



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105839082 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610420175.7

(22)申请日 2016.06.13

(71)申请人 上海应用技术学院

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路120-121号

(72)发明人 蒋继波 钱炜 冯晨冀 韩生
朱丽莹 初胜亚 吕冲

(74)专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限公司 31253

代理人 杨军

(51)Int.Cl.

G23C 18/34(2006.01)

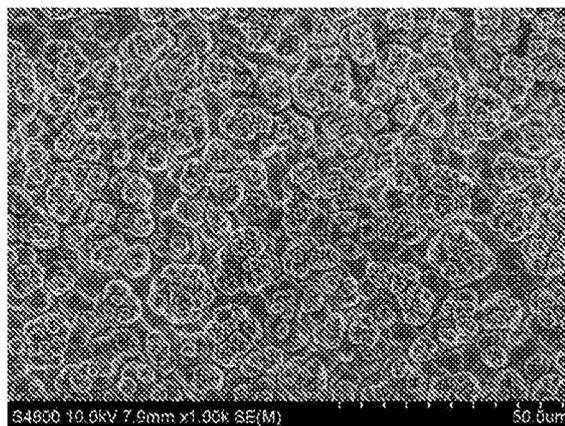
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层及其超声波辅助制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层及其超声波辅助制备方法。本发明将低碳钢工件在Ce-Ni-B/GO复合沉积液中超声,即在低碳钢表面制得Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层;其中:复合沉积液中,每升沉积液中包括如下组分:铈0.1~5g,六水合氯化镍20~55g,硼氢化钠0.5~4g,氢氧化钠20~65g,乙二胺15~65克,十二烷基硫酸钠0.1-2g,氧化石墨烯0.1~10g。本发明采用复合沉积液,基于超声波与化学镀技术,在低碳钢表面制备多功能纳米复合沉积层。制备的复合沉积层能有效提高低碳钢的耐腐蚀性能,表面硬度、耐磨性等性能,且能有效的解决微粒开裂难题。



1. 一种Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层的超声波辅助制备方法,其特征在于,其首先对低碳钢工件的表面进行预处理,然后将预处理后的低碳钢工件放入Ce-Ni-B/GO复合沉积液中80-90℃温度下超声,最后取出低碳钢工件干燥,即在低碳钢表面制得Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层;其中:所述Ce-Ni-B/GO复合沉积液中,每升沉积液中包括如下组分:铈0.1~5g,六水合氯化镍20~55g,硼氢化钠0.5~4g,氢氧化钠20~65g,乙二胺15~65克,十二烷基硫酸钠0.1~2g,氧化石墨烯GO 0.1~10g。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,Ce-Ni-B/GO复合沉积液用氨水调节体系的pH值在13~14之间。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,超声强度在100~700W之间,超声频率在20~40KHZ之间,超声过程中,转速为200r/min。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,预处理步骤包括依次的砂纸除污、丙酮脱脂、盐酸酸洗以及盐酸活化四个步骤。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,干燥温度为15~25℃。

6. 一种根据权利要求1-6之一所述的制备方法得到的Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层。

一种Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层及其超声波辅助制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料技术领域,尤其涉及一种Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层及其超声波辅助制备方法。

背景技术

[0002] 化学镀是指在镀液中加入适当的还原剂使金属离子在表面自发还原的一种新型表面处理技术。由于无需外加电源,成本较低,并且能够使得镀层均匀,具有较好的装饰效果,在许多领域已经开始取代电镀技术,在电子、阀门制造、机械和汽车等工业中能得到广泛地应用。

[0003] 1944年,美国国家标准局的A.Brenner和G.Riddell的发现,弄清楚了形成涂层的催化特性,发现了沉积非粉末状镍的方法,使化学镀镍技术工业应用有了可能性,但那时的化学镀镍溶液极不稳定,因此严格意义上讲没有实际价值。经过多年的不断探索与研究,近几年已发展极成熟了。化学镀镍几乎适用于所有金属表面镀镍。如:钢铁镀镍,不锈钢镀镍,铝镀镍,铜镀镍等等,它同样适用于非金属表面镀镍。比如:陶瓷镀镍,玻璃镀镍,金刚石镀镍,碳片镀镍,塑料镀镍,树脂镀镍等等。用化学镀镍沉积的镀层,有一些不同于电沉积层的特性。硬度高、耐磨性良好。电镀镍层的硬度仅为160~180HV,而化学镀镍层的硬度一般为400~700HV,经适当热处理后还可进一步提高到接近甚至超过铬镀层的硬度,故耐磨性良好,更难得的是化学镀镍层兼备了良好的耐蚀与耐磨性能。化学稳定性高、镀层结合力好。在大气中以及在其他介质中,化学镀镍层的化学稳定性高于电镀镍层的化学稳定性。与通常的钢铁、铜等基体的结合良好,结合力不低于电镀镍层和基体的结合力。

[0004] 稀土有“工业维生素”的美称。由于其具有优良的光电磁等物理特性,能与其他材料组成性能各异、品种繁多的新型材料,其最显著的功能就是大幅度提高其他产品的质量和性能。比如大幅度提高用于制造坦克、飞机、导弹的钢材、铝合金、镁合金、钛合金的战术性能。而且,稀土同样是电子、激光、核工业、超导等诸多高科技的润滑剂。

[0005] 然而目前还没有关于超声制备Ce-Ni-B多功能复合沉积层液的相关研究。即使少数有涉及到Ni-B合金的研究,但其并没有涉及到超声及掺杂稀土元素与氧化石墨烯GO。

发明内容

[0006] 针对现有技术中的上述技术问题,本发明的目的在于提供一种Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层及其超声波辅助制备方法,本发明的这种制备Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层的方法解决了现有技术中的低碳钢表面耐腐蚀、耐摩擦性能和硬度不高的技术问题。

[0007] 本发明技术方案具体介绍如下。

[0008] 本发明提供一种Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层的超声波辅助制备方法,其首先对低碳钢工件的表面进行预处理,然后将预处理后的低碳钢工件放入Ce-Ni-B/GO复合沉积液中80-90℃温度下超声,最后取出低碳钢工件干燥,即在低碳钢表面制得Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层;其中:所述Ce-Ni-B/GO复合沉积液中,每升沉积液中包括如下组分:铈0.1~5g,六

水合氯化镍20~55g,硼氢化钠0.5~4g,氢氧化钠20~65g,乙二胺15~65克,十二烷基硫酸钠0.2~2g,氧化石墨烯GO 0.1~10g。

[0009] 本发明中,Ce-Ni-B/GO复合沉积液用氨水调节pH值在13~14之间。

[0010] 本发明中,预处理步骤包括依次砂纸除污、丙酮脱脂、盐酸酸洗以及盐酸活化四个步骤。

[0011] 本发明中,超声强度在100~700W之间,超声频率在20-40KHZ之间;超声过程中,转速为200r/min。

[0012] 本发明中,干燥温度为15-25℃。

[0013] 本发明还提供一种上述制备方法得到的Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层。

[0014] 本发明中,一种Ce-Ni-B/GO复合沉积液的制备方法,按照投料比分别称取或者量取事先处理过的铈、六水合氯化镍、硼氢化钠、氢氧化钠、乙二胺和十二烷基硫酸钠,依次加入到蒸馏水中溶解,然后将表面改性的GO加入到上述沉积液中,最后用氨水溶液调节pH值到13~14,即得到用于制备Ce-Ni-B/GO多功能复合沉积层的沉积液。

[0015] 本发明中,通过上述基于声电化学技术所得样品的表面所形成的Ce-Ni-B的复合沉积层结构呈胞状、非晶体结构。

[0016] 本发明制备方法中,通过超声波辅助及化学镀方法将本发明的化学复合沉积液应用于碳钢的表面,在碳钢工件表面形成含有稀土(RE)和GO的镍硼多功能复合沉积层,超声波在液体媒质中传播时产生的空化效应和机械剪切效应,在纳米复合电沉积工艺中可以有效地分散纳米颗粒,细化晶粒,从而保证纳米复合镀层具有良好的组织性能,改善镀层晶向,增加镀层光亮度,提高硬度和耐蚀性等。

[0017] 本发明的一种Ce-Ni-B/GO化学复合沉积液,由于在原有的Ni-B沉积液中加入了稀土元素Ce和GO,因此应用该化学复合沉积液在碳钢工件表面施镀时,最终所形成的Ce-Ni-B/GO复合沉积层的耐磨性增强。即通过稀土RE和GO的性能,显著改善了外界对碳钢表面层的耐磨性。利用本发明,所得的Ce-Ni-B/GO的复合沉积层为较强的耐腐蚀性能,其表现出的耐蚀性比单纯的Ni-B合金层要好,并且对基体材料的物理性能无任何影响;此外,在制备过程中引入超声波,进一步细化了涂层表面晶粒和提高了涂层中氧化石墨烯GO的含量和均匀性。因此,最终所形成的Ce-Ni-B/GO复合沉积层具有优异的耐腐蚀性能,耐摩擦性及高硬度。

附图说明

[0018] 图1是实施例2所得的表面镀有稀土石墨烯镍硼复合镀层的钢铁合金镀件A的镀层表面的扫描电镜图。

[0019] 图2是实施例4所得的表面镀有稀土石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件B的镀层表面的扫描电镜图。

[0020] 图3是实施例6所得的表面镀有稀土石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件C的镀层表面的扫描电镜图。

具体实施方式

[0021] 下面结合具体的实施例对本发明的技术方案做进一步的描述,但本发明并不限于

下述实施例。

[0022] 本发明各实施例中所用的各种原料,如无特殊说明,均为市售。

[0023] 实施例1

[0024] 一种Ce-Ni-B/GO复合沉积液,按每升溶液计算,其组成及含量如下:

[0025] 铈0.1g

[0026] 六水合氯化镍20g

[0027] 硼氢化钠0.5g

[0028] 氢氧化钠30g

[0029] 乙二胺30g

[0030] 十二烷基硫酸钠0.2g

[0031] 氧化石墨烯GO 0.5g

[0032] 余量为水。

[0033] 将铈、六水合氯化镍、硼氢化钠、氢氧化钠、乙二胺、十二烷基硫酸钠依次加入到蒸馏水中溶解,然后加入表面改性的氧化石墨烯GO加入到上述沉积液中,最后调节pH值到14,即得到Ce-Ni-B/GO复合沉积液。

[0034] 实施例2

[0035] 将实施例1所得的多功能化学复合沉积液应用于低碳钢表面以形成Ce-Ni-B/GO多功能化学复合沉积层,具体包括如下步骤:

[0036] (1)、碳钢工件的表面的预处理将低碳钢工件的表面依次经01#、02#和03砂纸磨光除污,然后用丙酮在超声波清洗器脱脂60s,用去离子水冲洗1min;然后再用质量百分比浓度为20%的盐酸酸洗30s,用去离子水冲洗1min;最后用质量百分比浓度为5%的盐酸活化15s,用去离子水冲洗1min;

[0037] (2)、将步骤(1)经预处理后的碳钢工件放入Ce-Ni-B/GO化学复合沉积液中,溶液温度控制在85℃,转速为200r/min,超声强度在200W,超声频率在20KHZ,1h后取出,用去离子水进行洗净后,控制温度在25℃进行干燥后,即得到表面镀有Ce-Ni-B/GO化学复合层的样品A。图1是实施例2所得的表面镀有稀土石墨烯镍硼复合镀层的钢铁合金镀件A的镀层表面的扫描电镜图。结果显示镀层呈胞状、非晶体结构。对镀层进行维氏硬度计测试,硬度值为638.3HV,腐蚀电流密度数量级达到了 10^{-5} 。

[0038] 实施例3

[0039] 一种Ce-Ni-B/GO复合沉积液,按每升沉积液计算,其组成及含量如下:

[0040] 铈1g,

[0041] 六水合氯化镍30g

[0042] 硼氢化钠1g

[0043] 氢氧化钠30g

[0044] 乙二胺30g

[0045] 十二烷基硫酸钠0.2g

[0046] 氧化石墨烯GO 4g

[0047] 余量为蒸馏水。

[0048] 将铈、六水合氯化镍、硼氢化钠、氢氧化钠、乙二胺、十二烷基硫酸钠依次加入到蒸

馏水中溶解,然后加入表面改性的氧化石墨烯GO,最后用氨水调节pH值到14,即得到Ce-Ni-B/GO复合沉积液。

[0049] 实施例4

[0050] 将实施例3所得的复合沉积液应用于碳钢表面以形成Ce-Ni-B/GO多功能纳米复合沉积层,具体包括如下步骤:

[0051] (1)、碳钢工件的表面的预处理将碳钢工件的表面依次经01#、02#和03砂纸磨光除污,然后用丙酮在超声波清洗器脱脂60s,用去离子水冲洗1min;然后再用质量百分比浓度为20%的盐酸酸洗30s,用去离子水冲洗1min;最后用质量百分比浓度为5%的盐酸活化15s,用去离子水冲洗1min;

[0052] (2)、将步骤(1)经预处理后的碳钢工件放入Ce-Ni-B/GO化学沉积液中,溶液温度控制在85℃,转速为200r/min,超声强度在150W,超声频率在25KHZ,1h后取出,用去离子水进行洗净后,控制温度在25℃进行干燥后,即得到表面镀有Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层的样品B。图2是实施例4所得的表面镀有稀土石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件B的镀层表面的扫描电镜图。结果显示镀层呈胞状、非晶体结构。对镀层进行维氏硬度计测试,硬度值达到了750.9HV,腐蚀电流密度数量级达到了 10^{-6} 。

[0053] 实施例5

[0054] 一种Ce-Ni-B复合沉积液,按每升溶液计算,其组成及含量如下:

[0055] 铈1g

[0056] 六水合氯化镍30g

[0057] 硼氢化钠1g

[0058] 氢氧化钠30g

[0059] 乙二胺45g

[0060] 十二烷基硫酸钠0.2g

[0061] 氧化石墨烯GO 8g

[0062] 余量为蒸馏水。

[0063] 将铈、六水合氯化镍、硼氢化钠、氢氧化钠、乙二胺和十二烷基硫酸钠依次加入到蒸馏水中溶解,然后向其中加入表面改性的GO,并用氨水调节pH值到14,即得到Ce-Ni-B/GO复合沉积液。

[0064] 实施例6

[0065] 将实施例5所得的复合沉积液应用于碳钢表面以形成Ce-Ni-B/GO多功能化学复合沉积层,具体包括如下步骤:

[0066] (1)、碳钢工件的表面的预处理将碳钢工件的表面依次经01#、02#和03砂纸磨光除污,然后用丙酮在超声波清洗器脱脂60s,用去离子水冲洗1min;然后再用质量百分比浓度为20%的盐酸酸洗30s,用去离子水冲洗1min;最后用质量百分比浓度为5%的盐酸活化15s,用去离子水冲洗1min;

[0067] (2)、将步骤(1)经预处理后的碳钢工件放入Ce-Ni-B/GO沉积液中,镀液温度控制在85℃,转速为200r/min,超声强度在200W,超声频率在20KHZ,1h后取出,用去离子水进行洗净后,控制温度在25℃进行干燥后,即得到表面镀有Ce-Ni-B/GO化学复合沉积层的样品C。图3是实施例6所得的表面镀有稀土石墨烯镍磷复合镀层的钢铁合金镀件C的镀层表面

的扫描电镜图,结果显示镀层呈胞状、非晶体结构。对镀层进行维氏硬度计测试,硬度值达到了684.0HV,腐蚀电流密度达到了 10^{-6} 。

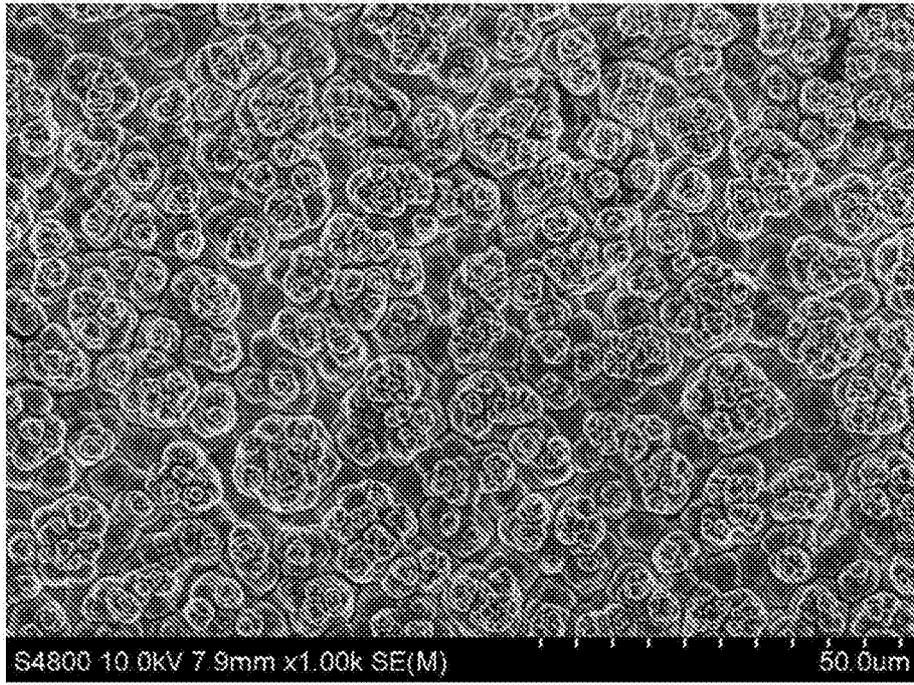


图1

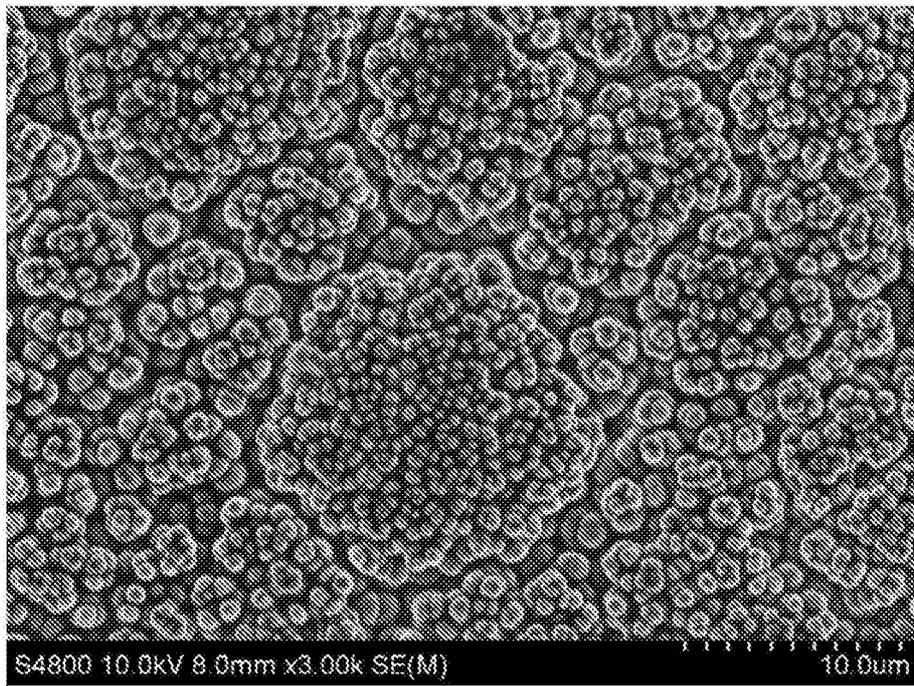


图2

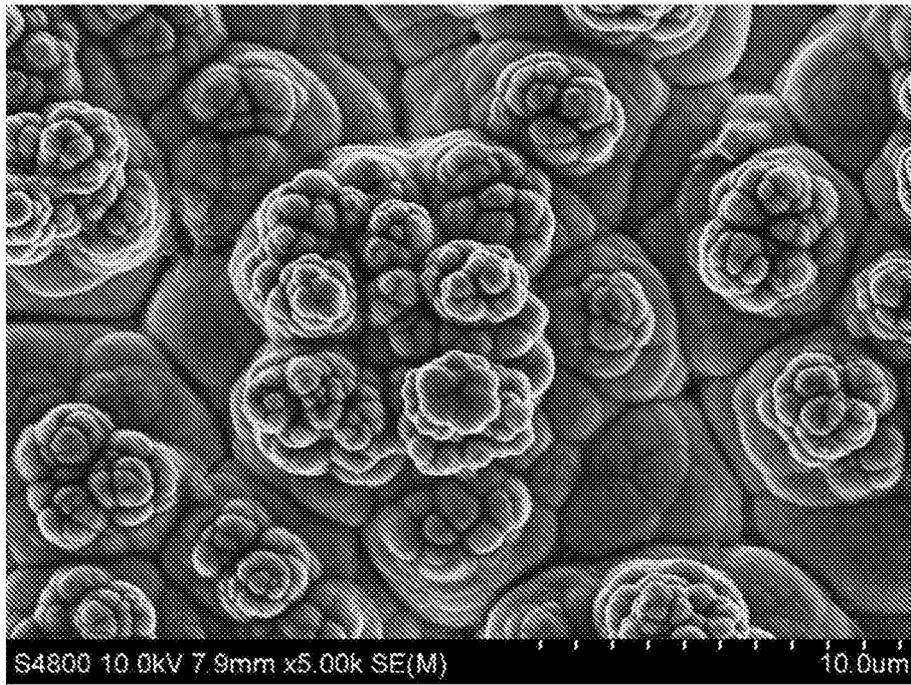


图3