

# 载荷对 n-SiC/Ni 镀层腐蚀磨损协同作用的影响

陈晓磊, 吴斌, 刘洋, 白雪莲, 张威

(陆军军官学院, 合肥 230031)

**[摘要]** 对不同载荷下 n-SiC/Ni 镀层在 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中磨损试验进行了研究, 通过电化学试验和失重法计算出腐蚀磨损质量损失中各分量的损失, 结果表明, 随着载荷的增加腐蚀磨损协同作用成为镀层失重的主要原因, 并且协同作用中以腐蚀促进磨损为主。腐蚀磨损的极化曲线和表面微观形貌证实了载荷为 100 N 和 300 N 时, 镀层在磨损过程中没有出现钝化膜; 载荷为 200 N, 镀层表面生成钝化膜, 并且钝化膜在摩擦力作用下很快破裂, 从而加速腐蚀, 接着又形成新的钝化膜。

**[关键词]** 纳米颗粒; 镀层; 腐蚀磨损; 协同作用

**[中图分类号]** TQ153.2; TH117

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)02-0082-04

## Effects of Loading on Corrosion-wear Synergism of Nickel-based Nanometer SiC Coatings

CHEN Xiao-lei, WU Bin, LIU Yang, BAI Xue-lian, ZHANG Wei

(Army Officer Academy, Hefei 230031, China)

**[Abstract]** The wear experiments of nickel-based nano-SiC coatings in 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution and under different loadings were studied. Each component of the weight loss of corrosive wear was calculated by using the electrochemical experiments and weight-loss method. The results show that synergism between the corrosion and wear is a main factor which affects the weight loss of coatings with increasing the applied loading, and corrosion promoting wear plays a key role during the synergism processing. When the applied loading of 100 N and 300 N are given, passivation films don't appear on the coatings during the wear processing; When the applied loading of 200 N is given, passivation films appear and they are broken quickly by friction, thus inducing corrosion, new films appear again, which is confirmed by polarization curves and surface micro-morphologies of corrosive wear.

**[Key words]** nano-particles; coatings; corrosive wear; synergism

镍镀层具有较好的力学性能及承载能力, 随着科学技术的发展, 单一镀层的性能, 如硬度、耐磨性和耐蚀性已不能满足工业部门的使用要求, 将纳米颗粒用于镀层中, 可以制备出综合性能较高的纳米复合镀层。目前大多采用化学镀、电镀、电刷镀等方法制备镍基纳米复合镀层<sup>[1]</sup>, 其中电刷镀因设备轻便、工艺灵活、操作简单等一系列优点, 被广泛应用于修复工业装备的零部件。国内外学者的研究主要集中于纳米电刷镀工艺、刷镀液组成及纳米颗粒对镀层结合强度、显微硬度、耐蚀性以及耐磨性的影响<sup>[2-7]</sup>。笔者将腐蚀磨损和材料电化学相结合, 探讨了载荷对纳米电刷镀复合镀层腐蚀磨损协同作用的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验设备及试样

在自制腐蚀磨损试验机上进行线接触方式腐蚀磨损试验。对磨件(见图 1a)为 45 钢, 规格为 30 mm × 30 mm × 10 mm, 经 800 °C 水淬, 200 °C 回火, 平均硬度为 58HRC。回转件试样(见图 1b)也为 45 钢, 表面电刷镀 n-SiC/Ni 镀层, 平均硬度 537HV, 试样规格为  $\phi 40$  mm × 10 mm, 表面经磨削后, 粗糙度  $R_a$  为 0.05 ~ 0.08  $\mu\text{m}$ 。根据文献[3]—[7]报道, 镀液中纳米粉的含量直接影响镀层的性能, 当质量分数为 20 g/L, 镀层的耐蚀性、耐磨性最佳, 因此试验中选择纳米粉在镀液中的质量分数为 20 g/L。

**[收稿日期]** 2011-10-11; **[修回日期]** 2011-11-21

**[作者简介]** 陈晓磊(1982—), 男, 安徽人, 硕士, 讲师, 主要从事车辆防护材料的教学和研究。

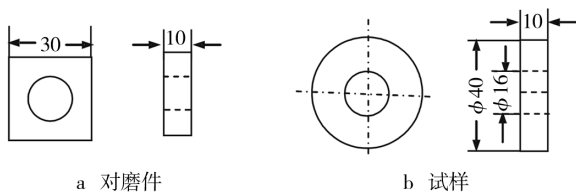


图 1 对磨件和试样结构示意图

Fig. 1 The schematic diagram of structure of counterpart sample and the sample

1.2 试验条件及方法

按照 ASTM 31-72 标准测定镀层的耐蚀性能。将制好的试样基材部分用涂料封存后,置于 5%(质量分数,全文同)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡时间 48 h,用失重法评定镀层的耐蚀性,质量用电子天平测定。腐蚀磨损试验载荷分别为 100,200,300 N,试样的滑动速度为 0.01 m/s,对磨件固定不动,磨损时间为 2 h,试验前后,将试样在超声波洗净器中用丙酮洗净后,用电子天平称量,并计算质量损失  $m_{cw}$ ,单位  $mg/(m^2 \cdot h)$ ;腐蚀磨损实验结束后,用 Quant200 扫描电镜自带的能谱仪(EDX)对镀层腐蚀磨损后的表面组织形貌进行分析。另,试验中测得磨损分量损失  $m_{wo}$ ,即镀层在去离子水中单位面积和时间内的质量损失,与  $m_{cw}$  的测定方法和实验条件相同,单位为  $mg/(m^2 \cdot h)$ 。以上共 7 组试验,每组试验取 7 个平行试样。

采用联机电化学测试系统分别测定不同载荷下 n-SiC/Ni 镀层腐蚀磨损的极化曲线,镀层为工作电极,暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>,辅助电极为大面积铂丝,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),用不同电位扫描法测试极化曲线,电位扫描速度 0.016 mV/s。

2 试验结果与分析

2.1 腐蚀磨损极化曲线及腐蚀分量

镀层在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀磨损的动态极化曲线上,阳极呈活性溶解特征,说明 n-SiC/Ni 镀层在该环境下钝化能力很差,难以产生钝化膜,磨损一直在新鲜表面进行。根据极化曲线结果(如图 2),将试样在 100,200,300 N 三种载荷下的极化电位分别控制在阴极极化状态,即-600,-720,-800 mV,在此种条件下,自腐蚀电位低于阴极极化状态下的电位时,腐蚀电流密度和腐蚀分量变化都不大,三种载荷下的自腐蚀电位分别为-418.1,-453.6 和-496.3 mV。

由动态极化曲线上对应各载荷下的自腐蚀电位,求得腐蚀电流密度  $J$ ,将  $J$  代入公式(1)求得腐蚀分量  $m'_{co}$ ,结果见表 1。

$$m'_{co} = 3\,600 \times J \times N / F \tag{1}$$

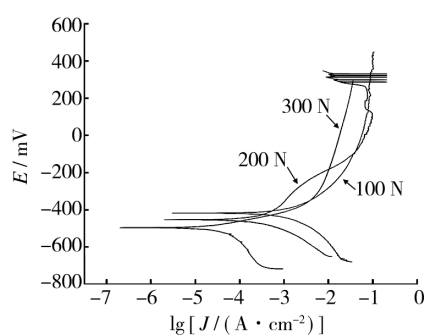


图 2 不同载荷下的摩擦极化曲线

Fig. 2 Friction polarization curves of different loadings

式中: $N$ =金属的相对原子质量/价数; $F$ 为法拉第常数。

表 1 不同载荷下腐蚀磨损的腐蚀分量  $m'_{co}$

Tab.1 Corrosion weight  $m'_{co}$  of corrosive wear under different loadings

项目	载荷/N		
	100	200	300
$E/mV$	-418.1	-453.6	-496.3
$J/(mA \cdot cm^{-2})$	0.379	0.434	0.573
$m'_{co}/(mg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	4.1	4.7	6.2

腐蚀分量  $m'_{co}$ 表示磨损对腐蚀的促进量与纯腐蚀量之和,虽然纳米复合镀层耐弱酸性能较好,但磨损对镀层表面的破坏可以加速腐蚀,随着载荷的递增,磨损对腐蚀的促进作用增强。

2.2 腐蚀磨损各分量的测定结果

将测得的腐蚀磨损质量损失  $m_{cw}$ 、纯腐蚀质量损失  $m_{co}$ 、纯磨损质量损失  $m_{wo}$ 和腐蚀分量  $m'_{co}$ 代入公式(2)-(5)<sup>[8]</sup>,可求得腐蚀磨损各分量损失及协同作用率。

$$m_{cw} = m_{co} + m_{wo} + \Delta m \tag{2}$$

$$\Delta m = \Delta m_{co} + \Delta m_{wo} \tag{3}$$

$$m = m'_{co} + m'_{wo} = (m_{co} + \Delta m_{co}) + (m_{wo} + \Delta m_{wo}) \tag{4}$$

$$S = \frac{m}{m_{co} + m_{wo}} \tag{5}$$

式中: $\Delta m$ 为腐蚀磨损协同作用量; $\Delta m_{wo}$ 为腐蚀对磨损的促进量; $\Delta m_{co}$ 为磨损对腐蚀的促进量; $S$ 为协同作用率。对 100 N 载荷而言, $m=11.3\text{ mg}/(m^2 \cdot h)$ , $m_{co}=1.9\text{ mg}/(m^2 \cdot h)$ , $m_{wo}=4.7\text{ mg}/(m^2 \cdot h)$ , $m'_{co}=4.1\text{ mg}/(m^2 \cdot h)$ ,代入以上公式求得  $\Delta m=4.7\text{ mg}/(m^2 \cdot h)$ , $\Delta m_{co}=2.2\text{ mg}/(m^2 \cdot h)$ , $\Delta m_{wo}=2.5\text{ mg}/(m^2 \cdot h)$ , $m'_{co}=7.2\text{ mg}/(m^2 \cdot h)$ , $S=1.71$ 。同理得出其它两种载荷下的数据,见表 2。

从表 2 中可看出,100 N 载荷下,镀层的腐蚀磨损协同作用量占腐蚀磨损总量的 42%,纯腐蚀量与纯磨损量之和占 58%,其中磨损对腐蚀的促进量比腐蚀对

表 2 腐蚀磨损各分量损失及协同作用率  
Tab.2 The each component loss of corrosive wear and synergism

载荷/N	分量损失/(mg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )								
	<i>m</i> <sub>cw</sub>	<i>m</i> <sub>co</sub>	<i>m</i> <sub>wo</sub>	Δ <i>m</i>	Δ <i>m</i> <sub>co</sub>	Δ <i>m</i> <sub>wo</sub>	<i>m</i> ' <sub>co</sub>	<i>m</i> ' <sub>wo</sub>	<i>S</i>
100	11.3	1.9	4.7	4.7	2.2	2.5	4.1	7.2	1.71
200	16.5	1.9	5.3	9.3	2.8	6.5	4.7	11.8	2.29
300	20.9	1.9	6.9	12.1	4.3	7.8	6.2	14.7	2.38

磨损的促进量低。可见在低载荷下,腐蚀磨损的协同作用不是造成腐蚀磨损的主要原因。

200 N 载荷下,纯腐蚀量占腐蚀磨损总量的 12%,表明 n-SiC/Ni 复合镀层在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性较好。腐蚀磨损协同作用量占腐蚀磨损总量的 56%,腐蚀对磨损的促进量远远大于磨损对腐蚀的促进量,前者占协同作用量的 70%,纯磨损量占腐蚀磨损总量的 32%。可见 200 N 载荷下,腐蚀磨损协同作用和纯机械磨损作用是腐蚀磨损失重的主要原因,腐蚀对磨损的促进作用占据着腐蚀磨损协同的主导。

300 N 的高载荷下,纯磨损量占腐蚀磨损总量的 33%,和 200 N 载荷下的比例几乎相等,说明 n-SiC/Ni 镀层具有很好的耐磨性;纯磨损量与纯腐蚀量之和占腐蚀磨损总量的 42%,相比 200 N 条件下的比例有所下降;磨损对腐蚀促进量占协同作用量的 35%,比 200 N 条件下有所增加。在高载荷下,腐蚀磨损协同作用仍然是以腐蚀促进磨损为主,可能随着载荷的增加,腐蚀对磨损的促进作用和磨损对腐蚀的促进作用各占一半。此外,协同作用率 *S* 随着腐蚀磨损协同作用量比例的增加而增大,腐蚀磨损协同作用随着载荷的增加而变为主导。

2.3 腐蚀磨损后的表面组织分析

载荷为 100 N 时(见图 3a),由于含有 SiC 颗粒的复合镀层具有较高的硬度和强度,与之接触的低载摩擦副不易使之发生明显的塑性变形;同时,硬质微粒具有很强的承载能力,避免了摩擦副间的直接承载,镶嵌在基体中的 SiC 纳米颗粒在反复受到剪切力和腐蚀液的作用下发生了局部脱落。载荷为 300 N 时(见图

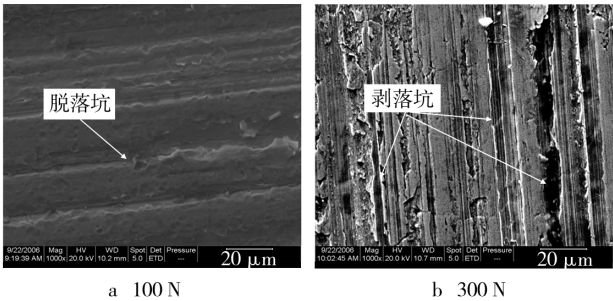


图 3 n-SiC/Ni 镀层腐蚀磨损后的表面形貌 1 000×  
Fig.3 Surface morphologies of corrosive wear of n-SiC/Ni coatings

3b),发生了阳极溶解和因阴极析氢进入镀层表面后造成的氢致开裂。镀层在重载荷剪切力的作用下,表面钝化膜来不及形成就因表面疲劳使材料表层出现大量微裂纹,从而促进了 H<sup>+</sup> 进入裂纹内部并产生富集。表面剪切力的作用又促进裂纹在表面向深处扩展或萌生新裂纹,裂纹与裂纹之间发生交汇后,最终使镀层表面出现沟槽和块状剥落。

载荷为 200 N 时,镀层表面形成气泡,气泡在机械力的作用下破裂,使腐蚀加速。从不同时段的腐蚀磨损形貌(图 4)可以看出,腐蚀机理分为如下步骤:1)表面膜上形成气泡(见图 4a),能谱测试结果(见图 5a)显示镀层表面含有 Ni,Fe,O,H,S,Si 和 C 等元素,其中 O,H 和 S 的原子数分数分别为 17.81%,9.02%和 8.84%,比原始镀层<sup>[9]</sup>分别增加了 13.56%,8.75%和 8.46%,这也充分证明了气泡主要由 O,H 和 S 元素构成;2)气泡破裂,镀层表面发生塑性变形,导致表面的钝化膜破裂(见图 4b),能谱(见图 5b)测试结果显示 O,H 和 S 的含量急剧下降,其原子数分数分别降至 3.87%,0.57%和 0.58%;3)新鲜的镀层表面腐蚀(见图 4c),重新生成膜,O,H 和 S 的含量(见图 5c)再一次增加,有研究<sup>[10-12]</sup>表明,镍基合金在腐蚀介质中的阳极过程可能表现为 Ni 溶解,迅速成膜,膜致密均匀

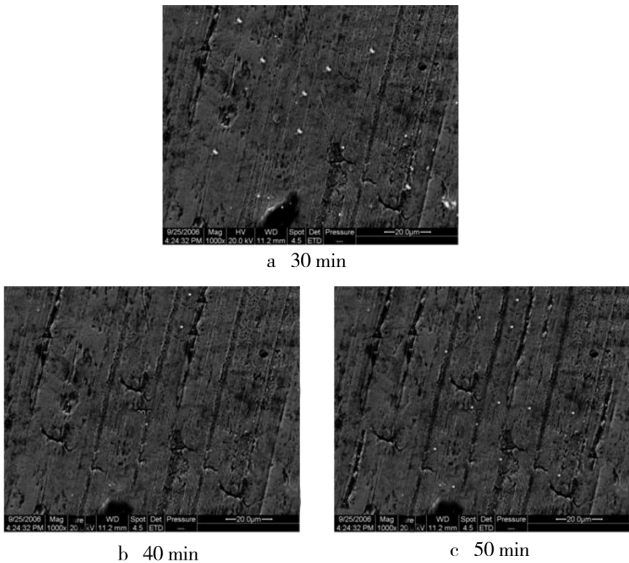


图 4 镀层在 200 N 载荷下腐蚀磨损后的表面形貌 1 000×  
Fig.4 Surface morphologies of corrosive wear of the coatings after arroasion and wear under 200 N

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、氧化物构成;4)在同一点上又形成新的气泡。这个过程反复进行,结果产生深孔。以上分析也可得出,载荷为 200 N 时,腐蚀促进磨损,与 2.1 小节的摩擦极化曲线分析结果完全一致。

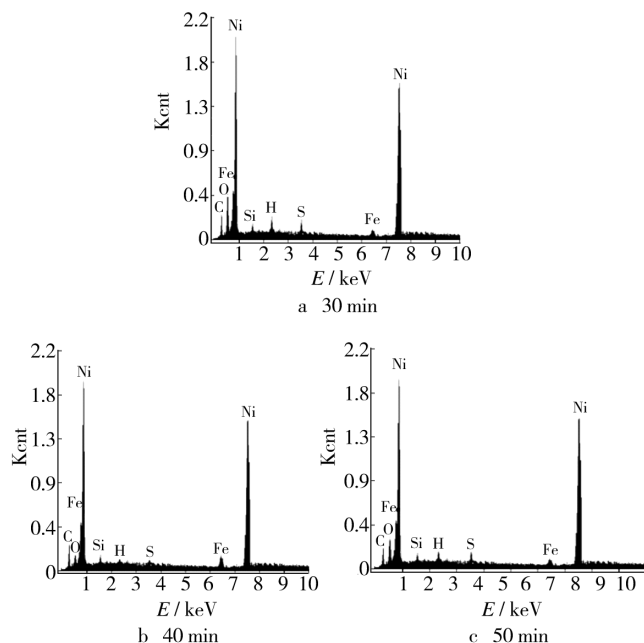


图 5 镀层在 200 N 载荷下的能谱仪测试结果  
Fig. 5 Energy spectrum of corrosive wear of the coatings under 200 N

### 3 结论

1) 造成 n-SiC/Ni 镀层失重的主要原因是纯机械磨损和腐蚀磨损的协同作用,腐蚀磨损协同作用随着载荷的增加而变为主导。可见载荷的大小对定量研究材料腐蚀磨损的协同作用会产生很大影响。

2) 载荷为 100, 200 和 300 N 时, n-SiC/Ni 镀层的钝化能力很差,难以产生钝化膜,只有 200 N 时表面在很短时间内出现了钝化膜。通过微观表面组织分析,不同载荷的磨蚀,其镀层表面的 O, H 和 S 的含量也不一样。因此对于不同工况,镀层的磨蚀机理是不一样的。

3) 镍镀层中加入纳米颗粒能明显改善镀层的耐磨蚀性能。有些工业装备零部件在高速、重载和潮湿的环境下工作,其工作表面易受到破坏。通过一些表面技术修复后的零部件,只有表面具备一定的硬度,才能提高材料的抗腐蚀磨损性能。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 徐滨士,朱绍华. 表面工程的理论与技术[M]. 北京:国防工业出版社,1999:7—25.
- [2] 徐滨士,马世宁,张伟,等. 电刷镀含纳米 SiC 粉复合镀层试验研究[J]. 电刷镀技术,1999(2):14—17.
- [3] 陈靖心. 耐磨复合镀层的研究及其工程应用[J]. 机械工程材料,1994,18(3):19—23.
- [4] BELL T, MAO K, SUN Y. Modelling Surface Engineering Systems for Improved Tribological Performance[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 15(10):108—109.
- [5] MONTANARI R, SILI A, COSTANA G. Improvement of the Fatigue Behavior of Al 6061/20% SiC<sub>p</sub> Composites by Means of Titanium Coatings[J]. Composite Sci Technol, 2001(61):2047—2054.
- [6] 蒋斌. 纳米颗粒复合电刷镀镍基镀层的强化机理及其性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2003.
- [7] 张玉峰. Ni-W-P/PTFE 电刷镀多元复合材料工艺及性能研究[J]. 机械工程材料,2001,26(5):15—18.
- [8] 姜晓霞,李诗卓,李曙. 金属的腐蚀磨损[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [9] 陈晓磊. 电刷镀镍基纳米复合镀层腐蚀磨损性能研究[D]. 北京:装甲兵工程学院,2007.
- [10] 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.
- [11] DAS S, MONDAL D P, DASGUPTA R, et al. Mechanisms of Material Removal During Erosion-corrosion of an Al-SiC Particle Composite[J]. Wear, 1999, 236:295—302.
- [12] XU J, XIE X S, XU Z, et al. A Study of the Corrosion Resisting Composite Alloying Layer Obtained by Double Glow Plasmas with Brush Plating Ni Interlayer[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002(10):1074—1078.