

# 铜合金表面超音速微粒沉积镍基涂层的耐蚀性能研究

朱胜, 周超极, 王晓明, 韩国峰, 刘玉项

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国家重点实验室, 北京 100072)

**摘要:** **目的** 研究铜合金表面镍基合金涂层的耐腐蚀性能, 解决铜合金表面腐蚀损伤问题。 **方法** 采用超音速微粒沉积技术在黄铜表面制备镍基合金涂层, 通过电化学方法和中性盐雾实验对黄铜基体及镍基合金涂层的耐腐蚀性能进行测试。 **结果** 涂层的腐蚀电流密度较基体降低了34倍。涂层表面生成的连续且致密的氧化膜阻止了腐蚀的进一步发生, 在盐雾腐蚀时间进行到500 h时, 腐蚀速度接近于零, 涂层腐蚀缓慢。 **结论** 超音速微粒沉积技术可以制备耐腐蚀性能优异的镍基合金涂层, 并且可以显著提高黄铜的基体耐蚀性。

**关键词:** 超音速微粒沉积; 镍基合金涂层; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)03-0138-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.024

## Study on Anti-corrosion Property of Nickel-based Alloy Coatings on Copper Surface Formed by Supersonic Particle Deposition

ZHU Sheng, ZHOU Chao-ji, WANG Xiao-ming, HAN Guo-feng, LIU Yu-xiang

(National key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

**ABSTRACT:** **Objective** The anti-corrosion properties of nickel-based alloy coatings on the surface of copper alloy were investigated, and damages caused by corrosion on the copper surface were resolved. **Methods** Nickel-based alloy coatings were prepared on the surface of brass by supersonic particle deposition, and the anti-corrosion properties of brass substrate and nickel-based alloy coating were tested by electrochemical technology and neutral salt spray test. **Results** The corrosion current density of the coating decreased 34 times compared to that of the matrix. The successive and pyknotic oxide film formed on the surface of the coating prevented further occurrence of corrosion. When the salt spray corrosion time reached 500 h, the corrosion rate was close to 0 and the corrosion of the coating was slow. **Conclusion** Supersonic particle deposition technology could be used to prepare nickel-based alloy coatings, which could significantly improve the corrosion resistance of the brass substrate.

**KEY WORDS:** supersonic particle deposition; nickel-based alloy coating; anti-corrosion property

目前,一般采用电镀和喷涂的方法对铜合金进行表面改性,来解决铜合金部件的损伤问题<sup>[1-3]</sup>。电镀

和化学镀工序较为复杂,且环境污染严重<sup>[4]</sup>;采用冷喷涂技术在基板表面制备的涂层中未发现氧化物存

收稿日期: 2015-01-08; 修订日期: 2015-02-18

Received: 2015-01-08; Revised: 2015-02-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50975286)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (50975286)

作者简介: 朱胜(1964—),男,北京人,教授,主要从事装备维修与再制造工程方面的研究。

Biography: ZHU Sheng(1964—), Male, from Beijing, Professor, Research focus: equipment repair and remanufacturing engineering.

在,证实了冷喷涂具有不氧化喷涂材料的优点,这一性质可使冷喷涂技术在材料表面制备某些对氧化敏感的金属或者合金涂层<sup>[5]</sup>。但是冷喷涂中高速粉末粒子仅靠动能撞击基体塑性变形而形成部分孔隙,导致涂层耐蚀性较块状材料差<sup>[6-8]</sup>。采用火焰喷涂、爆炸喷涂、等离子喷涂等高温喷涂技术在材料表面制备铜基、镍基等对氧化敏感材料的涂层时,涂层不仅易被氧化,而且在冷却过程中发生固态相变,导致合金涂层中出现第二相,降低了涂层的耐蚀性能<sup>[9]</sup>。超音速微粒沉积技术,通过调节燃气比例,使丙烷不能充分燃烧,降低燃烧室温度,优化喷枪内部结构,使颗粒在高压区注粉,能够减少颗粒在燃烧室内停留的时间,从而使颗粒温度介于高温喷涂和冷喷涂之间<sup>[10-12]</sup>,因而可制备对温度和氧化敏感的材料涂层。

基于上述原因,本文采用超音速微粒沉积技术,在黄铜表面制备镍基合金涂层,通过盐雾试验方法和电化学方法研究基体及涂层的耐蚀性能,为铜合金表面防护提供理论和技术依据。

1 实验

喷涂粉末选用北京廊桥公司生产的 Ni60A 粉末,化学成分(以质量分数计)为:Cr 16.12%,Si 4.61%,B 3.83%,Fe 3.56%,C 0.84%,Ni 余量。粉末粒径范围为 15~45 μm,使用前在 120℃烘干箱中烘干 3 h。基体材料选用黄铜,牌号为 H62,实验前进行除油、除锈及喷砂处理。

喷涂设备采用德国 AK-02M 型超音速微粒沉积喷涂系统,该设备以丙烷为主燃料气,氢气为次燃料气,氮气为送粉气,三者与空气混合在喷枪中燃烧,气流通过缩放管 Laval 喷管携带喷涂颗粒与基体碰撞,形成涂层。喷涂工艺参数为:入口压力 0.63 MPa,喷涂距离 240 mm,送粉速率 49.30 g/min,喷枪速度 3000 mm/s,制备的涂层厚度约为 300 μm。

盐雾腐蚀测试采用上海迈捷实验设备公司 Q-150 型盐雾腐蚀试验箱,腐蚀环境采用 ISO 0376—81976 规范,采用 5% (质量分数) NaCl 溶液连续喷雾,试验箱温度恒定保持在(35±1)℃,试验箱中 pH=7.5。实验前用 600#砂纸将尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的试样涂层表面打磨光亮,采用酒精清洗,而后将非涂层的 3 个面采用环氧树脂密封,连续喷雾 8,24,48,72,144,288,500,1000 h 后观察试样表面形貌并热风吹干后称量,测试腐蚀质量增加量,取 3 组平行试样的平均值。

极化曲线测量采用 Princeton VMP3 电化学工作站,采用三电极测量体系,以试样非密封面为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。极化曲线的测定采用动电位慢扫描法,测试所用腐蚀介质为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液,扫描速度为 0.5 mV/min,扫描区间相对于开路电位为-0.3~0.6 V。

2 结果与分析

2.1 中性盐雾腐蚀试验

2.1.1 盐雾腐蚀宏观形貌分析

涂层试样在盐雾试验进行到 8,24,48,72,144,288,500,1000 h 时,热风烘干后观察表面。随着盐雾试验的进行,表面暗灰色氧化物不断积累增加,生成的氧化物起到了封闭孔隙的作用。在腐蚀过程中涂层不同程度地出现了点蚀现象,这是由于随着腐蚀的进行,盐雾中的 Cl<sup>-</sup>破坏了氧化膜,引起了点蚀。在试验进行到 1000 h 时,在涂层表面仍未观察到铜绿的出现,说明基体未受到腐蚀,涂层起到了良好的防护作用。

2.1.2 盐雾腐蚀微观形貌分析

图 1 是未经打磨抛光处理的涂层腐蚀前后的表面 SEM 形貌,可以看出,涂层原始表面凹凸不平,破碎颗粒周围环绕着熔化区,起到了固定颗粒的作用,使颗粒与涂层结合更牢固。镍基涂层经盐雾腐蚀 1000 h 后,表面形成了一层连续且致密的氧化膜,起到了保护涂层的作用,阻止了腐蚀反应的进一步深入,提高了涂层的抗腐蚀能力。

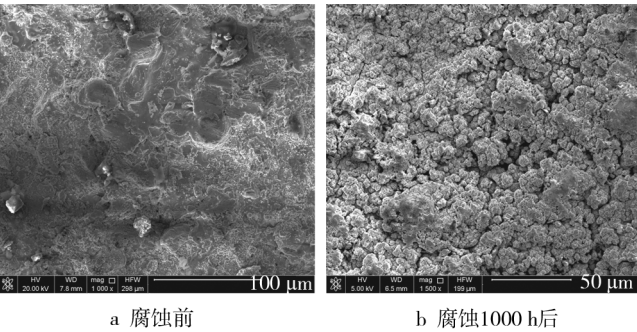


图 1 涂层腐蚀前后的表面 SEM 形貌图  
Fig. 1 SEM morphologies of nickel-based coating before and after corrosion

表 1 为镍基合金涂层腐蚀前后主要成分的能谱分析结果,通过比较可以得出:涂层未腐蚀前 O 元素

含量为 0,说明采用超音速微粒沉积技术制备的涂层基本不氧化,涂层腐蚀后 O 元素含量明显增加,主要是由于涂层在盐雾腐蚀过程中表面生成了氧化膜。通过对涂层进行 XRD 分析,发现镍基合金涂层经盐雾腐蚀后,其表面结构为 NiO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物分布在 Ni 基固溶体上,而 Cr 和 Ni 的氧化物对涂层的抗盐雾腐蚀性能具有积极的影响,经盐雾腐蚀后的涂层 XRD 图谱如图 2 所示。

表 1 镍基涂层腐蚀前后主要成分(以质量分数计)  
Tab.1 Main chemical components of the nickel-based coating before and after corrosion (mass fraction)

元素	Ni	Cr	Fe	Si	C	O
腐蚀前	62.68	16.40	8.15	5.02	7.75	0
腐蚀后	38.53	10.14	15.44	1.28	0	34.61

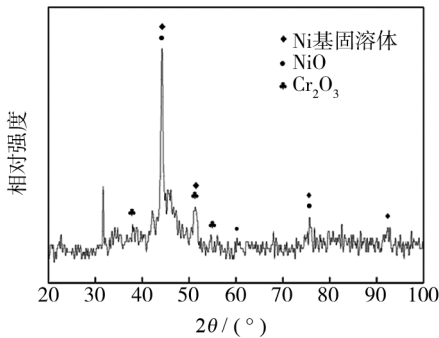


图 2 涂层经盐雾腐蚀后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the coating corroded by salt spray

2.1.3 涂层盐雾腐蚀的动力学分析

镍基合金涂层在 8,24,48,72,144,288,500,1000 h 时盐雾腐蚀质量增加分别为 4.7,7.1,9.6,13.1,20.6,27.0,30.3,35.2 mg/cm<sup>2</sup>,以腐蚀时间为横坐标,以不连续称量的方法所测得的试样腐蚀质量增加为纵坐标,对数据进行拟合,得到镍基合金涂层在盐雾腐蚀 1000 h 情况下的腐蚀动力学曲线如图 3 所示。

盐雾腐蚀质量增加的大小和腐蚀动力学曲线的形状能够反映出涂层的腐蚀程度及腐蚀规律<sup>[13-14]</sup>,得到其数学模型为:

$w=1.6751\times t^{0.4767}$  (1)

式中:w 表示涂层质量,mg;t 表示腐蚀时间,h。

镍基合金涂层在盐雾腐蚀初始阶段的前 200 h,腐蚀质量增长较为剧烈,之后缓慢增长并趋于稳定,说明了涂层表面生成的氧化膜可以阻碍腐蚀的发生。

通过对式(1)进行求导运算,即可求出涂层的腐

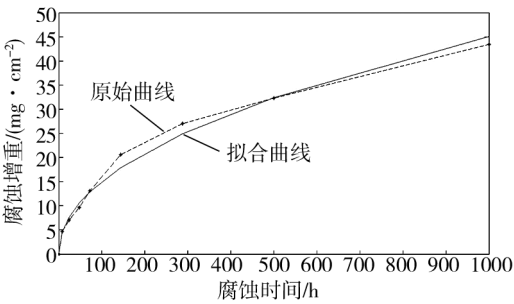


图 3 镍基合金涂层腐蚀动力学曲线

Fig.3 Corrosion dynamics curve of the nickel-based alloy coating

蚀速率。其腐蚀速率的数学模型为:

$v_{增}=0.7985\times t^{-0.5233}$  (2)

式中:v<sub>增</sub> 表示涂层质量增加量,mg/(cm<sup>2</sup>·h)。

图 4 为镍基合金涂层盐雾腐蚀速率随时间变化曲线,由于腐蚀速率为单调减函数,涂层的腐蚀速率随腐蚀时间的延长而下降,腐蚀时间为 500 h 时腐蚀速率趋于 0,氧化膜对涂层的腐蚀有明显的抑制作用,可将涂层的腐蚀速率稳定在较低值,因此涂层能够对基体起到防护作用。

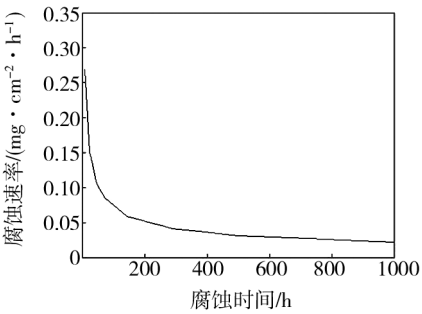


图 4 镍基合金涂层盐雾腐蚀速率随时间变化曲线

Fig.4 Variation of salt spray corrosion rate of the nickel-based alloy coating with time

2.2 极化曲线

图 5 为铜合金基体与镍基涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线,在电化学腐蚀中,腐蚀电位和腐蚀电流是评价材料耐腐蚀性能的关键因素<sup>[15]</sup>,人们更关心的是电化学腐蚀过程中腐蚀电流的大小。

由图 5 可以看出,铜合金基体和镍基合金涂层的自腐蚀电位分别为-219.9 mV 和-304.4 mV,涂层相对于基体的腐蚀电位较负,这是由材料的特性决定的。利用 Tafel 曲线外推法可得基体和涂层的自腐蚀电流密度分别为 15.961 μA/cm<sup>2</sup> 和 0.454 μA/cm<sup>2</sup>,涂层的腐蚀电流密度较基体降低了 34 倍,表明涂层的腐蚀速率远远小于基体,涂层可提高基体的耐蚀性能。

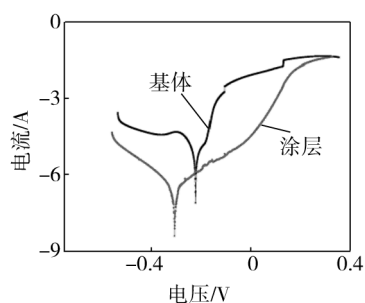


图5 铜合金基体与镍基涂层试样在3.5% NaCl溶液中极化曲线

Fig.5 Polarization curves of copper alloy substrate and nickel-based coating samples in 3.5% NaCl solution

### 3 结论

1) 采用超音速微粒沉积技术制备的镍基合金涂层,其表面熔化区环绕着未完全破碎的沉积颗粒,增加了涂层的内聚强度,减少了孔隙的数量,有利于涂层耐蚀性能的提高。

2) 涂层盐雾腐蚀的质量增加量随着时间的延长而缓慢增加,但其腐蚀速度却随着时间的延长而降低。由于涂层表面生成了连续致密的氧化膜,在盐雾腐蚀500 h后,腐蚀速度接近于零,涂层腐蚀缓慢。

3) 镍基合金涂层的腐蚀电流密度较黄铜基体降低了34倍,涂层可极大改善基体的耐腐蚀性能。

### 参考文献

- [1] 刘升. 板坯结晶器铜板材质及镀层的优化与应用[J]. 铸造设备研究, 2004(4): 28—30.  
LIU Sheng. Optimization and Application of the Crystal Implement and Surface Treatment Technology [J]. Research Studies on Foundry Equipment, 2004(4): 28—30.
- [2] 王建丽, 李光强, 朱诚意, 等. 表面改性技术在连铸结晶器上的应用进展[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(12): 58—63.  
WANG Jian-li, LI Guang-qiang, ZHU Cheng-yi, et al. Application Progress of Surface Treatment Technology for Continuous Casting Mould [J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(12): 58—63.
- [3] 石仲川, 王长亮, 汤智慧. 冷喷涂技术在轻合金再制造工程领域的研究现状[J]. 材料导报, 2014, 28(2): 97—99.  
SHI Zhong-chuan, WANG Chang-liang, TANG Zhi-hui. Research Progress on Cold Spray in Light Alloy Remanufacturing Engineering [J]. Materials Review, 2014, 28(2): 97—99.
- [4] 张明远, 兰伟, 陈亮朝. 镁合金表面镀覆工艺现状与发展[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 59—60.  
ZHANG Ming-yuan, LAN Wei, CHEN Liang-chao. Actuality and Development of Plating Processes on Magnesium Alloys [J]. Surface Technology, 2007, 36(2): 59—60.
- [5] 柳敏志, 李相波, 程旭东. 冷喷涂技术的最新进展及应用研究[J]. 材料热处理技术, 2012, 41(21): 175—177.  
LIU Min-zhi, LI Xiang-bo, CHENG Xu-dong. New Development and Application of Cold Spray Technology [J]. Material & Heat Treatment, 2012, 41(21): 175—177.
- [6] KULMALA M. Influence of Process Conditions In Laser-assisted Low-pressure Cold Spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 4502—4508.
- [7] 杨素媛, 王静, 郭启雯. 冷喷涂工艺的进展及应用现状[J]. 新技术新工艺, 2011, 2: 52—55.  
YANG Su-yuan, WANG Jing, GUO Qi-wen. The Progress and Application Status of Cold Spraying Technology [J]. New Technology & New Process, 2011, 2: 52—55.
- [8] 李文亚, 余敏. 冷喷涂技术的最新研究现状[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 95—98.  
LI Wen-ya, YU Min. The Latest Development State of the Cold Spraying Technique [J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 95—98.
- [9] 黎文献. 有色金属材料工程概论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.  
LI Wen-xian. Introduction to Non-ferrous Metal Material Engineering [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [10] MAKOTO W, CHRISTOPH B, MASAYUKI K. Effect of Nitrogen Flow Rate on Microstructures and Mechanical Properties of Metallic Coatings by Warm Spray Deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 232: 587—599.
- [11] 朱胜, 刘玉项, 王晓明, 等. 氢气流量对超音速微粒沉积 Al-12Si 涂层的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014(6): 1504—1509.  
ZHU Sheng, LIU Yu-xiang, WANG Xiao-ming. Effect of Hydrogen Flow Rate on Al-12Si Coating by Supersonic Particles Deposition [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014(6): 1504—1509.
- [12] JONES R, MATTHEWS N, RODOPOULOS C A, et al. On the Use of Supersonic Particle Deposition to Restore the Structural Integrity of Damaged Aircraft Structures [J]. International Journal of Fatigue, 2011, 33(9): 1257—1267.
- [13] 刘晓明, 董俊慧. 高速火焰喷涂 Ni60B 涂层抗蚀性能研究[J]. 材料热处理技术, 2010, 39(12): 137—140.  
LIU Xiao-ming, DONG Jun-hui. Study on Corrosion Resistance of Ni60B Coating Prepared by High Velocity Flame Spraying [J]. Material & Heat Treatment, 2010, 39(12): 137—140.



- [14] 张杰,陶凯,崔华,等. AC-HVAF 喷涂高铬镍基合金纳米结构涂层的热腐蚀性能研究[J]. 表面技术,2007,36(6):18—21.  
ZHANG Jie,TAO Kai,CUI Hua,et al. Hot Corrosion Behavior of Nanostructured High Chromium Content Nickel Based Alloy Coating Prepared by AC-HVAF Technique[J]. Surface Technology,2007,36(6):18—21.
- [15] 李长久,杜翠薇. 腐蚀试验方法及监测技术[M]. 北京:中国石化出版社,2007.  
LI Chang-jiu,DU Cui-wei. Corrosion Test Method and Monitoring Technology[M]. Beijing:China Petrochemical Press,2007.
- 
- (上接第 110 页)
- [11] ZHANG S G,LEI W. QSAR Study on N-containing Corrosion Inhibitors; Quantum Chemical Approach Assisted by Topological Index[J]. Journal of Molecular Structure,2005,732(1/3):173—182.
- [12] LASHGARI M. A Simple and Fast Method for Comparison of Corrosion Inhibition Powers between Pairs of Pyridine Derivative Molecules[J]. Corrosion,2005,61(8):778—783.
- [13] NECLA C,ESVET A. The Inhibition Effect of Some Pyrimidine Derivatives on Austenitic Stainless Steel in Acidic Media[J]. Materials Chemistry and Physics,2011,126(3):983—988.
- [14] BERNHARD H. A Comparison of Geometry Optimization with Internal, Cartesian, and Mixed Coordinates[J]. International Journal of Quantum Chemistry,1992,44(26):243—252.
- [15] 杨频. 分子中的电荷分布和物性规律[M]. 太原:山西大学出版社,1992.  
YANG Pin. Charge Distribution in Molecules and Regularity of Matter Properties[M]. Taiyuan:Shanxi University Press,1992.
- [16] HART R G. The Effects of Water Vapor on Solidification of Galvanized Coatings [J]. Metallurgical Transactions B,1984,15(2):393—395.
- [17] LIN K L. Correlation of Microstructure with Corrosion and Electrochemical Behavior of the Batch-type Hot-dip Al-Zn Coatings; Part I[J]. Corrosion Science,1991(1):9—17.
- [18] JU H. Aminic Nitrogen-bearing Polydentate Schiff Base Compounds as Corrosion Inhibitors for Iron in Acidic Media; a Quantum Chemical Calculation [J]. Corrosion Science,2008,50(3):865—871.
- [19] 胡松青,胡建春,范成成,等. 新型咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论实验研究[J]. 化学学报,2010,68(20):2051—2058.  
HU Song-qing, HU Jian-chun, FAN Cheng-cheng, et al. Theoretical and Experimental Study of Corrosion Inhibition Performance of New Imidazoline Corrosion Inhibitors [J]. Acta Chimica Sinica,2010,68(20):2051—2058.
- [20] 柳鑫华,孙彩云,王庆辉. 用表面分析的方法研究复合缓蚀剂在天然海水中的缓蚀阻垢机理[J]. 表面技术,2013,42(3):19—22.  
LIU Xin-hua,SUN Cai-yun,WANG Qing-hui. Mechanism of Compound Inhibitors in Natural Sea Water with Methods of Surface Analysis [J]. Surface Technology,2013,42(3):19—22.