

纳米颗粒增强 Ni 基复合镀渗层的腐蚀与 冲蚀性能研究

徐 江¹, 卓城之¹, 韩德忠², 刘林林¹

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

(2. 南京索沃新材料科技有限公司, 江苏 南京 210061)

摘 要: 采用复合镀渗工艺, 对 316L 不锈钢表面刷镀的两种纳米陶瓷颗粒(非晶纳米 $\text{SiO}_2(\text{n-SiO}_2)$ 和纳米 $\text{SiC}(\text{n-SiC})$ 颗粒)增强的复合镀层进行双辉 Ni-Cr-Mo-Cu 多元共渗处理, 成功地在 316L 不锈钢表面制备了纳米颗粒增强 Ni 基合金层。利用 XRD、SEM 和 TEM 对两种复合镀渗层的微观组织进行观察, 采用极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)和冲刷腐蚀试验对两种复合镀渗层的耐蚀性和耐冲蚀性能进行研究。对两种颗粒增强的复合镀渗层的微观组织分析结果表明: 在双辉多元共渗工艺(1000 °C)条件下, 电刷镀含 n- SiO_2 颗粒的复合镀渗层中的 SiO_2 颗粒仍保持非晶态; 而电刷镀含 n- SiC 颗粒的复合镀渗层中的 SiC 颗粒已完全分解并与基体合金元素发生反应, 导致在晶内析出三元硅化物 $\text{Cr}_{6.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ 和沿晶界析出碳化物 Cr_{23}C_6 。在 3.5%NaCl(质量分数, 下同)溶液中的电化学腐蚀实验结果表明: SiO_2 颗粒增强的复合镀渗层存在明显的钝化区, 点蚀电位和维钝电流密度与 Ni 基合金渗层的十分接近, 而电刷镀含 SiC 颗粒增强的复合镀渗层处于活化状态, 但其耐蚀性能仍略强于不锈钢; 两种复合镀渗层的 EIS 图谱均呈现单容抗弧特征, 与 Ni 基合金渗层相比, SiO_2 颗粒增强的复合镀渗层的容抗弧幅值略微减少, 而 SiC 颗粒增强的复合层的容抗弧幅值明显下降, 但仍略高于 316L 不锈钢。在液/固两相流(10%HCl+10%石英砂)条件下的冲刷腐蚀实验结果表明: SiO_2 颗粒增强的复合镀渗层具有最佳的耐冲蚀性能, 而 316L 不锈钢的耐冲蚀性能最差。

关键词: Ni 基复合镀渗层; 纳米颗粒增强; 双层辉光; 冲刷腐蚀; 电刷镀

中图分类号: TG 146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0318-07

冲蚀是材料在应力和化学介质协同作用下的过早失效现象。其特征是: 材料的流失不仅是单纯磨损与单纯腐蚀之和, 而是存在两者的协同作用。该破坏形式广泛存在于机械、石油化工、冶金采矿和能源交通等各个领域^[1]。目前, 耐冲蚀合金体系一般都是在耐蚀合金或耐磨合金的基础上发展起来, 而针对耐蚀与耐磨合金的成分及组织设计思路各不相同。耐蚀合金设计通常是添加合金元素增强其自发钝化能力, 往往不希望基体中存在易导致形成微观腐蚀原电池的第二相。而耐磨合金设计常采用高硬度的第二相强化以提高合金的承受载荷和抗犁削能力。因此, 寻求耐蚀性和耐磨性的最佳搭配以使两者间的交互作用最小, 有可能是发展耐腐蚀磨损材料的最佳途径。合金中加入硬质第二相是提高材料耐磨性能有效手段之一, 但它们的加入对材料的耐蚀性能、耐冲蚀性能的

影响较为复杂, 国内外学者的相关研究结果并不一致。Bogdan Szczygiel^[2]等人对比研究了 Ni/n- Al_2O_3 复合镀层与 Ni 镀层的耐蚀性能, 认为弥散分布于镀层中具有绝缘特性的纳米 Al_2O_3 颗粒的“屏蔽作用”以及钝化膜中低密度的缺陷(孔洞和裂纹)是其耐蚀性能优于 Ni 镀层的主要原因。通常认为铝基复合材料的点蚀主要集中在颗粒与基体界面处^[3-5], 而 P. P. Trzaskoma 等^[6]人认为, SiC 增强 2024 铝基合金的点蚀易于优先发生在靠近颗粒/基体界面处的基体而非界面本身。Yu^[7]等人认为, 颗粒与基体界面反应生成的金属间化合物有利于铝基复合材料的耐蚀性能提高。由于颗粒增强复合材料的冲蚀性能影响因素相比单纯腐蚀条件下更为复杂, 它不仅与腐蚀介质流速、悬浮于腐蚀介质中固体颗粒的硬度及含量有关, 也与材料中位错密度、增强相电化学稳定性、增强相与基体合金间界面相有

收稿日期: 2009-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(50704022); 江苏省自然科学基金(BK2007591)资助

作者简介: 徐 江, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 南京航空航天大学材料学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-84236257, E-mail: xujiang73@nuaa.edu.cn

关。S. Das^[8]等人研究含 10% SiC 的 Al-Si 合金在不同转速和冲击角下冲蚀性能表明: SiC 颗粒与基体界面对冲刷条件下腐蚀与磨损交互作用起着重要作用, 在高转速、高冲击角下, SiC 颗粒的断裂、脱落会导致冲蚀速率的急剧增加。N. Espallargas^[9]利用料浆式冲蚀试验机, 对比研究了热喷涂 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 和 WC-Ni 在含 0.25% 石英沙的人造海水中的冲蚀性能, 结果表明: WC-Ni 热喷涂涂层在高磨蚀条件下性能较好, 而 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ 热喷涂涂层在低磨蚀条件下性能更优。作者前期的研究工作已成功地利用复合镀渗技术(双层辉光+电刷镀)有效地解决了 20 钢基材上形成 Ni 基合金渗层的耐蚀性较差的问题^[10]。本研究基于充分发挥集成双辉渗金属与电刷镀两种表面技术优势的复合镀渗技术, 通过预先在 316L 不锈钢表面获得一定厚度的纳米颗粒增强的复合电刷镀镀层, 然后进行双辉 Ni-Cr-Mo-Cu 多元共渗, 在 316L 不锈钢表面制备出纳米陶瓷颗粒增强 Ni 基耐腐蚀磨损表面镀渗合金层。通过深入地对比研究添加不同种类的纳米陶瓷颗粒对镀渗表面合金层的耐蚀、耐冲蚀性能的影响, 为探索耐冲蚀合金的设计原则, 发展新型耐冲蚀合金体系奠定良好的理论基础。

1 实验

试样材料为市售轧制 316L 不锈钢。试样尺寸为 $60\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。纳米陶瓷颗粒增强 Ni 基镀渗合金层的制备由两个过程组成: 首先是在 316L 不锈钢基体上利用电刷镀技术得到两种厚度为 $40\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 的非晶态 n-SiO_2 和 n-SiC 增强的复合电刷镀镀层(复合镀液成分为快速镍镀液中加入 20 g/L 尺寸为 $20\sim 30\text{ nm}$ 的纳米颗粒, 工艺流程见文献^[10])。随后在自制双层辉光离子渗金属炉中进行 Ni-Cr-Mo-Cu 多元共渗, 源极材料为 Hastelloy C-2000 合金, 源极尺寸为 $130\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。采用脉冲放电模式: 源极采用直流电源, 工件采用脉冲电源。源极材料 Hastelloy C-2000 的成分为(%): Ni 59, Mo 16, Cr 23, Cu 1.6, C<0.01。渗金属工艺参数见文献^[10]。为了叙述简洁, 研究中定义以电刷镀含纳米 SiO_2 颗粒的复合镀层所制备的复合镀渗层为合金层 A, 以电刷镀含纳米 SiC 颗粒的复合镀层所制备的复合镀渗层为合金层 B, Ni 基合金渗层为合金层 C。

利用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)对复合镀渗层进行物相分析, 衍射参数为: 管电压 40 kV , 电流 150 mA 。利用 Quanta200 型扫描电子显微镜和 Tecnai G²20 透射电镜对两种复合镀渗层进行组织观察和分析。

电化学试验选取三电极体系, 以饱和甘汞电极(SCE)作参比电极, Pt 片作为辅助电极。极化曲线和交流阻抗测试(EIS)均采用 CHI660c 型电化学测试系统, 在敞开的大气环境中进行。极化曲线测试选取电位扫描速度为 30 mV/min 。开路电位(OCP)下交流阻抗测试选交流正弦激励信号, 幅值为 5 mV , 测试频率范围为 $0.01\sim 10^5\text{ Hz}$, OCP 的选定是试样在试验介质中浸泡 20 min 以后的腐蚀电位。腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。交流阻抗谱的测试结果采用 ZsimpWin 软件进行解析求解。试验温度为 $(20\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。电化学试样(线切割尺寸为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)非工作面均用环氧树脂密封, 试样工作面($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)预磨至 800# 砂纸, 用丙酮超声清洗, 干燥后待电化学测试使用。

采用自制的料浆式冲刷腐蚀试验(装置简图如图 1)评价纳米颗粒增强复合镀渗层以及对比材料的冲蚀性能。试样用感量为 0.1 mg 的电子分析天平称重。腐蚀量以材料在单位面积的失重数值来计算。冲刷腐蚀条件为: 料浆为 10% 的 HCl 溶液中加入 100 g/L 、粒度为 $175\sim 246\text{ }\mu\text{m}$ 的石英砂, 试样的线速度为 2.51 m/s , 冲刷时间分别为 5, 10, 15, 20 h 。实验完成后采用 SEM 观察冲蚀形貌。

2 实验结果

2.1 微观组织分析

图 2 为合金层 A、B、C 的 X 射线衍射图谱, 从中可以看出, 复合镀渗合金层相组成为 $\gamma\text{-Ni}$ 相, 没有发现其它物相的衍射峰存在。分析原因主要是由于复合刷镀液中所添加的第二相陶瓷颗粒的含量较少(20 g/L), 导致颗粒在刷镀层中的质量含量仅为 $6\%\sim 7\%$ 。随后, 刷镀试样在双辉多元合金共渗的高温条件下($1000\text{ }^\circ\text{C}$), 将发生两个界面合金元素的扩散, 即源极

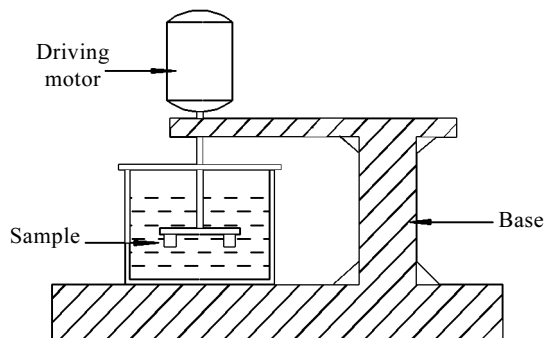


图 1 冲刷腐蚀实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of erosion-corrosion test

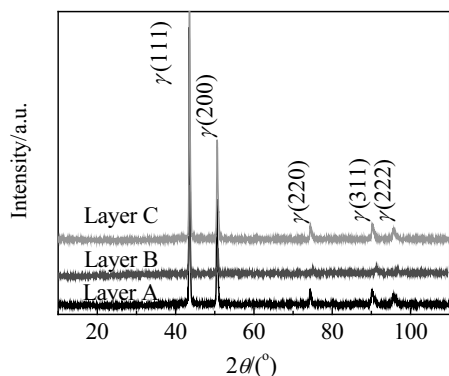


图 2 合金层 A、B、C 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of alloying layer A, B and C

溅射的合金元素沉积到刷镀层表面并向内扩散, 以及刷镀层与基体之间的互扩散。通过线扫描分析证实, 表层的互扩散造成所添加的颗粒主要分布在两种合金层表面 5~10 μm 以下, 因此, 在 XRD 图谱中未发现所添加的纳米颗粒衍射峰。

图 3 为表面合金层 A 和 B 的横断面显微组织。由图可见, 两种表面合金层的组织均匀、连续、致密, 没有孔洞、裂纹等缺陷的存在。由于两种合金层与基体材料都为奥氏体组织, 合金层与基体之间的分界面为侵蚀剂腐蚀造成, 而不会出现低碳钢表面渗镍基合金时出现明显的组织分界线^[10]。图 4 为合金层 A 的微观组织形貌和对应的选区电子衍射(SAD)花样。合金层 A 中的球状 n-SiO₂ 颗粒弥散分布于 Ni 基固溶体中, 颗粒与基体之间的界面无界面相生成, 且颗粒的尺寸与添加到镀液中的颗粒尺寸相当。颗粒区域的选区衍射花样为晕斑, 证实非晶态的纳米 SiO₂ 颗粒在高温处理后仍保持非晶态。图 5 为合金层 B 的微观组织形貌和对应的选区电子衍射(SAD)花样。经多个视场观察表明: 多元共渗的高温作用下, 原刷镀层中的 SiC 颗粒已完全分解, 并与基体中的合金元素反应生成其他物相。经衍射花样标定, 合金层基体晶内近球状的析出相为三元硅化物 $\text{Cr}_{6.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$, 而分布在晶界上短棒状析出相为 Cr_{23}C_6 。渗金属的高温处理过程中, Ni 基合金层中 SiC 不稳定, Ni 作为一种扩散系数较大的元素, 易于扩散进入 SiC 颗粒内部, 导致 SiC 分解, 并与 Cr、Si 形成热力学上更加稳定三元硅化物 $\text{Cr}_{6.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ ^[11]。从文献[12]所提供的温度-自由能曲线可知, 在 800~1200 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间内, Cr_{23}C_6 的自由能远低于 SiC 的自由能, 因此, SiC 分解后所产生的游离 C 易与周围基体中的 Cr 发生反应, 并生成沿晶界分布的棒状碳化物 Cr_{23}C_6 。

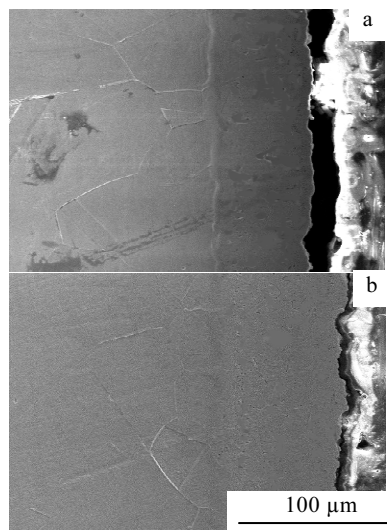


图 3 合金层 A 和合金层 B 截面 SEM 照片

Fig.3 Cross-section morphology of alloying layer A (a) and B (b)

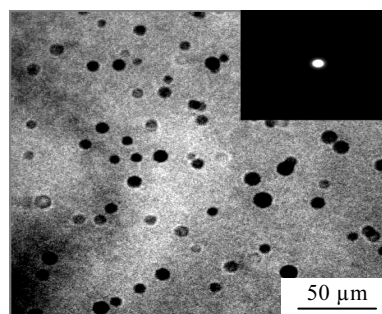


图 4 合金层 A 的 TEM 照片及 SAD 花样

Fig.4 TEM micrograph of precipitation phases in the alloying layer A and SAD patterns of SiO₂ particles

2.2 电化学腐蚀结果

2.2.1 极化曲线测试

图 6 为合金层 A、B、C 和 316L 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。表 1 列出了上述 4 种材料在 3.5%NaCl 溶液中的自然腐蚀电位 E_{corr} , 点蚀电位 E_p , 维钝电流 i_p 和腐蚀电流 i_{corr} 。从图 6 和表 1 结果可以看出: 合金层 A、C 和 316L 不锈钢有明显的活化-钝化现象, 合金层 A 和 C 的钝化区间范围明显较 316L 不锈钢的钝化区间宽; 比较合金层 A、C 可知, 合金层 C 的点蚀电位(820 mV)略高于合金层 A(730 mV), 其腐蚀电流密度($6.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)略小于合金层 A($7.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。由于纳米颗粒与基体之间的相界面处存在不同晶格匹配引起的点阵畸变, 从而使活化能升高, 易成为含 Cl^- 的腐蚀介质侵蚀的薄弱部分^[13], 同时颗粒的存在可能对

钝化膜的连续分布有不利的影响, 因此, 纳米 SiO_2 颗粒的加入, 会略微降低合金层的耐蚀性能; 而合金层 B 的阳极电流密度随阳极极化电位的升高而快速增加, 没有出现明显的钝化现象。这是由于合金层中析出的富 Cr 相(Cr_{23}C_6 和 $\text{Cr}_{6.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$) 周围的贫 Cr 区在腐蚀过程中电极电位较低, 易于发生优先活性溶解, 成为活性状态的阳极, 而周围基体电位较高处于钝态, 以阴极形式存在, 从而构成大阴极(基体)-小阳极(贫 Cr 区)的微电池, 加速合金层的腐蚀。但其腐蚀电流密度($10.56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 仍略小于 316L 不锈钢($11.17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 说明其耐蚀性能略优于 316L 不锈钢。

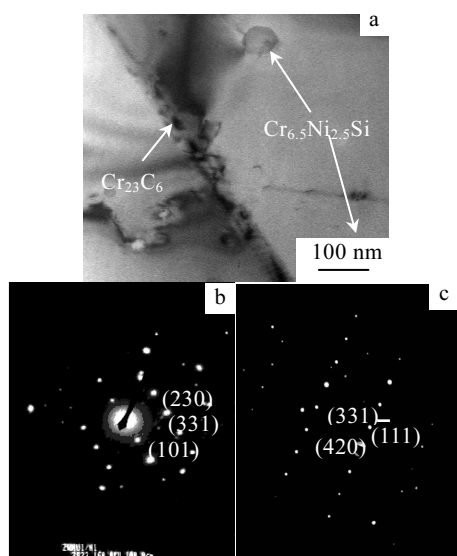


图5 合金层 B 中两种析出相的透射电镜照片及 SAD 花样
Fig.5 TEM micrograph of precipitation phases in the alloying layer B (a) and SAD patterns of $\text{Cr}_{6.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ (b) and Cr_{23}C_6 (c)

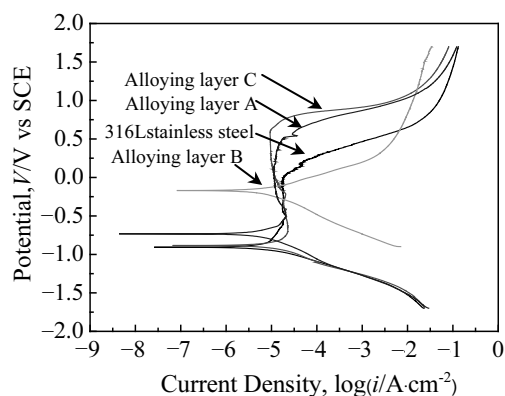


图6 合金层 A、B、C 与 316L 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of alloying layer A, B, C and 316L stainless steel in 3.5% NaCl solution

表1 极化曲线测试结果

Table 1 Electrochemical parameters obtained from polarization curves in Fig. 6

Samples	316L stainless steel	Alloying layer A	Alloying layer B	Alloying layer C
$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	-970	-732	-116	-884
E_p/mV	147	730	—	820
$i_p/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	17.78	9.22	—	11.48
$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	11.17	7.55	10.56	6.94

2.2.2 交流阻抗测试

图 7、图 8 为 4 种试样浸入 3.5%NaCl 溶液 20 min, 在开路电位下交流阻抗的测试结果。由图 7 可见: 合金层的 EIS 均由单一容抗弧组成; 合金层 C 的容抗弧的幅值略大于合金层 A; 而合金层 B 相比前两者的容抗弧幅值明显减小, 但仍大于 316L 不锈钢的容抗弧幅值。由图 8(Bode 图)可见: 合金层 A 在中低频区的 $|Z|$ 值与合金层 C 的 $|Z|$ 值相差不大, 但明显高于合金层 B 和 316L 不锈钢的 $|Z|$ 值。合金层 B 的 $|Z|$ 值在低频区大于 316L 不锈钢的 $|Z|$ 值。这表明加入纳米颗粒后, 合金层 A 的腐蚀阻抗值略低于合金层 C, 相比前两者, 合金层 B 则降低很多, 但合金层 B 的腐蚀阻抗值仍然高于 316L 不锈钢。合金层在测试的频率范围内, 相位角曲线只有一个极值, 即仅有一个时间常数, 证明反应均由界面电荷转移动力学控制($R \gg Z_w$, Warburg 阻抗可忽略), 3 种合金层的 EIS 等效电路如图 9a 所示。从 316L 不锈钢的容抗弧放大图可以发现, 其在低频区还出现了“扩散尾”, 表明其具有 Warburg 阻抗的特征, 其腐蚀过程由电化学反应控制转化为扩散控制, 其等效电路如图 9b 所示。

采用 ZsimpWin 软件对阻抗数据进行拟合, 拟合结果见表 2。其中 R_s 为参比电极与被测电极之间的溶液电阻, CPE 为常相位角元件, 即非理想的金属/溶液双层电容, R_{ct} 为电化学电荷转移电阻, W 为 Warburg 阻抗。

电化学反应电阻 R_{ct} 越高, 则代表其耐蚀性能越好。合金层 A 的电化学反应电阻 R_{ct} 略低于合金层 C, 而合金层 B 的 R_{ct} 值较合金层 C 降了 2 个数量级, 但仍大于 316L 的 R_{ct} 值。常相位角元件 CPE 的两个参数分别为常相位角常数 Y_0 和弥散系数 n , $n(0 < n < 1)$ 是与试样表面状态有关的拟合常数。Mansfeld 认为, 弥散效应同电极表面的粗糙度和电流分布的不均匀程度有关。 n 值越小, 说明电极表面粗糙度越大或者样品表面具有更高的孔隙率, 点蚀倾向愈大^[14]。由表 2 可知, 合金层 B 的 n 最小, 其次为 316L 不锈钢, 合金层 C 和合金层 A 的 n 值较接近, 且明显大于前两者, 说明合金层 A 和合金层 C 在 3.5%NaCl 溶液中表面钝化膜较为均匀。因此,

电化学阻抗谱分析结果与极化曲线的测量结果基本一致。

综合极化曲线和电化学阻抗谱测试结果表明, 3 种合金层和 316L 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性能的大小顺序为: 合金层 C>合金层 A>合金层 B>316L 不锈钢。

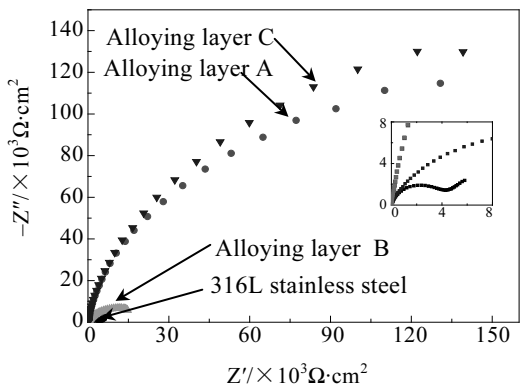


图 7 试样在 3.5%NaCl 溶液中 OCP 下的 Nyquist 图
Fig.7 Nyquist plots for samples in 3.5% NaCl solution

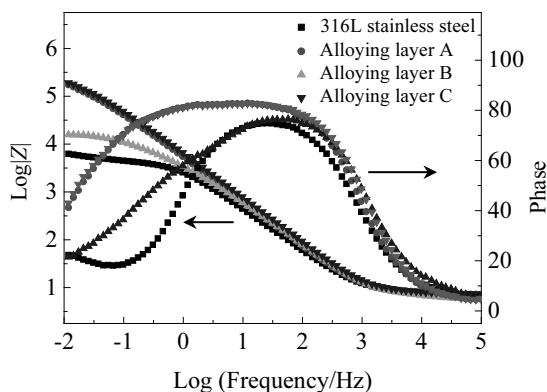


图 8 试样在 3.5%NaCl 溶液中 OCP 下的 Bode 图
Fig.8 Bode plots for samples in 3.5% NaCl solution

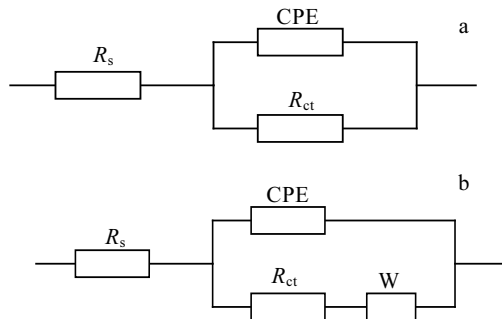


图 9 合金层 A、B、C 和 316 L 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的等效电路图
Fig.9 Equivalent circuit for alloying layers A, B, C (a) and 316L stainless steel (b) in 3.5% NaCl solution

表 2 等效电路各等效元件参数值

Table 2 Fitted results for electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3.5% NaCl solution

Samples	316L stainless steel	Alloying layer A	Alloying layer B	Alloying layer C
$R_{ct}/k\Omega\cdot cm^{-2}$	4.139	228.2	16.55	273.2
$Y_0/\mu\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^n$	58.48	36.21	61.19	30.47
n	0.877	0.914	0.827	0.912
$W/\Omega\cdot cm^2\cdot s^{-1/2}$	0.00124	—	—	—
$R_s/\Omega\cdot cm^2$	7.298	7.711	5.939	7.691

2.3 冲刷腐蚀性能

图 10 为合金层 A、B、C 以及 316L 不锈钢在液/固两相流(10%HCl+10%石英砂)中, 试样的转速为 2.51 m/s 条件下的腐蚀失重-时间曲线。由图可见: 3 种合金层和不锈钢的失重量都呈线性增加趋势, 但 3 种合金层的失重率较不锈钢有明显降低, 其中合金层 A 失重率最低。

3 分析与讨论

图 11 为 3 种合金层和 316L 不锈钢冲蚀 5 和 20 h 后的腐蚀形貌。由图可见: 对于 316L 不锈钢(图 11a, 11b), 在冲蚀 5 h 后(图 11a), 表面以大量细小点蚀坑为主, 局部存在大而深的无规则方向的短程显微切削沟槽; 20 h 后(图 11b), 表面以塑性变形层为主, 在硬颗粒的反复冲击下, 变形层不断断裂与剥落, 同时还存在大量细小点蚀坑和明显的晶界腐蚀。悬浮于腐蚀溶液中的固相颗粒对表面的机械冲击作用, 造成 316L 不锈钢表面大量的塑性变形, 不仅破坏了钝化膜的连续性, 而且易于“不同应变区原电池”的形成^[15], 从而加速腐蚀不断进行。

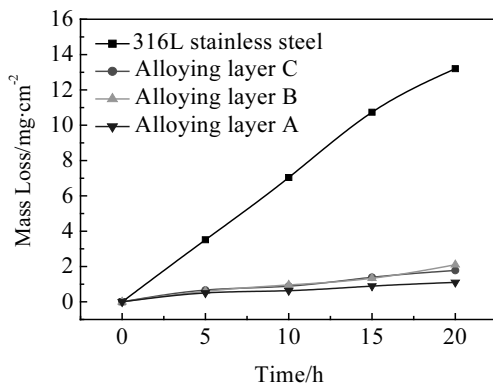


图 10 复合镀渗层和对比试样冲刷腐蚀失重曲线
Fig.10 Mass loss of samples measured in erosion-corrosion test

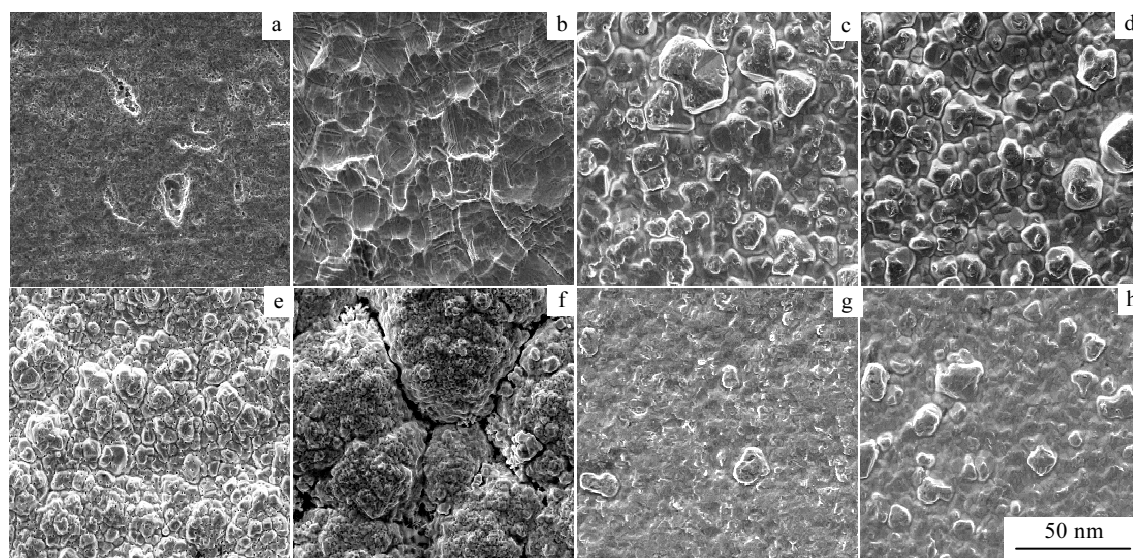


图 11 316L 不锈钢、合金层 A、合金层 B、和合金层 C 冲蚀 5 和 20 h 的腐蚀形貌

Fig.11 Micrographs of worn surface of 316L stainless steel (a, b), alloying layer A (c, d), alloying layer B (e, f), alloying layer C (g, h) in erosion-corrosion test: (a, c, e, g) 5 h; (b, d, f, h) 20 h

对于合金层 A，冲蚀 5 和 20 h 后(图 11c 和 11d)，表面形貌变化不大，仅在合金层表面的颗粒状组织之间出现轻微的腐蚀和极少量细小点蚀坑，因此合金层 A 的具有最好耐冲蚀性能。材料的冲蚀性能是与材料本身的力学性能、微观组织与化学成分密切相关，在冲蚀条件下，材料的流失是腐蚀介质的作用和力学因素(磨料冲击)共同作用的结果。因此，具有优良的耐冲蚀性能必然要求材料的耐蚀性和耐磨性达到最佳配合以使两者间的交互作用最小。对上述 4 种材料在干摩擦后的硬度进行了测试，结果表明(见表 3)：弥散分布于合金层中 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒使合金层 A 的硬度较合金层 C 有了明显提高。由于纳米颗粒对位错运动的阻碍以及增殖作用，导致合金层 A 的弥散强化能力有了显著改善。此外， SiO_2 颗粒本身的电阻率为 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}^{2[16]}$ ，为非导体相，具有屏蔽效应，不仅减少了合金基体与腐蚀介质的接触面积，而且可有效地阻挡腐蚀介质中固体颗粒的犁削作用。因此，合金层 A 具有优良的耐冲蚀性能。合金层 B 在冲蚀 5 h 后(图 11e)有大量细小麻点，冲蚀 20 h 后(图 11f)，表面大的颗粒团之间出现了腐蚀缝隙，同时大的颗粒团内伴有细小点蚀坑。这是由于合金层晶内与晶界生成的析出相造成合金层的耐蚀性明显降低，但其相对较高的硬度和弥散强化能力，一定程度上弥补了其耐冲蚀性能的下降。合金层 C 在冲蚀 5 和 20 h 后冲蚀形貌变化不大(图 11g, 11h)。尽管合金层 C 的硬度相对较低，但相比其他 3 种材料，

表 3 合金层与 316L 不锈钢干磨损试验前后的硬度变化(摩擦副为 Si_3N_4 ，载荷为 1.8 N，磨损时间为 10 min)

Table 3 Hardness variation of measured materials before and after dry wear test

Samples	Hardness (before wear test)/MPa	Hardness (after wear test)/MPa
316L stainless steel	2350	3360
Alloying layer A	3680	4780
Alloying layer B	3110	4680
Alloying layer C	2020	2950

其具有最高的耐蚀性能。在冲蚀条件下，合金层 C 表面生成具有附着力强、高承载能力的钝化膜是其具有较高耐冲蚀性能的主要原因。

4 结 论

1) 在共渗工艺(1000 °C)条件下，电刷镀含非晶 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒的复合镀渗层中的 SiO_2 颗粒仍保持非晶态；而电刷镀含 $n\text{-SiC}$ 颗粒的复合镀渗层中的 SiC 颗粒已完全分解并与基体合金元素发生反应，导致在晶内析出三元硅化物 $\text{Cr}_{6.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Si}$ 和沿晶界析出碳化物 Cr_{23}C_6 。

2) 在 3.5%NaCl 溶液中， SiO_2 颗粒增强的复合镀渗层的耐蚀性能与 Ni 基合金渗层的耐蚀性能十分接近，但其具有最佳的耐冲蚀性能；电刷镀含 SiC 颗粒增强的复合镀渗层耐蚀性能明显低于 Ni 基合金渗层，

但其耐冲蚀性能与之相当, 其耐蚀性能与耐冲蚀性能明显优于 316L 不锈钢。

参考文献 References

- [1] Jiang Xiaoxia(姜晓霞), Li Shizhuo(李诗卓), Li Shu(李 薯). *Corrosive Wear of Metals*(金属的腐蚀磨损)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1
- [2] Bogdan Szczygiel, Malgorzata Kolodziej. *Electrochim Acta*[J], 2005, 50: 4188
- [3] Saxena M, Modi O P, Prasad B K *et al. Wear*[J], 1993, 169: 119
- [4] Vaidya R U, Butt D P, Hersman L E *et al. Corrosion*[J], 1997, 53: 136
- [5] Gundersen R, Nisancioglu K. *Corrosion*[J], 1990, 46: 279
- [6] Trzaskoma P P. *Corrosion*[J], 1990, 46: 402
- [7] Yu S Y, Ishi H, Chuang T H. *Metall Mater Trans A*[J], 1996, 27: 2655
- [8] Das S, Mondal D P, Dasgupta R *et al. Wear*[J], 1999, 236: 259
- [9] Espallargas N, Berget J, Guilemany J M *et al. Surf Coat Technol*[J], 2002(8): 2008, 1405
- [10] Xu Jiang(徐 江), Xie Xishan(谢锡善). *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2002, 10: 1074
- [11] Merk N. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1995, 14: 592
- [12] Park J S, Landry K, Perepezko J H. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 59: 279
- [13] Xu Yawei(徐亚伟), Wang Huaming(王华明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 660
- [14] Mansfeld F, Zhang G, Chen C. *Plating & Surface Finishing* [J], 1997(12): 72
- [15] Heidemeyer J. *Wear*[J], 1981, 66: 379
- [16] Chen Xin(陈 鑫), Han Minfang(韩敏芳), Wang Zhongli(王忠利) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 642

Microstructure, Corrosion and Erosion-Corrosion Properties of Ni Based Composite Alloying Layer

Xu Jiang¹, Zhuo Chengzhi¹, Han Dezhong², Liu Linlin¹

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(2. Nanjing Soar New Material Technology Company, Nanjing 210061, China)

Abstract: Two kinds of nanoparticles reinforced with Ni-based composite alloying layer were prepared by double glow plasma alloying on AISI 316L stainless steel surface, where Ni/amorphous nano-SiO₂ and nano-SiC were firstly predeposited by brush plating. The microstructure of the two kinds of nanoparticles was investigated by XRD, SEM and TEM. Their corrosion resistance and erosion-corrosion resistance were analyzed by Tafel Plot, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and erosion-corrosion tests. The results indicate that under the alloying temperature (1000 °C) condition, the amorphous nano-SiO₂ particles still kept the amorphous structure, whereas the nano-SiC particles was decomposed and Ni and Cr reacted with SiC to form Cr_{6.5}Ni_{2.5}Si and Cr₂₃C₆. The corrosion test results indicate that the alloying layer reinforced by amorphous nano-SiO₂ particles display passivation, and the pitting potential (E_{pit}) and passive current (i_p) are slightly smaller than that of single alloying layer, whereas the Ni-based alloying layer reinforced by nano-SiC particles is active in 3.5% NaCl solution (mass fraction, similarly hereinafter). The results of impedance spectroscopy of measured samples show that the Nyquist plots of Ni-based alloying layers consisted of single capacitance arc. Compared with the single alloying layer, the capacitance arc of the amorphous nano-SiO₂ particles reinforced by Ni-based composite alloying layer is slightly decreased. The capacitance arc of alloying layer reinforced by nano-SiC particle is lower than that of the single alloying layer and nano-SiO₂ particles reinforced by Ni-based composite alloying layer, but still higher than that of 316L substrate. The erosion-corrosion results indicate that the alloying layer reinforced by amorphous nano-SiO₂ particles show the highest erosive-corrosive resistance of the three alloying layers, while the 316L stainless steel is the worst.

Key words: Ni-based composite alloying layer; nano-particle reinforcement; double glow; erosion-corrosion; electric brush plating

Corresponding author: Xu Jiang, Ph. D., Professor, Department of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-84236257, E-mail: xujiang73@nuaa.edu.cn