

成分和结构对 Ni-W-P 镀层抗冲刷腐蚀性能的影响^①

宋锦福 郭凯铭 赵子辉
(福州大学材料系, 福州 350002)

摘 要 研究了不同成分和结构的 Ni-W-P 合金镀层的硬度、耐蚀性及在液固双相流中的抗冲刷腐蚀性能, 并对镀层表面膜进行了 XPS 分析, 结果表明: 镀层中钨含量的增加有利于提高镀层的硬度、耐蚀性和抗冲刷腐蚀性能。由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, WO_3 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 组成的表面膜具有较强的修复能力, 这是使镀层具有优异抗冲刷腐蚀性能的主要因素之一。400 °C 以下较低温度的热处理提高了镀层的硬度, 但削弱了镀层的耐蚀性, 然而对抗冲刷腐蚀性能却略有提高。

关键词 Ni-W-P 镀层 成分 结构 冲刷腐蚀

中图法分类号 TG178

冲刷腐蚀磨损是一种常见的腐蚀破坏形式, 国内外都有广泛研究^[1]。近年来, 作为有效的表面防护技术的化学镀 Ni-P 及其三元合金的研究十分活跃, 并获得了广泛应用。其中 Ni-W-P 合金具有比 Ni-P 更好的综合性能备受瞩目^[2]。然而迄今对 Ni-W-P 合金镀层的抗腐蚀磨损性能的研究尚未见报导。本文着重研究了镀层成分和结构对其抗冲刷腐蚀性能的影响, 探讨其机制, 对比材料 1Cr18Ni9Ti, 为扩大 Ni-W-P 合金镀层的应用积累资料。

1 实验方法

试样基体材料为 45 钢, Ni-W-P 合金在碱性镀液中施镀, 镀液成分是 $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等, 工艺条件为 pH 8.5~9, 温度 85~90 °C, 通过调整主盐比例来获得所需的镀层成分, 镀层厚度 25 μm 。

镀层成分用能谱仪测定, 合金成分均用质

量分数表示。镀层结构用 X 射线衍射仪测定, 用金相显微镜和扫描电镜对镀层组织和形貌进行观察。显微硬度在苏 IIMT-3 型显微硬度计上测定, 载荷 50 g, 保荷 15 s。将试样浸泡 200 h, 用失重法求得试样静态腐蚀率。在仿制的料罐冲刷腐蚀试验机^[3]上进行试验, 试验均在室温下进行, 试样尺寸为 $d 12\text{mm} \times 30\text{mm}$, 线速度为 3.035 m/s, 介质中 Al_2O_3 含量以体积分数表示, 试验时间为 2 h, 冲刷腐蚀性能用失重法考核, 试样表面膜用 XPS 进行分析。

2 实验结果与分析

2.1 合金镀层的成分、结构、硬度与耐蚀性

表 1 列出所用镀态试样的合金镀层成分、结构、硬度和耐蚀性(10% H_2SO_4 溶液)的关系。由表 1 可知, 镀层 P 含量超过 7% 的 1, 3, 4 号试样为非晶态结构, 而含 P 量较低的 2 号试样为晶态结构。

镀层硬度随(W+P)量增加而增大, 其中

① 福建省教委基金资助项目 K91033 收稿日期: 1998-01-07; 修回日期: 1998-03-30 宋锦福, 男, 59 岁, 副教授

W 的作用更突出, 这是与非晶态合金镀层中原子间的键合强度相关的一种效应^[4]。热处理引起镀层结构变化, 导致镀层硬度发生大的变化(图 1)。在 200 °C 以下加热, 镀层仍处于非晶状态, 这时只发生原子尺度范围内的原子调整和结构的松弛, 硬度略有提高。在 200~ 430 °C 加热, 显微硬度急剧升高, 显然这是由于非晶镀层发生晶化相变引起的, 在该区, 合金镀层先析出亚稳相, 随着温度升高, 亚稳相发生转变, 最后形成稳定相 Ni(含 W) 固溶体和 Ni₃P, 使镀层塑性变形时位错运动的阻力大大增加, 使合金镀层硬化。加热温度超过 430 °C, Ni(含

W) 固溶体晶粒粗化和 Ni₃P 化合物聚集长大, 以及晶界、相界减少等均使位错运动阻力减小, 使显微硬度显著下降^[5]。

合金镀层的耐蚀性是非晶态优于晶态, 同为非晶态时, 随着镀层含 W 量增加耐蚀性提高, 因为含 W 量增加, 镀层孔隙率越低, 镀层致密性越高, 并使镀层开路电位正移, 致钝电流密度和维钝电流密度均逐渐降低, 维钝电位范围逐渐变大^[6]。

热处理引起镀层结构变化导致的耐蚀性变化如图 2 所示, 镀层经 200 °C 加热后结构未起变化, 只有镀层内应力松弛和原子的微小调整, 它的耐蚀性无多大的变化, 在 200~ 430 °C 的加热, 镀层结构由非晶态向混晶态和结晶状态转变, 镀层失去了非晶态合金的良好耐蚀性, 析出的 Ni₃P 和 Ni(含 W) 固溶体形成腐蚀电池, 加速了合金的腐蚀。加热温度超过 550 °C 后合金耐蚀性又有所提高, 这是由于高温形成的氧化膜具有良好的保护性, 同时也由于镀层与基体之间原子相互扩散形成的 Ni-Fe 扩散层使合金的耐蚀性能得到提高^[7]。

2.2 合金镀层的抗冲刷腐蚀性能

2.2.1 镀层成分的影响

表 1 镀态合金镀层成分、结构、硬度与腐蚀率

Table 1 Composition, structure, hardness and corrosion rates of as-plated coatings

No.	Composition	Structure	Microhardness / GPa	Corrosion rates / (mg·cm ⁻² ·h ⁻¹)
1	Ni-10.83%P	Amorphous	4.9918	7.55 × 10 ⁻³
2	Ni-4.99%W-4.41%P	Crystalline	4.9035	7.77 × 10 ⁻³
3	Ni-7.69%W-7.76%P	Amorphous	6.0803	6.02 × 10 ⁻³
4	Ni-10.19%W-7.27%P	Amorphous	6.5707	4.2 × 10 ⁻³

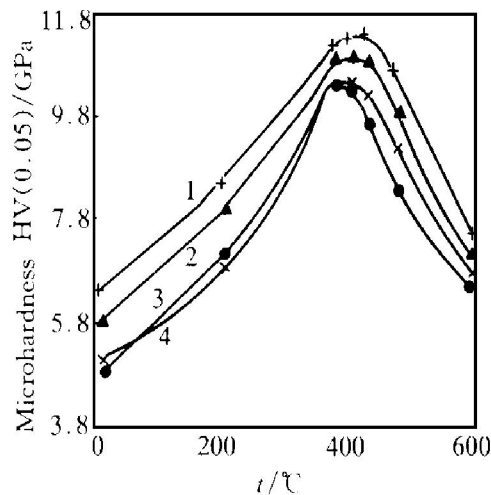


图 1 加热温度与显微硬度的关系

Fig. 1 Dependence of microhardness of coatings on heat temperature

1 — Ni-10.19% W-7.27% P; 2 — Ni-7.69% W-7.76% P;
3 — Ni-4.99% W-4.41% P; 4 — Ni-10.83% P

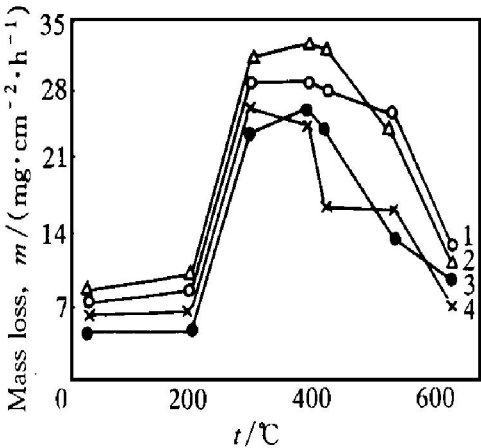


图 2 热处理对镀层在 10% H₂SO₄ 溶液中耐蚀性的影响

Fig. 2 Dependence of corrosion rates of coatings in 10% H₂SO₄ solution on heat temperature

1 — Ni-10.83% P; 2 — Ni-4.99% W-4.41% P;
3 — Ni-7.69% W-7.76% P; 4 — Ni-10.19% W-7.27% P

表 2 给出不同成分镀层的冲刷腐蚀失重率。在非晶镀层中, 随着含 W 量的增加, 镀层的冲刷腐蚀失重率减小, 抗冲刷腐蚀性能提高, 这与镀层硬度和耐蚀性的演变是同步的, 镀层硬度越高耐磨性越好, 加之镀层良好的耐蚀性, 它的抗冲刷腐蚀性能必然提高, 这也为镀层的磨痕照片所证实(图 3)。

表 2 镀层成分与冲刷腐蚀率的关系

Table 2 Dependence of erosion corrosion rate on composition of alloy coatings

Composition	Erosion corrosion rates ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
Ni 10.83% P	1.548
Ni 4.99% W-4.41% P	1.580
Ni 7.69% W-7.76% P	1.280
Ni 10.19% W-7.27% P	0.916

Test media: 10% H_2SO_4 + 15% Al_2O_3 (400 μm)

2.2.2 镀层热处理的影响

镀层热处理对其冲刷腐蚀失重率的影响如图 4 所示。首先随着加热温度的升高, 镀层的冲刷腐蚀失重率变小, 在 400℃左右达到了最低值, 之后随着镀层热处理温度的进一步升高, 冲刷腐蚀失重率则以较快的速度增大。这一变化趋势正是镀层晶化引起的硬度、耐磨性和耐蚀性变化彼此消长的综合作用结果。合金

镀层由镀态加热到 400℃左右, 镀层结构由非晶态向混晶态和结晶态转变, 晶化过程形成的 Ni(含 W)固溶体晶体和 Ni_3P 使镀层硬化, 大大增加了镀层的耐磨性, 与此同时, 这又造成了大量的腐蚀微电池, 使镀层失去了非晶态合金的良好耐蚀性, 镀层的耐蚀性就大大地下降了。然而, 镀层硬化使镀层耐磨性增大的效应超过了镀层耐蚀性下降的效应, 所以镀层冲刷腐蚀失重率总的来说呈下降趋势。当加热温度超过 430℃之后, Ni(含 W)固溶体晶粒长大, 析出物 Ni_3P 聚集长大, 相界、晶界面积大大减少, 导致镀层软化, 耐磨性变差, 所以尽管此时镀层耐蚀性有所回升, 但仍远不能抵消镀层软化导致的低耐磨性所引起的材料流失率增大的严重后果, 所以镀层的冲刷腐蚀失重率便以较快的速度增大。

2.2.3 合金镀层表面膜的 XPS 分析

合金镀层表面膜的组成与结构直接影响合金镀层的耐蚀性能, 镀态 Ni 7.69% W-7.76% P 合金镀层经 10% H_2SO_4 溶液浸渍 200 h 和冲刷腐蚀试验 2 h 后镀层表面膜成分的 XPS 分析结果如图 5 所示, 合金表面除 Ni, W, P 元素外还有 O 和 C 等元素, 经对 Ni, W, P 元素窄扫描, 结果列于表 3 和 4。

结合 O_{1s} 结合能和 $\text{Ni-H}_2\text{O}$ 体系的电位-

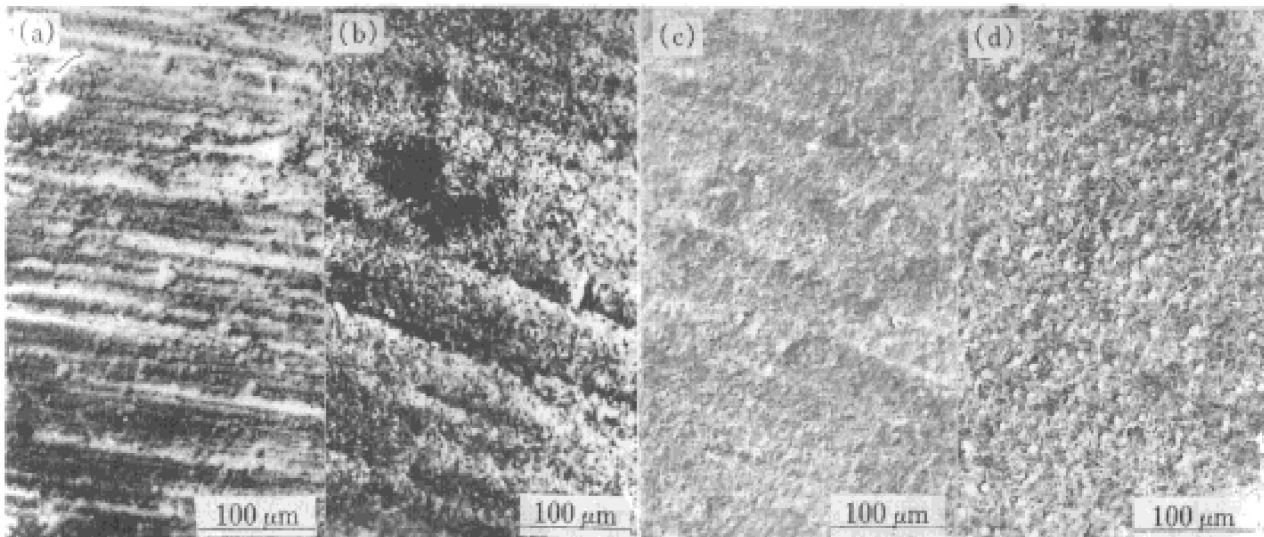


图 3 不同成分的合金镀层的冲刷腐蚀表面形貌

Fig. 3 Morphologies of surfaces of alloy coatings subjected to erosion corrosion

(a) —Ni 10.83% P; (b) —Ni 4.99% W-4.41% P; (c) —Ni 7.69% W-7.76% P; (d) —Ni 10.19% W-7.27% P

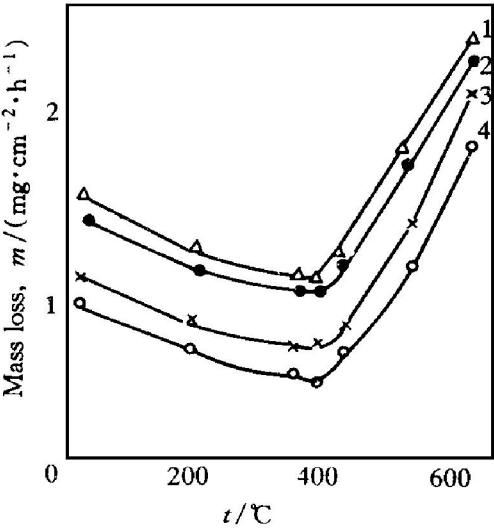


图 4 热处理对镀层冲刷腐蚀率的影响

Fig. 4 Dependence of erosion-corrosion rates of coatings in 10% H₂SO₄+ 15% Al₂O₃(400 μm) on heat temperature

1—Ni 4.99% W-4.41% P; 2—Ni 10.83% P;
3—Ni 7.69% W-7.76% P; 4—Ni 10.19% W-7.27% P

pH 图, 从分析结果可以判断 Ni-W-P 合金镀层表面致密的钝化膜由 Ni(OH)₂, WO₃ 和

Ni₃(PO₄)₂ 组成。其中的 Ni₃(PO₄)₂ 提高了钝化膜的稳定性, 合金镀层中的 W 促进了合金的钝化, 并以不溶性的氧化物 WO₃ 的形式存在, 它们正是合金具有良好耐蚀性能的主要因素之一。静态浸泡和冲刷腐蚀试验后表面膜的组成一样, 仅是各组成物所占的份额不同, 说明尽管冲刷作用可将镀层表面膜作机械去除, 但它在停止机械破坏的时间间隙内可迅速将膜修复, 这层致密的钝化膜具有很强的再生能力, 能有效阻止冲刷腐蚀对合金镀层的破坏。

表 3 镀层表面膜的 XPS 分析结果
(10% H₂SO₄ 溶液浸渍 200 h)

Table 3 Peak identification (Immersion test 200 h in 10% H ₂ SO ₄ solution)				
Spectra	Peak	Bonding energy/ eV	Chemical state	w / %
Ni _{2p}	1	856.3	+ 2	26.6
	2	852.6	0	73.4
P _{2p}	1	132.4	+ 5	32.3
	2	129.6	0	67.7
W _{4f}	1	35.0, 37.3	+ 6	57.7
	2	31.3, 33.4	0	42.3

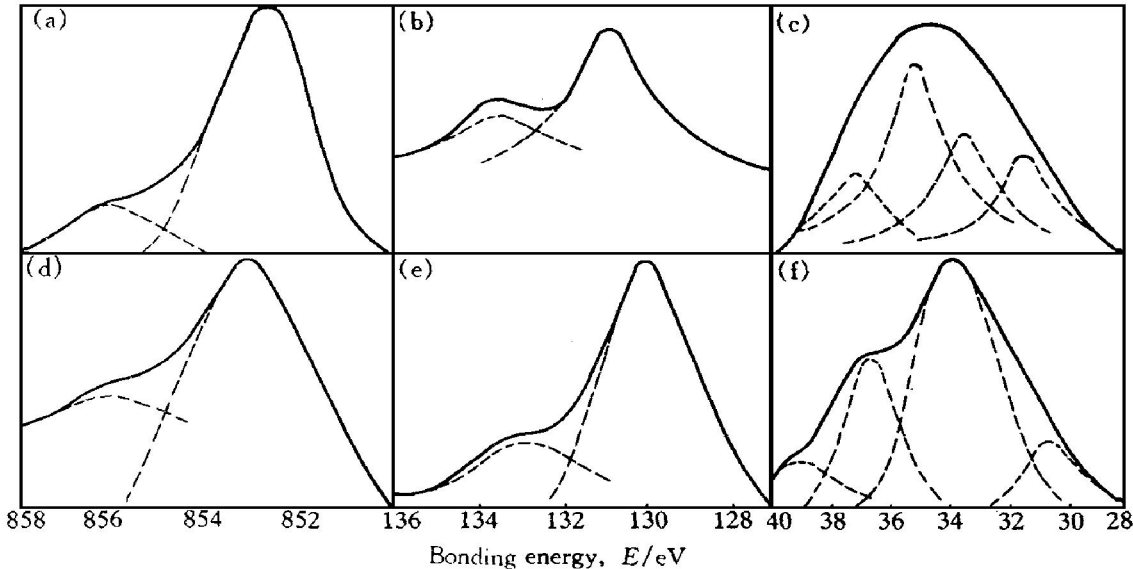


图 5 镀态 Ni 7.69% W-7.76% P 镀层的 XPS 分析图

Fig. 5 High resolution XPS spectra of Ni 7.69% W-7.76% P as-plated coatings
(a), (b), (c)—Immersion test 200 h in 10% H₂SO₄ solution;
(d), (e), (f)—Erosion-corrosion test 2 h in 10% H₂SO₄+ 15% Al₂O₃(400 μm)
(a), (d)—Ni; (b), (e)—P; (c), (f)—W

2.3 几种材料的抗冲刷腐蚀性能比较

表 5 表示合金镀层 Ni-W-P 和 Ni-P 以及不锈钢 1Cr18Ni9Ti 在几种介质中的抗冲刷腐蚀性能, 显然, Ni-W-P 镀层的抗冲刷腐蚀性能明显优于 Ni-P 镀层, 更优于 1Cr18Ni9Ti, 这一结果正是 Ni-W-P 合金镀层具有更高的硬度、耐磨性和耐蚀性的综合体现。一般使用的耐腐蚀材料中, 对材料的耐蚀性和耐磨性的要求常常处于相互矛盾状态^[8], 然而非晶态化学镀层却能较好地统一这对矛盾, 镀层具有高的硬度和耐磨性, 并具有非晶态合金所特有的优良耐蚀性, 这是诸如不锈钢这类材料所无法比拟的。此外, 非晶态 Ni-W-P 合金镀层热稳定性高, 使它能在更宽温度范围内服役, 即使较低温度(低于 400 ℃)晶化, 对镀层抗冲刷腐蚀性能影响不大, 甚至略有提高, 所以非晶态 Ni-W-P 合金镀层具有优良的可供使用的抗冲刷腐蚀性能。

表 4 镀层表面膜的 XPS 分析结果
(10% H₂SO₄+ 15% Al₂O₃ 溶液中冲刷 2 h)

Table 4 Peak identification (Erosion-corrosion test 2 h in 10% H₂SO₄+ 15% Al₂O₃) (400 μm)

Spectra	Peak	Bonding energy/eV	Chemical state	w / %
Ni _{2p}	1	855.8	+ 2	11.7
	2	853.1	0	88.3
P _{2p}	1	132.7	+ 5	10.3
	2	129.9	0	89.7
W _{4f}	1	35.9, 38.5	+ 6	38.8
	2	30.8, 33.7	0	61.2

表 5 材料的冲刷腐蚀率与试验介质的关系

Table 5 Dependence of erosion-corrosion rates (mg·cm⁻²·h⁻¹) of material on test media

Material	10% H ₂ SO ₄ + 15% Al ₂ O ₃	10% HCl+ 15% Al ₂ O ₃	10% NaOH+ 15% Al ₂ O ₃	3% NaCl+ 15% Al ₂ O ₃
Ni-10.83% P	1.548	1.842	0.552	0.921
Ni-7.69% W-7.76% P	1.280	1.710	0.136	0.505
1Cr18Ni9Ti	3.717	4.102	0.562	2.173

3 结论

- (1) 非晶态 Ni-W-P 合金的抗冲刷腐蚀性能优于非晶态 Ni-P 合金和 1Cr18Ni9Ti 的抗冲刷腐蚀性能。
- (2) 非晶态 Ni-W-P 合金中含 W 量增加, 有利于提高镀层的硬度、耐蚀性和抗冲刷腐蚀性能。
- (3) 非晶态 Ni-W-P 合金在 400 ℃以下较低温度的晶化过程对镀层抗冲刷腐蚀性能影响不大, 甚至还略有提高。

REFERENCES

1 Zheng Yugui(郑玉贵), Yao Zhiming(姚治铭) and Ke Wei(柯伟). Materials Science and Engineering (材料科学与工程), 1992, 10(3): 21.

2 Koiwa Ichiro, Usuda Masahiko and Osaka Tetsuya. J Electrochem Soc, 1988, 135(5): 1222.

3 Gao Husheng(高护生), Wang Jingang(王金刚), Fan Yuguang(樊玉光) et al. Corrosion Science and Protection Technique(腐蚀科学与防护技术), 1994, 6(1): 96.

4 He Zhaoji(何肇基). Mechanical Behaviours of Metals (金属的力学性质). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 214- 218.

5 Gao Chenghui(高诚辉). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6 (Supl.): 348.

6 Liu Shulan(刘淑兰), Yang Xiumin(杨秀敏) and Wang Baoyu(王保玉). In: Proceedings of the 3rd National Conference on Surface Engineering (第三届全国表面工程大会论文集). Xiamen, 1996: 121- 124.

7 Sadeghi M, Longfield P D and Beer C F. Trans Inst Metal Fin, 1983, 61: 141.

8 Liu Jiajun(刘家俊). Material's Wear-Principle and its Wearability(材料磨损原理及其耐磨性). Beijing: Tsinghua University Press, 1993: 214- 215.

EFFECT OF COMPOSITION AND STRUCTURE IN ELECTROLESS Ni-W-P ALLOY COATINGS ON EROSION-CORROSION RESISTANCE

Song Jinfu, Guo Kaiming and Zhao Zihui

Department of Materials, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China

ABSTRACT The microhardness, corrosion and erosion-corrosion resistance of electroless Ni-W-P alloy coatings with different composition and structure in flowing suspension of solid particles in corrosive media were investigated, and the components of the surface film were analysed by XPS. The results show that increasing tungsten content can raise microhardness, corrosion and erosion-corrosion resistance of electroless Ni-W-P alloy coatings. The surface film made of $\text{Ni}(\text{OH})_2$, WO_3 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ possesses well repair ability, which makes electroless Ni-W-P alloy coatings possess excellent erosion-corrosion resistance. Heat treatment below 400 °C raises the microhardness, but weakens the corrosion resistance, however it slightly raises erosion-corrosion resistance.

Key words electroless Ni-W-P alloy coatings composition structure erosion corrosion

(编辑 黄劲松)