

搅拌速率对电沉积 Ni-Sn/TiO₂ 复合 镀层耐蚀性的影响

崔鹏飞, 张凯奕, 周宗熠, 李运刚, 杨海丽

(华北理工大学冶金与能源学院, 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 通过电沉积法制备了 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层, 采用扫描电镜、能谱仪、Tafel 曲线和电化学阻抗谱研究了搅拌速率对 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的表面形貌、成分和耐蚀性的影响。结果表明: 随着搅拌速率的增加, 镀层中 TiO₂ 含量先增加后减小。当搅拌速率为 40 r/min 时, TiO₂ 含量最大, 此时, 镀层表面无裂纹, 晶粒细小且分布均匀。通过 Tafel 曲线和电化学阻抗谱分析可知, 随着搅拌速率的增大, 镀层的耐蚀性先增强后减弱。当搅拌速率为 40 r/min 时, 镀层具有最正的腐蚀电位, 最低的腐蚀电流密度和最大的电荷转移电阻, 耐蚀性最好。

关键词: Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层; 电沉积; 搅拌速率; 耐蚀性

中图分类号: TF823, TQ153

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)06-0040-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Stirring Rate on Corrosion Resistance of Ni-Sn/TiO₂ Composite Coating Prepared by Electrodeposition

Cui Pengfei, Zhang Kaiyi, Zhou Zongyi, Li Yungang, Yang Haili

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: The Ni-Sn/TiO₂ composite coatings were prepared by electrodeposition. The effects of stirring rate on surface morphology, composition and corrosion resistance of Ni-Sn/TiO₂ composite coatings were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, Tafel curve and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that with the increase of stirring rate, TiO₂ content in the coating first increases and then decreases. When the stirring rate is 40 r/min, the maximum content of TiO₂ is obtained. Meanwhile, there is no crack on the surface of the coating, and the grains are fine and evenly distributed. According to Tafel curve and electrochemical impedance spectroscopy analysis, with the increase of stirring rate, the corrosion resistance of the coating is improved first and then weakened. When the stirring rate is 40 r/min, the coating possess the most positive corrosion potential, the lowest corrosion current density, the largest charge transfer resistance, and the best corrosion resistance.

Key words: Ni-Sn/TiO₂ composite coating, electrodeposition, stirring rate, corrosion resistance

0 引言

Ni-Sn 合金镀层因具有美观的金属光泽和良好

的耐蚀性, 广泛应用于钢铁材料的装饰和防腐^[1-3]。然而在腐蚀性较强的海洋环境下, Ni-Sn 合金镀层的耐蚀性仍有待进一步提高^[4]。研究表明, 把不溶性

收稿日期: 2020-07-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51774142)。

作者简介: 崔鹏飞(1994—), 男, 河北承德人, 硕士研究生, 主要从事金属材料表面处理方面的研究, E-mail: 2723352757@

qq.com; 通讯作者: 杨海丽(1968—), 女, 教授, 博士, 研究方向: 新型材料的制备及其表面改性, E-mail: sjmsxmhl@126.com。

固体颗粒镶嵌在合金镀层中制备成复合镀层能大大提高镀层的耐蚀性^[4-7]。复合镀层的制备方法主要有化学沉积法^[8]、电沉积法^[9]、激光熔覆法^[10]等,其中电沉积法因操作简便、成本低以及制造周期短等优点,获得了越来越广泛的应用^[11-13]。TiO₂具有良好的化学稳定性,是一种优异的耐腐蚀颗粒^[13]。齐海东等^[14]采用电沉积法在 Ni-Fe 合金镀层中引入 TiO₂ 颗粒制备出耐蚀性优于 Ni-Fe 合金镀层的 Ni-Fe/TiO₂ 复合镀层。在电沉积法制备复合镀层的过程中,以一定的速率搅拌镀液使之流动,可以使镀液中的固体颗粒均匀地悬浮在镀液中并从镀液深处向阴极表面迁移,从而影响复合镀层中固体颗粒的含量和分布,因此搅拌速率是影响复合镀层性能的重要因素。陈艳芳等^[15]研究了搅拌速度对铝合金表面电镀 Ni-SiC 的影响,陈川等^[16]研究了搅拌速率对银-石墨复合镀层的影响。结果均表明,搅拌速率对复合镀层性能影响很大且存在最佳的搅拌速率。目前有关搅拌速率对 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层影响的研究还鲜有报道。笔者通过电沉积法制备 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层,采用扫描电镜、能谱仪、Tafel 曲线和电化学阻抗谱等对不同搅拌速率下的 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的表面形貌、成分和耐蚀性进行了表征和研究。

1 试验材料与方法

1.1 基体预处理

基体是尺寸为 20 mm×18 mm×1 mm 的 Q235 钢,预处理过程为打磨(依次用 400[#]、500[#]、800[#]、1 000[#]、1 200[#]和 1 500[#]的砂纸打磨至无明显划痕)→蒸馏水清洗→碱洗除油[10%(质量分数,下同) NaOH 溶液]→蒸馏水清洗→溶液酸洗活化(10% H₂SO₄ 溶液)→蒸馏水清洗→干燥备用。

1.2 镀液组成及工艺参数

采用 SMD-30P 型脉冲电镀电源施镀,以 Q235 钢片作阴极,镍板作阳极。镀液组分: SnCl₂·2H₂O 5.4 g/L, NiSO₄·6H₂O 29.5 g/L,柠檬酸钠 136 g/L,抗坏血酸 2.4 g/L,糖精 2 g/L,硼酸 32 g/L,十二烷基硫酸钠 0.7 g/L, TiO₂ 5 g/L。

工艺参数: 脉冲周期 1 ms, 占空比 0.2, 镀液温度 30 ℃, pH 值 5.0, 电镀时间 30 min, 电流密度 4 A/dm²。采用 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器搅拌, 搅拌速率为 20、30、40、50 r/min。

1.3 测试方法

采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电镜

观察镀层表面形貌, 附带的能谱仪检测镀层的元素含量; 采用德国 ZAHNER 公司 IM6eX 型电化学工作站检测 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的耐蚀性能, 腐蚀环境为 3.5% NaCl 溶液, 采用三电极体系, Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层为工作电极, 铂片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。Tafel 曲线扫描速率为 5 mV/s, 电位扫描范围 -0.6~0 V; 电化学阻抗谱的扰动信号幅值为 5 mV, 测试频率范围为 10 mHz~100 kHz。

2 试验结果及讨论

2.1 搅拌速率对 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层成分的影响

表 1 是搅拌速率对 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层成分的影响。由表 1 可知, 随着搅拌速率的增加, 镀层中 TiO₂ 含量先增加后减小。当搅拌速率为 40 r/min 时, TiO₂ 含量最大。这是因为随着搅拌速率的增加, 镀液流动加剧, 搅拌强度提高, 单位时间内输送到阴极表面的 TiO₂ 增多, 使镀层中 TiO₂ 含量增高; 但当搅拌速率过大时, 搅拌强度过高, 镀液对电极表面的冲击力也越大, 使 TiO₂ 颗粒不易粘附在电极上, 导致镀层中 TiO₂ 含量减少^[13]。镀层中 Ni 与 Sn 含量并未随搅拌速率发生明显变化, 说明搅拌速率对电沉积反应影响不大。

表 1 搅拌速率对 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层成分的影响

Table 1 Effect of stirring rates on composition of Ni-Sn/TiO₂ composite coatings

搅拌速率/(r·min ⁻¹)	w _{Ni} /%	w _{Sn} /%	w _{TiO₂} /%
20	56.61	41.98	1.41
30	55.48	42.90	1.62
40	55.57	42.15	2.28
50	57.13	41.54	1.33

2.2 搅拌速率对 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层表面形貌的影响

图 1 为不同搅拌速率下 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的表面形貌。由图 1 可知, 当搅拌速率小于 40 r/min 时, 镀层表面有明显裂纹, 晶粒团聚严重; 当搅拌速率增加到 40 r/min, 镀层表面无裂纹, 晶粒细小且分布均匀。这是由于随着搅拌速率的增加, 镀液中的 TiO₂ 均匀分散和悬浮, 使得镀层中的 TiO₂ 分布更为均匀, 降低了沉积过程中产生的内应力, 使镀层表面裂纹消失, 同时 TiO₂ 吸附于阴极表面且占据晶核生长位置的几率升高, 对阴极表面的屏蔽作用增强, 致使有效沉积面积减小, 阴极极化作用增强, 使得晶核的生成速率加快而长大速率减缓, 复合镀

层的晶粒细化,组织均匀性得以改善^[7]。当搅拌速率大于 40 r/min 时,镀层表面出现小孔,晶粒变大。这是因为搅拌速率过大,TiO₂ 从镀层表面脱落而留

下小孔,TiO₂ 共沉积量降低会导致基质金属形核位点减少,晶粒在长大过程中受到的抑制作用减弱,使晶粒变大。

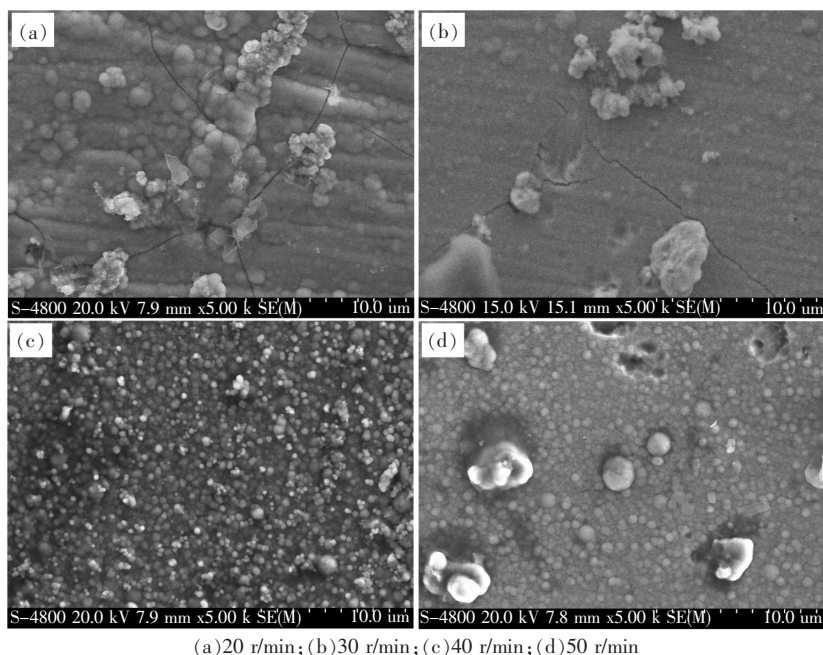


图 1 不同搅拌速率下 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of Ni-Sn/TiO₂ composite coatings at different stirring rates

2.3 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的耐蚀性能

2.3.1 Tafel 曲线分析

图 2 为不同搅拌速率下 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线,表 2 为不同搅拌速率下 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的腐蚀参数。自腐蚀电位 E_{corr} 越正,自腐蚀电流密度 i_{corr} 越小,镀层的耐蚀性越好^[8]。由图 2 和表 2 可知,搅拌速率为 40 r/min 时,所得镀层具有最正的 E_{corr} (-0.265 V) 和最小的 i_{corr} ($7.144 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$),此时镀层耐蚀性最好。

当搅拌速率小于 40 r/min 时,镀层表面存在明显的裂纹;搅拌速率大于 40 r/min 时,镀层表面存在小孔。在 3.5%NaCl 溶液中,Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层可充分保护基体金属,但裂纹、小孔等缺陷会导致腐蚀位点增加^[9],并且这些缺陷内部会与镀层外表面的内部构成大阴极—小阳极腐蚀电池,因缺陷内部面积狭小,造成阳极区腐蚀电流密度大,使镀层耐蚀性降低^[9]。当搅拌速率为 40 r/min 时,由于表面均匀致密,几乎没有缺陷,难以形成有效的腐蚀电池,因此耐蚀性最好。

2.3.2 电化学阻抗谱分析

图 3 是不同搅拌速率下 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。

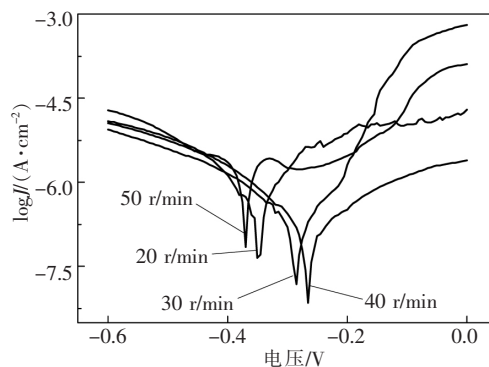


图 2 不同搅拌速率下 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的 Tafel 曲线

Fig.2 Tafel curves of Ni-Sn/TiO₂ composite coatings at different stirring rates

表 2 不同搅拌速率下 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的腐蚀参数
Table 2 Corrosion parameters of Ni-Sn/TiO₂ composite coatings at different stirring rates

搅拌速率/(r·min ⁻¹)	E_{corr}/V	$i_{corr}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
20	-0.352	4.459E-8
30	-0.280	3.471E-8
40	-0.265	7.144E-9
50	-0.375	7.062E-8

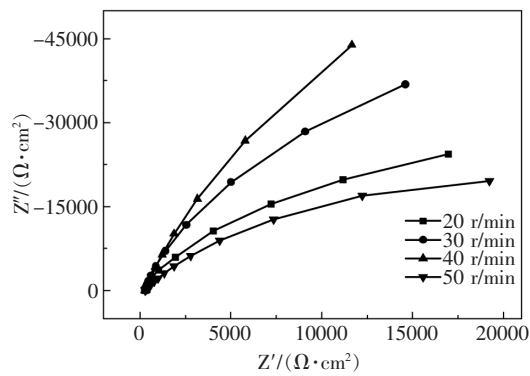


图 3 不同搅拌速率下 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的电化学阻抗谱
Fig.3 Electrochemical impedance spectra of Ni-Sn/TiO₂ composite coatings at different stirring rates

由图 3 可见,不同搅拌速率下制备的 Ni-Sn/TiO₂ 复合镀层的阻抗谱均为位于第一象限的容抗弧,该容抗弧通常是被认为由双电层电容和传荷电阻造成,传荷电阻的大小约为阻抗谱图中容抗弧的直径^[2],直径越大,则镀层的耐蚀性越好。相应的等效电路如图 4 所示,用 Zsimpwin 软件对 EIS 图谱进行拟合分析。表 3 是拟合电路中相应的电化学元件参数,其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为腐蚀反应传荷电阻;因阻抗谱容抗弧偏离标准半圆弧,故用常相位元件 Q_{dl} 代替双电层电容 C_{dl} , n 为其弥散系数^[2]。由表 3 可知,随着搅拌速率增大,容抗弧直径(传荷电阻)先增大后减小,搅拌速率为 40 r/min 时,容抗弧直径达到最大值 $5.274 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明此时复合镀层耐蚀性最好。这与 Tafel 曲线分析的结果一致。

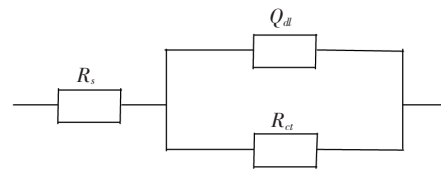


图 4 电化学阻抗谱等效电路
Fig.4 Equivalent circuit diagram for electrochemical impedance spectroscopy

表 3 等效电路元件拟合参数
Table 3 Fitted parameters of equivalent circuit elements

搅拌速率/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	$R_s /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_{dl} /$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	$R_{ct} /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
20	275.8	$1.043\ 4\text{E-}4$	0.927 2	7.612E4
30	269.2	$7.341\text{E-}5$	0.937 2	1.226E5
40	289.4	$3.238\text{E-}5$	0.909 3	5.274E5
50	280.7	$3.576\text{E-}5$	0.816 1	6.23E4

3 结论

- 1) 随着搅拌速率增大,镀层中 TiO₂ 含量先升高后降低。当搅拌速率为 40 r/min,TiO₂ 含量达到最大值。
- 2) 当搅拌速率为 40 r/min,镀层表面无裂纹,晶粒细小且分布均匀。
- 3) 随着搅拌速率增大,镀层的耐蚀性先增强后减弱。当搅拌速率为 40 r/min,镀层具有最正的腐蚀电位,最低的腐蚀电流密度和最大的电荷转移电阻,耐蚀性最好。

参考文献

- [1] Anicaia L,Peticab A,Costovicic S,*et al.*Electrodeposition of Sn and Ni-Sn alloys coatings using cholinechloride based ionic liquids-evaluation of corrosion behavior [J].Electrochimica Acta,2013,114: 868-877.
- [2] Refaey S A M,Taha F A,Hasanin T H.Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn-Ni alloy in NaCl solutions [J].Electrochimica Acta,2006,51: 2942-2948.
- [3] Meng Qingbo,Qi Haidong,Lu Shuai,*et al.*Process parameters optimization and corrosion resistance of Ni-Sn-Mn alloy coating prepared by pulse electroplating [J].Heat Treatment of Metals,2018,43(6): 142-148.
(孟庆波,齐海东,卢帅,等.脉冲电镀 Ni-Sn-Mn 合金镀层工艺参数优化及耐蚀性 [J].金属热处理,2018,43(6): 142-148.)
- [4] Zhang Wen,Li Baosong,Huan Yuxing,*et al.*Preparation and corrosion resistance of Ni-W/SiC nano-composite coatings [J].Corrosion & Protection,2017,38(4): 247-251,286.
(张文,李保松,环宇星,等.Ni-W/SiC 纳米复合镀层的制备与其耐蚀性 [J].腐蚀与防护,2017,38(4): 247-251,286.)
- [5] Li Baosong,Zhang Wen,Huan Yuxing,*et al.*Microstructure and corrosion resistance of Ni-Co/SiC nanocomposite coating for marine machinery [J].Rare Metal Materials and Engineering,2018,47(5): 1509-1516.
(李保松,张文,环宇星,等.海工机械 Ni-Co/SiC 纳米复合镀层微观结构及耐蚀性能 [J].稀有金属材料与工程,2018,47

- (5): 1509–1516.)
- [6] Yu Dongyun, Xu Xingming, Tian Jintao. Preparation of (Ni-P)/(TiO₂/ZnO) composite coating and its anti-corrosion behavior in natural seawater [J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(4): 298–301.
(于东云, 徐兴明, 田进涛. (Ni-P)/(TiO₂/ZnO) 复合涂层的制备及其在天然海水中的耐蚀性 [J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(4): 298–301.)
- [7] Gui Wanglin, Chen Ji, Cui Xiao. Research on corrosion resistance of Ni-WC/Co nanocomposite coating prepared by pulse electro-deposition [J]. Electroplating & Pollution Control, 2019, 39(1): 4–6.
(桂王林, 陈吉, 崔霄. 脉冲电沉积 Ni-WC/Co 纳米复合镀层耐蚀性的研究 [J]. 电镀与环保, 2019, 39(1): 4–6.)
- [8] Czagány M, Baumli P. Effect of surfactants on the behavior of the Ni-P bath and on the formation of electroless Ni-P-TiC composite coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 361: 42–49.
- [9] Mehmet U, Tugrul C, Ahmet A, et al. Fabrication of Sn-Ni/MWCNT composite coating for Li-ion batteries by pulse electrodeposition: Effects of duty cycle [J]. Applied Surface Science, 2015, 334: 80–86.
- [10] He Xing, Kong Dejun, Song Renguo. Effect of scanning speed on microstructures and properties of laser cladding Al-Ni-TiC-CeO₂ composite coatings [J]. Surface Technology, 2019, 48(3): 155–162.
(贺星, 孔德军, 宋仁国. 扫描速度对激光熔覆 Al-Ni-TiC-CeO₂ 复合涂层组织与性能的影响 [J]. 表面技术, 2019, 48(3): 155–162.)
- [11] Zhou Shao'an, Jia Weiping, Wu Menghua, et al. Effects of ZrO₂ nanoparticle on properties of Ni-based composite coating prepared by electrodeposition [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2020, 43(4): 6–11.
(周绍安, 贾卫平, 吴蒙华, 等. 纳米 ZrO₂ 微粒对电沉积 Ni 基复合镀层性能的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2020, 43(4): 6–11.)
- [12] Meng Yuanyuan, Kan Hongmin, Cui Shiqiang, et al. Research progress of Ni-based nanocomposite coatings [J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(2): 2039–2044.
(孟媛媛, 阚洪敏, 崔世强, 等. 镍基纳米复合镀层的研究进展 [J]. 功能材料, 2020, 51(2): 2039–2044.)
- [13] Kavimani V, Soorya Prakash K, Gunashri R, et al. Corrosion protection behaviour of r-GO/TiO₂ hybrid composite coating on magnesium substrate in 3.5% NaCl [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 125: 358–364.
- [14] Qi Haidong, Zhou Zongyi, Lu Shuai, et al. Ni-Fe/TiO₂ coating prepared by composite electrodeposition and its corrosion resistance [J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(7): 179–182.
(齐海东, 周宗熠, 卢帅, 等. 复合电沉积制备 Ni-Fe/TiO₂ 镀层及其耐蚀性 [J]. 金属热处理, 2019, 44(7): 179–182.)
- [15] Chen Yanfang, Wu Jilong, Guan Pengna, et al. Influence of stirring speed on plating Ni-SiC on aluminum alloy surface [J]. Material & Heat Treatment, 2011, 40(6): 121–123.
(陈艳芳, 吴继龙, 关鹏娜, 等. 搅拌速度对铝合金表面电镀 Ni-SiC 的影响 [J]. 热加工工艺, 2011, 40(6): 121–123.)
- [16] Chen Chuan, Chen Yibin, Wang Baofeng, et al. Effects of stirring speed on corrosion resistance and wearing resistance for silver-graphite composite coating [J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(11): 869–872.
(陈川, 陈宜斌, 王宝凤, 等. 搅拌速率对银—石墨复合镀层耐蚀性和耐磨性的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(11): 869–872.)
- [17] Shi Shengyi, Bai Zhiming. Effects of agitation method on structure and properties of Ni-SiC composite coating [J]. Electroplating & Pollution Control, 2013, 33(3): 15–17.
(石生益, 白志明. 搅拌方式对 Ni-SiC 复合镀层结构与性能的影响 [J]. 电镀与环保, 2013, 33(3): 15–17.)
- [18] Xiang T F, Chen D P, Lü Z, et al. Robust superhydrophobic coating with superior corrosion resistance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 798: 320–325.
- [19] Jin Guo, Ding Xiaolong, Hu Zhenfeng, et al. Corrosion resistance of Ni-graphene composite coatings by electro-brush plating [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(6): 2002–2008.
(金国, 丁小龙, 胡振峰, 等. 电刷镀 Ni-石墨烯复合镀层的耐腐蚀性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(6): 2002–2008.)
- [20] Shi Hongqi, Ding Yi, Ma Liquan. Failure analysis of corrosion cracking of heat exchanger tubes packing with electroless nickel [J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 93–95.
(师红旗, 丁毅, 马立群. 化学镀镍换热器管束腐蚀破裂失效分析 [J]. 表面技术, 2009, 38(5): 93–95.)
- [21] Li C Q, Li X H, Wang Z X, et al. Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(7): 1561–1567.
- [22] Qi Haidong, Guo Zhao, Lu Shuai, et al. The effect of sodium citrate on Zn-Ni-Mn alloy electrodeposition behavior [J]. Surface Technology, 2019, 48(3): 201–210.
(齐海东, 郭昭, 卢帅, 等. 柠檬酸钠对 Zn-Ni-Mn 合金电沉积行为的影响 [J]. 表面技术, 2019, 48(3): 201–210.)