

凹凸棒土-CeO₂ 对舰船高温排烟管表面复合镀层组织和抗氧化性能的影响

沈雁¹, 王红星²

(1. 江苏海事职业技术学院 船舶与海洋工程学院, 南京 211170;
2. 南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167)

摘要:目的 提高舰船高温排烟管表面的抗氧化性能。方法 采用电沉积和化学镀技术,在舰船高温排烟管用 16Mn 表面制备纳米复合镀层。通过抗高温氧化性试验,研究凹凸棒土、稀土氧化物 CeO₂ 对复合镀层抗氧化性能的影响,并通过扫描电子显微镜和光学显微镜对复合镀层的微观形貌、组织结构进行分析。结果 当镀液中纳米凹凸棒土颗粒的质量浓度小于 1.5 g/L 时,随凹凸棒土浓度的增加,复合镀层晶粒细化,镀层致密,且随着镀液中纳米 CeO₂ 颗粒浓度的增加,镀层表面平整、致密;当镀液中凹凸棒土的质量浓度为 0.5 g/L 时,氧化增重最小,复合镀层的抗氧化性最好;复合镀层的氧化增重随镀液中的 CeO₂ 浓度先降低后增加,当镀液中 CeO₂ 的质量浓度为 1.5 g/L 时,复合镀层的抗氧化性最好。结论 镀液中添加凹凸棒土和纳米 CeO₂ 对复合镀层氧化物形貌和抗氧化性产生了明显的影响。

关键词: 复合镀层;舰船高温排烟管;凹凸棒土;稀土氧化物;组织结构;腐蚀性能

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0156-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.026

Effect of Attapulgite-CeO₂ on the Microstructure and Oxidation Resistance of the Composite Coating on the Surface of Exhaust Pipe of Ship

SHEN Yan¹, WANG Hong-xing²

(1. School of Shipping and Port Engineering, Jiangsu Maritime Institute, Nanjing 211170, China;
2. School of Materials Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the oxidation resistance of exhaust pipe of ship. **Methods** In this paper, the nano composite coating was obtained on the surface of exhaust pipe of ship by electro/ electroless deposition techniques. The effect of CeO₂ on the oxidation resistance of the composite coating was studied by high temperature oxidation test, and the micro-morphology and micro-structure of nano composite coating were analyzed by scanning electron microscope and optical microscope. **Results** When the con-

收稿日期: 2016-02-10; 修订日期: 2016-03-10

Received: 2016-02-10; Revised: 2016-03-10

基金项目: 江苏省航海学会科研项目(2015B10); 江苏海事职业技术学院“千帆新锐”项目; 江苏海事职业技术学院科技创新项目(2015KJYB-05)

Fund: Supported by the Project of Jiangsu Institute of Navigation (2015B10); New Project of Jiangsu Maritime Institute; Science and Technology Innovation Project of Jiangsu Maritime Institute

作者简介: 沈雁(1981—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为海洋工程材料。

Biography: SHEN Yan(1981—), Female, Master, Lecturer, Research focus: marine materials.

通讯作者: 王红星(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: WANG Hong-xing (1971—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: surface engineering.

centration of nano attapulgite particles in the plating liquid was lower than 1.5 g/L, the grains of composite coating became finer and more compact with the increase of the attapulgite concentration; and the coating surface became smoother and denser with the increasing concentration of nano-CeO₂ particles. When the attapulgite clay concentration in the plating liquid was 0.5 g/L, the oxidation weight gain of composite coating was the minimum and the oxidation resistance was the best. The oxidation weight gain of composite coatings increased firstly and then decreased with the increasing concentration of nano-CeO₂ particles. When the CeO₂ concentration was 1.5 g/L, the composite coating had the highest antioxidant activity. **Conclusion** The addition of nano attapulgite and nano CeO₂ in the plating solution had a significant effect on the morphology and antioxidation performance of the composite coatings.

KEY WORDS: composite coating; exhaust pipe of ship; attapulgite; rare earth oxides; microstructure; corrosion resistance

舰船是海洋环境中的特殊海上平台。大型水面舰艇航行时,大功率发动机出口处排出的废气温度高达500℃左右,排烟管材料会发生明显的高温氧化,即发生金属与氧形成氧化物的反应而造成金属材料损耗。舰船高温排烟管由于长期受到高温氧化腐蚀,导致严重腐蚀和失效,从而影响舰船的安全使用。因此,提高舰船高温排烟管抗氧化性可以有效保证和延长其使用寿命。针对舰船高温排烟管受高温氧化而腐蚀的问题,常用的技术方法主要有:表面镀铬、氮化、淬火以及等离子喷涂多元合金等措施^[1-2],但效果尚不理想。

复合镀层是通过将不溶性的固体颗粒添加到镀液中,使基质金属与固体颗粒发生共沉积,形成复合镀层的一种表面改性技术^[3-4]。凹凸棒土是以凹凸棒石为主要成分的一种黏土矿物,具有特殊的纤维结构、独特的分散、耐温、耐盐碱等良好的胶体性质和较高的吸附脱色能力,并具有一定的可塑性和粘结力^[5]。稀土元素能显著提高功能复合材料中固体微粒的含量、硬度、耐磨性以及抗高温氧化性等性能,目前已在镀铬、化学热处理、转化膜等一系列表面处理技术中得到应用^[6]。因此,为了提高舰船高温排烟管的抗氧化性,本研究以舰船高温排烟管试样为基材,在试样表面制备纳米复合镀层。本试验通过添加凹凸棒土、稀土氧化物CeO₂,研究凹凸棒土-CeO₂对舰船高温排烟管表面复合镀层组织和抗氧化性能的影响^[7-8],以期获得双脉冲电源下制备具有优异性能的纳米复合沉积层。

1 试验与分析方法

1.1 试验原材料与方法

阴极为舰船高温排烟管常用的材料16Mn,阳极为纯度99.99%的镍板。以双脉冲电源代替传统直流电源,在排烟管表面沉积Ni-Al₂O₃纳米复合镀层。硫

酸镍(NiSO₄·6H₂O)为电镀液主盐,主要附加盐为氯化镍(NiCl₂·6H₂O)和硼酸(H₃BO₃),表面活性剂选用十二烷基硫酸钠(CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na)^[9]。通过水浴控制镀液温度为30℃,电镀时间为10h。

1.2 电镀液的配制及纳米颗粒前处理

电镀液以蒸馏水进行配制。硼酸加入到60℃的蒸馏水中,待其完全溶解。当电镀液温度在50℃左右时放入硫酸镍和氯化镍,加入润湿剂,并采用磁力搅拌器搅拌均匀。纳米颗粒前处理是将纳米颗粒加入到电镀液中,以搅拌速度为800r/min、同时80kHz超声波辅助震荡30min后,使纳米颗粒充分湿润和分散^[10]。

1.3 电镀纳米复合沉积层的分析与测试方法

采用JSM-5610LV型扫描电子显微镜(SEM)对镀层表面形貌进行观察。

1.4 抗氧化性测试

试样采用KSS-1700型马弗炉进行抗高温氧化性能测试^[11]。氧化温度为900℃,氧化时间分别为20、40、60、80和100h。试样的增重速率(即氧化速率)采用增重法。氧化速率用 ν_y 表示,单位为g/(m²·h)。

$$\nu_y = (m_1 - m_0) / (S \times t) \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_1 分别为试样氧化前、后的质量,g; S 为试样的表面积,m²; t 是氧化时间,h。

2 结果与分析

2.1 凹凸棒土-CeO₂对复合镀层组织结构的影响

2.1.1 凹凸棒土对复合镀层微观形貌和组织结构的影响

图1为镀液中添加不同质量浓度的凹凸棒土颗

粒时 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合镀层的微观形貌。实验条件为: 电镀液中纳米 Al_2O_3 颗粒的质量浓度为 20 g/L, 阴极正向脉冲电流密度为 2 A/dm^2 , 反向脉冲电流密度为 0.2 A/dm^2 , 脉冲频率为 1 kHz, 占空比为 50%, 镀液搅拌速度为 200 r/min, 镀液中凹凸棒土颗粒质量浓度为 0.5 ~ 5.0 g/L。

由图 1 可见, 镀液中纳米凹凸棒土颗粒的质量浓度对复合镀层的微观形貌产生了一定的影响。当镀液

中纳米凹凸棒土颗粒的质量浓度小于 1.5 g/L 时, 随质量浓度的增加, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合镀层晶粒细化, 晶粒呈纺锤形, 镀层致密; 凹凸棒土颗粒的质量浓度为 2.5 g/L 时, 晶粒呈多边形, 晶粒尺寸差异增加; 质量浓度为 5.0 g/L 时, 晶粒尺寸有增大的趋势, 尺寸均匀。

2.1.2 纳米 CeO_2 对 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层微观形貌和组织结构的影响

图 2 为镀液中 Al_2O_3 质量浓度为 20 g/L、凹凸棒

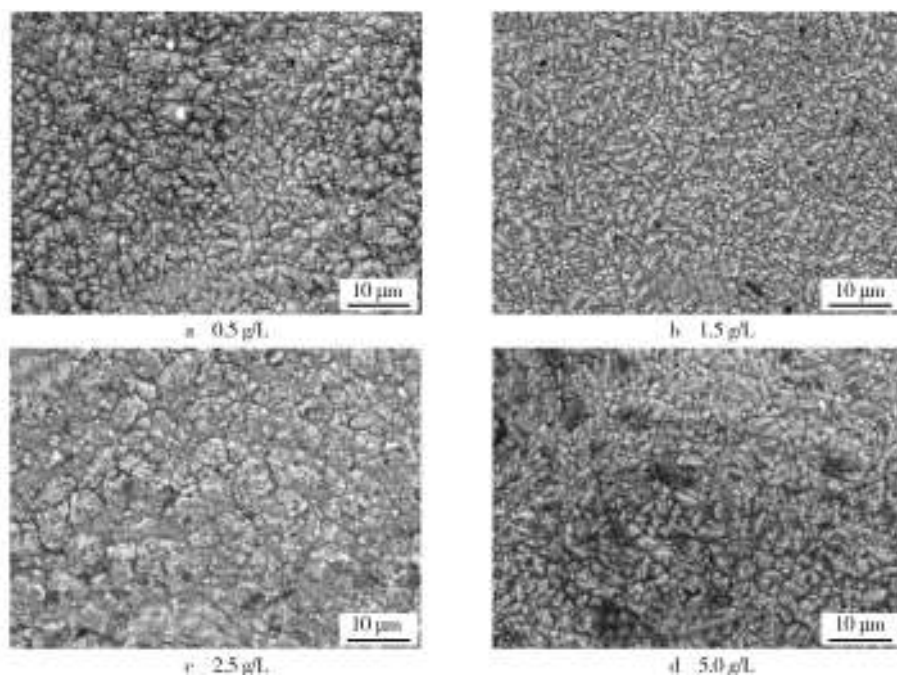


图 1 镀液中不同凹凸棒土质量浓度的镀层形貌

Fig. 1 Effect of attapulgite concentration in the plating liquid on the morphology of coating

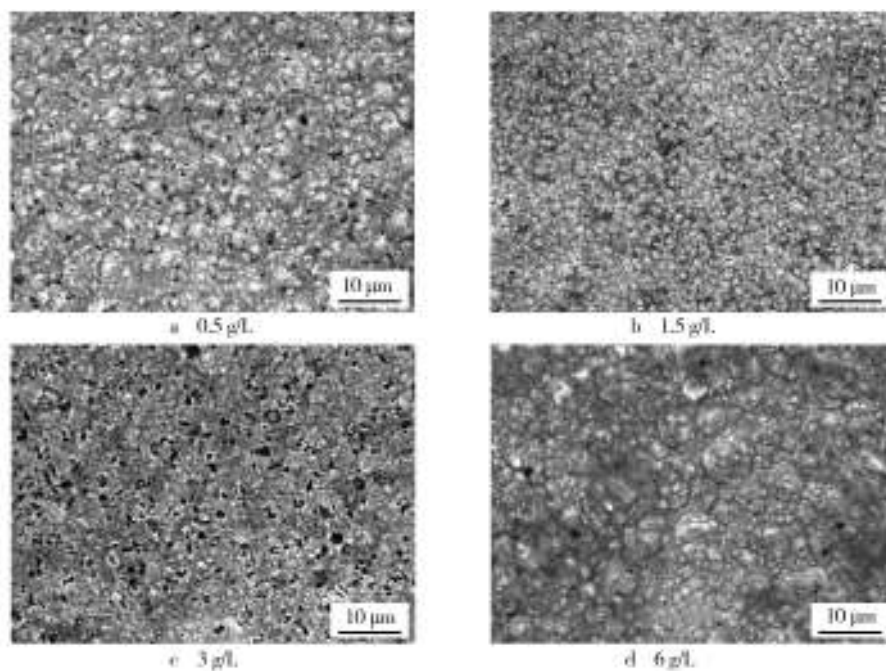


图 2 镀液中不同纳米 CeO_2 颗粒质量浓度的镀层形貌

Fig. 2 Effect of nano- CeO_2 concentration in the plating liquid on the morphology of coating

土质量浓度为6 g/L的条件下,纳米CeO₂颗粒质量浓度为0.5~6.0 g/L的Ni/Al₂O₃复合镀层表面形貌。由图2可见,镀液中添加纳米CeO₂颗粒后,对Ni/Al₂O₃复合镀层表面形貌产生了显著的变化。当镀液中纳米CeO₂颗粒质量浓度为0.5 g/L时,复合镀层表面出现空洞且镍晶粒尺寸分布不均匀;当镀液中纳米CeO₂颗粒质量浓度增加到1.5 g/L时,镍晶粒尺寸分布均匀,同时镀层表面平整、致密;纳米CeO₂颗粒质量浓度为3.0 g/L时,与0.5 g/L时的镀层表面相比较,镀层表面空洞的数量和尺寸都增加;继续增加镀液中纳米CeO₂颗粒质量浓度到6.0 g/L时,镀层表面镍晶粒尺寸差异增加,空洞数量明显减少。

2.2 凹凸棒土-CeO₂对复合镀层组织抗氧化性能的影响

2.2.1 凹凸棒土对复合镀层抗氧化性能的影响

图3为镀液中添加不同质量浓度的凹凸棒土时,复合镀层经900℃、氧化100 h后的氧化增重曲线。由图3看出,复合镀层的氧化增重曲线基本是随镀液中的凹凸棒土质量浓度先降低后增加的趋势^[12]。当镀液中凹凸棒土的质量浓度为0.5 g/L时,氧化增重最小,900℃、氧化100 h后的氧化增重为0.95 g/m²,

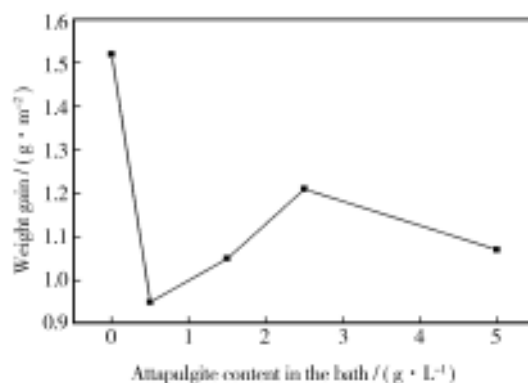


图3 镀液中纳米凹凸棒土质量浓度对Ni/Al₂O₃复合镀层氧化增重的影响

Fig.3 Effect of nano-attapulgite concentration in the plating liquid on the oxidation weight gain of coating

复合镀层的抗氧化性最好。

图4为镀液中添加不同质量浓度的凹凸棒土时,复合镀层经900℃、氧化100 h后的氧化物形貌。由图4看出,当镀液中凹凸棒土质量浓度为0.5 g/L时,氧化物形貌不同于其他质量浓度下的形貌,晶界处出现了许多小孔,氧化物表面平整。

2.2.2 纳米CeO₂对复合镀层抗氧化性能的影响

图5为镀液中添加不同浓度的CeO₂时,复合镀

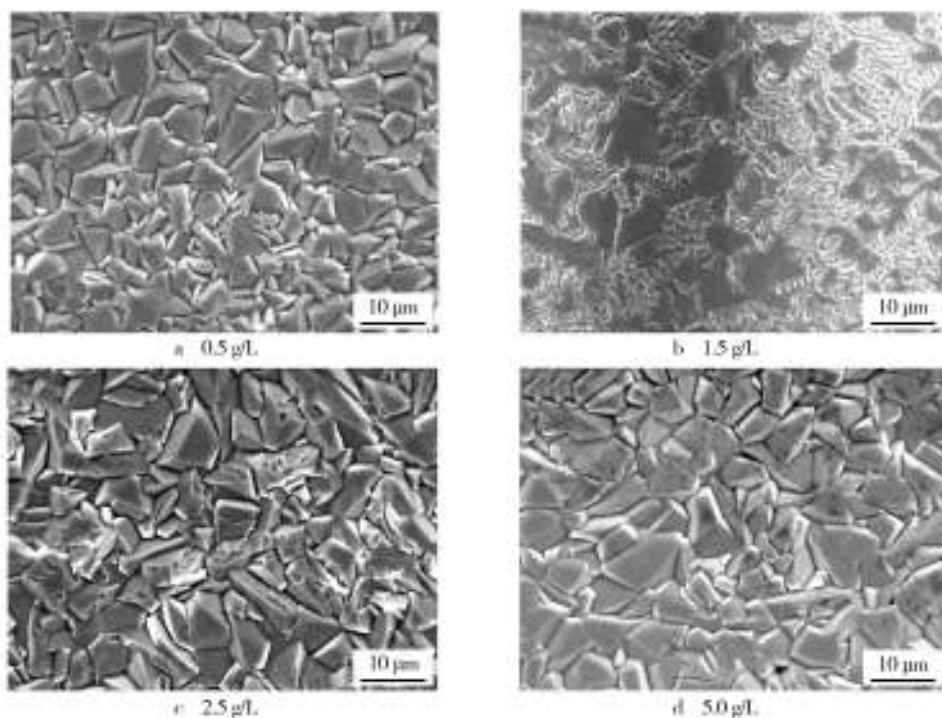


图4 镀液中不同凹凸棒土质量浓度的镀层氧化物形貌

Fig.4 Effect of nano-attapulgite concentration in plating liquid on the oxide morphology of coating

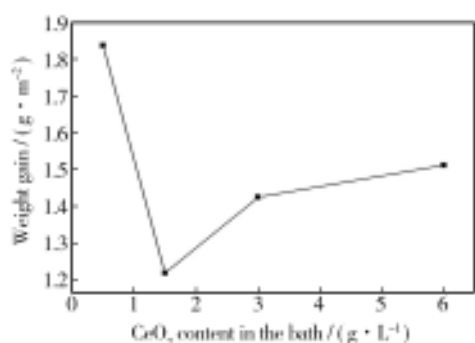


图5 镀液中纳米 CeO₂ 质量浓度对 Ni/Al₂O₃ 复合镀层氧化增重的影响

Fig.5 Effect of nano-CeO₂ concentration in plating liquid on the oxidation weight gain of Ni/Al₂O₃ composite coating

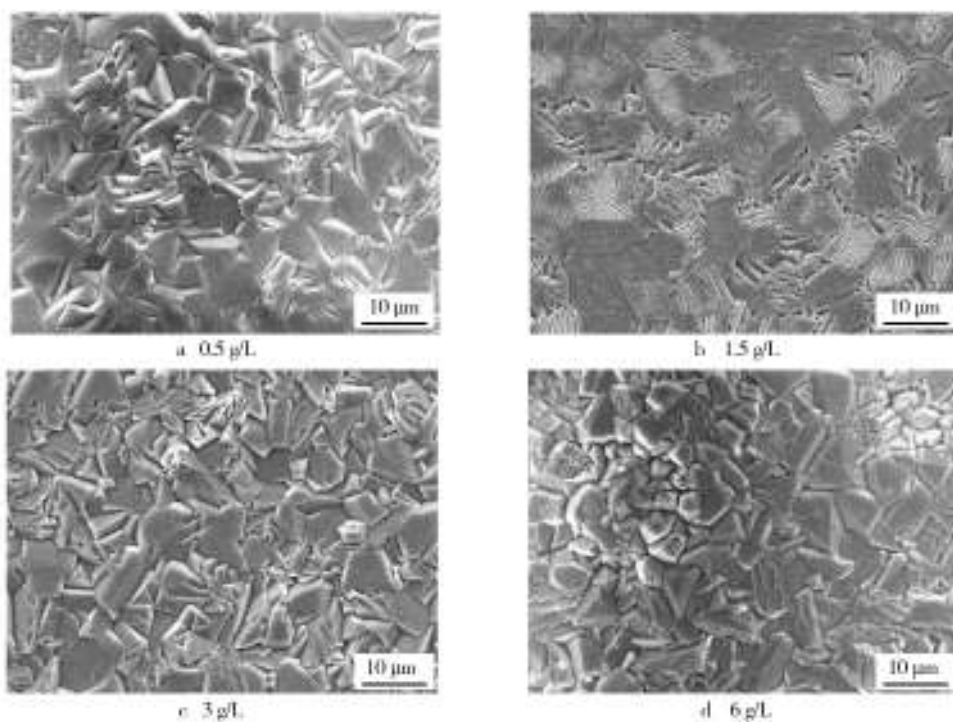


图6 镀液中不同纳米 CeO₂ 颗粒质量浓度的镀层氧化物形貌

Fig.6 Effect of nano-CeO₂ concentration in plating liquid on the oxide morphology of coating

3 结论

选用双脉冲电源,在舰船高温排烟管试样表面沉积了 Ni-Al₂O₃ 纳米复合镀层。通过改变凹凸棒土质量浓度和 CeO₂ 质量浓度,分析了其对复合镀层组织和抗氧化性能的影响。

1) 当镀液中纳米凹凸棒土颗粒的质量浓度小于 1.5 g/L 时,随凹凸棒土质量浓度的增加,复合镀层晶粒细化,镀层致密,且随着镀液中纳米 CeO₂ 颗粒质量

层经 900 ℃、氧化 100 h 后的氧化增重曲线。由图 5 看出,复合镀层的氧化增重曲线基本是随镀液中 CeO₂ 的质量浓度先降低后增加的趋势^[13]。当镀液中 CeO₂ 质量浓度为 1.5 g/L 时,氧化增重最小,900 ℃、氧化 100 h 后的氧化增重为 1.215 g/m²,复合镀层的抗氧化性最好。

图 6 为镀液中添加不同质量浓度的 CeO₂ 时,复合镀层经 900 ℃、氧化 100 h 后的氧化物形貌。由图 6 看出,CeO₂ 对复合镀层氧化物形貌产生了明显的影响。当镀液中凹凸棒土质量浓度为 1.5 g/L 时,复合镀层氧化物的形貌不同于其他质量浓度时的氧化物。

浓度的增加,镀层表面平整、致密。

2) 当镀液中凹凸棒土质量浓度为 0.5 g/L 时,氧化增重最小,900 ℃、氧化 100 h 后的氧化增重为 0.95 g/m²,复合镀层的抗氧化性最好。

3) 复合镀层的氧化增重曲线基本是随镀液中的 CeO₂ 的质量浓度先降低后增加的趋势。当镀液中 CeO₂ 质量浓度为 1.5 g/L 时,氧化增重最小,900 ℃、氧化 100 h 后的氧化增重为 1.215 g/m²,复合镀层的抗氧化性最好。

参考文献

- [1] 满一新. 船机维修技术[M]. 大连:大连海事大学出版社,1999.
- MAN Yi-xin. Ship Machine Maintenance Technology[M]. Dalian:Dalian Marine University Press,1999.
- [2] 王虹斌,李美栓,韩忠. 舰船高温排烟管腐蚀机理分析及高温腐蚀研究[J]. 内燃机,2009,35(9):7—9.
- WANG Hong-bin, LI Mei-shuan, HAN Zhong. High Temperature Corrosion Mechanism for Exhaust Pipe of Ship[J]. Internal-combustion Engine, 2009, 35(9): 7—9.
- [3] 陈光章,吴建华,许立坤,等. 舰船腐蚀与防护[J]. 舰船科学技术,2001(2):38—43.
- CHEN Guang-zhang, WU Jian-hua, XU Li-kun, et al. Ship Corrosion and Protection[J]. Ship Science and Technology, 2001(2): 38—43.
- [4] BENE L, BONORA P L, BORELLO A. Wear Corrosion Properties of Nano-structured SiC-nickel Composite Coatings Obtained by Electroplating[J]. Wear, 2001, 249(10/11):995—1003.
- [5] BEWLAY B P, JACKSON M R, SUBRAMANIAN P R, et al. A Review of Very-high-temperature Nb-silicide-based Composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003(10):73—76.
- [6] GUO Zhong-cheng, LIU Hong-kang. Properties and Process of Electroless Plating RE-Ni-B-SiC Composite Coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 8(2):118—122.
- [7] XU R D, WANG J L, HE L F, et al. Study on the Characteristics of Ni-W-P Composite Coatings Containing Nano-SiO₂ and Nano-CeO₂ Particles[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202:1574—1579.
- [8] 刘桂香,沈雁. 海洋平台结构件表面脉冲纳米复合镀层的制备[J]. 船舶工程,2014,36(6):81—84.
- LIU Gui-xiang, SHEN Yan. Preparation of Nano Composite Coatings for Offshore Platform Structure Surface[J]. Ship Engineering, 2014, 36(6): 81—84.
- [9] HUANG Dan, ZHANG Xiao-yan, WU De-feng. Effects of Nano α -Al₂O₃ Additive on the Performance of Micro-arc Oxidation Coating Formed on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(4):43—47.
- [10] ARUNA S T, BINDU C N, EZHILSELVI V, et al. Synthesis and Properties of Electro Deposited Ni/Ceria Nano Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24):6871—6880.
- [11] 国洪建,李建国,巩天浩,等. 纳米 WC 与 CeO₂ 对陶瓷涂层组织和性能的影响[J]. 表面技术,2008,37(6):39—40.
- GUO Hong-jian, LI Jian-guo, GONG Tian-hao, et al. Effect of Nano Meter WC and CeO₂ Powder on the Structure and Properties of Ceramic Coating[J]. Surface Technology, 2008, 37(6): 39—40.
- [12] 姚敬. Zn/纳米 CeO₂ 复合镀层的制备及电化学性能研究[J]. 表面技术,2009,38(4):32—35.
- YAO Jing. Research on Preparation of Zn/CeO₂ Nano Composite Deposit and Its Electrochemical Behavior[J]. Surface Technology, 2009, 38(4): 32—35.
- ~~~~~
- (上接第123页)
- [44] SYED A A, DENOIRJEAN T A, FAUCHAIS P, et al. On the Oxidation of Stainless Steel Particles in the Plasma Jet[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200:4368—4382.
- [45] 张林伟. 大气等离子喷涂粒子氧化及其对热障涂层性能影响研究[D]. 北京:北京工业大学,2009.
- ZHANG Lin-wei. Atmospheric Spraying and Its Effect on Thermal Barrier Coating[D]. Beijing:Beijing University of Technology, 2009.
- [46] GERDEMAN D, HECHT N. Arc Plasma Technology in Materials Science[M]. New York:Springer Verlag, 1972.
- [47] 张林伟,魏琪,李辉,等. 热喷涂粒子氧化机理分析及其保护方法概述[J]. 材料工程, 2009(6):78—81.
- ZHANG Lin-wei, WEI Qi, LI Hui, et al. Oxidization Behavior of Thermally Sprayed Particles and the Relevant Protective Technique[J]. Materials Engineering, 2009(6): 78—81.
- [48] DESHPANDE S, SAMPATH S, ZHANG H, et al. Mechanisms of Oxidation and Its Role in Microstructure Evolution of Metallic Thermal Spray Coatings Case Study for Ni-Al[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18/19): 5395—5406.
- [49] FAUCHAIS P, VARDELLE A, DUSSOUBS B. Quo Vadis Thermal Spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10:44—66.
- [50] DUVAL C. Inorganic Thermogravimetric Analysis[M]. Amsterdam:Elsevier, 1963.
- [51] SOBCZAK N, KUDYBA A, NOWAK R, et al. Factors Affecting Wettability and Bond Strength of Solder Joint Couples[J]. Pure and Applied Chemistry, 2007, 79(10): 1755—69.
- [52] WALKER J, SAHA C K. Formation of a Surface Carbide Layer during Sintering of Titanium Diboride[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(4):207.
- [53] VOITOVICH V, LAVRENKO V, ADEJEV V. High-temperature Oxidation of Titanium Diboride of Different Purity[J]. Oxidation of Metals, 1994, 42(1/2):145—61.