

# 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对电刷镀 Ni-P 复合镀层耐蚀性能的影响

周宏明<sup>1,2</sup>, 胡雪仪<sup>1</sup>, 李荐<sup>1,2</sup>

(1.中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2.湖南省正源储能材料与器件研究所, 长沙 410083)

**摘要:** **目的** 为延长油墨刮刀的使用寿命, 提高刮刀的耐蚀性能。**方法** 采用电刷镀方法在高碳钢基体表面制备了 Ni-P 镀层和共沉积纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层。通过动电位极化曲线、腐蚀失重曲线和交流阻抗谱等方法研究了 Ni-P 镀层和 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 采用扫描电子显微镜和能谱仪对两种镀层腐蚀前后的显微组织和成分进行分析。**结果** 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 Ni-P 镀层中的共沉积, 使镀层的腐蚀电位由 -0.318 V 正移到 -0.237 V, 自腐蚀电流密度由 6.04  $\mu\text{A}$  下降到 5.75  $\mu\text{A}$ , 这是因为纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  标准电位比 Ni 更正, 在镀层中的均匀分布能使腐蚀电位正移, 在腐蚀过程中形成 Ni-P 合金作为阳极、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子作为阴极的腐蚀微电池, 促进阳极极化。共沉积纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后, Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层的电化学反应电阻  $R_{\text{ct}}$  值由  $1.066 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增大至  $2.864 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 双层电容  $C_{\text{dl}}$  值由 43.45  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  下降到 27.36  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。与 Ni-P 镀层相比, Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层表面结构更致密, 缺陷更少, 在腐蚀过程中, P 和 O 元素在 Ni-P 镀层表面富集形成钝化膜, 抑制腐蚀的进行。**结论** 共沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒能有效改善 Ni-P 镀层的耐蚀性能。**关键词:** 电刷镀; 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 耐腐蚀性能; 显微结构; 钝化膜; 均匀腐蚀  
**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)07-0032-07  
**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.07.006

## Effect of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ on Corrosion Resistance of Ni-P Composite Coating by Electro-brush Plating

ZHOU Hong-ming<sup>1,2</sup>, HU Xue-yi<sup>1</sup>, LI Jian<sup>1,2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2.Hunan Zhengyuan Institute for Energy Storage Materials and Devices, Changsha 410083, China)

**ABSTRACT:** The work aims to extend service life and improve corrosion resistance of ink scraper. Ni-P coating and Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coating co-depositing nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were prepared in electro-brush plating method. Corrosion behavior of Ni-P coating and Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coating in 3.5% NaCl solution by means of potentiodynamic polarization curve, corrosion weight loss curve and AC impedance spectroscopy. Microstructure and composition of the two coatings before and after

收稿日期: 2017-01-25; 修订日期: 2017-03-12

Received: 2017-01-25; Revised: 2017-03-12

基金项目: 清远市科技计划项目 (2015D009); 清远市清城区科技计划项目 (2015B04)

**Fund:** Supported by Science and Technology Project of Qingyuan City (2015D009), Science and Technology Projects of Qingcheng District (2015B04)

作者简介: 周宏明 (1974—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为涂层、陶瓷材料。

**Biography:** ZHOU Hong-ming (1974—), Male, Ph.D., Assistance professor, Research focus: coating and ceramics.

通讯作者: 李荐 (1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为涂层材料。

**Corresponding author:** LI Jian (1969—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: coating materials.

corrosion were analyzed with scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS). Corrosion potential of Ni-P coating, which was codeposited with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, shifted positively from -0.318 V to -0.237 V, and self-corrosion current density decreased from 6.04  $\mu$ A to 5.75  $\mu$ A since standard potential of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was more positive than that of Ni, uniform distribution in coating led to positive shift of corrosion potential and formed corrosion microbattery with Ni-P alloy as anode and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle as cathode, and thereby promoted anodic polarization. After codeposition of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the electrochemical reaction resistance  $R_{ct}$  of Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increased from  $1.066 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to  $2.864 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , double-layer capacitance  $C_{dl}$  decreased from 43.45  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  to 27.36  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Compared with the Ni-P coating, the surface structure of the Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating was more compact and the defects were less. In the process of corrosion, the phosphorus and oxygen elements were enriched on the surface of Ni-P coating to form a passive film which inhibited the corrosion. Codeposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles can effectively improve corrosion resistance of Ni-P coating.

**KEY WORDS:** electro-brush plating; nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; corrosion resistance; microstructure; passive film; uniform corrosion

镍磷合金镀层因其良好的物理、化学性能被广泛应用于机械、电子、航天航空等领域<sup>[1]</sup>。制备镍磷合金镀层往往采用化学镀的方法，化学镀技术虽能实现镀层均匀覆盖，但其沉积速度慢、成本大。电刷镀技术镀液组成简单，施镀时沉积速度快，工艺成熟，温度低，生产设备简易（不需要镀槽），参数可控，操作方便等<sup>[2]</sup>，在镍磷制备方面具有很好的发展前景<sup>[3]</sup>。

随着科技和工业水平的不断发展，要求材料具有更高的物理和化学等方面的性能，单一的镍磷合金镀层往往不能满足要求。通过第二相颗粒的共沉积可以形成多种性能优良的复合材料<sup>[4-7]</sup>，复合镀技术进一步推动了 Ni-P 合金镀层的发展与应用<sup>[8]</sup>。由于纳米颗粒特有的小尺寸效应，不仅材料整体性能得到明显改善，掺入的第二相颗粒还会轻微改变 Ni-P 合金的显微结构<sup>[9]</sup>。纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒硬度高、化学稳定性好，众多学者对共沉积纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层展开了研究：梁平等对 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电刷镀镀液组成及工艺参数进行了探讨和研究<sup>[10]</sup>；徐滨士等采用电刷镀方法研究了纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒对 Ni 镀层组织及耐磨性能的影响<sup>[11]</sup>；王勇、杜克勤等采用化学镀方法制备了 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合刷镀层，对镀层的硬度、摩擦磨损特性和耐蚀性能进行了研究<sup>[12]</sup>；Chen Yun 等人研究了化学镀 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在阴阳极表面活性剂下的腐蚀行为<sup>[13]</sup>。目前，以上研究主要集中在镀层耐磨性、硬度等力学性能方面，而在纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对电刷镀层耐蚀性能影响及耐蚀机理方面的研究尚少。

高碳钢常用来制备油墨刮刀或纸浆刮刀。在使用过程中，刮刀易被腐蚀，需要频繁更换，导致成本大幅度增加。为了解决这一问题，本文采用电刷镀方法在高碳钢基体表面制备了 Ni-P 镀层和纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层，通过动电位极化曲线分析、交流阻抗分析、腐蚀失重实验及扫描电镜/能谱仪等测试手段，系统研究了纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对 Ni-P 镀层耐腐蚀性能的影响，并探讨了其腐蚀机理，为该

镀层的研究与应用提供依据。

1 实验

1.1 镀层的制备

实验选用规格为 5.0 cm×30 cm×0.02 cm 的 SK2 高碳钢钢带作为基体，表面活性剂为聚乙二醇-2000，纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体平均粒径为 30 nm。在施镀之前，对镀件进行清水冲洗、丙酮除油、去离子水清洗。为获得纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒均匀分散的电刷镀液，首先将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒分散在聚乙二醇-2000 溶液中形成乳状液，然后进行 15 min 超声预分散处理，引入 Ni-P 镀液后，持续采用磁力搅拌处理，转速为 300 r/min，防止 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在槽底沉积。施镀过程中控制镀液 pH 值为 3.5 ~ 4.5，温度 40 ℃。

施镀工艺流程为：预处理→清洗→电净→清洗→活化→清洗→电刷镀 Ni→清洗→刷镀 Ni-P 或 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层→清洗→干燥。

镀液配方及操作条件如表 1 和表 2 所示。

表 1 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层及 Ni-P 镀层镀液配方  
Tab.1 Bath composition for Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating and Ni-P coating

| Bath composition  | Ni-P 镀层 | Ni-P/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合镀层 |
|---|---------|--|
| Nickel sulfate/(g·L <sup>-1</sup> )                       | 280     | 280                                      |
| Sodium hypophosphite/(g·L <sup>-1</sup> )                 | 20      | 20                                       |
| Citric acid/(g·L <sup>-1</sup> )                          | 25      | 25                                       |
| Trisodium citrate/(g·L <sup>-1</sup> )                    | 20      | 20                                       |
| Sodium sulfate/(g·L <sup>-1</sup> )                       | 18      | 18                                       |
| Acetic acid/(mL·L <sup>-1</sup> )                         | 20      | 20                                       |
| Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(g·L <sup>-1</sup> ) | 0       | 25                                       |
| Polyethylene glycol-2000/(g·L <sup>-1</sup> )             | 0       | 0.1                                      |

表 2 电刷镀操作工艺参数  
Tab.2 Process parameters of brush plating

| Plating process                            | Velocity<br>(cm·s <sup>-1</sup> ) | Time/s | Voltage/V |
|--|-----------------------------------|--------|-----------|
| electro-cleaning                           | 15                                | 15     | 12        |
| Activation1                                | 20                                | 20     | 12        |
| Activation2                                | 40                                | 40     | 12        |
| Ni   | 90                                | 90     | 11        |
| Ni-P 或 Ni-P/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 300                               | 300    | 10        |

## 1.2 腐蚀失重实验

腐蚀失重实验是将试样置于 3.5% NaCl 溶液中腐蚀, 每过 1 d 取出试样, 清除其表面的腐蚀产物, 通过梅特勒-托利多分析天平计算试样的腐蚀失重。

## 1.3 分析测试方法

采用 SIRION200 场发射扫描电子显微镜对材料腐蚀前后的微观结构进行观察; 采用扫描电镜配备的能谱仪 (GENESIS60S 能谱仪) 分析镀层的元素含量; 采用 IM6ex 电化学工作站测试试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线和交流阻抗, 研究工作电极为 1 cm<sup>2</sup> 待测镀层, 辅助电极为铂片电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 在工作电极前配置有鲁金毛细管, 极化曲线的扫描速度为 1 mV/s, 交流阻抗测试频率为 0.01 ~ 1×10<sup>5</sup> Hz, 测试的初始电位为各试样的腐蚀电位。

# 2 实验结果与讨论

## 2.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对腐蚀性能的影响

### 2.1.1 极化曲线

电刷镀 Ni-P 镀层和 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 1 所示。由图可知, 在基体表面电刷镀 Ni-P 镀层后, 其耐蚀性能变好, 腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  (vs. SCE) 由 -0.441 V 正移到 -0.312 V,

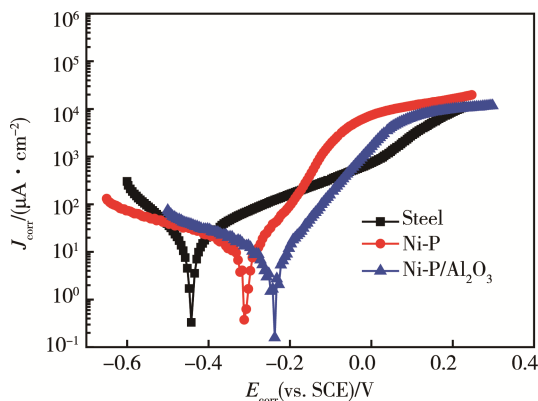


图 1 不同材料在 3.5%NaCl 中的极化曲线  
Fig. 1 Potentiodynamic curves for different specimens in 3.5%NaCl

自腐蚀电流密度由 12.04 μA/cm<sup>2</sup> 下降到 6.04 μA/cm<sup>2</sup>。Ni-P 镀层的高电阻性能源于 Ni-P 合金的非晶性, 非晶合金由于其独特的结构特征, 具有远比晶态合金好的耐腐蚀性能<sup>[14]</sup>。在 Ni-P 镀层中加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒之后, 腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  (vs. SCE) 又出现了明显的正移, 由 -0.318 V 正移到 -0.237 V, 自腐蚀电流密度由 6.04 μA/cm<sup>2</sup> 下降到 5.75 μA/cm<sup>2</sup>。Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层耐蚀性能的提高, 主要是由于纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的添加不仅可以使镀层的腐蚀电位正移, 还会形成 Ni-P 合金作为阳极、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子作为阴极的腐蚀微电池, 促进阳极极化, 抑制局部腐蚀的发生。

### 2.1.2 腐蚀失重曲线

采用全浸腐蚀失重方法对钢基材、Ni-P 镀层与 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 镀层在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能进行测试。三种样品在溶液中的腐蚀失重  $\Delta m$  随腐蚀时间  $t$  的变化关系见图 2。从图中可以看出, 随着腐蚀时间的不断增加, 三种样品的腐蚀失重均有所增加。其中, 钢基材的腐蚀最严重, 且在同样的腐蚀时间内, 钢基材腐蚀失重最大, 且失重与时间成线性关系。比较 Ni-P 镀层和 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的失重曲线发现, 在腐蚀初始阶段, 复合镀层失重明显, 这可能是由于镀层表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的脱落造成的; 在腐蚀 4 d 时, Ni-P 镀层的腐蚀失重超过 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层, 其腐蚀速度也大于 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层; 在腐蚀后期, 两种镀层的曲线皆趋于平稳, 腐蚀速度降低。两种镀层的腐蚀失重曲线均符合类抛物线模型, 说明 Ni-P 和 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对基体都有良好的保护性能, 其中, Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层比 Ni-P 镀层耐蚀性能更好。

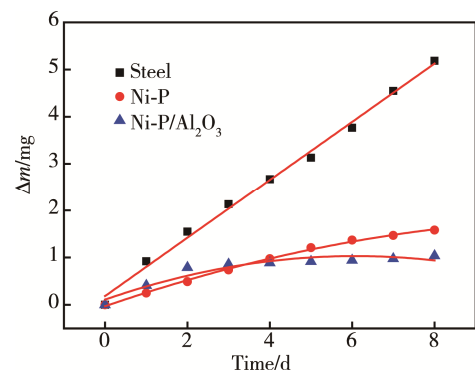


图 2 不同材料在 3.5%NaCl 中的腐蚀失重曲线  
Fig. 2 The results of the weight loss test in 3.5%NaCl

### 2.1.3 交流阻抗谱

为测试镀层的电化学动力学参数, 分别对 Ni-P 镀层和 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层进行交流阻抗测量。图 3 为两种镀层在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 谱和 Bode 谱。由图 3 可知, 两种镀层的 Nyquist 谱都类似于半圆形, 且镀层的 Bode 谱都只有一个峰, 其时间常数是 1, 电极过程主要受电荷转移控制。两种镀层图谱

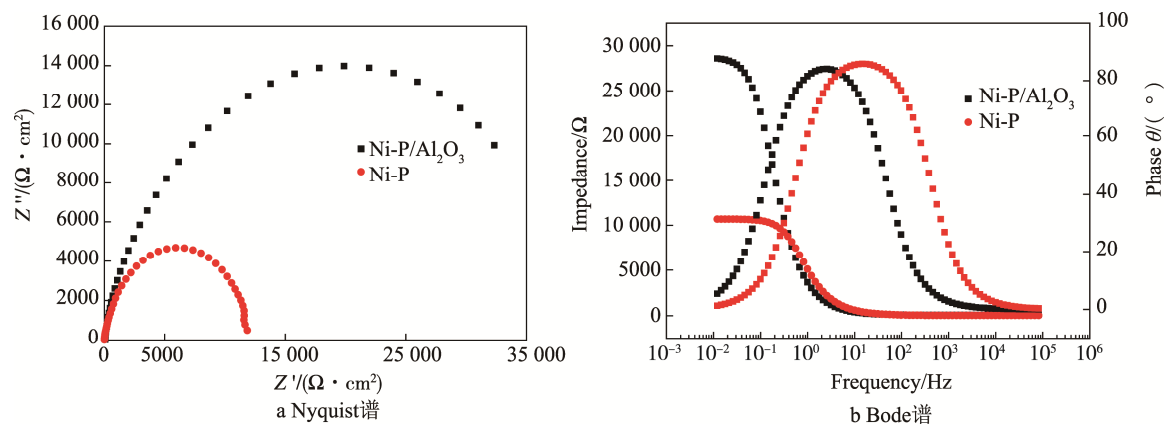


图 3 两种涂层的交流阻抗谱  
Fig. 3 Alternating-current impedance of two coatings

相似是由于两种镀层的基质都为 Ni-P 合金，在与腐蚀介质接触时发生的基本反应一样<sup>[15—16]</sup>，但由于纳米颗粒的加入，镀层的显微结构产生了轻微的变化，造成了腐蚀性能上的差异，在 Nyquist 谱上表现为 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的曲线半径明显大于 Ni-P 镀层。

依据此体系可能的等效电路图（图 4）以及 Nyquist 曲线，拟合并计算得到的体系电化学参数见表 3。其中， $R_{ct}$  为电化学反应电阻， $C_{dl}$  为双层电容， $R_s$  为溶液的电阻。从图 3 和表 3 可以看出，随着复合镀层中纳米颗粒的加入，电化学反应电阻  $R_{ct}$  由  $1.066 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增大至  $2.864 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，表明 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的耐蚀性能更好。而  $C_{dl}$  值与镀层的孔隙率相关，加入纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒之后， $C_{dl}$  值由  $43.45 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  下降到  $27.36 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，说明纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的共沉积使镀层孔隙率降低。

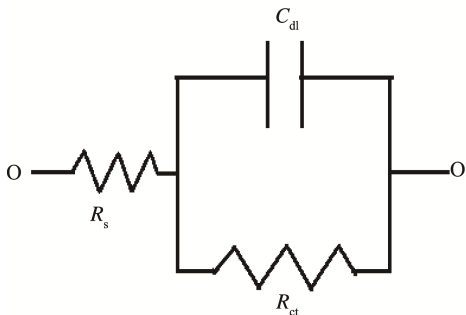


图 4 镀层阻抗谱的等效电路  
Fig. 4 Equivalent electrical circuit of impedance spectroscopy

表 3 Nyquist 拟合结果  
Tab. 3 Fitted results of Nyquists curves

| Type of deposited coating           | $R_{ct}/(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|-------------------------------------|---|---|----------------------------------|
| Ni-P                                | 1.066   | 43.45                                       | 13.94                            |
| Ni-P/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.864   | 27.36                                       | 76.86                            |

2.2 组织成分与微观形貌分析

图 5 为 Ni-P 镀层和 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的截面形貌。从图中可以看出两种镀层均无明显缺陷，与基材紧密结合，并且从右至左均为高碳钢基材、特殊

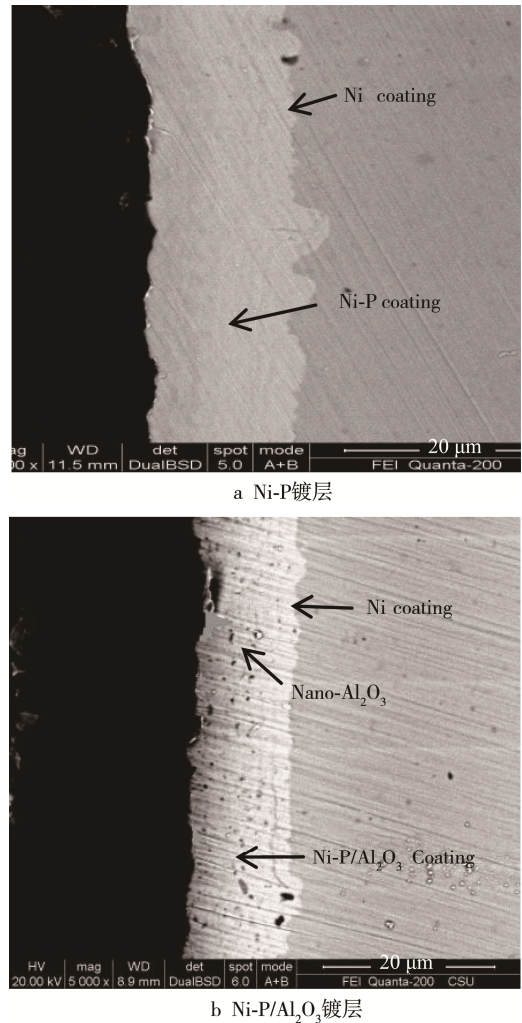


图 5 Ni-P 镀层和 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的截面形貌  
Fig. 5 Cross section morphology of Ni-P and Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings



Ni 夹心层以及工作层。此外,从图 5b 中可以观察到,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以黑色的颗粒均匀分布在 Ni-P 基合金中。在同样的刷镀时间和刷镀速度下, Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层的厚度明显薄于 Ni-P 镀层,这是因为纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和表面活性剂的加入,会阻碍  $\text{Ni}^{2+}$  向阴极表面扩散,从而减慢了  $\text{Ni}^{2+}$  的沉积<sup>[17]</sup>。

图 6 为 Ni-P 镀层和 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层腐蚀前后的表面形貌图。由图可知,腐蚀前的 Ni-P 镀层表面光滑,由大小均匀的胞状单元组成,腐蚀后的 Ni-P 镀层表面变得粗糙,并出现了许多大小不等的微凸体,而且在胞状单元边界周围还集中有许多腐蚀坑。

腐蚀前的 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层表面粗糙,由大小相似的球状单元构成,单元尺寸细小,结构致密,且在表面能观察到分布均匀的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒。腐蚀后的 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层表面纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒明显减少,在胞状单元表面能观察到均匀分布的黑色腐蚀小坑。与 Ni-P 镀层相比, Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层的耐腐蚀性能有明显的改善。这主要是因为与 Ni-P 镀层相

比,不管是腐蚀前还是腐蚀后, Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层表面的胞状结构分布更均匀且尺寸更小,镀层结构平整致密,微裂纹数量更少,因此在腐蚀过程中,腐蚀介质难以通过裂纹渗入 Ni-P 合金内部。Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层比 Ni-P 镀层结构更致密的原因是:尺寸小于 100 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒很容易进入并填充到亚微米级的裂纹、间隙和空洞等缺陷中,形成致密的表面形貌;纳米颗粒作为形核点掺杂到镀层中,破坏了 Ni-P 合金镀层生长的连续性,形核点的增加使组织结构更加致密。

图 7 为腐蚀前后 Ni-P 镀层和 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层的表面能谱图。从图中可以看出, Ni-P 镀层在腐蚀之后,其表面的 P 元素含量(质量分数)从 9.45% 上升至 11.08%, O 元素含量从 1.01% 上升至 2.03%, Ni 元素含量则从 89.34% 下降至 83.39%。表明腐蚀会造成 P 和 O 元素在 Ni-P 镀层表面的富集,这是因为在腐蚀过程中, Ni-P 镀层中的 P 元素会促进镀层转入钝态,并在镀层表面形成钝化膜<sup>[16]</sup>,而 O 元素作为

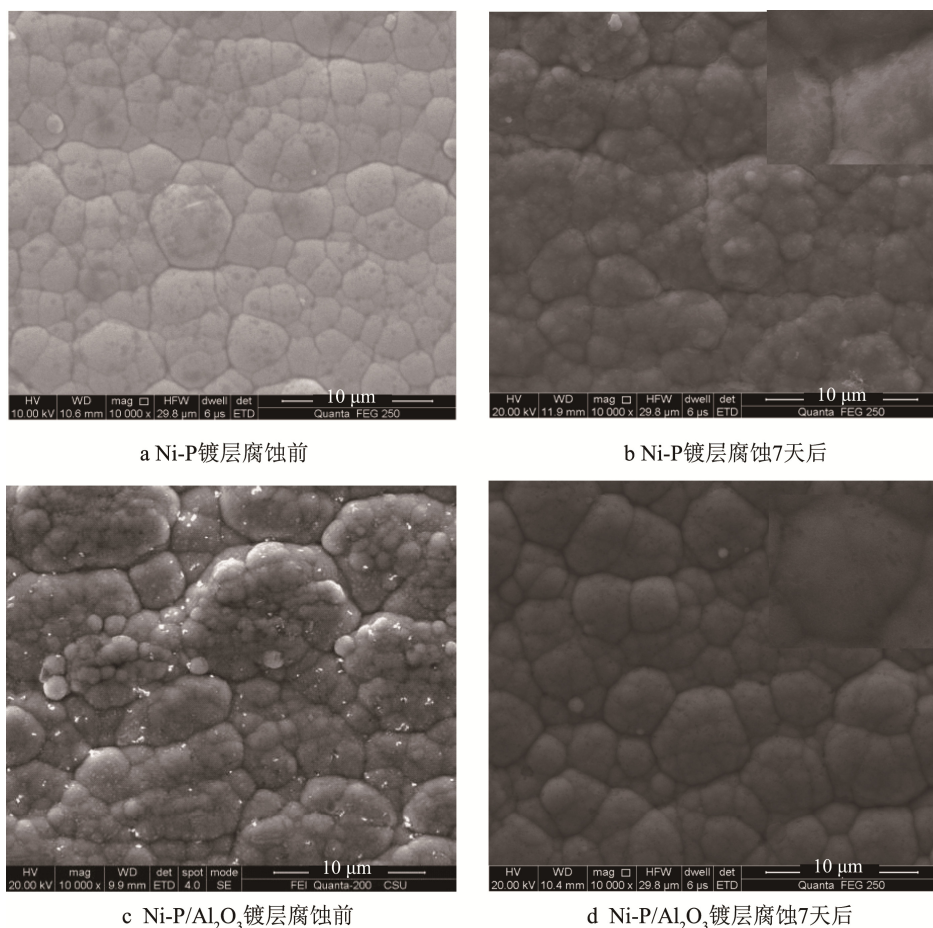


图 6 Ni-P 镀层和 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层腐蚀前后的表面形貌

Fig. 6 Surface topography of Ni-P and Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings before and after corrosion: a) Ni-P coating before corrosion, b) Ni-P coating after corrosion 7 days, c) Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coating before corrosion, d) Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coating after corrosion 7 days

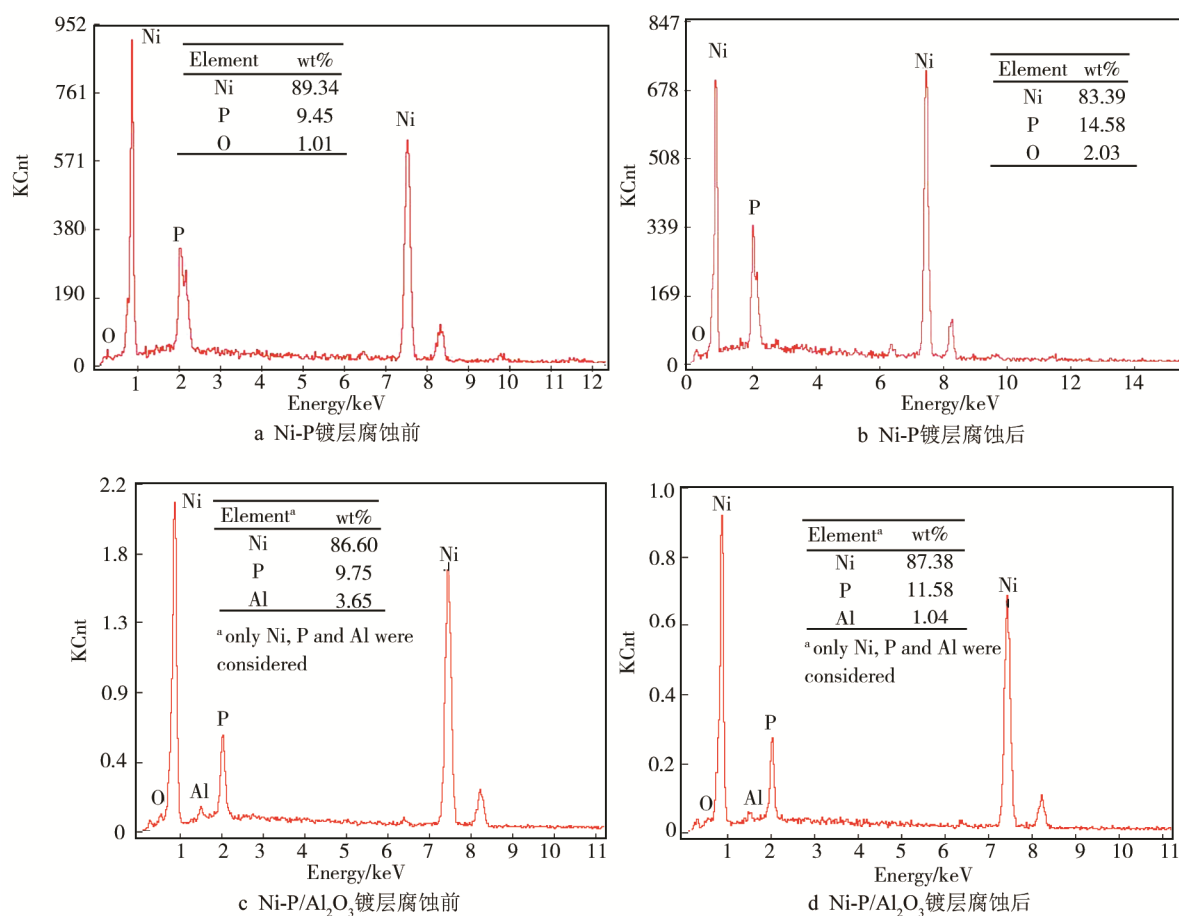
图 7 Ni-P 镀层和 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层腐蚀前后能谱图

Fig. 7 Energy spectrum of Ni-P and Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings before and after corrosion determined: a) Ni-P coating before corrosion, b) Ni-P coating after corrosion, c) Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite before corrosion, d) Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite after corrosion

钝化膜的一部分, 能捕捉溶解的  $\text{Ni}^{2+}$ , 增强钝化膜的稳定性<sup>[18-19]</sup>。比较 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层腐蚀前后成分的变化, Al 元素含量从 3.65% 下降到 1.04%, 这是因为在腐蚀过程中, 镀层表面的 Ni-P 合金发生腐蚀溶解, 导致镀层中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒发生脱落。

### 3 结论

1) 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒与电刷镀 Ni-P 合金复合共沉积, 通过测定其在 3.5% NaCl 溶液中的电化学极化曲线及交流阻抗谱可知: 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的掺杂使镀层的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  (vs. SCE) 由 -0.318 V 正移到 -0.237 V, 促进了阳极的极化; 电化学反应电阻  $R_{\text{ct}}$  由  $1.066 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增大至  $2.864 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 双层电容  $C_{\text{dl}}$  值由  $43.45 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  下降到  $27.36 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。通过测定 Ni-P 镀层和 Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀失重曲线, 可知纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的加入使镀层的腐蚀速度降低。三种实验结果都证明了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在镀层中的共沉积能够有效改善 Ni-P 合金镀层的耐蚀性能。

2) 与 Ni-P 镀层相比, Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层表面

结构更致密, 缺陷更少。在腐蚀过程中, P 和 O 元素在 Ni-P 镀层表面富集形成钝化膜, 抑制腐蚀的进行。

### 参考文献:

- [1] BALARAJU J N, SANKARA T S N, SESHADRI S K. Electroless Ni-P Composite Coatings[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 33(9): 807—816
- [2] 马世宁, 钱维平, 贺斌. 刷镀技术在进口大型化工设备维修中的应用[J]. 中国表面工程, 1989(1): 30—33.  
MA Shi-ning, QIAN Wei-ping, HE Bin. Application of Brush Plating Technology in Maintenance of Imported Equipment[J]. China Surface Engineering, 1989(1): 30—33.
- [3] 徐滨士, 刘世参. 表面工程新技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.  
XU Bin-shi, LIU Shi-can. New Surface Engineering Technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.
- [4] ALIREZAEI S, MONIRVAGHEFI S M, SALEHI M, et al. Wear Behavior of Ni-P and Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Electroless Coatings[J]. Wear, 2007, 262(7/8): 978—985.
- [5] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Study on

- Electroless Ni-P-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings on AZ91D Magnesium Alloys[J]. Surface Engineering, 2007, 23(5): 334—338.
- [6] SZCZYGIEL B, TURKIEWICZ A, SERAFINCZUK J. Surface Morphology and Structure of Ni-P, Ni-P-ZrO<sub>2</sub>, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO<sub>2</sub> Coatings Deposited by Electroless Method[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9): 1904—1910.
- [7] SRINIVASAN K N, SELVAGANAPATHY T, MEENAKSHI R, et al. Electroless Deposition of Nickel-Cobalt-Phosphorus Nanoalloy[J]. Surface Engineering, 2011, 27(1): 65—70.
- [8] 姜秀明, 孙本良, 李慧玉, 等. Ni-SiC 纳米复合镀层的耐蚀性研究[C]// 第十四次全国电化学会议. 扬州: [出版者不详], 2007.  
JIANG Xiu-ming, SUN Ben-liang, LI Hui-yu, et al. Study on Corrosion Resistance of Ni/Nano-SiC Composite Coating[C]// The 14th National Electrochemistry Conference. Yangzhou: [s.n.], 2007.
- [9] 徐滨士, 董世运, 马世宁, 等. 纳米颗粒对复合电刷镀过程中镀液特性及镀层沉积速度的影响[J]. 电刷镀技术, 2002(1): 18—20.  
XU Bin-shi, DONG Shi-yun, MA Shi-ning, et al. Effect of Nano-particles on the Properties of the Bath and the Deposition Rate of the Composite Coating[J]. Brush Plating Technology, 2002(1): 18—20.
- [10] 梁平. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni-P 复合刷镀工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2004, 24(3): 23—26.  
LIANG Ping. A Study of the Brush Plating Process for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni-P Composite Coating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2004, 24(3): 23—26.
- [11] 徐滨士, 董世运, 马世宁, 等. n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>P</sup>/Ni 复合刷镀层的组织和摩擦磨损特性[J]. 材料保护, 2002, 35(6): 10—13.  
XU Bin-shi, DONG Shi-yun, MA Shi-ning, et al. Microstructure and Tribological Properties of n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>P</sup>/Ni Composite Plating[J]. Materials Protection, 2002, 35(6): 10—13.
- [12] 王勇, 杜克勤, 郭兴华, 等. 化学镀 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的研究[J]. 电镀与环保, 2013, 33(4): 22—25.  
WANG Yong, DU Ke-qin, GUO Xing-hua, et al. A Study of Electroless Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2013, 33(4): 22—25.
- [13] CHEN Yun, HAO Ya-li, HUANG Wei, et al. Corrosion Behavior of Ni-P-Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coating in the Presence of Anionic and Cationic Surfactants[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 310(25): 122—128.
- [14] 李瑛. 非晶合金的耐蚀性、腐蚀机理及缓蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1993, 6(2): 163—167.  
LI Ying. Corrosion Resistance, Corrosion Mechanism and Corrosion Inhibition of Amorphous Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1993, 6(2): 163—167.
- [15] BALATAJU J N, SANKARA T S N, SESHADRI S K. Evaluation of the Corrosion Resistance of Electroless Ni-P and Ni-P Composite Coating by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2001, 5(5): 334—338.
- [16] ELSENER B, CROBU M, SCORCIAPINO M A, et al. Electroless Deposited Ni-P Alloys: Corrosion Resistance Mechanism[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2008, 38(7): 1053—1060.
- [17] GER M D, BING J H. Effect of Surfactants on Codeposition of PTFE Particles with Electroless Ni-P Coating[J]. Materials Chemistry & Physics, 2002, 76(1): 38—45.
- [18] WASCDA Y, ANST K J. Corrosion Behavior of Metallic Glasses[J]. Journal of Material Science, 1983, 16(8): 2337—2359.
- [19] 张征林, 王怡红, 惠文华, 等. 刷镀合金镀层的 R-pH 图及表面结构分析[J]. 材料保护, 1999, 32(1): 24—27.  
ZHANG Zheng-lin, WANG Yi-hong, HUI Wen-hua, et al. R-pH Diagram and Surface Structure Analysis of Brush Plating Alloy Coating[J]. Materials Protection, 1999, 32(1): 24—27.