

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.02.012

## 封孔-成膜工艺对电镀薄镍层耐蚀性能的影响

张立平<sup>1\*</sup>, 刘庆然<sup>1</sup>, 何小兵<sup>1</sup>, 魏开龙<sup>2</sup>, 叶继凯<sup>2</sup>, 殷凤玲<sup>2</sup>

(1. 安徽乐美化学科技有限公司, 安徽 宣城 242199; 2. 德州联合石油科技股份有限公司, 山东 德州 253011)

**摘要:** 采用成膜剂和封孔剂复配制备一种封孔-成膜剂。通过电位-时间曲线、极化曲线、电化学阻抗测试、浸泡实验以及孔隙率测试表征了该封孔-成膜剂对薄镍层耐蚀性能的影响。结果表明: 对薄镍层经过封孔-成膜剂工艺处理之后的薄镍层在 3.5 wt.% NaCl 溶液中的开路电位和自腐蚀电位较正, 自腐蚀电流密度较低。电化学传质电阻较大, 长期浸泡过程中的腐蚀速率较低。经过该工艺处理后的薄镍层孔隙率降低, 耐蚀性能得到大幅提高。

**关键词:** 电镀镍; 封孔; 成膜; 耐蚀性

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A

## Effect of Hole Sealing-Film Forming Process on Corrosion Resistance of Electroplated Thin Nickel Layer

ZHANG Liping<sup>1\*</sup>, LIU Qingran<sup>1</sup>, HE Xiaobing<sup>1</sup>, WEI Kailong<sup>2</sup>, YE Jikai<sup>2</sup>,  
YIN Fengling<sup>2</sup>

(1. Anhui Lemei Chemical Technology Co. Ltd., Xuancheng 242199, China; 2. Dezhou United Petroleum Technology Co. Ltd., Dezhou 253011, China)

**Abstract:** A sealing film-forming agent was prepared by compounding a film-forming agent and a sealing agent. The effect of the sealing film-forming agent on the corrosion resistance of thin nickel layer was characterized by potential time curve, polarization curve, electrochemical impedance test, immersion test and porosity test. The results showed that the open circuit potential and self-corrosion potential of the thin nickel layer treated by hole sealing-film forming agent process were positive and the self-corrosion current density was low in 3.5 wt.% NaCl solution. The electrochemical mass transfer resistance was large, and the corrosion rate was low during long-term immersion. The porosity of the thin nickel layer treated by this process was reduced and the corrosion resistance was greatly improved.

**Keywords:** nickel plating; hole sealing; film formation; corrosion resistance

随着信息技术的兴起以及各种电子产品的出现和普及, 各式各样类型的电池需求量也逐渐增加<sup>[1-3]</sup>。由于锂电池的壳体大部分都是采用钢壳, 因此在电解质存在的条件下钢壳的耐蚀性不佳。目前而言, 电池壳的防护方法主要通过滚镀镍的方式, 但由于镍的过电位比较高会导致在电镀镍过程中不可

避免地发生析氢反应, 会在镀层中引发针孔等缺陷。由于镍层相对于钢铁基体来说是一种阴极性镀层, 而基体金属作为阳极, 由此腐蚀介质容易通过镍镀层渗入基体, 使得基体金属优先发生腐蚀现象。因此较薄的镍镀层无法取得良好的防护作用。

目前众多处理方式中, 钝化是最有效的方法之

收稿日期: 2021-11-03

修回日期: 2021-12-11

作者简介: 张立平(1985—), 男, 本科, email: 756570521@qq.com

—<sup>[4]</sup>,通过这种方式可以在试样表面生成一层保护膜,并均匀覆盖在钢壳表面上从而达到保护的目的,因此可以有效提高该电池壳体的耐腐蚀性能。此外,在镀层表面涂覆一层有机或无机涂层,也是提高薄镍层耐腐蚀性的常用方法。本文通过研究成膜剂和封孔剂以及将二者复合形成封孔-成膜剂,降低镍层的孔隙率,提高其耐蚀性,从而确保电池的使用安全以及延长其使用寿命。

## 1 实验

### 1.1 试剂配制

#### 1.1.1 成膜剂的配制

向 500 mL 烧杯中依次加入成膜物质石油磺酸钠(10 g/L)、偶联剂三甲氧基硅烷(7.5 g/L)、乳化剂 PVA(10 g/L)和阿拉伯胶(10 g/L)、表面活性剂十二烷基硫酸钠(4 g/L)、辅助溶剂 D80(4 mL/L)。再加入去离子水 200 mL 到该烧杯中,将其放在磁力搅拌器上快速搅拌并将搅拌温度控制在 40 °C,直至各组分完全混合在一起,即制备得到成膜剂

#### 1.1.2 封孔剂的配制

在 500 mL 的烧杯中加入 50 mL 分散剂,接着称取 2 g 纳米 SiO<sub>2</sub>并将其放入烧杯中,同时用磁力搅拌器进行均匀搅拌直至分散均匀为止,往烧杯中加入去离子水至 200 mL。待纳米 SiO<sub>2</sub>分散均匀后,用注射器取 4 mL 水解后的偶联剂 KH550 缓慢加入烧杯中,同时磁力搅拌器继续工作,直至溶液不团聚不分层,即制备得到封孔剂。

#### 1.1.3 封孔-成膜剂的配制

将成膜剂按照一定开缸比例配成 200 mL 后,与封孔剂按照 1:1 的比例等量混合并搅拌均匀后即可使用。成膜与封孔剂按照上述比例混合,对厚度约为 3 μm 的镀镍试片进行封闭处理,温度为 50 °C,时间为 3 min。

### 1.2 电镀镍工艺

电镀镍时阴极材料采用 B 级 A3 碳素结构钢,阳极为镍板。电镀镍主要流程为:打磨除锈→除油→酸洗→活化→电镀镍→封闭→烘干。每一个工艺流程之间都需要用去离子水进行清洗。瓦特镍的镀液配方及工艺参数如表 1 所示。

### 1.3 测试表征

在型号为 RST5200 电化学工作站对试样进行电化学测试,本实验采用三电极测试体系,即工作电

极为镍电极(1 cm<sup>2</sup>),对电极为铂金电极,参比电极为饱和甘汞电极。测试的溶液为室温条件下的 3.5 wt.% NaCl 溶液。电位-时间曲线测试时长为 3400 s;极化曲线测试扫描速率为 2 mV/s;电化学阻抗测试的振幅为 7 mV/s,频率为 0.01~10<sup>5</sup> Hz。

表 1 瓦特液镀镍工艺参数

Tab.1 Process parameters Watt liquid nickel plating

工艺条件	参数
硫酸镍/(g·L <sup>-1</sup> )	275
氯化镍/(g·L <sup>-1</sup> )	40
硼酸/(g·L <sup>-1</sup> )	35
温度/°C	50
电流密度/(A·dm <sup>-2</sup> )	1.5
pH	4
时间/min	15

孔隙率测试溶液的组成及工艺条件如表 2 所示。

表 2 孔隙率测试工艺参数

Tab.2 Process parameters of porosity test

工艺条件	参数
铁氰化钾/(g·L <sup>-1</sup> )	10
氯化钠/(g·L <sup>-1</sup> )	20
温度/°C	25
时间/min	10

试片在孔隙率测试溶液中浸泡 10 min,取出试片进行按公式(1)计算孔隙率。

$$P = \frac{S_0}{S} \times 100 \quad (1)$$

式中: $P$ 为孔隙率,%; $S_0$ 为测试显色反应面积, $S$ 为参与测试总面积,单位均为 cm<sup>2</sup>。

由失重法计算平均腐蚀速率,按照公式(2)计算。

$$v_w = \frac{\Delta W}{St} = \frac{W - W_0}{St} \quad (2)$$

式中: $v_w$ 为腐蚀速率,g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>; $\Delta W=W-W_0$ , $\Delta W$ 为试样腐蚀前后的重量的变化量,g; $S$ 为试样的表面积,m<sup>2</sup>; $t$ 为试样腐蚀的时间,h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电位-时间曲线

图 1 为不同处理方式后的试样的开路电位-时

间曲线。可以看出,不同处理条件下试样的开路电位基本上都稳定在 $-0.45\sim-0.55$  V范围内,且均随着时间的延长而逐渐负移,其中成膜处理后的试样和封孔-成膜处理后的试样的开路电位随着时间的延长下降得较慢,而裸镍试样和封孔处理后的试样的开路电位随着时间的延长下降得较快。在1500 s后,裸镍试样与封孔处理后的试样的开路电位基本无差别,究其原因可能是3.5 wt.%NaCl溶液破坏了封孔效果。在同等条件下,处理后试样的开路电位均高于裸镍试样,表明其腐蚀倾向的降低,其中封孔-成膜处理后试样的开路电位最正,说明在此工艺下试样的耐蚀性最佳。

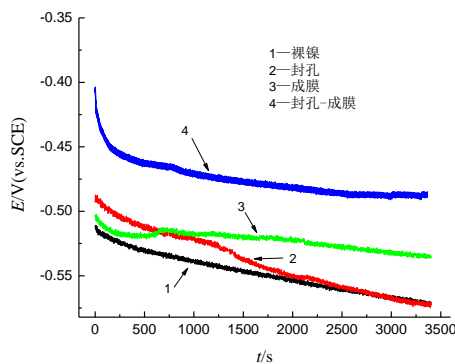


图1 不同处理方式下试样的电位-时间曲线  
Fig.1 Potential-time curves of samples under different treatment methods

## 2.2 极化曲线

图2为不同处理方式后的试样的极化曲线测试结果,同时对极化曲线结果进行拟合,如表3所示。可以看出,处理后试样的自腐蚀电位明显向正移动,经过封孔-成膜联合作用的试样的自腐蚀电位最正,试样腐蚀倾向最小,耐蚀性最好。

## 2.3 电化学阻抗

图3显示了在3.5 wt.%NaCl溶液中用不同处理方式的样品的电化学阻抗谱图,同时进行了等效电路拟合,列出电化学阻抗谱拟合参数,如表4所示。 $R_1$ 为溶液电阻, $R_2$ 为传质电阻,CPEI表示双电层电容大小。可以看出:试样经过封孔-成膜处理后,其交流阻抗图圆弧直径要明显大于未经过其他方式处理的试样的圆弧直径。封孔-成膜处理后,增大了传质电阻,其值可达到 $388.4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,经过成膜处理的试样传质电阻只有 $205.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,经过成膜处理的试样传质电阻为 $152.5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,而裸镍试样的传质电

阻为 $103.1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。传质电阻越大表示试样的耐腐蚀性能越好,因此,封孔-成膜处理后的试样的耐腐蚀性最佳。

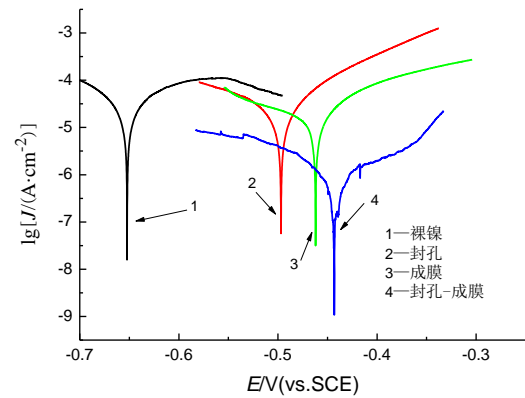


图2 不同处理方式下试样的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of samples under different treatment methods

表3 极化曲线拟合结果

Tab.3 The fitting results of polarization curves

处理方式	自腐蚀电位 $E/V$	自腐蚀电流密度 $J/$ $(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
裸镍	-0.5613	$4.5919\times 10^{-5}$
封孔	-0.4966	$2.9127\times 10^{-5}$
成膜	-0.4617	$0.5461\times 10^{-5}$
封孔-成膜	-0.4416	$0.3089\times 10^{-5}$

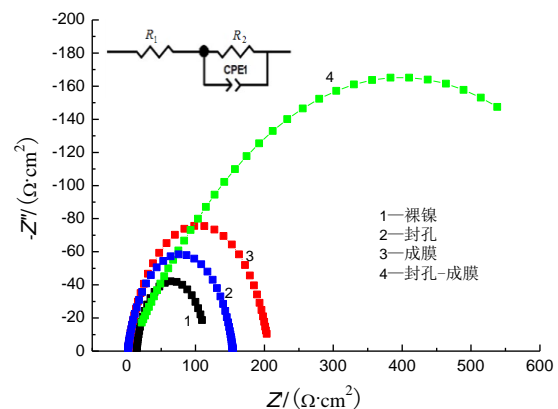


图3 试样在3.5 wt.%NaCl溶液中的阻抗谱图和等效电路

Fig.3 Impedance spectrum and equivalent circuit of samples in 3.5 wt.% NaCl solution

## 2.4 浸泡实验

将进行不同处理后的试样在3.5 wt.%NaCl溶液中浸泡72 h、144 h、216 h、288 h和360 h,通过失重法计算腐蚀速率,结果如图4所示。

从图 4 可以看出,所有经过处理的试样的腐蚀速率均小于裸镍试样,腐蚀速率由小到大依次为封孔-成膜<成膜<封孔<裸镍,其中裸镍试样的腐蚀速率在初期较大,但在后期逐渐趋于平缓,封孔处理后的试样的腐蚀速率在初期稍快,后期也逐渐趋于平缓,而经过成膜处理和封孔-成膜处理后的试样的腐蚀速率在整个腐蚀周期都表现得较为平缓,且在同一时期内,裸镍试样的腐蚀速率远大于经过处理后的试样,表明在长期浸泡过程中经过处理的试样耐蚀性优于裸镍。

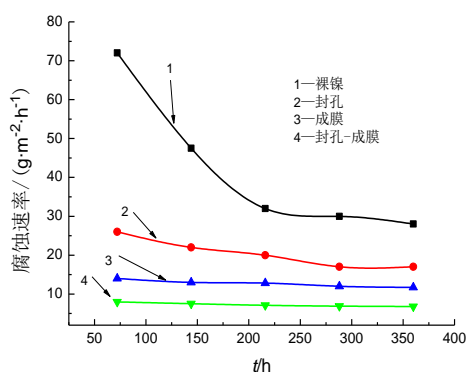


图 4 试样在 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液中的腐蚀速率

Fig.4 Corrosion rate of samples in 3.5 wt.% NaCl solution

表 4 电化学阻抗谱拟合参数

Tab.4 Fitting parameters of electrochemical impedance spectroscopy

处理方式	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE1-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE1-P}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$
裸镍	4.296	103.1	$7.4429 \times 10^{-4}$	0.87345
封孔	1.895	152.5	$1.0158 \times 10^{-4}$	0.81034
成膜	1.801	205.2	$1.8772 \times 10^{-4}$	0.50555
封孔-成膜	4.369	388.4	$3.885 \times 10^{-4}$	0.83244

## 2.5 孔隙率测试

测试了经过不同处理方式后的试样的孔隙率,时间为 10 min,结果如图 5 所示。

可以看出,裸镍试样表面大面积发生显色反应,经过封孔处理的试样表面只有少量面积发生显色反应,而经过成膜处理的试样表面只有微量面积发生显色反应,经过封孔-成膜联合作用下的试样表面并未发生显色反应。因此,可以得出封孔-成膜处理后的试样的孔隙率最低,成膜处理后的试样次之,然后是封孔处理后的试样,最后为裸镍试样。

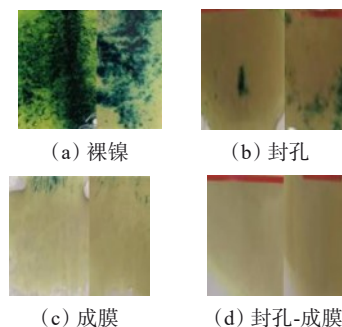


图 5 不同处理方式下试样的孔隙率测试图

Fig.5 Porosity test diagrams of samples under different treatment methods

## 3 结论

(1) 薄镍层经过封孔-成膜处理后的试样的自腐蚀电位较正,自腐蚀电流密度较低,电化学阻抗的传质电阻更大,腐蚀速率更小。

(2) 经封孔-成膜处理后的薄镍层在长期浸泡过程中试样耐蚀性最佳,孔隙率测试中其孔隙率较低。

## 参考文献

- [1] 曹青. 全球锂离子电池市场现状及预测[J]. 新材料产业, 2019, (9): 2-8.  
Cao Q. Current situation and forecast of global lithium ion battery market[J]. Advanced Materials Industry, 2019, (9): 2-8 (in Chinese).
- [2] 左培文, 朱培培, 邵丽青. 新能源汽车动力电池产业发展特点与趋势分析[J]. 汽车文摘, 2022, (1): 1-7.  
Zuo P W, Zhu P P, Shao L Q. The development characteristics and trend analysis of power battery industry for new energy vehicles[J]. Automotive Digest, 2022, (1): 1-7 (in Chinese).
- [3] 杨俊峰, 潘寻. "十四五"中国锂动力电池产业关键资源供需分析[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021, (6): 37-41+52.  
Yang J F, Pan X. Analysis on supply and demand of key resource of lithium power battery industry in china during the 14th five-year plan period[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021, (6): 37-41+52 (in Chinese).
- [4] 罗贯虹. 镍镀层水性无铬钝化后的耐腐蚀性能研究[J]. 科技与创新, 2019, (17): 131-132.  
Lou G H. Study on corrosion resistance of nickel coating after aqueous chromium free passivation[J]. Science and Technology, 2019, (17): 131-132 (in Chinese).