

文章编号:1673-9981(2019)02-0137-05

褪除液浓度及 pH 值对电化学法褪除 碳化钨-镍涂层工艺的影响*

康忠明,朱霞高,陈志坤,李福球

广东省新材料研究所,现代材料表面工程技术国家工程实验室,广东省现代表面工程技术重点实验室,广东 广州 510650

摘要:对于返修零件的残余涂层及生产中不合格的碳化钨-镍涂层,必须先去除,才能重新喷涂。为有效褪除涂层,又不破坏基体,采用电化学法褪除 45 号钢表面的碳化钨-镍涂层,通过研究褪除液浓度和 pH 值对涂层褪除速率及对基体腐蚀情况的影响,确定最优 pH 值为 11~12,褪除液(主要成分酒石酸钾钠和碳酸钠)质量浓度为 0.25 kg/L,电流密度为 6 A/dm²。采用此电化学工艺可有效褪除钢基体表面的碳化钨-镍涂层,也不会对钢基体造成影响。

关键词:碳化钨;镍;褪除;涂层

中图分类号:TQ151.6

文献标识码:A



金属镍是近几年发展起来的新的 WC 基硬质合金粘结相材料。金属 Ni 的储量远高于 Co 的储量,资源丰富,来源广泛,具有相对较低的原料价格。Ni 替代 Co 可大大降低原材料成本,有较好的经济性^[1]。WC-Ni 硬质合金具有更优异的耐腐蚀性能、抗中子辐射性能,兼具较高的硬度和韧性、抗拉强度和导热系数大等优点,广泛用于修复零件及要求高耐磨的零部件^[2-4],在核电装备以及复杂磨损与腐蚀工况设备耐磨零件方面应用具有优势^[5]。

碳化钨-镍涂层主要有 WC-10Ni、WC-12Ni、WC-17Ni 等,WC-Ni 涂层中的 WC 陶瓷具有很高的硬度,而 Ni 金属能提供涂层所需的韧性和结合强度,因此被广泛用于修复零件及要求耐磨性高的零部件。而在返修零件的残余涂层及喷涂生产中产生的不合格品,就必须先去除原有涂层,才能重新进行喷涂。对于原有涂层的褪除,目前多采用机械方式,这样不仅容易使工件壁厚减薄,还容易造成工件表面完整性变差,而对于形状复杂的零件更难处理^[6]。

目前,国内外有用化学法褪除 WC-Co 涂层的报道^[7],而对于 WC-Ni 涂层的褪除方法则鲜有报道。对于 WC-Ni 涂层的褪除,可采用酸性溶液使涂层中的 Ni 发生化学反应生成 Ni²⁺,从而使涂层脱落达到褪除的目的。但这种方法要求基体必需耐强酸腐蚀,因此应用受限。本文介绍的方法是采用碱性溶液电化学方法褪除 WC-Ni 涂层,其中溶液浓度、电流密度、温度、pH 值对褪除效果的影响很大,本文重点研究了 pH 值及褪除液浓度对电化学方法褪除 WC-Ni 涂层的影响。

1 试验部分

1.1 试样制备

基体材料为 45 号钢,规格为 80mm×50mm×3.5mm,其表面单面预先通过 HVOF 制备约 0.25 mm 厚的 WC-10Ni 涂层。

收稿日期:2019-01-31

* 基金项目:广东省省属科研机构改革创新项目(2017A070702016),广东省省属科研机构改革创新项目(2017A070701027),广东省科学院平台建设发展项目(2017GDASCX-0111),广东省科学院创新驱动发展项目(2018GDASCX-0111)

作者简介:康忠明(1974—),男,广东省南雄人,工程师,本科,研究方向为航空及油气行业零部件表面处理。

1.2 试验方法

褪除流程为除油—电化学褪除—水洗—吹干。
化学褪除工艺:褪除液(主要成分为酒石酸钾钠和碳酸钠及少量缓蚀剂)质量浓度 0.1~0.4 kg/L, pH 值 10~13, 电流密度 6 A/dm², 室温, 采用 150mm×100mm×1.3mm 不锈钢板作为阴极。

1.3 测试方法

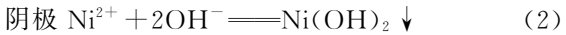
采用 0-10A 规格的直流电源提供褪除涂层所需直流电, 采用千分尺测量涂层试样的厚度, 采用 Lica DMIRM 倒置式金相显微镜及 Q550MW 金相图像分析仪观察褪除前后的表面形貌, 采用 pH 计测量溶液的 pH 值。

2 试验结果与讨论

2.1 电化学褪镀原理

电化学褪除含镍碳化钨涂层的方法是以褪除工

件为阳极, 不锈钢板为阴极, 在直流电作用下, 使涂层中的金属镍溶解, 而使涂层变疏松并从基体表面脱落, 从而达到褪除涂层的目的, 化学反应式如下:



褪除液的主要成分是碳酸钠和酒石酸钾钠。碳酸钠的作用是对基体起缓蚀作用, 避免在褪除过程中基体被腐蚀, 同时又是 pH 值缓冲剂, 可保持 pH 在褪除中处于稳定的范围内, 避免因 pH 值变小而对基体造成腐蚀。酒石酸钾钠在褪除液中起络合作用, 能与 Ni 发生络合反应, 从而加速涂层的脱落。

2.2 条件试验

在 WC-10Ni 涂层厚度 0.25~0.30 mm、电流密度 6 A/dm²、褪除时间 120 min 的条件下, 以褪除速率及对基体腐蚀情况为考查指标, 确定合适的褪除液浓度及 pH 值, 试验结果列于表 1。图 1~图 3 分别为基体、涂层褪除前后的金相图。

表 1 不同浓度和 pH 值时涂层褪除情况
Table 1 The removal of the coating at different concentrations and pH values

试验号	褪除液质量浓度 / (kg · L ⁻¹)	pH 值	样品涂层 厚度/mm	涂层剩余 厚度/mm	褪除速率 /(mm · h ⁻¹)	对基体 腐蚀情况
1	0.1	10	0.25	0.21	0.02	无
2		11		0.21	0.02	无
3		12		0.21	0.02	无
4		13		0.21	0.02	有
5	0.2	10	0.26	0.14	0.06	无
6		11		0.14	0.06	无
7		12		0.14	0.06	无
8		13		0.14	0.06	有
9	0.3	10	0.28	0.12	0.08	无
10		11		0.12	0.08	无
11		12		0.12	0.08	无
12		13		0.12	0.08	有
13	0.4	10	0.30	0.18	0.06	有
14		11		0.18	0.06	有
15		12		0.18	0.06	有
16		13		0.18	0.06	有

由表 1 可知,当 pH 值为 13 或褪除液质量浓度为 0.4 kg/L 时,在褪除涂层的过程中对基体都有腐蚀. 在 pH 值为 10~12 且褪除液质量浓度为 0.1~0.3 kg/L 时,在褪除涂层的过程中不会对基体产生腐蚀,如图 3(a)所示. 因此,确定褪除的 pH 值应低于 13. 由表 1 还可知道,涂层的褪除速率与 pH 值

无关. 褪除液质量浓度为 0.1~0.3 kg/L 时,涂层的褪除速率与褪除液浓度成正比. 褪除液质量浓度大于 0.3 kg/L 时,涂层的褪除速率反而降低并且对基体有腐蚀,如图 3(b)所示. 考虑到褪除速率及对基体的影响,选择合适的褪除液质量浓度为 0.2~0.3 kg/L.

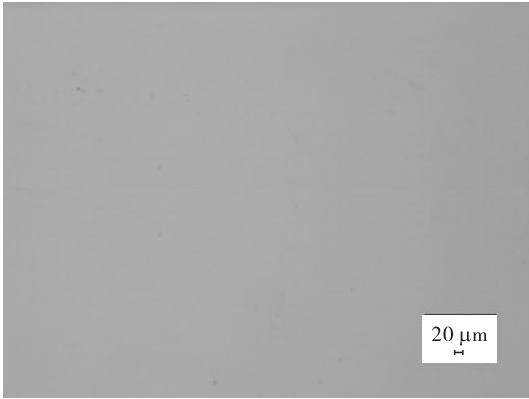


图 1 基金相图
Fig. 1 Metallographic image of the substrate

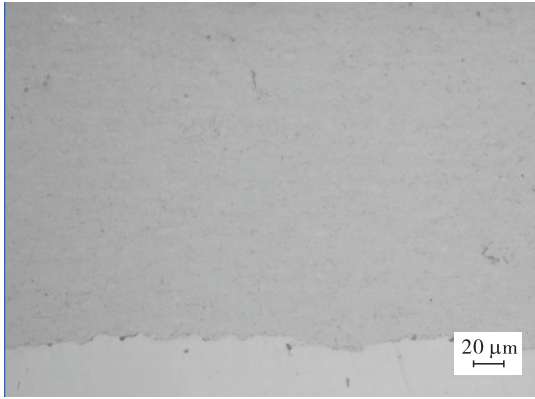


图 2 涂层褪除前金相图
Fig. 2 Before removal of coating

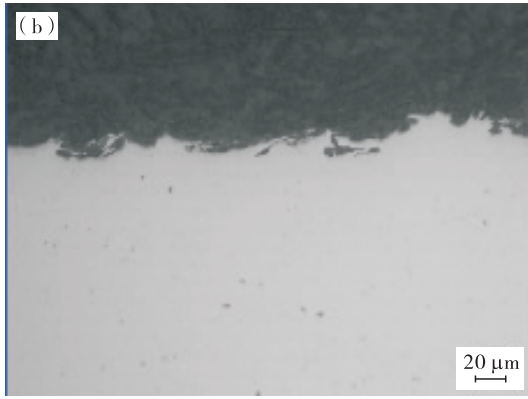
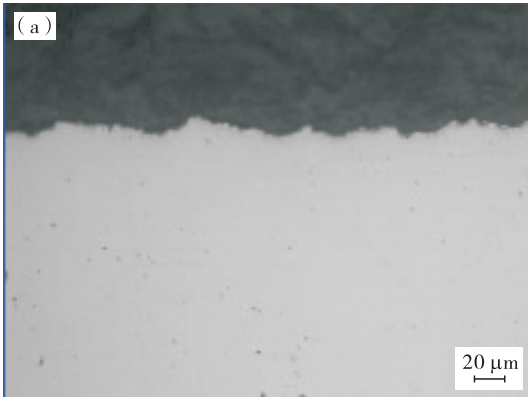


图 3 涂层褪除后基金相
(a)无腐蚀;(b)少量腐蚀
Fig. 3 After removal of coating of substrate
(a)without corrosion;(b) slight corrosion

2.3 优化试验

在电流密度 6A/dm²、pH 值 10~12、褪除液质量浓度 0.2~0.3 kg/L、褪除时间 90 min 的条件下,继续进行涂层褪除试验,以优化涂层的褪除工艺参数,试验结果列于表 2.

由表 2 可知,在长时间的电化学褪除过程中,pH 值为 10 时,基体会出现轻微腐蚀. 因此,合适的褪除液 pH 值应为 11~12,褪除液质量浓度为 0.2~0.3 kg/L.

2.4 验证试验

在褪除液质量浓度为 0.20,0.25,0.30 kg/L,pH 值为 11,12 的条件下,对涂层褪除 180 min,进行 12 次验证试验,其中 6 次是无涂层试验,试验结果列于表 3. 由表 3 可知,褪除液浓度为 0.2~0.3 kg/L 和 pH 值为 11~12 时,只要褪除时间足够,都能把涂层褪除,并且对基体无任何腐蚀. 经综合考虑褪除速率及褪除液成本,最优的涂层褪除工艺为:褪除液质量浓度 0.25 kg/L、pH 值 11~12.

表 2 褪除液浓度和 pH 值优化试验结果

Table 2 Coating removal at optimized concentrations and pH values

试验号	样品涂层 厚度/mm	褪除液质量浓度 / (kg • L ⁻¹)	pH 值	褪除时间 /min	涂层剩余 厚度/mm	褪除速率 /(mm • h ⁻¹)	对基体 腐蚀情况
1	0.14	0.2	10	90	0.035	0.07	局部有轻微腐蚀
2			11		0.035	0.07	无
3			12		0.035	0.07	无
4	0.12	0.3	10	90	0	0.08	局部有轻微腐蚀
5			11		0	0.08	无
6			12		0	0.08	无

表 3 验证试验结果

Table 3 Validate test results

试验号	样品涂层 厚度/mm	褪除液质量浓度 / (kg • L ⁻¹)	pH 值	褪除时间 /min	涂层剩余 厚度/mm	褪除速率 /(mm • h ⁻¹)	对基体 腐蚀情况
1	0.25	0.2	11	180	0.04	0.07	无
2	0.25		12		0.04	0.07	无
3	0		11		0	—	无
4	0		12		0	—	无
5	0.25	0.25	11	180	0	0.083	无
6	0.25		12		0	0.083	无
7	0		11		0	—	无
8	0		12		0	—	无
9	0.25	0.3	11	180	0	0.083	无
10	0.25		12		0	0.083	无
11	0		11		0	—	无
12	0		12		0	—	无

3 结 论

电化学法褪除钢基体碳化钨-镍涂层的最优工艺为:褪镀液质量浓度 0.25 kg/L,pH 值 11~12,电流密度 6 A/dm²,室温.采用此电化学法褪除碳化钨-镍涂层不会对钢基体造成腐蚀.

参考文献:

[1] HUMAN A M, NORTHROP I T, LUYCKX S B, et al. A Comparison between cemented carbides containing cobalt and nickel-based[J]. Journal of Hard Materials (UK),1991,2(5):245-256.

[2] 王浩洋,苏滨. 1Cr9MoVNbN 叶片 WC-Co 防护涂层结构与性能研究[J]. 焊接,2010 (10):33-36.

[3] 裴延波,陈浩,王长江,等. WC-Co 涂层的发展现状与展望[J]. 石油化工腐蚀与防护,2011,28 (1):1-4.

[4] 陈山. 热喷涂涂层在航空修理上的应用[J]. 航空维修与工程,2003 (6): 32-33.

[5] 杜鹏程. 超音速火焰喷涂 WC-10Ni 硬质合金涂层及其水润磨损性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2017.

[6] 康忠明,陈志坤. 响应曲面设计在碳化钨-钴-铬涂层褪除工艺优化中的应用[J]. 电镀与涂饰,2018 (15): 683-686.

[7] 李晗晔,江冶,刘志强. 化学法去除碳化钨-钴涂层的工艺[J]. 电镀与涂饰,2015(5):269-271.

Effect of stripping powder concentration and pH value on the process of removing WC-Ni coating by electrochemical method

KANG Zhongming,ZHU Xiagao,CHEN Zhikun,LI Fuqiu

Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650,China

Abstract: For the residual coatings of the rework parts and unqualified coatings in production must be removed before it can be re-sprayed. In order to effectively remove the coating without destroying the substrate, the WC-Ni coating on the surface of 45 steel was removed by electrochemical method. The effect of stripping powder concentration and pH value of solution on the coating removal rate and the corrosion of the substrate was studied. The process conditions optimized as follows:pH 11-12, stripping powder concentration (mainly composed of sodium citrate and sodium carbonate) 0.25kg/L. The electrochemical process can effectively remove the tungsten carbide-nickel coating on the surface of steel substrate, and does not affect the steel substrate.

Key words: tungsten carbide;nickel;removal;coating

(上接第 136 页)

Preparation of 40% flubendiamide suspension agent

HUANG Xueping, JIANG Dianjun, CHEN Weihong, FAN Xiaoying

Industrial Technology Incubation Center ,Guangdong Academy of Sciences , Guangzhou 510650,China

Abstract: In order to develop high performance 40% flubendiamide suspension agent, the wetting dispersant of flubendiamide suspension agent was screened by flowing point method. The optimum dosage of wetting dispersant was determined by viscosity method. The optimum mass fraction of each component of flubendiamide (40%), dispersing agent $m(\text{TG-199A}) : m(\text{TG-100})=2 : 1(5\%)$, ethylene glycol(5%), xanthan gum (0.05%), magnesium silicate aluminum (1%), silicone defoamer + antiseptic (0.2%), the balance of water. The stability, dumping, pH 6.0~7.0, viscosity 537 mPa · s and particle size $w(1\sim 5\mu\text{m}) \geq 90\%$ of the preparation meet the requirements of the testing standard for pesticide suspension agents.

Key words: flubendiamide; supension agent; formula