

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.11.003

## 工艺参数对 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层性能的影响

雷思哲, 翟晓霞, 阮乐, 覃冬丽, 姜吉琼\*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 采用电沉积法在氯化物体系获得了 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层, 研究了颗粒添加量、电流密度和机械搅拌速度对镀层厚度和耐腐蚀性的影响, 对工艺优化后的镀层进行了形貌和元素分布表征。结果表明: 在 TiO<sub>2</sub> 添加量为 10 g/L、电流密度 2 A/dm<sup>2</sup>、搅拌速度为 150 r/min 的沉积条件下, 获得的镀层厚度可达 8.3 μm, 腐蚀电流最小为 2.983×10<sup>-4</sup> A; TiO<sub>2</sub> 颗粒成功共沉积到镀层当中, 其质量分数为 4.6%; 镀层中 Zn 呈层状堆积分布, TiO<sub>2</sub> 颗粒分布在 Zn 层交界处。

**关键词:** 氯化物体系; Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层; 耐腐蚀性; 厚度

**中图分类号:** TQ153.2 **文献标识码:** A

## Effect of process parameters on the performance of Zn-TiO<sub>2</sub> composite coating

Lei Sizhe, Zhai Xiaoxia, Ruan Le, Qin Dongli, Jiang Jiqiong\*

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Zn-TiO<sub>2</sub> composite coating was obtained by electrodeposition in a chlorinated system. The effects of particle addition, current density and mechanical stirring speed on the thickness and corrosion resistance of the coating were studied. The morphology and elemental distribution of the optimized coating were characterized. The results showed that under the deposition conditions of TiO<sub>2</sub> addition of 10 g/L, current density of 2 A/dm<sup>2</sup> and stirring speed of 150 r/min, the obtained coating thickness could reach 8.3 μm and the minimum corrosion current was 2.983×10<sup>-4</sup> A. TiO<sub>2</sub> particles were successfully co-deposited into the coating with a mass fraction of 4.6%, Zn in the coating showed a layered stacking distribution, and TiO<sub>2</sub> particles were distributed at the junction of Zn layers.

**Keywords:** chloride system; Zn-TiO<sub>2</sub> composite coating; corrosion resistance; thickness

锌基复合镀层制备工艺简单, 镀层具有抗蚀、减摩、润滑等优良特性, 在机械制造、航空航天、汽车工业等领域广泛应用<sup>[1]</sup>。近年来, 针对 Zn 基复合镀层进行了诸多研究, 复合材料主要有: 金刚石<sup>[2]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2-3]</sup>、石墨烯<sup>[4]</sup>、NiO<sup>[5]</sup>、TiN<sup>[6]</sup>、纳米 CeO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>、ZrO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>、SiC<sup>[9-10]</sup>、纳米 SiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>、Bi<sup>[12]</sup>等, 而针对氯化物体系中制备的 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的耐腐蚀性及厚度的

研究却相对较少。TiO<sub>2</sub> 作为半导体氧化物, 具有较高的稳定性, 且制备工艺简单, 是一种用途广泛的多功能材料<sup>[13]</sup>, 同时也广泛应用于 Ni 基<sup>[14-20]</sup>、Cu 基复合镀层中<sup>[21]</sup>。本文采用电沉积法在氯化物体系获得了 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层, 并针对耐腐蚀性和镀层厚度对电沉积工艺进行了优化。

收稿日期: 2024-04-19

修回日期: 2024-05-16

作者简介: 雷思哲 (2001—), 男, 硕士研究生, 主要从事电化学研究, email: 532285801@qq.com

\*通信作者: 姜吉琼 (1978—), 女, 高级实验师, 主要从事电化学研究, email: 409786507@qq.com

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和药品

仪器: IT6121 直流电源(艾德克斯电子有限公司), IKA 悬臂搅拌器(艾卡仪器设备有限公司), SHZD(III)循环水式真空泵, SB-3200-DTD 超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司), SU5000 场发射扫描电子显微镜(日本株式会社), BSA124S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司), DZF-6050 真空干燥箱, CHI660E 电化学工作站, TT260 磁性涂层测厚仪。

药品: 氯化锌、氯化钾、硼酸、二氧化钛、六次甲基四胺、香兰素、氯化钠、氢氧化钠、磷酸钠、碳酸钠、硅酸钠、盐酸, 以上药品均为分析纯。

### 1.2 实验材料及工艺

阴极为紫铜箔片, 规格裁剪为 50 mm×30 mm×5 mm; 阳极为 99% 纯锌板, 规格为 70 mm×60 mm×5 mm。镀液组成及工艺条件为: 氯化锌 60~100 g/L, 氯化钾 180~220 g/L, 硼酸 15~25 g/L, 二氧化钛 0~50 g/L, 六次甲基四胺 1.5~2 g/L, 香兰素 0.1~0.5 g/L, 电流密度 1~5 A/dm<sup>2</sup>, 搅拌速度 0~250 r/min, 电沉积时间 40 min, 室温。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 厚度测试

采用时代之峰 TT260 涂层测厚仪对镀层厚度进行测量。测试前先对仪器进行校准, 每个样品进行三次测试, 取平均值得到镀层厚度。

#### 1.3.2 形貌及组分分析

采用日本株式会社 SU5000 型的场发射扫描电子显微镜, 对 Zn-TiO<sub>2</sub> 镀层进行形貌表征, 并用布鲁克 XFlash 6I10 型能谱仪对镀层进行元素分布测试。

#### 1.3.3 耐蚀性测试

采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站对 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层进行耐蚀性表征, 测试采用三电极体系: 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片电极, 研究电极为系列 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层。试片暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>, 腐蚀介质为 3.5% 的氯化钠溶液。电位范围为: -1.3V~0.8 V, 扫描速度为 5 mV/S, 测试温度为室温, 所有试片测试前在溶液中稳定 5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层的形貌、元素分布及含量

图 1 为纯 Zn 镀层和工艺优化后 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的微观形貌图。

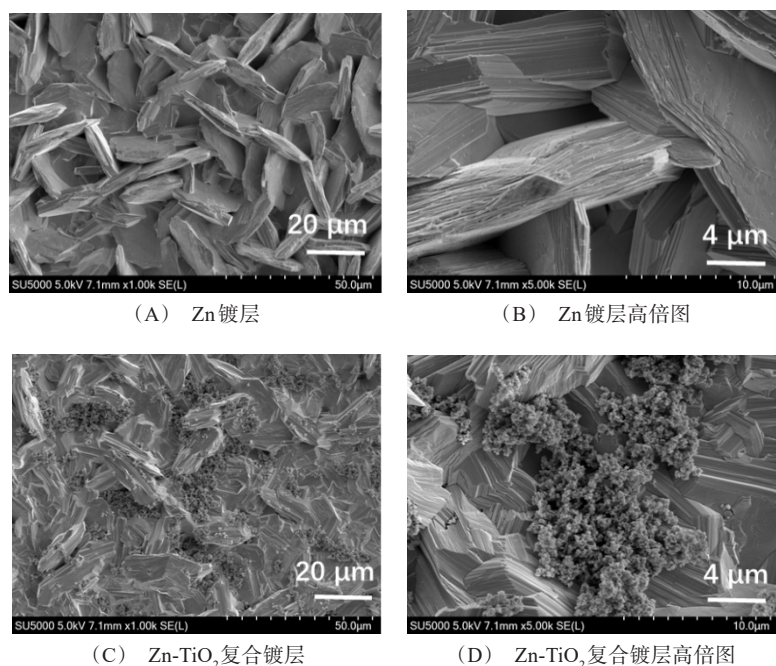


图 1 Zn 镀层和 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的微观形貌图

Fig.1 Micromorphology of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> composite coatings

从图1可以看出,纯 Zn 镀层中 Zn 呈层状堆积分布,复合镀层中  $\text{TiO}_2$  颗粒分布在 Zn 层交界凹陷处,在一定程度上填补了 Zn 层之间的缝隙,因此添加适量  $\text{TiO}_2$  颗粒可能会提高耐蚀性。

图2为纯 Zn 镀层和工艺优化后 Zn- $\text{TiO}_2$  复合镀层的面分布图。对比分析图2可知, $\text{TiO}_2$  颗粒成功进入镀层,镀层中  $\text{TiO}_2$  颗粒质量百分比为 4.6%,复合颗粒整体分布均匀,但局部有团聚情况存在。

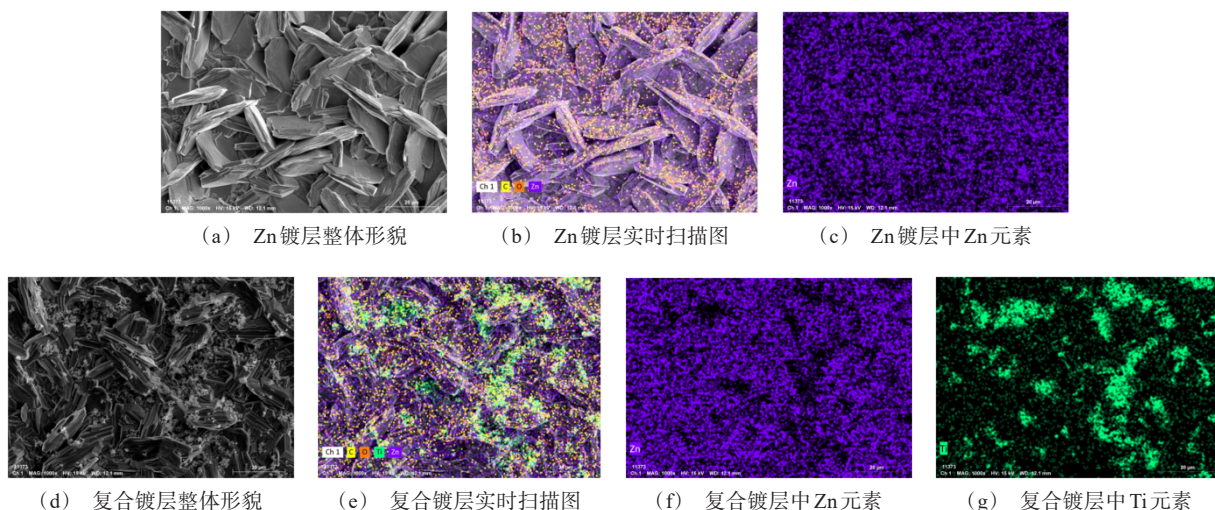


图2 Zn 镀层和 Zn- $\text{TiO}_2$  复合镀层的面分布图

Fig.2 Surface distribution diagram of Zn and Zn- $\text{TiO}_2$  composite coatings

## 2.2 $\text{TiO}_2$ 添加量对镀层的影响

### 2.2.1 添加量对镀层厚度的影响

图3为不同  $\text{TiO}_2$  添加量下镀层厚度。从图3可以看出,在实验范围内随着纳米  $\text{TiO}_2$  添加量的增加,镀层的厚度先增加后减少;当添加量为 10 g/L 时,镀层厚度最大为 9.67  $\mu\text{m}$ 。

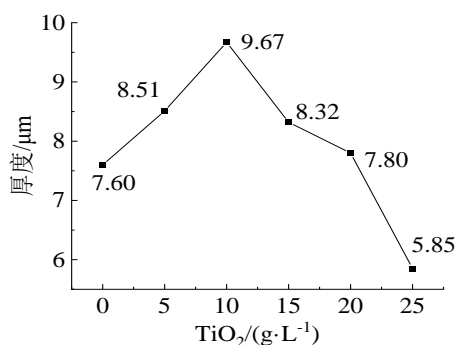


图3 不同  $\text{TiO}_2$  添加量下 Zn- $\text{TiO}_2$  复合镀层的厚度值

Fig.3 Thickness values of Zn- $\text{TiO}_2$  composite coatings a with different  $\text{TiO}_2$  amounts

### 2.2.2 $\text{TiO}_2$ 添加量对镀层耐蚀性的影响

图4为不同添加量下 Zn- $\text{TiO}_2$  复合镀层的塔菲尔曲线,表1为采用 CHI660E 电化学工作站对图1

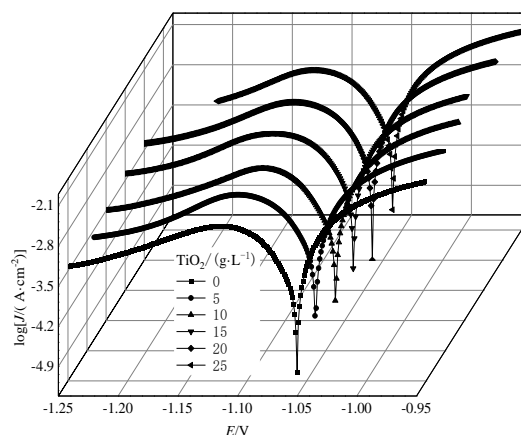


图4 不同  $\text{TiO}_2$  添加量下 Zn- $\text{TiO}_2$  复合镀层的塔菲尔曲线

Fig.4 Tafel curves of Zn- $\text{TiO}_2$  composite coatings with different  $\text{TiO}_2$  amounts

拟合后得到的电化学参数。由图4和表1可知,随着  $\text{TiO}_2$  颗粒添加量的增加,腐蚀电位变化不大,在 -1.060 V 左右波动;而腐蚀电流则是先降低后增大,当添加量增大到 10 g/L 时,所得复合镀层的腐蚀电流最小为  $7.761 \times 10^{-4}$  A;之后,随着  $\text{TiO}_2$  颗粒添加量继续增大,腐蚀电流又开始增大。原因可能是颗粒



含量的过度增加会导致镀层中颗粒分布不均匀,镀层中颗粒团聚加剧,从而导致镀层的耐蚀性下降;此外,当添加量为 10 g/L 时,镀层厚度最大,导致镀层耐蚀性最好。

表1 塔菲尔曲线的拟合结果

Tab.1 Fitting results of Tafel curves

$\text{TiO}_2/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_c/\text{V}$	$J_c/10^{-4}(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
0	-1.059	9.983
5	-1.061	8.861
10	-1.059	7.761
15	-1.060	9.430
20	-1.060	9.890
25	-1.059	10.000

## 2.3 电流密度对镀层的影响

### 2.3.1 电流密度对镀层厚度的影响

图5不同电流密度下 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的厚度。从图5可以看出,随着电流密度的增大,镀层厚度在阴极沉积电流密度为 2 A/dm<sup>2</sup> 时最大;继续增加阴极沉积电流密度,厚度开始下降。

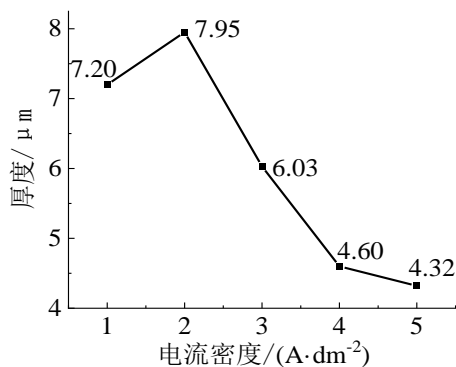


图5 不同电流密度下镀层的厚度值

Fig.5 Thickness values of coatings at different current densities

### 2.3.2 电流密度对镀层耐蚀性的影响

图6固定 TiO<sub>2</sub> 添加量为 10 g/L 时阴极沉积电流密度对 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层耐蚀性的影响,表2为采用 CHI660E 电化学工作站对图6拟合后得到的电化学参数。对比分析不同电流密度下复合镀层的塔菲尔曲线发现,随着电沉积电流密度的增大,各镀层的腐蚀电位缓慢的正向移动,而腐蚀电流先降低后增大;当电沉积电流密度增加到 2 A/dm<sup>2</sup> 时复合镀层的腐蚀电流最小为 4.111×10<sup>-4</sup> A,说明该电流密度下获得

的镀层耐蚀性最好,原因是镀层厚度在阴极沉积电流密度为 2 A/dm<sup>2</sup> 时最大。

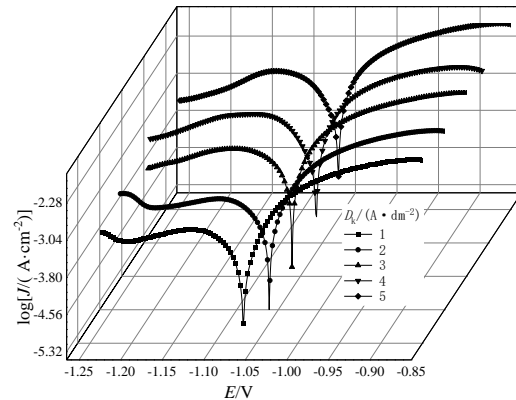


图6 不同电流密度下 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的塔菲尔曲线

Fig.6 Tafel curves of Zn-TiO<sub>2</sub> composite coatings at different current densities

表2 塔菲尔曲线的拟合结果

Tab.2 Fitting results of Tafel curves

$D_c/(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$	$E_c/\text{V}$	$J_c/10^{-4}(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1	-1.066	4.240
2	-1.061	4.111
3	-1.060	8.072
4	-1.058	8.299
5	-1.057	10.590

## 2.4 机械搅拌速率对镀层的影响

### 2.4.1 搅拌速率对镀层厚度的影响

不同搅拌速率下 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的厚度如图7所示。由图7可知,在一定范围内对镀液进行机械

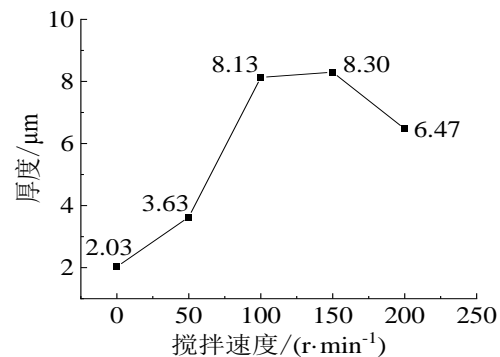


图7 不同搅拌速率下 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的厚度值

Fig.7 Thickness values of Zn-TiO<sub>2</sub> composite coatings at different stirring rates

搅拌可以使更多的颗粒共沉积到镀层中,复合镀层厚度增加;当搅拌速率为 150 r/min 时镀层厚度最大,继续增加搅拌速度,厚度反而降低,可能是因为高速搅拌下颗粒在阴极停留时间变短、吸附量变小而导致。

2.4.2 搅拌速率对镀层耐蚀性的影响

图 8 为 TiO<sub>2</sub> 添加量 10 g/L、阴极沉积电流密度为 2 A/dm<sup>2</sup> 时不同搅拌速率下 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的塔菲尔曲线,表 3 为采用 CHI660E 电化学工作站对图 8 拟合后得到的电化学参数。分析结果可知,在其它

实验条件相同的情况下,随着搅拌速度的增加,腐蚀电位整体呈现正向移动趋势,腐蚀电流则是先降低后增加;当搅拌速率为 150 r/min 时,所得复合镀层的腐蚀电流最小为 2.983×10<sup>-4</sup> A。可能的原因是:在一定的搅拌速率下,沉降的 TiO<sub>2</sub> 颗粒可以更多的悬浮在镀液中,使得 TiO<sub>2</sub> 颗粒更好的复合到镀层上,镀层的耐蚀性得到了增强;而过高的搅拌速度会影响颗粒在阴极的吸附,影响镀层厚度,从而影响镀层耐蚀性。搅拌速率为 150 r/min 时镀层厚度最大,耐蚀性最好。

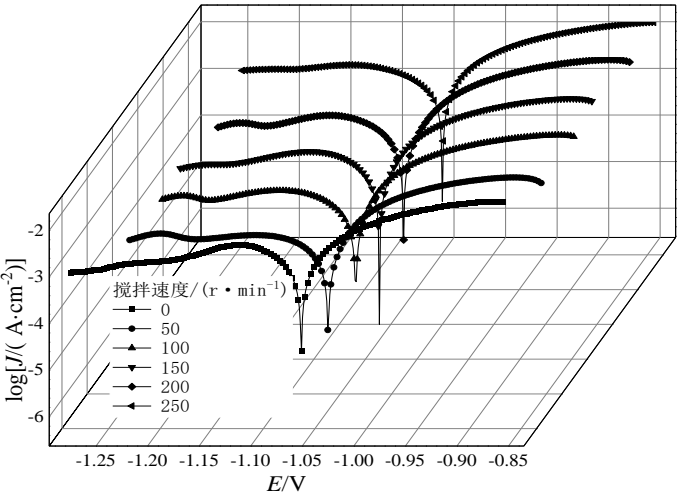


图 8 不同搅拌速度下 Zn-TiO<sub>2</sub> 复合镀层的塔菲尔曲线  
Fig.8 Tafel curves of Zn-TiO<sub>2</sub> composite coatings at different stirring rates

表 3 塔菲尔曲线的拟合结果

Tab.3 Fitting results of Tafel curves

搅拌速度/(r·min <sup>-1</sup> )	E <sub>c</sub> /V	J <sub>c</sub> /10 <sup>-4</sup> (A·cm <sup>-2</sup> )
0	-1.063	9.990
50	-1.062	3.520
100	-1.060	3.024
150	-1.062	2.983
200	-1.062	4.579
250	-1.051	15.230

4 结论

(1)复合镀层厚度测试表明:搅拌速度、阴极沉积电流密度以及 TiO<sub>2</sub> 添加量均对复合镀层的厚度存在影响,实验范围内厚度与耐蚀性存在一定的关联性,并在实验研究范围内有最优值。

(2)复合镀层的微观形貌及面分布图测试结果表明:TiO<sub>2</sub> 颗粒成功共沉积到镀层当中,其质量百分比为 4.6%;镀层中 Zn 呈层状堆积分布,TiO<sub>2</sub> 颗粒分布在 Zn 层交界缝隙处,在一定程度上填补了 Zn 层缝隙,说明添加一定量的 TiO<sub>2</sub> 颗粒可以提高镀层的耐蚀性。

(3)耐蚀性测试结果表明:在添加量为 10 g/L、电流密度为 2 A/dm<sup>2</sup>、机械搅拌速率为 150 r/min 时,所得复合镀层腐蚀电流最小,耐蚀性最好。

参考文献

[1] 沈晓虹,刘烈炜.电沉积锌基复合镀层的研究现状[J].材料开发与应用,2002,17(4): 38-42.

[2] Utu I D, Muntean R, Mitelea I. Corrosion and wear properties of Zn-Based composite coatings[J]. Journal of

- Materials Engineering and Performance, 2020(29): 5360-5365.
- [3] Chandrappa K G, Venkatesha T V. Generation of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  microparticles by hybrid electrochemical-thermal method and its Zn- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coating for corrosion protection [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(7): 2298-2306
- [4] Rekha M Y, Srivastava C. Electrogallvanization using Zn-graphene oxide composite coatings with enhanced corrosion resistance performance[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2021, 18 (3): 753-760.
- [5] Gangareddy K, Ramana Reddy M V. Ethanol gas sensing properties of electron beam deposited Zn doped NiO thin films[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2024, 35(408): 1-19.
- [6] Sheng J W, Shen X X, Wang Y X, et al. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Zn-TiN composite coatings[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70 (6): 1044-1055.
- [7] 姚敬. Zn/纳米  $\text{CeO}_2$  复合镀层的制备及电化学性能研究[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 32-35.
- [8] 谢绍俊, 何湘柱, 傅维勤, 等. Zn- $\text{ZrO}_2$  复合镀层的结构与耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(12): 886-888.
- [9] 陆雄波, 邓型深, 姜吉琼. 碱性脉冲电镀 Zn-纳米 SiC 复合镀层工艺条件的优化[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40 (9): 674-677.
- [10] 邓型深, 梁翠萍. 锌-碳化硅复合镀层的制备及性能[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(7): 5-8.
- [11] 刘德丽, 李宁, 程瑾宁, 等. 锌-纳米  $\text{SiO}_2$  微粒复合镀层电沉积工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(5): 13-17.
- [12] Tay S L, Chen W W, Wei X J, et al. Properties of Zn-Bi-composite coatings prepared by ionic co-discharge deposition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(1): 199-205.
- [13] 李静文. Zn-Ni- $\text{TiO}_2$  复合镀层制备及其光电效应研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [14] 田雅琴, 刘文涛, 胡梦辉, 等. 镍-二氧化钛复合镀层的制备及耐腐蚀性研究[J]. 功能材料, 2023, 54(10): 10224-10230.
- [15] 刘胜贵. Ni/ $\text{TiO}_2$  复合镀层沉积机理及其在低共熔溶剂中的制备研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2021.
- [16] 王芹芹, 沈承金, 朱振, 等. Ni- $\text{TiO}_2$  基纳米复合电刷镀层微观结构及腐蚀电化学行为[J]. 表面技术, 2012, 41 (1): 13-16.
- [17] 钱晨, 王华. 碳钢表面电镀 Ni- $\text{TiO}_2$  镀层硬脂酸修饰制备超疏水表面[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 165-171.
- [18] 黄野. Ni- $\text{TiO}_2$  纳米复合镀层的制备与性能研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2014.
- [19] 姚鑫, 胡传波, 尹华伟, 等. 不锈钢表面超疏水 Ni/ $\text{TiO}_2$  复合镀层的制备及力学性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(11): 69-77.
- [20] 杨少波. 搅拌方式对汽车用镁合金表面 Ni- $\text{TiO}_2$  复合镀层性能的影响[J]. 电镀与环保, 2019, 39(5): 10-13.
- [21] 贺春林, 李海松, 张金林, 等. Cu- $\text{TiO}_2$  纳米复合镀层的腐蚀和光催化性能[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2012, 24(2): 40-44.