

文章编号: 1001-3849(2005)04-0001-04

# 盐酸介质中镍基合金镀层的电化学腐蚀行为

杨防祖, 黄炳强, 黄 令, 许书楷, 周绍民

(厦门大学 化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 在含有硫酸镍、钨酸钠和柠檬酸三铵的电解液中获得镍-钨合金电沉积层。在分别含有二甲胺硼烷和二氧化锆粒子的上述电解液中, 电沉积获得Ni-W-B合金和Ni-W-(ZrO<sub>2</sub>)复合镀层。采用电化学实验方法研究所获得的Ni-W、Ni-W-B和Ni-W-(ZrO<sub>2</sub>)镀层在盐酸介质中的腐蚀行为, 结果表明: 所获得的镀层均有较好的耐蚀性; Ni-W和Ni-W-B镀层比Ni-W-(ZrO<sub>2</sub>)镀层有较好的抗腐蚀能力。

**关键词:** 镍基合金; 镀层; 腐蚀行为; 电沉积

**中图分类号:** TQ 153.2      **文献标识码:** A

## Electrochemical Corrosion Behavior of Nickel-base Alloy Coatings in Hydrochloric Acid

YANG Fang-zu, HUANG Bing-qiang, HUANG Ling, XU Shu-kai, ZHOU Shao-min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Ni-W alloy was electrodeposited from the electrolyte solution containing sodium tungstate, nickel sulfate and ammonium citrate. Ni-W-B alloy and Ni-W-(ZrO<sub>2</sub>) composite coating were electrodeposited from the Ni-W electrolyte solution containing dimethylamine borane and zirconia particles respectively. The corrosion behavior of the Ni-W, Ni-W-B and Ni-W-(ZrO<sub>2</sub>) coatings in the medium of hydrochloric acid were studied by the electrochemical method. The results showed that all the obtained coatings presented in good corrosion resistance. Ni-W and Ni-W-B coatings appeared in the better anti-corrosion ability compared to Ni-W-(ZrO<sub>2</sub>) composite coating.

**Keywords:** nickel-base alloy; coating; corrosion behavior; electrodeposition

### 引 言

金属的腐蚀通常包括均匀腐蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀、小孔腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、磨损腐蚀和应力腐蚀。金属发生钝化时, 在金属和介质之间生成

一种非常薄的、致密的、覆盖性良好的不溶产物(钝化膜), 导致金属基体和腐蚀介质隔离; 或者在金属表面形成一层吸附层, 这种吸附层改变固液界面间的双电层结构, 使金属溶解受到电化学阻滞, 反应能力显著降低。通常认为, 吸附是钝化的必要步骤, 成

收稿日期: 2004-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(29773039); 福建省自然科学基金(EO 210005)

作者简介: 杨防祖(1962-), 男, 福建莆田人, 厦门大学化学系副教授。

膜是钝化的完成步骤。

NiW 合金电沉积层具有较高的硬度, 较好的耐磨、耐腐蚀和热稳定性。在NiW 镀层中引入B 形成NiW-B 合金, 引入ZrO<sub>2</sub> 形成NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 复合镀层, 可以进一步提高镀层的硬度、耐磨等性能。本文在含有钨酸钠、硫酸镍和柠檬酸铵的镀液中, 获得纳米晶NiW 合金电沉积层, 在镍-钨合金镀液中加

入二甲基胺硼烷以镀取NiW-B 合金, 以NiW 为基质并选择ZrO<sub>2</sub> 为分散粒子, 电沉积制备NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 复合镀层, 研究NiW、NiW-B 和NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 镀层在4 mol/L HCl 溶液中的腐蚀行为。

## 1 实验方法

镀液组成和实验条件列于表1。

表1 镀液组成及沉积条件

镀液组成及沉积条件	NiW	NiW-B	NiW-(ZrO <sub>2</sub> )
$\rho(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	30	30	30
$\rho(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	65	65	65
$\rho(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	100	100	100
$\rho(\text{ZrO}_2)/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			40
$\rho(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		10	
$\theta/^\circ$	60	60	60
pH	7.0~7.5	7.0~7.5	7.0~7.5
镀液搅拌	磁力搅拌	磁力搅拌	磁力搅拌
$J_K/(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	8.0	8.0	8.0
沉积时间/min	80	80	80

镀液用化学纯试剂和去离子水配制, 用氨水调节pH。电沉积NiW-B 合金镀层时, 镀液中使用的含B 物质为二甲基胺硼烷; 电沉积NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 复合镀层时, 为除去ZrO<sub>2</sub> 固体微粒中所含有的对镀液有害的杂质并提高其润湿性, 在微粒加入镀液之前, 先将微粒用清水洗涤干净, 并放入1:1 HCl 中浸泡24 h, 过滤后在1:1 硝酸中浸泡24 h。电沉积过程中, 阳极为不锈钢片, 镀NiW 和NiW-B 镀层时以不锈钢片为阴极, 镀NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 复合镀层时以紫铜片为阴极, 尺寸均为3.0 cm × 2.5 cm。镀液用磁力搅拌器搅拌。所获得的NiW 和NiW-B 镀层经过剥离, NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 复合镀层的铜基体经过过氯乙烯胶绝缘后, 进行腐蚀实验。

采用美国CH Instrument 公司的CHI660 电化学综合测试系统研究镀层的电化学腐蚀行为(Tafel 实验)。实验在玻璃三室电解池中进行。Pt 丝为辅助电极, 以Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(S), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(0.5 mol/L) 电极为参比电极(文中电位数值均相对于此电极)。NiW、NiW-B 和NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 镀层为研究电极。电解液为4 mol/L HCl 溶液。每次实验前, 研究电极用石油醚除油, 1:3 硝酸和盐酸溶液刻蚀处理, 用去离子

水认真清洗。实验从开路电位-250 mV 处开始进行, 扫描速度为1 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层的电沉积

在表1 所述的镀液组成和沉积条件下, 可以获得NiW、NiW-B 和NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 镀层。镀层组成列于表2。

表2 镀层组成

质量分数/%	NiW	NiW-B	NiW-(ZrO <sub>2</sub> )
w(Ni)	52.9	67.0	48.3
w(W)	47.1	32.0	37.3
w(B)		1	
w(ZrO <sub>2</sub> )			14.4

获得的镀层均具有金属光泽, 结构致密, 但呈现张应力, 归因于晶界滑动<sup>[1]</sup>。在合金电沉积过程中伴随着较激烈的析氢过程, NiW 和NiW-B 合金镀层与不锈钢基体之间不形成交界层, 因此结合力差, 易于剥离<sup>[2]</sup>, 而NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 复合镀层与铜基体结合牢固。研究表明, NiW 镀层呈现更加明显的纳

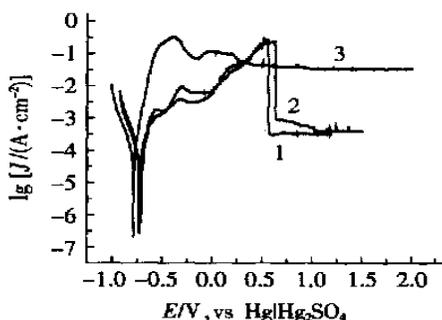
米晶结构特征<sup>[3]</sup>, NiW-B合金镀层<sup>[4,5]</sup>和 NiW-(ZrO<sub>2</sub>)复合镀层为非晶态结构。

实验发现,以不锈钢为基底时, NiW-(ZrO<sub>2</sub>)复合镀层中 ZrO<sub>2</sub> 微粒含量很低甚至难以复合共沉积。复合电沉积机理复杂,有多种理论解释,如:吸附机理、机械俘获(力学机理)、电泳机理<sup>[6]</sup>。影响复合镀的因素有:镀液的种类和组成、固体微粒的性质、粒径及其在镀液中的浓度、电流密度、pH、温度、添加剂、搅拌方式、电流波形等。显然,基体对复合电沉积的影响也不可忽视。

## 2.2 镀层的电化学腐蚀行为

非晶态镀层从合金的微观结构均匀性和化学成分特殊性而言,减少了在腐蚀介质中的微电池腐蚀;此外,非晶态合金本身活性较高,镀层在腐蚀介质中发生氧化,能迅速形成均匀的钝化膜,阻止内部进一步腐蚀,是一种很好的耐腐蚀性材料。镍基合金镀层比不锈钢具有更好的耐腐蚀性能。姚素薇等<sup>[7,8]</sup>研究指出,不锈钢 SU S304 在 30、1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀速率为 NiW 非晶镀层的 40 倍;在 30、0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀速率则为 NiW 非晶镀层的 3 倍。

图 1 为 NiW、NiW-B 和 NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 镀层在 4 mol/L HCl 溶液中的极化曲线。



1—NiW; 2—NiW-B; 3—NiW-(ZrO<sub>2</sub>)。

图 1 镀层在 4 mol/L HCl 中的极化曲线

从图 1 中看出较腐蚀电位正区域为镀层的阳极溶出及膜的形成过程,表现为电流密度的逐渐增大。钝化膜或吸附层形成后,腐蚀电流密度下降,即镀层处于钝化状态。处于钝化态的镀层仍有一定的反应能力,即钝化膜的溶解和修复(再钝化)处于动态平衡。当电位正移至超钝电位时,钝化膜溶解,电流密度迅速上升,在本实验的电位范围内没有出现镀层的超钝化现象。

与 NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 相比, NiW 和 NiW-B 合金镀

层有着较正的腐蚀电位及较小的维钝电流密度。表 3 列出了 NiW、NiW-B 和 NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 镀层在盐酸溶液中电化学腐蚀实验结果。

表 3 镍基合金镀层在盐酸溶液中的电化学腐蚀结果

镀层	NiW	NiW-B	NiW-(ZrO <sub>2</sub> )
$E_{\text{corr}}/V, \text{vs Hg}   \text{Hg}_2\text{SO}_4$	-0.73	-0.71	-0.79
$J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.1	0.044	0.12
$E_{\text{致钝}}/V, \text{vs Hg}   \text{Hg}_2\text{SO}_4$	0.56	0.63	-0.39
$J_{\text{致钝}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	250	240	330
$J_{\text{维钝}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.32	0.39	31

由表 3 可以看出,在 4 mol/L HCl 溶液中 NiW 和 NiW-B 镀层的腐蚀电位相近, NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 复合镀层腐蚀电位较负。实验结果表明 NiW 和 NiW-B 镀层比 NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 镀层有更好的抗腐蚀能力。

尽管 NiW-(ZrO<sub>2</sub>) 复合镀层在盐酸介质中的致钝电位较负,但在钝化电位区间仍出现膜的溶解现象,且维钝电流密度较大。观察 NiW 和 NiW-B 合金镀层的极化曲线,实验结果进一步表明,在含有活性阴离子(氯离子)的腐蚀介质中,钝化膜的成膜-溶解平衡受到破坏,表现为溶解占优势。其原因是:氯离子优先选择性地吸附在钝化膜上,挤掉氧原子并和钝化膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物,结果使得腐蚀电位至致钝电位范围宽广,并且在腐蚀电位和致钝电位区间出现反复的电流增大和减小的现象即多次发生成膜-溶解-成膜的现象。值得注意的是:尽管氯离子有利于钝化膜的溶解,但在 -0.56 V (NiW 合金)和 -0.63 V (NiW-B 合金)较正的电位区域仍然出现强烈的钝化现象,钝化膜稳定存在使得维钝电流密度迅速降低,且维钝电流密度不随电位的正移而发生明显的变化。

参考文献[7~9]的结果表明,在本实验条件下,镍基合金在盐酸介质中的阳极过程可能表现为: Ni 溶解, W 被氧化,与 OH<sup>-</sup>和 H<sub>2</sub>O 迅速成膜,膜致密均匀且相互支连,形成牢固的整体,钝化膜可能由含结合水的镍的氢氧化物、氧化物和钨的氧化物构成。

镍基合金镀层中,在一定条件下硼元素的加入可以消除裂纹,达到提高镀层防护性的目的<sup>[10]</sup>。钨是固溶强化元素,它可以提高镍在酸中的耐蚀能力<sup>[11]</sup>。因此,对于 NiW-B 合金镀层,硼元素引入的同时,镀层钨的含量降低了,结果其在盐酸中的耐蚀

性与NiW合金相近,腐蚀电位仅正移了约20mV,对于NiW-(ZrO<sub>2</sub>)复合镀层,由于ZrO<sub>2</sub>微粒与NiW合金基质仅通过机械咬合,两者间必然产生缝隙,增加了镀层的不均匀性,相界成为腐蚀介质容易侵入的活性区,因而,它有最弱的耐腐蚀性能,在盐酸基质中腐蚀电位最负。Tafel实验后,NiW和NiW-B非晶态镀膜表面仍然光泽,呈微黄色;而NiW-(ZrO<sub>2</sub>)表层呈蓝黑色,说明了该复合镀层在盐酸介质中较弱的耐蚀性。

### 3 结 论

电沉积获得的NiW、NiW-B和NiW-(ZrO<sub>2</sub>)镀层结构致密,表面光亮,呈现张应力。它们在盐酸介质中均有较好的耐蚀性;NiW-(ZrO<sub>2</sub>)复合镀层因为ZrO<sub>2</sub>微粒与NiW的相界成为腐蚀介质容易侵入的活性区,因而在酸性介质中,NiW和NiW-B镀层比NiW-(ZrO<sub>2</sub>)镀层有较好的抗腐蚀能力。

### 参考文献:

- [1] Iwasaki Hajime, Higashi Kenji, Nich T G. Tensile deformation and microstructure of a nanocrystalline NiW alloy produced by electrodeposition [J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 395-399
- [2] Donten Mikolaj, Cesiulis Henrikas, Stojek Zbigniew. Electrodeposition and properties of NiW, FeW and Fe-NiW amorphous alloys A comparative study [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(20): 3389-3396
- [3] Yang F Z, Guo Y F, Huang L, et al. Electrodeposition structure and corrosion resistance of nanocrystalline NiW alloy [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2004, 22(3): 228-231
- [4] 曹刚敏, 杨防祖, 黄令等. 退火前后镍钨硼合金电沉积层的结构与性能 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(2): 150-154.
- [5] Cao Gangmin, Yang Fangzu, Huang Ling, et al. Electrodeposition and structure of NiW-B amorphous alloy [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2001, 79(2): 81-84
- [6] Wu G, Li N, Wang D L, et al. A Kinetic model for the electrolytic codeposition of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with Co-Ni alloy [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2003, 19(11): 996-1000
- [7] 姚素薇, 郭鹤桐, 周婉秋, 等. 电沉积NiW非晶态合金 [J]. 化工学报, 1995, 46(1): 88-94.
- [8] 姚素薇, 张卫国, 蒋晓飞, 等. 非晶态合金镀层的耐蚀性能 [J]. 天津大学学报, 1999, 32(3): 374-377.
- [9] 王宙, 尹桂芹, 成燕, 等. NiW合金镀层在1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的腐蚀行为 [J]. 大连大学学报, 1999, 20(4): 50-52.
- [10] 朱立群, 李卫平, 王立. 硼元素对镍-钨非晶态镀层的影响 [J]. 航空制造工程, 1997, (3): 8-10.
- [11] 周融, 张祥宝, 司云森. 激光熔敷镍基合金的耐蚀性 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 278-282.

## 天津市电镀工程学会科技周活动报道

天津市电镀工程学会在第十九届科技周活动中,于2005年5月16日在天津大学科技图书馆一楼会议厅举办科学技术讲座和新产品推广会。本会会员及有关人士80余人参加了会议。

会议由赵达均秘书长主持,学会理事长唐致远教授就科技周活动主题“珍惜资源——建设节约型社会”做了讲话。由乐思化学(深圳)公司刘迪博士作《锡须现象探讨及相应改善方案》的学术报告。报告理论联系实际,得到听众的热烈欢迎。最后由天津市大东微滤膜科技有限公司和北京艾肯机械电子设备研究所分别介绍了他们的过滤机产品和超声波清洗设备,并与有关人士进行了洽谈。会议中还散发了有关的资料。

### 消息

## 长沙军民民用产品研究所 脱水防锈油荣获长沙市政府颁发的2004年

科学技术进步奖(编号2004018)。该脱水防锈油是一项发明专利,2004年4月7日由国家知识产权局授予了发明专利证书(证书号第150416号)。

产品编号为HH932脱水防锈油比市售一般产品在油品保质期、防锈性能、渗透性及脱水性方面都有较大的突破,解决了多家机械产品出口防锈难题,为机械工业出口创汇作出了一定的贡献。