

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.09.003

Zn-Ni/PTFE复合镀层制备 及其在模拟污水中的耐腐蚀与阻垢性能

谢海婷^{1*}, 罗翔¹, 贾丽君²

(1. 郑州科技学院 新科学院, 河南 郑州 450064;

2. 郑州大学 建筑与土木工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 为进一步提高 Zn-Ni 合金镀层的耐腐蚀性能同时赋予其良好的阻垢性能, 通过电沉积方法将改性 PTFE 颗粒引入 Zn-Ni 合金镀层中, 并研究镀液中 PTFE 颗粒浓度对复合镀层的表面形貌、化学成分以及在模拟污水中的耐腐蚀与阻垢性能的影响。结果表明: 改变镀液中 PTFE 颗粒浓度获得的不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层晶粒形状相似且尺寸接近, PTFE 颗粒附着在晶粒表面并填充晶粒间空隙, 对复合镀层的化学成分以及在模拟污水中的耐腐蚀与阻垢性能有一定影响。当镀液中 PTFE 颗粒浓度为 12 g/L 时, 获得的 Zn-Ni/PTFE 复合镀层中 PTFE 颗粒的分散性较好, 起到屏蔽作用, 有效地阻挡腐蚀介质渗透, 同时降低复合镀层表面能, 阻碍污垢黏附与沉积。该复合镀层具有最正的腐蚀电位 -509 mV、最低的腐蚀电流密度 1.24 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和最高的极化电阻 14.70 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 表面污垢沉积量仅为 0.15 mg/cm^2 , 阻垢率达到 76.2%, 在模拟污水中表现出良好的耐腐蚀与阻垢性能。

关键词: Zn-Ni/PTFE 复合镀层; 模拟污水; 镀液中 PTFE 颗粒浓度; 耐腐蚀性能; 阻垢性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Preparation of Zn-Ni/PTFE composite coatings and their corrosion resistance and scale inhibition performance in simulated wastewater

Xie Haiting^{1*}, Luo Xiang¹, Jia Lijun²

(1. New Academy of Sciences, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China; 2. School of Architecture and Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The modified PTFE particles were introduced into the Zn-Ni alloy coating by electrodeposition method in order to improve the corrosion resistance and endow Zn-Ni alloy coating with good scale inhibition performance, and the influence of concentration of PTFE particles in plating solution on the surface morphology, chemical composition, corrosion resistance and scale inhibition performance of the composite coating in simulated wastewater were further studied. The results show that different Zn-Ni/PTFE composite coatings obtained by changing the concentration of PTFE particles in plating solution have similar grain shape and size, and PTFE particles attach to the surface of the grains and fill the gaps between the grains, which has an effect on the chemical composition and corrosion resistance and scale inhibition performance of the composite coatings in simulated wastewater. When the concentration

收稿日期: 2023-04-17

修回日期: 2023-06-16

*通信作者: 谢海婷(1992—), 硕士, 讲师, 研究方向: 材料腐蚀与污损防护、环境工程技术等, email: Xie_education00@126.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0402500)

of PTFE particles in plating solution is 12 g/L, PTFE particles are uniformly dispersed in the Zn-Ni/PTFE composite coating, which effectively blocks the penetration of corrosive medium and reduces the surface energy of the composite coating to prevent fouling adhesion and deposition. The Zn-Ni/PTFE composite coating has the most positive corrosion potential of -509 mV, the lowest corrosion current density of $1.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and the highest polarization resistance of $14.70 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, the surface scale deposition amount is only $0.15 \text{ mg}/\text{cm}^2$, and the scale inhibition rate reaches 76.2%, showing good corrosion resistance and scale inhibition performance in simulated wastewater.

Keywords: Zn-Ni/PTFE composite coating; simulated wastewater; concentration of PTFE particles in plating solution; corrosion resistance; scale inhibition performance

Zn-Ni 合金镀层具有良好的耐腐蚀性能,被广泛用于钢铁材料及钢构件表面防护,发挥着重要作用^[1-4]。当 Zn-Ni 合金镀层处在污水中或含有污垢的环境中,表面容易沉积污垢和被腐蚀性物质侵蚀,从而导致过早失效乃至破坏,其防护作用下降。鉴于此,阻碍污垢在 Zn-Ni 合金镀层表面沉积同时进一步提高耐腐蚀性能是解决 Zn-Ni 合金镀层在污水中或含有污垢的环境中过早失效问题的有效途径。

研究表明,表面能是影响污垢及腐蚀性物质在镀层表面沉积难易程度的重要因素^[5-6],将低表面能颗粒(比如 PTFE 颗粒、改性 SiO_2 颗粒)引入镀层中能有效降低其表面能,从而到达延缓腐蚀和阻碍污垢沉积效果。韩二锋等^[7]通过化学镀方法将 PTFE 颗粒引入 Ni-W-P 合金镀层中,研究发现 PTFE 颗粒呈较均匀密集分布状态,有效的阻碍污垢黏附,使 Ni-W-P 合金镀层表现出良好的耐腐蚀与阻垢性能。何凯龙等^[8]、王永真等^[9]同样通过化学镀方法将 PTFE 颗粒引入 Ni-P 合金镀层中,获得的 Ni-P/PTFE 复合镀层能有效阻碍污垢沉积与聚集,表现出良好的阻垢性能。程子非等^[10]通过化学镀方法将改性 SiO_2 颗粒引入 Ni-P 合金镀层中,研究发现 SiO_2 颗粒的存在起到延长污垢沉积诱导期并且增大腐蚀反应阻力的作用,使 Ni-P/ SiO_2 复合镀层表现出良好的耐腐蚀与阻垢性能。

根据国内外学者的研究结论推测,将低表面能颗粒引入 Zn-Ni 合金镀层中有望进一步提高其耐腐蚀性能同时赋予较好的阻垢性能,从而使 Zn-Ni 合金镀层满足特殊场合应用要求。然而,到目前为止鲜见关于 Zn-Ni 基复合镀层耐腐蚀与阻垢性能的研究报道。本文通过电沉积方法将改性 PTFE 颗粒引入 Zn-Ni 合金镀层中获得 Zn-Ni/PTFE 复合镀层,并

进一步研究不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中的耐腐蚀与阻垢性能。

1 实验

1.1 基体预处理

实验基体为 45# 钢,裁切成 $50 \text{ mm} \times 22 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的试样。依次使用 1000#、2000# 金相砂纸打磨试样表面,去除氧化皮和毛刺。然后将试样浸在丙酮中超声波清洗 5 min,去除表面附着的油污。最后使用去离子水清洗试样,彻底吹干后待用。

1.2 Zn-Ni/PTFE 复合镀层制备

使用分析纯试剂和改性 PTFE 颗粒(纯度高于 99%,粒径约为 200 nm)配制镀液,主要成分为:氯化锌 25 g/L、硫酸镍 30 g/L、柠檬酸氢二铵 76 g/L、硼酸 32 g/L、硫酸钠 24 g/L、PTFE 颗粒 3~20 g/L。为保证 PTFE 颗粒在镀液中处于分散和悬浮状态,实验前持续搅拌镀液 6 h。水浴加热使镀液温度维持在 60°C 左右,然后将锌板(阳极)和预处理后试样(阴极)浸在镀液中,通电的情况下以恒定电流密度 $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ 电沉积 70 min,在试样表面制备 5 种不同的 Zn-Ni/PTFE 复合镀层。

1.3 表征与测试

1.3.1 形貌表征与化学成分分析

采用 MERLIN Compact 型扫描电镜观察不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层的表面形貌,并采用扫描电镜配备的 X-Max N20 型能谱仪进行面扫描,根据元素质量分数及分布状况分析不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层的化学成分。

1.3.2 耐腐蚀性能测试

采用 Parstat 2273 型电化学工作站测试不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水(主要成分为:醋

酸钠 1.0 g/L、氯化钠 0.5 g/L、氯化钙 0.02 g/L、硫酸镁 0.02 g/L、碳酸氢钠 1.0 g/L、磷酸二氢钾 5.0 g/L) 中的极化曲线,测试过程在室温条件下进行,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,待开路电位稳定后开始测试,扫描速率为 1 mV/s。由极化曲线拟合得到腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻,用于评价不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中的耐腐蚀性能。

1.3.3 接触角测量

采用 FCA2000A5 型接触角测量仪测量 45#钢基体和不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层表面接触角,取体积为 5 μ L 的水滴,滴在每个试样表面 3 处不同位置,接触角测量结果取平均值。

1.3.4 阻垢性能测试

将不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层裁切成 15 mm \times 6 mm \times 1 mm 的试样,悬挂着浸泡在装有模拟污水的烧杯中进行结垢实验。每隔 48 h 取样,干燥后采用精度为 0.1 mg 的电子天平称重,根据公式(1)计算不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层表面污垢沉积量 Δm ,并

根据公式(2)计算不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中的阻垢率 η 。

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} \quad (1)$$

式中: m_0 表示试样在模拟污水中浸泡一段时间后的质量; m_1 表示试样的初始质量,单位均为 mg; S 表示试样的表面积,单位为 cm^2 ; t 表示浸泡时间,单位为 h。

$$\eta = \frac{m_{\text{基体}} - m_{\text{复合镀层}}}{m_{\text{基体}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $m_{\text{基体}}$ 表示基体表面污垢沉积量; $m_{\text{复合镀层}}$ 表示不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层表面污垢沉积量,单位均为 mg。

2 结果与讨论

2.1 Zn-Ni/PTFE 复合镀层的表面形貌与化学成分

图 1(a)所示为 45#钢基体的表面形貌,图 1(b)~图 1(f)所示为不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层的表面形貌。

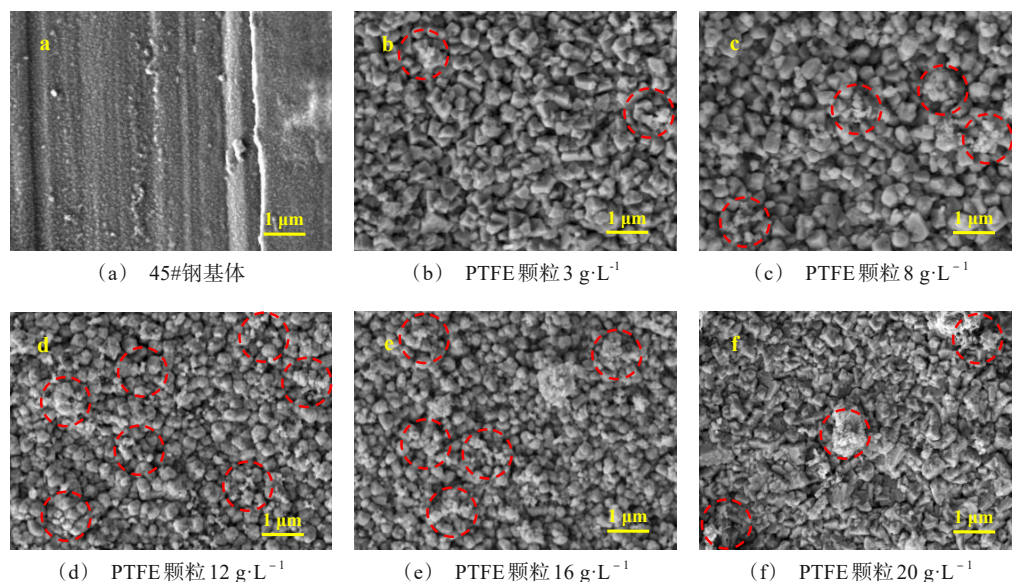


图 1 45#钢基体和不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of 45# steel matrix and different Zn-Ni/PTFE composite coatings

可以看出,不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层完全覆盖 45#钢基体,未出现局部漏镀现象。相似之处是不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层的晶粒都呈棱角圆滑的块状,尺寸接近并且排布紧密,但不同之处在于进入复合镀层中的 PTFE 颗粒量以及颗粒分布状况。这表明

PTFE 颗粒伴随着 Zn-Ni 镀层沉积主要起到填充作用,对结晶形核和晶粒生长过程未造成显著性影响。从图 1(b)看出,当镀液中 PTFE 颗粒浓度为 3 g/L,附着在晶粒表面及嵌在晶粒间空隙处的 PTFE 颗粒(红色虚圆圈标出)很少,仅在局部区域。

由于PTFE颗粒浓度较低的情况下在镀液中处于分散和悬浮状态的颗粒量少,只有少量颗粒吸附在沉积面并被持续沉积的Zn-Ni镀层包覆,导致进入复合镀层中的颗粒量少。随着镀液中PTFE颗粒浓度增加到12 g/L,附着在晶粒表面及嵌在晶粒间空隙处的PTFE颗粒增多,并且颗粒分散性趋好。原因是镀液中处于分散和悬浮状态的颗粒增多,较多颗粒能吸附在沉积面,进一步被持续沉积的Zn-Ni镀层包覆。然而,当镀液中PTFE颗粒浓度达到20 g/L,附着在晶粒表面及嵌在晶粒间空隙处的PTFE颗粒呈团聚状态,也仅在局部区域,如图1(f)所示。由于镀液中PTFE颗粒浓度过高的情况下相互碰撞不可避免的黏附而团聚,在镀液中团聚态颗粒容易沉降,很难吸附在沉积面并被持续沉积的Zn-Ni镀层包覆,从而导致进入复合镀层中的PTFE颗粒量少。

图2所示为不同Zn-Ni/PTFE复合镀层的化学组成。由图2可知,不同Zn-Ni/PTFE复合镀层的化学成分均为Zn、Ni、C、F和O元素,由于C和F元素来源于PTFE颗粒,证实了有一定量PTFE颗粒伴随着沉积过程被引入复合镀层中。当镀液中PTFE颗粒浓度为3 g/L,复合镀层中C和F元素的质量分数较低,分别为0.73%、1.58%,原因是少量颗粒吸附在沉积面并被持续沉积的Zn-Ni镀层包覆,导致引入复合镀层中的PTFE颗粒量少。随着镀液中PTFE颗粒浓度增加到12 g/L,复合镀层中C和F元素的质量分数随之升高,最高达到2.49%、5.02%,表明引入复合镀层中的PTFE颗粒增多,与图1分析结果一致。

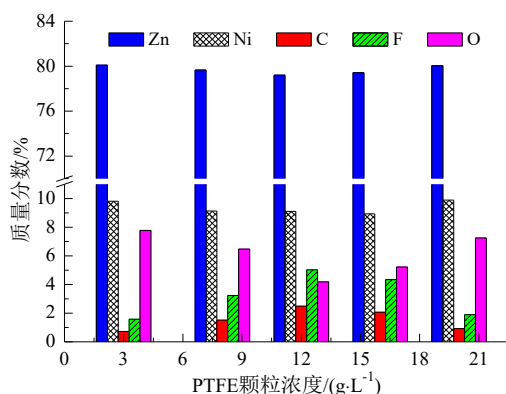


图2 不同Zn-Ni/PTFE复合镀层的化学组成

Fig.2 Chemical composition of different Zn-Ni/PTFE composite coatings

由于镀液中PTFE颗粒浓度增加的情况下,较多颗粒能吸附在沉积面,并被持续沉积的Zn-Ni镀层包覆,因此被引入复合镀层中的PTFE颗粒增多。然而,当镀液中PTFE颗粒浓度达到20 g/L,复合镀层中C和F元素的质量分数都呈降低趋势,表明被引入复合镀层中的PTFE颗粒量少。原因是PTFE颗粒浓度过高的情况下在镀液中容易碰撞和黏附形成团聚态颗粒,发生沉降现象,很难吸附在沉积面和被持续沉积的Zn-Ni镀层包覆。

以镀液中PTFE颗粒浓度为12 g/L时获得的Zn-Ni/PTFE复合镀层为例,通过能谱仪面扫描得到Zn、Ni、C和F元素的分布状况,如图3所示。图3(a)~(d)结合分析可知,Zn元素亮点密集并且在复合镀层表面较均匀分布,C和F元素亮点与Zn元素相比显得分散,未出现局部聚集现象,可以证实伴随着沉积过程进入复合镀层中的PTFE颗粒呈分散状态。

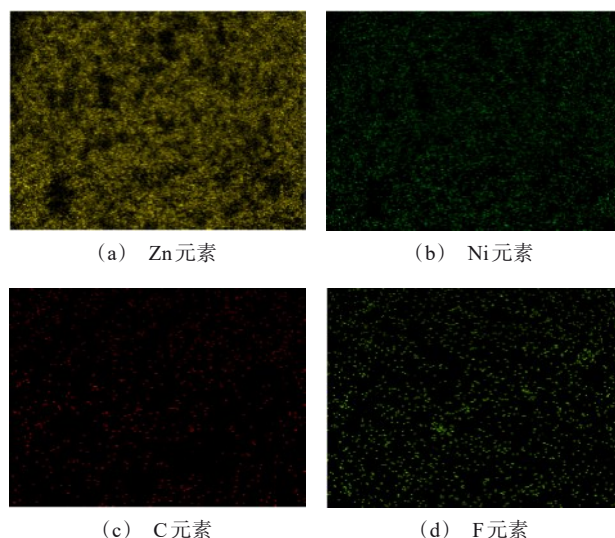


图3 镀液中PTFE颗粒浓度为12 g/L时获得的Zn-Ni/PTFE复合镀层中元素分布状况

Fig.3 Distribution of elements in the Zn-Ni/PTFE composite coating obtained when the concentration of PTFE particles in plating solution is 12 g/L

2.2 Zn-Ni/PTFE复合镀层的耐腐蚀性能

图4所示为45#钢基体和不同Zn-Ni/PTFE复合镀层在模拟污水中的极化曲线,表1列出由极化曲线拟合得出的腐蚀电化学参数。其中,腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})通过塔菲尔外推法拟合

得出,极化电阻(R_p)根据 Sterne-Geary 公式计算得出。一般情况下,腐蚀电位越正、腐蚀电流密度越低并且极化电阻越高,涂层的耐腐蚀性能越好^[11-17]。

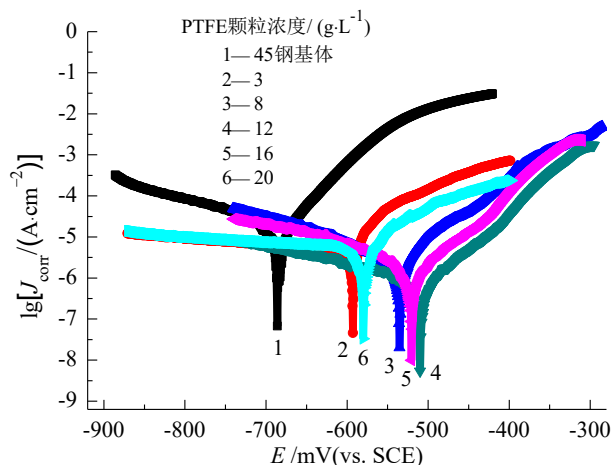


图 4 45#钢基体和不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of 45# steel matrix and different Zn-Ni/PTFE composite coatings in simulated wastewater

表 1 由极化曲线拟合得到的腐蚀电化学参数

Tab.1 Corrosion electrochemical parameters obtained by fitting polarization curves

PTFE 颗粒浓度/ (g·L ⁻¹)	$E_{\text{corr}}/$ mV	$J_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$R_p/$ ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
45#钢基体	-685	85.11	1.08
3	-592	9.32	3.64
8	-535	4.40	6.12
12	-509	1.24	11.70
16	-520	2.74	8.37
20	-579	8.01	4.09

由图 4 和表 1 可知,当镀液中 PTFE 颗粒浓度为 3 g/L,复合镀层的腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻分别为 -592 mV、9.32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、2.54 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,虽然腐蚀电流密度相比于 45#钢基体降低了约 1 个数量级,但是明显高于其它复合镀层的腐蚀电流密度,该复合镀层在模拟污水中的耐腐蚀性能相对差。随着镀液中 PTFE 颗粒浓度增加到 12 g/L,复合镀层的腐蚀电位随之正移,伴随着腐蚀电流密度从 9.32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 1.24 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,极化电阻从 2.54 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 升高到 11.70 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。当镀液中 PTFE 颗粒浓度为 12 g/L 获得的 Zn-Ni/PTFE 复合镀层具有最正的腐蚀电位 -509 mV、最低的腐蚀电流密度

1.24 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和最高的极化电阻 14.70 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,腐蚀电流密度相比于 45#钢基体降低了接近两个数量级,该复合镀层在模拟污水中表现出良好的耐腐蚀性能。然而,当镀液中 PTFE 颗粒浓度达到 20 g/L,复合镀层的腐蚀电位反而负移到 -579 mV,腐蚀电流密度增加到 8.01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,极化电阻减小到 4.09 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,耐腐蚀性能与镀液中 PTFE 颗粒浓度为 12 g/L 获得的复合镀层相比明显变差。

结合上述分析,镀液中 PTFE 颗粒浓度增加的情况下,伴随着沉积过程,进入复合镀层中的 PTFE 颗粒量增多,较多颗粒附着在晶粒表面及填充晶粒间空隙,呈分散状态起到一定的屏蔽作用,阻挡模拟污水中的腐蚀介质沿着晶粒间空隙渗透,同时减轻腐蚀介质对晶粒造成的腐蚀程度,通过增大腐蚀反应阻力从而减弱复合镀层的腐蚀倾向。当镀液中 PTFE 颗粒浓度为 12 g/L 时获得的 Zn-Ni/PTFE 复合镀层中引入的 PTFE 颗粒最多,颗粒呈良好分散状态,有效阻挡了模拟污水中的腐蚀介质沿着晶粒间空隙渗透和扩散,该复合镀层表现出弱腐蚀倾向,因此耐腐蚀性能良好。但是镀液中 PTFE 颗粒浓度过高的情况下引入复合镀层中的 PTFE 颗粒量少,难以有效填补晶粒间空隙阻挡腐蚀介质渗透和扩散,导致复合镀层表现出较强腐蚀倾向,耐腐蚀性能明显变差。

根据腐蚀电流密度计算得出不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中对 45#钢基体的防护效率,如图 5 所示。

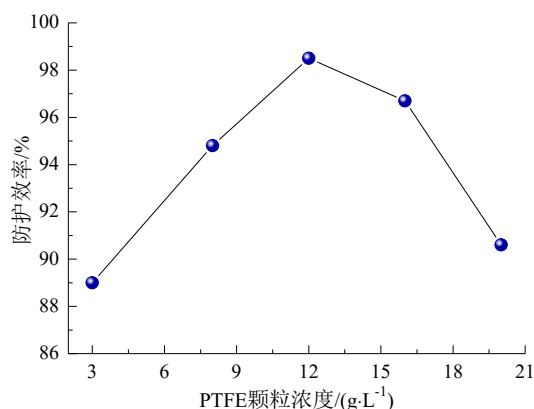


图 5 不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中对 45#钢基体的防护效率

Fig.5 Protective efficiency of different Zn-Ni/PTFE composite coatings on 45# steel matrix in simulated wastewater

由图5可知,随着镀液中PTFE颗粒浓度增加到12 g/L,复合镀层对45#钢基体的防护效率相应地从89%升高到98.5%。这是由于引入复合镀层中的PTFE颗粒增多并且分散性趋好,起到屏蔽作用,阻挡模拟污水中的腐蚀介质渗透和扩散能力增强,从而对45#钢基体起到越来越好的防护效果。但当镀液中PTFE颗粒浓度超过12 g/L,复合镀层对45#钢基体的防护效率呈降低趋势,相应地从98.5%降低到90.6%。这是由于镀液中PTFE颗粒浓度过高的情况下引入复合镀层中的PTFE颗粒量少并且呈零散分布,屏蔽作用减弱,难以有效地阻挡模拟污水中的腐蚀介质渗透和扩散,耐腐蚀性能变差,导致对45#钢基体的防护效果减弱。

2.3 Zn-Ni/PTFE复合镀层的阻垢性能

图6所示为45#钢基体和不同Zn-Ni/PTFE复合镀层表面污垢沉积量。由图6可知,当镀液中PTFE颗粒浓度为3 g/L,复合镀层表面污垢沉积量为0.35 mg/cm²,虽然低于45#钢基体表面污垢沉积量,但是与其它复合镀层相比较。随着镀液中PTFE颗粒浓度增加到12 g/L,复合镀层表面污垢沉积量明显降低,与复合镀层中C和F元素的质量分数变化趋势呈负相关关系。由于C和F元素来源于PTFE颗粒,因此,引入复合镀层中的PTFE颗粒量影响复合镀层表面污垢沉积量。

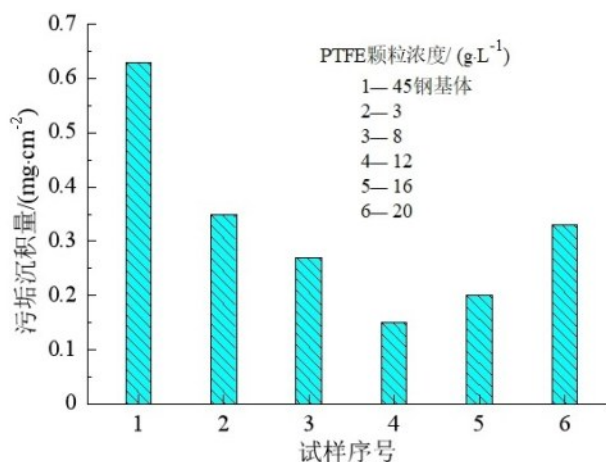


图6 45#钢基体和不同Zn-Ni/PTFE复合镀层表面污垢沉积量

Fig.6 Surface scale deposition amount of 45# steel matrix and and different Zn-Ni/PTFE composite coatings

本文选用改性PTFE颗粒,其表面能很低。根据Young-Laplace方程,固体表面能(γ_s)、固液界面表面能(γ_{sl})、液体表面能(γ_l)以及固体表面接触角(θ)的关系如下:

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos \theta \quad (3)$$

固体表面能和液体表面能都由分量组成,即 γ_s 由 γ_s^{LW} 和 γ_s^{AB} 组成, γ_l 由 γ_l^{LW} 和 γ_l^{AB} 组成,并且 γ_s^{AB} 进一步分成 γ_s^+ 和 γ_s^- , γ_l^{AB} 进一步分成 γ_l^+ 和 γ_l^- ,都代入公式(3)中得到:

$$\gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} - \gamma_{sl} = (\gamma_l^{LW} + 2\sqrt{\gamma_l^+ \gamma_l^-}) \cos \theta \quad (4)$$

固液界面表面能与固体表面能和液体表面能的关系参见公式(5)。以水作为液体介质,查阅文献得到其表面能参数为: $\gamma_l^{LW}=21.8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_l^{AB}=51.0 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_l^+=25.5 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_l^-=25.5 \text{ mJ/m}^2$,进一步推算出 $\gamma_{sl}=23.1 \text{ mJ/m}^2$ 。因此,通过测量获知45#钢基体和不同Zn-Ni/PTFE复合镀层与水的接触角便可计算出表面能。

$$\gamma_{sl} = (\sqrt{\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_l^{LW}})^2 + 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_l^-} - \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} - \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (5)$$

图7所示为45#钢基体和不同Zn-Ni/PTFE复合镀层与水的接触角,由图7可知,45#钢基体与水的接触角为78.5°。随着镀液中PTFE颗粒浓度从3 g/L增加到12 g/L,复合镀层与水的接触角相应的从80.2°增大到92.2°,然后降低到83.4°。

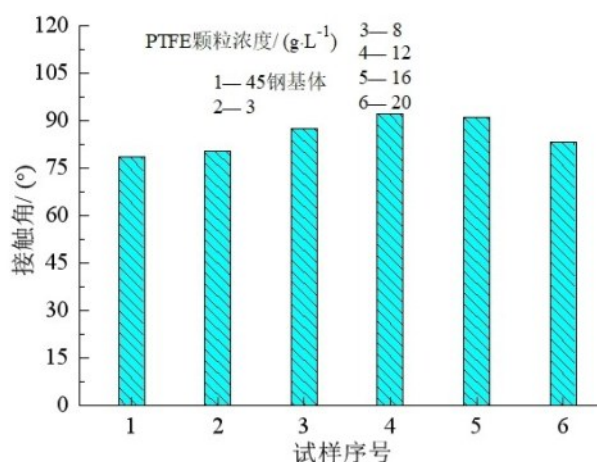


图7 45#钢基体和不同Zn-Ni/PTFE复合镀层与水的接触角

Fig.7 Contact angle of 45# steel matrix and and different Zn-Ni/PTFE composite coatings with water

图 8 所示为 45# 钢基体和不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层的表面能,由图 8 可知,45# 钢基体的表面能最高,约为 37.6 mJ/m^2 。随着镀液中 PTFE 颗粒浓度从 3 g/L 增加到 12 g/L ,复合镀层的表面能相应地从 35.5 mJ/m^2 降低到 20.3 mJ/m^2 ,然后增大到 31.5 mJ/m^2 。在一定范围内随着镀液中 PTFE 颗粒浓度增加,伴随着沉积过程引入复合镀层中的 PTFE 颗粒增多并且分散性趋好,因此复合镀层的表面能降低,这导致污垢黏附力减小,在复合镀层表面沉积变得困难,即复合镀层的阻垢性能提高。镀液中 PTFE 颗粒浓度为 12 g/L 获得的 Zn-Ni/PTFE 复合镀层表面污垢沉积量最低,仅为 0.15 mg/cm^2 ,表现出良好的阻垢性能。然而,当镀液中 PTFE 颗粒浓度达到 20 g/L ,复合镀层表面污垢沉积量反而升高达到 0.32 mg/cm^2 ,这是由于镀液中 PTFE 颗粒浓度过高的情况下引入复合镀层中的 PTFE 颗粒量少,并且呈零散分布仅在局部区域,导致复合镀层的表面能较高,污垢与复合镀层的黏附力增大,因此复合镀层表面污垢沉积量升高。

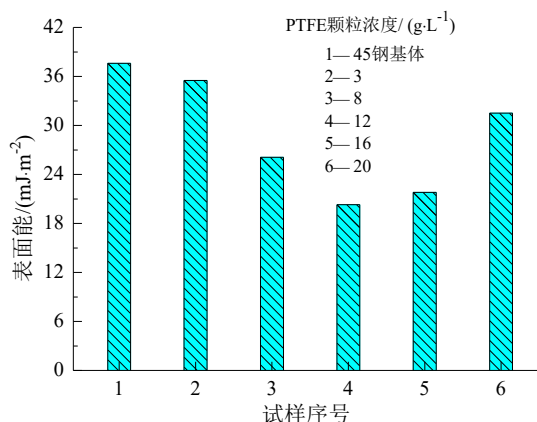


图 8 45# 钢基体和不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层的表面能
Fig.8 Surface energy of 45# steel matrix and different Zn-Ni/PTFE composite coatings

图 9 所示为不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中的阻垢率。由图 9 可知,随着镀液中 PTFE 颗粒浓度从 3 g/L 增加到 12 g/L ,复合镀层在模拟污水中的阻垢率相应地从 44.4% 升高到 76.2% ,这表明污垢在复合镀层表面沉积变得困难,复合镀层的阻垢性能逐步提高。当镀液中 PTFE 颗粒浓度为 12 g/L 获得的 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中的阻垢率最高,表现出良好的阻垢性能。然而,随着镀液中 PTFE 颗粒浓度增加到 20 g/L ,复合镀层在模

拟污水中的阻垢率反而降低,其阻垢性能与镀液中 PTFE 颗粒浓度为 12 g/L 获得的复合镀层相比明显变差。

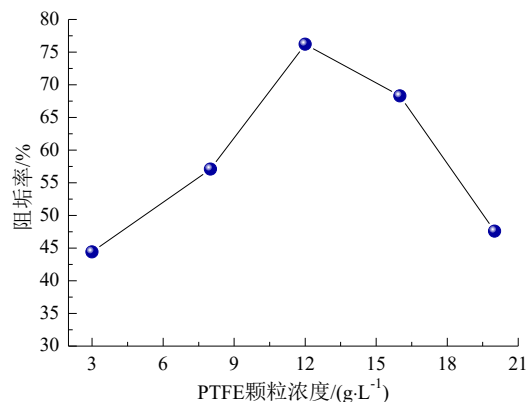


图 9 不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层在模拟污水中的阻垢率
Fig.9 Scale inhibition rate of different Zn-Ni/PTFE composite coatings in simulated wastewater

3 结论

(1) 改变镀液中 PTFE 颗粒浓度获得的不同 Zn-Ni/PTFE 复合镀层晶粒形状相似且尺寸接近,PTFE 颗粒被引入复合镀层中呈分散状态,起到屏蔽作用,有效地阻挡腐蚀介质渗透,同时降低复合镀层表面能,从而增大腐蚀反应阻力,并且阻碍污垢沉积。适当增加镀液中 PTFE 颗粒浓度获得的 Zn-Ni/PTFE 复合镀层中 PTFE 颗粒的分散性趋好,在模拟污水中的耐腐蚀与阻垢性能逐步提高。

(2) 当镀液中 PTFE 颗粒浓度为 12 g/L 时获得的 Zn-Ni/PTFE 复合镀层中引入的 PTFE 颗粒多并且分散性较好,具有最正的腐蚀电位 -509 mV 、最低的腐蚀电流密度 $1.24 \mu\text{A/cm}^2$ 和最高的极化电阻 $14.70 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,其腐蚀电流密度相比于 45# 钢基体降低了接近两个数量级,表面污垢沉积量仅为 0.15 mg/cm^2 ,阻垢率达到 76.2% 。该复合镀层在模拟污水中表现出良好的耐腐蚀与阻垢性能,能对 45# 钢基体起到较理想的延缓腐蚀和阻碍污垢沉积效果。

参考文献

- [1] Anwar S, Khan F, Zhang Y H. The performance of Zn-Ni alloy coating electrodeposited from stabilized bath[J]. Materials Science Forum, 2022, 1058: 149-155.
- [2] 刘永强, 刘光明, 范文学, 等. 聚乙二醇-600 对酸性 Zn-

- Ni合金的电沉积行为及镀层耐蚀性影响的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(2): 235-242.
- [3] Anwar S, Khan F, Caines S, et al. Influence of chloride and pH on the pitting mechanism of Zn-Ni alloy coating in sodium chloride solutions[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2021, 99(3): 680-694.
- [4] 刘军松, 潘秀, 田驰. 次磷酸钠对锌-镍合金电沉积和镀层耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(2): 77-84.
- [5] 王景涛, 宋凡福, 徐志明, 等. Ni-P-PTFE复合镀层对颗粒污垢沉积特性影响研究[J]. 化工学报, 2022, 73(10): 4594-4602.
- [6] 刘坐东, 姚响, 白文玉, 等. 化学镀Ni-P合金镀层对铁细菌微生物污垢的影响[J]. 热能动力工程, 2016, 31(5): 68-75.
- [7] 韩二锋, 黄瑞. 机械结构钢化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的耐蚀阻垢性能[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(9): 9-14.
- [8] 何凯龙, 陈颖, 冯婧, 等. Ni-P-PTFE化学复合镀层的导热及阻垢性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(2): 121-124.
- [9] 王永真, 陈颖, 何凯龙, 等. 铜基Ni-P-PTFE化学复合镀层的阻垢和导热综合性能的研究[J]. 制冷学报, 2014, 35(1): 20-24.
- [10] 程子非, 金文倩, 马春红, 等. 镍-磷-二氧化硅复合镀层在模拟地热水中的腐蚀与结垢行为[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(21): 1211-1218.
- [11] Yang J X, Wang X D, Cai Y R, et al. Corrosion resistance and electrical conductivity of V/Ce conversion coating on magnesium alloy AZ31B[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 4: 653-659.
- [12] 曾娣平, 刘志义, 吴海江, 等. 微弧氧化及封孔处理对铸造Al-Cu-Mg-Ag合金耐腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2022, 55(8): 117-124.
- [13] Liu W Y, Li X P, Xie Y X, et al. Effect of graphene on the microstructure and corrosion resistance of PEO coating formed on D16T aluminum alloy[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2022, 19(5): 2583-2597.
- [14] 凌付平. 铝合金柠檬酸-硫酸阳极氧化及镍盐-铈盐协同封闭[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(2): 35-41.
- [15] 石文龙, 李宇春, 赵野, 等. Q235钢表面涂覆含碳酸钙和石墨烯无机富锌涂层的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2022, 55(8): 8-15.
- [16] Wang Y H, Guo L S, Zhou P, et al. Corrosion resistance of Ni-P composite coating on Mg alloy: Critical role of the intermediate phosphate conversion coating layer for suppressing galvanic couple formation[J]. Aerospace Shanghai (Chinese & English), 2022, 1: 102-110.
- [17] Guo Y T, Xu Z Z, Liu M Q, et al. The corrosion resistance, biocompatibility and biomineralization of the di-calcium phosphate dihydrate coating on the surface of the additively manufactured Ni-Ti alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 622-635.
- [18] 焦云龙, 刘小君, 逢明华, 等. 固体表面液滴铺展与润湿接触线的移动分析[J]. 2016, 65(1): 016801-1-016801-8.
- [19] 王晖, 顾幅华. 固体的表面能及其亲水/疏水性[J]. 化学通报, 2009(12): 1091-1096.
- [20] 王景涛, 宋凡福, 徐志明, 等. Ni-P-PTFE复合镀层对颗粒污垢沉积特性影响研究[J]. 化工学报, 2022, 73(10): 4594-4602.
- [21] 王书敏, 张丽华, 代淑兰. 固体表面能测定方法研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(12): 3155-3161.