冷轧变形对镀镍钢带腐蚀性能的影响

顾计松
浙江中达新材料股份有限公司　浙江嘉兴　314000

【摘　要】在保护碱锰电池的钢壳时，通常会采用镀镍的技术，可以提升其抗氧化能力和抗腐蚀能力，目前镀镍方法包括镀镍钢带和钢带拉伸成壳后镀镍，由于镀镍层的外观较为良好。利用镀镍层进行表面改性是当前一项较为重要的技术，并且随着镍镀层的发展，钢基底加工成型后再电镀处理的技术已经被更新的技术代替，目前可以采用热处理和冷轧备用对基底和镀层的结合强度进行改善，并提升其抗腐蚀性能，通过分析镀镍钢带在电池钢壳生产中的应用，明确残余应力与加工变形的原因，基于腐蚀速率与残余应力测试原理，探讨冷轧变形对镀镍钢带腐蚀性能产生的影响。

【关键词】冷轧变形；镀镍钢带；腐蚀性能

Effect of cold rolling deformation on corrosion performance of nickel coated steel strip

Gu Jisong
Zhejiang Zhongda New Materials Co.，LTD. Zhejiang Jiaxing　314000

【Abstract】When protecting the steel shell of alkaline manganese batteries，nickel plating is commonly used to enhance its oxidation resistance and corrosion resistance. Current nickel plating methods include plating steel strips with nickel and then stretching them into shells，which results in a good appearance of the nickel plating layer. Surface modification using the nickel plating layer is currently an important technology. With the development of nickel plating，the technique of forming the steel substrate before electroplating has been replaced by newer methods. Currently，heat treatment and cold rolling can be used to improve the bonding strength between the substrate and the plating layer，thereby enhancing its corrosion resistance. By analyzing the application of nickel-plated steel strips in battery steel shell production，the causes of residual stress and processing deformation are clarified. Based on the principles of corrosion rate and residual stress testing，this study explores the impact of cold rolling deformation on the corrosion performance of nickel-plated steel strips.

【Key words】cold rolling deformation；nickel coated steel strip；corrosion performance

目前在镀镍技术的应用中，仍然存在清洗困难、深镀能力和均镀能力不足等问题，导致电池钢壳内壁容易出现漏镀现象以及镀层厚度不均匀的情况，这不仅显著提高了产品的次品率，还直接影响电池的使用寿命。采用预镀镍钢带通过深冲变形工艺制备高性能电池外壳已成为行业发展的新趋势。预镀镍钢带的制备工艺流程主要包括三个关键环节：电镀镍处理、扩散热处理以及精轧加工，在此过程中必须确保材料性能不发生劣化且防腐性能保持稳定。

一、在电池钢壳生产中镀镍钢带的应用

近年来随着电子信息技术的快速发展，人们生活中智能卡，电动工具，电子表以及手提电脑等设备得到了广泛应用，同时人们生态环保意识的提高促进了电池安全绿色的发展，一些一次和二次电池相继得到应用，其中锌锰电池具有较为低廉的价格和优越的便捷性，成为当前一次电池中使用最广，生产量最大的一种电池，锌锰电池中的碱锰电池作为新一代产品已经得到了规模化生产和快速发展，并且在发达国家占据较大优势。

碱锰电池的钢壳作为核心部件，其质量直接影响电池的安全性能、电化学性能以及生产效率。目前无汞碱性电池产品在国际市场中备受青睐，其之所以具备卓越性能，关键在于采用了优质钢材和特殊的加工工艺。钢壳的材料选择和制造工艺不仅决定了电池的机械强度和密封性能，还对电池的内阻、放电容量等关键电性能指标产生重要影响。最常见的表面处理工艺就是镀镍工艺，这一技术已经广泛应用于车辆

生产以及电池生产等工业领域，并且具有广泛的应用前景。在碱锰电池中，电池刚可具有至关重要的作用，不仅是电池的容器，还是正极电流的集流体，能够有效提高表面积和导电能力，使电池的正极活性表面积增加，并为电池提供一个相对较低电阻的正极，大大改善了碱锰电池的正极电流分布，降低了电池的电轧损失。

二、残余应力与加工变形

（一）机械作用造成不均匀塑性变形

在机械作用下造成不均匀塑性变形产生残余应力主要是由于物体受到机械力的作用，各部分产生不均匀变形，包括不同的塑性变形和弹性变形，同时在产生不均匀塑性变形，使整个物体保持完整。

（二）薄膜中的残余应力

在薄膜生长和制备过程中，残余应力是一个普遍存在的现象。首先晶格参数差异所导致的晶格失配应力；此外，制备工艺过程中产生的组织结构缺陷也会导致残余应力的形成。针对电沉积镍镀层的残余应力分析，需要采用专门的测量和计算方法。根据应力产生机理的不同，薄膜中的残余应力可分为两大类：热应力和内应力。热应力是由于薄膜与基底材料在温度变化过程中热膨胀系数差异所导致的，其大小可通过热力学理论进行估算。

（三）材料腐蚀性能受变形的影响

近年来随着科技的发展，不可回收材料的使用量大大提高，在金属板材的成型过程中，为了尽可能提高金属板材的抗腐蚀性能，要保证镀层不会出现裂纹和脱落的情况，所以为了改进材料性能，通常会进行加工变形处理，提高材料的抗腐蚀能力，在此过程中会改变材料的微观结构变形对于材料耐腐蚀性能也有一定的影响，但现有报道对这一方面的研究较少。腐蚀包括全面腐蚀，局部腐蚀和在力学作用和环境因素共同作用下造成的腐蚀，在研究腐蚀性能时需要基于研究目的和实验方法及实验条件，确定测量参数和评定方法。或者按照评价方法的性质分为物理实验方法，化学实验方法和电化学实验方法。通常在腐蚀的研究中可以采用重量法和延误法等常规方法，重量法是通过对比试样腐蚀前后的重量对腐蚀速度进行表示，这一方法的应用十分广泛，并且较为灵敏。延误法是以延误气氛模拟材料的腐蚀环境加速材料的腐蚀，操作比较方便。此外还可以应用电化学方法，大部分金属腐蚀过程都是电化学过程，所以使用电化学方法进行腐蚀试验避免了现场实验和实物实验冗长麻烦的流程。

三、测试腐蚀速率与残余应力的理论基础

电化学方法测定腐蚀速率在腐蚀实验和检测中得到了广泛的应用，尤其是实验室快速测试金属腐蚀速率方面，电化学方法能够快速获得准确的结果，甚至对腐蚀速度进行连续快速的测定，缩短了实验周期。电化学腐蚀动力学理论基础包括混合电位理论和电极反应动力学理论。在此过程中，虽然物质交换无法达到平衡，但腐蚀金属电极上失去电子与得到电子速度相同时，电荷交换会达到平衡，此时如果阳极反应的平衡电位和阴极反应的平衡电位分别是 E_1，E_2，耦合结果会得到新的电极电位 E_K，三者满足下列关系时，电极反应进行的结果会导致金属腐蚀溶解破坏。

$$E_2 > E_K > E_1$$

电极反应动力学研究金属在腐蚀电位下于水溶液中的电化学腐蚀行为。这一过程涉及多个相互关联的反应步骤，其中主要包括三个基本步骤，整个电极反应速率通常由其中最慢的步骤决定，即受控于速率控制步骤。金属的腐蚀速率主要取决于电化学极化效应的影响机制。当电极系统中有净电流通过时，将导致电极电位偏离其平衡状态。这种偏离现象可用极化度来定量表征，具体表现为特定电流密度下的电极电位与无电流通过时的平衡电极电位之间的差值。极化度的大小直接反映了电极过程的动力学特征及其控制因素。

四、冷轧变形对镀镍钢带腐蚀性能的影响

（一）实验过程

本文实验中所采取的镍镀层是瓦特作业体系制备的，镀液中的主要成分为硫酸镍，这一成分提供电沉积所需要的镍离子，除此之外还采用的氯化钠来提高镀液的导电性。在配置中，缓冲剂采用硼酸，能够有效稳定 pH 值，防止 pH 值上升，同时对镀层形貌进行改善，为了使镀层的外观更加光亮，还增加了光亮剂，光亮剂还可以作为有机添加剂来减少镀层的晶粒尺寸。在镀镍钢带制备完成后，还需要制备不同的冷轧变形量样品，首先要在样品上涂一层润滑油，并对镀镍钢带进行加工，加工时应当按照规定的变形量进行处理。最后进行电化学测试电极的制备，通常要求电极应当表面光

洁，无污染，平行试样表面状态一致，使试样表面电流分布均匀与外界导线接触良好。制备时准备试样支架来支持和固定试样的位置，从试样中引出导线对金属试样的非暴露面积以及试样与导线的接点等非工作表面进行密封，从而限定试样的暴露面积。制备抗腐蚀性能较强，操作方便的封样材料，一般会采用环氧树脂，聚苯乙烯等。

实验过程如下：第一，腐蚀介质配制采用两种腐蚀介质体系，所有溶液均使用蒸馏水配制，所用化学试剂均为化学纯级别。第二，电化学测试系统，采用标准三电极体系进行电化学测试。工作电极为编号 1–6 的试样，暴露面积为 0.5 cm^2，非测试区域采用耐腐蚀防水胶布密封，背面焊接铜导线作为电流引出线。测试前，试样表面依次用酒精、丙酮清洗，制盐雾试验在 FQY010 型盐雾试验箱中进行。试样尺寸为 10 cm × 10 cm，以 45° 倾斜角放置于试验槽中。试验温度为 35℃，盐雾溶液为 5% NaCl 水溶液，采用化学纯氯化钠和去离子水配制。第四，测试程序首先对试样施加–900 mV 阴极电位以去除表面钝化膜。随后监测开路电位–时间曲线直至体系达到稳定状态（约 5 ~ 6 分钟）。在混合腐蚀介质中，先在开路电位 ± 15 mV 范围内进行线性极化扫描（扫描速率 0.17 mV/s），随后在开路电位至+200 mV 区间进行 Tafel 曲线扫描（扫描速率 2 mV/s）。每个试样重复 2—3 次平行实验以确保数据重现性。第五，表征方法采用 OLYMPUS–PME3 型金相显微镜观察试样表面形貌。

（二）冷轧变形对镍镀层微观结构的影响

在镍镀层表面，由于析氢反应的作用，通常会形成尺寸不一的针孔缺陷。在冷轧变形过程中，针孔的发展演变主要呈现三种典型模式：其一，空洞在变形作用下完全闭合；其二，空洞发生形变但未形成裂纹；其三，空洞演化为裂纹并持续扩展。研究数据明确显示，后两种演变模式对镍镀层性能具有显著的负面影响。因此，通过优化冷轧工艺参数，可有效抑制镍镀层针孔缺陷的形成。X 射线衍射分析表明，在变形过程中未出现新的衍射峰，证实没有新的滑移织构产生残余应力作为影响薄膜材料结构稳定性和服役性能的关键因素，其作用机制已得到广泛研究。实验结果表明：残余轧应力易导致薄膜与基体间的界面剥离，而残余拉应力则倾向于诱发表面裂纹萌生。虽然各类添加剂被广泛应用于提高镀层表面光洁度，但针孔和麻点缺陷始终是电镀镍工艺中的主要质量难题。深入分析发现这些缺陷的形成机理主要涉及以下几个方面：首先，镀镍溶液的阴极效率通常维持在 93% ~ 95%范围内，阴极析氢现象不可避免，氢气泡在电极表面的吸附会阻碍金属的正常沉积。气泡滞留时间的长短直接决定了缺陷类型：长时间滞留形成针孔，短时间滞留则产生麻点。目前，研发高效防针孔添加剂被认为是解决该问题的有效途径。对于镀镍钢带而言，实验数据表明 4%左右的变形量最有利于缺陷的消除和材料性能的改善。

总结

总而言之，锌锰电池凭借其经济实惠的价格和出色的便携性优势，已成为目前应用最为广泛、产量最大的一次电池产品。其中，碱锰电池作为新一代产品已经实现了规模化生产，并呈现出快速发展的良好态势。研究表明，冷轧工艺对预镀镍钢带耐腐蚀性能的影响机制主要源于其对材料表面状态的优化作用，冷轧工艺通过塑性流动效应促使镍镀层表面平整化，使整体结构更加均匀致密，并且该工艺能够有效消除表面存在的针孔和麻点等微观缺陷，从而显著提升材料的耐腐蚀性能。

参考文献

[1]钱峰，潘勇，周益春.冷轧变形对镀镍钢带腐蚀性能的影响[J].湘潭大学自然科学学报，2007（3）.

[2]刘立文，张树堂，武志平.张力对冷轧板带变形的影响[J].钢铁，2000（4）.

[3]唐甜，潘勇，周益春.碱锰电池钢壳用镀镍钢带的力学和耐腐蚀性能[J].电池，2005（5）.

[4]赵素玲，郑子樵.退火和冷轧变形对电容铝箔立方织构的影响[J].武汉理工大学学报，2001（6）.

作者简介：顾计松，出生年：1971–06，男，汉族，籍贯：嘉兴市海盐县，职务：设备部长，职称：工程师，学历：大专，研究方向：机电制造。