

热浸镀镍基合金涂层组织及腐蚀行为

王立生, 林涛, 侯婷, 邵慧萍, 郭志猛
(北京科技大学, 北京 100083)

[摘 要] 采用热浸镀技术在 Q235 钢表面制备了镍基合金涂层, 采用 XRD 和 SEM-EDS 研究了涂层腐蚀前后的相组成、形貌和成分, 并探讨了腐蚀机理。结果表明: 涂层中有多种形态的析出物, 涂层与基体之间存在宽 5~8 μm 的过渡带; 盐雾试验后, 涂层表面腐蚀产物为 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 和 $\text{Fe}+3\text{O}(\text{OH})$, 平均腐蚀速率大约为 $1.18 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{mm}^2)$; 腐蚀首先发生在显微孔洞或析出相边界处, 表现为局部腐蚀特征。

[关键词] 热浸镀; 镍基合金涂层; 组织; 耐蚀性; 腐蚀机理

[中图分类号] TG174.443

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0019-03

Microstructure and Corrosion Behavior of Hot Dipping Ni-based Alloy Coating

WANG Li-sheng, LIN Tao, HOU Ting, SHAO Hui-ping, GUO Zhi-meng
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

[Abstract] Ni-based alloy coating was prepared by hot dipping on Q235 steel. Before and after corrosion, the phases and the microstructures of the coating were investigated by XRD and SEM-EDS, respectively, and the mechanism of corrosion of the coating was discussed. The results show that there are many forms of the precipitates in the coating. The width of transition zone is 5~8 μm . The corrosion products of the coating are $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 and $\text{Fe}+3\text{O}(\text{OH})$. And the average corrosion rate of hot dipped Ni-based alloy is about $1.18 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{mm}^2)$. Due to the different corrosion potentials of the alloy elements and the non-homogeneous structures, the corrosion is characterized of local corrosion, which first occurs around pores and the borders of precipitates.

[Key words] hot dipping; Ni-based alloy coating; structure; corrosion resistance; corrosion mechanism

镍基合金具有优异的耐冲蚀磨损、耐摩擦磨损、耐腐蚀和耐高温氧化性能, 被广泛应用于制造业^[1], 因此, 一些表面处理技术, 如等离子熔焊^[2]、热喷涂^[3]、熔覆^[4-5]等已被广泛应用于制备镍基合金涂层以提高金属基体的性能。涂层的耐腐蚀性是重要的性能指标, 受到人们的关注^[6-8]。

热浸镀铝、锌及其合金具有工艺简单和成本低等优点, 被广泛应用于工业产品, 热浸镀铜和热浸镀不锈钢也时有报道^[9-12], 但利用热浸镀方法制备镍基合金涂层尚未见文献报道。文中通过热浸镀工艺在碳钢表面制备了厚度不低于 2 mm 的镍基合金涂层, 涂层与基体为冶金结合且无任何冶金缺陷, 主要研究了涂层的显微组织及其在中性盐雾环境中的腐蚀行为。

1 实验

1.1 实验材料

基体材料选用 Q235 钢板, 尺寸为 300 mm×120 mm×8 mm。涂层材料为镍基合金, 其成分见表 1。

表 1 镍基合金成分

Tab. 1 Composition of Ni-based alloy

元素	C	Cr	Fe	B	Si	Ni
质量分数/%	<1	11	20	2	3	余量

1.2 实验方法

将镍基合金置于 100 kW 中频感应炉中熔炼, 熔化过程中通入氮气保护(氮气流速 $\leq 4 \text{ L/h}$), 炉料全部熔化后, 加入少量铝脱氧, 清除表面浮渣, 即得热浸镀

[收稿日期] 2010-07-13; [修回日期] 2010-07-26

[基金项目] 水利部 948 项目(201048)

[作者简介] 王立生(1979-), 男, 河北唐山人, 博士生, 主要从事金属表面改性方面的研究。

液。为了选择合适的热浸镀温度,通过 DTA 曲线确定镍基合金材料的熔点为 $1\ 012\ ^\circ\text{C}$,最终确定镀液温度需稳定在 $1\ 200\sim 1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 之间。镀液温度采用 TN435 型红外测温仪测量,调节输出功率控制镀液温度。

钢基体先经常规碱洗除油和喷砂处理(采用 $700\ \mu\text{m}$ 氧化铝砂,喷砂处理至钢基体具有洁净表面),再涂覆助镀剂(KF , KCl 和 K_2ZrF_6 的混合水溶液,其质量分数分别为 $5\%\sim 10\%$, $1\%\sim 10\%$, $5\%\sim 20\%$),之后进行热浸镀。热浸镀时,钢基体用低碳钢丝悬挂并垂直浸入镀液,在镀液中停留 $10\ \text{s}$ 后取出,浸入和提拉过程所需时间忽略不计。最后在空气中自然冷却。

用线切割机将镀有镍基合金的钢板加工成 $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 12\ \text{mm}$ 的样品,样品横截面经打磨、抛光、清洗吹干后制成金相试样,用于观察显微组织。利用日本理学 Dmax-RC 旋转式阳极 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的物相组成;用 S-3500N 型扫描电镜(SEM)观察样品的显微组织,并用 SEM 携带的能谱仪(EDS)对涂层表面进行成分分析。

镀有镍基合金的钢板($20\ \text{mm}\times 20\ \text{mm}\times 12\ \text{mm}$),除暴露的涂层外,其余用 704 硅橡胶密封,对暴露的涂层表面进行抛光处理,之后在 YWX/Q-150 盐雾腐蚀试验箱中按 GB/T 10125—1997 进行 $200\ \text{h}$ 中性盐雾腐蚀试验。用数码相机对腐蚀 $0, 10, 20, 50, 100, 200\ \text{h}$ 的样品进行拍照,按 GB/T 10125—1997 除锈后,用精度为 $0.1\ \text{mg}$ 的 Sartorius TE214S 型电子天平测试样品腐蚀前后的质量,计算腐蚀速率。分析腐蚀样品表面的形貌、物相组成和成分所用仪器与前一段所述相同。

2 实验结果及分析

2.1 涂层的显微组织

热浸镀镍基合金涂层样品截面的显微组织见图 1。由图 1a 可见,涂层中黑色和灰色的析出物有长条状、针状、块状和发散状等多种形态。根据 Ni-Fe 二元相图分析,镍基合金在凝固过程中可能首先发生液相向 γ 奥氏体相转变,而镍基合金为多组元合金非平衡凝固,作为间隙原子的碳、硼原子的扩散速度大于金属原子,碳、硼元素极易重新分布^[2],随着温度降低,与金属元素形成碳化物和硼化物从 γ 奥氏体相中析出。而其他金属元素也可能存在微观成分偏析,从而造成不均匀的涂层组织。这些黑色和灰色析出物的 EDS 分析结果表明,黑色析出物中的 Cr 含量高于灰色析出物,可能是由于 Cr 成分偏析造成的。结合 XRD 图谱

(图 2)分析,涂层中以 $\gamma-(\text{Fe},\text{Ni})$ 相和 CrB 相为主,还存在少量的 Cr_2B 相和 Cr_3C_2 相。因此,推断这些析出物为铬的硼化物或碳化物,但这些析出物仅从形貌上是难以区分的。此外笔者认为,由于 Cr_3C_2 相很少,可能依附于 CrB 相或 Cr_2B 相边缘以很小的尺寸析出,因此在 SEM 图片中无法识别。

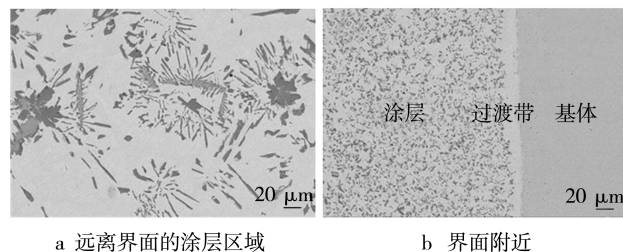


图 1 镍基合金涂层的 SEM 背散射照片
Fig. 1 SEM backscattered electron micrographs of Ni-based coatings

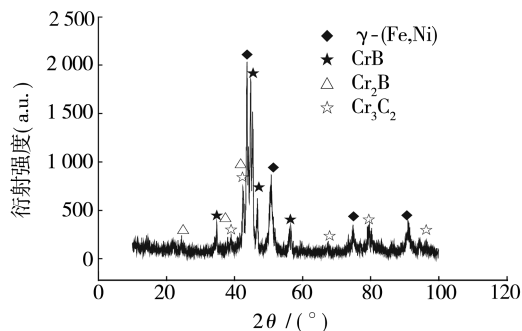


图 2 镍基合金涂层的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of Ni-based alloy coating

图 1b 中,涂层与基体之间存在明显的过渡带,厚度约为 $5\sim 8\ \mu\text{m}$,界面上不存在任何冶金缺陷。EDS 分析表明,过渡带含有 $72.29\%\text{Ni}$, $3.24\%\text{Cr}$, $0.87\%\text{Si}$ 和 $23.60\%\text{Fe}$ (均为质量分数),在不考虑碳和硼元素含量的情况下,过渡带的成分与表 1 相比,镍、铁含量增加,铬含量减少。过渡带的形成原因有 2 个:1)钢基体在浸入镀液的瞬间,镀液在钢基体表面的冷却速度最大,润湿钢基体表面后会快速凝固,导致镀液中合金元素来不及析出而形成富镍、铁的固溶体;2)随着浸入时间的增加,界面温度升高,合金元素活性增加,界面附近发生了镍和铁的互扩散,而且铬含量减少使得该区域的析出相大大减少,形成了单一的奥氏体相。不过据报道^[4],涂层与基体之间存在过渡带对使用性能是有利的,因为它能确保涂层与基体之间形成冶金结合。

2.2 涂层的耐蚀性能

图 3 为热浸镀镍基合金涂层经不同时间盐雾试验后的实物照片。可以看出,涂层腐蚀 $20\ \text{h}$ 后局部开始出现少量浅黄色锈痕,腐蚀 $50\ \text{h}$ 后浅黄色锈痕逐渐增

多,100 h 后的腐蚀程度与 50 h 相比无明显变化,当腐蚀进行到 200 h 时,腐蚀产物增多,颜色由浅黄色变为黄色。经计算,热浸镀镍基合金涂层的平均腐蚀速率约为 $1.18 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{mm}^2)$ 。

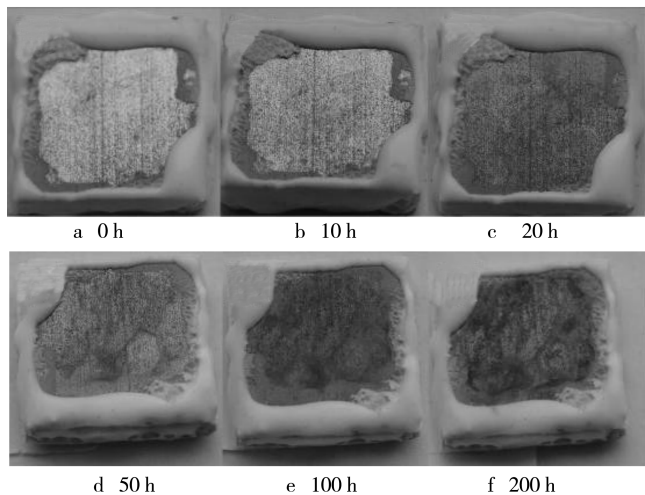


图 3 涂层盐雾腐蚀后的照片

Fig. 3 Photographs of coating after salt-fog corrosion

涂层经 200 h 盐雾试验后,其表面的 XRD 分析结果见图 4,可见原镍基合金涂层中的析出相 CrB 没有变化,腐蚀产物主要由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe} + 3\text{O}(\text{OH})$ 和 Fe_3O_4 等相组成,不存在含铬、硅的腐蚀产物,表明涂层具有成分选择性腐蚀的特征。从电化学角度分析,涂层材料作为阳极溶解的电极反应可能为: $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ni} - 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$; 阴极反应可能为盐雾中溶解氧的还原: $\text{O}_2 + 4\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ 。NaCl 并没有参加电极反应,而只是在阴阳极反应过程中提供良好的导电性。在电解质的作用下,阳极区的阳离子与阴极区的阴离子接触形成不溶性的氢氧化物沉淀,而铁的腐蚀过程较为复杂,之所以出现上述两种铁的腐蚀产物可能与具有强氧化性的 Cl^- 有关。

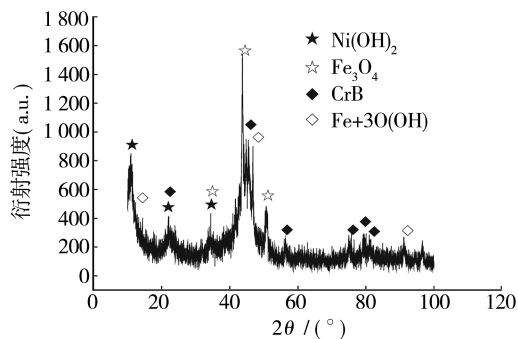


图 4 涂层盐雾试验 200 h 后表面的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the surface of the coating after 200 h salt-fog test

涂层经 200 h 盐雾试验后,去除腐蚀产物,其表面形貌见图 5,可见腐蚀部位具有选择性,主要为局部腐

蚀,腐蚀首先发生在孔洞周围或析出相边界处。图 5a 中“1”为未腐蚀区域,“2”为腐蚀区域,可以看出,镍基合金涂层经历长时间的盐雾腐蚀后,以孔蚀和局部腐蚀为主。图 5b 为同一视场的背散射像,“A”为未腐蚀区域,“B”为孔蚀区域,“C”为析出相。发生局部腐蚀的原因可能是涂层存在组织不均匀性、残余应力或微观缺陷(涂层凝固过程中存在孔洞、夹杂物等)。因此,改善涂层的组织形态或减少涂层凝固过程中形成的孔洞,则有望提高涂层的耐蚀性。

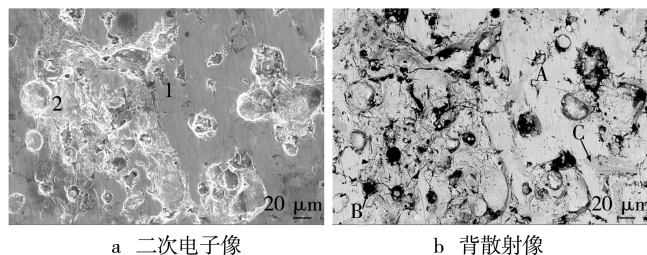


图 5 去除腐蚀产物后涂层的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM micrograph of

the coating removing corrosion products

EDS 分析表明,“A”区的成分(质量分数,后同)为:42.61%Ni,11.9%Cr,7.83%Si,37.01%Fe;“B”区的成分为:20.74%Ni,4.34%Cr,56.09%Si,15.07%Fe;“C”区的成分为:5.29%Ni,51.37%Cr,1.33%Si,39.95%Fe。“A”区的成分与镍基合金近似,“B”区中硅含量高,“C”区为富铬相,这种结果是局部腐蚀造成的。此外,盐雾试验过程中,大量的 Na^+ , Cl^- , H^+ 和 H_2O 等腐蚀介质沉积在镍基合金涂层表面,随着时间的延长,涂层中腐蚀电位低的合金元素以离子形式进入腐蚀介质中,与腐蚀介质离子结合,形成不溶性腐蚀产物。因为 Fe^+/Fe 和 Ni^{2+}/Ni 腐蚀电位分别为 -440 mV 和 -250 mV ,Cr 为易钝化元素($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 腐蚀电位为 $1.33 \text{ V}^{[13]}$),而 Si 在水溶液、酸性溶液和气体中为惰性元素,它的腐蚀电位尚未测出^[8],因此 Si 的选择性腐蚀几乎是不可能的,只能是腐蚀电位低的 Fe 和 Ni 发生选择腐蚀,这与 XRD 检测结果一致。因此,孔蚀坑中含有大量的 Si 是成分选择性腐蚀的结果。

3 结论

1) 镍基合金涂层中的析出物有长条状、针状、块状和放射状等多种形态,涂层与基体之间存在宽 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ 的过渡带。涂层中以 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 相和 CrB 相为主,还存在少量的 Cr_2B 相和 Cr_3C_2 相。盐雾试验后,涂层表面的腐蚀产物主要由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe} + 3\text{O}(\text{OH})$ 和 Fe_3O_4 相组成。

2) 在同一种腐蚀介质中,稀土含量不同的 Zn-3% Al-RE 合金镀层在 pH=7 中性环境中的耐电化学腐蚀性能,均比在 pH=5 的酸性环境中好。

3) 镀液中的稀土加入量为 0~5% 时,稀土添加量对 Zn-3% Al-RE 合金镀层耐电化学腐蚀性能的影响不遵循线性关系,稀土加入量为 2% 和 5% 时所得镀层的耐电化学腐蚀性能较好。

[参 考 文 献]

- [1] 何明奕,王胜民,刘丽,等. 无结晶金属微粉形成镀层——机械镀[J]. 金属热处理,2006,31(2):16—19.
- [2] 何明奕,刘丽,王胜民,等. 机械镀原理及应用[M]. 北京:机械工业出版社,2003:16—17.
- [3] 朱立. 钢材热镀锌[M]. 北京:化学工业出版社,2006:13—16.
- [4] 李九龄. 带钢连续热镀锌[M]. 北京:冶金工业出版社,2001:2—3.
- [5] 赵霞,何明奕,王胜民,等. 机械镀 Zn-Al 复合镀层性能[J]. 腐蚀与防护,2006,27(12):608—610.
- [6] 钟福平,何明奕,王胜民,等. 稀土元素对机械镀锌层性能的影响[J]. 电镀与涂饰,2007,26(12):40—42.
- [7] 国礼杰,何明奕,王胜民,等. 稀土对机械镀锌层密度与硬

度的影响[J]. 腐蚀与防护,2008,29(2):87—88.

- [8] 何明奕,刘丽,王胜民,等. 稀土对机械镀无结晶形成过程及镀层性能的影响[J]. 材料热处理学报,2008,28(2):146—148.
- [9] Marder A R. The Metallurgy of Zinc-coated Steel[J]. Progress in Materials Science,2000(45):191—271.
- [10] 宋人英,于年中. 稀土在锌基热镀合金中的作用研究[J]. 东南大学学报,1995,25(2):120—123.
- [11] Amadeh A, Pahlevani B, Heshmati-Manesh S. Effects of Rare Earth Metal Addition on Surface Morphology and Corrosion Resistance of Hot-dipped Zinc Coatings[J]. Corrosion Science,2002(44):2321—2331.
- [12] 李华飞,郑家桑,俞敦义. 添加稀土对 55% Al-Zn 镀层的影响[J]. 华中科技大学学报,2003,31(5):107—109.
- [13] 陈阵,张英杰,杜重麟,等. 稀土在硫酸盐体系电沉积锌铁合金中的应用[J]. 昆明理工大学学报,2005,30(2):115—117.
- [14] 昆明汇泰科技开发总公司. 快速活化机械镀锌工艺:中国,93105628[P]. 1995-05-17.
- [15] 昆明理工大学. 机械镀锌基稀土合金镀层工艺:中国,200510048741[P]. 2008-04-09.
- [16] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 3 版. 北京:化学工业出版社,2008:141.

(上接第 21 页)

2) 文中涉及的试验条件下,镍基合金涂层的平均腐蚀速率约为 $1.18 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{mm}^2)$ 。腐蚀首先发生在涂层中的显微孔洞或析出相边界处,为局部腐蚀特征,合金元素腐蚀电位的不同和组织的不均匀性造成了涂层基体相的成分选择性腐蚀。改善涂层组织均匀性或减少凝固过程中形成的孔洞有望提高涂层的耐蚀性。

[参 考 文 献]

- [1] Das C R, Albert S K, Bhaduri A K, et al. A Novel Procedure for Fabrication of Wear-resistant Bushes for High-temperature Application[J]. J Mater Process Tech,2003,141(1):60—66.
- [2] Sudha C, Shankar P, Subba Rao R V, et al. Microchemical and Microstructural Studies in a PTA Weld Overlay of Ni-Cr-Si-B Alloy on AISI 304L Stainless Steel[J]. Surf Coat Technol,2008,202(10):2103—2112.
- [3] Navas C, Colaco R, Damborenea R, et al. Abrasive Wear Behaviour of Laser Clad and Flame Sprayed-melted NiCrBSi Coatings[J]. Surf Coat Technol,2006,200(24):6854—6862.
- [4] Conde A, Zubiri F, Damborenea R. Cladding of Ni-Cr-B-Si Coatings with a High Power Diode Laser[J]. Mater Sci

Eng A,2002,334(1/2):233—238.

- [5] 黄柳仙,曹玉鹏,林晨,等. 真空熔覆镍基合金-碳化物复合涂层的研究[J]. 表面技术,2009,38(3):25—27.
- [6] Tadeusz Hejwowski. Investigations of Corrosion Resistance of Fe-, Ni- and Co-based Hardfacings [J]. Vacuum,2006,80(11/12):1386—1390.
- [7] Liu Sheng-lin, Zheng Xue-ping, Geng Gang-qiang. Dry Sliding Wear Behavior and Corrosion Resistance of NiCrBSi Coating Deposited by Activated Combustion-high Velocity Air Fuel Spray Process [J]. Materials and Design,2010,31(2):913—917.
- [8] Zhao Wei-min, Wang Yong, Dong Li-xian, et al. Corrosion Mechanism of NiCrBSi Coatings Deposited by HVOF [J]. Surf Coat Technol,2005,190(2/3):293—298.
- [9] 李会谦,许根国,马江虹,等. 热浸镀技术及其应用[J]. 有色金属(冶炼部分),2008(增刊):17—19.(余不详)
- [10] 方晓英,郭红. 热浸镀法生产的铜包钢线性能研究[J]. 热加工工艺,2006,35(22):49—51.
- [11] 井玉安,王晨宇. 不锈钢复合板生产技术综述[J]. 鞍山科技大学学报,2007,30(12):590—594.
- [12] 于九明,孝云祯,王群骄,等. 金属层状复合技术及其新进展[J]. 材料研究学报,2000,14(1):12—16.
- [13] 陈永言. 电化学基础[M]. 天津:天津科学技术出版社,1999.