

Ni 基复合镀层静态腐蚀实验研究

陈晓磊, 谢凤宽, 庄书娟

(装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 介绍了 Ni、n-SiC / Ni、n-Al₂O₃ / Ni 3 种镀层在 5% H₂SO₄、5% H₂SO₄+3.5% NaCl 腐蚀 96 h 的失重情况, 用 SEM 和 X 射线衍射仪分别观测了腐蚀形貌及成分分析。深入对腐蚀镀层进行了理论分析, 表明在腐蚀过程中由于镀层组织结构不均匀产生了微观腐蚀电池。

关键词: 腐蚀; 晶界; 微电池

中图分类号: TG174.3

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05⁺-0237-04

Study on Static Corrosion Experiment of Nickel-Base Composite Coatings

CHEN Xiao-Lei, XIE Feng-Kuan, ZHUANG Shu-Juan

(National Key Lab for Remanufacture, Beijing 100072)

Abstract: Weight loss of Ni、n-SiC/Ni and n-Al₂O₃/Ni coatings after 96 hours corrosion in 5% H₂SO₄、5% H₂SO₄+3.5% NaCl are introduced, corrosion morphology and components are analyzed by SEM and X-Ray diffraction. The theories of corrosion coatings are discussed as well. The results show that micro-corrosion batteries are generated due to non-uniform coating structure.

Key words: corrosion; crystal boundary; micro battery

0 引言

断裂、磨损与腐蚀^[1]是机械零件和工程构件的 3 种失效形式。随着现代化工业和科技的发展, 机械零件经常在复杂和苛刻的条件下工作, 如石油工业柱塞泵、柱塞杆不仅要承受磨损, 还要承受石油内氢硫酸的腐蚀; 各类输送介质的泵、阀门的密封面、某些轴套等在使用过程中都受到工作环境中腐蚀性介质的腐蚀作用。而现在一些机械零部件的表面修复后不一定是单一金属, 可能是一些复合镀层。所以, 研究 Ni 基复合镀层的静态腐蚀有一定的必要性。

1 试验材料及方法

1.1 试验条件

电刷镀 Ni 基镀层的工艺流程为: 镀前表面处理—电净—去离子水冲洗—2[#]活化液活化—去离子水冲洗—3[#]活化液活化—去离子水冲洗—无电

擦拭—镀打底层—无电擦拭—镀工作层—镀后处理。各步骤处理后的标准是工件表面对水润湿良好、无干斑或无挂水珠现象。施镀时间为 30 min, 镀层直径方向厚度约 150 μm。(其工艺流程具体参数见表 1)。

进行施镀时, 试样固定在转台的卡盘上作自转运动, 转速可调, 电源采用 DSD-100-S 型直流刷镀专用电源。基体材料为 45[#]钢, 试件尺寸如图 1-1。(纳米复合镀液含量为 20g/L)

将以上试样(快 Ni、n-SiC / Ni、n-Al₂O₃ / Ni 镀层)分别切割成 10 mm×15 mm×3 mm 的试块, 用石蜡封存基体部分, 加入丙酮, 在超声波中清洗 5 min, 凉干, 然后放置于 5% H₂SO₄、5% H₂SO₄+3.5% NaCl 腐蚀 96 h 后称重。

1.2 试验设备

测试设备: 采用 Quant200 扫描电镜, 真空模式, 25 kV(装备再制造技术国防科技重点实验室提供), 观察复合镀层表面形貌; D8 多晶 X 射线衍射

表1 电刷镀工艺流程和参数表

Table1 The parameter in the process of electro-brush plate coating

工序	溶液	电源极性	操作时间 / S	工作电压 / V	镀笔运动速度/(m/min)
电净	电净液	正接	30	12	12
活化	2# 活化液	反接	60	12	12
	3# 活化液	反接	60	12	12
打底	特殊镍	正接	15	18	12
		正接	60	12	12
镀工作层	Ni 基镀液	正接	根据需要	10	11

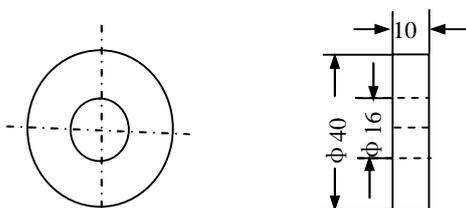


图1 试样结构尺寸图

Fig.1 Size graph of test piece structure

仪(德国布鲁克 AXS 公司): 功率 3 kW, 发生器稳定性: $\pm 0.005\%$, 外压波动 10%。测角仪角度重现性 0.0001。

2 结果与讨论

图 2(a)是刷镀 Ni、刷镀 n-Al₂O₃/Ni、刷镀 n-SiC/Ni 3 种镀层在 5% H₂SO₄ 溶液中静态浸泡 96h 腐蚀减重对比图。从图中可以看出,刷镀 n-Al₂O₃/Ni 减重最多,耐腐蚀性能最差;刷镀 Ni 和刷镀 n-SiC/Ni 减重相当。

图 2(b)是刷镀 Ni、刷镀 n-Al₂O₃/Ni、刷镀 n-SiC/Ni 三种镀层在 5% H₂SO₄+3.5% NaCl 溶液中静态浸泡 96h 腐蚀减重对比图。从图 3-4 中可以看出,刷镀 n-Al₂O₃/Ni 减重最多,耐腐蚀性能最差;刷镀 n-SiC/Ni 失重略比刷镀 Ni 高。

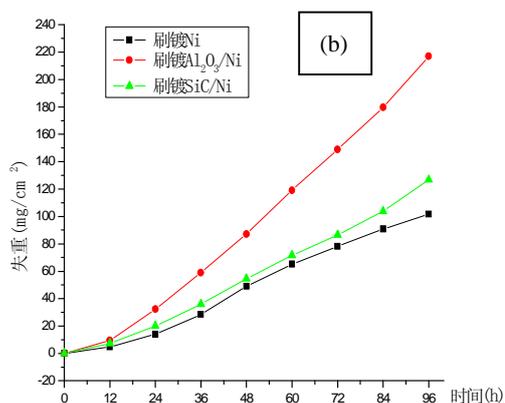
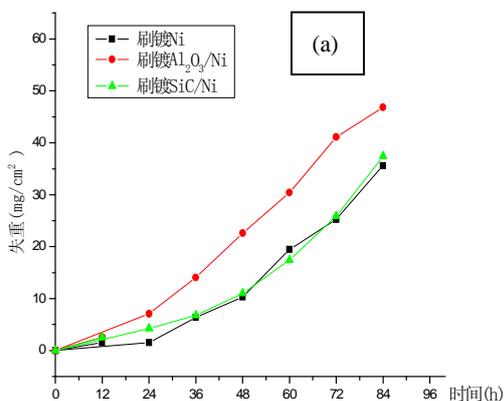


图2 (a) 刷镀 Ni、刷镀 n-Al₂O₃/Ni、刷镀 n-SiC/Ni 镀层在 5% H₂SO₄ 中的腐蚀失重图 (b) 刷镀 Ni、刷镀 n-Al₂O₃/Ni、刷镀 n-SiC/Ni 镀层在 5% H₂SO₄+3.5% NaCl 的腐蚀失重图

Fig.2 (a) Weight loss of electro-brush plating Ni, n-Al₂O₃/Ni, n-SiC/Ni coatings after corrosion in 5% H₂SO₄ solution (b) Weight loss of electro-brush plating Ni, n-Al₂O₃/Ni, n-SiC/Ni coatings after corrosion in 5% H₂SO₄+3.5% NaCl solution

图 3 中的 a、b 分别是刷镀 Ni 在 5% H₂SO₄ 和 5% H₂SO₄+3.5% NaCl 溶液中腐蚀后的表面形貌; c、d 分别是刷镀 n-Al₂O₃/Ni 在 5% H₂SO₄ 和 5%

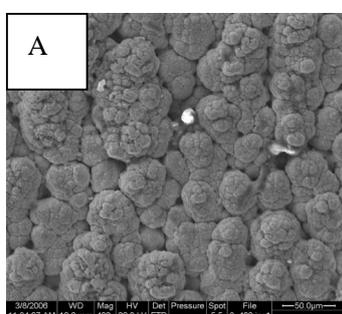
H₂SO₄+3.5% NaCl 溶液中腐蚀后的表面形貌。从四张图可以看出刷镀 n-Al₂O₃/Ni 比刷镀 Ni 腐蚀严重, 镀层在 5% H₂SO₄+3.5% NaCl 的腐蚀比在 5% H₂SO₄

中的腐蚀严重。

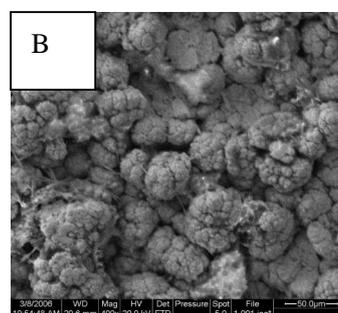
从 X-ray 衍射图(图 4)可以看出, 腐蚀的镍镀层和复合镀层分别在 2θ 为 44.5° 、 51.96° (分别对应于面心立方晶格的[111]、[200]晶面位置) 都出现了强的衍射峰, 并且复合镀层的衍射峰比镍镀层的衍射峰高, 说明复合镀层腐蚀后的产物比较复杂。

以上的实验结果复合镀层并不比镍镀层的耐腐蚀性强。因为纳米颗粒加入使得金属组织结构不均匀, 在腐蚀过程中构成微电池。不同种类的原子^[2]其电极电位也不一样, 原子排列较为疏松而紊乱的

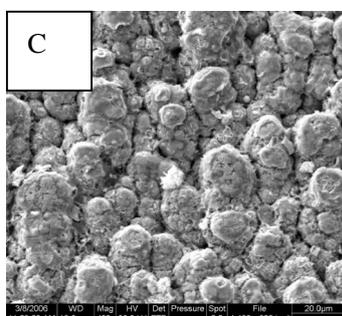
晶界区域容易富集杂质原子, 产生晶界吸附和晶界沉淀, 而且晶体缺陷密度大, 因此晶界比晶粒内部更为活泼, 通常具有更低的电位值。镍镀层和复合镀层在 5% H_2SO_4 +3.5%NaCl 溶液中腐蚀不仅要受到 H_2SO_4 的腐蚀, 还要受到 Cl^- 的侵蚀。 Cl^- 具有很强的穿透能力和可被金属吸附的能力, 其半径小, 比其他离子更容易在扩散或电场作用下透过镀层孔隙与金属作用生成可溶性化合物; 镍是过渡金属, 镍基镀层表面吸附 Cl^- 比吸附氧更容易, 因此 Cl^- 优先吸附, 并从金属表面把氧排挤掉。



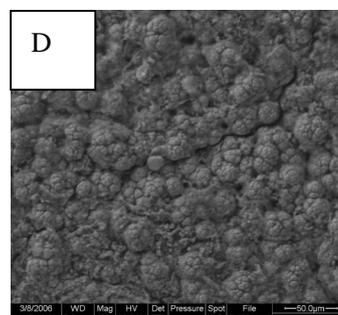
(a) 刷镀 Ni 在 5% H_2SO_4 中腐蚀后的形貌



(b) 刷镀 Ni 在 5% H_2SO_4 +3.5% NaCl 腐蚀后形貌



(c) 刷镀 n- Al_2O_3 /Ni 在 5% H_2SO_4 中腐蚀后的形貌



(d) 刷镀 n- Al_2O_3 /Ni 在 5% H_2SO_4 +3.5% NaCl 中腐蚀后的形貌

图 3 刷镀 Ni、刷镀 n- Al_2O_3 /Ni、刷镀 n-SiC/Ni 镀层在 5% H_2SO_4 +3.5% NaCl 的腐蚀失重图

Fig.3 Weight loss of electro-brush plating Ni, n- Al_2O_3 /Ni, n-SiC/Ni coatings after corrosion in 5% H_2SO_4 +3.5% NaCl solution (a) SEM image of Ni coating after corrosion in 5% H_2SO_4 solution; (b) SEM image of Ni coating after corrosion in 5% H_2SO_4 +3.5% NaCl solution; (c) SEM image of n- Al_2O_3 /Ni coating after corrosion in 5% H_2SO_4 solution; (d) SEM image of n- Al_2O_3 /Ni coating after corrosion in 5% H_2SO_4 +3.5% NaCl solution

3 结论

(1) 选用 Ni 基复合镀层是由于其有优异的力学性能、电学性能、磁性能和具有较高的硬度、较

好的塑性、良好的耐磨性、耐蚀性等。在整个静态腐蚀实验过程中, 纳米复合镀液中的纳米含量以 20g/L 为最佳。

(2) 从腐蚀实验结果来看, 镀层组织结构不均

匀性和具有很强渗透能力的 Cl^- 使得复合镀层在腐蚀过程中产生了许多超微电池和表面钝化膜的破

坏, 因此复合镀层的耐蚀性并不比镍镀层好。静态腐蚀实验结果为腐蚀磨损提供了前提条件。

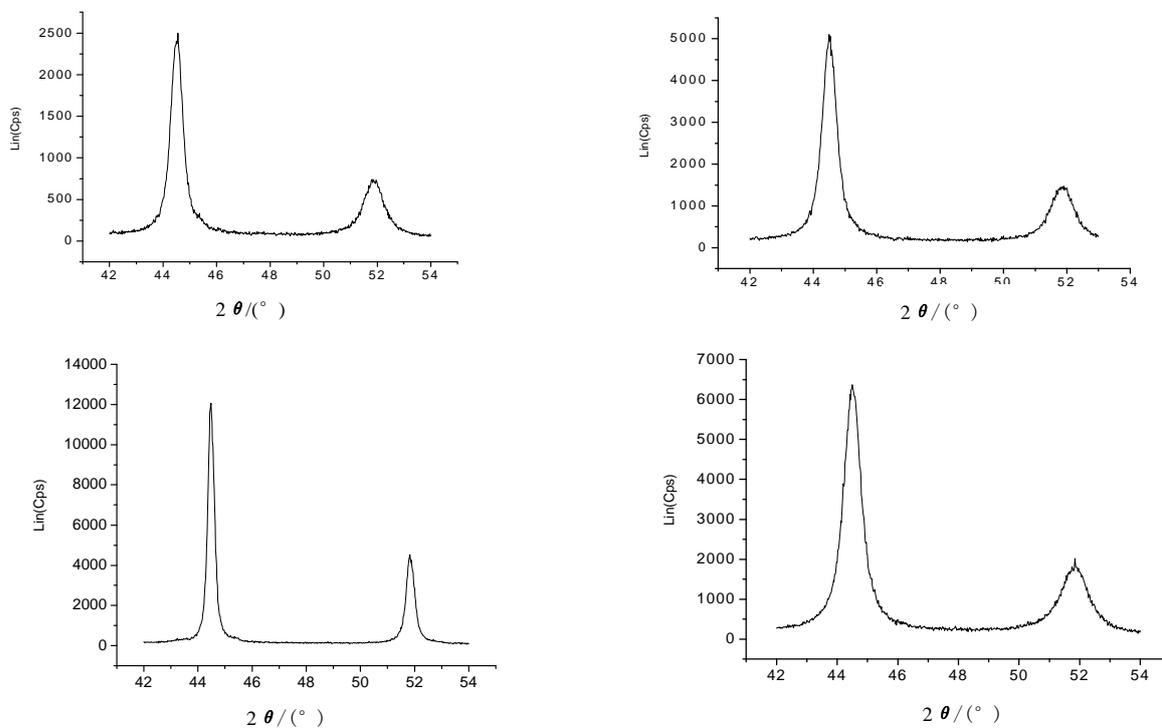


图4 刷镀Ni和 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 分别在5% H_2SO_4 和5% $\text{H}_2\text{SO}_4+3.5\%\text{NaCl}$ 中腐蚀后的X射线衍射图

Fig.4 X-ray atlas of coatings The atlas of $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ coating after corrosion in 5% H_2SO_4 solution (d) The atlas of $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ coating after corrosion in 5% $\text{H}_2\text{SO}_4+3.5\%\text{NaCl}$ solution

参考文献:

- [1] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程与维修 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1996.3-5.
- [2] 刘道新. 材料的腐蚀与防护 [M]. 西安: 西北工业大学出版室, 2006.107-108.
- [3] 周玉. 材料分析方法 [M]. 北京: 机械工业出版社,

2004.37-39.

作者地址: 北京市长辛店杜家坎21号 100072
 装备再制造工程系
 Tel:010-66717481、13811718096
 E-mail: chenxiaolei1981@126.com