

镍基纳米碳管/二氧化钛复合镀层的制备及性能

王升高,杜祖荣,蒋宗炎,皮晓强,孔垂雄,王传新,汪建华

(武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:为了改善金属基材的表面性能,以钛铁矿为原料,利用微波等离子体化学气相沉积法制备了纳米碳管/二氧化钛复合粉体.采用复合电泳电沉积法在不锈钢基体表面制备了镍基纳米碳管/二氧化钛复合镀层;利用扫描电镜、X 射线衍射仪、数显维氏硬度计和电化学测试等手段研究了纳米碳管/二氧化钛复合粉体对复合镀层结构和性能的影响.结果表明纳米碳管/二氧化钛复合粉体的加入有效地减小了复合镀层中镍的晶粒尺寸,促进了金属镍沿(111)晶面择优取向生长,改变了镍的电沉积层结构,提高了镀层的硬度,改善了镀层的耐腐蚀性能;在复合粉体的作用下,复合镀层的硬度与纯镍镀层相比提高了 110%,腐蚀电位正移了 23 mV,腐蚀电流密度减少了 0.991 微安/平方厘米.

关键词:纳米复合粉体;电沉积;复合镀层

中图分类号: TB383

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.010

0 引 言

表面工程技术迅猛发展,在机械、航空、航天、汽车、能源、交通、石化、矿山等行业都得到了广泛应用.它可以赋予材料表面以精密、耐磨、减摩、耐蚀等特殊性能.新一代的复合涂层技术,希望通过最佳的协同效应,使零部件表面体系在技术指标、可靠性、寿命、质量、经济性等诸多方面取得最佳效果,以达到节能、节材的目的.

目前应用的复合涂层,主要是 Ni、Cu 等金属为基体,以 SiC、TiC、WC、Al₂O₃ 等陶瓷粉末为增强相^[1-2].随着研究的深入,具有优异力学性能的纳米碳管也成为较理想的增强相并成为当前研究的一个重要方向^[3-8].具有很高强度和良好韧性的纳米碳管的使用,能显著改善金属基复合镀层的力学性能,镀层的耐腐蚀性能也得到了显著提高.

针对目前国内外主要以纯纳米碳管作为增强相的研究情况,本研究尝试开展以纳米碳管和陶瓷复合粉体为增强相,探讨复合粉体对复合镀层结构和性能的影响.研究中以廉价钛铁矿为原料,利用微波等离子体对钛铁矿进行还原处理,获得了 CNTs/TiO₂ (纳米碳管/二氧化钛)复合粉体,并以此为增强相,采用复合电泳沉积方法在不锈钢基体表面形成镍基 CNTs/TiO₂ 复合镀层,研究

了 CNTs/TiO₂ 复合粉体对复合镀层结构及硬度和耐腐蚀性等性能的影响.

1 实 验

1.1 复合粉体与复合镀层的制备

将球磨至 10 μm 左右的钛铁矿放入微波等离子体腔体中进行 CNTs/TiO₂ 复合粉体的制备,工艺条件为:微波功率 600 W,压强 4.0 kPa,CH₄ 流量为 2 sccm(sccm 为标准状况下毫升每分钟,下同),H₂ 流量为 50 sccm,反应时间为 40 min.将制备好的复合粉体取出,放入 50%的 HNO₃ 溶液酸化处理 2 h,经过滤、清洗、干燥后,超声分散于电镀液中.电镀液成分为: NiSO₄ · 6H₂O(250 g/L), NiCl₂ · 6H₂O(35 g/L), H₃BO₃ (35 g/L), pH 为 4.5, CNTs/TiO₂ 复合粉体为 0.2 g/L.

电极基材为 30 mm×10 mm×3 mm Q236 钢板,相同的尺寸的材料平行放置作为对电极,与基材距离保持为 10 mm.电镀液温度为 35 ℃,电流密度为 6 A/dm²,沉积时间为 60 min.

1.2 复合镀层性能表征

a. 镀层结构表征:利用日立 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察复合镀层的表面形貌.利用 XD-5A 型 X 射线衍射仪分析复合镀层中镍的晶型结构,实验条件为:铜靶、管电压 40 kV、管电流

收稿日期: 2013-07-14

基金项目:国家自然科学基金(51072140 和 51272187);湖北省高等学校优秀中青年团队项目(T201004);武汉市科技攻关计划(201212211723)

作者简介:王升高(1969-),湖北天门人,教授,博士.研究方向:等离子体技术、功能复合材料、微细加工技术.

200 mA.

b. 镀层显微硬度分析:利用 DHV-1000 型数显维氏硬度计测量复合镀层的显微硬度,载荷 4.9 N,加载时间 15 s. 每个试样随机测 5 个点,取硬度的平均值.

c. 腐蚀性能表征:利用 CHI660B 型电化学工作站,用 Tafel 曲线评价镀层室温下的耐腐蚀性能. 采用传统的三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),扫描速率为 0.01 V/s,测试溶液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液.

2 结果讨论与分析

2.1 复合粉体的组成及结构分析

图 1 为钛铁矿经等离子体处理后产物的 X 射线衍射(XRD)图. 从图中可以看出,钛铁矿还原产物中包含了 C 相、 TiO_2 相和 Fe_3C 相. 说明在氢气和甲烷的气氛下,钛铁矿在微波等离子体作用下被有效地还原,并在还原所获得的 Fe_3C 的催化作用下形成了碳纳米管.

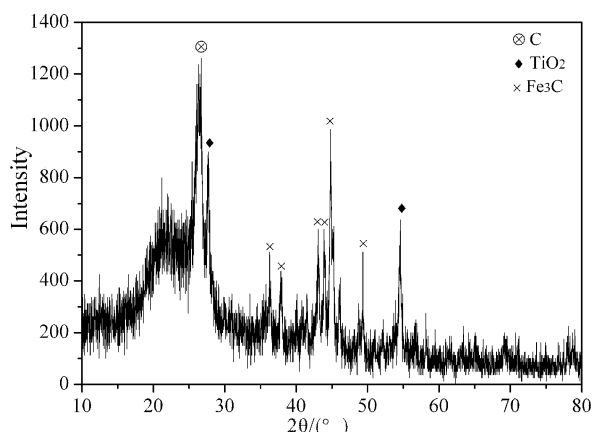


图 1 钛铁矿还原产物 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of reduction products of ilmenite

图 2 为钛铁矿还原产物扫描电镜(SEM)图. 从图中可以看出,还原产物中含有大量的碳纳米管,相互缠绕,同时 TiO_2 和 Fe_3C 粉体颗粒分布在碳纳米管的表面及周围.

图 3 和图 4 分别为还原产物经研磨并酸化处理后的 XRD 图和 SEM 照片. 可以发现,产物中的 Fe_3C 被溶解除去,剩余碳纳米管和 TiO_2 . 该粉体经研磨酸化处理后,碳纳米管长度变短,相互间严重的缠绕现象得以消除.

2.2 镀层形貌与结构分析

图 5a 和 5(b,c)分别为纯镍镀层和镍基复合镀层的 SEM 照片. 从表面形貌看二者无显著区别,复合镀层中存在的部分纳米碳管的一端露出

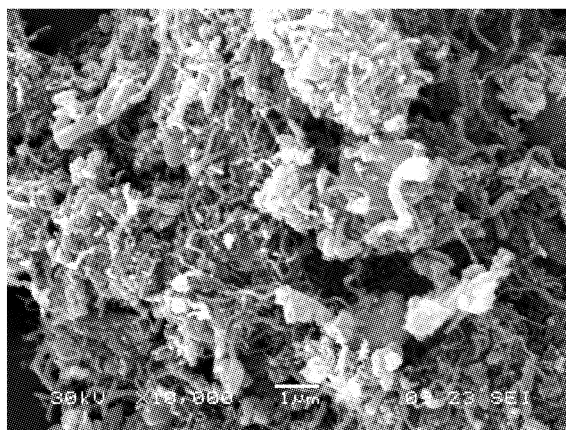


图 2 钛铁矿还原产物 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of reduction products of ilmenite

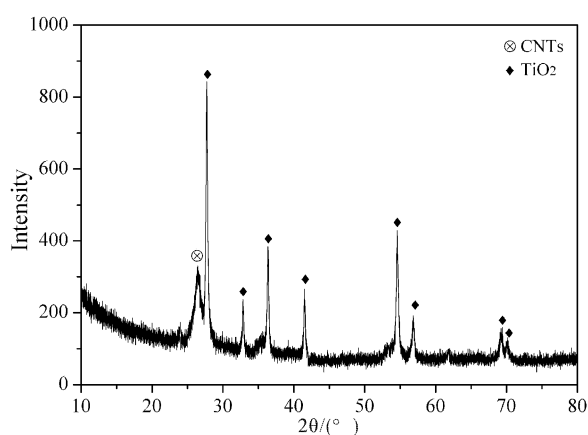


图 3 研磨并酸化处理还原产物 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of reduction products of mill and acid treatment

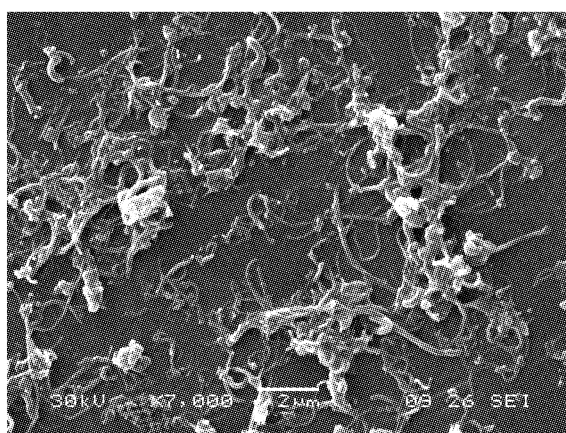


图 4 酸化处理还原产物 SEM 照片

了基体表面,而另一端则镶嵌在基体中(见图 5c). 图 6 示出了复合镀层和纯镍镀层的 XRD 图. 与纯 Ni 镀层的 XRD 结果比较,可以发现 CNTs/ TiO_2 复合粉体的加入使得镍镀层的结构发生变化. 在纯镍镀层中 Ni 的(200)晶面衍射峰的相对强度较高,而复合镀层中 Ni 的(111)晶面衍射峰的相对强度较高. 同时复合镀层中镍的特征衍射峰比纯

镍镀层中镍的特征衍射峰明显变宽,说明 CNTs/
TiO₂ 复合粉体的加入细化了镍基体的晶粒。

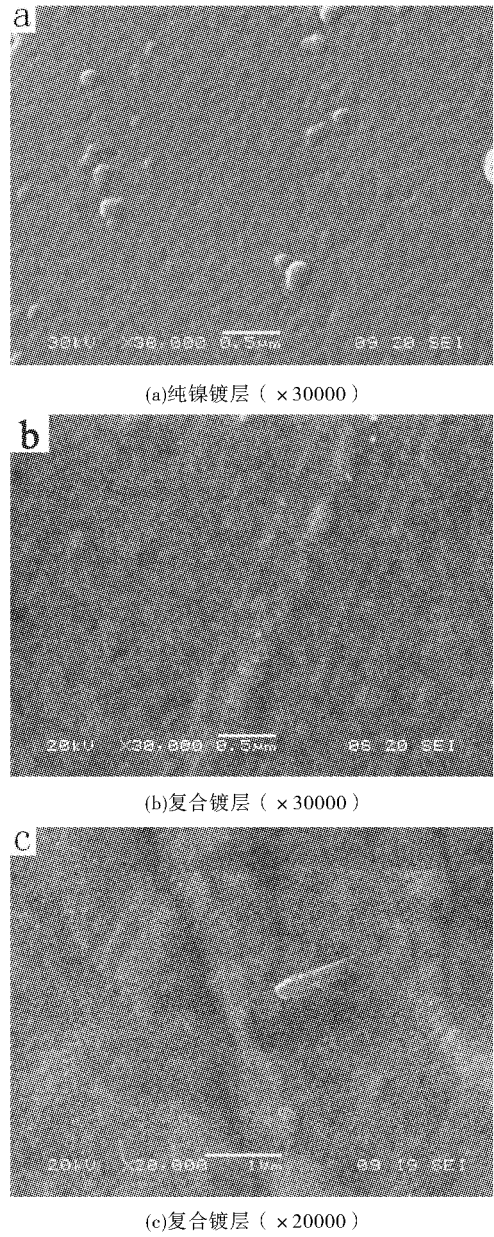


图 5 镀层的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of coatings

为了进一步了解 CNTs/TiO₂ 复合粉体对镀层微观结构的影响,利用 Scherrer 公式计算镀层中镍的晶粒尺寸,并利用织构系数化来表征不同镀层的晶面的择优取向.如表 1 所示,CNTs/TiO₂ 复合粉体的加入能显著减小镀层的晶粒尺寸,晶面的择优取向面从(200)晶面转变为(111)晶面. CNTs/TiO₂ 复合粉体对晶粒尺寸和晶面择优取向的影响可能来自以下两个方面的原因:一方面,随着镀液中 CNTs/TiO₂ 复合粉体的添加,电极表面产生更多的由 CNTs/TiO₂ 复合粉体引起的生长点,镍离子在这些生长点上发生还原反应,大量生长点的存在抑制了晶粒的长大,造成晶粒的细

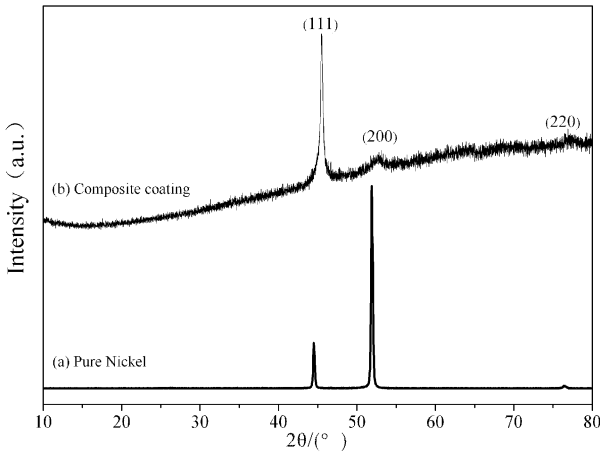


图 6 镀层的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of pure nickel coating and composite coating

化;另一方面,在镍的沉积过程中,镍与复合粉体的界面间需要以一定的界面相匹配形成复合镀层^[9-10].由于面心立方的镍晶体的晶格常数为 0.352 88 nm,纳米碳管表面相当于二维的石墨片,相邻碳原子间距为 0.142 nm,晶格常数为 0.125 9 nm,当镍在纳米碳管表面以(200)晶面取向生长时,镍与碳的晶格点阵参数相差极大,相互之间不匹配.但由于在镍晶体的(111)晶面上,相邻镍原子间距为 0.249 47 nm,与石墨的晶格常数非常接近,且二者的原子排列在该二维面上均为密排结构,因而镍在纳米碳管表面沉积时呈(111)面择优取向生长.

表 1 CNTs/TiO₂ 复合粉体对晶粒尺寸和织构取向的影响

Table 1 Effect of CNTs/TiO₂ on the grain size and texture coefficient of composite coatings

样品	晶粒尺寸/ nm	织构系数		
		TC(111)	TC(200)	TC(220)
纯镍	33.80	0.18	0.81	0.01
复合镀层	20.45	0.62	0.25	0.13

2.3 镀层硬度分析

表 2 示出了纯镍镀层和复合镀层的显微硬度.与纯镍镀层相比,CNTs/TiO₂ 复合粉体的添加显著提高了复合镀层的硬度,体现了 CNTs/TiO₂ 复合粉体增强相的增强效果. CNTs/TiO₂ 复合粉体增强相的增强机制有以下几个方面:
a. 细晶强化机制. CNTs/TiO₂ 复合粉体和 Ni²⁺ 共沉积在基体表面,CNTs/TiO₂ 复合粉体的存在一定程度上阻碍了镍晶粒的生长,造成镍晶粒细化,从而有助于镀层硬度的提高;
b. 弥散强化机制,分散的 CNTs/TiO₂ 复合粉体阻碍镍晶粒内部位错的移动,造成镍晶粒抵抗应力的能力增强,从而提

升镀层的硬度;c. 晶面取向变化,复合镀层中镍的晶体结构为面心立方最紧密结构,(111)晶面上的原子密度高于(200)晶面,因此(111)晶面的表面能低于(200)晶面,这样金属镍在沉积的过程中,从表面能高的晶面向表面能低的晶面迁移,最终导致基质金属镍产生沿(111)晶面的择优取向(如表 1 所示),而(111)晶面的择优生长有利于镀层硬度的提高^[10-15].

表 2 镀层的显微硬度

Table 2 The microhardness of coating

样品	显微硬度/Hv					平均值/ Hv
纯镍	103.1	122.2	112.0	106.1	125.3	113.7
复合镀层	241.1	231.2	247.2	242.8	236.3	239.7

2.4 镀层耐腐蚀性能分析

图 7 为镀层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线.从极化曲线可以看出,与纯镍镀层相比,复合镀层的腐蚀电位正移,纯镍镀层的自腐蚀电位 $E=-0.908\text{ V}$,腐蚀电流密度 $i=1.32\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,而复合镀层的自腐蚀电位 $E=-0.885\text{ V}$,腐蚀电流密度 $i=0.329\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,这相比纯镍镀层的自腐蚀电位正移了 23 mV,腐蚀电流密度减少了 0.991 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,表明复合镀层的钝化能力要强于纯镍镀层,耐腐蚀能力增强.这主要是由于 CNTs/TiO₂ 复合粉体具有很好的耐腐蚀性,它们可以在镀层的裂缝、微孔以及镍晶界之间沉积,提高了镀层的致密性,减少了腐蚀面积,有利于镀层耐腐蚀性的提高.此外,CNTs/TiO₂ 复合粉体具有良好的导电性,在腐蚀环境中,它们会与基体镍形成微小腐蚀电池,促进了镍的钝化,有助于提高镀层的耐腐蚀性能^[16-18].

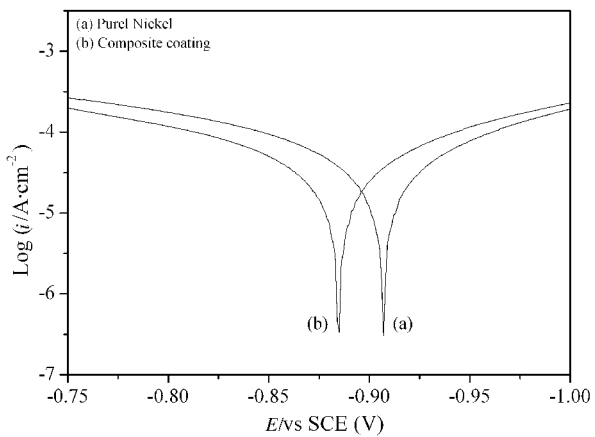


图 7 镀层的极化曲线

Fig. 7 The polarization curves of coatings

3 结 语

a. CNTs/TiO₂ 复合粉体在镍基体中弥散分布,可以显著细化电沉积复合镀层的显微组织,并扰乱了镍的电沉积层的生长方式,使得基质金属 Ni 产生新的沿(111)晶面的择优取向.同时,镀层晶粒尺寸也明显减小,晶粒平均尺寸达到 20.45 nm.

b. 复合镀层的显微硬度和耐腐蚀性对比纯镍镀层有明显的提高和改善.复合镀层显微硬度是纯镍镀层的 2 倍;复合镀层的自腐蚀电位比纯镍镀层正移了 23 mV,腐蚀电流密度减少了 0.991 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

致谢

本研究得到了国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅以及武汉市科技攻关计划的资助,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

[1] 胡振峰,徐滨士,董世运. 纳米颗粒复合电刷镀液制备方法的研究[J]. 材料工程,2007(10):72-75,80.
Hu Zhenfeng, Xu Binshi, Dong Shiyun. Study on Preparing Methods for Nanoparticle Composite Electro-brush Plating Solution [J]. Journal of Materials Engineering, 2007 (10): 72-75, 80. (in Chinese)

[2] 毕晓勤. 工艺参数对 Ni-SiC 复合镀层组织和性能的影响[J]. 材料工程,2007(5):39-42.
Bi Xiaoqin. Effect of Technology Parameters on Microstructure and Properties of Ni-SiC Composite coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2007 (5):39-42. (in Chinese)

[3] XU W, HU R, LI J, et al. Effect of electrical current on tribological property of Cu matrix composite reinforced by carbon nanotubes [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2011, 21: 2237-2241.

[4] CHEN C, CHEN X, YANG Z, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes as reinforced fibres on tribological behaviour of Ni-P electroless coatings [J]. Diamond & Related Materials, 2006, 15: 151-156.

[5] LI Z H, WANG X Q, WANG M, et al. Preparation and tribological properties of the carbon nanotubes-Ni-P composite coating[J]. Tribology International, 2006, 39: 953-957.

[6] 居毅,李宗全. 纳米碳管的特性及其在摩擦磨损中的应用[J]. 材料工程,2006(增刊 1): 426- 429.

- Ju Yi, Li Zhongquan. Characteristics of Carbon Nanotubes and Its Application on Friction&Wear [J]. Journal of Materials Engineering, 2006(S): 426-429. (in Chinese)
- [7] KIM S K, OH T S. Electrodeposition behavior and characteristics of Ni-carbon nanotube composite coatings [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2011, 21: 68-72.
- [8] CHEN W X, TU J P, XU Z D, et al. Tribological properties of Ni-P-multi-walled carbon nanotubes electroless composite coating [J]. Materials Letters, 2003, 57: 1256-1260.
- [9] 王为, 郭鹤桐, 高建平, 等. 复合镀层中 ZrO_2 微粒对基质 Ni 晶体结构的影响 [J]. 应用化学, 1997, 14 (1): 6-10.
- Wang Wei, Guo Hetong, Gao Jianping, et al. Effect of ZrO_2 Particles on the Crystal Structures of Matrix Ni in Ni- ZrO_2 Composite Plating [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1997, 14 (1): 6-10. (in Chinese)
- [10] 马明硕, 常立民, 徐利. 双脉冲电沉积 Ni-SiC 复合镀层的摩擦学性能 [J]. 材料保护, 2010, 43(1): 19-21.
- Ma Mingshuo, Chang Liming, Xu Li. Friction and Wear Behavior of Reverse-Pulse Electrodeposited Ni-SiC Composite coatings on Mild Steel [J]. Material Protection, 2010, 43 (1): 19-21. (in Chinese)
- [11] CHEN L, WANG L P, ZENG Z X, et al. Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni- Al_2O_3 composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 599-605.
- [12] GUO C, ZUO Y, ZHAO X H, et al. Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 3385-3390.
- [13] BORKAR T, HARIMKAR S P. Effect of electro-deposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: 4124-4134.
- [14] SOHRABI A, DOLATI A, GHORBANIM, et al. Nanomechanical properties of functionally graded composite coatings: Electrodeposited nickel dispersions containing silicon micro- and nanoparticles [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121: 497-505.
- [15] 吴化, 陈涛, 王庆辉. 电沉积 Ni-SiC 纳米复合镀层的显微组织分析 [J]. 材料工程, 2011(12): 48-52.
- Wu Hua, Chen Tao, Wang Qinghui. Microstructure Analysis of Ni-SiC Nanocomposite Coatings by Electroposition [J]. Journal of Materials Engineering, 2011(12): 48-52. (in Chinese)
- [16] CHEN X H, CHEN C S, XIAO H N, et al. Corrosion behavior of carbon nanotubes-Ni composite coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191: 351-356.
- [17] 王健雄, 陈小华, 彭景翠, 等. 碳纳米管镍基复合镀层材料耐腐蚀性的初步研究 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(1): 6-9.
- Wang Jianxiong, Chen Xiaohua, Peng Jingcui, et al. A Preliminary Investigation of the Corrosion Resistance of Ni-Carbon Nanotubes Composite Coating [J]. Corrosion&Protection, 2002, 23(1): 6-9. (in Chinese)
- [18] 秦亚伟, 孙永兴, 龚魏伟, 等. 镍基碳纳米管复合镀层的制备及耐腐蚀性的研究 [J]. 材料热处理技术, 2010, 39(12): 144-146.
- Qin Yawei, Sun Yongxing, Gong Weiwei, et al. Study on Preparation and Corrosion Resistance of Ni-carbon Nano-tubes Composite Coating [J]. Material & Heating Treatment, 2010, 39 (12): 144-146. (in Chinese)

Preparation and properties of nickel matrix carbon nanotubes/titanium dioxide composite coating

**WANG Sheng-gao , DU Zu-rong , JIANG Zong-yan , PI Xiao-qiang ,
KONG Chui-xiong , WANG Chuan-xin , WANG Jian-hua**

(Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To boost the surface properties of metal, carbon nanotubes (CNTs)/ titanium dioxide (TiO_2) composite powders were synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition. Carbon nanotubes/ titanium dioxide enhanced nickel matrix composite coating was grown on the stainless steel by electrodeposition. The effects of the CNTs/ TiO_2 composite powders on the properties of composite coating were investigated with methods of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), hardness testing and electrochemical testing. The results show that the addition of carbon nanotubes/ titanium dioxide composite powders decreases the grain size of Ni crystal effectively, and leads to nickel crystal growing preferentially along (111) crystal face orientation, which transforms nickel electrodeposition structures to form resulting improved hardness and corrosion resistance coating; comparing to pure nickel coating, the hardness of composite coating increases by 110%, corrosion potential shifts 23 mV positively and corrosive current intensity decreases by 0.991 microamp per square centimeter.

Key words: nano composite powder; electrodeposition; composite coating

本文编辑:龚晓宁