

文章编号:1006-3471(2003)02-0156-08

镍铝介金属镀膜之抗坑蚀行为

张景棠,叶建弦*,何主亮,陈克昌

(逢甲大学材料科学系电浆工程研究室,台湾 台中)

摘要: 采用3种原子百分比 $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$, $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ 及 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 成分的靶材以阴极电弧放电离子被覆技术制备不同组成的 Ni-Al 薄膜于 AISI 1045 中碳钢基材表面上,并观察镀膜微结构与成分随靶材成分的变化,评估应用 Ni-Al 于抗坑蚀功能方面的可行性. 研究结果显示:使用上述3种靶材所获致的镀膜组成依次为 $\text{Ni}_{62}\text{Al}_{38}$, $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ 及 $\text{Ni}_{69}\text{Al}_{31}$, 镀膜镍含量随靶材镍含量增加而增加. 3种镀膜的相组成均以 Ni_3Al 为主,从富镍 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 靶材所得的镀膜尚含有部分镍相. 镀膜具有极强的附着性并反映在镀膜的抗坑蚀性上. 在纯水中,所有的 Ni-Al 镀膜试片均能提高中碳钢基材的抗坑蚀性,约达10倍. 在3.5 wt %盐水与3.5 wt %盐酸中亦分别有两倍以上的效果. 而在这3种测试环境中,3种镀膜试片的坑蚀损失差别均不明显,无法判断镀膜组成对抗坑蚀性的影响. 从动电位极化曲线可以看出,镀膜试片均能大幅提高基材在盐酸与盐水溶液中的抗蚀性,然而因坑蚀破坏而形成的孔洞会由于孔蚀而导致腐蚀加剧,造成镀膜试片在腐蚀溶液中之抗坑蚀效果低于电化学量测时所预期的保护效果.

关键词: 镍铝介金属镀膜;坑蚀;动电位极化

中图分类号: TG 172

文献标识码: A

坑蚀是一种常见的水力机械表面破坏,譬如在输水帮浦、船只螺旋桨与水力涡轮叶片上,经常可看到因气泡破裂产生的冲击液流在材料表面造成坑蚀孔洞与粗糙表面^[1]. 许多材料^[2~5]与表面工程技术^[6~8]已被尝试运用于抵抗坑蚀,并得到良好的效果. NiAl 介金属是一种兼具有高耐蚀性及机械强度的材料,在等比例组成的 B2 相 NiAl 具有拟弹性,可以提高抗疲劳性与抗坑蚀性^[9]. 除了 NiAl 相之外, Ni_3Al 相亦因其较高的加工硬化性和抗蚀性,也具有较好的抗坑蚀性能^[9~12]. 然 Ni-Al 合金因其加工困难,制造成本高,从而使得建立 Ni_3Al 合金焊覆技术与各种镀膜制程的开发成为新的研究方向. 关于热融射 Ni-Al 涂层制程已有报导^[12,13],但该工艺对于其边缘及深孔的处理能力不足,是以本研究另辟途径,采取高镀膜密度与附着性的阴极电弧放电离子被覆技术(Cathodic arc plasma ion plating, CAP)^[14,15]于 AISI 1045 中碳钢基材表面制备 Ni-Al 薄膜,采用原子百分比 $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$, $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ 和 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 3种不同成分的靶材,制备出不同的 Ni-Al 镀膜,并观察镀膜微结构与成分随靶材的变化,同时对镀膜

收稿日期:2003-12-30

* 通讯联系人, Tel: (886-4)-24517250-5329, E-mail: jllhe@fcu.edu.tw

进行坑蚀试验 ,以了解组成对于抗镀膜坑蚀性的影响.

1 实验方法

阴极电弧放电离子被覆技术 ,乃系依靠电弧放电原理 ,将靶材表面蒸发并离子化 ,借着对基材施以负偏压,吸引靶材离子沉积在基材表面形成镀膜. 设备如图 1 所示.

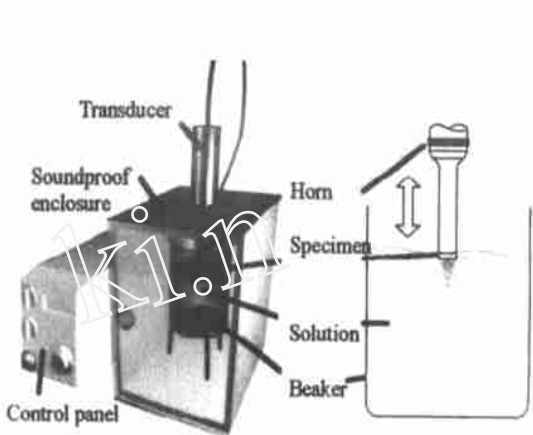
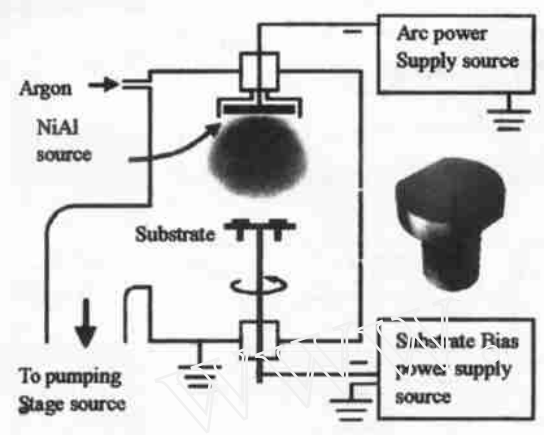


图 1 阴极电弧放电被覆设备示意图及试片外观
Fig. 1 Schematic diagram of a cathodic arc plasma ion plating system and the specimen geometry

图 2 坑蚀试验设备示意图
Fig. 2 Cavitation test experimental setup

基材为 AISI 1045 中碳钢试片 ,并加工成螺丝状 (见图 1) ,以便在后续的坑蚀试验中固定于振荡头 (Horn) 上. 试片顶面以 $0.3\text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 粉末抛光后洗净 ,Ni-Al 镀层则被覆在试片顶面. 各项实验参数列于表 1. 研究中采用脉冲电流式电弧电源供应器 ,以使阴极靶面的弧点运动更稳定^[16]. 镀膜被覆完成后 ,利用辉光分析仪 (Glow-discharge optical emission spectroscopy ,GDOES) 进行成分分析 ,并藉刮痕试验观察镀膜的附着性.

表 1 被覆 NiAl 镀膜的各实验参数

Tab. 1 NiAl deposition parameters used in this study

Deposition parameters	Value
Substrate material	AISI 1045 medium carbon steel
Cathode voltage	22 V
Pulsed cathode current	200A-20 %- Min. 50A-80 % , 80A in average
Cathode pulse frequency	500 Hz
Deposition time	60 min
Working pressure	1 Pa
Substrate bias voltage	- 200 V
Target composition (at %)	Ni ₅₂ Al ₄₈ ,Ni ₆₀ Al ₄₀ ,Ni ₇₀ Al ₃₀

依照 ASTM G32-98 标准采用超音波震荡坑蚀法 (Ultrasonic vibratory rig), 以试片振动方式 (Vibrating specimens) 进行坑蚀试验. 振荡频率 20 kHz, 振幅 50 μm , 分别在纯水, 3.5 wt % NaCl 水溶液和 3.5 wt % HCl 水溶液等 3 种不同环境下进行. 坑蚀设备如图 2 所示. 每隔 15 min 测量一次试片重量损失, 并用扫描式电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 进行表面观察, X 光衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 观察结晶结构变化.

另外, 以恒电位仪量测试片的动电位极化曲线 (Potentiodynamic polarization curve), 在电位 -1 V 至 +0.6 V (SCE.) 区间内, 以扫速 10 mV/s 对镀膜试片被覆面进行循环扫描量测, 探讨试片在上述溶液的动电位极化行为.

2 结果与讨论

2.1 镀膜成分组织随靶材成分的变化

图 3 示出, 由 $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$, $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ 及 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 3 种靶材分别得到的成分各为 $\text{Ni}_{62}\text{Al}_{38}$, $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ 及 $\text{Ni}_{69}\text{Al}_{31}$ 的镀膜 (以下叙述分别以 A, B, C 编号表示) 之 GDOES 组成纵深分析及其截面观察结果. 如图所见, 3 种镀膜之厚度依次为 3.5 μm , 5 μm 及 6 μm , 镀膜的镍含量与厚度均随靶材镍含量增加而增加. 推测其原因可能是因为靶材中的镍元素具有较铝元素高的离化效率, 因而施镀时能被基材偏压吸引的离子当以镍离子为主, 即靶材镍含量越高, 释放出的离子量越多, 被基材偏压吸引沉积成镀膜的离子也越多, 镀膜也越厚. 此点亦可从量测到的基材电流值 0.33 A, 0.42 A 及 0.45 A 得到证明, 说明基材所吸收到的离子通量有所不同.

从 3 种镀膜之 XRD 衍射分析结果得知, 不论使用何种靶材, 3 种镀膜的相组成均以 Ni_3Al 为主, Ni_3Al (111) 峰值随着镀膜镍含量增加而变强, 富镍 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 靶材所得镀膜除了 Ni_3Al 相之外, 尚含有少量镍相. 此结果表明, 与其它需经基材加热的镀膜制程^[17~19]不同, 利用阴极电弧放电离子被覆技术可以在不藉后热处理的情况下直接得出结晶质 Ni-Al 镀膜.

2.2 坑蚀行为

图 4 示出各种 Ni-Al 镀膜试片于无腐蚀性纯水环境中的坑蚀试验结果. 可以看出, 若没有

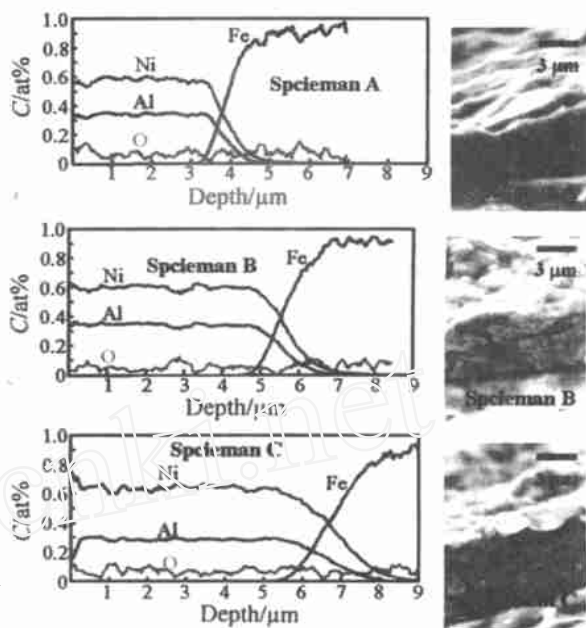


图 3 3 种靶材所得镀膜之纵深成分分析与镀膜截面
Fig. 3 GDOES compositional depth profile and cross sectional view of specimen deposited using different target compositions

镀膜的保护,未镀的基材的 AISI 1045 碳钢在经过 60 min 的坑蚀试验后,原本平整的表面已经被破坏成含有许多深孔的状态,其中比较软的肥粒铁因为应力的破坏而流失,并显露出比较坚硬的波。从重量损失曲线可以发现,3 种镀膜重量损失相近,其有效降低损失达 10 倍,充分证实薄膜能有效抵抗坑蚀的机械作用力。另外,从试片表面也可以看出,其表面坑蚀孔洞随坑蚀测试时间增加而变化的情形(图 4 下)。但在经过 120 min 的坑蚀后,大部分镀膜仍未流失并保持在基材表面,比较 3 种镀膜坑蚀后的表面也并没有明显差异,显见镀膜厚度对镀膜抗坑蚀能力的影响不大。

由于试片的抗坑蚀性与镀膜厚度及成分并无明显的关联性,因此镀膜的抗坑蚀性应该与镀膜的机械能及附着性有关。由于 3 种镀膜的硬度(依次为 Hv 387, Hv 410 及 Hv 407)相近,故其坑蚀损失也接近,而且镀膜硬度高于基材的硬度(Hv 200)均约近两倍,部分说明了增强基材抗坑蚀性的效果。从刮痕试验结果(图 5)也可以看出,3 种镀膜有相同的附着性,各镀膜的刮痕皆呈密合型与拉伸破裂型裂纹,显示出镀膜具有极强的附着性,超越出刮痕的试验上限。这一点再次证明了采用阴极电弧放电离子被覆技术制备 Ni-Al 镀膜是个正确的选择,不但可以制作出高密度结晶膜,同时镀膜具有极强的附着性。

图 6 是上述各镀膜试片在 3.5 wt % NaCl 水溶液中的坑蚀试验结果,和纯水水中的坑蚀相比,由于盐水的腐蚀性,所有试片的重量损失均高于纯水水中的。3 种镀膜间

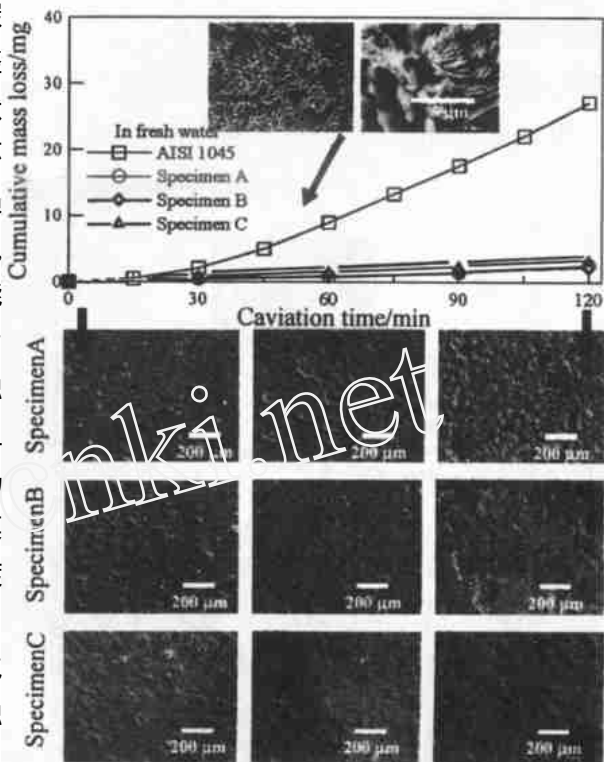


图 4 各种 Ni-Al 镀膜试片在纯水水中的坑蚀重量损失曲线(上)与各对应测试时间之试片表面形态(下)

Fig. 4 Cumulative mass loss (upper) and corresponding surface morphology of specimens as a function of cavitation time tested (below) in fresh water

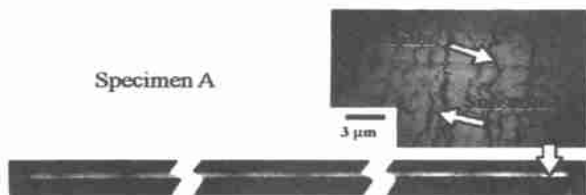


图 5 Ni-Al 镀膜刮痕形态的低倍观察(a)和高倍观察(b)

Fig. 5 Low magnification (a) and high magnification (b) observation of scratch test failures of Ni-Al coatings

的坑蚀损失仍相差无几,但其试片的重量损失只较未镀基材少一半,显见在腐蚀性环境中,腐蚀反应会加速坑蚀损失.但从坑蚀试片表面的观察中可看出,其于第 60 min 后,大部分的镀膜仍保持在基材表面,只是蚀孔较纯水坑蚀为深.此表明,在腐蚀性环境里,除了机械力的作用外,电化学腐蚀的作用亦是造成质量流失的主因.

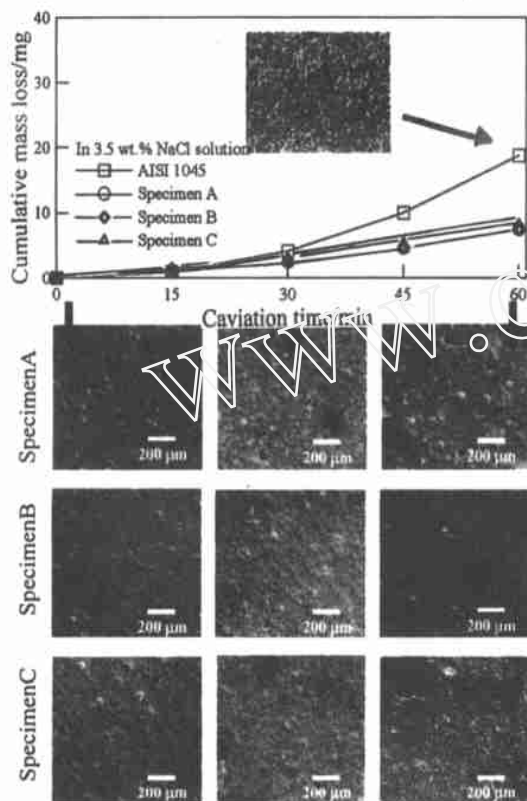


图 6 各种 Ni-Al 镀膜试片在 3.5 % NaCl 水溶液中的坑蚀重量损失曲线(上)与各对应测试时间之试片表面形态(下)

Fig. 6 Cumulative mass loss (upper) and corresponding surface morphology of specimens as a function of cavitation time tested (below) in 3.5 % NaCl solution

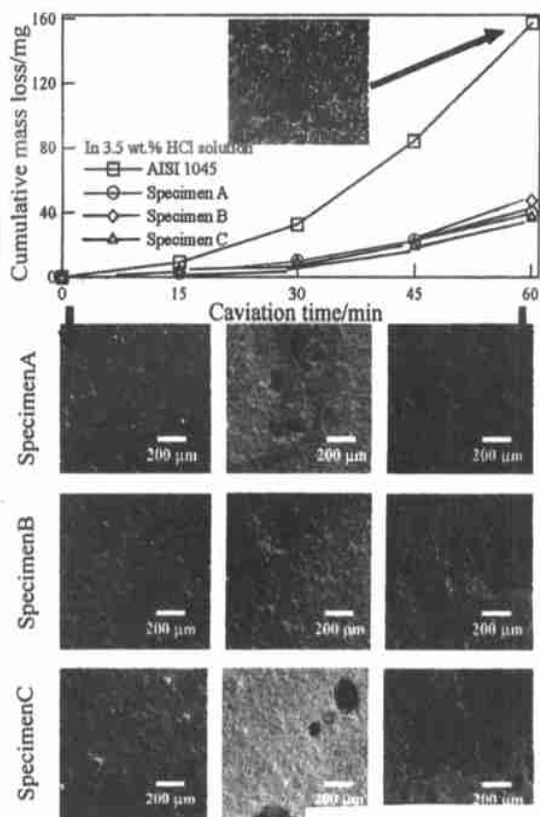


图 7 各种 Ni-Al 镀膜试片在 3.5 % HCl 水溶液中的坑蚀重量损失曲线(上)与各对应测试时间之试片表面形态(下)

Fig. 7 Cumulative mass loss (upper) and corresponding surface morphology of specimens as a function of cavitation time tested (below) in 3.5 % HCl solution

图 7 为试片在更具腐蚀性的 3.5 wt % HCl 水溶液中的坑蚀试验结果.如图可见,在此一更严苛的腐蚀环境中,所有试片损失均远大于前两种测试环境.3 种镀膜的坑蚀损失仍十分相近,镀膜试片虽仍具有较基材为低的坑蚀损失,但从试片的表面观察(图 7 下)可看出,当试片

经过 60 min 的坑蚀后,该镀膜已发生大量片状剥落,基材表面出现腐蚀深孔.虽然在盐酸溶液中,镀膜试片的损失高于盐水中的重量损失,但和基材试片相比,镀膜试片于盐酸中的损失仅为基材试片的 1/3,低于盐水中的 1/2,显见 Ni-Al 镀膜在酸流体性的保护表现比盐分流体的表现更出色.

据上可知,在非腐蚀性环境下,坑蚀只是来自纯机械力的破坏.而在腐蚀性环境中,则坑蚀将因连带其他腐蚀因素而导致破坏加速.为此本研究中借助动电位极化试验探讨了不同腐蚀环境下上述镀膜的抗蚀性差异.

2.3 动电位极化行为

图 8 为 Ni-Al 镀膜试片在 3.5 wt % NaCl 与 3.5 wt % HCl 水溶液中的动电位极化曲线.如图所见,被覆 Ni-Al 试片的腐蚀电流低于基材,并且有较高的腐蚀电位,显示出基材经镀膜后即具有增强抗腐蚀能力的效果.其次,各镀膜试片在两种溶液中的腐蚀电流相近,但未镀膜试片在盐酸溶液中的腐蚀电流则远大于其在盐水中的腐蚀电流,由此可见,该镀膜在 HCl 水溶液中有更明显的坑蚀保护效果.图 8(b) 中,各镀膜试片间的腐蚀电位略有高低差异,但这些电化学性质上的差异并未反映在其坑蚀行为上,这可能是因为镀膜由于坑蚀破损后,使得腐蚀反应得以发生在裸露的基材表面,并产生基材孔蚀现象.即如图 9(a) 所示,这将导致腐蚀重量损失大于坑蚀机械力的破坏,同时,镀膜与基材间的伽凡尼效应也会引发溶液侵蚀镀膜与基材之间的界面,从而降低镀膜的附着性(见图 9(b)),使得镀膜在此环境中的抗坑蚀性减弱.此处便可看出镀膜厚度的重要性,若能利用多靶方式或延长施镀时间来增加镀膜的厚度,就可以排除基材孔蚀损失的因素,比较出因镀膜成分所造成的坑蚀性差异.

综上,被覆 Ni-Al 镀膜的试片在纯水,盐水及盐酸溶液中均能抑制坑蚀的损失.不同组成的镀膜有着近似的抗坑蚀效果.这项研究说明了阴极电弧放电离子被覆高附着性 Ni-Al 薄膜应用在坑蚀保护的潜力.

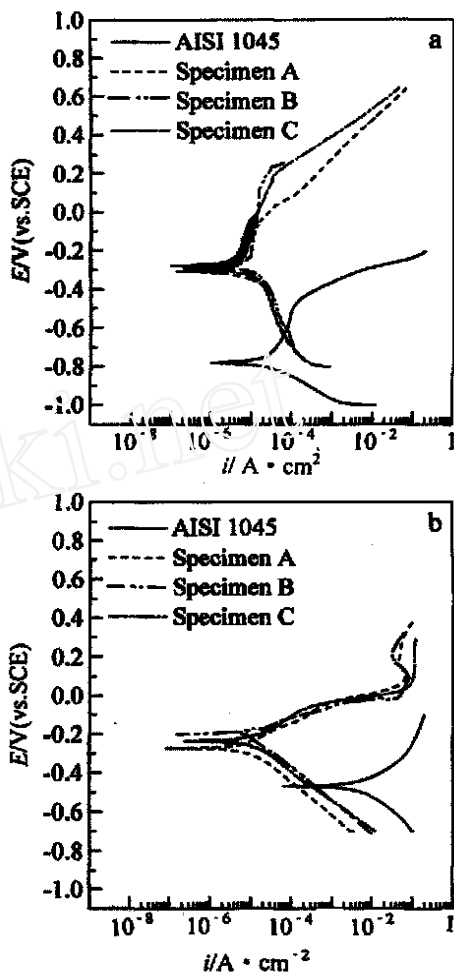


图 8 各 Ni-Al 镀膜试片在两种坑蚀环境中的动电位极化曲线 3.5 wt % NaCl 水溶液(a) 3.5 wt % HCl 水溶液(b)

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of different specimens in 3.5 wt % NaCl (a) and 3.5 wt % HCl electrolytes (b)

3 结 论

本研究以阴极电弧放电离子被覆法在 AISI 1045 中碳钢表面被覆 Ni-Al 镀膜, 针对不同组成 Ni-Al 镀膜的抗坑蚀保护性进行探讨后发现: 被覆在中碳钢表面之高附着性结晶质 Ni-Al 镀膜, 其主要相结构为 Ni_3Al 相, 随着靶材镍含量增加, 该镀膜会出现 Ni 相. 不同组成镀膜在纯水、3.5 wt % 盐水及 3.5 wt % 盐酸溶液中, 皆能有效降低 AISI 1045 中碳钢基材坑蚀损失. 在后两种测试环境中, 镀膜遭坑蚀破坏而暴露出的基材表面会发生孔蚀, 导致坑蚀损失外的腐蚀重量损失.

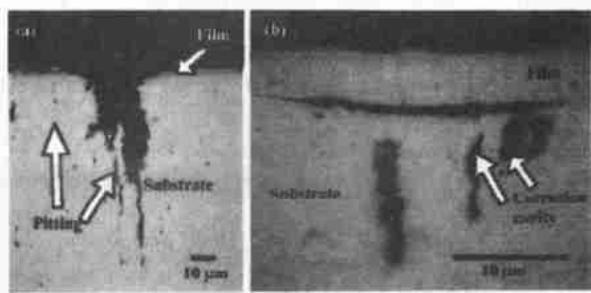


图 9 使用 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 靶材所得镀膜试片在 3.5 wt % HCl 水溶液中经过 60 min 坑蚀测试后的截面形态 (a) 孔蚀 (b) 界面腐蚀

Fig. 9 Cross-section of specimen deposited by using target $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ after cavitation erosion test in 3.5 wt % HCl electrolyte (a) pitting (b) interface corrosion

Cavitation Erosion Behavior of Ni-Al Intermetallic Coatings

J. T. Chang, C. H. Yeh*, J. L. He, K. C. Chen

(Plasma Engineering Lab, Department of Materials Science,
Feng Chia University Taizhong, China)

Abstract: A cathodic arc plasma ion plating process was demonstrated to deposit Ni-Al film on AISI 1045 carbon steel to evaluate the cavitation protection. Three target materials with $\text{Ni}_{52}\text{Al}_{48}$, $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$, and $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ compositions were used to reveal the microstructural of coatings. Experimental results show that the nickel content in these deposits increased with the nickel content of the target material. The major phase of deposited film was Ni_3Al regardless of the target materials. All of the as-deposited films presented very strong adhesion and reflects their cavitation erosion behavior in fresh water. All coatings increased the cavitation erosion resistance of the bare substrate 10 fold. These coatings also enhanced the cavitation resistance 2-fold or greater in 3.5 wt. % NaCl and 3-fold in 3.5 wt. % HCl electrolyte. The potentiodynamic polarization data of coated specimens in these two electrolytes indicated that the coated specimens exhibited higher corrosion potential and lower corrosion current density than the bare substrate material. It is believed that the cavitation erosion induced pitting corrosion into the substrate accelerated the mass loss rate of the substrate.

Key words: Ni-Al intermetallic coatings, Ni₃Al, Cavitation erosion, Potentiodynamic polarization

References:

- [1] Brennen C E. Cavitation and Bubble Dynamics. [M]. New York:Oxford University Press, 1995.
- [2] Richman R H, Rao A S, Hodgson D E. Cavitation erosion of two NiTi alloy[J]. Wear, 1992, 157: 401 ~ 407.
- [3] Wright R N, Mikkola D E. Cavitation-induced erosion of ordered and disordered Cu₃Au [J], Mater. Sci. Eng., 1976, 26: 263.
- [4] Kwok C T, Man H C, Cheng F T. Cavitation erosion and damage mechanisms of alloys with duplex structures[J]. Mater. Sci. Eng., 1998, A242: 108.
- [5] Howard R L, Ball A. Mechanisms of cavitation erosion of TiAl-based titanium aluminide intermetallic alloys [J]. Acta mater., 1996, 44: 3 157.
- [6] Kwok C T, Man H C, Cheng F T. Cavitation erosion and pitting corrosion of laser surface melted stainless steels[J]. Surf. Coat. Technol., 1998, 99: 295.
- [7] Huang W H, Chen K C, He J L, A study on the cavitation resistance of ion-nitrided steel[J]. Wear, 2002, 252: 459.
- [8] He J L, Won K W, Chang C T, et al. Cavitation-resistant TiNi films deposited by using cathodic arc plasma ion plating[J]. Wear, 1999, 233 ~ 235: 104.
- [9] Akhtar A, Salvi R, Sikka V K, et al. Cavitation erosion of NiAl[J]. Mater. Trans. 1999, A30: 335.
- [10] Johnson M, Mikkola D E, March P A, et al. The resistance of nickel and iron aluminides to cavitation erosion and abrasive wear[J]. Wear, 1990, 140: 279.
- [11] Sikka V K, Mavity J T, Anderson K. Processing of nickel aluminides and their industrial applications[J]. Mater. Sci. Eng., 1992, A153: 712.
- [12] Hearley J A, Little J A, Sturgeon A J. The erosion behaviour of NiAl intermetallic coatings produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying [J]. Wear, 1999, 233 ~ 235: 328 ~ 333.
- [13] Hearley J A, Little J A, Sturgeon A J. The effect of spray parameters on the properties of high velocity oxy-fuel NiAl intermetallic coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 123: 210 ~ 218.
- [14] Boxman R L, Goldsmith S. Cathode-spot arc coatings: physics, deposition and heating rates, and some examples[J]. Surf. Coat. Technol., 1987, 33: 153.
- [15] Vyskočil J, Musil J. Arc evaporation of hard coatings: process and film properties[J]. Surf. Coat. Technol., 1990, 43 ~ 44: 299.
- [16] Ellrodt M, Mecke H. Possibilities of influencing vacuum arc evaporation by time-dependent arc current[J]. Surf. Coat. Technol., 1995, 74 ~ 75: 241 ~ 245.
- [17] Singh D R K, Bhattacharya, Sharan S, et al. Fabrication of Ni-Al thin film by the pulsed laser deposition technique[J]. J. Mater. Res., 1992, 7 (10) : 2 639.
- [18] Zalar A, Hofmann S, Kohl D, et al. Characterization of intermetallic phases and oxides formed in annealed Ni/Al multilayer structures[J]. Thin Solid Films, 1995, 270: 341 ~ 345.
- [19] P de Almeida, Schäublin R, Almazouzi A, et al. Microstructure and growth modes of stoichiometric NiAl and Ni₃Al thin films deposited by r.f.-magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 368: 26 ~ 34.