (a) and 5% HCl (b) solutions

- [4] Lu Ke(卢柯), Zhou Fei(周飞). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1997, 33(1): 99
- [5] Gao Yan(高岩), Luo Chengping(罗承萍). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2005, 29(1): 40
- [6] Hong Chunfu(洪春福), Dai Pinqiang(戴品强), Ke Xuebiao(柯学标). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 130
- [7] Barbucci A, Farne G, Mattaezzi P *et al. Corrosion Science*[J], 1999, 41(3): 463
- [8] Rofagha R, Larger R, El-Sherik A M *et al. Scripta Metallurgica et Materialia* [J], 1991, 25(12): 2867
- [9] Mishra R, Balasubramaniam R. *Corrosion Science*[J], 2004, 46(12): 3019
- [10] Zhang Fang(张芳), Jing Tianfu(荆天辅), Qiao Guiyin(乔桂英)*et al. Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2001, 20(6): 1
- [11] Qiao Guiyin(乔桂英), Jing Tianfu(荆天辅), Xiao Furen(肖福仁) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(8): 815
- [12] Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue *et al. Applied Surface Science*[J], 2005, 242: 326
- [13] Hibbard G D, Aust K T, Erb U. *Materials Science and Engineering*[J], 2006, A 433: 195
- [14] Pan Bingsuo(潘秉锁), Yang Yang(杨洋), Yang Kaihua(杨凯华). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2006, 39(4): 10
- [15] Wang Jihong(汪继红), Fei Ximine(费锡明), Li Wei(李伟) *et al. Chemical Research and Application*(化学研究与应用)[J], 2003, 15(4): 535
- [16] Zhu Longzhang(朱龙章), Zhang Qingyuan(张庆元), Chen Yufei(陈宇飞)*et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 1997, 30(5): 4
- [17] Zeng Rongchang(曾荣昌), Han Enhou(韩恩厚). *Corrosion and Protection of Materials*(材料的腐蚀与防护)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 7

Corrosion Characteristic of Pulsed Electrodeposition Nanocrystalline Ni-Co Alloy Coating

Zhong Yuanhui, Dai Pinqiang, Xu Weichang, Chen Shanshan

(Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The microstructures, the surface morphology and the composition of nanocrystalline Ni and nanocrystalline Ni-Co alloy prepared by pulse electrodeposition have been studied by XRD, SEM and EDS. The corrosion behaviors of nanocrystalline nickel and Ni-Co alloys in the solutions containing 305% (mass fraction) NaCl and 5% (mass fraction) were investigated by soak method and electrochemical polarization method respectively. The experimental results indicate that typical nanocrystalline nickel and Ni-Co alloy coatings can be synthesized by pulse electrodeposition, and the alloying element Co had an effect of solution strengthening and grain size refinement. The nanocrystalline Ni-Co alloy is dense in nature and it exhibited better corrosion resistance in 3.5% (mass fraction) NaCl solution and 5% (mass fraction) HCl solution than the nanocrystalline nickel. The surface morphology of all samples after corrosion in 3.5% (mass fraction) NaCl solution show good corrosion resistance, however, the samples were uniformly corroded in 5% (mass fraction) HCl solution.

Key words: pulse electrodeposition; nanocrystalline; Ni-Co alloy coating; corrosion

Biography: Zhong Yuanhui, Master, College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China, E-mail: zyhwpr@163.com