

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 0996 - 05

碳纳米管/镍基复合镀层的腐蚀行为^①

张 刚, 李绍禄, 陈小华, 王健雄, 陈传盛, 易国军, 孙心媛

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用复合沉积方法在普通碳钢基底上沉积碳纳米管/镍基复合镀层。用腐蚀实验、电化学方法研究了复合镀层在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能, 并讨论了其耐腐蚀机理, 对普通碳钢和纯镍镀层也进行了比较研究。结果表明: 碳纳米管的加入显著提高了复合镀层的耐腐蚀性能; 耐腐蚀的原因在于碳纳米管的复合镀层更加致密, 隔离了腐蚀介质, 并阻止了蚀坑的增大, 同时, 碳纳米管促进了镍的纯化, 从而提高镀层的耐蚀性。

关键词: 碳纳米管; 复合镀层; 腐蚀

中图分类号: TG 172.63; TG 174.441; O 646.531

文献标识码: A

复合镀是采用电镀或化学镀的方法将某些固体微粒与金属共沉积从而获得微粒弥散分布结构的复合镀层的方法^[1]。复合镀层具有比单一镀层更好的耐磨、耐腐蚀及耐高温等性能, 因而得到了广泛的应用。

碳纳米管的管径为纳米级的自组装单分子材料, 实验测得其弹性模量为 1.8 TPa^[2], 弯曲强度为 14.2 GPa^[3], 抗拉强度为钢的 100 倍, 密度仅为钢的 1/6~1/7, 且耐强酸、强碱, 在空气中 973 K 以下基本不被氧化, 具有较好的热稳定性和化学稳定性。因此利用碳纳米管制备超强力学性能的复合材料是完全可行的, 目前已引起人们的极大兴趣。虽然碳纳米管复合材料的研究取得了一定的成果, 但在改善材料力学性能方面的进展有限。特别是对于金属基复合材料, 碳纳米管难以均匀分散在基体中, 且与基体金属在高温复合过程中形成的脆性界面削弱了界面的结合强度, 降低了复合材料的力学性能^[4]。因此, 碳纳米管的均匀分散以及与基体的高强度结合是制备碳纳米管超强复合材料的关键。

我们采用共沉淀技术, 首先将改性后的碳纳米管在液相中分散, 然后与金属镍共沉积在碳钢表面上, 形成复合镀层。碳纳米管经纯化和化学改性处理后, 不但极大地改善了碳纳米管在溶液中的分散性, 而且增加了与阴极基底的附着力, 得到了分散均匀、结合较好的碳纳米管复合镀层。碳纳米管的加入明显改善了镀层的耐磨性和自润滑性^[5, 6]。本

文作者着重研究了这种镀层的耐腐蚀性能, 并对腐蚀机理进行了讨论。

1 实验

1.1 碳纳米管/镍基复合镀层的制备

碳纳米管采用催化热分解法制备。采用溶胶-凝胶法制备镍催化剂, 乙炔为碳源, 973 K 下在催化剂上生长出碳纳米管。将所得碳纳米管经 3 mol/L 硝酸回流 4 h, 再经去离子水冲洗, 烘干待用。图 1 所示为所得碳纳米管的 TEM 像。

要发挥碳纳米管在复合材料中的增强作用, 必须使碳纳米管能均匀地分散在基体中。由于碳纳米管的长径比达 1000 以上, 加之本身对水溶液不浸润, 在沉积过程中极易团聚而导致镀层表面粗糙和不均匀, 因此能否在溶液中分散碳纳米管是一个关键的问题。为此, 我们采用酸处理和添加表面活性剂的方式加以解决。酸处理不但可以除去金属催化剂颗粒等杂质, 还可以在碳纳米管表面形成羧基、醛基和一些含氧功能团^[7], 这极大地改善碳纳米管与溶液的浸润性; 其次在溶液中添加表面活性剂, 使得碳纳米管形成荷电层; 最后经超声辅助分散可将碳纳米管充分分散在溶液中。

镀液配方及工艺条件: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 250 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35 g/L; H_3BO_3 , 40 g/L; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59972031)、湖南省自然科学基金资助项目(01JJY2052)和湖南大学重点基金项目资助

收稿日期: 2002-12-16; 修订日期: 2003-03-15

作者简介: 张 刚(1978-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 陈小华, 教授; 电话: 0731-8822663; E-mail: Hudacxh@sohu.com

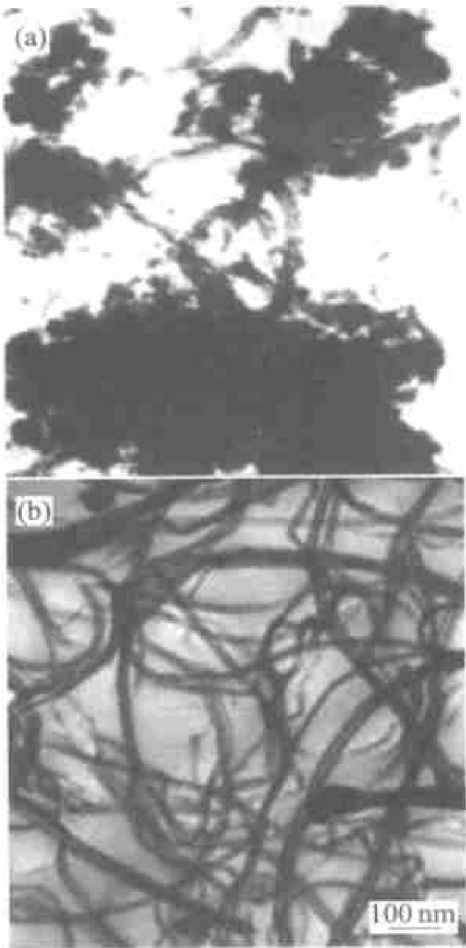


图 1 碳纳米管的 TEM 像

Fig. 1 TEM images of carbon nanotubes
(a) —Before purified; (b) —After purified

0.2 g/L; pH 值为 4.5~ 5.0; 电流密度为 2~ 3 A/dm²; 温度为 48 ℃; 所有试剂均为分析纯, 用去离子水溶解。

试样规格为 30 mm × 20 mm × 1 mm, 材质为碳钢, 施镀前做化学除油-除锈-酸洗活化-去离子水冲洗处理。施镀在恒温水浴中进行, 并伴随超声和慢速搅拌。这样不但使碳纳米管维持悬浮状态, 还能够使其充分分散。采用以上工艺, 我们得到了碳纳米管均匀分布的复合镀层。与纯镍镀层相比, 复合镀层表面颜色较暗, 没有团聚的碳纳米管斑点。用 JE200 型扫描电镜观察复合镀层的形貌。

1.2 腐蚀实验

把碳钢样品(经打磨、抛光)、纯镍镀层样品和碳纳米管/镍基复合镀层样品分别放入 3.5% 的 NaCl 溶液中静态浸泡, 时间为 340 h, 温度为 25 ℃。腐蚀前后样品均经过去离子水冲洗、无水乙醇超声清洗、真空干燥。用 FA1604 型电子天平分别测量各样品腐蚀前后的质量, 计算它们的腐蚀速率。用 JE200 型扫描电镜对腐蚀后各镀层的样品表面形貌

进行观测。

1.3 阳极极化曲线

实验前样品用无水乙醇进行脱脂清洗。在室温下, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 用 HDV-7 型恒电位仪测量样品在腐蚀溶液为 3.5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线。样品先在腐蚀溶液中浸泡 30 min, 待电位基本稳定后进行阳极极化。

1.4 自腐蚀电位随时间变化曲线

所用仪器与测量阳极极化曲线所用仪器相同。每隔 10 min 记录 1 次腐蚀电位, 2 h 后每隔 1 h 记录 1 次。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管/镍基复合镀层的形貌

图 2 所示为碳纳米管/镍基复合镀层的形貌。从图 2(a) 中可以看到: 碳纳米管均匀分布于镀层表面, 大量的碳纳米管镶嵌于镍晶粒以及晶界中, 镀



图 2 碳纳米管/镍基复合镀层的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of carbon nanotubes/ Ni composite coating
(a) —Observed at 80°; (b) —Top view

层致密完整。这表明所采用的分散碳纳米管的技术是有效的。图 2(b) 显示: 基体表面被一层浓密的碳纳米管所覆盖, 这些碳纳米管的一端深深地嵌埋于镍基体中, 而另一端暴露在外。可以预见: 除表面可以看见的碳纳米管外, 还有大量的碳纳米管深埋于基体中。散布于基体中的碳纳米管呈网络分布, 起着“钢筋骨架”的作用。这无疑将极大地增强镀层的力学性能。对所得复合镀层进行划痕和弯曲实验, 无起皮、剥落现象, 证明复合镀层与基体结合良好。

2.2 静态浸泡结果

图 3 所示为样品在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀速率和时间的关系曲线^[8]。由 3 个样品在 3.5% NaCl 溶液中静态浸泡的腐蚀数据计算出的平均腐蚀速率分别为: 碳纳米管/镍基复合镀层为 $8.89 \times 10^{-6} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 纯镍镀层样品为 $3.19 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 碳钢样品为 $6.30 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。碳纳米管/镍基复合镀层的腐蚀速率约为纯镍镀层腐蚀速率的 1/4。从 3 个样品腐蚀后的 SEM 像可以看出: 碳钢表面腐蚀严重, 出现大面积的蚀坑(图 4(a)); 纯镍镀层表面比碳钢表面完好, 但出现许多点蚀深坑(图 4(b)); 而碳纳米管/镍基复合镀层样品表面比较完好, 仅出现少量的很浅的点蚀坑(图 4(c))。可见, 碳纳米管/镍基复合镀层的耐腐蚀性

优于另外两样品。

复合镀层的腐蚀行为与复合粒子的性能以及复合镀层的微观结构有关。NaCl 腐蚀溶液中 Cl^- 由于半径小, 穿透能力很强, 容易穿镀层中的微孔与金属形成可溶性化合物从而使金属产生点蚀^[9]。而碳纳米管/镍基复合镀层中, 由于碳纳米管的管径尺寸为纳米级, 可以镶嵌在镀层中镍晶粒和晶界之间(图 2(a)), 填充了镍晶粒之间的孔隙, 使镀层更加致密, Cl^- 难以穿透复合镀层的微孔, 因而复合镀层具有较好的抗点蚀能力。另外碳纳米管本身的化学活性很低, 可以耐酸碱盐的腐蚀。图 2(b) 表明: 大量的碳纳米管覆盖于晶粒表面, 可以把腐蚀

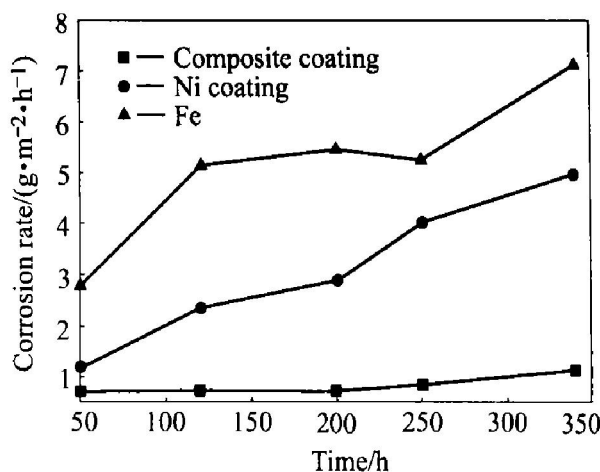


图 3 腐蚀速率和时间的关系曲线

Fig. 3 Curves of corrosion rate vs time



图 4 样品在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀后的 SEM 像

Fig. 4 SEM micrographs of specimen after immersion in 3.5% NaCl solution

(a) —Fe; (b) —Ni coating; (c) —CNTs/Ni composite coating; (d) —Fe, high magnification; (e) —Ni coating, high magnification; (f) —CNTs/Ni composite coating, high magnification

介质和晶粒隔开,减少了阳极在腐蚀溶液中的暴露面积,从而可以减轻腐蚀溶液对镀层的腐蚀。同时由于碳纳米管作为增强相均匀复合在镀层中,阻止了腐蚀坑的增大^[10-12],所以复合碳纳米管镀层样品在腐蚀溶液中腐蚀后的点蚀坑分散更细小。

2.3 电化学腐蚀性能

图5所示为样品在3.5% NaCl溶液中的阳极极化曲线。从极化曲线可以看到,开始时电流随着电位增大几乎没有变化,表明各样品均处于钝化状态,样品腐蚀缓慢。一段时间之后,电流随电位升高而增大,此时样品表面钝化膜被破坏产生极化电流,腐蚀速度加快。可以看出,碳纳米管的加入使复合镀层的孔蚀电位升高,材料的耐蚀性得到提高。同时,极化曲线的弯曲程度表明,碳纳米管/镍基复合镀层比镍镀层和碳钢样品的极化率大,因而其电极反应的阻力也就越大,也就更耐腐蚀^[9]。

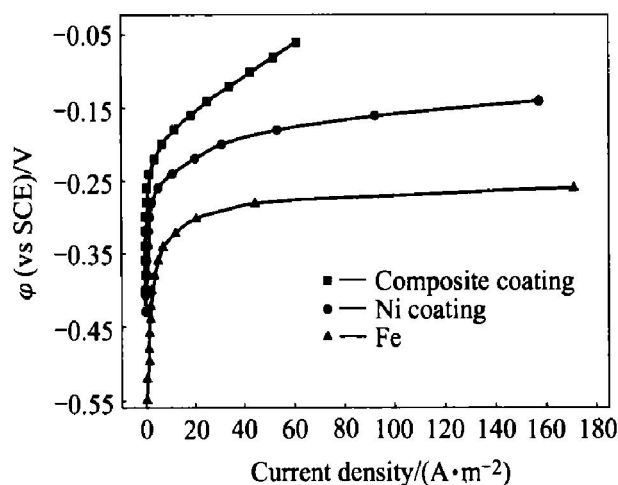


图5 样品在3.5% NaCl溶液中的阳极极化曲线

Fig. 5 Anodic polarization curves of specimens in 3.5% NaCl solution

图6所示为各样品自腐蚀电位与时间的关系。从图中曲线可以看出:各样品的自腐蚀电位随着时间的延长均降低并趋于稳定。从稳定后的自腐蚀电位值来看,碳纳米管复合镀层稳定后的腐蚀电位仍较其它两样品正。因而可以判断碳纳米管复合镀层比其它两样品的耐腐蚀性更好,这与阳极极化曲线测量结果以及腐蚀实验所得结果相吻合。

碳纳米管/镍基复合镀层耐腐蚀原因也可以从电化学角度加以解释:碳纳米管均匀分散在镀层中,由于碳纳米管的化学活性很低,碳纳米管的电位较镍更正,镍作为阳极发生阳极极化时,碳纳米管可能促进镍的钝化,减少镍在腐蚀介质中的溶解,从而提高了整个复合镀层样品的耐腐蚀性^[9]。

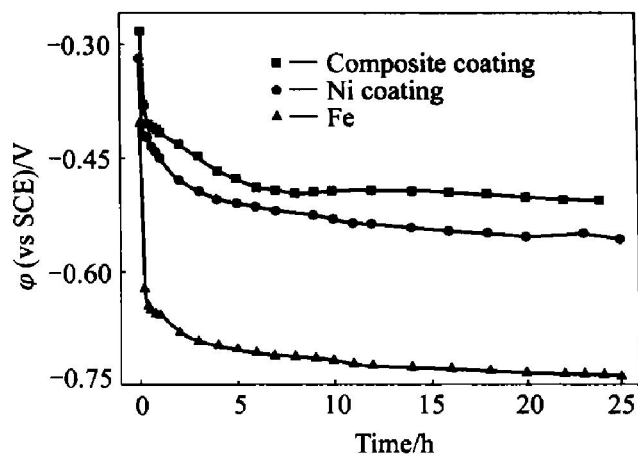


图6 各样品自腐蚀电位与时间的关系

Fig. 6 Relation between actual electrode potential and time for specimens

3 结论

- 1) 通过碳纳米管改性和共沉淀技术,得到了分散均匀、结合较好的碳纳米管/镍基复合镀层。
- 2) 与同等条件下制备的纯镍镀层相比,碳纳米管/镍基复合镀层的腐蚀速率低,自腐蚀电位较正,极化率较大,耐NaCl溶液腐蚀的性能更好。
- 3) 碳纳米管/镍基复合镀层耐腐蚀的原因在于碳纳米管的复合使镀层更加致密,隔离了腐蚀介质,并阻止了蚀坑的增大。同时,碳纳米管促进了镍的钝化,从而提高了镀层的耐蚀性。

REFERENCES

- [1] 曲敬信,汪泓信. 表面工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 151.
QU Jing-xin, WANG Hong-xin. Handbook for Surface Engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 151.
- [2] Treacy M M J, Ebbesen W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. Nature, 1996, 381: 678 - 680.
- [3] Wong W E, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics — elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. Science, 1997, 277: 1971 - 1975.
- [4] Xu C L, Wei B Q, Ma R Z, et al. Fabrication of aluminium-carbon nanotube composites and their electrical properties [J]. Carbon, 1999, 37(5): 855 - 858.
- [5] 陈小华, 李德意, 李学廉, 等. 碳纳米管增强镍基复合镀层的形貌及摩擦磨损行为研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(1): 6 - 9.
CHEN Xiao-hua, LI De-yi, LI Xue-qian, et al. Morphology and wear behavior of Ni-carbon nanotube composite coating

- [J]. Tribology, 2002, 22(1): 6-9.
- [6] Chen X H, Deng F M, Lu X N, et al. Carbon nanotubes Ni composite coating with high wear ability [A]. GAO Warr zhen, LI Jian. 3rd International Symposium on Triborfatigue [C]. Changsha: Hunan University Press, 2000.
- [7] 贾志杰, 王正元, 徐才录, 等. 原位法制取碳纳米管/尼龙 6 复合材料[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(4): 14-16.
- JIA Zhi-jie, WANG Zheng-yuan, XU Cai-lu, et al. Fabrication of carbon nanotubes/nylon 6 composites by in situ process [J]. Journal of Tsinghua University (Sci & Tech), 2000, 40(4): 14-16.
- [8] 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 Jian-xiong, CHEN Xiao-hua, PENG Jing-cui, et al. A preliminary investigation of the crossion resistance of Ni carbon nanotubes composite coating [J]. Corrosion & Protec tion, 2002, 23(1): 6-9.
- [9] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- WEI Bao-ming. The Theory of Metal Corrosion and it Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984.
- [10] 胡 津, 罗仁胜, 姚忠凯, 等. 铝基复合材料的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(4): 234-236.
- HU Jin, LUO Ren-sheng, YAO Zhong-kai, et al. Corrosion behavior of aluminum-based composite [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(4): 234-236.
- [11] Trzaskoma P P. Pit morphology of aluminium and silicon carbide/aluminium alloy metal matrix composites [J]. Corrosion, 1990, 46(5): 402-409.
- [12] McIntyre J F, Conrad R K, Golledge S L. The effect of heat treatment on the pitting behavior of SiC_w/Al2124 [J]. Corrosion, 1990, 46(11): 902-905.

Corrosion behavior of carbon nanotubes/ Ni composite coating

ZHANG Gang, LI Shao-lu, CHEN Xiao-hua, WANG Jian-xiong,
CHEN Chuan-sheng, YI Guo-jun, SUN Xir-yuan

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Carbon nanotubes/Ni composite coating was obtained on steel matrix by co-deposition method. The corrosion resistance properties of carbon nanotubes/Ni composite coating in 3.5% NaCl solutions were investigated by mass-loss method and electrochemical corrosion experiment, and its corrosion resistance mechanism was discussed. The corrosion behaviors of nickel coating and Fe were compared with the composite coating. The results show that the corrosion resistance of composite coating is improved significantly by incorporation of carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotubes; composite coating; corrosion

(编辑 黄劲松)