

纳米 TiO₂ 颗粒对 Ni-W-P 合金镀层性能的影响

王小红¹, 刘豪¹, 蒋焰罡¹, 李子硕¹, 苏鹏², 龙武², 王水波³

(1.西南石油大学, 成都 610500; 2.中国石油化工股份有限公司 西北油田分公司
石油工程技术研究院, 乌鲁木齐 830000; 3.重庆大学, 重庆 400030)

摘要: **目的** 探究纳米 TiO₂ 颗粒对 Ni-W-P 镀层组织结构、耐蚀性与耐磨性能的影响, 提高 2024 铝合金管材的耐蚀性。 **方法** 使用化学镀的方法在 2024 铝合金表面制备了 Ni-W-P/TiO₂ 纳米复合镀层, 通过 SEM、EDS、XRD 表征了镀层的表面形貌、表面元素分布以及镀层物相。对比了传统 Ni-W-P 镀层与所制备 Ni-W-P/TiO₂ 纳米复合镀层的显微硬度与耐磨性。 **结果** 加入纳米 TiO₂ 颗粒后, 镀层表面变得更加致密, 晶粒得到细化。EDS 结果表明, 纳米 TiO₂ 颗粒在镀层中分布均匀。物相分析表明, 镀层为晶态结构, 加入纳米 TiO₂ 颗粒后, 镀层平均晶粒尺寸为 9.706 nm, 比 Ni-W-P 镀层的晶粒尺寸减小了 0.612 nm。失重试验表明, Ni-W-P/TiO₂ 纳米复合镀层在 Cl⁻ 为 2×10⁵ mg/L 的地层水中具有较强的耐蚀性, 腐蚀速率为 0.1062 g/(m²·h), 与 Ni-W-P 镀层的腐蚀速率相比, 减少了 21%; 与 Ni 镀层的腐蚀速率相比, 减少了 31%; 与 2024 铝合金的腐蚀速率相比, 下降了 69%。电化学测试结果表明, Ni-W-P/TiO₂ 纳米复合镀层的自腐蚀电位较 Ni-W-P 镀层、Ni 镀层以及 2024 铝合金分别正移了 0.0813、0.1668、0.4141 V, 腐蚀倾向更低。与 Ni 镀层、Ni-W-P 镀层相比, Ni-W-P/TiO₂ 纳米复合镀层具有最高的显微硬度 (535.6HV) 以及耐磨性 (0.1942 mg/min)。 **结论** 纳米 TiO₂ 颗粒的加入可以减小镀层的晶粒尺寸, 使镀层表面更加致密, 同时提高镀层的硬度, 增强镀层的耐蚀性与耐磨性。

关键词: 2024 铝合金; 化学镀; Ni-W-P 镀层; 纳米 TiO₂; 复合镀层; 微观组织; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)01-0086-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.01.009

Effect of Nano-TiO₂ Particles on Properties of Ni-W-P Alloy Coating

WANG Xiao-hong¹, LIU Hao¹, JIANG Yan-gang¹, LI Zi-shuo¹, SU Peng², LONG Wu², WANG Shui-bo³

(1.Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2.Petroleum Engineering Technology Research Institute of Northwest Oilfield Branch of Sinopec, Urumqi 830000, China; 3.Chongqing University, Chongqing 400030, China)

ABSTRACT: This paper is to explore the effect of Nano-TiO₂ particles on the microstructure, corrosion resistance and wear resistance of Ni-W-P coating, and improve the corrosion resistance of 2024 aluminum alloy pipe. Ni-W-P/TiO₂ nanocomposite coating was prepared on the surface of 2024 aluminum alloy by electroless plating. The surface morphology, surface element distribution and phase of the coating were characterized by SEM, EDS and XRD. The microhardness and wear resistance of the

收稿日期: 2021-03-02; 修订日期: 2021-06-07

Received: 2021-03-02; Revised: 2021-06-07

基金项目: 四川省科技厅应用基础项目 (2021YJ0346)

Fund: Department of Science and Technology Application Fundamental Project of Sichuan Province (2021YJ0346)

作者简介: 王小红 (1972—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

Biography: WANG Xiao-hong (1972—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of materials.

引文格式: 王小红, 刘豪, 蒋焰罡, 等. 纳米 TiO₂ 颗粒对 Ni-W-P 合金镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 86-92.

WANG Xiao-hong, LIU Hao, JIANG Yan-gang, et al. Effect of Nano-TiO₂ Particles on Properties of Ni-W-P Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 86-92.

traditional Ni-W-P coating and the prepared Ni-W-P/TiO₂ nanocomposite coating were compared. The results show that the grain of the coating is refined after adding nano-TiO₂ particles. EDS results show that nano-TiO₂ particles are evenly distributed in the coating. The phase analysis shows that the coating is nanocrystalline. The average grain size of the coating is 9.706 nm after adding nano-TiO₂ particles, which is 0.612 nm smaller than that of Ni-W-P coating. The weight loss test shows that the Ni-W-P/TiO₂ nanocomposite coating with the content of Cl⁻ is 2×10⁵ mg/L formation water has strong corrosion resistance, and the corrosion rate is 0.1062 g/(m²·h), which is 21% lower than that of Ni-W-P coating, 31% lower than that of Ni coating and 69% lower than that of aluminum alloy substrate. The electrochemical results show that the self corrosion potential of Ni-W-P/TiO₂ nanocomposite coating is 0.0813 V, 0.1668 V and 0.4141 V higher than that of Ni-W-P coating, Ni coating and 2024 aluminum alloy, respectively, and the corrosion tendency is lower. Compared with Ni-W-P coating, Ni coating, Ni-W-P/TiO₂ nanocomposite coating has the highest microhardness (535.6HV) and wear resistance (0.1942 mg/min). The addition of nano-TiO₂ particles can reduce the grain size of the coating, make the coating surface more compact, improve the hardness of the coating, and enhance the corrosion resistance and wear resistance of the coating.

KEY WORDS: 2024 aluminum alloy; chemical plating; Ni-W-P coating; nano-TiO₂; composite coating; microstructure; corrosion resistance

铝合金具有比强度高、硬度低、挤压成形性能好、价格低廉、在 CO₂ 和 H₂S 介质中耐蚀性良好等优点，是最有潜力的钢质钻杆、油管、套管的替代材料^[1-3]。但铝合金在含 Cl⁻的地层水中易发生强烈的点蚀，这限制了铝合金在高矿化度地层水的油田中的使用。

镍基合金镀层具有良好的耐蚀性、耐磨性。Ni-W-P 镀层作为应用最广泛的三元镍基镀层，在 21 世纪得到了广大学者的青睐，其研究热点之一是利用纳米材料的表面效应、小尺寸效应，通过添加不同种类的纳米颗粒，获得耐蚀性与力学性能优异的纳米复合镀层^[4-10]。周绍安等^[11]采用电沉积的方法在黄铜表面制备了 Ni-ZrO₂ 复合镀层，发现纳米 ZrO₂ 微粒可细化复合镀层的晶粒，且使镀层更致密。刘志远等^[12]将纳米 Al₂O₃ 掺杂于锡镀层中，显著提高了锡基复合镀层的自腐蚀电位。C. R. Raghavendra 等^[13]通过电沉积的方法将纳米 Al₂O₃ 嵌入 Ni 镀层中，大幅提高了 Ni 镀层的耐磨性。

纳米 TiO₂ 具有硬度高、密度大、化学稳定性以及热稳定性良好的特点，在涂层材料领域得到了广泛的应用^[14-16]。但是，关于纳米 TiO₂ 应用于 Ni-W-P 镀层的报道较少，纳米 TiO₂ 对 Ni-W-P 镀层耐蚀性的影响规律和作用机理尚不明确。本文拟通过化学镀的方法将纳米 TiO₂ 颗粒添加到 Ni-W-P 镀层中，制备得到 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层，重点研究了纳米 TiO₂ 颗粒对 Ni-W-P 镀层耐蚀性、硬度、耐磨性的影响，为 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的工业化生产和大规模应用提供理论基础。

1 实验

1.1 镀层制备

本实验使用的基材为 2024 铝合金，试样尺寸为 25 mm×20 mm×2 mm。对试样表面进行预处理，依次

用 400#、600#、800#、1200#砂纸打磨至表面无划痕，之后使用 20 g/L Na₂CO₃+5 g/L NaOH 溶液除油，再在 10% HCl 溶液中除锈，在 5% HF 溶液中活化处理，经去离子水冲洗后进行化学镀。镀液成分及工艺参数见表 1 与表 2。实验所用纳米 TiO₂ 颗粒购于成都市科隆化学品有限公司，粒径为 5~10 nm。实验所用试剂均为分析纯。

表 1 化学镀液成分
Tab.1 Composition of electroless plating bath

Plating solution	Concentration
NiSO ₄	40 g/L
Na ₂ WO ₄	30 g/L
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	50 g/L
NaH ₂ PO ₂	20 g/L
C ₃ H ₆ O ₃	10 mL/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	30 g/L
CH ₄ N ₂ S	2 g/L
Nano TiO ₂	3 g/L

表 2 化学镀工艺参数
Tab.2 Process parameters of electroless plating

pH	Temperature/℃	Time/min
6~7	80	120

取 100 mL 配好的化学镀液倒入烧杯并置于磁力搅拌机中，使磁力搅拌机中的水平面高于镀液平面，设定温度为 80 ℃。打开加热与磁力搅拌开关，将预处理完的试样放入镀液中，开始施镀。施镀 2 h 后，将试样取出并烘干。同时，以相同的工艺参数制备 Ni-W-P 镀层与纯 Ni 镀层，Ni-W-P 镀层的镀液成分除了无纳米 TiO₂ 颗粒外，其他成分均与表 1 相同。纯 Ni 镀层的镀液成分除了无纳米 TiO₂ 与 Na₂WO₄ 外，其他成分均与表 1 相同。

1.2 镀层性能表征

使用 ZEISS-EV0-MA15 型场发射扫描电子显微镜观察镀层表面形貌。使用 X-MaxNX 型能谱仪测定镀层中元素的含量。采用 DX-2700 型号 X 射线衍射仪对镀层进行物相分析, 测量角度 (2θ) 为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 用 Jade 软件分析物相。

采用 PGSTAT 302N 型电化学工作站进行塔菲尔曲线测定, 测试体系为三电极体系, 镀层试样为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 腐蚀介质为含 $2 \times 10^5 \text{ mg/L Cl}^-$ 的地层水溶液, 试样测试面积为 1 cm^2 , 电位扫描范围为开路电位 $\pm 500 \text{ mV}$, 扫描速度 1 mV/s 。

通过失重法表征镀层的耐蚀性, 将 2024 铝合金试样、Ni-W-P 镀层试样以及 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层试样放入高矿化度地层水溶液中浸泡, 溶液温度保持 100°C , 浸泡时间为 72 h。浸泡结束后, 观察试样宏观形貌并称取试样质量, 计算腐蚀速率。

使用 HVS-1000 型数显显微硬度计测试镀层的维氏硬度。使用 M-2000 滑动磨损试验机表征镀层的耐

磨性能, 对磨环材料为 P110 钢, 外径为 35 mm, 磨环转速为 200 r/min, 加载应力为 50 N, 测试时间为 120 min。使用多功能材料表面性能试验机测试镀层金属表面摩擦系数, 试样尺寸为 $20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 载荷为 20 N, 摩擦长度为 5 mm, 实验时间为 20 min, 往复摩擦频率为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层表面形貌与成分分析

图 1 为 Ni-W-P 镀层与 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的表面形貌。由图 1 可以看出, 化学镀 Ni-W-P 镀层合金表面为典型的胞状结构, 添加 TiO₂ 后, 镀层表面形貌发生改变 (图 1b 所示), Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的胞状结构更加致密, 且分布均匀。这主要是由于镀液中的纳米 TiO₂ 可作为异质形核的核心, 提供了更多的形核点, 从而使得镀层结构致密紧凑。

图 2 为 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的 EDS 面扫描图

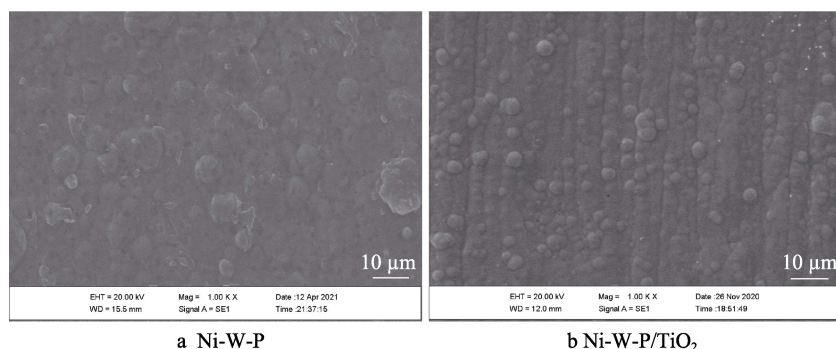


图 1 Ni-W-P 镀层与 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of Ni-W-P coating and Ni-W-P/TiO₂ composite coating

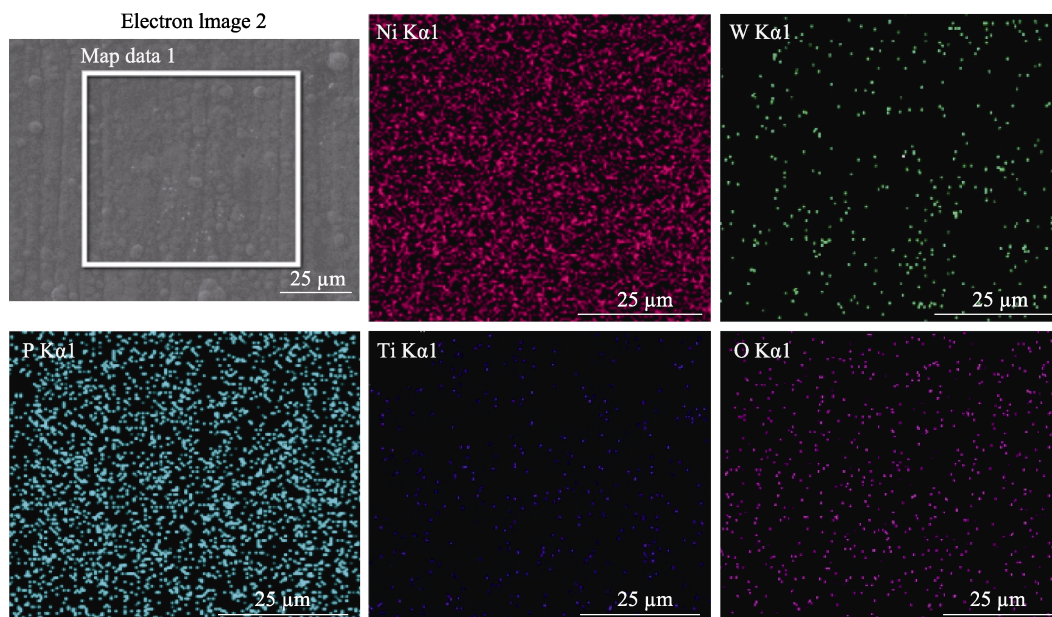


图 2 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层面扫描能谱图

Fig.2 Surface scanning energy spectrum of Ni-W-P/TiO₂ composite coating

素分布情况,结合表 3 中各元素占比可以看出,镀液中的 TiO₂ 成功成为镀层的组成部分且在镀层中分布均匀。

表 3 Ni-W-P/TiO₂复合镀层表面元素占比
Tab.3 Proportion of elements of Ni-W-P/TiO₂ composite coating surface

Element	Wt %	Atomic/%
W	4.91	11.65
Ti	5.45	10.28
P	9.56	14.08
O	9.12	9.91
Ni	73.99	55.26

2.2 Ni-W-P/TiO₂复合镀层的物相分析

图 3 为纯 Ni 镀层、Ni-W-P 镀层和 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的 XRD 图谱。金属镍的三强线峰位分别为 2θ=44°、65°、78°,对应(111)、(200)、(220)晶面,镀层结构为晶态结构。对比 Ni-W-P 镀层的 XRD 图可以看出,Ni-W-P 镀层的衍射图中出现了 Ni(111)晶面的衍射峰,且 Ni(200)、(220)晶面的衍射峰强度急剧下降。这主要是由于 W 和 P 元素的加入,使得 Ni 镀层的生长状态发生了改变,Ni 镀层吸附了 W、P 或纳米 TiO₂ 颗粒后,阻碍了原本 Ni 晶粒的生长^[17]。由 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的 XRD 图可以看出,Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层只出现了一个衍射峰,Ni(200)、(220)晶面的衍射峰完全消失,说明纳米 TiO₂ 的加入抑制了镀层中 Ni(200)、(220)晶面的生长,使得镀层晶化程度降低,呈现一定的非晶态特征。这是由于合金镀层中各金属元素原子半径差异较大,各金属原子竞争表面活性质点,导致无序堆积的程度加大,使镀层晶粒的结晶程度降低^[18]。

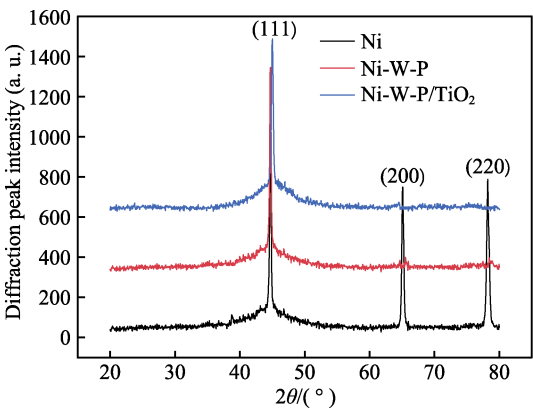


图 3 三种镀层的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of three coatings

在 Ni-W-P 镀层和 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层中,均未检测到 W 与 P 的物相,这说明 W 和 P 这两种元素均固溶在 Ni 的面心立方晶格中。因为 W 的原子半径

为 0.257 nm, P 为 0.120 nm, Ni 为 0.124 nm, W 与 P 不能进入 Ni 晶格中的间隙,只能置换晶格中的 Ni 原子,成为置换固溶体。

根据 Scherrer 公式(式(1))计算出 Ni-W-P 镀层与 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的平均晶粒尺寸,如表 4 所示。从表 4 可见,两种镀层的晶粒尺寸均为纳米级别,Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的晶粒尺寸为 9.7060 nm,比 Ni-W-P 镀层的晶粒尺寸减小了 0.612 nm,即随着 TiO₂ 的加入,镀层晶格发生畸变,晶粒尺寸略有减小。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$
 (1)

式中: D 为晶粒尺寸,单位为 nm; k 为 Scherrer 常数,一般取 0.89; λ 为 X 射线波长,一般取 0.154 056 nm; β 为衍射峰半高宽,单位为 rad; θ 为衍射角。

表 4 Ni-W-P/TiO₂复合镀层和 Ni-W-P 镀层晶粒尺寸
Tab.4 The grain size of Ni-W-P/TiO₂ composite coating and Ni-W-P coating

Coating	Peak position 2θ/(°)	Half peak width/(°)	Half peak width/rad	Grain size/nm
Ni-W-P	44.025	0.764	0.0133	10.318
Ni-W-P/TiO ₂	43.787	0.825	0.0144	9.7060

2.3 Ni-W-P/TiO₂复合镀层的耐蚀性分析

2.3.1 失重实验

图 4 为 Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层、Ni-W-P 镀层、Ni 镀层与 2024 铝合金在含 2×10⁵ mg/L Cl⁻ 的地层水溶液中的失重实验结果。由图 4 可见,Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的腐蚀速率为 0.1062 g/(m²·h),分别比 2024 铝合金、Ni 镀层、Ni-W-P 镀层的腐蚀速率下降了 69%、31%、21%。Ni 镀层、Ni-W-P 镀层、Ni-W-P/TiO₂ 复合镀层的耐蚀性依次增加,其主要原因是:W 元素、P 元素的掺杂使 Ni 晶体结构发生了变化,晶化程度降低,晶界等晶体缺陷减少,使 Ni-W-P 镀层的耐蚀

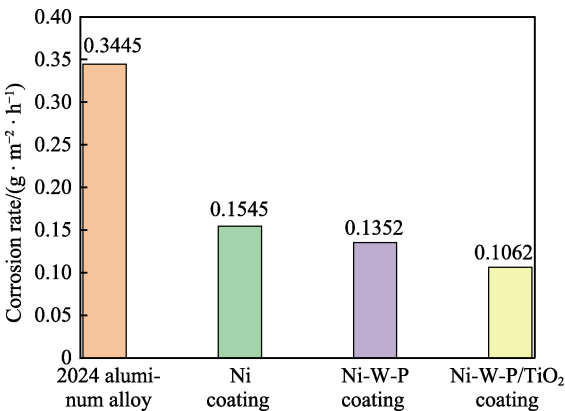


图 4 三种镀层与 2024 铝合金在地层水中的腐蚀速率
Fig.4 Results of corrosion rate of Ni-W-P/TiO₂ composite coating, Ni-W-P coating, Ni coating and 2024 aluminum alloy

性较 Ni 镀层提高;添加纳米 TiO_2 后,纳米 TiO_2 颗粒为镀层提供了更多形核点,使晶粒细化,胞状组织增多, TiO_2 颗粒填充于 Ni-W-P 镀层的间隙中,使镀层更致密,这种致密的胞状组织能更好地阻挡腐蚀介质,防止介质中的 Cl^- 穿过镀层与内部的 2024 铝合金接触,因此 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的耐蚀性较 Ni-W-P 镀层进一步提高^[19]。

图 5 为 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层、Ni-W-P 镀层、Ni 镀层与 2024 铝合金在含 Cl^- 的地层水溶液中浸泡腐蚀后的表面宏观形貌。由图 5 可见,2024 铝合金发生了较为严重的点蚀,表面有 Ni 镀层的试样出现了局部的点蚀,表面有 Ni-W-P 镀层的试样有少量点蚀,表面有 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的试样表面未发现点蚀坑。

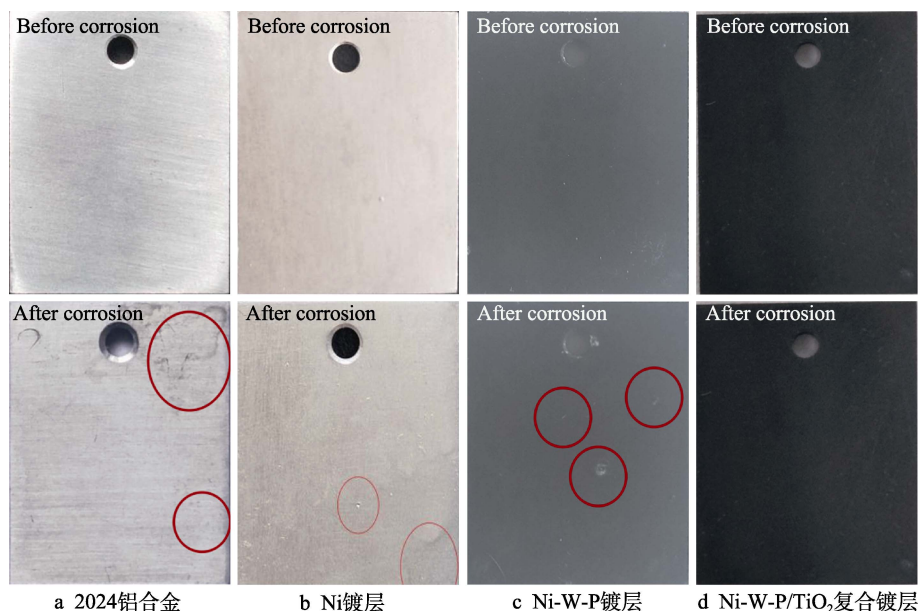


图 5 镀层与基材浸泡前后宏观形貌

Fig.5 Macro morphology of coating and substrate before and after immersion: a) 2024 aluminum alloy; b) Ni coating; c) Ni-W-P coating; d) Ni-W-P/ TiO_2 composite coating

2.3.2 极化曲线

图 6 为 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层、Ni-W-P 镀层、Ni 镀层与 2024 铝合金在地层水溶液中的动电位极化曲线,表 5 是根据 Tafel 直线外推法计算出的自腐蚀电流密度与自腐蚀电位。结合图 6 和表 5 可知, Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的自腐蚀电位为 -0.5174 V ,比 Ni-W-P 镀层、Ni 镀层与 2024 铝合金分别正移了

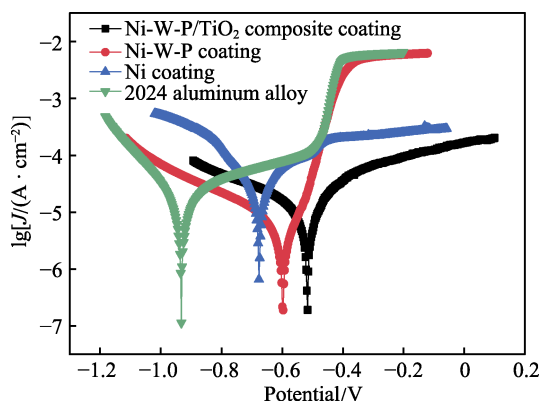


图 6 三种镀层与 2024 铝合金的动电位极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of Ni-W-P/ TiO_2 composite coating, Ni-W-P coating, Ni coating and 2024 aluminum alloy

表 5 镀层极化曲线电化学参数

Tab.5 Electrochemical parameters of polarization curve of coating

Simple	b_a	b_c	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	OCP/V
Ni-W-P/ TiO_2 composite coating	0.0801	0.0391	-0.5174	2.38	-0.4499
Ni-W-P coating	0.0443	0.0298	-0.5987	2.39	-0.6286
Ni coating	0.0741	0.0421	-0.6842	2.41	-0.4536
2024 aluminum alloy matrix	0.0529	0.0272	-0.9315	2.42	-0.6918

0.0813、0.1668、0.4141 V,腐蚀倾向最小;Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的自腐蚀电流密度为 $2.38 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,比 Ni-W-P 镀层、Ni 镀层与 2024 铝合金分别减小了 0.01×10^{-6} 、 0.03×10^{-6} 、 $0.04 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。添加纳米 TiO_2 后的 Ni-W-P 镀层在地层水中的自腐蚀电位最正,自腐蚀电流最小,耐 Cl^- 腐蚀性能最好。

2.3.3 交流阻抗谱

图 7 为 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层、Ni-W-P 镀层、Ni 镀层与 2024 铝合金在地层水溶液中的交流阻抗谱。由图 7 可见,2024 铝合金的阻抗谱为两段容抗

弧,这是由于铝合金表面包覆着一层 Al_2O_3 氧化膜,在测试过程中,地层水溶液中的 Cl^- 会破坏 2024 铝合金表面的氧化膜,导致 2024 铝合金继续被腐蚀。Ni 镀层的阻抗谱由一段容抗弧组成。Ni-W-P 镀层及 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的阻抗谱均由容抗弧和感抗弧组成, Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的容抗弧半径最大,表明其阻抗最大,耐蚀性最好,而低频感抗弧则对应电极表面的吸附作用^[20]。

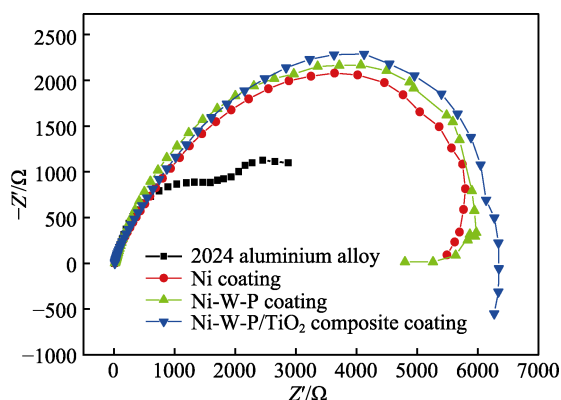


图 7 三种镀层与 2024 铝合金的阻抗谱

Fig.7 Impedance spectra of Ni-W-P/ TiO_2 composite coating, Ni-W-P coating, Ni coating and 2024 aluminum alloy

2.4 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的硬度与耐磨性分析

图 8 为 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层、Ni-W-P 镀层、Ni 镀层与 2024 铝合金的硬度测试结果。Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的显微硬度达到了 535.6HV, 分别比 2024 铝合金、Ni 镀层、Ni-W-P 镀层的显微硬度高 428.4、338.8、182.9HV。Ni 镀层、Ni-W-P 镀层、Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的显微硬度依次增加,其主要原因是:W 是一种硬质金属,本身硬度较大,且 W 原子与 Ni 原子之间具有很强的结合力,在化学镀过程中,W 与 Ni 发生共沉积,从而提高了镀层抵抗局部塑性变形的能

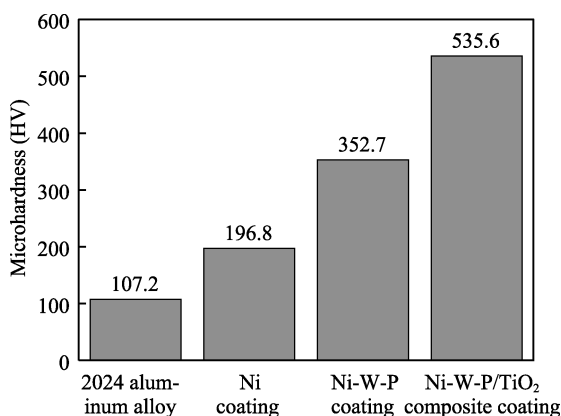


图 8 三种镀层与 2024 铝合金的显微硬度

Fig.8 Microhardness of Ni-W-P/ TiO_2 composite coating, Ni-W-P coating, Ni coating and 2024 aluminum alloy

力^[21]。同时 W 与 P 的加入,使得 Ni 晶格发生畸变,增加了镀层的位错阻力,从而增强了镀层的硬度,所以 Ni-W-P 镀层的显微硬度较 Ni 镀层高^[22-23];纳米 TiO_2 颗粒在化学沉积过程中能够提供更多的形核核心,使镀层晶粒得到细化,同时纳米 TiO_2 颗粒硬度高且弥散地分布于镀层中,从而使 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的硬度在 Ni-W-P 镀层的基础上进一步提高。

图 9 为 2024 铝合金、Ni 镀层、Ni-W-P 镀层以及 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的磨损失重曲线,根据该曲线计算出其磨损速率分别为 0.9520、0.6117、0.4285、0.1942 mg/min。Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的磨损速率最小,仅为 2024 铝合金的 20%、Ni 镀层的 32%、Ni-W-P 镀层的 45%。其可能的原因为,纳米 TiO_2 颗粒具有减摩作用,减小了 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的摩擦阻力,如图 10 所示, Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的平均摩擦系数为 0.069,比 2024 铝合金 (0.104)、Ni 镀层 (0.091) 以及 Ni-W-P 镀层 (0.079) 均小^[24-25]。此外,纳米 TiO_2 颗粒具有强化作用,可以提高 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的显微硬度 (如图 8 所示),使镀层具有更强的抵抗塑性变形的能力,在摩擦过程中,变形量更小,磨损率低。

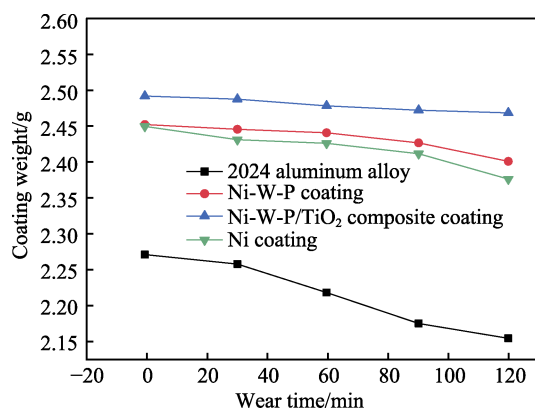


图 9 三种镀层与 2024 铝合金磨损失重曲线

Fig.9 Weight loss curve of Ni-W-P/ TiO_2 composite coating, Ni-W-P coating, Ni coating and 2024 aluminum alloy

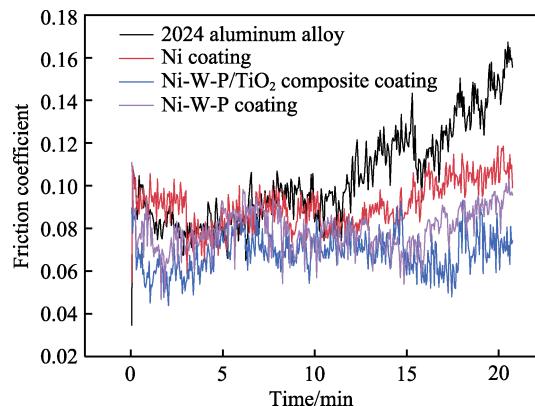


图 10 三种镀层与 2024 铝合金摩擦系数曲线

Fig.10 Friction coefficient curve of Ni-W-P/ TiO_2 composite coating, Ni-W-P coating, Ni coating and 2024 aluminum alloy

3 结论

1) 纳米 TiO_2 颗粒的加入未改变 Ni-W-P 镀层的晶体结构, TiO_2 颗粒只是机械式均匀地掺杂在镀层中, 使镀层表面更加致密, 但纳米 TiO_2 颗粒的加入可细化 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的晶粒, 制备得到的 Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的平均晶粒尺寸为 9.706 nm, 比 Ni-W-P 镀层的晶粒尺寸减小了 0.612 nm。

2) Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层在 Cl^- 为 $2 \times 10^5 \text{ mg/L}$ 的地层水中, 自腐蚀电位比 Ni-W-P 镀层正移了 0.0813 V, 其腐蚀倾向明显降低。失重试验表明, Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层在温度为 100°C 、 Cl^- 为 $2 \times 10^5 \text{ mg/L}$ 的地层水中的腐蚀速率为 $0.1062 \text{ g/(m}^2\text{/h)}$, 较 Ni-W-P 镀层下降了 21%。

3) Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的显微硬度为 535.6HV, 相比 Ni-W-P 镀层增加了 182.9HV。Ni-W-P/ TiO_2 复合镀层的磨损速率为 0.1942 mg/min , 较 Ni-W-P 镀层下降了 55%。

参考文献:

- [1] WANG X H, ZHONG S Y, SONG Y H, et al. Effect of Tantalum Film on Corrosion Behaviour of AA6061 Aluminium Alloy in Hydrochloric Acid- and Chloride-Containing Solutions[J]. Transactions of the IMF, 2020, 98(5): 243-249.
- [2] WANG Xiao-hong, GUO Jun, LIN Yuan-hua, et al. Study the Effect of SiC Content on the Wear Behavior and Mechanism of As-extruded $\text{SiC}_p/\text{Al-Cu-Mg-Zn}$ Alloy under Simulating Drilling Operation[J]. Surface and Interface Analysis, 2016, 48(8): 853-860.
- [3] WANG Xiao-hong, PENG Zheng-wei, ZHONG Shi-yu, et al. Effect of Extrusion Texture on Corrosion Behaviour of D16T Drill Pipe in 3.5% NaCl Solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(9): 8970-8982.
- [4] ZHANG Fan-yong, LI Chao, YAN Shu, et al. Improving Hardness and Toughness of Plasma Sprayed Ti-Si-C Nano-composite Coatings by Post Ar-annealing[J]. Ceramics International, 2021, 47(3): 3173-3184.
- [5] RAGHAVENDRA C R, BASAVARAJAPPA S, SOGA-LAD I, et al. Study on Surface Roughness Parameters of Nano Composite Coatings Prepared by Electrodeposition Process[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38: 3110-3115.
- [6] MAGESH G, ELANSEZHIAN R. Synthesis and Novel Development of Electroless Ni-P Coating on Bamboo Fibre[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38: 3136-3141.
- [7] 黄新民, 钱利华, 徐金霞. 镍-磷-纳米颗粒化学复合镀的研究现状及发展[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(6): 12-16. HUANG Xin-min, QIAN Li-hua, XU Jin-xia. Current Status and Development of Electroless Nickel-phosphorus-nano Particle Composite Plating[J]. Electroplating & Finishing, 2002, 21(6): 12-16.
- [8] 赵丹, 刘亭亭, 徐旭仲. 纳米 SiO_2 微粒的质量浓度对 Ni-Zn-P/纳米 SiO_2 复合镀层组织和性能的影响[J]. 电镀与环保, 2018, 38(4): 30-33. ZHAO Dan, LIU Ting-ting, XU Xu-zhong. Effect of Mass Concentration of Nano- SiO_2 Particle on Microstructure and Properties of Ni-Zn-P/Nano- SiO_2 Composite Coating [J]. Electroplating & Pollution Control, 2018, 38(4): 30-33.
- [9] 何杰, 吴蒙华, 贾卫平. Ni-ZrO₂-CeO₂ 二元纳米复合镀层摩擦磨损及耐蚀性研究[J]. 功能材料, 2018, 49(1): 1102-1107. HE Jie, WU Meng-hua, JIA Wei-ping. Corrosion Resistance and Tribological Properties of Ni-ZrO₂-CeO₂ Binary Nano Composite Coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(1): 1102-1107.
- [10] VITRY V, BONIN L. Effect of Temperature on Ultrasound-assisted Electroless Nickel-Boron Plating[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 56: 327-336.
- [11] 周绍安, 贾卫平, 吴蒙华, 等. 纳米 ZrO₂ 微粒对电沉积 Ni 基复合镀层性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2020, 43(4): 6-11. ZHOU Shao-an, JIA Wei-ping, WU Meng-hua, et al. Effects of ZrO₂ Nanoparticle on Properties of Ni-based Composite Coating Prepared by Electrodeposition[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2020, 43(4): 6-11.
- [12] 刘志远, 王吉平. 纳米 Al_2O_3 颗粒掺杂的锡基复合镀层的制备及耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(11): 1-4. LIU Zhi-yuan, WANG Ji-ping. Preparation and Corrosion Resistance of Tin-based Composite Coating Doped with Nano- Al_2O_3 Particles[J]. Plating & Finishing, 2020, 42(11): 1-4.
- [13] XIAO Mao-hua, SHEN Xiao-jie, LIU Xiao, et al. Study on Properties of 45 Carbon Steel Ni-P Electroless Plating Reinforced by $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ Particle Based on Response Surface Method[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020, 20(8): 4761-4772.
- [14] 方舒, 沈岳军, 刘定富. 含硫稳定剂对纳米 Ni-P-TiO₂ 复合镀层形貌与性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(1): 12-16. FANG Shu, SHEN Yue-jun, LIU Ding-fu. The Influences of Sulfur Contained Stabilizer on the Morphology and Properties of Nano Ni-P-TiO₂ Composite Coating[J]. Plating & Finishing, 2018, 40(1): 12-16.
- [15] 沈岳军, 李世静, 方舒. 酸性复合化学镀 Ni-P-纳米 TiO₂ 的研究[J]. 贵州科学, 2017, 35(3): 65-68. SHEN Yue-jun, LI Shi-jing, FANG Shu. Acidic Composite Electroless Plating of Ni-P-TiO₂[J]. Guizhou Science, 2017, 35(3): 65-68.

(下转第 104 页)