

# 闪镀镍对冷轧板表面耐蚀性的影响

安成强, 安恺, 郝建军, 魏娟

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

**摘要:** **目的** 提供一种提高冷轧板(普冷板)表面耐蚀性的新方法。**方法** 在冷轧板表面闪镀镍。利用扫描电镜观察表面形貌,利用EDS能谱测定表面沉积的镍元素含量,测试Tafel极化曲线和交流阻抗谱,研究闪镀镍对冷轧板表面状态和电化学性能的影响。采用点滴实验和湿热实验评价冷轧板表面的耐蚀性能。**结果** 当闪镀温度为45~55℃,电流密度为3~6 A/dm<sup>2</sup>,闪镀时间为15~20 s时,沉积到基板表面的镍元素原子数分数达到40.1%以上。此时,冷轧板表面的点滴变色时间明显延长,在潮湿条件下的锈蚀面积明显减少。电化学测试也发现在冷轧板表面闪镀镍后,表面腐蚀电流明显降低,交流阻抗弧变大。**结论** 闪镀镍可以改变冷轧板的表面状态和电化学性能,使冷轧板的表面活性和腐蚀倾向有所降低,从而提高冷轧板表面的耐蚀性能。该研究为冷轧板存储、运输、使用过程中的防锈提供了一种新方法,且方法简单有效、环保、实用。

**关键词:** 冷轧板; 表面防锈; 闪镀镍; 耐蚀性能

**中图分类号:** TQ153.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-3660(2015)08-0097-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.08.018

## Effects of the Pre-plating Ni on Corrosion Resistance of Cold Rolled Plate

AN Cheng-qiang, AN Kai, HAO Jian-jun, WEI Juan

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To provide a new way to improve the corrosion resistance of cold rolled plate. **Methods** The pre-plating Ni was used on the surface of cold rolled plate. The surface properties and electrochemical performance of the cold rolled plate were studied by scanning electron microscope (SEM), electrochemical methods, and energy dispersive spectrum analysis. The corrosion resistance of cold rolled plate was studied by damp heat test and spot test. **Results** The nickel content of substrate surface was over 40.1% under conditions of temperature 45~55℃, current density 3~6 A/dm<sup>2</sup> and electroplating time 15~20 s. The time of CuSO<sub>4</sub> dropping corrosion test was significantly increased and the corrosion area was reduced. Electrochemical test showed that the properties was significantly improved. The corrosion resistance of cold rolled plate was remarkably enhanced. **Conclusion** Flash nickel plating could change the surface state and electrochemical properties of cold rolled plate. Surface activity and corrosion tendency were reduced. The corrosion resistance was greatly improved. This method might provide a new technique for the storage, transportation and use process of cold rolled plate, which is simple, effective, environment friendly and practical.

**KEY WORDS:** cold rolled plate; anti-corrosion of the surface; pre-plating Ni; corrosion resistance

收稿日期: 2015-05-12; 修订日期: 2015-07-10

Received: 2015-05-12; Revised: 2015-07-10

作者简介: 安成强(1962—),男,辽宁人,教授,主要从事表面技术、金属腐蚀与防护的教学与研究。

**Biography:** AN Cheng-qiang (1962—), Male, from Liaoning, Professor, Research focus: metal corrosion and protection, surface technology.

随着我国经济的飞速发展,家用电器、电子、汽车等行业对普冷板的用量也逐渐增加,其发展和应用前景广阔<sup>[1-3]</sup>。冷轧板在生产、运输、储存、使用的过程中,如果处于潮湿环境,表面就极易产生锈蚀,因此在出厂前需进行涂防锈油和防锈包装等防护处理,以保证板材具有良好的表面质量和耐蚀能力<sup>[4-5]</sup>。涂防锈油和防锈包装虽然能较有效地防止冷轧板的锈蚀,但冷轧板在后续加工之前还需进行除油处理,增加了用户使用的工序和含油废水处理成本<sup>[6-9]</sup>。除此之外,防锈油本身和除油废液也会对环境造成污染,不符合生产过程绿色化的要求,降低了产品的竞争能力。因此,寻找一种环保、简单、有效的新处理方法来提高普冷板的表面防锈能力是很有必要的。

闪镀镍是在短时间内通过较高的电流密度,使得基板表面迅速镀上镍层的电镀方法<sup>[10-13]</sup>。在实际生产中,闪镀镍往往作为镀锌的前处理,可以降低基板表面的缺陷,获得均匀光亮的镀锌层<sup>[14]</sup>。基于闪镀镍的特点和优势<sup>[15]</sup>,文中比较了不同沉积量的闪镀镍对冷轧板表面状态和耐蚀性的影响,找出了能够明显提高冷轧板表面耐蚀性的最短闪镀时间。

## 1 实验

### 1.1 闪镀镍

实验所用冷轧板为汽车板用钢,试样的规格为4 cm×4 cm。

分别以5,10,15,20,30 s的闪镀镍时间得到不同沉积量的镀镍层。闪镀镍配方为: $\text{Ni}^{2+}$  80 g/L,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 g/L。闪镀镍工艺参数为:温度 50 ℃,电流密度 3 ~ 10 A/dm<sup>2</sup>。

### 1.2 测试表征

以闪镀镍试样和冷轧板基板为研究对象,测试6种板材的  $\text{CuSO}_4$  点滴时间、电化学性能、耐湿热性能、EDS 能谱,以评价其耐蚀性能。

#### 1.2.1 表面形貌及元素分析

采用上海缔伦光学仪器有限公司的 GX60-DS 金相显微镜和 Phenom<sup>TM</sup> proX 飞纳台式扫描电镜(能谱版)观察镀镍层的表面微观形貌,对闪镀镍层进行元素分析。

#### 1.2.2 耐蚀性能测试

1) 硫酸铜点滴实验:在室温下,将  $\text{CuSO}_4$  点滴液滴在试样表面,观察记录表面变红的时间。测试5个不同部位,取平均值作为测试结果。

2) 湿热实验:将冷轧板基板及闪镀镍不同时间的试片放置在盛有甘油水溶液的密闭干燥器中,干燥器内相对湿度为86%,之后将干燥器置于温度为49 ℃的恒温干燥箱内,36 h后考察试片表面的腐蚀情况。

3) 电化学测试:使用美国普林斯顿 273 电化学工作站测试电化学性能,采用三电极体系,参比电极选择 217 型饱和甘汞电极,辅助电极为 213 型铂电极,测试面积为 1 cm<sup>2</sup> 的闪镀镍试片作为工作电极。将试片浸于 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中,测试极化曲线时,扫描速度为 5 mV/s;测试电化学阻抗谱时,测试电位调节在自腐蚀电位处,正弦波激励信号为 0.005 V,扫描频率范围为 100 kHz ~ 10 mHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 闪镀镍对冷轧板表面状态的影响

#### 2.1.1 表面形貌

由图 1a—c 可见,闪镀时间到达 15 s 时,在 400 倍金相显微镜下,试片表面形貌未见明显变化;随着电镀时间延长至 20 s 后,试片表面明显沉积了少量镍,与基板表面形貌明显不同。通过图 1d—f 的扫描电镜照片可以发现,闪镀 15 s 的板材与基板相比,表面稍显不同,可见少量镍附着,但不明显,到 20 s,镀镍量继续微弱增加。

#### 2.1.2 元素含量

使用 SSX-550 型扫描电镜(SEM)对不同闪镀时间的冷轧板进行全屏面扫描,EDS 分析表面元素含量的结果见图 2 和表 1。由图 2 和表 1 可知,随着闪镀镍时间的延长,冷轧板表面 Ni 元素的含量逐渐增大,5 s 时的表面 Ni 元素原子数分数仅为 11.5%,此时表面状态无明显变化;当闪镀时间达到 15 s 时,Ni 元素原子数分数达到 40.3%,表面状态稍有变化;闪镀时间达 30 s 时,Ni 元素原子数分数已达到 70.1%,但此时还未完全覆盖基板。这与金相显微镜和扫描电镜观察的表面形貌相吻合,说明在闪镀镍 0 ~ 30 s 范围内,冷轧板表面的镍含量逐渐增大。

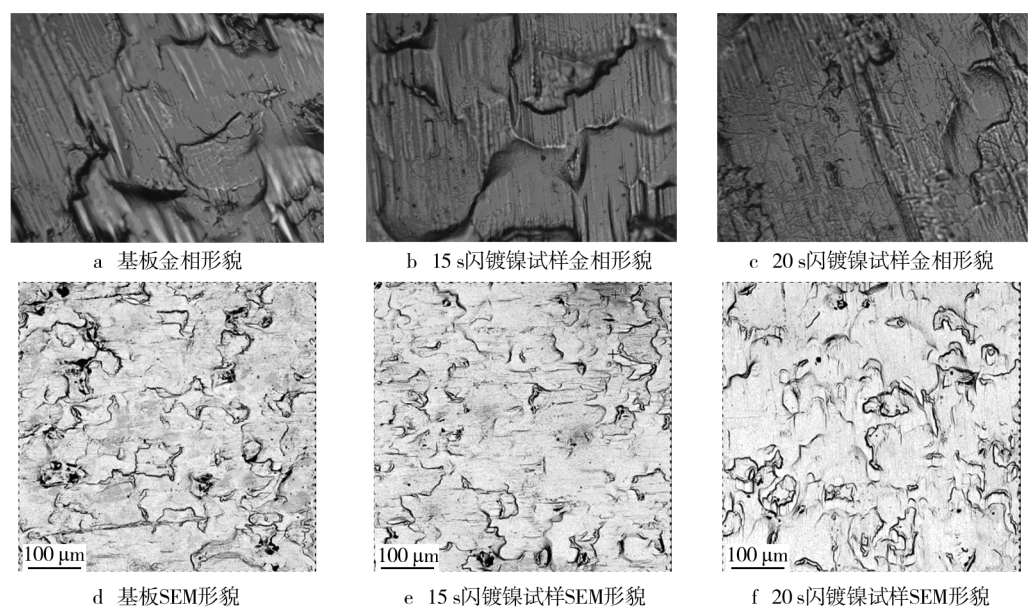


图1 基板及闪镀镍试样的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of substrate and nickel plating samples: a) metallograph of substrate; b) metallograph of 15 s nickel plating sample; c) metallograph of 20 s nickel plating sample; d) SEM of substrate; e) SEM of 15 s nickel plating sample; f) SEM of 20 s nickel plating sample

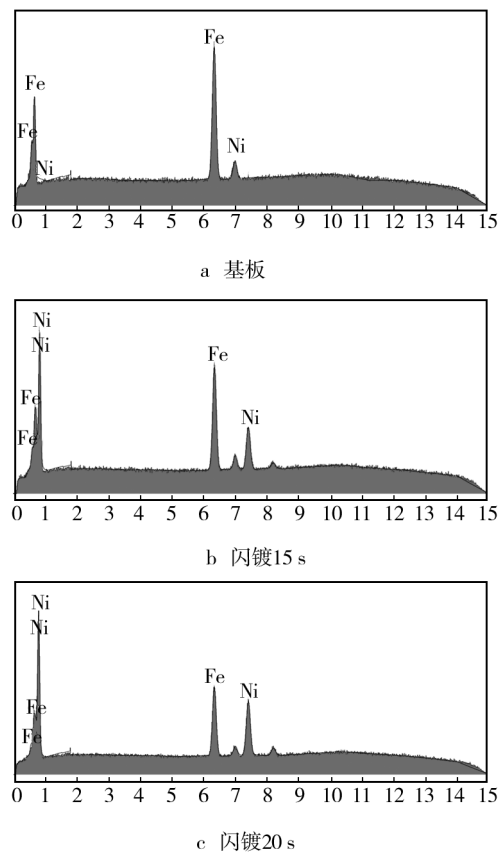


图2 基板及闪镀镍试样的EDS能谱图

Fig. 2 EDS of substrate and nickel plating samples: a) substrate; b) 15 s nickel plating sample; c) 20 s nickel plating sample

表1 表面元素含量  
Tab.1 Surface element percentages

闪镀时间/s	Fe 原子数分数/%	Ni 原子数分数/%
0	100.0	0
5	88.5	11.5
10	68.1	31.9
15	59.7	40.3
20	43.5	56.5
30	29.9	70.1

2.2 闪镀镍对冷轧板表面电化学性能的影响

基板及闪镀镍试样的 Tafel 极化曲线和电化学阻抗谱分别见图3、图4,相应的参数见表2。由图3和表2可知,冷轧板基板的自腐蚀电位明显低于其他试片的自腐蚀电位;闪镀时间为15,20,30 s的三个试样自腐蚀电位和自腐蚀电流密度较为接近,且自腐蚀电流密度明显小于冷轧板基板和闪镀时间为5,10 s的试样。此外,闪镀10~30 s的试样的极化电阻值是冷轧板基板及闪镀5 s试样的2倍以上。综上分析,闪镀镍时间为15,20,30 s的冷轧板耐蚀性明显高于基板。

由图4可以得知,闪镀镍对冷轧板电化学阻抗谱的影响较大。闪镀5 s的试样阻抗弧半径明显大于冷轧板基板,闪镀10 s的试样阻抗值与闪镀5 s的试样接近。当闪镀时间为15~30 s时,试样阻抗值较大,

明显大于冷轧板基板和闪镀 5, 10 s 的试样, 有较高的耐蚀性能。

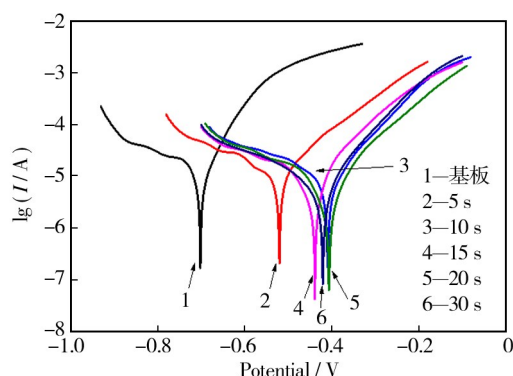


图3 基板及闪镀镍试样的 Tafel 极化曲线

Fig. 3 Tafel curves of substrate and nickel plating samples

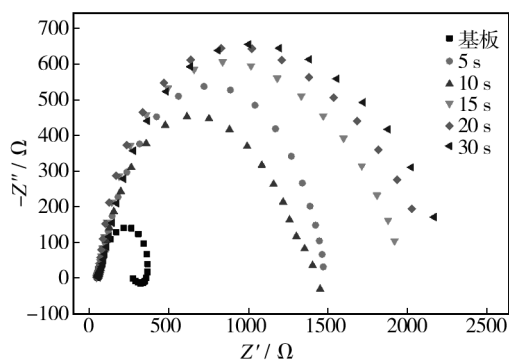


图4 基板及闪镀镍试样的电化学阻抗谱

Fig. 4 EIS of substrate and nickel plating samples

表2 动电位极化法测得的电化学参数及线性极化法测得的极化电阻

Tab. 2 Electrochemical parameters measured by potentiodynamic polarization and polarization resistance by linear polarization

闪镀时间/s	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/\Omega$
基板	-0.704	$1.75 \times 10^{-5}$	1582
5	-0.520	$1.87 \times 10^{-5}$	1852
10	-0.411	$1.21 \times 10^{-5}$	2809
15	-0.439	$9.52 \times 10^{-6}$	4158
20	-0.402	$5.52 \times 10^{-6}$	6265
30	-0.422	$6.71 \times 10^{-6}$	4494

结合前期能谱分析可知, 闪镀时间为 5 ~ 10 s 时, 冷轧板表面镍含量较低, 原子数分数仅为 11.5% ~ 31.9%, 此时对冷轧板表面电化学性能的影响较小, 因此自腐蚀电流密度与基板处于同一数量级, 且极化电阻与基板相差不大。当闪镀时间达到 15 s 时, 表面

镍原子数分数已达到 40%, 明显改变了冷轧板表面的电化学性能, 此时的自腐蚀电位明显正移, 自腐蚀电流密度比基板减小 1 个数量级; 极化电阻变为基板的 2 倍, 阻抗值明显升高。闪镀时间继续延长, 电化学性能随之提高, 但提高的幅度不大。分析表明, 闪镀镍降低了冷轧板的表面活性和腐蚀倾向, 提高了冷轧板表面的耐蚀性。

## 2.3 闪镀镍对冷轧板表面耐蚀性的影响

### 2.3.1 硫酸铜点滴实验

图 5 为  $\text{CuSO}_4$  点滴实验结果。如图 5 所示, 基板上点滴  $\text{CuSO}_4$  时, 瞬间变色, 说明冷轧板的表面活性较高, 铁迅速与铜离子发生置换反应。闪镀时间为 5, 10 s 时,  $\text{CuSO}_4$  点滴变色时间也较短, 此时基板表面的镍沉积量较少, 镀镍层对冷轧板的防护能力较弱, 说明 10 s 以内的闪镀镍对冷轧板耐蚀性提升有限。当闪镀时间达到 15 s 时,  $\text{CuSO}_4$  点滴变色时间明显延长, 说明此时的镀镍层明显降低了冷轧板表面活性, 提升了冷轧板的耐蚀性能。在 15 ~ 30 s 范围内, 随着闪镀时间的延长,  $\text{CuSO}_4$  点滴变色时间持续增加, 闪镀镍试样的耐蚀性逐步增强。结合成分及电化学分析, 认为闪镀 15 ~ 30 s 已基本满足耐蚀性要求。

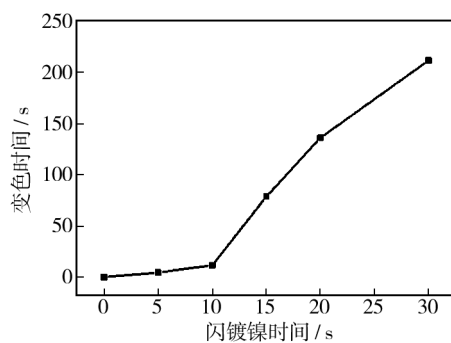


图5  $\text{CuSO}_4$  点滴变色时间

Fig. 5 The time of  $\text{CuSO}_4$  dropping corrosion test

### 2.3.2 湿热实验

图 6 为湿热实验后的照片。根据图 6 得出基板及闪镀镍 5, 10, 15, 20, 30 s 试样的腐蚀面积百分比依次为 80%, 68%, 43%, 17%, 10%, 8%。可以看出, 经过 36 h 的湿热试验后, 基板腐蚀最为严重。闪镀 5 s 的冷轧板腐蚀面积降低, 说明少量的镀镍层提高了冷轧板的耐蚀性。随着闪镀时间的延长, 腐蚀面积逐渐减小, 试样耐蚀性能提高。当闪镀镍时间达到 15 s 时, 形成的闪镀镍层明显改变了冷轧板的表面状态和电化学性能, 从而提高了冷轧板表面的防锈能力。闪



镀30 s的试样与闪镀20 s的试样相比,虽然耐蚀性有所提高,但提高有限,差异不大。考虑到实际的成本问题,闪镀时间以15~20 s为宜。

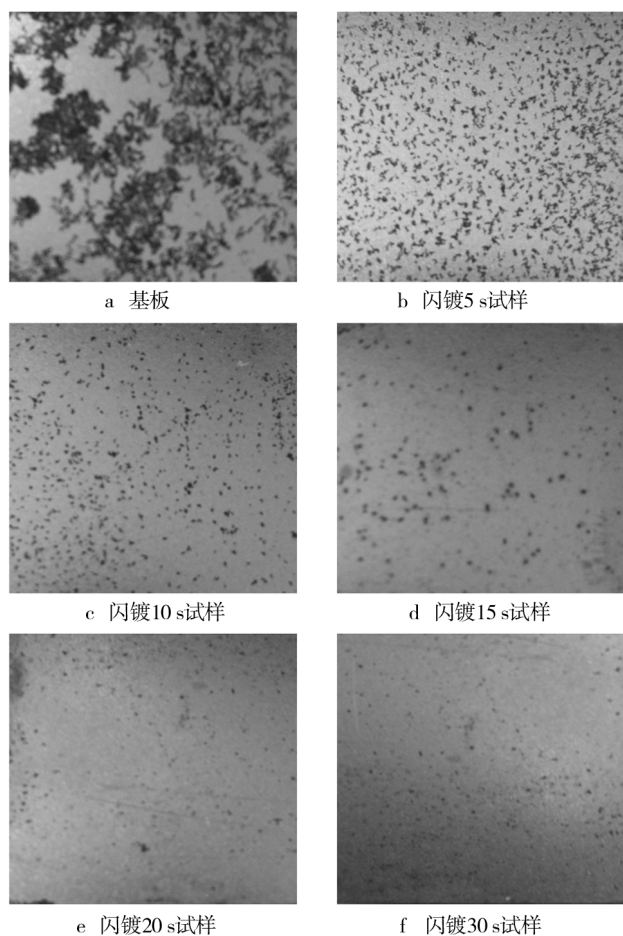


图6 湿热实验后的腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphology of samples after damp heat test

### 3 结论

1) 闪镀温度为45~55℃,电流密度为3~6 A/dm<sup>2</sup>,闪镀时间为15~20 s时,冷轧板闪镀镍后的表面微观形貌发生明显变化,表面镍原子数分数达到40.1%以上。

2) 闪镀镍改变了冷轧板表面的电化学性能。当闪镀时间达到15 s时,冷轧板的自腐蚀电位明显正移,自腐蚀电流密度比闪镀镍前降低1个数量级;极化电阻变为闪镀镍前的2倍,阻抗值也明显升高。可见闪镀镍降低了冷轧板的表面活性和腐蚀倾向,提高了冷轧板表面的耐蚀性。

3) 闪镀一定量的镍后,冷轧板的表面活性明显降低,防锈能力显著提高。

4) 闪镀镍可以提高冷轧板表面的耐蚀性能,是

冷轧板在存储、运输、使用过程中一种简单的防锈新方法。

### 参考文献

- [1] 郭晓波,钟莉莉,刘跃华.冷轧板常见表面缺陷特征及成因分析[J].鞍钢技术,2011,372(6):37—41.  
GUO Xiao-bo, ZHONG Li-li, LIU Yue-hua. Characteristics of Common Defects on the Surface of Cold-rolled Sheet and Analysis on Causes Leading to These Defects[J]. Angang Technology, 2011, 372(6):37—41.
- [2] 刘丽燕,张树堂.冷轧板带钢生产的结构调整与发展方向[J].轧钢,2010,27(3):1—6.  
LIU Li-yan, ZHANG Shu-tang. Structure Adjustment and Development Direction of Cold Rolled Strip Production[J]. Steel Rolling, 2010, 27(3):1—6.
- [3] 肖白.我国冷轧板带生产技术进步20年及展望[J].轧钢,2004,21(6):16—19.  
XIAO Bai. Progress in Technology of Cold Strip Production during the Last Twenty Years in China and Its Prospect[J]. Steel Rolling, 2004, 21(6):16—19.
- [4] 何其平.攀钢冷轧产品涂装过程中的环保性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2006.  
HE Qi-ping. Research on Environmental Performance on PZH Steel Cold Rolled Products of Coating Process[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.
- [5] 张二水,张宏金.冷轧板防锈油的研制[J].石油炼制与化工,1993,24(3):7—9.  
ZHANG Er-shui, ZHANG Hong-jin. The Preventive Oils for Steel Strips[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1993, 24(3):7—9.
- [6] 杨响云,洪运涛,万承胜,等.带钢表面清洁度的探讨[J].上海金属,2007,29(5):168—170.  
YANG Xiang-yun, HONG Yun-tao, WAN Cheng-sheng, et al. Analysis of the Strip Cleanness[J]. Shanghai Metals, 2007, 29(5):168—170.
- [7] 邹美平,邴希,钟庆东.表面污染物对冷轧低碳钢板耐大气腐蚀性能的影响[J].腐蚀与防护,2002,23(5):196—198.  
ZOU Mei-ping, LI Xi, ZHONG Qing-dong, et al. Influence of Surface Contamination on Atmospheric Corrosion Performance of Cold-rolled Steel Plates[J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(5):196—198.
- [8] 许斌,刘春明,安成强,等.冷轧板的各工序形貌及表面清洁度分析[J].表面技术,2010,39(4):53—54.  
XU Bin, LIU Chun-ming, AN Cheng-qiang, et al. Study on the Surface Morphology and Cleanness of Different Process

- on Cold-rolled Steel[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 53—54.
- [9] 顾云飞, 毕筱曼, 邵忠财, 等. 表面残油量对二次冷轧镀锡板耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2014, 34(2): 44—46.
- GU Yun-fei, BI Xiao-man, SHAO Zhong-cai, et al. Effects of Surface Residual Oil Amount on Corrosion Resistance of Double Reduced Tinplate[J]. Electroplating & Pollution Control, 2014, 34(2): 44—46.
- [10] 周华, 刘洪军, 王丽波. 锌合金表面碱性预镀+酸性化学镀镍层分析[J]. 热加工工艺, 2011, 40(18): 127—130.
- ZHOU Hua, LIU Hong-jun, WANG Li-bo. Analysis of Alkaline Pre-nickel Plating and Acidic Nickel Plating on Zinc Alloy[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(18): 127—130.
- [11] 徐金来, 赵国鹏, 胡耀红. 钢铁表面四种预镀工艺比较[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(3): 14—16.
- XU Jin-lai, ZHAO Guo-peng, HU Yao-hong. Comparison between Four Pre-plating Processes on the Surface of Steel Matrix[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(3): 14—16.
- [12] 刘超, 曹家勇, 唐成龙, 等. 闪镀槽流道阻尼板的优化设计[J]. 机械设计与制造, 2013(12): 1—3.
- LIU Chao, CAO Jia-yong, TANG Cheng-long, et al. Optimization Design of Damping Plate for Flash Plating Bath[J]. Machinery Design & Manufacture, 2013(12): 1—3.
- [13] 覃奇贤, 郭鹤桐, 刘淑兰, 等. 电镀原理与工艺[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993.
- TAN Qi-xian, GUO He-tong, LIU Shu-lan, et al. Electroplating Principle and Technology[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1993.
- [14] 主沉浮, 于萍, 孙瑛. 机械镀锌工艺及镀层耐蚀性能研究[J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(2): 4—7.
- ZHU Chen-fu, YU Ping, SUN Ying. Mechanical Galvanizing and Corrosion Resistance of the Deposits[J]. Electroplating & Finishing, 1996, 15(2): 4—7.
- [15] 武剑, 陈阵, 司云森, 等. 1060 铝基闪镀镍最佳工艺探讨[J]. 材料保护, 2011, 44(6): 34—36.
- WU Jian, CHEN Zhen, SI Yun-sen, et al. Technology of the Pre-plating Ni on 1060 Aluminium Base[J]. Materials Protection, 2011, 44(6): 34—36.

(上接第 64 页)

- [6] WANG L. Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding[J]. Applied Surface Science, 2003, 211: 308—314.
- [7] 李朋, 潘邻, 张良界, 等. 奥氏体不锈钢渗碳层的组织及耐蚀强化性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 69—71.
- LI Peng, PAN Lin, ZHANG Liang-jie, et al. Study on Structure and Corrosion Resistance Analysis of Carburizing Organization of Austenitic Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 69—71.
- [8] LI G J, PENG Q, WANG Y, et al. Effect of DC Plasma Nitriding Temperature on Microstructure and Dry-sliding Wear Properties of 316L Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 2749—2754.
- [9] SINGH V, MARCHEV K, COOPER C V, et al. Intensified Plasma-assisted Nitriding of AISI 316L Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160: 249—258.
- [10] SUH B S, LEE W J. Surface Hardening of AISI 316L Stainless Steel using Plasma Carburizing[J]. Thin Solid Film, 1997: 185—192.
- [11] TSUJIKAW M, YOSHID A, YAMAUCHI N, et al. Surface Material Design of 316 Stainless Steel by Combination of Low Temperature Carburizing and Nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 507—511.
- [12] VALENCIA-ALVARADO R, PIEDAD-BENEITEZ A, ZQU-EZ J, et al. Nitriding of AISI 304 Stainless Steel in a 85% H<sub>2</sub>/15% N<sub>2</sub> Mixture with an Inductively Coupled Plasma Source[J]. Vacuum, 82: 1360—1363.
- [13] TSUJIKAWA M, YAMAUCHI N, UEDA N, et al. Behavior of Carbon in Low Temperature Plasma Nitriding Layer of Austenitic Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193: 309—313.
- [14] SHEN L, WANG L, WANG Y Z, et al. Plasma Nitriding of AISI 304 Austenitic Stainless Steel with Pre-shot Peening[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204: 3224—3227.
- [15] FERNANDES F A P, CASTELETTI L C, GALLO J. Microstructure of Nitrided and Nitrocarburized Layers Produced on a Superaustenitic Stainless Steel[J]. Journal of Materials and Research and Technology, 2013, 2(2): 158—164.
- [16] GAO Y X, YI J. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on Microstructure and Wear Behavior of Electrospark Deposited Ni-based Coatings[J]. Surface Review and Letters, 2013, 20(6): 1350060.
- [17] BHUSHAN B. 摩擦学导论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- BHUSHAN B. Introduction to Tribology[M]. Beijing: China Machine Press, 2006.