

电泳-电沉积法制备 Ni-Fe₂O₃ 复合镀层 及其氧化性能研究

常 通

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 先采用电泳沉积工艺在 Ni 基体上均匀沉积 Fe₂O₃ 膜, 然后采用电镀技术在 Fe₂O₃ 膜中沉积金属 Ni, 得到含 Fe₂O₃ 质量分数较高的 Ni-Fe₂O₃ 复合镀层。分析了沉积电压对电泳沉积 Fe₂O₃ 膜厚度的影响, 研究了镀层的高温氧化性能, 并对其氧化机理进行了探讨。使用傅里叶红外光谱、扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪对镀层的截面形貌、成分等进行了研究。结果表明: 通过改变阴阳两极之间的电场强度或调整两极之间的距离, 电泳沉积 Fe₂O₃ 的厚度会发生很大的变化; 经过一定温度热处理后, 电泳沉积层中的有机物去除干净; 使用电泳-电沉积法制备的 Ni-Fe₂O₃ 镀层与基体之间的结合界面紧密、完整; 复合沉积层在 1 000 °C 高温条件下氧化后可以得到镍铁尖晶石结构的物质。

关键词: 电泳; 电沉积; 沉积电压; 烧结

中图分类号: TM206

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)01-0006-05

Ni-Fe₂O₃ Composite Coatings Prepared by Electrophoresis-Electrodeposition Method and Its Sintering Performance

Chang Tong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Electrophoretic deposition (EPD) technique is employed for fabricating Fe₂O₃ film on the Ni substrate, electroplating technology is used to deposit Ni from the Fe₂O₃ film, and Ni-Fe₂O₃ composite coating with high mass fraction of Fe₂O₃ is obtained. The impact of deposition voltage on the thickness of Fe₂O₃ film is investigated, Ni-Fe₂O₃ film sintering performance at high temperature and its oxidation mechanism are also studied. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), EDS and X-ray diffraction (XRD) are used to characterize the deposited films. The results show that by changing the electric field or the distance between the anode and cathode, Fe₂O₃ electrophoretic deposition thickness will change a lot. After heat processing at a certain temperature, the organic matter in the deposition layer is removed clean. The binding interface between the Ni-Fe₂O₃ coating and the substrate is closely and completely. After the oxidation of composite deposition layer at 1 000 °C high temperature, the material of nickel-iron spinel structure is obtained.

Keywords: electrophoretic; electrodeposition; deposition voltage; sintering

收稿日期: 2010-12-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(2005CB623703), 国家高技术研究发展计划基金资助项目(2008AA030501), 国家自然科学基金创新团队资助项目(50721003), 湖南省博士研究生创新基金资助项目(CX2009B032), 中南大学优秀博士论文扶持基金资助项目(2009ybfz02), 中南大学贵重仪器开放共享基金资助项目(ZKJ2009024)

作者简介: 常 通 (1984-), 男, 甘肃定西人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为抗高温氧化与熔盐腐蚀涂层的制备,

E-mail: changtong20@gmail.com

0 引言

复合镀是近年来发展较快的一项表面镀覆技术,已引起各国工作者的广泛关注^[1]。已有研究表明,复合镀层的性能与镀层中的微粒复合量密切相关^[2], P. Wu 等人通过提高镀液中的碳化钨 WC 的浓度来改善 Ni-WC 复合镀层的性能^[3]; Nabeen K. Shrestha 等人为提高复合镀层中的微粒含量,提出了电泳-电沉积制备复合镀层的新方法,并制备了 Al₂O₃ 体积分数达 50% 的 Ni-P-Al₂O₃ 复合镀层^[4]。田海燕等人首先用电泳沉积工艺在基体上均匀沉积出粒径为 20 nm 的 Al₂O₃ 涂层,然后在 Al₂O₃ 涂层中电沉积金属镍,得到了 Al₂O₃ 体积分数高达 55.6% 的纳米复合镀层^[5]。

电泳-电沉积法是首先在金属部件基体表面电泳沉积均匀的陶瓷薄膜,再将已覆盖陶瓷薄膜的金属部件放入镀液中进行电镀,用电沉积的金属镶嵌入陶瓷微粒中,当达到一定的镀层厚度时结束电镀,得到微粒体积分数较高的复合镀层^[6]。

尽管电泳-电沉积法能够显著提高微粒的体积分数,但对沉积后的复合涂层高温氧化过程很少有研究报导,且该方法在制备 Ni-Fe₂O₃ 复合涂层中的电泳工艺对其沉积层性能并未见研究。本实验采用电泳-电沉积法在镍基体上制备了 Ni-Fe₂O₃ 复合镀层,并使用红外光谱、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, 简称 SEM)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, 简称 XRD) 等检测手段对电泳-电沉积法制备的复合镀层进行了分析和评价。

1 实验

1.1 阴极预处理

采用切割尺寸为 30 mm × 25 mm × 2 mm 的镍板作为被沉积试样,沉积前进行如下预处理工艺:砂纸打磨→蒸馏水清洗→丙酮清洗→蒸馏水清洗→体积分数为 10% 的稀硫酸浸泡活化 60 s。

1.2 电泳沉积

以纯镍板作为阳极,质量分数为 99.6% 的镍板作为阴极,两平行电极间距 2 cm,在水-Fe₂O₃ 粒子悬浮液中进行电泳沉积。本研究采用日本生产的 α-Fe₂O₃ 颗粒的平均直径为 351.42 nm; 且以十六烷基三甲基溴化铵 (hexadecyl trimethyl ammonium bromide, 简称 CTAB) 为分散剂,聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, 简称 PVA) 作为黏结剂制备电泳悬浮液,悬浮液的具体配方见表 1。

溶液配制好以后,采用超声波振荡 30 min 以使各组分混合均匀,形成稳定的悬浮液。接着用 85-2 型数

显恒温磁力搅拌器搅拌,制成微粒质量浓度为 4 g/L 的电泳悬浮液。

表 1 悬浮液的配方

Table 1 The suspension formulation

| 成份 | α-Fe ₂ O ₃ | H ₂ O | CTAB | PVA |
|------|----------------------------------|------------------|------|-----|
| 质量/g | 4 | 1 000 | 0.4 | 1 |

1.3 电沉积镍

以覆有 Fe₂O₃ 膜的镍基体作为阴极,纯镍板作为阳极。电源采用 DF1730SL 直流稳压电源,使用恒温水浴锅对镀液进行加热。镀液为瓦特镀液,其成分为: ρ(NiSO₄·6H₂O) = 125 g/L, ρ(NiCl₂·7H₂O) = 45 g/L, ρ(H₃BO₃) = 35 g/L, ρ(十二烷基硫酸钠) = 0.1 g/L。由于 H₃BO₃ 在室温下溶解很慢,所以将配好的镀液置于水浴锅中加热至 65 °C 后恒温 2 h,并不断搅拌。

电泳沉积后阴极覆盖有导电性较差的 Fe₂O₃ 膜,从而导致阴极的实际导电面积减少,研究中以电流除以全部阴极面积近似计算阴极电流密度。实验时电流密度为 0.5 A/dm²,温度为 45 °C,沉积时间为 1 h。所用试剂均为分析纯,用去离子水配制,电镀过程中不对镀液进行搅拌。

1.4 测试方法

采用 FTIR Nicolet Nexus470 型傅里叶红外光谱仪,利用 KBr 压片法对电泳沉积样品进行红外光谱的表征;用 FEI Quanta-200 环境扫描电子显微镜观察镀层截面形貌;使用日本理学 D/MAX-RA 型 X 线衍射仪进行镀层与氧化层物相分析。

2 结果与讨论

2.1 沉积电压对电泳沉积 Fe₂O₃ 的影响

图 1 为沉积层厚度与电场强度之间的关系曲线。

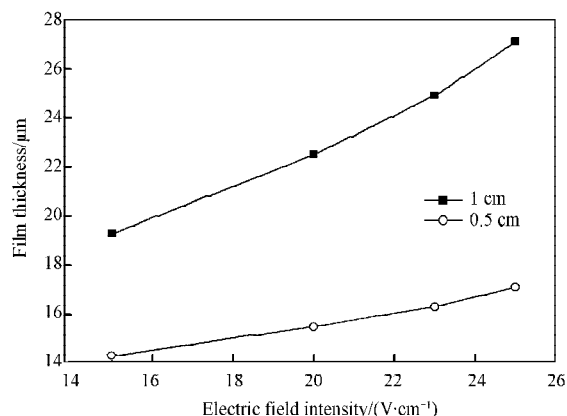


图 1 电泳沉积的电场强度与沉积厚度之间的关系

Fig. 1 The relationship between Fe₂O₃ deposition voltage and the film thickness

从图1中可以看出,在其他条件一定的情况下,通过改变阴阳两极之间的电场强度或调整两极之间的距离,电泳沉积 Fe_2O_3 的厚度会发生很大的变化。其主要原因是两极间的电场强度或距离的改变能引起电压改变,而电压是电泳过程中影响沉积层致密度与厚度的主要物理量。在电泳沉积过程中,电压首先是破坏悬浮液分散体系的稳定性,颗粒受电场力影响的计算式为 $F=qE$,其中 F 为电场力, q 为颗粒表面所带的电荷量, E 为电场强度^[7]。在电场力的作用下,荷电的 Fe_2O_3 亚微粒向阴极移动,在阴极表面越过势垒沉积,并给沉积层施加一定的压力^[8]。

从图1中还可以看出,当两极之间的距离一定时,两极间的电压增大,即电场强度增大,沉积层的厚度也随之增大。这主要是由于电场强度增大时,悬浮液中能够克服颗粒之间的势垒而在阴极沉积的颗粒数目也增多,且颗粒运动速率同样增大,相同时间里能沉积更多的颗粒,沉积层的厚度变大。从图1中也可以看出,增大两极间距离时,曲线的斜率明显增大,这是由于两极之间的间距较大时,在两极间会有更多的 Fe_2O_3 颗粒存在,这些表面带电荷的 Fe_2O_3 亚微粒在电场力的驱动下向阴极迁移,最后发生电极反应沉积在阴极,所得沉积的厚度较大。当两极之间的间距较小时,曲线的斜率较小,两极间悬浮液中 Fe_2O_3 亚微粒的含量也减少,剩余的大量的 Fe_2O_3 亚微粒仍游离于悬浮液中,同样的电场强度下越过势垒沉积的亚微粒数也较少。同时,实验过程中没有对悬浮液进行搅拌,悬浮液的黏度较大,因而由于电极边缘尖端放电及对电泳悬浮液流动产生的阻碍作用也更加明显。两极外侧的 Fe_2O_3 不能顺利地进入两极之间,沉积层的厚度也自然较薄。

以上研究表明,在沉积过程中,通过连续改变电压,可以得到具有一定厚度的涂层,但为了增加沉积率与涂层厚度而一味提高沉积电压是不可取的。沉积电压越高,导致作为阴极的基体表面放出的氢气量增大,从而沉积层中气孔率也就越高。此外,当沉积电压较高时,高的电场强度对悬浮液分散体系稳定性的破坏也就越厉害,从而使得各粒子还未到达作为电极的基体表面之前即发生不同程度的团聚,这会使沉积层较为疏松,在微观上主要表现为大量的颗粒聚集在一起沉积。这两种作用不可避免地引起镀液的分层,因而所得到的沉积层的致密度反而有所下降,且不均匀。当电场强度过大,即电压过高时,在水溶液悬浮液中,电极上易发生微弧放电,导致试样表面部分出现烧焦现象。

2.2 电泳沉积层红外分析

图2为电泳沉积 Fe_2O_3 层的红外光谱图。从图2中

的曲线a可以看出,其波数在 $3\ 800\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在一OH的吸收峰,而在 $2\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在一 CH_3 和一 CH_2 —的吸收峰,在 $1\ 200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在一 NH_2 的吸收峰,在 $550\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在N—Br的吸收峰,结合加入的分散剂CTAB和黏结剂PVA的化学式可知,在电泳沉积层中确实存在残留的有机物,即使 Fe_2O_3 沉积层已经过大量去离子水的清洗,仍不能去除干净。电泳沉积过程中,悬浮液中添加的分散剂、黏结剂也会随着颗粒一起附着在阴极上,经干燥再进行电沉积后,这些有机物夹杂在Ni- Fe_2O_3 沉积层之间,再经预氧化时,有机物由于高温体积膨胀,会对复合镀层施加较大的压力,最后在预氧化涂层表面出现鼓泡的情况。因此,在电泳沉积后有必要使用一定的热处理方法去除残留的有机物。红外光谱在波数为 541.25 和 470.84 cm^{-1} 时,存在 Fe_2O_3 的吸收峰^[9]。而图2中的曲线b表明,当沉积物经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,已看不到这些基团的吸收峰,证明经热处理后,沉积层中CTAB和PVA已经去除干净。

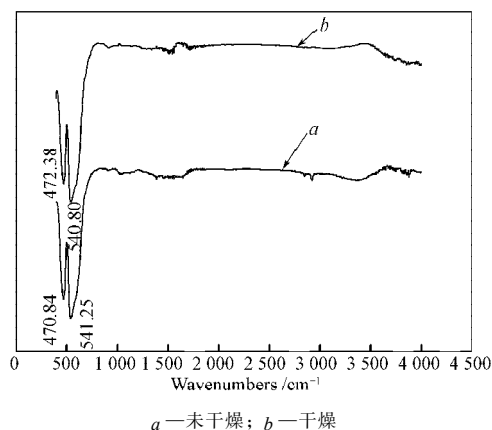


图2 电泳沉积 Fe_2O_3 层的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of electrophoretic deposited Fe_2O_3

2.3 电泳-电沉积 Ni- Fe_2O_3

图3为电泳-电沉积Ni- Fe_2O_3 镀层的截面SEM。

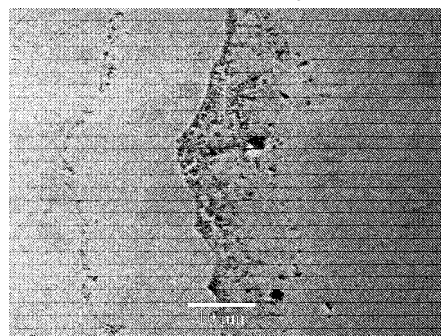


图3 电泳-电沉积Ni- Fe_2O_3 涂层的截面SEM

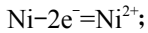
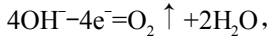
Fig. 3 Cross-section SEM of Ni- Fe_2O_3 coating by electrophoresis-electrodeposition

从图3中可以看出,Ni- Fe_2O_3 镀层与基体之间的结

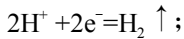
合界面紧密、完整，结合界面处基本是金属 Ni 与基体之间的直接结合，只在结合界面的局部区域夹杂有 Fe₂O₃ 粒子。分析其亚微粒在横截面上的分布，可以认为，金属 Ni 并不仅仅是在电泳沉积层中亚微粒之间的孔隙中沉积，而是存在着与亚微粒的再沉积现象。

电泳-电沉积 Ni-Fe₂O₃ 过程中，在悬浮液体系中主要发生如下反应：

1) 阳极表面发生的电化学反应，即



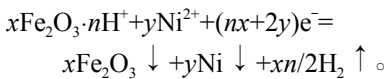
2) 在阴极表面发生的电化学反应，即



3) 带电的粉末粒子与阳离子向阴极迁移；

4) Fe₂O₃ · nH⁺ 由阴极表面向侧表面层迁移；

5) 在沉积层表面发生 Fe₂O₃ 粒子电沉积，即



从上面的电极反应式得知，电沉积过程中不可避免地有氢气逸出，由于电泳沉积层中的 Fe₂O₃ 粒子之间仅以微弱的范德华力结合，金属 Ni 在亚微粒之间的孔隙中沉积时，产生的这些气体会扰动电泳沉积层中的 Fe₂O₃ 粒子^[10]。图 4 为电泳-电沉积 Ni-Fe₂O₃ 过程示意图^[11]，从该图可清楚地看出，被扰动的 Fe₂O₃ 粒子又会与基体金属 Ni 一起沉积，而另一层 Fe₂O₃ 与 Ni 可在结合界面的大部分区域内直接结合，不致因 Fe₂O₃ 粒子嵌入而显著降低外层的 Ni 镀层与里面的 Ni 基体之间的有效结合面积，从而有利于外层与里层之间的良好结合，且 Fe₂O₃ 粒子被夹杂于其中，电镀 Ni 包裹住了 Fe₂O₃，把 Fe₂O₃ 微粒镶嵌住，结合强度较高。镀层中大量的 Fe₂O₃ 复合粒子会提高电镀过程中的晶核形成速率，阻止晶胞的长大，使镀层的晶粒得到明显细化，所形成的镀层均匀、致密、平整^[12]。

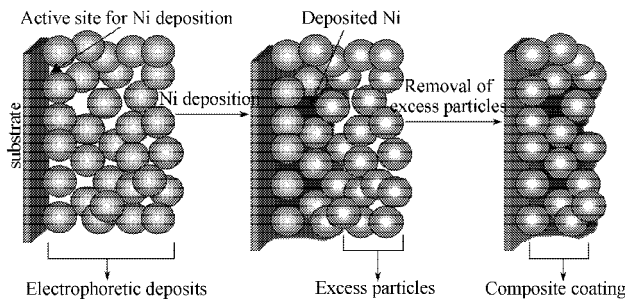


图 4 电泳-电沉积 Ni-Fe₂O₃ 过程示意图

Fig. 4 Process diagram of electrophoresis-electrodeposited Ni-Fe₂O₃

2.4 电泳-电沉积 Ni-Fe₂O₃ 涂层的高温氧化

图 5 为电泳-电沉积 Ni-Fe₂O₃ 后的 XRD，可以看出，

沉积层表面主要由 Ni 与 Fe₂O₃ 2 种物质组成。电镀 Ni 主要沿 (111), (200) 方向生长。由于镀 Ni 层较厚，X 射线入射后主要穿透电镀 Ni 而发生衍射，可以看到较强的 Ni 衍射峰，而 Fe₂O₃ 位于底层，其衍射峰比较弱。图 6 为电泳-电沉积样品于 1 000 °C 条件下氧化 4 h 后的 XRD，从图中可以看出，沉积层的高温氧化主要由 NiO 与 NiFe₂O₄ 2 种物质组成。尖晶石结构物质 NiFe₂O₄ 的 X 射线衍射峰与 NiO 的衍射峰大部分发生重叠，图 5 中大多数是由两者的衍射峰叠加的结果，但由于在图 5 中也发现了独立的未与 NiO 的衍射峰重合的尖晶石的衍射峰，所以可判定电泳-电沉积 Ni-Fe₂O₃ 涂层在 1 000 °C 高温氧化后得到镍铁尖晶石结构的物质。

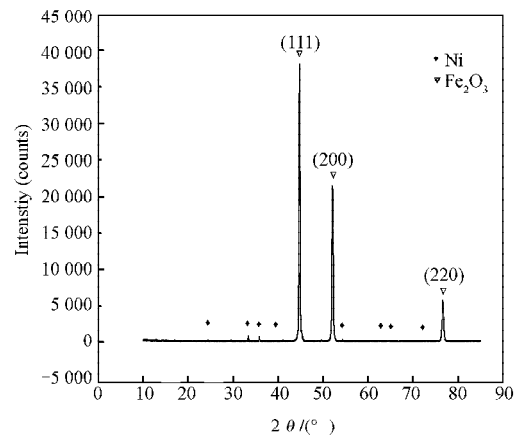


图 5 电泳-电沉积 Ni-Fe₂O₃ 后的 XRD

Fig. 5 XRD of Ni-Fe₂O₃ coating by electrophoresis-electrodeposition

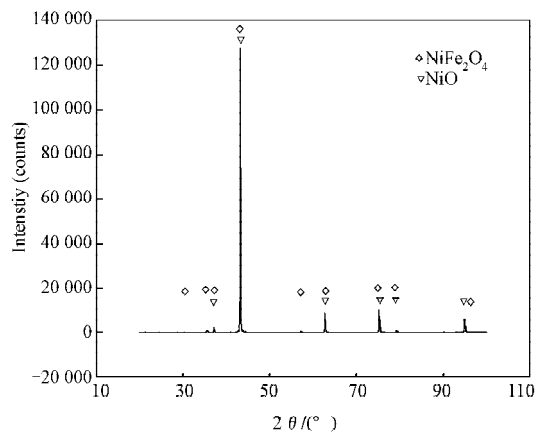


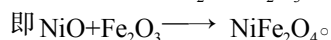
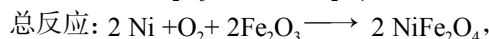
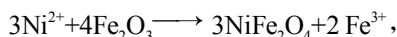
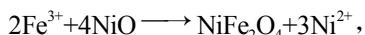
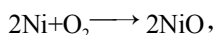
图 6 电泳-电沉积样品 1 000 °C 氧化 4 h 后的 XRD

Fig. 6 XRD of the electrophoresis-electrodeposition sample oxidated at 1 000 °C of 4 h

从图 6 中 XRD 分析可知，Fe₂O₃ 和 Ni 在空气氧化下固相反应生成 NiFe₂O₄，高温下 Ni 氧化成 NiO，和 Fe₂O₃ 接触时，这些新生成的 NiO 又会与下面的 Fe₂O₃ 反应生成镍铁尖晶石物质，衍射峰强度较弱。说明此温度下尖晶石的结晶状况还不是很好，含量不是太高，且在

XRD图谱中没有发现 Fe_2O_3 的存在,可以推测有镍铁尖晶石结构的物质生成。

电泳-电沉积 $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ 经1 000 °C条件下氧化4 h后,首先在原 Ni 与 Fe_2O_3 接触的界面上形成镍铁尖晶石氧化物,新相的生成进程需要依赖扩散运输物质来维持,所以新相的生成速度受扩散反应控制。反应是在产物层与反应物之间的界面上进行的,在界面上进行如下反应:



其结果表明,新相生成过程是 O^{2-} 通过界面近旁的短程扩散形成 $ABCABC\cdots$ 的立方密排,并不断延伸, Fe^{3+} 通过不断扩散以等比例占据氧八面体和氧四面体的中心,而 Ni^{2+} 通过不断扩散,全部占据氧八面体,形成 NiFe_2O_4 新相,并不断长大。

3 结论

1) 通过改变阴阳两极之间的电场强度或调整两极之间的距离,电泳沉积 Fe_2O_3 的厚度会发生很大的变化。

2) 使用电泳-电沉积在 Ni 基体上可以制备与基体界面之间结合紧密、完整的 $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ 镀层。

3) 经过500 °C热处理后,电泳沉积层中的有机物去除干净;复合沉积层在1 000 °C高温条件下氧化后,可得到镍铁尖晶石结构的物质。

参考文献:

- [1] 王 为, 郭鹤桐. 纳米复合镀技术[J]. 化学通报, 2003, 3(3): 3-10.
Wang Wei, Guo Hetong. Development of Nano-Composite Plating Technology[J]. Chemistry, 2003, 3(3): 3-10.
- [2] 郭鹤桐, 张三元. 复合电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 10-15.
Guo Hetong, Zhang Sanyuan. Composite Plating Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 10-15.
- [3] Wu P, Du H M, Chen X L, et al. Influence of WC Particle Behavior on the Wear Resistance Properties of Ni-WC Composite Coating[J]. Wear, 2004, 257(1/2): 142-147.
- [4] Shrestha N K, Hamal D B, Saji T, et al. Composite Plating of Ni-P- Al_2O_3 in Two Steps and Its Anti-Wear Performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 18 (3): 247-253.
- [5] 田海燕, 朱 荻, 曲宁松, 等. 电泳-电镀沉积制备纳米 Al_2O_3 颗粒增强镍基复合镀层的耐磨性能[J]. 机械工程材料, 2009, 33(3): 65-71.
Tian Haiyan, Zhu Di, Qu Ningsong, et al. Wear Resistance of Ni- Al_2O_3 Nano-Composite Coatings Prepared by Electrophoretic-Electroplating Deposition[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(3): 65-71.
- [6] 田海燕, 朱 荻. 两步沉积法制备 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层及其耐磨性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(4): 41-44.
Tian Haiyan, Zhu Di. Ni/ Al_2O_3 Composite Coatings Prepared by Two Steps Deposition Method and Its Anti-Wear Performance[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2007, 30(4): 41-44.
- [7] Karel Maca, Hynek Hadraba. Electrophoretic Deposition of Alumina and Zirconia I. Single-Component Systems[J]. Ceramics International, 2004, 30: 843-852.
- [8] Hiemenz P C, Rajagopalan R. Principles of Colloid and Surface Chemistry[M]. New York: Marcel Dekker, 1997: 88-93.
- [9] Iglesias J E, Ocaña M, Sema C J, et al. Aggregation and Matrix Effects on the Infrared Spectrum of Microcrystalline Powders [J]. Appl. Spectrosc, 1990, 44: 418-426.
- [10] 田海燕, 朱 荻, 曲宁松, 等. 电泳-电沉积 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合镀层及其结合强度分析[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(8): 584-587.
Tian Haiyan, Zhu Di, Qu Ningsong, et al. Ni- Al_2O_3 Nano-Composite Coating Prepared by Electrophoretic-Electrochemical Deposition and Its Adhesive Strength[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2008, 28(8): 584-587.
- [11] Nabeen K Shrestha, Kazuaki Sakurada. Composite Coatings of Nickel and Ceramic Particles Prepared in Two Steps[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 140: 175-181.
- [12] Aldo R Boccaccini, Igor Zhitomirsky. Application of Electrophoretic and Electrolytic Deposition Techniques in Ceramics Processing[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, 6: 251-260.

(责任编辑: 廖友媛)