

管道镍基石墨烯复合涂层电沉积试验研究

徐艳^{1,2}, 杨胡坤², 王守龙³, 许小兵², 徐小勇^{1,2}

(1. 合肥精创科技有限公司, 合肥 238000 ;

2. 巢湖学院新型陶瓷与粉体工程重点实验室, 合肥 238000 ;

3. 东北石油大学, 大庆 163318)

摘要 : 为研究石墨烯涂层对管道内壁性能的影响, 以管道为阴极, 镍棒为阳极, 氧化石墨烯分散液为镀液, 对管道内壁进行镍基石墨烯电沉积。研究过程中, 首先进行镍基石墨烯平行板电沉积试验, 通过正交试验优选镍基石墨烯电沉积工艺参数; 其次, 建立管道电沉积试验平台, 以平行板电沉积工艺参数进行管道内壁电沉积试验; 最后, 对所获得的管道内壁沉积的复合涂层进行物性分析。结果表明: 管道内壁所获得的复合涂层的硬度、表面形貌、耐腐蚀性能与平行板试验所获得的涂层性能大致相当。验证了所搭建的管道内壁电沉积试验方案的有效性和正确性, 为进行管道内壁镍基石墨烯电沉积技术提供了工艺和实践基础。

关键词 : 电沉积; 复合涂层; 表面形貌; 耐腐蚀性能; 石墨烯

中图分类号: TB383.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-9642(2021)09-0058-07

Study on Electrodeposition Experiments of Nickel Based Graphene Composite Coatings in Pipeline

XU Yan^{1,2}, YANG Hukun², WANG Shoulong³, XU Xiaobing², XU Xiaoyong^{1,2}

(1. Hefei Precision Ceramic Technology Co., Ltd. Hefei 238000, China;

2. Key Laboratory of Novel Ceramic and Powder Engineering, Caohu University, Hefei 238000, China;

3. Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract : In order to study the influence of graphene coating on the inner wall of the pipeline, the pipeline is used as the cathode, the nickel rod is the anode, and the graphene dispersion solution is oxidized as the plating liquid, and the nickel-based graphene electrodeposition is carried out on the inner wall of the pipeline. In the course of the study, the electrodeposition test of nickel-based graphene parallel plate was carried out first, and the best technology of nickel-based graphene electrodeposition was determined by orthogonal test. Secondly, a test platform for electrical deposition of pipeline was established, and the electric deposition test of inner wall of pipeline was carried out by parallel plate electrodeposition technology. Finally, the composite coating of the inner wall of the pipeline was analyzed. The results show that the hardness, surface morphology and corrosion resistance of the composite coating obtained from the inner wall of the pipeline are similar to those obtained by the parallel plate test. The validity and correctness of the test scheme of the inner wall electrodeposition of the pipeline are verified, which provides a technical and practical basis for the electrodeposition of nickel-based graphene in the inner wall of the pipeline.

Key words : Electrical deposition; Composite coating; Surface morphology; Corrosion resistance; Graphene

收稿日期: 2021-03-31

基金项目: 安徽省教育厅重大项目 (KJ2018ZD045); 巢湖学院博士启动基金 (KYQD-201709、KYQD-201713)

作者简介: 徐艳 (1975-), 女, 汉族, 安徽庐江, 学士, 工程师。研究方向: 结构陶瓷。

通信作者: 徐小勇 (1979-), 汉族, 安徽枞阳, 博士, 教授。

E-mail: xxy1310@163.com

0 引言

提高管道防腐能力一直是科研工作者研究的重要课题,如石油管道,每年因管道内壁腐蚀穿孔造成的损失巨大^[1]。据统计,到目前为止,全球范围内的石油、天然气输送管线总长度接近 200 万公里,主要分布在中东、亚欧及远东俄罗斯地区,连接欧亚大陆,以及北美地区。其中天然气管线长度约为 127 万公里,约占到总输送管线长度的 65%;原油输送管线长度为 36.3 万公里,成品油管线长度为 24.9 万公里^[2]。

国内外科研工作者对电沉积技术进行了大量科学研究。但大多数研究以金属涂层为主,如铜、铬、锌等,但是金属涂层最常用铬涂层,其中,铬离子对人居环境和人体造成毒性危害、并且铬合金涂层性能尽管有较强的抗腐蚀特性,但是耐冲刷性能不高,难以满足当前高端工业生产需求。随着材料科学研究的发展及材料制备技术的不断进步,新型材料不断涌现如石墨烯材料。石墨烯是一种新型碳纳米材料,由于其具有良好的物理化学特性,近年来备受广大科研工作者的重视^[3-6]。石墨烯是一种由碳原子通过 sp^2 杂化连接形成的具有多孔晶格结构的二维纳米新材料,层高约为一个碳原子尺寸的厚度,被认为是一种极具革命性价值的新型材料,是同属富勒烯、碳纳米管和石墨的同素异构体之一。正是由于石墨烯的特殊结构,使它具有特别优异的光学、电学、力学和磁性能,在材料学、微纳加工、能源、生物医学和药物传递等方面具有重要的应用前景。

例如,石墨烯具有良好的导电特性^[8,9]、独特的电子输运特性^[10]和化学稳定性等^[11],石墨烯具有良好的力学性能,杨氏模量高达 1.0 TPa ^[12]。此外,石墨烯还具有良好的导热性能和热稳定性^[13]。因此研究管道内壁石墨烯沉积薄膜技术对提高管道的强度、刚度及耐腐蚀等特性具有重要的研究价值和应用前景。

电沉积技术,是金属的化合物水溶液、非水溶液或熔盐中电化学沉积的过程。比较常见的研究方法是对平板电沉积的研究,平板结构的离子运动是在一个平面内进行,运行方向和重力因子的影响均一旦稳定。对于异形内管道内壁电沉积技术研究相对很少,可以借鉴的电化学沉积技术相对有限。为解决管道内壁电沉积问题,本实验拟参考平板电沉积技术,采用镍基氧化石墨烯为主要原料,研究管道内壁电沉积过程中的电流密度、氧化石墨烯浓度、脉冲占空比、脉冲频率等工艺参数对镍基石墨烯复合涂层耐腐蚀性能的影响规律,优化其沉积过程和沉积工艺,得出最佳的工艺参数和沉积应用效果,为进一步研究油气输送管道内壁电化学沉积复合涂层提供理论依据和技术参考。

1 平行板复合涂层沉积

1.1 沉积工艺

沉积原理:电镀液中加入的氯化镍和硫酸镍在电流的作用下会离解为镍离子和氯离子,在电沉积过程中,溶液中镍离子不断向阴极端移动,在阴极端得到电子还原为原子沉积在管道壁上,从而形成沉积层;同时,氧化石墨烯微粒在电泳的作用下被输送到阴极处,在镀液中的硼酸、十二烷基硫酸钠、糖精钠还原剂的作用下,在电化学反应过程中移去氧化石墨烯含氧化官能团($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、环氧基、羟基等)获得还原后的石墨烯,还原过程如图 1,并在库仑力的作用而附着在阴极上,并被金属镍镀层包覆,最终形成牢固的复合电沉积涂层。

试验及仪器设备:多功能电镀电源(20 A、20 V),水浴电化学反应池(0~100℃),电子秤(LQ-11002A)、单槽式超声发生器(XL-300),磁力搅拌器(JJ-1)。

电镀溶液配制:试验中采用六水硫酸镍作为电镀溶液,其主要组成情况如表 1 中所示。首先,采用电

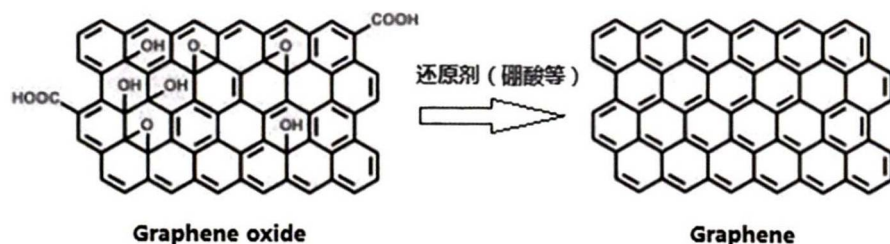


图 1 氧化石墨烯还原生成石墨烯示意图
Fig.1 the reduction of graphene oxide to graphene

表1 镀液组成及浓度

Tab.1 Composition and concentration of plating solutions

试剂名称	浓度 (g/L)
六水硫酸镍	280
六水氯化镍	40
硼酸	35
十二烷基硫酸钠	0.1
糖精钠	0.4

子称量取所用化学试剂，并置于烧杯中，然后加入 100 mL 高纯去离子水，并放入超声分散器中搅拌，待溶液呈清澈透明状。

氧化石墨烯溶液配制：称取一定量的氧化石墨烯薄片放入烧杯，加入 50 mL 高纯去离子水，再采用单槽式超声发生器对氧化石墨烯溶液进行超声处理，时长控制在 1 h，待溶液呈半透明絮状悬浮液，表明氧化石墨烯已充分分散形成氧化石墨烯溶液。

结束后，定量量取氧化石墨烯溶液加入到电镀溶液中，用玻璃棒缓慢搅动，将两种溶液混合均匀，继续超声 30 min，以获得高度分散均匀的电镀溶液待用。

工艺过程：恒温水浴 50 ℃，通过单因素正交试验方法研究电流密度大小、石墨烯溶液浓度大小、电泳脉冲频率等实验参数对制备的复合涂层耐腐蚀特性的影响，通过试验数据的分析以总结其规律性，实验结果如表 2 所示。

对所制备的镍基石墨烯复合涂层进行耐腐蚀效果检测。将涂层浸入腐蚀溶液中，每隔 48 h 检测一次腐蚀量，得出平均腐蚀速度，腐蚀实验在 240 h 内完成，连续进行。所得正交试验结果如图 2 所示。

通过脉冲电沉积的方法，从正交试验结果可以看出，6# 样试验条件获得的涂层耐腐蚀性能最强，平均

表2 正交试验因素水平表

Tab.2 Orthogonal experimental design

指标水平	A	B	C
	阴极电流密度 (A/dm ²)	氧化石墨烯浓度 (g/L)	脉冲频率 (Hz)
1#	3.0	0.05	500
2#	4.0	0.07	1000
3#	5.0	0.09	1500

腐蚀速率仅为 $0.9 \times 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，所采用的试验参数为 $A_2B_3C_2$ ，即阴极电流密度为 4 A/dm²，氧化石墨烯溶液浓度为 0.09 g/L，电泳脉冲频率为 1000 Hz。

同时从表 3 中极差值可知，阴极电流密度是决定复合涂层耐腐蚀特性的最关键也是最要因素，其次影响因素根据重要性渐次如下：脉冲频率、氧化石墨烯浓度。

根据图 2 与表 3 在的实验结果，将所有影响因素 (A、B、C) 与复合涂层平均腐蚀速率进行作图，绘制复合涂层工艺影响因素 - 平均腐蚀速率关系图，如图 2 所示。

表3 正交试验结果分析表 (涂层腐蚀速率 $(10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$)

Tab.3 Analysis results of Orthogonal experiment (corrosion rate $(10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$)

指标水平	A	B	C
	阴极电流密度 (A/dm ²)	氧化石墨烯浓度 (g/L)	脉冲频率 Hz
K1 平	1.90	1.67	1.87
K2 平	1.10	1.37	1.33
K3 平	1.73	1.70	1.53
极差	0.80	0.33	0.53

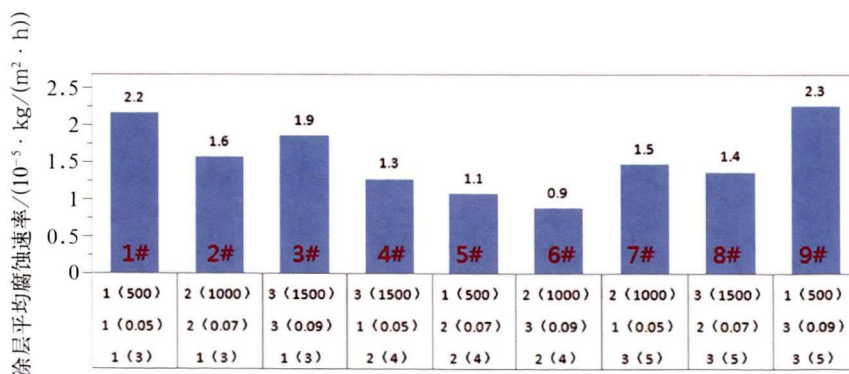


图2 正交试验结果

Fig.2 Results of Orthogonal experiment

如图 3 所示, 当阴极电流密度为 A2、氧化石墨烯浓度为 B2、脉冲频率为 C2 时, 复合涂层的腐蚀速率最低, 即耐腐蚀特性最强, 因此, 实验过程中将阴极电流密度设定为 4.0 A/dm^2 、将石墨烯浓度配制为

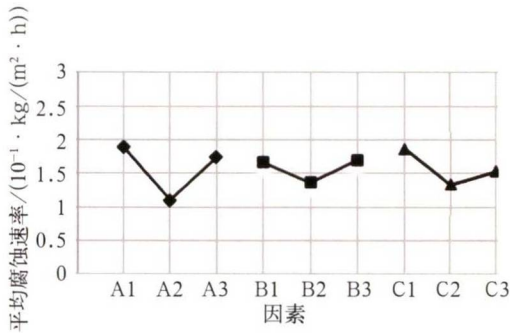


图 3 影响因素 - 平均腐蚀速率关系图
Fig.3 Affecting factors and the average corrosion rate relationship diagram

0.07 g/L 、脉冲频率选 1000 Hz 。综上所述, 可以发现平衡三个因素对耐腐蚀性指标的影响力强弱次序为: 阴极电流密度影响最为明显, 其次为脉冲频率, 氧化石墨烯浓度大小影响最弱。因此, 由实验和分析结果得出电沉积镍基石墨烯复合涂层的最佳工艺条件为 A2B2C2。

1.2 平板复合涂层结果分析

采用德国卡尔蔡司 EVO18 型扫描电镜观察了纯镍涂层的表面形貌^[14], 如图 4 所示。

从图 4 中可以看出纯镍涂层晶粒呈现多边形小块状结合, 边缘有明显的棱角, 同时有少量的气孔存在, 局部有堆集现象发生。

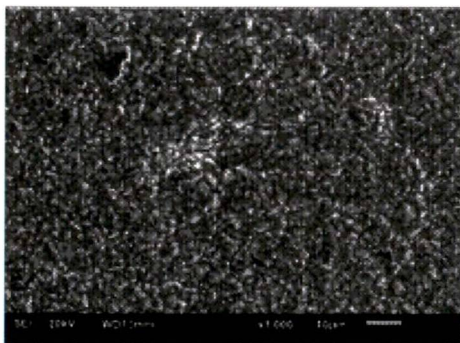


图 4 纯镍涂层 SEM 照片
Fig.4 SEM micrograph of pure nickel coating

在优选工艺参数条件下得到电沉积镍基石墨烯复合涂层, 在 Quanta FEG 450 扫描电子显微镜下, 平板涂层表面形貌 SEM 照片如图 5 所示。

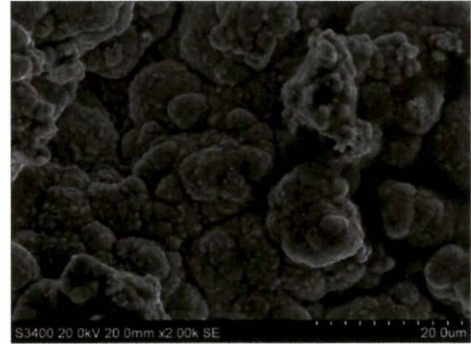


图 5 复合涂层 SEM 照片
Fig.5 SEM micrograph of Flat composite coating

从图 5 中平板复合涂层 SEM 照片可以看出涂层较为致密, 平整, 石墨烯层呈明显的岛状枝晶生长。

图 6 中可以看出, 镍基晶粒之间晶界非常明显, 说明镍晶粒紧密结合在一起。从图中圆圈标记处可以清晰地看到石墨烯明显存在, 形状不规则。



图 6 复合涂层界面 TEM 照片
Fig.6 TEM micrograph of Interface composite coating

同时, 对涂层硬度进行了检测, 并与纯镍涂层进行比较, 结果如图 7 所示。

根据图 7 分析结果, 在添加氧化石墨烯之后的电沉积镍基石墨烯复合涂层的硬度有了明显的提高, 说明复合涂层中石墨烯作为电沉积复合涂层的增强相起

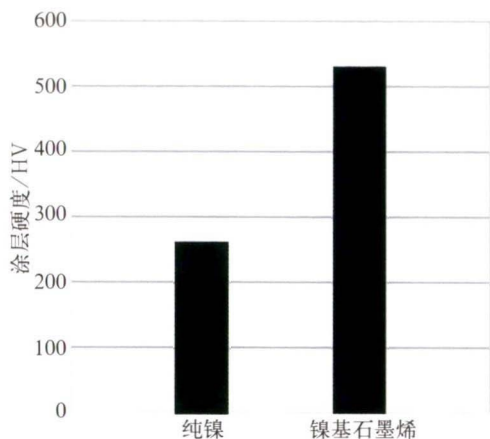


图7 平板涂层硬度
Fig.7 Hardness of flat coating

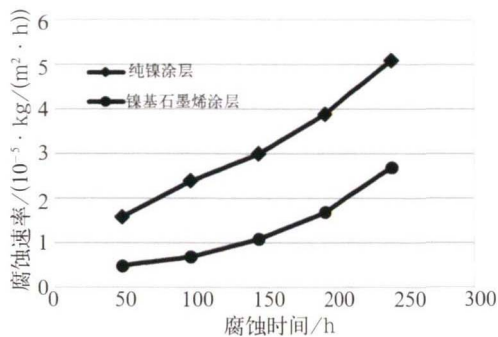


图8 平板涂层腐蚀速率
Fig.8 Corrosion rate of flat coating

到了重要的作用。我们认为首先是石墨烯的断裂强度为 130 GPa，杨氏模量为 1.0 TPa，本征具有很高的力学性能；第二，氧化石墨烯的引入对镍基的微观结构产生了显著影响，还原后的石墨烯在镍基表面形成了岛状枝晶结构，见图 5，增加了结构的致密性，从而提高硬度。

通过失重法对涂层耐腐蚀性进行检测，采用浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液浸蚀电沉积涂层试片，采用失重法进行耐腐蚀性能分析。对试件进行称量、编号，垂直置于浸蚀液中，每隔 48 h 称重一次。试验结束后用清水清洗干净，再用酒精清洗，去除腐蚀物并吹干，用电子天平测量其质量，用下式计算腐蚀速率：

$$v = \frac{W_0 - W_1}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中： W_0, W_1 —试样质量 (g)；

A —试样表面积 (cm^2)；

t —试样浸泡时间 (h)。

腐蚀检测结果如图 8 所示。

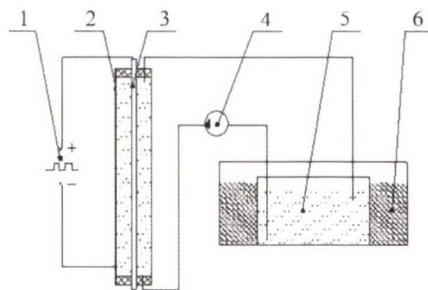
从图 8 中可以看出纯镍涂层、镍基石墨烯复合涂层的腐蚀速率变化关系曲线。从中可以发现掺入纳米石墨烯可以增强平行板镍基石墨烯复合涂层的耐腐蚀性能，必将对基体起到抗腐蚀性增强，进而提高整个材料的耐腐蚀特性。

2 管道复合涂层沉积试验

2.1 管道内壁复合涂层沉积试验装置

管道内壁复合涂层试验平台示意图如图 9 所示。

WNY180 微泵从储液器中将镀液泵送到管道内，



1- 脉冲电源, 2- 阴极 (管道), 3- 阳极 (镍棒),

4- 循环泵, 5- 储液池, 6- 恒温水浴池

图9 管道复合涂层沉积试验平台示意图
Fig.9 Diagram of pipeline composite coating deposition test platform

起到镀液的搅拌作用，镀液再经回流管到储液池中。采用 HW-A-1040C 调速器对微泵进行调速，维持流速为 100 mL/min。脉冲电源正极连接镍棒，负极与管道相连接。恒温水浴保持水温 50 ℃。

2.2 管道内壁复合涂层结果分析

在平板电极试验的优选工艺参数条件下，对管道内壁进行电沉积试验，得到电沉积管道镍基石墨烯复合涂层。管道内壁涂层 SEM 照片如图 10 所示。

通过对管道镍基石墨烯复合涂层 SEM 图片分析可知，管道结构镍基石墨烯复合涂层与平行板镍基石墨烯复合涂层断面形貌及结晶大小基本相近，表面相对平整、致密程度更好。局部区域有偏析堆集，应该是由石墨烯的片层状结构和局部发生团聚所共同导致的。

复合涂层硬度检测结果如图 11 所示。

在管道内，电沉积镍基石墨烯复合涂层相对于管

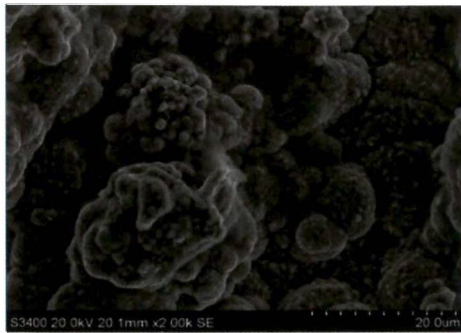


图 10 管道复合涂层 SEM 照片

Fig.10 SEM micrograph of pipeline composite coating

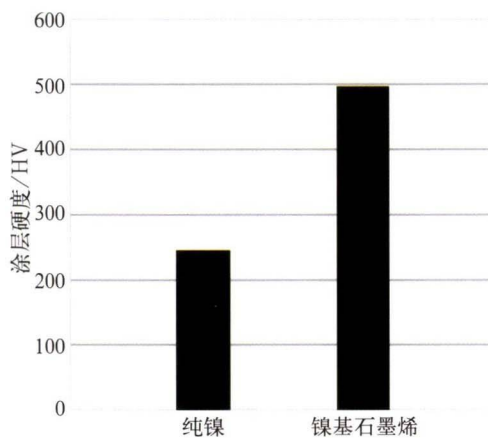


图 11 管道涂层硬度

Fig.11 Hardness of pipeline coating

道内纯镍涂层，前者的显微硬度显著提高，应该是在电泳沉积制备石墨烯复合涂层过程中，添加的石墨烯起到了增强相的作用。但是，平行板电泳沉积涂层和管道电泳沉积涂层的硬度值基本相近。由此，可以得出，涂层硬度产生差异的主要原因可能是由于管道不同位置的涂层性能存在细微差异。管道涂层腐蚀速率变化规律曲线如图 12 所示。

由管道涂层腐蚀速率变化规律曲线图 12 可以看出，对于管道类结构，纯镍涂层与镍基石墨烯复合涂层的腐蚀率变化规律基本相似，这点与平板结构涂层存在

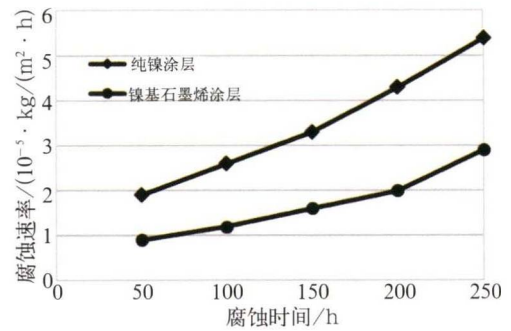


图 12 管道涂层腐蚀速率

Fig.12 Corrosion rate of pipeline coating

较大差异。石墨烯作为一种掺杂相，由于其独特的片层状结构和物化属性，掺杂在镍基石墨烯复合涂层中，增强了复合涂层的耐腐蚀效果。另外，通过对比平板涂层腐蚀速率曲线图 7 和管道涂层腐蚀速率曲线图 12，可以看出，管道类结构复合涂层的耐腐蚀特性要略低于平行板结构复合涂层的耐腐蚀性。主要原因在于阳极镍棒与管道内壁径向间隙在周向上大小存在微小区别，导致镍棒与管道内壁间的沉积电场分布不均匀，从而导致复合涂层在管道内的沉积存在细微区别，腐蚀速率偏高。

3 结论

本文旨在通过平行板镍基石墨烯电沉积试验，采用正交试验方法，优选平行板镍基石墨烯电沉积工艺参数。采用上述工艺参数，对管道内壁进行镍基石墨烯电沉积试验，为进行管道内壁的镍基石墨烯电沉积技术提供试验基础。

(1) 通过电沉积平板镍基石墨烯复合涂层试验，得到了电沉积镍基石墨烯复合涂层的优选工艺参数；

(2) 将电沉积平板镍基石墨烯复合涂层的工艺条件应用于管道复合涂层电沉积试验中，取得了与平行板试验相近的试验结果；

通过比较及试验检测结果表明：所获得的管道涂层在硬度、耐腐蚀性方面具有良好的性能。因此该实验研究针对镍基石墨烯复合涂层电沉积优选工艺参数的研究结果，为进一步推广应用石墨烯在管道上的应用提供了理论及试验基础。

参考文献：

- [1] 韩宁.埋地油气管道腐蚀机理研究及防护[J].石化技术,2016,23(11):269-284.
- [2] 祝恣智,吴超,李秋扬,张雪琴,曾力波,高山卜.全球油气管道发展现状及未来趋势[J].油气储运,2017,36(4):375-380.
- [3] GEIM A K.Graphene;Status and Prospects[J].Science,2009,324(5934):1530-1534.
- [4] HUANG X,Qi X Y,Boey F,et al.Graphene-Based Composites[J].Chemical Society Reviews,2012,41(2):666-686.
- [5] GEIM A K,Novoselov K S.The Rise of Graphene[J].Nature Materials,2007,6(3):183-191.
- [6] FANG Y,L Y Y,CHE R,et al.Two-Dimensional Mesoporous Carbon Nanosheets and Their Derived Graphene Nanosheets;Synthesis and Efficient Lithium IonStorage[J].Journal of the American Chemical Society,2013,135(4):1524-1530.
- [7] 任成,王小军,李永祥,等.石墨烯复合材料的研究及其应用[J].现代化工,2015,35(01):32-35.
- [8] 徐秀娟,秦金贵,李振.石墨烯研究进展[J].化学进展,2009,21(12):2559-2567.
- [9] 史国玉,王宗花,夏建飞,等.电化学合成PtCo/石墨烯复合催化剂及对甲醇的电催化氧化[J].化学学报,2013,71(2):92-98.
- [10] 袁小亚.石墨烯的制备研究进展[J].无机材料学报,2011,26(6):561-570.
- [11] Guo G F,Huang H,Xue F H,et al.Electrochemically hydrogen storage of the graphene sheets prepared by DCarc-discharge method[J].Surface and Coatings Technology,2013,228:120-125.
- [12] Najafabadi,A Taheri.Emerging applications of graphene and its derivatives in carbon capture and conversion;Current status and future prospects[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews,2015,41:1515-1545.
- [13] Guo Meiru,Zhou Wen,Zhou Tian,et al.Investigation on the thermophysical properties of graphene/paraffin composites[J].Journal of Engineering Thermophysics,2014,6:1200-1205.
- [14] 张帅,王小霞,罗积润,等.烧结处理对微波真空电子器件电镀镍层性能的影响[J].电镀与涂层,2020,39(19):1344-1347.