

Ni60/Cu 定向结构涂层在不同浓度 H₂SO₄ 中的耐蚀性能

杨效田, 曾 荣, 王新华, 余 伦, 曹天翔, 安国升

(兰州理工大学 材料科学与工程学院 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 为了研究 Cu 元素对 Ni 基合金定向结构涂层耐蚀性能的影响, 向 Ni60 合金粉末中添加了 5% Cu (质量分数, 下同), 制备了定向结构 Ni60/Cu 复合涂层。采用电化学试验和浸泡试验, 评估了涂层在不同浓度 H₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀特性和浸泡腐蚀性能, 探讨了涂层在不同浓度 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为。结果表明, 涂层在不同浓度 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀均表现为活化-钝化-过钝化的过程, 电化学阻抗谱在整个时间常数内具有典型的容抗特征, H₂SO₄ 溶液浓度从 5% 增至 80% 时, 电荷转移电阻先减小后增大, 涂层的耐蚀性呈现先降低后升高的趋势。随着 H₂SO₄ 溶液浓度的增加, 涂层表面的腐蚀程度先加剧后逐渐减缓, 且在 H₂SO₄ 溶液浓度为 40% 时, 腐蚀电位移至最负, 腐蚀电流密度增至最大。但在 H₂SO₄ 溶液浓度达到 80% 时, 涂层表面伴有致密均匀的主要由 NiO、Cr₂O₃ 以及 Cu₂O 等组成的腐蚀反应钝化膜生成, 这些反应钝化膜在涂层表面有效地阻止了 H₂SO₄ 溶液的进一步渗透, 使得涂层在高浓度硫酸中表现出良好的耐蚀性能。

关键词: Ni60/Cu 定向结构涂层; 电化学腐蚀; 浸泡腐蚀; H₂SO₄ 溶液

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1311-10

在电力、天然气开采和石油化工等行业服役的很多设备, 常因在含固体颗粒、硫、H₂S 以及 H₂S/CO₂ 共存甚至强酸性等环境中运行而导致腐蚀, 使其容易发生破坏或失效。如电厂锅炉中的“四管”, 天然气开采和石油化工工业中的阀体、阀盖、钻杆、扶正器和管道等, 特别是用于运输浓硫酸的铁路罐车易在工作过程中发生腐蚀而造成重大的安全问题^[1-3]。因此, 寻求合适的防护措施和材料来满足设备的服役要求具有重要的现实意义。

金属基复合涂层可以同时综合多种材料的特点, 并形成 1+1>2 的复合效果, 对提高设备关键零部件的使用寿命, 降低设备在运行过程中由于腐蚀、摩擦磨损等造成的不良影响发挥了重要作用, 备受科研工作者的关注^[4]。特别地, 镍基复合涂层因其良好的附着力、优异的耐腐蚀性、耐磨性, 在表面工程领域尤其受到青睐^[5-7]。

将涂层技术应用于工业零部件表面保护从而大幅提高工件使用寿命, 取得了良好的工业价值, 其中镍基复合涂层因其良好的耐腐蚀性能而备受关注^[8]。金国等^[9]在 45# 钢表面制备了 Ni-石墨烯复合镀层并对复

合镀层的耐腐蚀性能进行了研究, 结果表明, Ni-石墨烯复合镀层的耐腐蚀性能明显高于基材。Deo 等^[10]在低碳钢上沉积了 Ni-Cu 合金涂层, 发现涂层具有更高的腐蚀电位, 对基材起到了良好的保护作用。Zhang 等^[11]在 304 不锈钢上合成了 Ni-Al₂O₃ 复合涂层, 采用浸泡和电化学测试对涂层的耐蚀性进行了评估, 测试表明, Ni-Al₂O₃ 复合涂层的腐蚀电流密度比 304 不锈钢低约 67.0%, 这是由于致密的 Ni-Al₂O₃ 复合涂层可以抑制 Cl⁻ 和 H⁺ 的渗透, 使腐蚀反应不易发生, 致使涂层表现出优异的耐腐蚀性。然而, 随着科技发展, 工业设备越来越多的要求能够承受复杂苛刻工况的使用, 这对工业零部件的工作能力和服役寿命提出了更高的要求。研究能够承受摩擦、腐蚀交替变化环境下稳定的工业零部件保护层, 这将对涂层技术的发展具有重要意义。通过对涂层从结构上的创新设计和成分的优化匹配进一步提高涂层的防护性能是一种提升涂层性能的有效方法^[12-13]。基于涂层减摩耐磨、耐腐蚀综合性能的优化提升设计, 前期研究在成功制备 Ni60 定向结构耐磨涂层的基础上, 将具有减摩、耐腐蚀性能的 Cu 元素引入涂层, 研制了 Ni60/Cu 定向结构复

收稿日期: 2022-03-18

基金项目: 甘肃省自然科学基金 (20JR5RA471)

作者简介: 杨效田, 男, 1971 年生, 博士, 副研究员, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: yangxt@lut.edu.cn

合涂层,研究了 Ni60/Cu 复合涂层的耐磨减摩性能^[14],研究表明, Cu 元素的引入显著增强了涂层的减摩性能,使涂层表现出良好的减摩耐磨性能。本工作在前期研究的基础上,针对该涂层未来在油田环境、海洋船体、化工行业以及酸雨或湿气与硫的交替等复杂环境下的使用^[15-18],采用电化学试验和浸泡试验评估了不同浓度 H₂SO₄ 溶液中 Ni60/Cu 定向结构复合涂层的耐蚀特性,并对相关机理进行了研究,这将为评估其在酸性环境下的应用提供有价值的参考。

1 实验

喷涂基材选用 45#钢,尺寸为 100 mm×100 mm×13 mm。选择 Ni60A 自熔性合金粉末和 Cu 粉末为喷涂粉末,其中 Ni60A 自熔性合金粉末粒度为 48~106 μm,具体化学成分见表 1, Cu 粉末采用纯度

表 1 Ni60 自熔性合金粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of Ni60 alloy powder (ω/%)

Cr	Fe	Si	B	C	Ni
15-20	0-5	3.5-5.5	2.5-3.5	0.5-1.1	Bal.

大于 99.99% 的商用粉体,粒度为 25~75 μm。原始 Ni60 自熔性合金粉末和 Cu 粉末的微观形貌如图 1 所示,粉末大部分为球状颗粒。对 2 种粉末进行 XRD 物相分析,结果如图 2 所示,可见, Ni60 自熔性合金粉末主要由 γ-Ni, Ni₃Fe, Cr₂₃C₆, Cr₂B 以及少量的 Ni₃B, Ni₂Si 组成;铜粉为单一的 Cu 相,粉末中没有杂质出现,所选粉末质量较好。喷涂粉末配比按照 Ni60+5%Cu (质量分数)混合,并进行机械搅拌 4 h,使粉末充分混合均匀。对混合粉末的微观形貌及分布进行观察,如图 3 所示,粉末球形度整体上较好,且从粉末分布状态中可见 2 种粉末混合较为均匀。球形的粉末在喷涂过程中的流动性好,有利于提高涂层的质量。

喷涂前,对基材表面进行除污、喷砂处理,然后用无水乙醇反复清洗基材表面,清洗干净后将基材放置烘箱中待用。采用型号为 SPH 的火焰喷涂设备在基材上预制厚度约为 0.7 mm 的 Ni60/5%Cu 复合涂层。将喷涂后的 Ni60/5%Cu 复合涂层切割成尺寸为 Φ30 mm×13 mm 的待处理试样,采用深圳双平电源技术有限公司生产的型号为 SPG-30B 的高频感应加热设备和自主设计与之配套的定向冷却装置,对试样进行感应重熔和强制冷却处理,制备 Ni60/5%Cu 定向结构

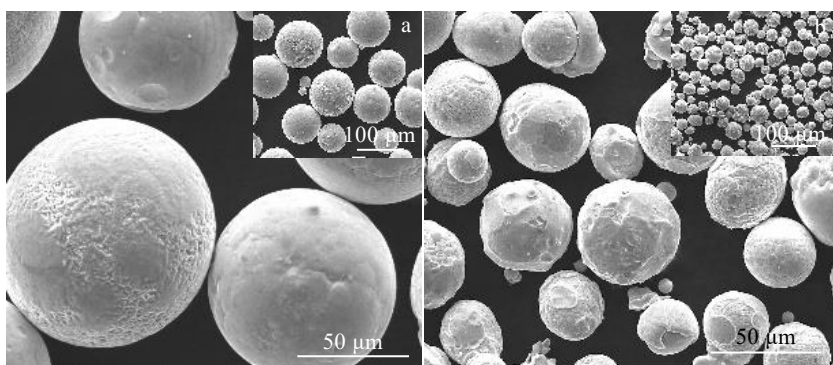


图 1 Ni60 自熔性合金粉末和 Cu 粉末的微观形貌

Fig.1 SEM morphologies of Ni60 alloy powder (a) and Cu powder (b)

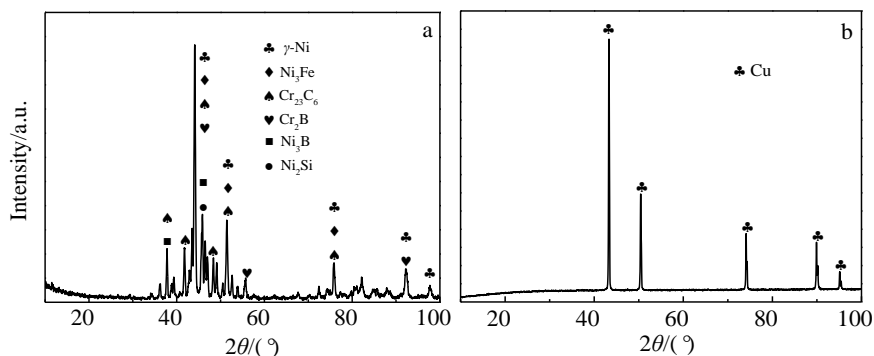


图 2 Ni60 自熔性合金粉末和 Cu 粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ni60 alloy powder (a) and Cu powder (b)

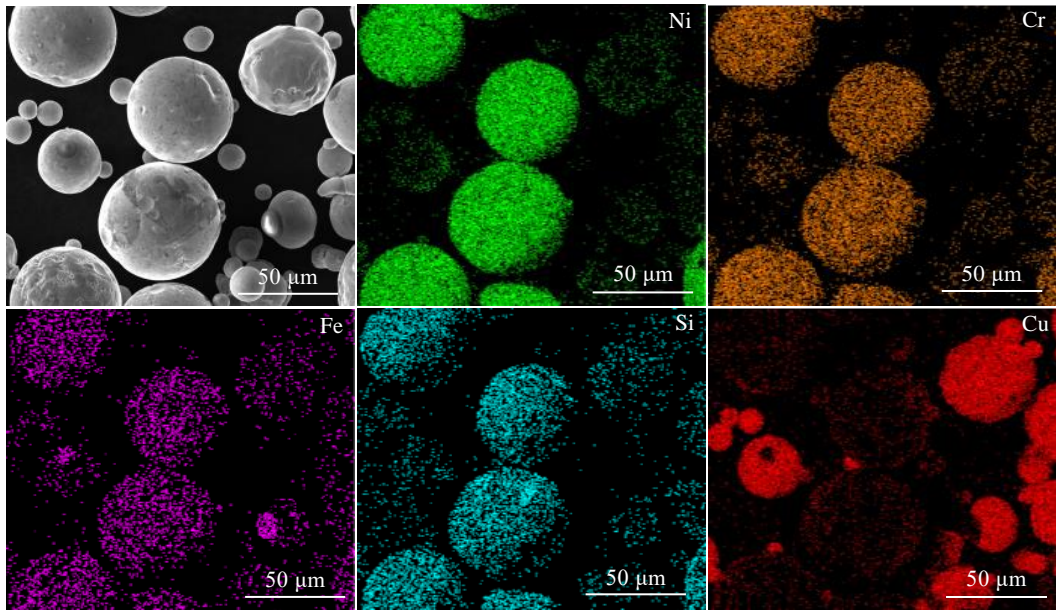


图3 混合粉体的 SEM 形貌及 EDS 元素面扫描

Fig.3 SEM morphology of the mixed powders and EDS element mappings

复合涂层。其中, 感应加热功率为 2 kW, 频率为 160~170 kHz, 涂层试样与感应线圈间隙为 3~4 mm, 循环冷却水的流量为 1.886 mL/(min mm²)。

将制备的定向结构涂层试样切割成尺寸 10 mm×10 mm×3 mm 腐蚀试样, 并将试样用不同目数的砂纸打磨、抛光, 依次在去离子水和无水乙醇中超声清洗, 然后吹干。在处理好的涂层试样基体面上焊接铜导线并用环氧树脂密封, 保留涂层表面待测面积为 1.00 cm², 将制备好的涂层试样放在干燥器中待完全固化后进行后续测试。

采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660D 型电化学工作站进行电化学腐蚀性能测试, Pt 片为辅助电极, 涂层试样为工作电极, 选择腐蚀液对应的 Hg/HgSO₄ 为参比电极构成三电极体系。试验在室温 (25±0.1 °C) 下, 不同浓度 (5%、20%、40%、60%、80%, 质量分数) H₂SO₄ 腐蚀液中进行。试验前, 所有工作电极均在 -1 V(Hg/HgSO₄) 极化 5 min, 尽可能避免在自然状态下形成的氧化膜对测试的影响。在电化学测试前, 电极体系需置于腐蚀液中直到获得稳定的开路电位, 进而保证整个测试状态的电化学稳定性。电化学阻抗谱测试均在稳定的开路电位下进行, 频率范围为 10⁵~0.005 Hz。采用 ZView 软件拟合电化学阻抗谱的等效电路模型。在极化曲线测试中, 扫描范围为 -1~+1 V_{SCE}, 扫描速率为 0.01 mV/s。在同一参数下, 所有的电化学测试均至少重复 3 次来保证试验结果的可靠性。浸泡试验试样处理方法采用与电化学试验同

样的处理方法, 将涂层试样抛光处理并清洗风干后用环氧树脂密封处理, 裸露涂层待测试面 1.00 cm², 并在室温下固化至少 48 h。腐蚀液选择与电化学腐蚀试验的相一致。测试在室温条件下, 将制备好的涂层试样分别在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中浸泡 168 h, 评估试样的浸泡腐蚀性能。

利用 QuantaFEG450 场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 以及配套的能谱仪 (energy disperse spectroscopy, EDS) 对涂层的微观结构和元素分布进行分析; 结合 PHI Quantera SXM 型 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析涂层表面的腐蚀产物, 分析过程中使用 Al 靶 K α 激发源, 靶电压为 12.5 kV, 靶功率为 250 W。对每个 XPS 图谱用 C1s 外标法进行谱线能量校正, 然后采用 Advantage 软件分析测试曲线上的峰位。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观组织结构

Ni60/5%Cu 定向结构复合涂层的截面组织如图 4 所示。从图中可以观察到, 涂层与基体之间出现了明显且较为平整的结合区, 同时结合区未见裂纹和气孔等缺陷, 说明通过感应重熔和强制冷却相结合技术获得的涂层与基体之间形成了良好的冶金结合。涂层组织主要以柱状晶、树枝晶和等轴晶的形式存在, 并且柱状晶沿着热流方向的生长形态突出。

图 5 为 Ni60/5%Cu 定向结构复合涂层的表面组织

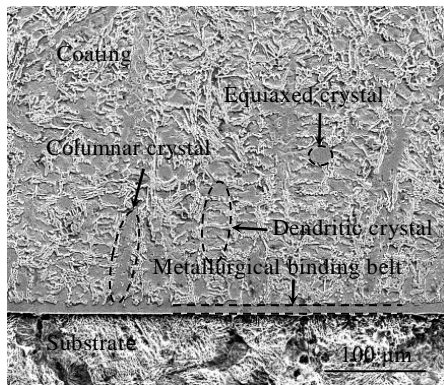


图 4 涂层的截面 SEM 组织

Fig.4 SEM microstructure of cross-section of the coating

和 EDS 元素面扫描。从中可以看出，涂层表面组织结构主要由大量熔融状态的细晶组成，并且遍布整个涂层，这使得涂层的组织致密且细小。为了进一步说明涂层的元素分布，对涂层表面进行 EDS 面扫描分析，发现 Ni、Cu 元素主要集中在晶粒中，且 Cu 元素在晶粒中的分布相对均匀。Cr 元素在晶界处富集，而 B、C 元素在涂层表面分布相对均匀，在晶界处含量略高。相比之下，其他元素均匀地遍布涂层表面。

2.2 涂层在 H₂SO₄ 溶液中的电化学腐蚀性能

图 6 为 Ni60/5%Cu 定向结构复合涂层在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中的极化曲线，根据其拟合结果，得出关键的腐蚀性能参数，如表 2 所示。从图 6 中可以看出，Ni60/5%Cu 定向结构复合涂层在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中的极化曲线特征基本相似，涂层在不同浓度的 H₂SO₄ 腐蚀液中有明显的活化-钝化-过钝化的过

程。在腐蚀初始阶段，阳极极化曲线上均表现为涂层的活性溶解，导致腐蚀电流密度随着腐蚀电位的升高而快速增大。随着腐蚀电位继续升高至钝化电位时，腐蚀电流密度急剧下降，涂层开始由活化态转变为钝化态。随后在阳极极化曲线上出现了一段钝化区，此时随着腐蚀电位的升高，腐蚀电流密度并没有表现出明显的增大和减小，说明随着腐蚀时间的推进，涂层中含有的 Ni、Cr、Cu 等耐蚀性元素逐渐生成钝化膜覆盖在涂层表面^[19-20]，从而减弱了腐蚀液的进一步侵蚀破坏。但随着腐蚀时间继续增加，腐蚀电流密度再次随着腐蚀电位的升高而增大，表明涂层表面的钝化膜遭到破坏。这和钝化膜在腐蚀液中部分溶解，使得膜层变薄和破坏有关，钝化膜的破坏使电化学反应过程中电子和离子传输的阻力降低，腐蚀行为再次加剧。由表 2 可知，在 5%（质量分数）H₂SO₄ 溶液中的涂层具有更正的腐蚀电位 E_{corr} (-0.219 V)，更小的腐蚀电流密度 i_{corr} (1.535×10^{-6} A/cm²)，以及更高的腐蚀电阻率 R_p ($25\ 662.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$)，说明涂层具有良好的耐低浓度 H₂SO₄ 腐蚀能力。而当 H₂SO₄ 浓度为 40% 时，腐蚀电位移至最负 (-0.416 V)，腐蚀电流密度增到最大 (4.342×10^{-6} A/cm²)，说明在中浓度的 H₂SO₄ 溶液中涂层表面容易被破坏，腐蚀速率随之加快，抗腐蚀能力最差。随着 H₂SO₄ 浓度的继续增加，可以看出在 80% 的 H₂SO₄ 溶液中，涂层具有相对高的腐蚀电位 (-0.399 V)，低的腐蚀电流密度 (1.797×10^{-6} A/cm²)，这说明涂层在高浓度 H₂SO₄ 溶液中表面形成了较稳定不易被破坏的钝化膜，涂层的抗腐蚀能力较好。从表 2 涂层在不同浓度腐蚀液中腐蚀性能的参数变化趋势

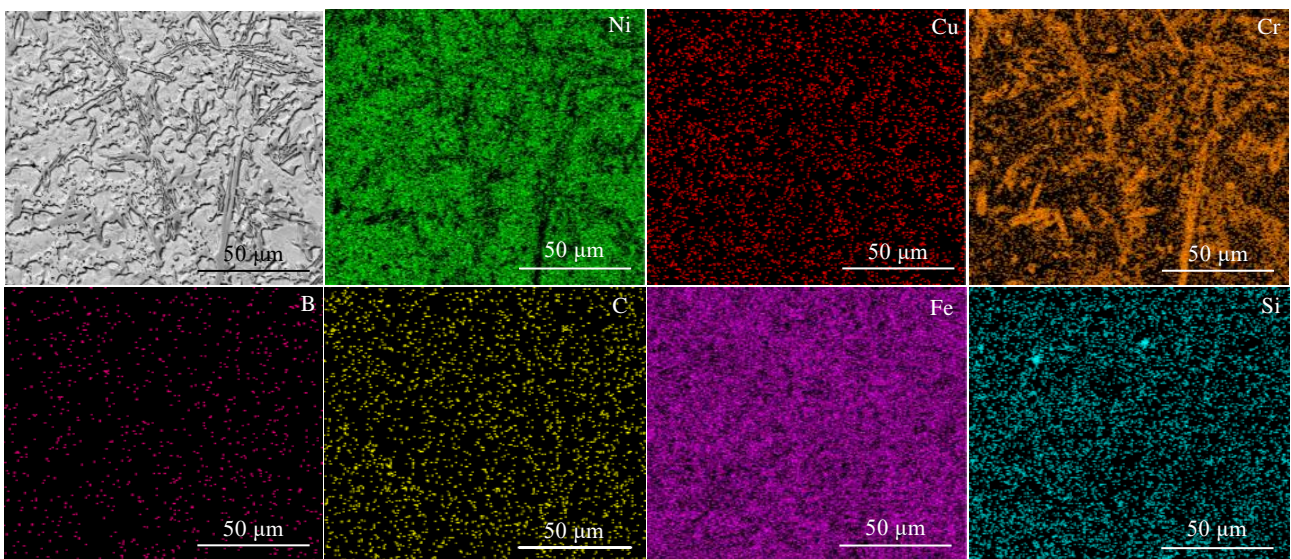


图 5 涂层表面的 SEM 显微组织和 EDS 元素面扫描

Fig.5 SEM microstructure of the coating and EDS element mappings

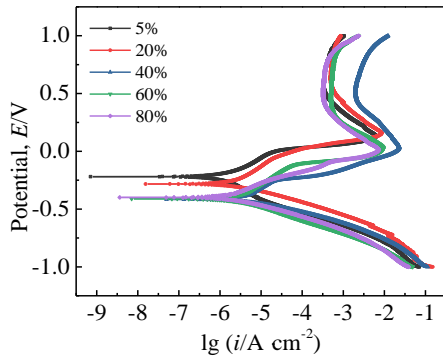


图6 涂层在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of coatings in different concentrations of H₂SO₄

表2 涂层在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中的极化曲线拟合参数

Table 2 Polarization curves parameters of coatings in different concentrations of H₂SO₄

Concentration, ω/%	E _{corr} /V	i _{corr} /×10 ⁻⁶ A cm ⁻²	R _p /Ω cm ²
5	-0.219	1.535	25 662.2
20	-0.283	2.232	12 160.5
40	-0.416	4.342	5775.0
60	-0.411	3.025	10 677.5
80	-0.399	1.797	13 760.4

可以看出, 总体上, 随着 H₂SO₄ 浓度的增加, 涂层的腐蚀电位先向负方向移动随后又逐渐正移, 腐蚀电流密度先升高后降低, 这意味着涂层腐蚀速率先变快后减慢, 抗腐蚀能力呈现先减弱后提升的趋势^[21-22]。在 H₂SO₄ 浓度为 40% 时, 涂层表现出最差的耐蚀性能。

为了进一步评估 Ni60/5%Cu 定向结构复合涂层的腐蚀行为, 验证极化曲线测试的结果, 分别在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中对涂层进行了电化学阻抗谱的测试。图 7 为涂层在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中的电化学

阻抗谱。图中, Z_{re} 为阻抗的实部, Z_{img} 为阻抗的虚部, F_{re} 为交流激励信号的频率。从图 7a Nyquist 图中可以看出, 涂层在 5 种浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中的 Nyquist 曲线相似, 均呈半圆形, 这说明涂层在整个时间常数内均呈现出典型的容抗特征, 且随着 H₂SO₄ 浓度的增加, 容抗弧直径先减小后增大, 其中, H₂SO₄ 浓度为 5% 时涂层的容抗弧直径最大, 其次是 80%, 再次是 20%, 然后是 60%, 最后是 40%。而 Nyquist 图中容抗弧的直径越大, 表明腐蚀速率越低^[23], 耐蚀性能越好, 这表明腐蚀过程反应的阻力先减小后增大, 即涂层的腐蚀程度先加剧后减缓。从图 7b 和 7c Bode 图中可知, 涂层的相位角和阻抗模值也随着 H₂SO₄ 浓度的增加, 表现出先下降后上升的规律, 而通常相位角和阻抗模值越大, 代表材料的耐蚀性越好^[24]。再次验证了 Ni60/5%Cu 涂层具有良好的耐低浓度硫酸和高浓度硫酸腐蚀的能力, 而在中浓度硫酸中耐腐蚀能力相对较弱。

根据涂层交流阻抗谱的类型, 建立如图 8a 所示的等效电路模型, 探究电化学反应过程、电化学阻抗谱响应与等效电路模型之间的关系。其中, R_s 是溶液电阻, Q_c 是涂层电容, R_{ct} 是电化学反应电阻即电荷转移电阻, R_{ct} 值越高, 说明材料耐蚀性越好^[25]。其拟合结果如图 4 中 fitting 线所示。从图 7 可以看出, 按照该等效电路模型拟合的曲线与交流阻抗所测得的曲线契合度较高, 说明拟合时选择了正确的等效电路模型。从等效电路模型中获得 R_{ct} 电荷转移电阻随 H₂SO₄ 浓度的变化规律如图 8b 所示。由图 8b 可以明显看出, H₂SO₄ 浓度从 5% 到 40% 变化时, 涂层的 R_{ct} 电荷转移电阻迅速下降, 说明此时溶液中腐蚀的阻力减少, 使得腐蚀反应容易发生, 导致腐蚀程度加深; 在 H₂SO₄ 浓度为 40% 时, 涂层的 R_{ct} 电荷转移电阻降至最低值, 此时涂层的腐蚀程度最为严重; 而随着 H₂SO₄ 浓度从 40% 增至 80% 时, 涂层的 R_{ct} 电荷转移电阻又呈现上

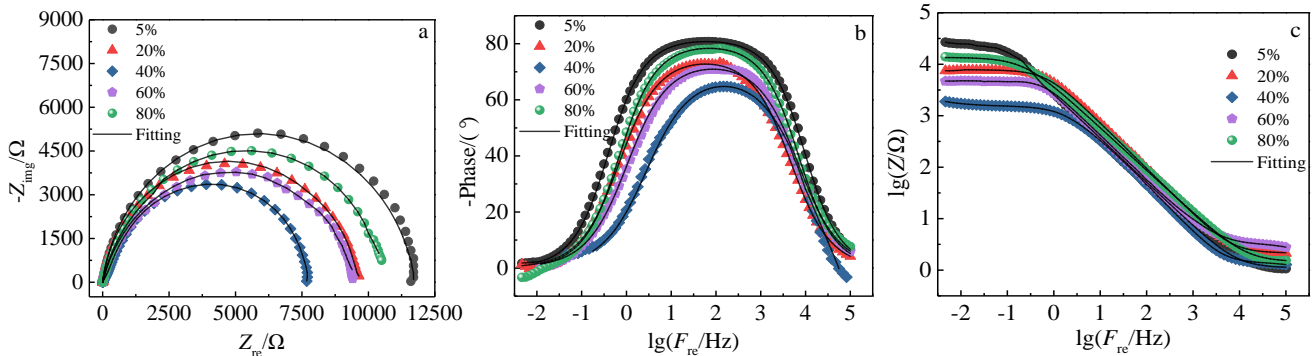


图7 涂层在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中的交流阻抗图

Fig.7 Nyquist plots (a) and Bode impedance plots (b, c) of the coatings in different concentrations of H₂SO₄

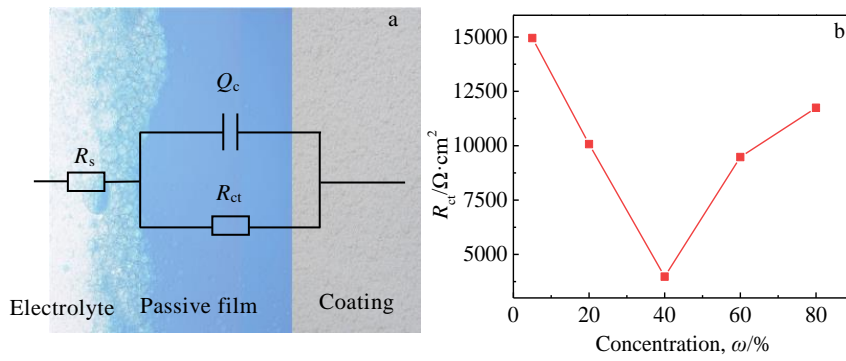


图 8 涂层在 H_2SO_4 中的等效电路模型和涂层电化学参数 R_{ct} 随 H_2SO_4 浓度的变化规律

Fig.8 Equivalent circuit of coatings in H_2SO_4 (a) and electrochemical parameters of coatings varied with concentrations of H_2SO_4 (b)

升趋势，说明涂层的腐蚀程度逐渐减缓，这是随着 H_2SO_4 浓度增加在涂层表面生成了腐蚀钝化膜，对涂层表面形成了封闭的效果，使得 H_2SO_4 溶液难以扩张到涂层内部，从而腐蚀破坏能力减弱，涂层表现出较好的耐蚀性能^[26]。以上结果与极化曲线反映的变化规律相吻合，稀 H_2SO_4 在水中会完全电离，致使溶液中离子浓度增加，在中等浓度时离子浓度达到峰值，使其具有较强的腐蚀性，而随着 H_2SO_4 浓度的不断提升， H_2SO_4 的电离程度反而下降，从而涂层在极稀和极浓的 H_2SO_4 中均显示较高的 R_{ct} 值^[27]。

为了更加深入研究 Ni60/5%Cu 定向结构涂层在 H_2SO_4 溶液中的腐蚀机制，对腐蚀后涂层的表面形态进行 SEM 分析，如图 9 所示。由图 9 可知，经过 H_2SO_4 腐蚀后，涂层表面出现不同程度的点蚀和晶界腐蚀。随着 H_2SO_4 浓度的增大，腐蚀程度先加剧后减缓，经过

5% H_2SO_4 腐蚀后，涂层表面出现了较为均匀的轻微点蚀现象；在 20% H_2SO_4 中，涂层仍然表现为点蚀行为，但点蚀程度有所增加；随着 H_2SO_4 浓度增至 40%，涂层表面不仅发生了严重的点蚀还伴有明显的晶界大面积腐蚀特征，局部区域呈现“蜂窝状”腐蚀特征，说明涂层在腐蚀过程中点蚀扩散，导致发生了较严重的多类型腐蚀；在 60% H_2SO_4 溶液中，涂层表面仍以点蚀和晶界腐蚀为主，但腐蚀程度较 40% H_2SO_4 中明显降低；随着 H_2SO_4 浓度继续增加到 80%，高浓度 H_2SO_4 环境下更易于钝化膜生成，电化学腐蚀活性减弱以及阻碍腐蚀性离子的渗透，致使电荷传递受阻，电极反应速度减缓，因此涂层的腐蚀迹象减缓^[3]。

2.3 涂层在 H_2SO_4 溶液中的浸泡腐蚀性能

如图 10 所示为 Ni60/5%Cu 定向结构涂层在不同浓度 H_2SO_4 腐蚀液中浸泡腐蚀 168 h 后的表面形貌。

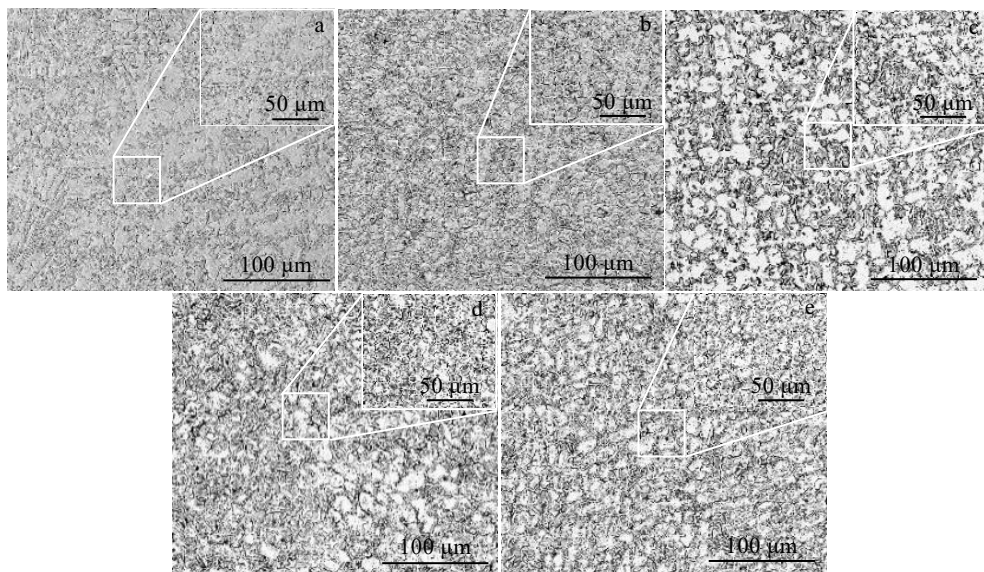


图 9 电化学测试后定向结构 Ni60/Cu 涂层表面腐蚀形貌

Fig.9 Surface corrosion morphologies of directional structure Ni60/Cu coating after electrochemical test in different concentrations of H_2SO_4 : (a) 5%, (b) 20%, (c) 40%, (d) 60%, and (e) 80%

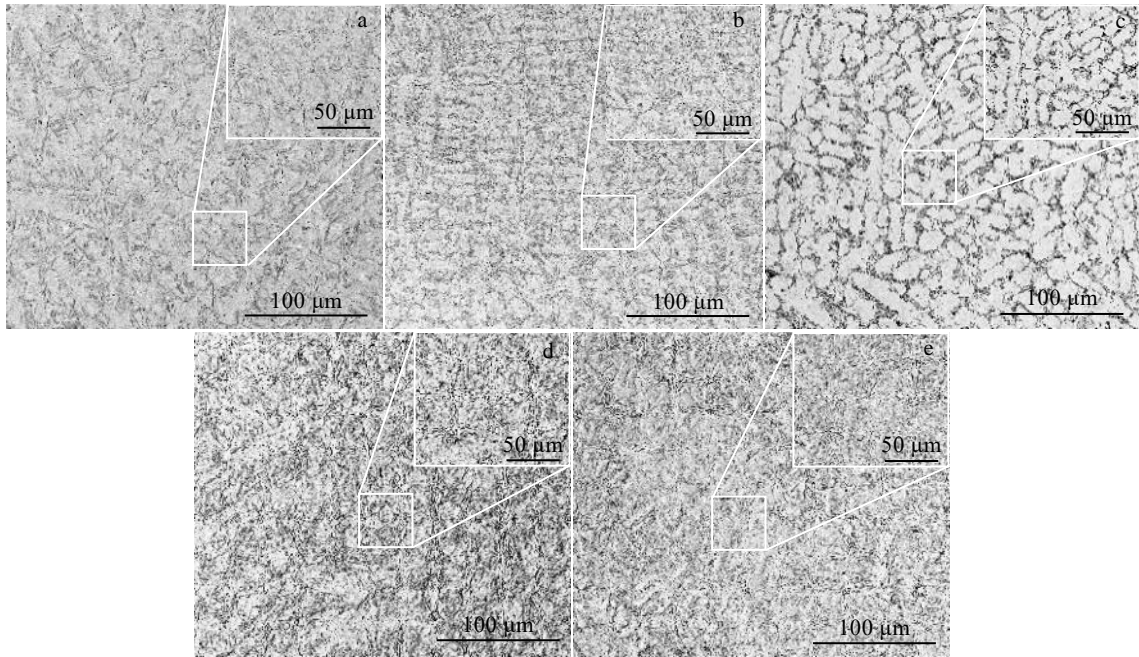


图 10 浸泡腐蚀后定向结构 Ni60/Cu 涂层表面腐蚀形貌

Fig.10 Surface corrosion morphologies of directional structure Ni60/Cu coating after immersion test in different concentrations of H_2SO_4 for 168 h: (a) 5%, (b) 20%, (c) 40%, (d) 60%, and (e) 80%

由图可知, 当 H_2SO_4 溶液浓度为 5%、20% 时, 涂层经过 168 h 浸泡腐蚀后表面均显示为轻微的点蚀特征, 并没有产生明显的腐蚀迹象, 这些点蚀主要出现在晶粒内部靠近晶界边缘及晶粒和晶界过渡区域, 说明低浓度硫酸中浸泡时, 由于晶粒内部组织和成分的不均匀性以及晶粒及晶界过渡区相结构的突变使涂层腐蚀形态表现为点蚀特征; 当 H_2SO_4 溶液浓度为 40% 时, 涂层整体被腐蚀且腐蚀现象最为严重, 主要变为较为严重的晶界腐蚀, 而晶内的点蚀相对较弱, 这是由于随着 H_2SO_4 溶液浓度的增加, 腐蚀液中的腐蚀性离子浓度也随之增多并且在涂层表面活动加剧, 在较强还原性环境下, 为晶界和晶粒构成的腐蚀微电池创造了条件, 导致晶界快速腐蚀, 因此晶界腐蚀程度加剧, 也正是晶粒和晶界腐蚀原电池的形成, 为腐蚀离子的传输形成较畅通的通道, 削弱了腐蚀性离子对晶粒内部的点蚀; 随着 H_2SO_4 溶液浓度继续增加到 60%, 在氧化性硫酸中涂层的表面生成反应性钝化膜^[28-29], 腐蚀程度较 40% 时显著减缓, 涂层表面仅在晶粒边缘区域存在一些极小的腐蚀微孔; 在 H_2SO_4 溶液浓度为 80% 时, 涂层表面腐蚀反应钝化膜进一步增加, 有效隔离了腐蚀液和涂层的接触, 很好地保护了涂层的侵蚀, 涂层表现局部晶粒微小孔蚀。上述现象表明所研制的涂层具有良好的耐低浓度和高浓度硫酸的浸泡腐蚀能力, 但在中浓度硫酸中耐浸泡腐蚀能力相对较弱。

分别对经过 5%、40%、80% H_2SO_4 溶液浸泡后的涂层表面进行 XPS 分析, 研究不同浓度硫酸腐蚀后的涂层表面特征。图 11a 为涂层在 5%、40%、80% H_2SO_4 溶液浸泡 168 h 后的 XPS 全谱图, 图谱中检测到 Ni 2p、Cr 2p、Cu 2p、O 1s 及 C 1s 等元素的特征谱线, 表明钝化膜中 Ni、Cr、Cu、O 等元素的存在。此外, 发现涂层经不同浓度腐蚀液腐蚀后各元素的峰位大致相同, 但受腐蚀程度的影响峰强度略有变化, 40% H_2SO_4 浸泡后谱线显示出较低的峰强。图 11b~11d 为涂层腐蚀后形成的钝化膜中各元素的高分辨 XPS 结果。图 11b 为 Ni 2p 的 XPS 图谱, 表明在不同 H_2SO_4 浓度溶液中 Ni 元素均以 Ni^0 和 Ni^{2+} 形式存在, 依据 XPS 手册与标准峰位参照, 其分别对应于金属态 Ni 和氧化态 NiO。图 11c 为 Cr 2p 的 XPS 图谱, Cr 的峰值所对应的是 Cr^0 和 Cr^{3+} , 表明在不同浓度 H_2SO_4 溶液中涂层表面的 Cr 是以单质和 Cr_2O_3 氧化物的形式存在。图 11d 为 Cu 2p 的 XPS 图谱, Cu 的峰位正好与 Cu^0 、 Cu^{2+} 及 Cu^+ 对应, 表明在不同 H_2SO_4 浓度溶液中 Cu 是以单质、CuO 及 Cu_2O 的形式存在。根据 XPS 扫描结果分析了涂层中 Ni、Cr 和 Cu 元素形成的化合物含量, 如图 12 所示。结果表明, 随着 H_2SO_4 溶液浓度的增大, Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 以及 Cu^+ 的含量逐渐增加, 而 Ni、Cr、Cu 及 Cu^{2+} 的含量逐渐减少, 说明随着硫酸浓度的增加, 涂层表面逐渐生成了更加稳定的 NiO、 Cr_2O_3 和 Cu_2O 钝化膜,

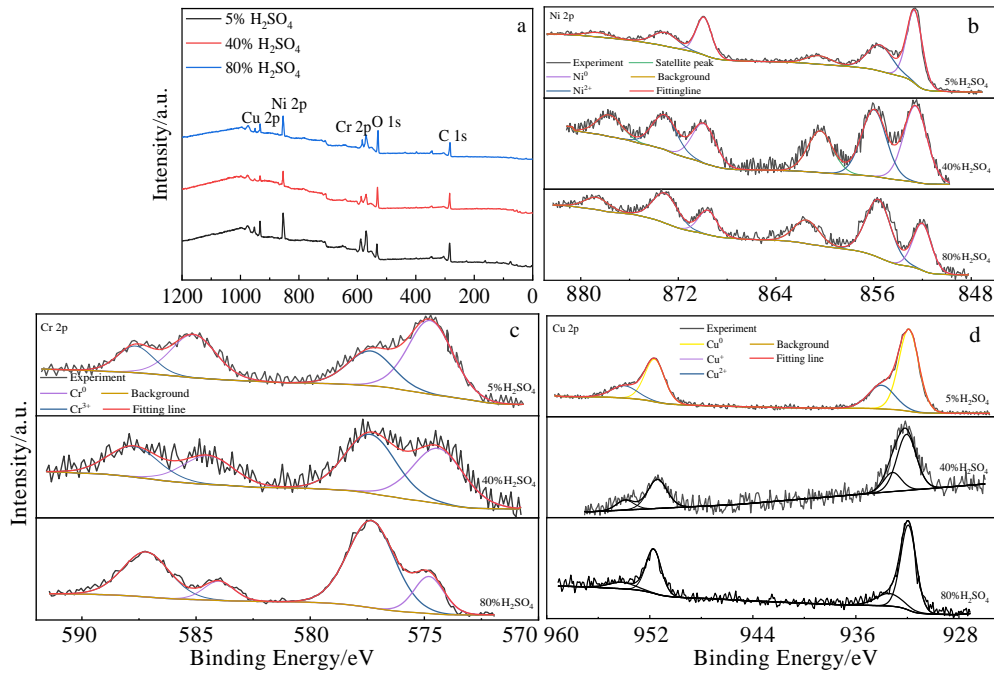


图 11 涂层在不同浓度 H₂SO₄ 溶液中浸泡腐蚀后表面的 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectra of the coating in different concentrations of H₂SO₄ solution: (a) full spectrum, (b) Ni 2P, (c) Cr 2P, and (d) Cu 2P

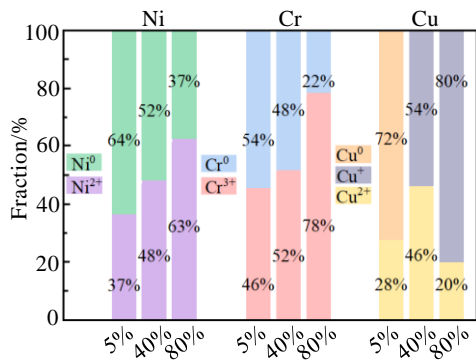


图 12 涂层浸泡腐蚀后表面物质含量变化

Fig.12 Change of surface substance content after immersion corrosion in H₂SO₄ solution

且随着硫酸浓度增加，铜的化合物逐渐由 CuO 转化为更加稳定的 Cu₂O 钝化形态，验证了前述电化学腐蚀和浸泡腐蚀相关机理分析的正确性。在 40% H₂SO₄ 溶液中涂层表面形成的氧化物含量较 5% 时明显增加，这是由于此时钝化膜与腐蚀液界面处的浓度梯度较大，导致钝化膜的局部溶解，使涂层部分区域的钝化膜被破坏，导致涂层局部腐蚀较为严重^[30]。H₂SO₄ 溶液浓度为 80% 时，Ni²⁺、Cr³⁺ 以及 Cu⁺ 的含量增加幅度明显，表明随着 H₂SO₄ 溶液浓度的增大，钝化膜中稳定氧化物的比例越高，较高的稳定氧化物含量可使钝化膜具有更强的保护作用，从而使涂层的耐腐蚀性能显著增强。

为了更好地了解 Ni60/5%Cu 定向结构涂层的腐蚀产物膜组成，对 80% H₂SO₄ 溶液中浸泡后涂层的截面进行了 EDS 分析，如图 13 所示。EDS 线扫描测试沿

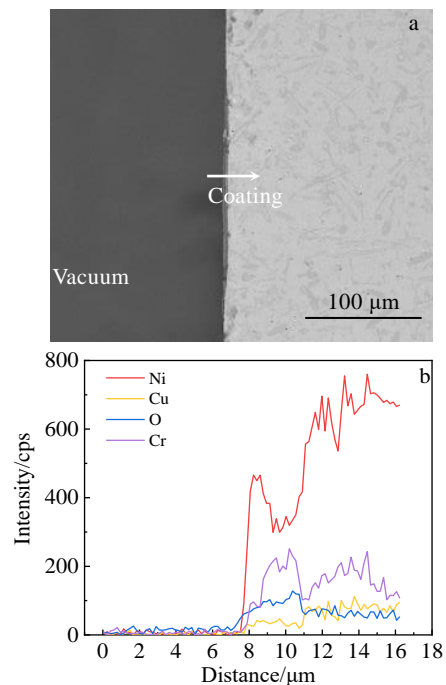


图 13 涂层浸泡腐蚀后截面形貌和沿箭头的 EDS 线扫描
Fig.13 Cross-sectional morphology of the coating after immersion corrosion in H₂SO₄ solution (a) and EDS line scan along the white arrow marked in Fig.13a for the main elements (b)

图 13a 中所示的箭头方向进行(起点设置为 0 点), 分别考察了 Ni、Cu、Cr、O 元素的分布。在图 13b 中, Ni、Cu、O 和 Cr 的含量在扫描距离 7.8~10.8 μm 处(即涂层表面处)突然增加, 这与上述 XPS 的分析结果一致。此外, 涂层中的 O 元素含量在涂层表面表现出最高值, 随着向涂层内部深入, O 元素含量逐渐降低, 结合前文阐述, 表明涂层表面有 Ni、Cu、Cr 元素相对应的氧化物存在, 钝化膜能有效阻隔腐蚀液对涂层的侵蚀^[31]。

3 结 论

1) Ni60/5%Cu 定向结构涂层在不同浓度 H₂SO₄ 腐蚀液中的电化学腐蚀过程均表现为活化-钝化-过钝化特征, 并且随着 H₂SO₄ 浓度的增加, 涂层的腐蚀电位先向负方向偏移随后逐渐向正方向偏移, 腐蚀电流密度先升高后降低, 容抗弧直径先减小后增大, 阻抗模值和相位角也随着 H₂SO₄ 浓度的增加而呈现出先减小后增加趋势。

2) 涂层腐蚀速率随硫酸浓度增加呈现先变快后减慢, 抗腐蚀能力先减弱后提升的趋势, 涂层具有较强的耐稀硫酸和高浓度硫酸腐蚀能力, 而在中浓度酸中耐腐蚀能力相对较弱。在稀硫酸溶液和高浓度硫酸中主要变为轻微点蚀特征, 而在中浓度硫酸溶液中主要以晶界腐蚀为主, 而点蚀特征相对减弱。

3) 随着 H₂SO₄ 溶液浓度的增大, 涂层表面有更多的钝化膜 NiO、Cr₂O₃ 和 Cu₂O 生成, 钝化膜的生成有效提高了涂层耐腐蚀性能, 使涂层在低浓度和高浓度硫酸中均具有很好的耐腐蚀性能, 但在 40% 的中浓度硫酸溶液中, 溶液与钝化膜界面处存在较大的浓度梯度, 使部分区域的钝化膜被破坏, 从而发生较为严重的晶界腐蚀。

参考文献 References

- [1] Wang Yajun(汪亚军), Chen Juan(陈娟), Yao Hong(姚洪) et al. *Journal of Engineering Thermophysics*(工程热物理学报)[J], 2021, 42(7): 1906
- [2] Fan Li(范丽), Chen Haiyan(陈海龔), Dong Yaohua(董耀华) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(7): 1020
- [3] Wu H M, Zou C J. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part F: Journal of Rail and Rapid Transit*[J], 2018, 233(3): 1
- [4] Karmakar R, Maji P, Ghosh K. *Metals and Materials International*[J], 2021, 27: 2134
- [5] Zhang J F, Deng C M, Song J B et al. *Coatings*[J], 2019, 9(4): 226
- [6] Huang S Q, Zhou J Z, Sun K T et al. *Coatings*[J], 2021, 11(2): 170
- [7] Ping Xuelong(平学龙), Fu Hanguang(符寒光), Sun Shuting(孙淑婷). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(9): 1535
- [8] Zhang J Q, Zhang L, Wilke M B et al. *Surface Innovations*[J], 2017, 5(1): 43
- [9] Jin Guo(金国), Ding Xiaolong(丁小龙), Hu Zhenfeng(胡振峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 2002
- [10] Deo Y, Guha S, Sarkar K et al. *Applied Surface Science*[J], 2020, 515: 146 078
- [11] Zhang P X, Yan H, Sun Y H. *Journal of Materials Science*[J], 2021, 56(13): 8209
- [12] Hasanpour P, Salehikahrizangi P, Raeissi K et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 368: 147
- [13] Wasekar N P, Hebalkar N, Jyothirmayi A et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 165: 108 409
- [14] Yang Xiaotian(杨效田), Zhou Jun(周俊), Wang Xinhua(王新华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(4): 1420
- [15] Li W H, He Q, Pei C L et al. *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52(22): 6386
- [16] Yang W W, Liang Z H, Yang D T et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30: 7275
- [17] Kasar A K, Bhutta M U, Khan Z A et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2020, 106(11): 4769
- [18] Thamir A D, Mohammed F Q, Hanon M M. *SN Applied Sciences*[J], 2019, 1(6): 542
- [19] Deng S H, Lu H, Li D Y. *Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 3049
- [20] Zhu Y B, Chen X H, Liu P et al. *Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2021, 2: 113
- [21] Sun M H, Song J S, Du C W et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 423: 127 608
- [22] Srinath A, Fieandt K V, Lindblad R et al. *Corrosion Science*[J], 2021, 188: 109 557
- [23] He X, Song R G, Kong D J. *Applied Surface Science*[J], 2019, 497: 143 703
- [24] Wang H Z, Cheng Y H, Yang J Y et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 414: 127 081
- [25] Chai Z, Jiang C H, Zhao Y T et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 307: 817

- [26] Zhou Chaoji(周超极), Wang Xiaoming(王晓明), Zhu Sheng(朱胜) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2017, 30(3): 66
- [27] Zhen Chaozhen(郑朝振), Liu Sanping(刘三平). *Hydrometallurgy of China*(湿法冶金)[J], 2021, 40(2): 91
- [28] Lou Deyuan(娄德元), He Chunlin(贺春林), Chen Jiang(陈江) *et al.* *Material & Heat Treatment*(热加工工艺)[J], 2009, 38(4): 52
- [29] Hao Fukun(郝福坤). *Material & Heat Treatment*(热加工工艺)[J], 2011, 40(18): 48
- [30] Wang M Q, Zhou Z H, Wang Q J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 495: 143 600
- [31] Fu Y Q, Zhou F, Feng J D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 186(2-3): 109 478

Corrosion Resistance of Ni60/Cu Directional Structure Coatings in Different Concentrations of H₂SO₄ Solution

Yang Xiaotian, Zeng Rong, Wang Xinhua, Yu Lun, Cao Tianxiang, An Guosheng

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to study the influence of Cu element on the corrosion resistance of directional structure coating of Ni-based alloy, 5%Cu element was added to Ni60 alloy powder, and the directional structure Ni60/Cu composite coating was prepared. The electrochemical corrosion properties and immersion corrosion properties of the coatings in different concentrations of H₂SO₄ solutions were evaluated by electrochemical tests and immersion tests, and the corrosion behavior of the coatings in different concentrations of H₂SO₄ solutions was discussed. The results show that the corrosion of the coatings in different concentrations of H₂SO₄ solution shows the process of activation, passivation, over-passivation, and the electrochemical impedance spectroscopy has typical capacitive reactance characteristics in the whole time constant. The charge transfer resistance decreases first and then increases, and the corrosion resistance of the coating shows a trend of first decreasing and then increasing when the concentration increases from 5% to 80%. With the increase of H₂SO₄ concentration, the corrosion degree of the coating surface first intensifies and then gradually slows down, and the corrosion potential shifts to the most negative and the corrosion current density increases to the maximum when the concentration of H₂SO₄ solution is 40%. However, the surface of the coating is accompanied by the formation of a dense and uniform corrosion reaction passivation film mainly composed of NiO, Cr₂O₃ and Cu₂O when the concentration of H₂SO₄ solution reaches 80%. These reactive passivation films effectively prevent H₂SO₄ solution on the coating surface, making the coating exhibit good corrosion resistance in high concentrations of acid.

Key words: Ni60/Cu directional structure coating; electrochemical corrosion; immersion corrosion; H₂SO₄ solution

Corresponding author: Yang Xiaotian, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: yangxt@lut.edu.cn