

# 预镀 Ni-P 层的 A3 钢表面电化学辅助沉积 TiO<sub>2</sub> 薄膜

刘奕茹, 高志明\*, 张正, 史达飞

天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072

**摘要:**采用电化学辅助沉积法于自制的 TiPO<sub>4</sub> 溶液中,在以 Ni-P 镀层为过渡层的 A3 钢片上制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜. 利用环境扫描电子显微镜(SEM)观察了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌,并用射线能谱仪(EDS)分析了其表面成分;用电化学阻抗谱法和动电位极化曲线测试方法分别研究了 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜和 Ni-P 镀层在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性,结果表明,两者的电化学腐蚀机理明显不同,且前者的耐蚀性优于后者.

**关键词:**TiO<sub>2</sub> 薄膜, Ni-P 化学镀, 电化学辅助沉积, 耐蚀性

中图分类号: TG178 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2007)05-0323-03

## ELECTROCHEMICALLY AIDED DEPOSITION OF TiO<sub>2</sub> FILMS ON Ni-P PRE-PLATED A3 CARBON STEEL

LIU Yi-ru, GAO Zhi-ming, ZHANG Zheng, SHI Da-fei

School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072

**Abstract:** On Ni-P pre-plated A3 carbon steel sample TiO<sub>2</sub> films were fabricated in laboratory with TiPO<sub>4</sub> solutions by electrochemically aided deposition. The surface appearance of TiO<sub>2</sub> films was observed by SEM, and surface elements was analyzed by EDS. The electrochemical corrosion of the Ni-P/TiO<sub>2</sub> composite films and Ni-P coating were investigated respectively by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves in 3.5% NaCl solution. The result indicated that there was obvious difference between them in electrochemical corrosion behavior, and the corrosion resistance of the former was higher than that of the latter.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> film, Ni-P chemical plating, electrochemically aided deposition, corrosion resistance

目前国内外对溶胶—凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜研究较多<sup>[1-6]</sup>,但与此相比电化学辅助沉积法所需成本更低,更适合生产不同形状工件,在一定的沉积时间和电压范围内可控制膜的厚度与表面形貌,是具有工业化前途的成膜方法.

由于碳钢表面的成分和相组织很不均匀, TiO<sub>2</sub> 薄膜和碳钢表面的结合力极差,故直接在 A3 钢表面上很难沉积形成完整的 TiO<sub>2</sub> 薄膜. 本文借鉴了宋来洲等<sup>[3]</sup>采用化学镀/溶胶—凝胶复合法在 A3 钢表面制备 TiO<sub>2</sub> 修饰膜的经验,先在 A3 钢表面制备 Ni-P 镀层,再用电化学辅助沉积法在该镀层表面制得 TiO<sub>2</sub> 薄膜,并研究此复合膜的耐蚀性.

## 1 实验方法

### 1.1 A3 钢基体 Ni-P 镀层表面 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

表面预处理. 基体选用 A3 钢片(20 mm × 30 mm × 2 mm),用水砂纸打磨至 1200<sup>#</sup>、除油、水洗并干燥.

化学镀 Ni-P. 镀液主要成分为 NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CH(OH) · COOH, CH<sub>3</sub>COONa, 均为分析纯,按一定步骤配制,并通过滴加氨水调节溶液 pH 值至 4.4 ~ 4.8. 将经过表面预处理的 A3 钢片用稀盐酸活化后,置于温度在 85℃ ~ 91℃ 之间的镀液中反应 30 min.

TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备. 采用电化学辅助沉积法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜. 工作电极为表面覆盖 Ni-P 镀层的 A3 钢片,辅助电极为 Ti 片(20 mm × 30 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),工作电极与辅助电极之间距离约为 3.5 cm. 将自制的 TiPO<sub>4</sub> 溶液用碳酸钾调节 pH 值至 2,即为制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜的电解液. 用 ZF-3 恒电位仪控制电位,在开路电位的基础上加 100 mV 直流电压,在室温下反应 10 min.

### 1.2 显微形貌与成分分析

采用 PHILIPS 公司 XL30 型环境扫描电子显微镜(SEM),分别观察了 Ni-P 镀层和 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表现形貌,并用 ISIS300 型射线能谱仪(EDS)分析了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的成分.

### 1.3 在 3.5% NaCl 溶液中耐蚀性的测试

电化学阻抗谱测试. 电化学阻抗谱测试体系采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为 Pt 电极. 工作

收稿日期:2006-07-30 初稿;2006-10-20 修改稿

作者简介:刘奕茹(1980-),女,硕士研究生,研究方向为材料的腐蚀与防护

\* Tel:022-27407179 E-mail:gaozhiming@tju.edu.cn

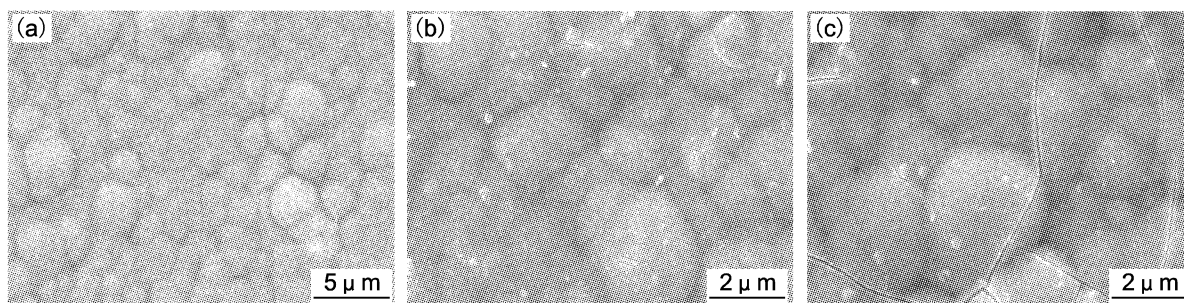


Fig. 1 SEM image of (a) Ni-P sample with poorly controlled techniques, (b) Ni-P/TiO<sub>2</sub> Sample and (c) Ni-P/TiO<sub>2</sub> Sample with poorly controlled techniques

电极分别为 A3 钢片、表面覆盖 Ni-P 镀层的 A3 钢片 (Ni-P 试样) 及在 Ni-P 镀层上电化学辅助沉积 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 A3 钢片 (Ni-P/TiO<sub>2</sub> 试样), 均用石蜡封样, 留出的工作表面为 10 mm × 10 mm. 实验在室温进行下, 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液, 工作电极和辅助电极相距约 4 cm. 选用 Princeton 公司生产的 PARSTAT 2273 及相应的软件完成各试样的阻抗谱测试. 施加的正弦波电位幅值为 10 mV, 频率扫描范围 100 kHz ~ 10 mHz. 对数扫频, 每倍频程 8 步.

极化曲线测试. 测试体系及仪器同上, 用动电位扫描法测出试样 Ni-P 和 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 的极化曲线, 扫描速度 1 mV/s.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面形貌与成分

图 1 为环境扫描电镜观察的沉积膜表面形貌. 图 1c 是电化学辅助沉积 TiO<sub>2</sub> 的工艺没有控制好的试样. 通过比较可发现 3 个试样的表现形貌比较接近, 表面都分布着粒径约为 1 μm ~ 3 μm 的球状颗粒, 初步推断是因为 TiO<sub>2</sub> 薄膜太薄导致有此共性; 图 1c 显示的试样表面有微裂纹, 说明在 Ni-P 镀层上的确存在一层薄膜; 图 1b 和图 1c 中的小白点有可能是 TiO<sub>2</sub> 分布不均匀, 形成的团簇.

由图 2 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 试样表面能谱图可知, Ni-P/TiO<sub>2</sub> 试样表面中含 Ti 元素, 由于表面覆盖 Ni-P 镀层的 A3 钢片在含有 Ti<sup>3+</sup> 的电解液中的电化学反应中做阳极, 故推测薄膜中一定存在 TiO<sub>2</sub>. 然而 Ti 的谱峰较弱, Ti 原子的百分含量只有 0.74%, Ni 和 P 的谱峰较强, 二者的原子百分含量分别为 55.41% 和 16.26%, 还是可能因为 TiO<sub>2</sub> 薄膜太薄, 导致电子束可穿透 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜到达基体, 这与 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 照片的分析结果一致.

### 2.2 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能

2.2.1 电化学阻抗谱特征 A3 钢、Ni-P 和 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 试样分别在 3.5% NaCl 溶液中的阻抗谱及拟合曲线如图 3 所示. 由

Table 1 Circuit components parameters in equivalent circuits of EIS for sample A3 and sample Ni-P

item	$R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE-Y}_0, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	CPE-n	$R_{ct}, \Omega \cdot \text{cm}^2$
A3	10.53	0.0007867	0.8163	1690
Ni-P	20.39	6.138E-6	0.9759	1.909E5

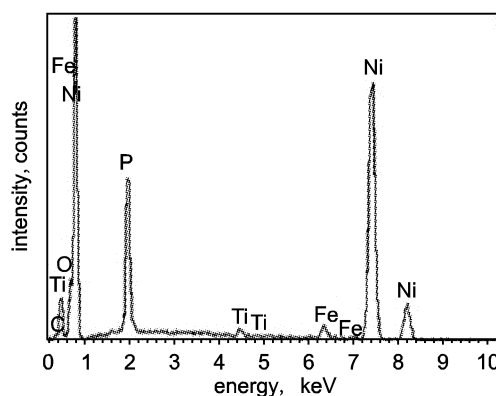


Fig. 2 EDS spectrum of TiO<sub>2</sub> film

Bode 图可见, Ni-P/TiO<sub>2</sub> 试样在整个频率范围内阻抗模值 |Z| 明显高于 A3 钢和 Ni-P 试样的总阻抗模值, A3 钢试样的最小, 说明 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜阻挡 Cl<sup>-</sup> 腐蚀的能力最强, 其次是 Ni-P 镀层, A3 钢样最差; 此外, 从相频特征曲线还可看出 Ni-P 试样在中频范围内相角保持在 80° 左右, 与涂层的特征相似, Ni-P/TiO<sub>2</sub> 试样则出现了两个时间常数的双容抗弧特征, 说明 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜具有微孔结构. 这些阻抗谱特征说明 A3 钢试样在化学镀 Ni-P 进而电化学辅助沉积 TiO<sub>2</sub> 薄膜前后, 在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀机理发生了改变.

A3 钢、Ni-P 试样的 EIS 可用图 4 所示的等效电路模型拟合.  $R_s$  为溶液电阻;  $R_{ct}$  为基体与溶液两相界面的电荷转移电阻, 反映基体金属腐蚀速度; CPE 为常相位角元件.

拟合 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 试样 EIS 等效电路如图 5 所示.  $R_s$  为溶液电阻;  $R_p$  为电解质渗入膜层引起的微孔电阻, 反映膜中离子在电场中迁移时受到阻力大小;  $R_{ct}$  为基体与溶液两相界面的电荷转移电阻, 反映基体金属腐蚀速度; CPE1 反映 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜性质; CPE2 为基体与溶液两相界面的双电层.

比较表 1 和表 2 可知, Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜的  $R_{ct}$  高于 Ni-P 镀层的  $R_{ct}$ ; 对于 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜, CPE1 的 n 值比较接近于 1, CPE1-Y<sub>0</sub>、CPE2-Y<sub>0</sub> 较小,  $R_p$ 、 $R_{ct}$  较大, 这些参数说明 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面粗糙度较低, 结构比较致密, 从而增大了膜中 Cl<sup>-</sup> 在电场中迁移时的阻力, 减缓了 Cl<sup>-</sup> 的侵蚀作用. 所以在腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液中, 相对于只有 Ni-P 镀层的 A3 钢片, 表面覆盖 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜的 A3 钢片耐蚀性更优越.

2.2.2 极化行为 由图 6 可见, 试样 Ni-P 和 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 在

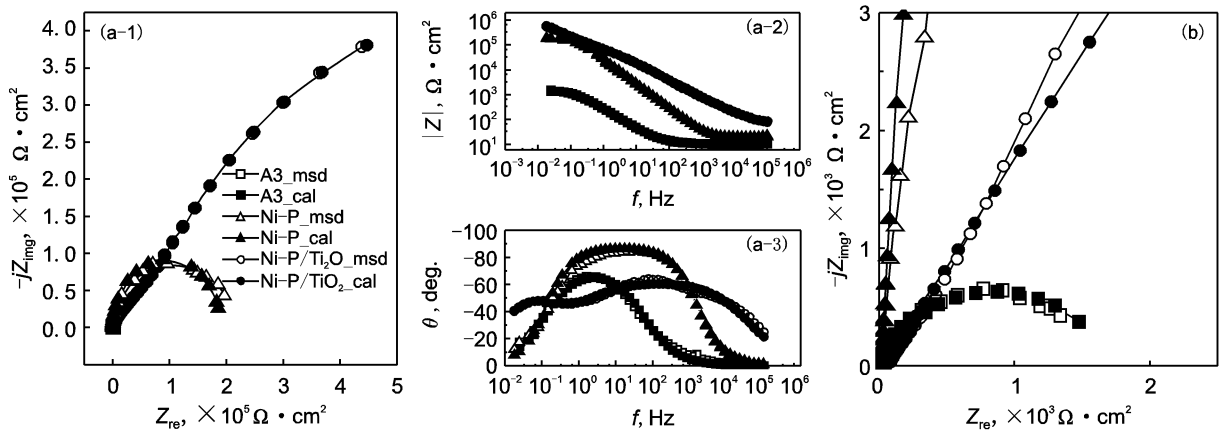


Fig. 3 (a) EIS(msd) and fitting curves (cal) of sample A3, Ni-P and Ni-P/ TiO<sub>2</sub>, (b) Selective enlargement of Nyquist plots

Table 2 Parameters of circuit components in equivalent circuits of EIS for Sample Ni-P/TiO<sub>2</sub>

item	$R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE}_1\text{-}Y_0, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	$\text{CPE}_1\text{-}n$	$R_p, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE}_2\text{-}Y_0, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$	$\text{CPE}_2\text{-}n$	$R_{ct}, \Omega \cdot \text{cm}^2$
Ni-P/TiO <sub>2</sub>	18.82	9.089E-6	0.6935	5.218E4	1.38E-5	0.7654	3.842E5

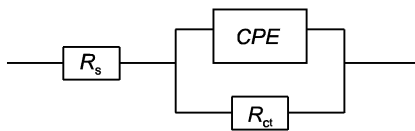


Fig. 4 Equivalent circuits of EIS for sample A3 and sample Ni-P

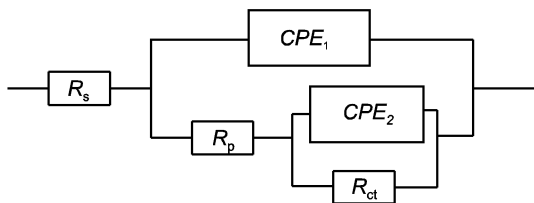


Fig. 5 Equivalent circuits of EIS for Sample Ni-P/TiO<sub>2</sub>

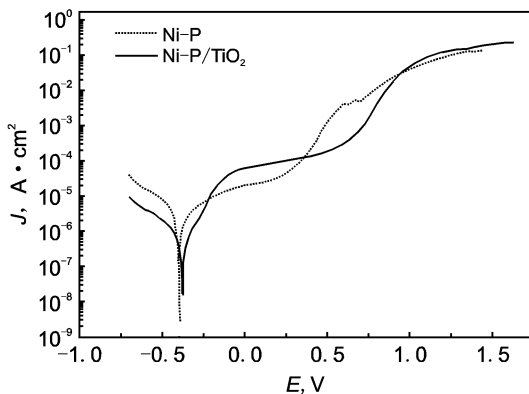


Fig. 6 Polarization curves of sample Ni-P and sample Ni-P/TiO<sub>2</sub> in 3.5% NaCl solution

3.5% NaCl 溶液中阳极极化行为不同,导致前者的工作表面变黑并伴有部分蚀坑,而后者则只出现均匀分布的蚀坑. Ni-

P/TiO<sub>2</sub> 复合膜相对 Ni-P 镀层击穿电位(电流密度为 150  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  时)正移 238 mV,前者的自腐蚀电位比后者略有提高. 再次证明 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜在该介质中耐蚀性优于 Ni-P 镀层.

### 3 结论

1. 化学镀 Ni-P 的 A3 钢片,在自制的 Ti-PO<sub>4</sub> 电解液中通过电化学辅助沉积可在其表面生成致密、表面粗糙度较低的 TiO<sub>2</sub> 薄膜,形成 Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜.
2. 常温下在腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液中, Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合膜与 Ni-P 镀层的腐蚀机理不相同,前者的耐蚀性优于后者.
3. 电化学辅助沉积法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜成本低廉,工艺简单,可在不同的基体上采用此法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜.

### 参考文献:

- [1] Djaoued Y, Bruning R, Bersanic D. Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2618.
- [2] Sonawane R S, Hegde S G. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77:744.
- [3] 宋来洲,高志明,宋诗哲. 神经网络优化碳钢表面 TiO<sub>2</sub> 修饰膜制备工艺[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21: 101.
- [4] 胡娟,邓建刚,何水祥. 纳米级二氧化钛制备方法的比较研究[J]. 材料科学与工程, 2001, 19: 71.
- [5] 崔晓莉,江志裕. 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法[J]. 化学进展, 2002, 14: 325.
- [6] 银董红,邓吨英,陈恩伟,溶胶-凝胶法制备二氧化钛薄膜的研究进展[J]. 工业催化, 2004, 12: 1.