

2008-08-28

Applications of Electroless Deposition Ni-Cu-P Coating on the Gas Condensing Exchanger

Li-jun YANG

Gui-chang LIU

Sui-lin WANG

Zhi-cong SHI

Recommended Citation

Li-jun YANG, Gui-chang LIU, Sui-lin WANG, Zhi-cong SHI. Applications of Electroless Deposition Ni-Cu-P Coating on the Gas Condensing Exchanger[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 325-329.

DOI: 10.61558/2993-074X.1915

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/19>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

NiCuP 合金镀层在燃气冷凝换热器上的应用

阳利军¹, 刘贵昌^{1*}, 王随林², 施志聪¹

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012; 2. 北京建筑工程学院城建系, 北京 100044)

摘要: 研究硫酸铜镀液中浓度对 NiCuP 合金镀层的成分、组织结构及耐腐蚀性能的影响. EPMA、XRD 和极化曲线镀层测试表明, 以浓度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铜作镀液镀层的耐蚀性能最优. 在天然气冷凝液中考察了 NiCuP、NiP 合金镀层和铜基体的电化学耐腐蚀性能, NiCuP 合金镀层的自腐蚀电位低, 自腐蚀电流密度小, 交流阻抗值最大. 因此该镀层可作为铜质燃气冷凝换热器的耐蚀阻挡层和牺牲阳极保护镀层, 防止铜管腐蚀穿孔, 有效地延长铜质冷凝换热器的使用寿命.

关键词: 冷凝换热器; 化学镀; NiCuP; 耐腐蚀性; 交流阻抗

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

普通燃气设备为了避免冷凝液腐蚀, 排烟温度一般都很高 (燃气锅炉温度 $150 \sim 250^\circ\text{C}$, 燃气空调 170°C 以上, 户用热水器/炉 100°C 以上), 造成能源浪费和环境污染. 但如在燃气设备的尾部增设冷凝换热器, 则可将排烟温度降到烟气露点以下, 从而充分回收排烟的显热及水蒸气凝结的大量潜热, 使热能利用率提高 $10\% \sim 20\%$, 同时冷凝液还能吸收烟气中部分 CO_x , NO_x , SO_x 等有害气体, 减少排烟对环境的污染^[1-3]. 然而, 目前的冷凝式燃气换热设备, 其换热表面会因部分有害气体的溶解生成酸性冷凝水而产生严重的腐蚀^[4], 以致影响使用寿命. 冷凝换热器的防腐, 目前国外是采用铝合金、镍合金及聚四氟乙烯等材料作为换热面^[5], 但国内尚未有相关产品^[6]. 从热水器结构紧凑性的角度看, 使用导热性能低的防腐材料并不可取. 由于铜的传热性能、耐腐蚀性较好, 当是冷凝换热器的优选基材. 如于其表面镀上 NiCuP 合金镀层, 不仅具有较高的耐蚀性和耐磨性, 还具有良好的导热性. 本文研究了铜基体化学镀 NiCuP 合金镀层在天然气设备的冷凝液中的耐蚀性能. 该合金镀层有着优异的物理和化学性能^[7-8], 密度高, 孔隙率低, 抗腐蚀性能强, 导热性能良好, 兼有理想的性价比^[4], 是一种非常理想的表面防护材料.

1 实验方法

以制造换热器的紫铜片作化学镀基材. 工艺流程为: 紫铜试件打磨抛光→弱酸浸泡→水洗→碱洗除油→水洗→弱酸活化→水洗→预镀镍→水洗→化学镀→水洗→吹干. 镀液配方及施镀工艺参数如表 1.

表 1 化学镀 NiCuP 合金镀层镀液配方

Tab 1 Compositions of electroless NiCuP plating solution
(Plating technical parameters: pH: 6, $\sim 9^\circ\text{C}$, 1h)

Composition	Concentration / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Nickel sulfate	35
Sodium hypophosphite	35
Sodium citrate	40
Copper sulfate	0.5
Sodium acetate	20
Sodium molybdate	0.001

施镀过程使用 DZKW 型电子恒温水浴锅控温, PHS-3C 精密 pH 计测定镀液 pH 值, EPMA-1600 型电子探针 (日本岛津公司) 和 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 (日本理学株式会社) 分析镀层成分和结构. 极化曲线测试使用 CS300 电化学测试

系统(华中科技大学),辅助电极和参比电极分别为铂电极和饱和甘汞电极.扫描电位区间: $-0.6 \sim 0.4$ V,扫描速率为 1 mV/s 交流阻抗谱测试联用 Potentiostat/Galvanostat Mode 273 恒电位仪和 5280 Two phase lock-in Analyzer 锁相放大器 (EG&G Princeton Applied Research 公司),频率范围为: $100 \text{ kHz} \sim 100 \text{ mHz}$

为了模拟冷凝换热器的实际应用环境,试样的电化学耐蚀性能测试即以天然气冷凝液(由北京建筑工程学院暖通实验室提供)作电解液.其水样成分由北京市环境保护科学院检测(见表 2).由于烟气中含有一氧化碳、二氧化碳、水蒸气、氮气及氮的氧化物、硫化物、未被氧化的或部分被氧化的碳氢化合物以及其他有机物,因而,该冷凝液中通常含有硫酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐、碳酸氢盐以及硫酸和硝酸等,致使它对接触的材料具有较强的腐蚀作用^[9].

2 结果与讨论

2.1 硫酸铜浓度对镀层成分、结构及耐腐性的影响

图 1 示出化学镀 Ni-Cu-P 合金镀层成分随镀液中 CuSO_4 浓度的变化.如图,随着硫酸铜浓度的增加,镀层的铜含量增加,而镍、磷含量下降.这是由于铜不能直接从镀液电沉积,而必须与镍发生共沉积,而且铜对沉积反应有抑制作用, CuSO_4 抑制了镍、磷的还原,导致镍、磷含量下降.又从图 2 可以看出,随着硫酸铜浓度的增加,镀层的 XRD 图谱出现了由包峰变成尖锐的峰,且当硫酸铜浓度为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,合金镀层显示出尖锐的 Ni-Cu(111)衍射峰,以及 Ni-Cu(200)和(220)晶面衍射峰,说明该镀层已由非晶态转变为晶态.这是因为硫酸铜浓度增加,导致了磷含量下降,使镀层结构由非晶态向晶态转变.图 3 示明镀层的阴极极化曲线随同硫酸铜浓度变化差别不大,但阳极极化电流密度随硫酸铜浓度的增加而增大,可见非晶态镀层的耐蚀性比晶态的更好.另外如果镀层的磷含量高,则在腐蚀介质中易于表面形成稳定的玻璃质的表面保护膜,也对基材起保护作用^[10].实验表明耐蚀性最佳时的 Ni-Cu-P 合金镀层含量为 84.7% (by mass) Ni 6.23% Cu 和 8.0% P.而与此对应的施镀镀液的硫酸铜浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 2 天然气冷凝液水样检测结果

pH	C_{Cl^-}	$\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}}$	$\text{C}_{\text{NO}_3^- \cdot \text{N}}$	$\text{C}_{\text{NO}_2^- \cdot \text{N}}$
3.12	$<10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$4.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$2.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

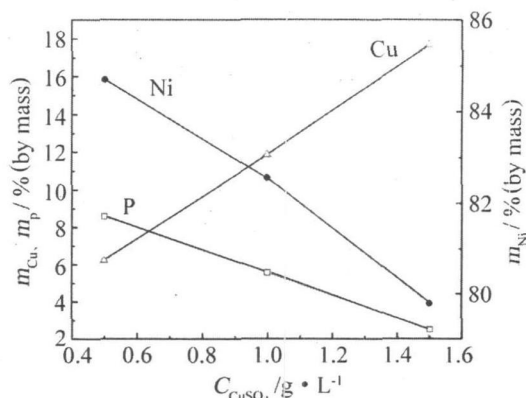


图 1 化学镀 Ni-Cu-P 镀液中 CuSO_4 浓度对镀层成分的影响

Fig. 1 Effect of CuSO_4 concentration in the plating solution on the composition of electroless Ni-Cu-P coating

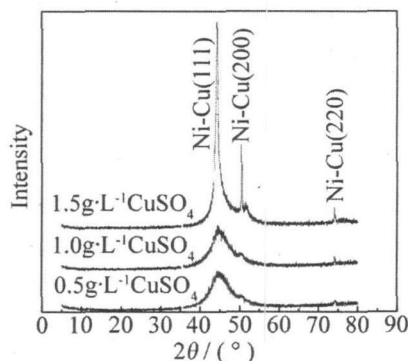


图 2 不同 CuSO_4 浓度镀液所得 Ni-Cu-P 镀层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Ni-Cu-P deposits in the plating solution of different CuSO_4 concentration

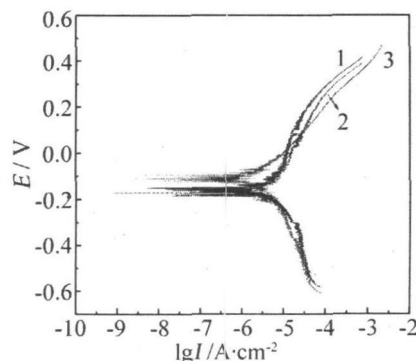


图 3 不同 CuSO_4 浓度镀液所得 Ni-Cu-P 镀层的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of Ni-Cu-P deposits in the plating solution of different CuSO_4 concentration
 $\text{C}_{\text{CuSO}_4} / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$: 1) 0.5, 2) 1.0, 3) 1.5

2.2 极化曲线的测试

冷凝换热器的工作温度一般在 50℃ 左右,图 4 分别给出 NiCu-P 化学镀层在常温 (a) 及不同温度 (b~d) 下的天然气冷凝液中的极化曲线,并与 NiP 化学镀层和裸铜基体作对比. 由图可见 NiCu-P 化学镀层的自腐蚀电位最低, NiP 镀层次之,裸铜基体的自腐蚀电位最高. 既然镀层的自腐蚀电位都比铜基体低, 因而就有可能以 NiCu-P 镀层或 NiP 镀层作为裸紫铜基体的牺牲阳极保护层. 尽管化学镀层不可避免会有些孔隙, 但由于自腐蚀电位低就会形成小阴极大阳极的腐蚀电池, 所以这对铜的腐蚀影响不会很大. 因为优先腐蚀的是镀层, 当镀层足够厚时就能有效地避免冷凝换热器铜

管腐蚀穿孔, 起到保护作用.

表 3 列出由极化曲线推出的 Cu、NiP 和 NiCu-P 合金镀层试样在不同温度冷凝液中的自腐蚀电位及自腐蚀电流密度. 随着冷凝液温度升高, 3 种试样的自腐蚀电位均有不同程度的正移, 但自腐蚀电流则均增大, 这是由于试样表面形成了腐蚀产物膜, 在一定程度上对腐蚀起了阻碍作用. 温度升高既加快了腐蚀反应的速率, 也加快了腐蚀产物的溶解. 总之, 在测试的温度范围内, NiCu-P 合金镀层的自腐蚀电流密度远小于 NiP 镀层和紫铜基体, 能够有效延长冷凝换热器的使用寿命, 即其耐蚀性要好于 NiP 镀层.

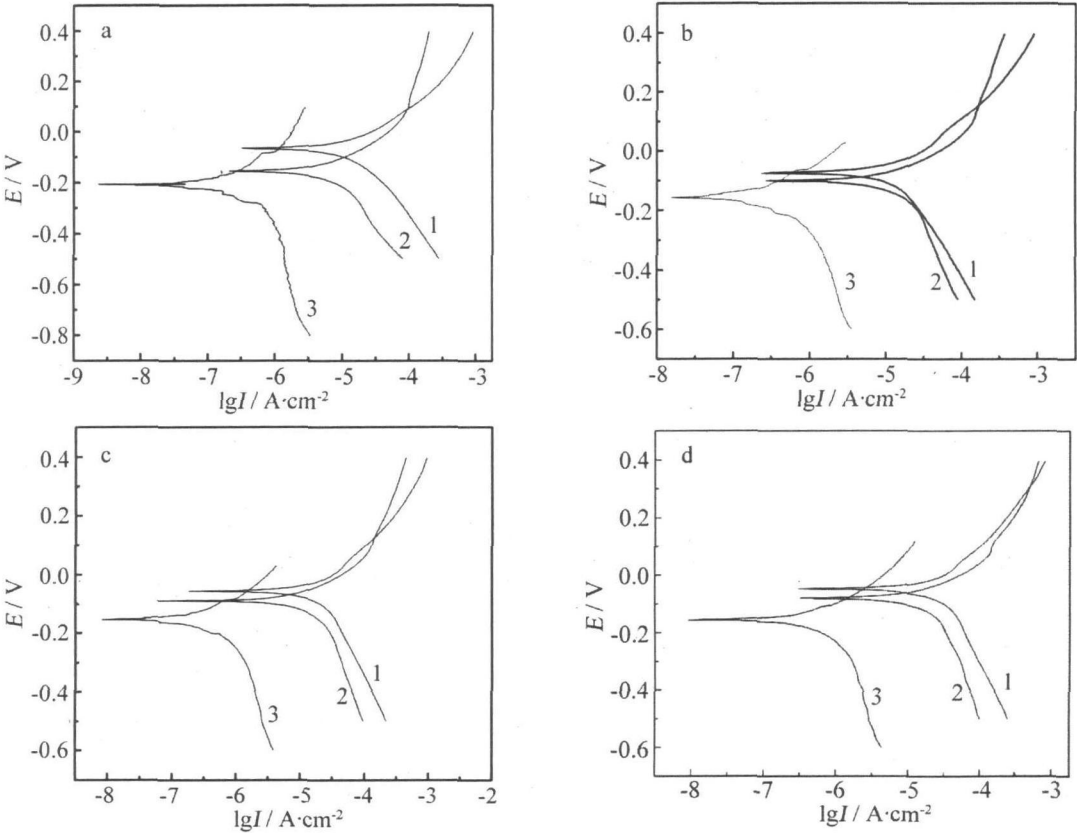


图 4 化学镀 NiCu-P 镀层试样在不同温度冷凝液体系中的极化曲线

Fig 4 Polarization curves of NiCu-P deposits in gas condensate of different temperatures

a) normal temperature b) 40℃, c) 50℃, d) 60℃, 1) Cu 2) NiP 3) NiCu-P

表 3 试样的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度 (E/V , $I/\mu A \cdot cm^{-2}$)

Tab 3 Self-corrosion potential and self-corrosion current density of samples (E/V , $I/\mu A \cdot cm^{-2}$)

	Normal temperature		40℃		50℃		60℃	
	E	I	E	I	E	I	E	I
Cu	-0.06	5.5	-0.07	6.4	-0.06	9.7	-0.05	10.1
NiP	-0.15	2.8	-0.10	5.2	-0.09	5.3	-0.08	7.1
NiCu-P	-0.21	0.03	-0.16	0.2	-0.15	0.14	-0.15	0.2

2.3 交流阻抗的测试

图 5 是 NiCu-P 镀层在不同温度的天然气冷凝液中的交流阻抗谱 (Nyquist 图), 并与 Ni-P 镀层及 Cu 基体相比较. 借助 Zsimpwin 分析软件拟合的等效电路如图 6 所示. 其中 R_s 代表溶液阻抗, R_{ct} 代表电极/电解液界面的传荷电阻, C_{dl} 代表双电层电容. 由图可见, NiCu-P 镀层和 Ni-P 镀层在冷凝液中的阻抗仅都显示单个容抗弧, 低频端没有出现“扩散尾”, 表明腐蚀过程受电化学控制. 铜基体在常温下也呈单容抗弧, 温度升高, 低频端出现了

“扩散尾”, 表现出 Warburg 阻抗特征, 高频区出现容抗弧是由电极表面含氧化物的膜电容和膜电阻产生的. 而在低频端出现了 Warburg 阻抗, 表明腐蚀过程由电化学控制转变为扩散控制, 也就是该腐蚀反应乃由铜离子在氧化膜内的扩散控制. 在不同温度冷凝液中, NiCu-P 镀层的阻抗值都是最大的, Ni-P 镀层次之. 与上述极化曲线测试的结果一致, 说明在天然气冷凝液体系中 NiCu-P 镀层的腐蚀速率远小于铜基体, 比 Ni-P 镀层的耐蚀性更好些.

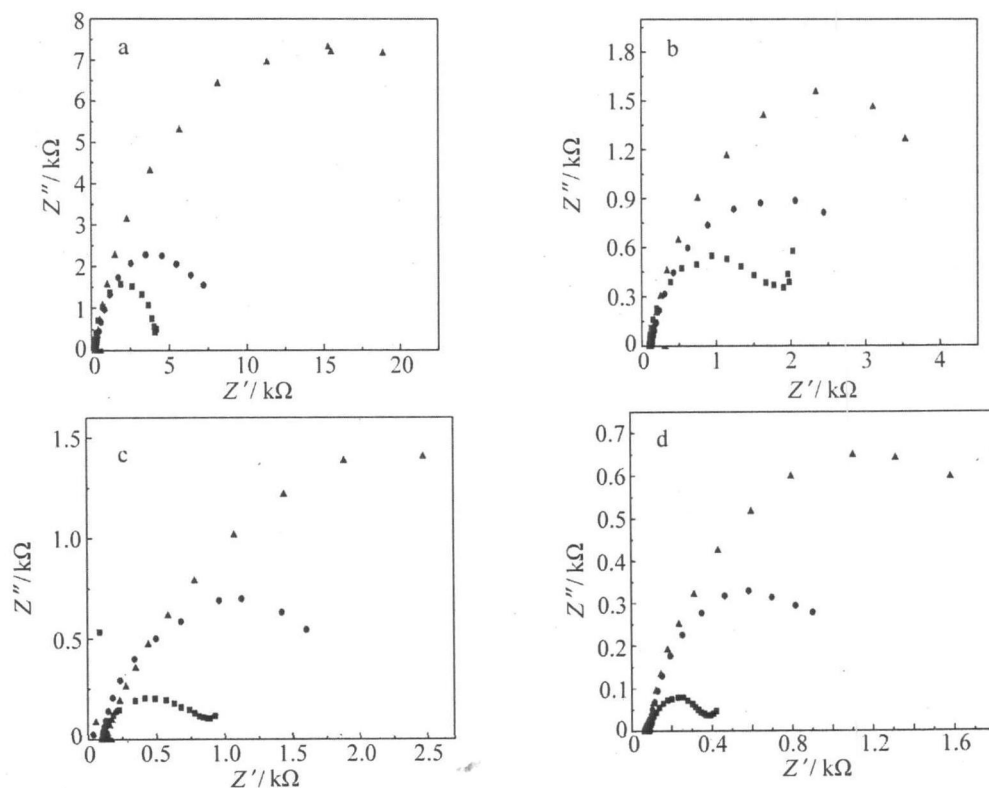


图 5 化学镀 NiCu-P 镀层试样不同温度冷凝液中的 Nyquist 图

a 常温, b 40°C, c 50°C, d 60°C

Fig 5 Nyquist plots of NiCu-P deposits in gas condensates of different temperatures

a normal temperature b 40°C, c 50°C, d 60°C, (■) Cu (●) Ni-P (▲) NiCu-P

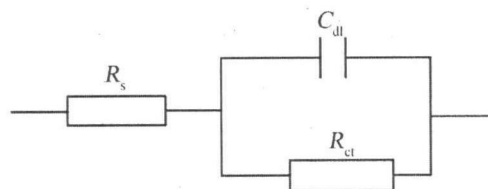


图 6 电化学等效电路

Fig 6 Equivalent circuit of electrochemistry

3 结 论

1) 化学镀 NiCu-P 合金镀层以镀液硫酸铜的浓度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 镀层为非晶态结构, 阳极极化电流密度最小, 耐蚀性能最好. NiCu-P 镀层结构随镀液硫酸铜浓度的升高, Cu 含量增加, Ni-P 含量均下降, 镀层结构由非晶态向晶态转变, 镀层的耐腐蚀性也下降.

2)在不同温度的天然气冷凝液中, Ni-Cu-P镀层的自腐蚀电位比铜基体低, 自腐蚀电流密度远小于铜基体和 Ni-P镀层, 阻抗值远大于铜基体和 Ni-P镀层。但温度升高, Ni-Cu-P镀层、Ni-P镀层和铜基体的自腐蚀电流密度均不同程度增大, 交流阻抗值均下降, 腐蚀速率加快。

3)化学镀 Ni-Cu-P合金镀层可作为铜基体的耐蚀阻挡层和牺牲阳极保护镀层, 避免铜管腐蚀穿孔, 从而有效的延长铜质冷凝换热器的使用寿命。

参考文献 (References):

- [1] Lu Z W, ang S L, Zhao X M, et al Effect of condensing gas boiler on energy saving and environmental protection [A]. Energy Conversion and Application (ICECA2001) [C]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press 2001: 192-195.
- [2] Chen X H(陈兴华), Zhuang B D(庄斌舵), Liu G Y(刘光远). Performance and applications of condensing heating boilers[J]. Heating Ventilating & Air Conditioning 2001, 31(2): 38-40.
- [3] Li L P(李丽萍), Wang S L(王随林), Liu G C(刘贵昌), et al Effect of process technology for anticorrosion coating on condensing heat exchanger[J]. Gas & Heat 25(8): 16-19.
- [4] Pan X X(潘新新), Wei D S(魏敦崧). Anti-corrosion of condensing gas water heater [J]. Gas & Heat 2005, 25(8): 12-15.
- [5] Dimitar K, Nikolai K. Performance characteristics of a new type of lamellar heat exchanger for the utilization of flue gas heat[J]. Applied Thermal Engineering 2002, 22: 1919-1930.
- [6] Wang S L(王随林), Liu G C(刘贵昌), Wen Z(温治), et al Heat transfer performance of condensing flue heat exchangers with anticorrosion films [J]. Heating Ventilating & Air Conditioning 2005, 35(2): 71-74.
- [7] Liu Y, Zhao Q. Study of electroless Ni-Cu-P coating and their anti-corrosion properties[J]. Applied Surface Science 2004, 228: 57-62.
- [8] Liu G C(刘贵昌), Liu J(刘杰), Yu T M(于同敏), et al Study of mechanism of electroless Ni-P plating[J]. Journal of Dalian University of Technology 1998, 38(5): 603-606.
- [9] Lü Z(吕照). Study heat transfer and anti-corrosion of condensing gas water heater[D]. Beijing: Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture 2001.
- [10] Li J Q(李洁琼), Jiang B Y(姜秉元). Micro-structure and corrosion resistance of electro-deposition Ni-W-P amorphous alloy [J]. Journal of Luoyang Institute of Technology 2003, 24(4): 8-11.

Applications of Electroless Deposition Ni-Cu-P Coating on the Gas Condensing Exchanger

YANG Li-jun¹, LIU Gui-chang^{1*}, WANG Sui-lin², SHI Zhi-cong¹

(1. Department of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China;

2. Urban Construction Department, Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The effects of copper sulfate concentration in the plating solution on the composition, the structure and the anticorrosion properties of Ni-Cu-P deposited coating were studied by EPMA, XRD and polarization curves. The anticorrosion properties of Ni-Cu-P deposited coating was optimal as the copper sulfate concentration in the plating solution was $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The electrochemical anticorrosion properties of Ni-Cu-P, Ni-P deposited coatings and copper plates were investigated in the gas condensate. The self-corrosion potential of Ni-Cu-P deposited coatings was low, the self-corrosion current density was small and the electrochemical impedance was the highest. Therefore, the electroless Ni-Cu-P coatings can be used as anticorrosion cover and anodic sacrificial protective coatings of copper condensing exchanger. It could protect copper tubes from being corroded and perforated, so it could increase the effective life of copper condensing exchanger.

Key words: condensing exchanger; electroless plating; Ni-Cu-P; anticorrosion properties; EIS