

纳米 Ni-ZrO₂ 复合电镀研究

古晓雁^{1,2}, 潘湛昌¹, 肖楚民¹, 张环华¹, 胡光辉¹, 魏志钢¹

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 佛山市昭信金属制品有限公司, 广东 佛山 528000)

摘 要: 采用纳米 Ni-ZrO₂ 复合镀液共电沉积 Ni-ZrO₂ 复合镀层; 结果表明, 以咪唑啉作为分散剂, 能得到均匀分散的 ZrO₂ 纳米粉体的复合镀镍溶液; pH 为 3.0-4.0、电流密度为 1.4A/dm² 和慢速搅拌条件下, 可以获得较好 Ni-ZrO₂ 复合镀层。对镀层进行了腐蚀、扫描电镜、X-射线衍射测试。

关键词: 电沉积; Ni/ZrO₂ 复合镀液; 复合镀层; 腐蚀;

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

纳米复合镀层材料是目前七大类纳米复合材料之一, 在材料表面防护和改性方面, 特别是耐腐蚀性方面, 已显现出一定的优异性和广泛的应用前景。但纳米复合镀技术领域目前在国内外的研究才刚刚开始而处于起步阶段, 对纳米以及纳米技术的认识还在不断的发展和完善中^{[1][2]}。Ni-ZrO₂ 复合镀层具有很好的耐高温性能, 在航空、航天及民用领域有广泛的应用^{[3][4]}, 但目前复合镀 Ni-ZrO₂ 存在所用的 ZrO₂ 粉体大多为微米级、而且粉体在电镀液中悬浮时间不够稳定等问题^{[5][6]}。

本文旨在解决在高浓度电解质溶液体系中纳米 ZrO₂ 微粒的分散问题, 配制出较稳定的纳米悬浮镀液; 同时使用配制出稳定的镀液来进行电镀, 并

对镀件进行相关的检测, 比较纯 Ni 镀件和掺杂 ZrO₂ 微粒镀件的性能差别。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器

200mL 烧杯为镀槽, 恒温磁力搅拌器, 超声波震荡器, HDV-7B 恒电位仪, CHI650C 电化学工作站, WS70-型红外线快速干燥器, 电子天平, 铜片 (80mm×6mm), 镍片 (80mm×25mm)。

1.2 工艺流程

基础镀液采用瓦特镀镍液, 为分析纯试剂; 用蒸馏水配制; 以咪唑啉(化学纯)作为分散剂; ZrO₂ 的纳米粉体通过水热法制备, 粒径为 10nm^[7], Ni-ZrO₂ 复合镀液的配制流程如下:

称取 ZrO₂、量取蒸馏水 → 超声震荡 60 分钟 → 加入表面活性剂 → 磁力搅拌 30 分钟 → 加入 NiSO₄·6H₂O、NiCl₂·6H₂O 和 H₃BO₃ → 调节 PH 值 → 磁力搅拌 90 分钟 → 静置

镀层制备工艺过程: 粗糙表面的整平处理 → 超声波除油 → 碱洗 → 化学侵蚀 → 电镀

2 结果与讨论

2.1 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层工艺

以镀液 pH、温度、阴极电流密度、电镀时间作为影响因素, 考察上述因素对镀层性能的影响, 结果表明, pH 值太低, 电流效率降低, 析氢反应严重, 镀层的致密度降低, 发生氢脆的可能性增大; pH 值过高, 镀液中的 ZrO₂ 容易产生沉淀, 影响到镀层的复合量。最佳的 pH 值范围是 3.0-4.0。

镀液温度对镀层的影响不大, 45℃ 比较适宜, 过高则导致镀液的过度蒸发, 带来能源的浪费; 过低则会恶化镀液的性能, 引起镀层容易烧焦; 阴极电流密度越大, 复合镀层的表面越粗糙, 耐蚀性能越差。但阴极电流密度过低, 复合镀层的表面在一定时间里未完全覆盖而显得粗糙不够光滑。适当提高电流密度可以节省时间。最佳的阴极电流密度为 1.4A/dm²。

电镀时间与厚度成正比，由于 Ni、ZrO₂ 的共沉积速率开始时逐渐加快，后来逐渐减慢。因此，后阶段复合镀层的厚度基本上没有变化。最佳的电镀时间为 60 分钟。

通过上述实验，确定复合电镀的工艺如表 1。

表 1 复合电镀工艺

Table 1 Electrodeposition process

参数		
Ni ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	(g/L)	280
NiCl ₂ ·6H ₂ O	(g/L)	50
H ₃ BO ₃	(g/L)	50
ZrO ₂	(g/L)	5
咪唑啉	(mL/L)	50
阴极电流密度	(A/dm ²)	1.4
pH		4
温度	(℃)	45
搅拌强度		低速

2.2 镀层性能测定

腐蚀液由 10g/L 的铁氰化钾和 20g/L 氯化钠组成。将用腐蚀液润湿的滤纸紧贴在经过除油预处理的镀件表面，10min 后揭下滤纸，用蒸馏水冲洗干净后晾干，记录孔隙点数。孔隙率以单位面积内孔隙斑点数(个/cm²)，结果如下表：

表 2 镀层孔隙率

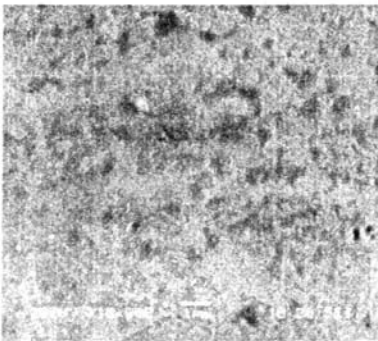
Table 2 Porosity ratio of deposits

镀层种类	孔隙率(个/cm ²)
Ni 镀层	6-9
Ni-ZrO ₂ 纳米复合镀层	0.3

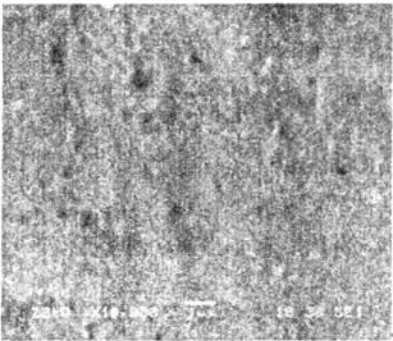
从上表可以看出，Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的孔隙率要比纯镍的小很多，这是由于 ZrO₂ 纳米颗粒在电镀的时候与镍一起共沉积下来，使的镀层变的致密，从而使其孔隙率降低了。

在 3%NaCl 溶液中，根据 Tafel 曲线相交法^[8]，用电化学工作站测试镀层的抗腐蚀性，Ni- ZrO₂ 复合镀层的腐蚀电流为 3.0×10⁻⁴A/dm²，镍镀层的腐蚀电流为 4.9×10⁻³A/dm²，纯镍镀层的腐蚀电流明显高于 Ni-ZrO₂ 复合镀层，说明 Ni- ZrO₂ 复合镀层的抗腐蚀性能优于纯镍镀层。ZrO₂ 复合粒子有助于提高镍镀层的抗腐蚀性。

利用 JXM-5910 扫描电子显微镜对复合镀层和镍镀层进行表面观察与分析,结果表明，镀层的组织均匀，从图上看不出有颗粒沉积，这可能是由于 ZrO₂ 颗粒已经给镍包覆住了。由图 1 (a) 可见纯镍镀层表面平整，Ni/ZrO₂ 纳米复合镀层的表面致密，但凹凸不平。镀层中 ZrO₂ 的复合量约为 0.76Wt%。



(a) Ni-ZrO₂



(b) Ni

图 1 Ni-ZrO₂ 复合镀层和镍镀层的表面形貌
Figure 1 SEM images of deposits

采用扫描电子显微镜可测得镀层的厚度，测试时分别选取样品 6 个不同的点测试，取平均值作为镀层的厚度。如图 4，Ni-ZrO₂ 复合镀层的平均厚度为 10.83 微米，而 Ni 镀层的平均厚度为 3.20 微米。说明有纳米 ZrO₂ 嵌入到复合镀层中。

Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层与纯镍镀层样品用 X 射

线衍射仪进行分析，比较两个 X 射线衍射图谱可以发现，出现峰值的地方几乎在同一角度，但在图 2b 峰位为 29.50，出现 ZrO₂ 的峰，说明有 ZrO₂ 颗粒进入到复合镀层中，但复合共沉积过程中，Ni 和 ZrO₂ 之间没有反应生成新相。

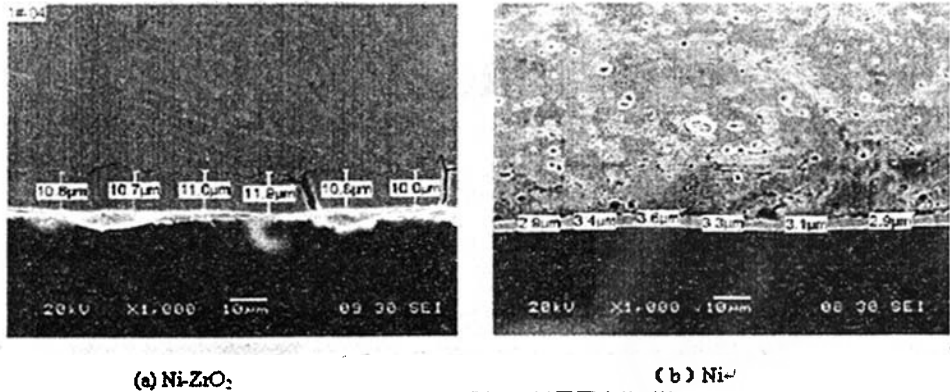


图3 Ni-ZrO₂复合镀层与Ni镀层厚度的对比
Figure 3 SEM image of cross section of coatings

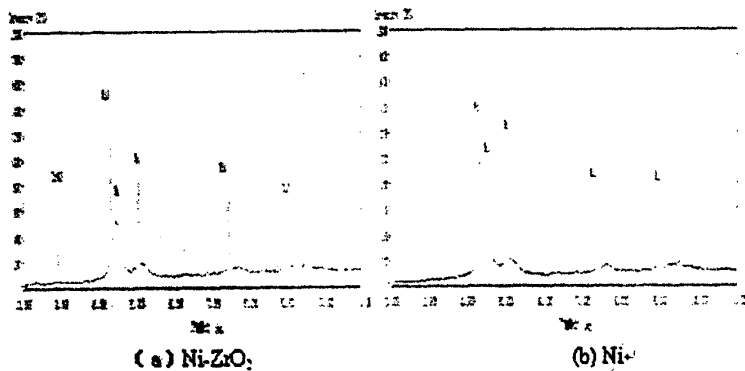


图2 镀层X射线衍射图谱
Figure 2 XRD patterns of deposits

3 结论

(1) 影响镀层的因素, 包括组分含量、温度、pH 值、搅拌速度、镀液的悬浮和分散。

(2) 最优工艺参数为: ZrO₂ 5g/L、NiSO₄·6H₂O 280g/L、NiCl₂·6H₂O 50g/L、H₃BO₃ 50g/L、pH 3.0-4.0、咪唑啉 50mL、无水乙醇 50mL、蒸馏水适量, 总的溶液体积为 120mL。

(3) 复合镀层中只有 Ni 和 ZrO₂, Ni 和 ZrO₂ 没有发生反应生成新相。

参考文献

- [1] Gang Wu, Ning Li, Derui Zhou, et al. Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology. 2004,176(1):157-164
- [2] I. Naploszek-Bilnik, A.Budniok, B.Losiewicz, et al. Electrodeposition of composite Ni-based coating with the addition of Ti or/and Al particles[J]. Thin Solid Films 2005,474(2):146-148
- [3] 王为, 侯峰岩, 刘家臣, 等. Ni-ZrO₂ 复合电镀工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2004; 24(3): 1-3
- [4] 谭澄宇, 梁英, 夏长清, 等. Ni-ZrO₂ 复合镀层电沉积行为与耐高温氧化性能的研究[J]. 材料保护, 2000; 33(10): 1-4
- [5] 王为, 郭鹤桐. 纳米复合镀技术[J]. 化学通报, 2003; 66(3): 178-183
- [6] 黄安, 高军, 金勇杰, 等. 表面活性剂在复合电镀中作用研究[J]. 电镀与环保, 1996; 16(3): 1-4
- [7] 黄逸诗, 邓淑华, 黄慧民, 等. 一步水热法制备纳米二氧化锆工艺过程探索[J]. 无机盐工业, 2005; 37 (7): 15-17
- [8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: (12):