

模拟地热水环境中 Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层的防腐性能研究

蔡永伟, 全学军

(重庆理工大学 化学化工学院, 重庆 400054)

摘要: **目的** 研究 Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层在地热水中的抗腐蚀性能。**方法** 通过超声分散结合表面活性剂等方式在 Ni-P 化学镀溶液中添加纳米 ZrO₂ 颗粒, 在不锈钢基底上制备出 Ni-P-ZrO₂ 复合涂层。用 SEM 和 EDS 分析涂层的表面形貌和元素组成, 并在 50 °C 的模拟地热水中使用 Tafel 和 EIS 等电化学测试技术分析涂层的抗腐蚀性能。**结果** 制备出的 Ni-P-ZrO₂ 复合涂层致密无孔。Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层在地热水中的年腐蚀速率相比不锈钢基底下降 80% 以上, 相比 Ni-P 涂层下降 20% 以上。Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层在地热水中腐蚀 15 d 后, 低频处的阻抗 $|Z|_{f=0.01 \text{ Hz}}$ 急剧下降, 涂层电阻 R_{ct} 也下降了近两个数量级。**结论** 相比 Ni-P 涂层及不锈钢基底, Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层具有较好的抗腐蚀性能, ZrO₂ 添加量最大的 Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层具有最好的抗腐蚀效果。Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层经长时间腐蚀浸泡后, 抗腐蚀能力明显下降。

关键词: Ni-P-ZrO₂; 地热水; EIS; Tafel; 腐蚀

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0232-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.033

Anticorrosion Properties of Ni-P-ZrO₂ Nanocomposite Coatings in Simulated Geothermal Water

CAI Yong-wei, QUAN Xue-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

ABSTRACT: The work aims to study anticorrosion properties of Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings in geothermal water. The Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings were prepared on stainless steel substrates by adding nano-ZrO₂ particles into Ni-P electroless plating solution in the methods of ultrasonically dispersion and surfactants addition. Morphology and element composition of the nanocomposite coatings were analyzed with SEM and EDS. The anticorrosion properties of nanocomposite coatings were analyzed by adopting such electrochemical measurement technologies as Tafel and EIS in the simulated geothermal water at 50 °C. The as-prepared Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings were dense and nonporous. Annual corrosion rate of the Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings in the simulated geothermal water was over 80% lower than that of the coatings on the stainless-steel substrate and over 20% lower than that of Ni-P coatings. Corrosion impedance, $|Z|_{f=0.01 \text{ Hz}}$ of the Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coat-

收稿日期: 2017-11-26; 修订日期: 2018-01-07

Received: 2017-11-26; **Revised:** 2018-01-07

基金项目: 重庆市教委科学技术研究应用技术研究项目 (KJ1400912); 重庆市科委基础与前沿研究一般项目 (cstc2014jcyjA90009)

Fund: Supported by General project of Chongqing Foundation and Frontier Research Project, China (KJ1400912), Project Supported by Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (cstc2014jcyjA90009)

作者简介: 蔡永伟 (1978—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为表面涂层设计及应用于防腐、防垢的研究。

Biography: CAI Yong-wei (1978—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface coating design for antifouling and anticorrosion on heat transfer surface.

ings declined sharply after 15 days of corrosion in the simulated geothermal water. Coating resistance, R_{ct} , also decreased by nearly two orders of magnitude. The Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings have higher corrosion resistance compared with that of both Ni-P coating and stainless-steel substrate. Besides, the Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings containing the largest amount of ZrO₂ nanoparticles have the best anticorrosion behavior. However, the corrosion resistance of Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings decreases markedly after a long period of corrosion.

KEY WORDS: Ni-P-ZrO₂; geothermal water; EIS; Tafel; corrosion

地热资源是一种分布广泛、开发成本低和可直接利用的绿色能源^[1], 但地热水温度较高, 且具有溶解氧、SO₄²⁻、Cl⁻、H⁺、硫化物等腐蚀性的化学成分^[2]。这些腐蚀成分可严重腐蚀及破坏地热利用系统中的金属管道及换热设备, 进而导致维修成本增加, 经济效益下降, 构成地热资源开发利用中的严重障碍。因此, 地热系统一般使用价格昂贵的耐腐蚀性钛合金等作为换热设备和管道的材料^[3]。不锈钢等金属材料来源广泛, 且价格较为便宜, 但在地热水中均不耐腐蚀。研究表明, 在不锈钢等表面涂覆耐腐蚀涂层, 以隔离不锈钢与周围腐蚀环境的接触, 可显著提高不锈钢的耐腐蚀性能, 进而可防止地热水的腐蚀^[4]。

化学镀 Ni-P 具有硬度高、耐磨性好等优点^[5-6]。近些年研究发现, 往 Ni-P 涂层中添加无机材料颗粒可显著提升 Ni-P 涂层的硬度和耐磨性等机械强度^[7-8]。其中无机材料主要有单氧化物 TiO₂^[7]、Al₂O₃^[9]、SiO₂^[10]、ZrO₂^[11]及其双氧化物等^[12]。ZrO₂与不锈钢金属的热胀系数非常接近, 且具有较高的化学稳定性、较大的机械强度及非常优异的防腐性能^[13], 将 ZrO₂颗粒添加到 Ni-P 镀层中可明显提升复合镀层的力学性能和耐腐蚀性能^[14-15]。其原因是相比化学镀 Ni-P 涂层, 化学镀 Ni-P-ZrO₂ 复合涂层更为致密无孔, 因而在 3.5% 的 NaCl 溶液中具有更好的抗腐蚀性能^[11,16-17]。然而, 相比 NaCl 溶液, 地热水体系中的成分更为复杂。目前, 化学镀 Ni-P-ZrO₂ 复合涂层在地热水中的耐腐蚀性能还未有相关研究报道。因此, 文中采用在化学镀液中添加纳米 ZrO₂ 颗粒等方法, 制备出了致密无孔的 Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层, 用 SEM 和 EDS 检测分析了涂层的表面形貌及元素组成, 并研究了复合涂层在 50 ℃ 的模拟地热水介质中长时间腐蚀浸泡时的抗腐蚀性能及涂层失效过程。

1 实验

1.1 试剂与仪器

所用到的试剂均为分析纯, 主要有: 六水硫酸镍、无水乙酸钠、乳酸、偏硅酸钠、盐酸、丙酮、二水柠檬酸钠、十二烷基磺酸钠、六水氯化镁、无

水氯化钙, 成都市科龙化工试剂厂; 二水次亚磷酸钠, 天津博迪化工股份有限公司; 无水乙醇、1:1 氨水、无水硫酸钠、氯化钾、氯化钠, 重庆市川东化工集团有限公司化学试剂厂; 氢氧化钠, 上海化学试剂总厂; 氯化铵、碳酸氢钠, 重庆博艺化学试剂有限公司; 纳米二氧化锆颗粒, 平均粒径 20~40 nm, 杭州万景新材料有限公司; 环氧树脂 E44, 南通星辰合成材料有限公司; 低分子聚酰胺 650, 肥城德源化工有限公司; 等等。

所用到的仪器主要有: 恒温磁力搅拌器 (HJ-3, 江苏金坛市中大仪器厂)、电子恒温不锈钢水浴锅 (HH-4, 江苏金坛市中大仪器厂)、电子天平 (JY502, 上海蒲春计量仪器有限公司)、电子天平 (AL104, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司)、高功率数控超声波清洗器 (KQ-400KDE, 昆山市超声仪器有限公司)、磨具电磨工具 (美耐特 MNT, 上海张清贸易有限公司)、数显鼓风干燥箱 (SK101, 上海圣科仪器设备有限公司)、电阻炉 (SX2-10-12, 中国上海埃西电炉厂)、电化学工作站 (AUT84321, 瑞士万通中国有限公司) 等。

1.2 Ni-P-ZrO₂ 涂层制备

具体制备工艺过程如图 1 所示。

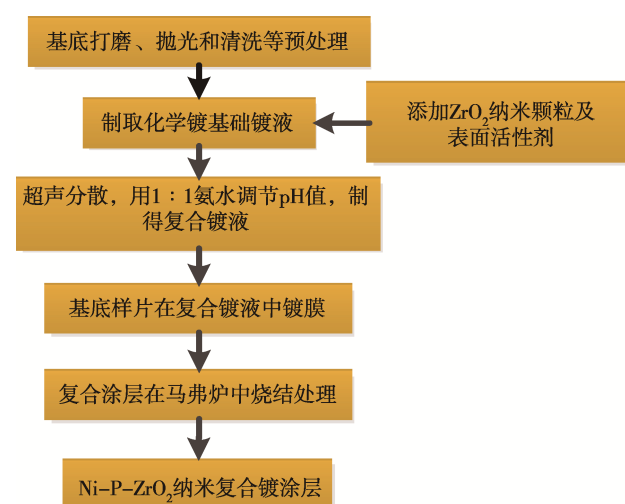


图 1 Ni-P-ZrO₂ 化学复合镀制备工艺流程
Fig.1 Preparation process of Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings by chemical composite plating

1.2.1 不锈钢基底预处理

将从钢材市场购买的 3 mm 厚的不锈钢板切割成 30 mm×20 mm 的样片。未经处理的不锈钢样片基底表面存在污物、氧化膜及表面不平整等问题,需经打磨、抛光、清洗等预处理后才能用于化学镀处理。

首先用电磨工具结合金刚砂轮去除基底表面的毛刺及砂眼,而后依次用 120 目、240 目的百叶轮进行打磨,打磨转速为 3000 r/min,最后用尼龙轮打磨掉前一步骤留下的表面划痕,达到表面较为平整和洁净的效果。抛光的目的是提高基底的平整度,并达到镜面效果。

抛光过程使用羊毛磨轮涂抹绿色抛光膏(东莞宝光五金研磨材料厂),对打磨后的金属基底表面进行抛光至镜面为止,而后将基底自然冷却至室温。

清洗的目的是洗掉基底表面的灰尘与附着在表面凝固后的抛光膏。首先使用纱布和金属清洗剂清洗抛光后的表面,除去大量的表面污垢。而后使用 3% 的 NaOH+1.0% 的偏硅酸钠混合碱溶液,超声清洗 10 min。然后使用 1% 的盐酸溶液超声清洗,去除抛光后表面的氧化物,清洗时间为 5 min。再用 99.7% 的无水乙醇+丙酮的混合液超声清洗 10 min。最后用去离子水漂洗后,自然晾干,待用。

1.2.2 Ni-P-ZrO₂ 纳米化学镀复合镀层制备

化学镀主要包括基础镀液配制、纳米 ZrO₂ 颗粒添加工艺、施镀和烧结工艺等步骤。配制一定体积的基础镀液,成分为:六水合硫酸镍 30 g/L,乳酸 20 mg/L,柠檬酸钠 15 mg/L,醋酸钠 15 g/L,二水合磷酸二氢钠 30 g/L。配制后的基础镀液如图 2a 所示,为澄清的碧绿色溶液。将盛放基础镀液的烧杯放置于频率为 40 kHz 超声波清洗器中,升温至 40 ℃。设定超声波功率为 350 W,在超声波作用下,缓慢加入 ZrO₂ 颗粒和表面活性剂十二烷基磺酸钠(0.05 g/L),超声作用时间约 20 min。改变 ZrO₂ 的添加量,可制得不同含量的 ZrO₂ 颗粒均匀分散的化学镀液。而后用 1:1 氨水调配镀液 pH 值为 4.5。制得的复合镀液如图 2b 所示,可知加入 ZrO₂ 纳米颗粒后得到的镀液较为浑浊。

将含有均匀分散的 ZrO₂ 纳米颗粒的化学镀液放置于 85 ℃ 的恒温水浴中,并用数显电动搅拌器带动聚四氟乙烯搅拌桨匀速搅拌(100 r/min)。而后将清洗和烘干后的不锈钢样片竖直放入烧杯中,并将搅拌

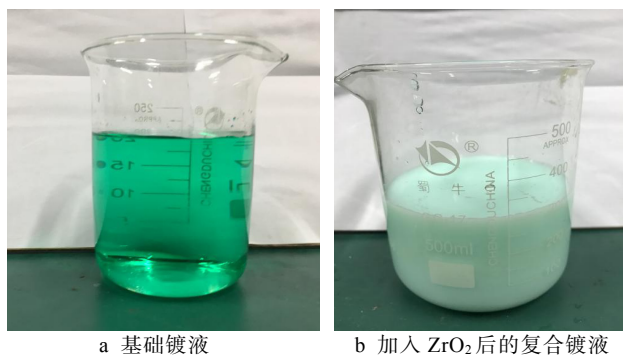


图 2 制备 Ni-P-ZrO₂ 涂层的镀液

Fig.2 Pictures of plating solution for preparing Ni-P-ZrO₂ nanocomposite coatings: a) Ni-P plating solution; b) composite plating solution containing ZrO₂ nanoparticles

速率控制在 250 r/min,搅拌 2 h 后镀膜完成。

把制作好涂层的样片自然通风下晾干,而后放置于马弗炉内。设定升温速率为 2 ℃/min,在 400 ℃ 下保温烧结,保温时间为 2 h,最后在马弗炉中自然降温至室温后取出,最终得到 Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层。

杨剑冰等^[18]指出,为了提高镀层的硬度,化学镀 Ni-P 涂层在施镀完成后需进行烧结热处理。而高硬度的镀层更加耐磨,使用寿命可显著增加。因此,在 Ni-P-ZrO₂ 复合纳米涂层制备中使用了烧结工艺,其目的是使 Ni-P 颗粒与 ZrO₂ 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。另外,为了进行腐蚀实验对比,文中也对未添加纳米 ZrO₂ 颗粒的基础镀液施镀制备出的 Ni-P 涂层进行了烧结处理,热处理条件与 Ni-P-ZrO₂ 复合纳米涂层的相同。

1.3 表征与腐蚀测试

样片的微观形貌采用 SEM (Zeiss supra 55) 进行观测,测试条件:加速电压为 20 kV,束斑大小为 40,工作距离为 10 mm。涂层的元素定性和半定量分析采用 EDS 能谱仪 (Oxford INCA Energy 350)。

将待腐蚀样片用环氧树脂和聚酰胺体积比 2:1 的混合胶密封,并留出未密封测试面积 1 cm×1 cm。将密封好的样片常温下放置 2~3 d,待混合胶凝固。而后将密封好的样片放入模拟地热水中进行腐蚀浸泡,腐蚀时间分为 0、15、30 d。模拟地热水的组成和含量见表 1^[2]。腐蚀完成后,将样片取出,晾干待用。

使用电化学工作站 AUTOLAB 进行电化学腐蚀实验。使用电化学阻抗谱法 (EIS) 和塔菲尔 (Tafel)

表 1 模拟地热水的成分和含量^[2]

Tab.1 Composition and content of simulated geothermal water^[2]

Composition	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	CaCl ₂	KCl	NaCl
Content/(g·L ⁻¹)	0.328	0.113	0.332	0.284	0.117	3.641

极化曲线对样片进行评价。测试采用三电极电化学体系(三口玻璃电解池 CHX400, 昆山今翀电子科技有限公司), 工作电极为待测试样片, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE, 232 直型, 上海楚兮实业有限公司), 辅助电极为高纯度铂金片。测试前需将待测样片一端打磨掉密封胶, 露出金属基底, 与电极形成电流通路。所有测试均保持三电极相对距离不变。测试时先进行电化学阻抗测试, 而后进行 Tafel 极化曲线测试。Tafel 极化曲线的扫描电压为 $-1.5 \sim 0.6$ V, 扫描速率为 0.01 V/s。电化学阻抗测试的扫描频率为 $1 \times 10^5 \sim 0.01$ Hz, 扫描电压幅度为 0.01 V。

2 结果与讨论

2.1 SEM

图 3 为抛光不锈钢基底和 Ni-P 涂层(NP)的 SEM 照片。由图 3a 可看出, 经抛光后的基底比较平整, 无砂眼, 图中的平行条纹为羊毛轮抛光后留下的划痕。由图 3b 看出, 不锈钢基底表面有大量的微米级球状颗粒。该颗粒为化学镀 Ni-P 颗粒^[19], 粒径分布在 $10 \sim 20$ μm 。颗粒间有部分微孔, 表明 Ni-P 颗粒堆积的致密度不够。

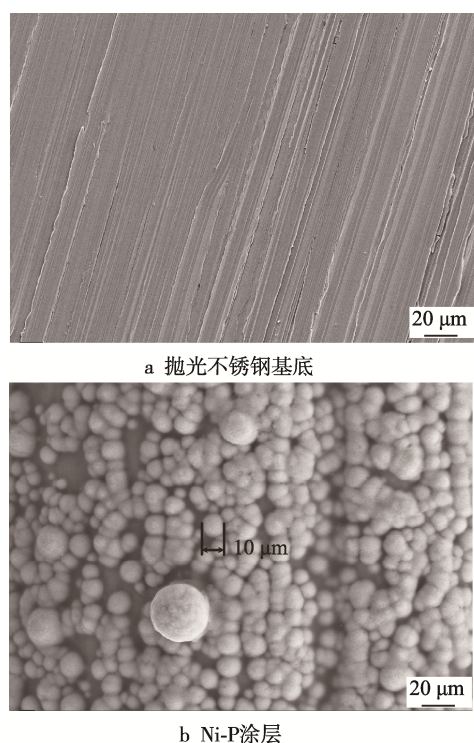


图 3 抛光基底和 Ni-P 涂层的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of polished stainless-steel substrate and Ni-P coating: (a) polished substrate, (b) Ni-P coating.

根据 ZrO₂ 添加量的不同 (5.0 、 2.5 、 0.5 g/L), 制备了三种 Ni-P-ZrO₂ 纳米复合涂层, 分别记为

NPZ-1、NPZ-2 和 NPZ-3。图 4 为 NPZ-1 纳米复合涂层的 SEM 照片。由图 4a 看出, 得到的 Ni-P-ZrO₂ 涂层与 Ni-P 涂层表面明显不同。虽然有部分 Ni-P 颗粒存在, 但表面更为致密, 这主要是因为纳米 ZrO₂ 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 Ni₃P^[18]。在细晶强化和弥散强化作用下, Ni₃P 与 ZrO₂ 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^[20]。图 4b 为放大 $400\ 000$ 倍的 NPZ-1 纳米复合涂层的 SEM 照片, ZrO₂ 不规则颗粒的粒径分布在十几纳米到几十个纳米之间。由 SEM 照片获得的 ZrO₂ 粒径结果与原料商提供的 ZrO₂ 纳米颗粒的粒径尺寸基本一致。

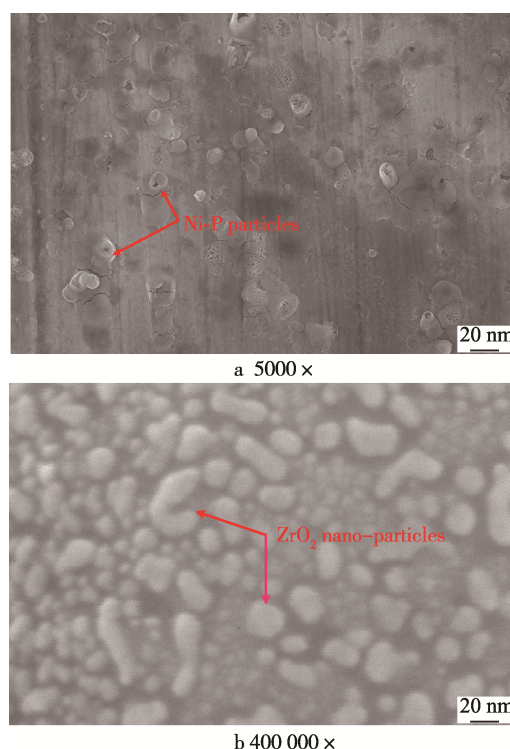


图 4 NPZ-1 纳米复合涂层的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of NPZ-1 nanocomposite coatings

图 5 为 NPZ-1 纳米复合涂层的 EDS 能谱分析图。其中图 5a 为测量涂层元素能谱时所选择的测试区域。由图 5b 看出, 测得的元素主要有 Fe、Cr、Ni、P、Zr、O 等。其中 Fe 和 Cr 等元素来源于不锈钢基底, 这主要是因为 EDS 分析时的 X 射线能穿透几个微米的深度^[4], 到达了金属基底, 基底元素也被激发和检测出来。Ni、P、Zr 和 O 等元素来源于复合涂层。Ni、P 和 Zr 元素的原子数分数分别为 5.03% 、 1.68% 和 1.53% 。NPZ-2 和 NPZ-3 纳米复合涂层的 SEM 和 EDS 测试图未在本文中列出。其中 NPZ-2 和 NPZ-3 纳米复合涂层中的 Zr 元素原子数分数分别为 0.97% 和 0.77% 。

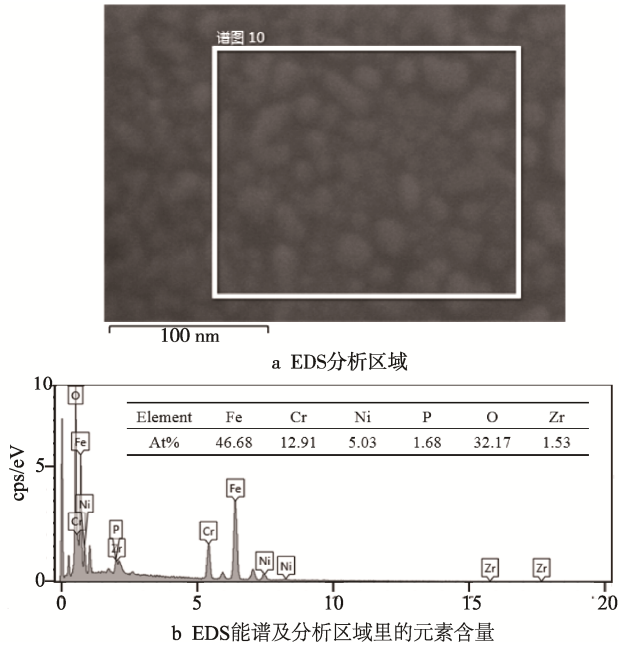


图 5 NPZ-1 纳米复合涂层的 EDS 能谱分析
Fig.5 EDS spectrum analysis of NPZ-1 nanocomposite coatings: a) selected EDS analysis area; b) EDS energy spectrum and elemental content in analysis area

2.2 Tafel 曲线

图 6 为不同样片在地热水体系中测试的 Tafel 曲线, 其中 SS 为抛光不锈钢基底。由图 6 看出, 相比 SS 的 Tafel 曲线, 涂层的 Tafel 曲线均沿纵坐标向上移动, 说明涂层的抗腐蚀性能均有较大提高。为了更准确获取涂层的抗腐蚀信息, 采用直线外推法对 Tafel 曲线进行了处理和计算^[21], 计算结果见表 2。由图 6 和表 2 可看出, 在地热水溶液中, NPZ 的腐蚀电流密度相比 SS 分别下降约 89.5%、81.7%、82.4%, 相比 NP 分别下降 56.6%、24.1%、27.0%。极化电阻 (R_p) 相比 SS 分别提高 13.4、11.5、8.87 倍, 相比 NP 分别提高 3.70、3.07、2.22 倍。年腐蚀速率 (CR) 相比 SS 分别降低 89.6%、81.7%、82.5%, 相比 NP 分别降

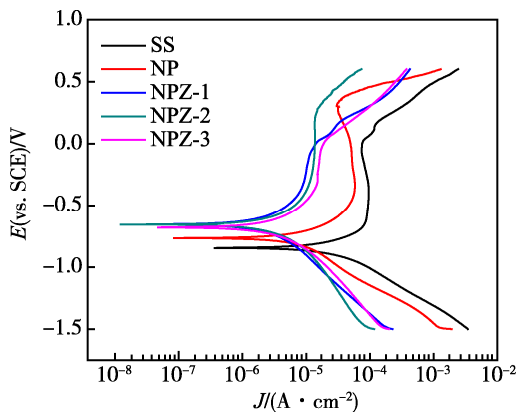


图 6 不同样片的 Tafel 对比曲线
Fig.6 Comparison of Tafel curves for different samples

表 2 使用 Tafel 曲线外推法计算出的电化学参数
Tab.2 Electrochemical parameters calculated in Tafel curve extrapolation method

Code	E (vs. SCE)/V	J /(A·cm ⁻²)	R_p /(Ω·cm ²)	Annual corrosion rate/(mm·a ⁻¹)
SS	-0.85	3.16×10^{-5}	2 531.64	0.24
NP	-0.77	7.63×10^{-6}	7 762.66	0.058
NPZ-1	-0.65	3.31×10^{-6}	36 477.09	0.025
NPZ-2	-0.62	5.79×10^{-6}	31 600.71	0.044
NPZ-3	-0.68	5.57×10^{-6}	24 978.43	0.042

低 56.9%、24.1%、27.6%。说明在 Ni-P 涂层中添加 ZrO₂ 纳米颗粒可有效提高不锈钢金属在地热水中的耐腐蚀性能, 并且相比 Ni-P 化学镀层, 抗地热水腐蚀能力得到很大提高。这是因为复合涂层具有更为致密的结构, 可有效阻碍地热水腐蚀介质向不锈钢基底渗透。另外由三种 NPZ 纳米复合涂层的年腐蚀速率对比可知, ZrO₂ 添加量最大的 NPZ-1 具有更低的腐蚀电流密度、更高的极化电阻和最小的年腐蚀速率, 因此具有更好的抗腐蚀效果。

2.3 EIS

图 7 为 NP 涂层和 NPZ-1 纳米复合涂层在地热水溶液中的 Bode 图和 Nyquist 图。由图 7a 中的相角曲线看出, NPZ-1 纳米复合涂层的最大相角为 66.2°, 高于 NP 涂层的最大相角 (59.4°)。从图 7a 的阻抗曲线看出, 在整个频率区间 (0.01~1×10⁵ Hz) 内, NPZ-1 纳米复合涂层的阻抗模数均高于 NP 涂层。这说明 NPZ-1 纳米复合涂层在地热水中的抗腐蚀性能好于 NP 涂层。由图 7b 的 Nyquist 图也可看出, NPZ-1 纳米复合涂层的容抗弧半径远大于 NP。文献[22]指出, Nyquist 图中的容抗弧半径尺寸表示涂层阻抗性能, 半径越大, 电子转移越难, 涂层的电阻越大, 耐腐蚀性越好。此结果从另一个方面验证了 NPZ-1 纳米复合涂层具有更好的抗腐蚀性能。

为了深入研究 NPZ 纳米复合涂层在地热水中的腐蚀失效问题, 考察了 NPZ-1 纳米涂层在 50 °C 的模拟地热水中腐蚀浸泡 15 d 和 30 d 后的 EIS 变化情况, 如图 8 所示。为了对比, 将未浸泡 NPZ-1 纳米复合涂层的 EIS 谱也放入图 8 中。由图 8 看出, 腐蚀时间在 0~15 d 时, 涂层低频阻抗的模数 $|Z|_{f=0.01 \text{ Hz}}$ 下降非常明显, 相角下降也非常明显, 说明涂层的抗腐蚀能力下降。随着腐蚀时间从 15 d 增加到 30 d, 涂层低频阻抗的模数 $|Z|$ 下降得不是很明显, 说明 15 d 后涂层的腐蚀损坏程度变化不大, 可能是不锈钢基底的腐蚀产物和地热水的污垢在涂层和基底界面处堆积, 阻塞了溶液中离子的导通路径^[23]。

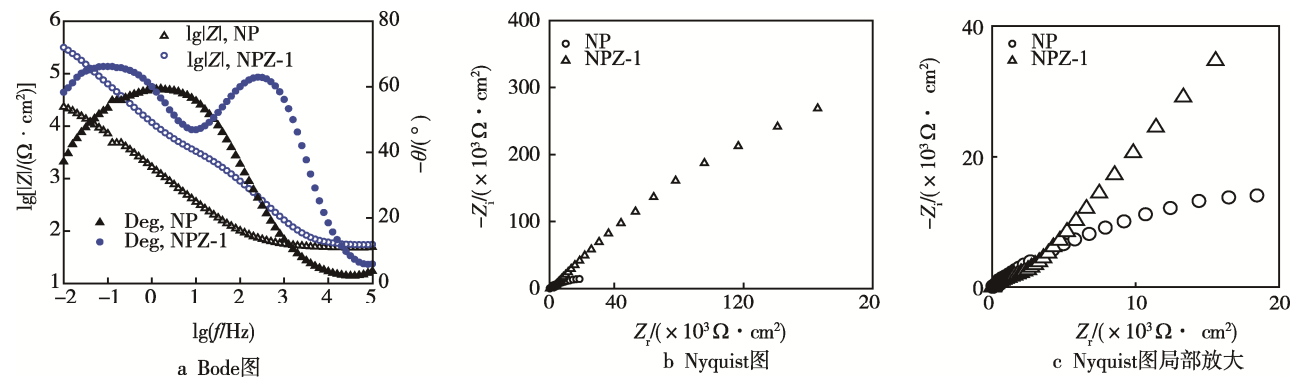


图 7 Ni-P 涂层和 NPZ-1 纳米复合涂层 EIS 对比
Fig.7 EIS comparison of Ni-P and NPZ-1 nano-composite coatings

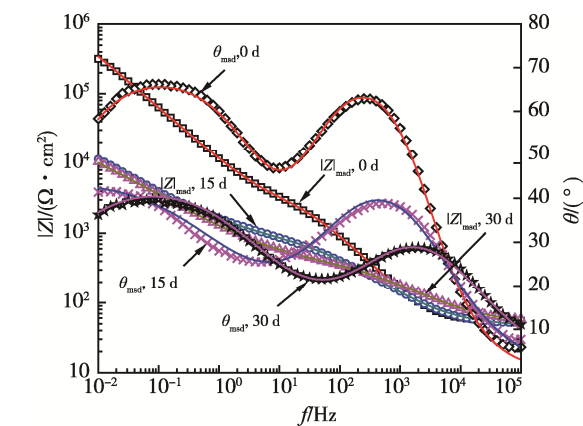


图 8 NPZ-1 纳米复合涂层不同腐蚀过程中的 Bode 图(注: 图中 $|Z|_{msd}$ 和 θ_{msd} 分别为阻抗和相角的测量值,以测量值结合等效电路 EC 拟合得到的计算值以实线表示)
Fig.8 Bode plot of NPZ-1 nanocomposite coatings in different corrosion process (Note: The discrete points of $|Z|_{msd}$ and θ_{msd} represent measured values of impedance and phase angle, respectively. The calculated values obtained by fitting measured values with equivalent circuit EC are shown in solid lines)

由图 8 的 Bode 图知,所有 EIS 的相角曲线均有两个峰,表示有两个时间常数,因此需选用带有两个时间常数的等效电路 (EC) [24]来拟合 EIS 数据。所选用的等效电路如图 9 所示,其电路描述码可写为 $R(Q(R(QR)))$ 。图中 R_s 为溶液电阻, R_{pore} 为电荷转移电阻, R_{ct} 为涂层电阻,反映涂层阻挡腐蚀电解质的能力,是评价涂层耐腐性的重要参数[25]。 Q 为常相角元件 (CPE) [26], Q 的阻抗为 $Z_Q=1/Y_0(j\omega)^{-n}$ 。 Q 有两个参数:一个是常数 Y_0 ,其量纲为 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$;另一个参数是 n ,无量纲指数。若 n 等于 1,表示此

Q 元件为理想电容;若 n 等于 0,表示 Q 元件为纯电阻。在实际溶液中, n 往往介于 0 和 1 之间[26]。等效电路图中有两个 Q ,其中 Q_c 和 Q_{dl} 分别表示溶液/基底界面、涂层/溶液界面间的常相角元件 (电容),其中 Q_{dl} 反映涂层的抗渗透能力[25]。利用选用的等效电路,用 Zsimpwin 软件拟合 EIS 数据,得到的拟合结果见表 3。表 3 中 χ^2 值的数量级都在 10^{-4} ,反映了拟合得到的数据与 EIS 测量值的差异度较小,说明选用的等效电路模型比较合适。由表 3 还可看出,不同腐蚀时间下, R_s 的值变化不大,表明腐蚀测试三电极体系非常稳定[21]。随着腐蚀时间的增加, R_{ct} 的值从 $1.70\times10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 变化到 $5.71\times10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,说明复合涂层的抗腐蚀性能下降了近两个数量级。另外表 3 中 Q_c 值的升高及 R_p 值的下降,也同样表明随着涂层在地热水中浸泡时间的延长,电解质已渗透穿过涂层,导致涂层的抗腐蚀能力下降。

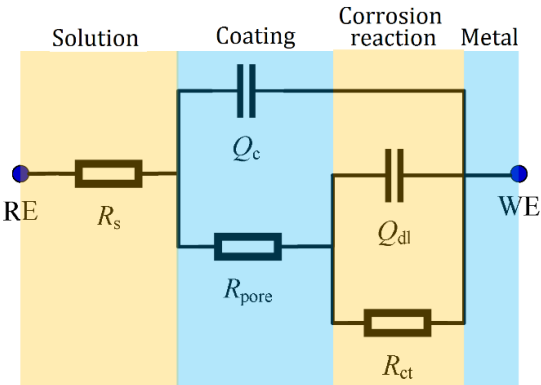


图 9 拟合 EIS 数据的等效电路图 (EC)
Fig.9 Equivalent circuit diagram (EC) for EIS data fitting

表 3 NPZ-1 纳米复合涂层在不同腐蚀时间下的 EIS 谱图拟合数据
Tab.3 Fitting parameters of EIS spectra of NPZ-1 nanocomposite coatings at different corrosion time

Corrosion time/d	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_c/(\Omega\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	n_c	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\Omega\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	χ^2
0	52.86	4.61×10^{-6}	0.84	3.79×10^3	1.82×10^{-5}	0.76	1.70×10^6	3.98×10^{-4}
15	46.14	2.75×10^{-5}	0.65	8.35×10^2	3.49×10^{-4}	0.50	5.71×10^4	5.16×10^{-4}
30	47.68	3.43×10^{-5}	0.59	2.96×10^2	3.66×10^{-4}	0.53	4.34×10^4	2.73×10^{-4}

3 结论

1) 由于纳米 ZrO_2 颗粒在涂层中的细晶强化和弥散强化作用, Ni-P- ZrO_2 纳米复合涂层比化学镀 Ni-P 涂层更为致密无孔, 更能有效阻碍和延缓腐蚀介质在涂层中的渗透。

2) Tafel 测试表明, Ni-P- ZrO_2 纳米复合涂层在地热水中的年腐蚀速率比不锈钢基底降低 80% 以上, 比 Ni-P 涂层降低 20% 以上, 说明 Ni-P- ZrO_2 纳米复合涂层具有较好的抗腐蚀性能。 ZrO_2 添加量最大的 Ni-P- ZrO_2 纳米复合涂层具有最低的腐蚀电流密度、更高的极化电阻和最小的年腐蚀速率, 抗腐蚀效果最好。

3) EIS 测试表明, Ni-P- ZrO_2 纳米复合涂层在 50 °C 地热水中腐蚀 15 d 后, 在低频处的阻抗 $|Z|_{f=0.01 \text{ Hz}}$ 急剧下降, 涂层电阻也下降了近两个数量级, 说明电解质已渗透穿过涂层, 导致涂层的抗腐蚀能力下降。涂层腐蚀时间从 15 d 增加到 30 d, 在低频阻抗的模数 $|Z|$ 下降不明显, 说明涂层的腐蚀损坏程度变化不大, 可能是不锈钢基底的腐蚀产物和地热水的污垢在涂层和基底界面处堆积, 阻塞了溶液中离子的导通路径。

参考文献:

- [1] 郑志忠. 水热型地热资源特征研究[J]. 能源与环境, 2017(1): 54-55.
ZHENG Zhi-zhong. Studies on Characteristics of Hydrothermal Geothermal Resources[J]. Energy and Environment, 2017(1): 54-55.
- [2] WU K, ZHU L, LI W, et al. Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on Corrosion and Scaling of Galvanized Steel Pipe in Simulated Geothermal Water[J]. Corrosion Science, 2010, 52(7): 2244-2249.
- [3] 张帆, 刘明言, 徐杨书函. 阳极氧化二氧化钛纳米管涂层地热水腐蚀和沉积特性[J]. 化工学报, 2016, 67(2): 627-640.
ZHANG Fan, LIU Ming-yan, XU Yang-shu-han. Corrosion and Deposition Properties on Anodization Coatings of Titanium Dioxide Nanotubes in Geothermal Water[J]. Journal of Chemical Industry, 2016, 67(2): 627-640.
- [4] CAI Y, QUAN X, LI G, et al. Anticorrosion and Scale Behaviors of Nanostructured ZrO_2 - TiO_2 Coatings in Simulated Geothermal Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(44): 11480-11494.
- [5] SHARMA A, SINGH A K. Electroless Ni-P and Ni-P- Al_2O_3 Nanocomposite Coatings and Their Corrosion and Wear Resistance[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(1): 176-183.
- [6] LOTO C A. Electroless Nickel Plating—A Review[J]. Silicon, 2016, 8(2): 177-186.
- [7] CHEN W, GAO W, HE Y. A Novel Electroless Plating of Ni-P- TiO_2 Nano-composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(15): 2493-2498.
- [8] ZADEH K M, SHAKOOR R A, RADWAN BAHGAT A. Structural and Electrochemical Properties of Electrodeposited Ni-P Nanocomposite Coatings Containing Mixed Ceramic Oxide Particles[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(8): 7020-7030.
- [9] GADHARI P, SAHOO P. Effect of Annealing Temperature and Alumina Particles on Mechanical and Tribological Properties of Ni-P- Al_2O_3 Composite Coatings[J]. Silicon, 2017, 9(5): 761-774.
- [10] SADREDDINI S, AFSHAR A. Corrosion Resistance Enhancement of Ni-P-Nano SiO_2 Composite Coatings on Aluminum[J]. Applied Surface Science, 2014, 303: 125-130.
- [11] SONG Y W, SHAN D Y, HAN E H. Comparative Study on Corrosion Protection Properties of Electroless Ni-P- ZrO_2 and Ni-P Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Materials and Corrosion, 2007, 58(7): 506-510.
- [12] KUMAR R, SHARMA S, SHARMA A. Corrosion Study of Electroless Ni-P- Al_2O_3 - ZrO_2 Nanocomposite Coatings in Paper Mill Digester[J]. Indian Journal of Science and Technology, 2016, 44(9): 1-8.
- [13] BEHZADNASAB M, MIRABEDINI S M, KABIRI K, et al. Corrosion Performance of Epoxy Coatings Containing Silane Treated ZrO_2 Nanoparticles on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 89-98.
- [14] 黄景敏. 电化学沉积 Ni- ZrO_2 复合涂层[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
HUANG Jing-min. Electroplating of Ni- ZrO_2 Nano-composite Coatings[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [15] 王琦. Ni-P-纳米 ZrO_2 化学复合镀层制备及其性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2012.
WANG Qi. Study on the Preparation and Properties of Ni-P-Nano ZrO_2 Electroless Composite Coating[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2012.
- [16] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Study on Electroless Ni-P- ZrO_2 Composite Coatings on AZ91D Magnesium Alloys[J]. Surface Engineering, 2007, 23(5): 334-338.
- [17] 张雷, 孙本伟, 孙本良, 等. Ni- ZrO_2 纳米微粒复合镀层性能研究[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(10): 1-7.
ZHANG Lei, SUN Ben-wei, SUN Ben-liang, et al. Properties of Ni- ZrO_2 Nanoparticle Composite Coating[J]. Electroplating and Finishing, 2011, 33(10): 1-7.
- [18] 杨剑冰, 杨阳, 李伟洲, 等. 施镀条件和热处理对铝合金 Ni-P- SiO_2 复合镀层微观结构及显微硬度的影

- 响[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 6-12.
- YANG Jian-bing, YANG Yang, LI Wei-zhou, et al. Effects of Plating Conditions and Heat Treatment on Microstructures and Microhardness of Electroless Plating Ni-P-SiO₂ Coating on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 6-12.
- [19] WANG Y, SHU X, WEI S, et al. Duplex Ni-P-ZrO₂/Ni-P Electroless Coating on Stainless Steel [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 630: 189-194.
- [20] 敖正红, 薛玉君, 姜韶峰, 等. 电沉积方式对 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 72-76.
- AO Zheng-hong, XUE Yu-jun, JIANG Shao-feng, et al. Effects of Different Electrodeposition Methods on Corrosion Resistance of Ni-ZrO₂ Nanocomposite Coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 72-76.
- [21] CAI Y, LIU M. Corrosion Behavior of Titania Films Coated by Liquid-phase Deposition on AISI304 Stainless Steel Substrates[J]. AICHE Journal, 2012, 58(6): 1907-1920.
- [22] BARSOUKOV E, MACDONALD J R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [23] 杨海, 陆卫中, 李京, 等. 水环境中防腐涂层失效机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 452-457.
- YANG Hai, LU Wei-zhong, LI Jing, et al. Research Progress in Degradation Process of Anti-corrosion Coatings in Water Containing Environments[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(6): 452-457.
- [24] LIU C, BI Q, LEYLAND A, et al. An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behaviour of PVD Coated Steels in 0.5 N NaCl Aqueous Solution: Part II.: EIS Interpretation of Corrosion Behaviour[J]. Corrosion Science, 2003, 45(6): 1257-1273.
- [25] 宾远红, 李培芬, 李晓枫. 用 EIS 评价防腐涂层的耐腐蚀性能[J]. 计量与测试技术, 2011, 38(12): 17.
- BIN Yuan-hong, LI Pei-fen, LI Xiao-feng. Methods for Evaluating the Performance of Anti-corrosive Coating with EIS[J]. Measurement and Testing Techniques, 2011, 38(12): 17.
- [26] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [27] CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.