

金属镍基体表面熔盐电沉积制备石墨涂层

李亮星, 刘爱民, 谢开钰, 石忠宁
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 在 $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CO}_3$ 熔盐体系中电化学还原碳酸根离子, 在镍阴极表面得到石墨涂层. 通过循环伏安法研究了碳酸根离子的电化学行为, 结合扫描电镜研究了温度和沉积电位对涂层表面形貌的影响, 并对涂层性能进行了测试. 结果表明: 碳酸根电化学还原为碳的反应是一个不可逆过程; 在 $690\text{ }^\circ\text{C}$, -1.5 V 电沉积时阴极表面形成了呈锯齿状结合的渗碳层. 在 -1.1 V 电沉积时涂层表面形貌呈球形颗粒状, -1.5 V 电沉积时涂层呈晶须状. 石墨涂层使金属镍在 3.5% 的氯化钠溶液中的自腐蚀电位增加了 739 mV .

关 键 词: 熔盐碳酸盐; 电沉积; 镍; 石墨; 涂层

中图分类号: TF 111.52*2

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)05-0675-05

Preparation of Graphite Coating on Nickel Substrate by Molten Salt Electrolysis

LI Liang-xing, LIU Ai-min, XIE Kai-yu, SHI Zhong-ning

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHI Zhong-ning, professor, E-mail: znshi@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Graphite coating was prepared on nickel cathode by electrochemical reduction of carbonate ion in $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CO}_3$ molten salt. The electrochemical behavior of carbonate ion was investigated using cyclic voltammetry. The influences of temperature and deposition potential on surface morphology of the coating were studied by scanning electron microscopy and the property of the coating was analyzed. The results showed that the electrochemical reduction of carbonate ion to form carbon is an irreversible process. The cathode coating deposited at $690\text{ }^\circ\text{C}$ and -1.5 V is jagged combined between the carburized layer and nickel substrate. The surface of coating prepared at -1.1 V has a spherical particles appearance, while the surface of coating prepared at -1.7 V appears a whisker structure. The corrosion potential of nickel in 3.5% NaCl solution increases by 739 mV because of the formation of graphite coating.

Key words: molten carbonate; electrodeposition; nickel; graphite; coating

金属镍具有耐蚀、耐热、强度高、塑性好等特性, 在机械电子、化工能源和航空航天等领域得到了广泛应用; 由于镍的耐磨和抗高温熔盐腐蚀能力差, 限制了其应用范围. 高性能碳膜具有硬度高、润滑性好、抗腐蚀等优良性能, 在金属表面上渗碳涂覆制备碳石墨涂层能有效地改善金属基体的润滑性、抗蚀性和硬度^[1]. 石墨增强的镍基复合涂层具有优良的自润滑性^[2], 用于精密机器部件和滑动轴承方面可降低金属的磨损率; 此外, 金

属-碳石墨涂层具有较好的抗高温熔盐腐蚀的性能, 被认为是制备锂离子电池用阳极的理想材料.

传统的石墨涂层制备方法有化学气相沉积^[3]、等离子喷涂^[4]和多弧离子镀等, 上述方法制备的石墨涂层与基体的结合是依靠有机质粘接或涂层与基体之间的范德法力, 石墨涂层与基体之间黏附性能较差. 熔盐电沉积法是一种过程简单、成本较低、环境友好的材料生产方法, 用于对金属材料表面渗碳涂覆, 能增加沉积碳在金属基

收稿日期: 2014-04-03

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-13-0107); 国家自然科学基金资助项目(51322406, 51074046); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N120402009).

作者简介: 李亮星(1983-), 男, 江西崇仁人, 东北大学博士研究生; 石忠宁(1975-), 男, 广西都安人, 东北大学教授, 博士生导师.

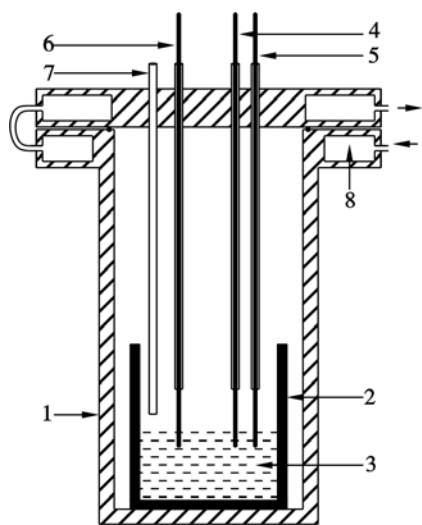
体表面的渗透过程,有效增加涂层与基体之间的黏附性能.通过熔盐电解法制备碳膜的相关报道较多^[5-7],但考虑到石墨对基体渗透过程报道很少.Chen 等^[8]研究了在碳钢上电沉积碳纳米管镍复合涂层,碳纳米管能很好地分散在镍层,并在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中进行抗腐蚀性测试.Lv 等^[9]在 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl}$ 熔盐体系中电解碳酸根离子在镀铬的 304 不锈钢阴极表面上得到了碳化铬复合涂层.Siambun 等^[10]研究了利用二氧化碳作碳源在碳酸盐熔盐体系中电解对低碳钢渗碳.

本文以 $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CO}_3$ 为熔盐体系,采用熔盐电解法在金属镍基体上电沉积制备碳石墨涂层,研究发现在金属镍和石墨镀层之间形成了一层良好 Ni/C 过渡层,有效改善了石墨与基体的结合能力,增强了石墨涂层的黏附强度.

1 实验原料和方法

实验中所用的 LiF 和 Li_2CO_3 均为国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂,所有试剂使用前均在 200 °C 的恒温干燥箱中干燥 24 h 以上备用.将干燥的 LiF 和 Li_2CO_3 按摩尔比为 12:13 混合均匀作为电解质熔盐,每次实验称取 200 g $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CO}_3$ 混合物置于反应器中的石墨坩埚内,通过程序升温控制仪控制电阻加热炉炉温,所有实验均在 Ar 气保护下进行.

循环伏安和电沉积实验装置如图 1 所示.电化学和电沉积实验均采用三电极体系,电化学实



1—耐热钢容器; 2—高纯石墨坩埚; 3—电解质熔盐;
4—工作电极; 5—参比电极; 6—辅助电极;
7—Ar 气; 8—冷却水.

图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of the experimental device

验工作电极采用直径为 1.0 mm 的镍丝,参比电极为直径 0.5 mm 的铂丝,辅助电极采用直径为 3.0 mm 的高纯石墨棒.电沉积实验在 1.0 cm × 1.5 cm (宽度 × 长度) 的镍片上进行.电沉积实验结束后,将阴极从电解质熔盐中提出,继续保持向炉内通入 Ar 气,使加热炉温度降至室温,取出阴极.用蒸馏水和稀盐酸交替洗涤,除去阴极表面残留的电解质熔盐,洗净后在 100 °C 下真空干燥 24 h 待检测.采用日本岛津公司生产的 SSX-550 型扫描电子显微镜 (SEM) 对干燥后的样品表面进行微观形貌观察;用荷兰帕纳科公司生产的 MPDDY 2094 型多晶 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线分析

图 2 给出了以镍丝为工作电极,在温度为 690 °C 的 $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CO}_3$ 熔盐中得到的循环伏安曲线.循环伏安电位扫描速度为 0.1 V/s,起始扫描电位为开路电位在 0.1 V 左右,图中实线电位扫描范围为 +1.5 到 -1.7 V (本文电位均为相对于 Pt 参比电极),虚线电位扫描范围为 +1.5 到 -1.3 V.

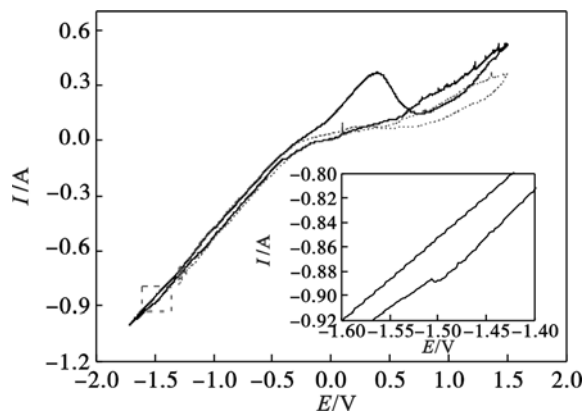
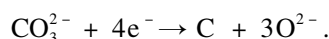


图 2 $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CO}_3$ 熔盐体系在镍工作电极上的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms for a nickel electrode in molten $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CO}_3$

由图 2 可知,负向扫描时在电位为 -0.5 V 时阴极上开始产生法拉第电流,表明电极上开始有电化学反应发生,实线循环伏安曲线在电位为 -1.5 V 附近有一个很小的还原电流峰(图 1 中的插图可以看出),对应于碳酸根离子的还原生成 C 的反应,由文献^[6]可知,碳酸根离子在氟化物熔盐体系中的电化学还原反应为一步得 4 个电子过程:



当电位继续往负向扫描至 -1.7 V 时, 电流持续增大, 对应于锂离子还原成金属锂的反应. 在电位反向回扫过程中, 存在一个明显的氧化峰, 对应于沉积锂的氧化反应. 虚线为电位负向扫描至 -1.3 V 的循环伏安曲线, 在反向扫描未出现氧化峰, 这进一步证明实线上的氧化峰为沉积锂的氧化电流峰, 说明碳酸根还原为 C 的反应是一个

不可逆的电极反应过程.

2.2 电沉积制备涂层

根据循环伏安曲线可知, 电沉积碳的峰电位在 -1.5 V , 因此选择在电位为 -1.5 V 下进行恒电位电沉积实验. 图3为不同温度下、在电位为 -1.5 V 的 $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CO}_3$ 熔盐体系中电解 1 h 后得到的镍阴极断面组织的 SEM 和 EDS 分析图.

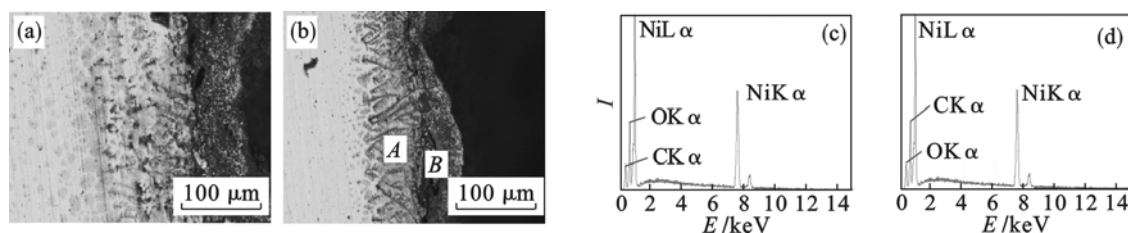


图3 电解 1 h 后的阴极截面 SEM 图像和 EDS 分析图谱

Fig. 3 Cross-sectional SEM images and EDS analysis of cathode after electrolysis 1 h at different temperatures
(a)—温度为 $670\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b)—温度为 $690\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c)—图 3b 中 A 点能谱图; (d)—图 3b 中 B 点能谱图.

图 3a 为 $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下电解后的阴极断面 SEM 图片, 可观察到在阴极镍表面上沉积有一层碳膜, 并且有少量的碳渗透到镍基体表面内部. 图 3b 为电解温度 $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 可观察到阴极表面形成了明显的 Ni/C 镶嵌层, 渗碳层与基体之间呈锯齿状结合, 这说明涂层和基体镍的结合状态良好, 呈现冶金结合状态. 这可能是阴极表面的活性镍原子在高温和电子的作用下, 有利于沉积的 C 原子向其内部渗透与镍形成稳定的 Ni/C 镶嵌层, 从而产生了渗碳中间层; 升高温度, 可促进沉积 C 原子向金属镍内部的渗透扩散, 渗碳层厚度增加. 通过分析 Ni 和 C 的二元相图, Ni 和 C 之间不能形成化合物, 因此可以判定碳是通过渗透扩散进入镍基体.

图 3b 中 A、B 两区域的能谱分析图谱如图 3c

和图 3d 所示. 分析结果表明: A 区域的化学元素质量分数(%): C 7.09, O 12.36, Ni 80.55, B 区域的化学元素质量分数(%): C 31.4, O 11.2, Ni 57.4. 由 C 和 Ni 的质量分数可知, B 区域中的碳元素含量较 A 区域的明显要多, 这是因为 A 区域是镍基体表面形成的碳膜层, 碳含量较多. A 区域含有金属镍可能是由于在金属镍基体表面形成碳膜的同时, 金属镍和 C 原子之间存在相互渗透扩散, 有少量的镍元素渗透到碳膜层.

为了进一步考察 C 元素在渗碳层中分布规律, 对其界面化学元素进行面扫分析, 如图 4 所示. 由图 4 可知, C 元素主要存在于阴极镍的外表面上, 形成一层碳膜, 而且在阴极镍表面内部碳原子分布较均匀, 形成一层良好的 Ni/C 镶嵌的过渡层.

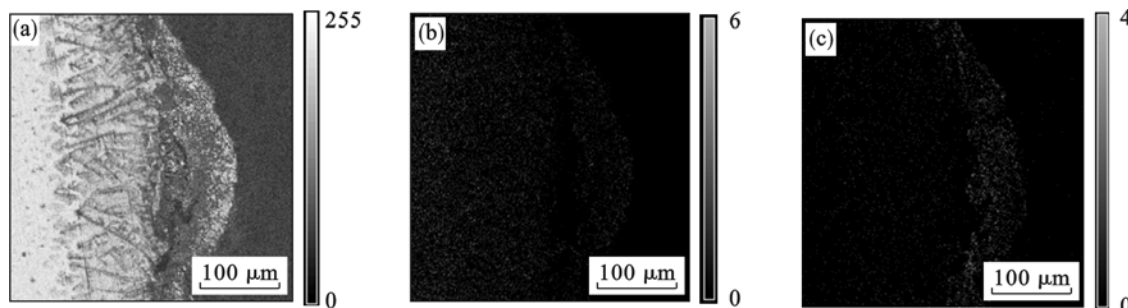


图4 阴极截面 SEM 图像及面扫分析

Fig. 4 EDS elemental mapping of the cathode-section

(a)—SEM 图像; (b)—Ni 元素; (c)—C 元素.

2.3 涂层表面形貌观察

图 5 示出在电解温度为 $690\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不同电位条件下, 电解 1 h 后的阴极镍表面涂层的 SEM 照

片. 可见, 在电位为 -0.9 V 时, 阴极镍表面获得的涂层较薄, 外观形貌呈现出片状结构, 在电位分别为 -1.1 和 -1.3 V 时电解, 阴极表面涂层较均

匀,呈现出球形颗粒状结构,相对于电位为 -1.3 V ,在 -1.1 V 下获得的涂层表面较平整.在电位为 -1.5 V 下电解,阴极表面得到的涂层相对较粗糙,SEM 图像显示出涂层的形貌为晶须状.上述涂层形貌的变化可认为是晶核的形成与长大共同作用的结果,电沉积是发生在电极/熔融电解质界面,结晶成核速度与晶核长大速度与过

电位有直接关系,提高阴极电极电位会使过电位增加,结晶成核速度加快,使得绝大部分碳颗粒还没有来得及长大就被新的形核晶粒所掩盖,抑制晶核的长大过程,从而使得到的涂层颗粒较小,涂层表面较粗糙.反之,降低阴极电极电位,过电位减小,减少了沉积碳的二次形核率,有利于晶核的长大过程,从而得到的涂层颗粒较大.

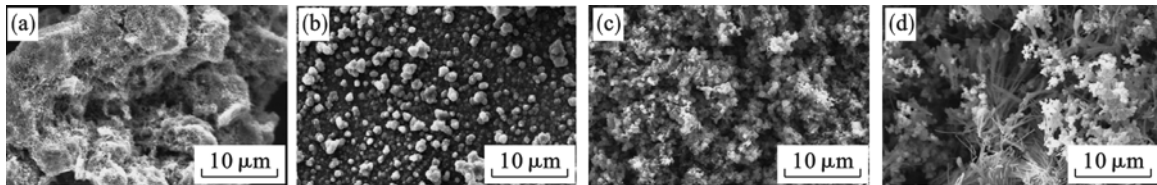


图 5 不同电位下电解得到的阴极表面涂层 SEM 图:

Fig. 5 SEM images of cathode surface coating obtained by electrolysis at different potentials

(a)— -0.9 V ; (b)— -1.1 V ; (c)— -1.3 V ; (d)— -1.5 V .

2.4 涂层 XRD 检测分析

图 6 为电位 -0.9 V 下电解时间 1 h 阴极表面涂层的 XRD 图.由于阴极电极电位较正,通过阴极的电流较小,在阴极表面获得涂层较薄,X 射线容易照射到金属基体表面,因此在对电沉积产物进行 XRD 检测分析时图谱中出现金属镍的衍射峰.由图 6 可知阴极表面涂层的 X 射线衍射峰只有 Ni 和 C,没有杂质和其他反应物,说明电解质熔盐洗涤得较干净.

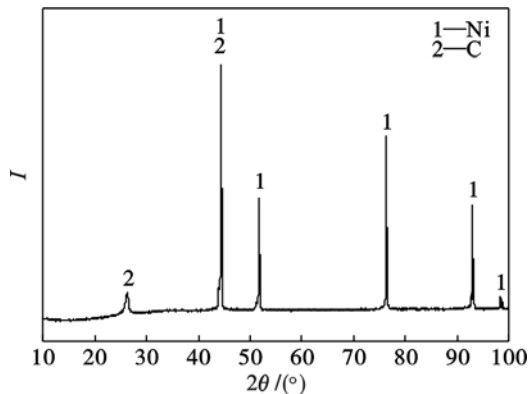


图 6 电位为 -0.9 V ,电解时间 1 h 阴极表面涂层的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of the cathode surface coating obtained after electrolysis at -0.9 V for 1 h

图 7 是阴极电位为 -1.1 , -1.3 和 -1.5 V 条件下电解 1 h 阴极表面涂层的 XRD 图.由图可知,涂层的 XRD 图谱上位于 26.4° , 44.5° , 54.5° 的三强峰与石墨碳的标准图谱的三强峰位置一致,分别对应为 (002), (101) 和 (004) 晶面.因此可以判定,在阴极表面得到的涂层为石墨化碳.

2.5 涂层的性能测试

通过划痕实验来测量涂层与基体的结合强

度,表 1 为通过涂层附着力自动划痕仪测得的不同电位下电沉积得到的石墨涂层与金属镍基体的附着力数值.在碳膜附着力测试的过程中,分别选取附着在镍基体上的不同位置的碳膜进行测试,然后取其平均值得出碳膜附着力的数值.

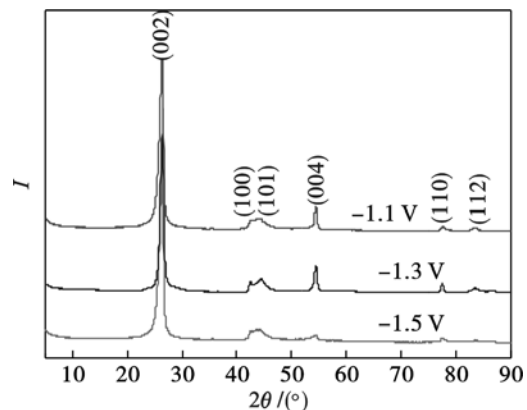


图 7 不同电位下电解时间 1 h 阴极表面涂层的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of the cathode surface coating obtained after electrolysis at different potential for 1 h

由表 1 可以看出,在电位为 $-1.1 \sim -1.5\text{ V}$ 时沉积得到的石墨涂层与金属镍基体的附着力都在 5.0 N 以上,说明石墨涂层与基体的结合强度较好.但随着阴极沉积电位的增大,石墨涂层与金属镍基体的附着力呈现下降的趋势,这可能是由于阴极电位越负,沉积的碳膜表面变得疏松,使得碳膜与基体之间的黏附强度减弱.

通过极化曲线外推法测定研究电极的自腐蚀电位.分别将裸露的金属镍电极和含有石墨涂层的金属镍电极在 3.5% 氯化钠电解质溶液中浸泡数分钟,待开路电位稳定后测定体系的极化曲线.极化曲线工作电极分别为裸露的金属镍片和含有

石墨涂层的金属镍片,对电极为铂片,饱和甘汞电极为参比电极.图 8 为裸露的金属镍电极和在 -1.3 V 下镀有石墨涂层的金属镍电极的塔菲尔极化曲线, i 为面电流密度.极化曲线测试的扫描速率为 10 mV/s.

表 1 石墨涂层与金属镍基体的附着力测试值
Table 1 Adhesion strength data between graphite coating and nickel substrate N

试样 (沉积电位)	临界载荷	临界载荷	临界载荷	平均
1(-1.1V)	5.386	5.609	6.498	5.831
2(-1.3V)	5.073	5.225	5.446	5.248
3(-1.5V)	4.987	5.034	5.225	5.082

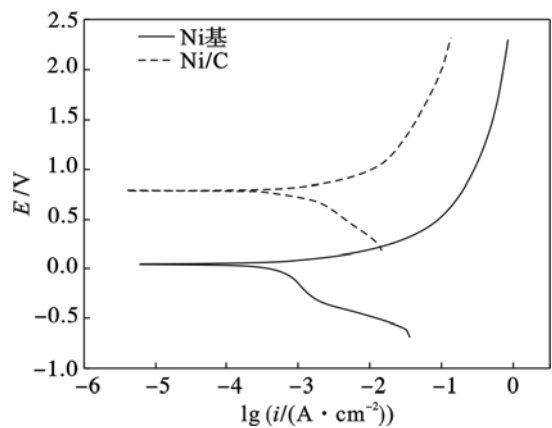


图 8 裸露金属镍和镀有碳膜的金属镍电极在 3.5% 氯化钠溶液中的极化曲线

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of bare Ni and Ni plate with carbon films electrodes in 3.5% NaCl solution.

由图 8 可知,裸露的金属镍电极在 3.5% 的氯化钠溶液中的自腐蚀电位为 46 mV,而含有石墨涂层的金属镍的自腐蚀电位为 785 mV.金属镍表面涂覆碳膜之后,可以大幅度地提高金属镍的自腐蚀电位,能有效防止金属镍在 3.5% 的氯化钠溶液中的阳极溶解.

3 结 论

1) 采用熔盐电沉积法在阴极镍表面制备碳石墨涂层.涂层与基体之间形成了一层锯齿状的 Ni/C 镶嵌层,并随着熔盐温度的升高,Ni/C 镶嵌层厚度增加.涂层与金属基体之间呈现冶金结合状态,表现出较强的结合能力.石墨涂层使金属镍在 3.5% 的氯化钠溶液中的自腐蚀电位增加了 739 mV,有效提高了金属镍基体的耐腐蚀性能.

2) 阴极沉积电位对涂层的形貌有一定影响,在电位为 -1.1 和 -1.3 V 下电解得到的涂层表面较平整,涂层形貌呈现出球形颗粒状,在电位为 -1.5 V 下电解得到的涂层表面较粗糙,呈现出晶须状态的形貌.XRD 分析结果表明在镍阴极上沉积得到的涂层为石墨化碳.

参考文献:

[1] Cai B,Tan Y F,Tu Y Q,et al. Effects of graphite content on microstructure and tribological properties of graphite/TiC/Ni-base alloy composite coatings [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,2011,21 (8) :1741 - 1749.

[2] 许存官,杜令忠,张伟刚,等. Ni/石墨封严涂层的盐雾腐蚀研究[J]. *航空材料学报*,2010,30(4) :53 - 58.

(Xu Cun-guan,Du Ling-zhong,Zhang Wei-gang, et al. Salt spray corrosion of Ni/graphite abrasable sealing coatings [J]. *Journal of Aeronautical Materials*,2010,30 (4) :53 - 58.)

[3] Yudasaka M,Kikuchi R,Matsui T, et al. Graphite film formation by chemical vapor deposition on Ni coated sapphire [J]. *Carbon*,1996,34(6) :763 - 767.

[4] 相炳坤,左敦稳,李多生,等. 直流电弧等离子体喷射法高速制备高质量纳米金刚石膜研究[J]. *超硬材料工程*,2008 (5) :1 - 4.

(Xiang Bing-kun,Zuo Dun-wen,Li Duo-sheng, et al. Nano-diamond films high-speed and high-quality deposited by using DC arc plasma jet CVD [J]. *Superhard Material Engineering*,2008(5) :1 - 4.)

[5] Song Q S,Xu Q,Xing C Y. Preparation of a gradient Ti-TiOC-carbon film by electro-deposition[J]. *Electrochemistry Communications*,2012,17:6 - 9.

[6] Massot L,Chamelot P,Bouyer F,et al. Electrodeposition of carbon films from molten alkaline fluoride media [J]. *Electrochimica Acta*,2002,47(12) :1949 - 1957.

[7] Liu H J,Cai T T,Song Q S,et al. Electrochemical behavior of the titanium plate with carbon films in a vanadium sulfate solution [J]. *International Journal of Electrochemical Science*,2013,8(2) :2515 - 2523.

[8] 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(2) :351 - 356.

[9] Lv W Y,Zeng C L. Preparation of cohesive graphite films by electroreduction of CO₃²⁻ in molten Na₂CO₃-NaCl [J]. *Surface and Coatings Technology*,2012,206 (19) :4287 - 4292.

[10] Siambun N J,Mohamed H,Hu D, et al. Utilisation of carbon dioxide for electro-carburisation of mild steel in molten carbonate salts [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011,158(11) :1117 - 1124.