



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109161877 A

(43)申请公布日 2019.01.08

(21)申请号 201811011463.2

(22)申请日 2018.08.31

(71)申请人 王召惠

地址 213000 江苏省常州市钟楼区荆川里  
27幢甲单元102室

(72)发明人 王召惠 张桂芳 史志新

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司 11403

代理人 朱亲林

(51) Int. Cl.

C23C 18/50(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

### (54)发明名称

一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料及其制备方法

### (57)摘要

本发明涉及一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料及其制备方法,属于新能源材料技术领域。本发明通过在镀膜液中添加纳米二氧化锆,使Ni-P颗粒与ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒间形成三维网络骨架,纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒填充于Ni-P颗粒之间,在热处理作用下,镀层经过晶化-镍磷脱溶分解,P原子扩散,发生晶格畸变,形成Ni和金属间化合物,同时利用铜的电极电位较镍的电极电位更正,在镀层表面形成均匀的膜层,这层钝化膜能有效阻滞腐蚀过程的进行,还可使涂层晶粒细化涂层空隙率显著下降,能有效抑制腐蚀介质与基体接触,提高耐腐蚀性能,磷酸盐具有缓冲剂的作用,促进盐膜保护层吸附形成均匀膜层,草酸可以活化钢基体表面,硼砂可减缓镀层遭受外界环境的腐蚀,增强镀层耐腐蚀性。

1. 一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料,其特征在于,包括下述重量份原料组成:

20~30份硫酸镍,0.2~0.5份硫酸铜,20~30份磷酸二氢钠,8~12份醋酸钠,10~20份硼砂,0.010~0.015份柠檬酸钠,0.02~0.03份草酸,1000~1200份去离子水,1~2份纳米二氧化锆,0.05~0.08份表面活性剂,10~20份有机助剂。

2. 如权利要求1所述的一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料,其特征在于,所述纳米二氧化锆平均粒径20~40nm。

3. 如权利要求1所述的一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料,其特征在于,所述有机助剂为十三氟辛基三乙氧基硅烷与无水乙醇按质量比1:5~1:10混合制得。

4. 如权利要求1所述的一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料,其特征在于,所述表面活性剂为十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或多种。

5. 如权利要求1所述的一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料,其特征在于,所述镀层材料烧结温度为400~500℃。

6. 如权利要求1~5任意一项所述的一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 取硫酸镍、硫酸铜、磷酸二氢钠、醋酸钠、硼砂、柠檬酸钠、草酸加入去离子水中搅拌20~30min,得混合液;

(2) 向混合液中加入纳米二氧化锆、表面活性剂,在40~50℃下以350W超声波超声分散20~30min,再用质量分数为50%氨水调节pH为4~5,得分散液;

(3) 向混合液中加入有机助剂搅拌20~30min,得抗地热水腐蚀的化学镀层材料。

## 一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料及其制备方法,属于新能源材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 地热资源是一种十分宝贵的综合性矿产资源,其功能多,用途广,不仅是一种洁净的能源资源,可供发电、采暖等利用,而且还是一种可供提取溴、碘、硼砂、钾盐、铵盐等工业原料的热卤水资源和天然肥水资源,同时还是宝贵的医疗热矿水和饮用矿泉水资源以及生活供水水源。但由于地热水温度较高,且长期在地壳内部运动,对岩石的溶解作用、离子交换作用和解析作用较强,因而具有复杂的化学成分,包括大量腐蚀性成分。腐蚀性成分的侵蚀作用使系统中金属管道及换热表面发生严重腐蚀及破坏,导致设备维修成本增加,经济效益下降,构成地热资源开发利用的严重障碍。

[0003] 普通地热水的输送中大量使用普通碳钢管,是因其具有加工性能好、价格低廉等优点;但当含盐地热水中溶入微量的氧气后,碳钢腐蚀严重,可产生孔蚀和缝隙腐蚀。而地热水如使用非金属管输送,如塑料等,会出现塑料耐温性能较差,且强度低、易于老化等不利后果。然而由于地热水含有易腐蚀性成分(如溶解氧和氯离子)以及易结垢的钙离子等成分,在地热资源的开发利用中,抽取地热水所用的地热井管道和供热制冷系统所需的换热器因长期浸泡在地热水中,容易发生腐蚀与结垢,从而阻碍了地热资源的高效、经济利用。选用不锈钢、镍基合金、钛合金及锆材等金属材料,可起到耐蚀阻垢作用,提高地热系统的可靠性。通过在基底上修饰涂层更是地热水防腐阻垢中的研究热点。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题:针对抽取地热水所用的地热井管道和供热制冷系统所需的换热器因长期浸泡在地热水中,容易发生腐蚀与结垢的问题,提供了一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料及其制备方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料,包括下述重量份原料组成:

20~30份硫酸镍,0.2~0.5份硫酸铜,20~30份磷酸二氢钠,8~12份醋酸钠,10~20份硼砂,0.010~0.015份柠檬酸钠,0.02~0.03份草酸,1000~1200份去离子水,1~2份纳米二氧化锆,0.05~0.08份表面活性剂,10~20份有机助剂。

[0006] 所述纳米二氧化锆平均粒径20~40nm。

[0007] 所述有机助剂为十三氟辛基三乙氧基硅烷与无水乙醇按质量比1:5~1:10混合制得。

[0008] 所述表面活性剂为十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或多种。

[0009] 所述镀层材料烧结温度为400~500℃。

[0010] 一种抗地热水腐蚀的化学镀层材料的制备方法,具体步骤为:

(1)取硫酸镍、硫酸铜、磷酸二氢钠、醋酸钠、硼砂、柠檬酸钠、草酸加入去离子水中搅拌20~30min,得混合液;

(2)向混合液中加入纳米二氧化锆、表面活性剂,在40~50℃下以350W超声波超声分散20~30min,再用质量分数为50%氨水调节pH为4~5,得分散液;

(3)向混合液中加入有机助剂搅拌20~30min,得抗地热水腐蚀的化学镀层材料。

[0011] 本发明与其他方法相比,有益技术效果是:

本发明通过在镀膜液中添加纳米二氧化锆,使Ni-P颗粒与ZrO<sub>2</sub>纳米颗粒间形成三维网络骨架,在增加复合涂层硬度的基础上,提高其致密性及与金属基底间的结合强度,纳米ZrO<sub>2</sub>颗粒填充于Ni-P颗粒之间,在热处理作用下,镀层经过晶化-镍磷脱溶分解,P原子扩散,发生晶格畸变,形成Ni和金属间化合物,在细晶强化和弥散强化作用下,纳米粒子弥散分布在晶格内,形成更为致密和硬度较高的复合涂层,同时利用铜的电极电位较镍的电极电位更正,所以铜的加入能提高涂层的整体电极电位,容易形成腐蚀微电池,在镀层表面形成均匀的膜层,这层钝化膜能有效阻滞腐蚀过程的进行,还可使涂层晶粒细化,粒子之间间隙变小,涂层空隙率显著下降,能有效抑制腐蚀介质与基体接触,从而显著提高耐腐蚀性能,磷酸盐具有缓冲剂的作用,维持了镀液的稳定性,并促进盐膜保护层吸附形成均匀膜层,草酸可以活化钢基体表面,硼砂可减缓镀层遭受外界环境的腐蚀,增强镀层耐腐蚀性。

### 具体实施方式

[0012] 取20~30g硫酸镍,0.2~0.5g硫酸铜,20~30g磷酸二氢钠,8~12g醋酸钠,10~20g硼砂,0.010~0.015g柠檬酸钠,0.02~0.03g草酸,加入1000~1200mL去离子水中,以300~400r/min搅拌20~30min,得混合液,向混合液中加入1~2g纳米二氧化锆,0.05~0.08g表面活性剂,在40~50℃下以350W超声波超声分散20~30min,再用质量分数为50%氨水调节pH为4~5,得分散液,向混合液中加入10~20g有机助剂,以300~400r/min搅拌20~30min,得抗地热水腐蚀的化学镀层材料。

[0013] 取20g硫酸镍,0.2g硫酸铜,20g磷酸二氢钠,8g醋酸钠,10g硼砂,0.010g柠檬酸钠,0.02g草酸,加入1000mL去离子水中,以300r/min搅拌20min,得混合液,向混合液中加入1g纳米二氧化锆,0.05g表面活性剂,在40℃下以350W超声波超声分散20min,再用质量分数为50%氨水调节pH为4,得分散液,向混合液中加入10g有机助剂,以300r/min搅拌20min,得抗地热水腐蚀的化学镀层材料。

[0014] 取25g硫酸镍,0.35g硫酸铜,25g磷酸二氢钠,10g醋酸钠,15g硼砂,0.010~0.015g柠檬酸钠,0.025g草酸,加入1100mL去离子水中,以350r/min搅拌25min,得混合液,向混合液中加入1.5g纳米二氧化锆,0.065g表面活性剂,在45℃下以350W超声波超声分散25min,再用质量分数为50%氨水调节pH为4.5,得分散液,向混合液中加入15g有机助剂,以350r/min搅拌25min,得抗地热水腐蚀的化学镀层材料。

[0015] 取30g硫酸镍,0.5g硫酸铜,30g磷酸二氢钠,12g醋酸钠,20g硼砂,0.015g柠檬酸钠,0.03g草酸,加入1200mL去离子水中,以400r/min搅拌30min,得混合液,向混合液中加入2g纳米二氧化锆,0.08g表面活性剂,在50℃下以350W超声波超声分散30min,再用质量分数为50%氨水调节pH为5,得分散液,向混合液中加入20g有机助剂,以400r/min搅拌30min,得

抗地热水腐蚀的化学镀层材料。

[0016] 将本发明制备的抗地热水腐蚀的化学镀层材料及广州某公司生产的镀层材料进行检测,具体检测结果如下表表1:

检测方法:分别利用实施例1~3制备的抗地热水腐蚀的化学镀层材料对不锈钢金属管道进行镀化处理,方法如下:

步骤S1,预处理:依次对金属管道进行水洗、碱洗、水洗、酸洗、水洗;

步骤S2,镀化处理:预处理后,用化学镀层材料浸泡施镀,施镀温度75℃,时间2小时;

步骤S3,后处理:镀化处理后,再次水洗即可。

[0017] 将镀化处理的不锈钢金属管道进行腐蚀处理,置于腐蚀液中腐蚀50小时。

[0018] 表1抗地热水腐蚀的化学镀层材料性能表征

性能表征	实例 1	实例 2	实例 3	对比例
腐蚀时间 (h)	65	65	65	12
腐蚀速度 (mm/a)	0.4987	0.5026	0.5065	0.9856

由表1可知本发明制备的抗地热水腐蚀的化学镀层材料,耐腐蚀性能好,腐蚀速率低,降低损毁率,使用寿命长,具有广阔的应用前景。