

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.10.009

碳钢表面电镀锌镍/有机富铝复合涂层的制备与性能

刘建国^{1*}, 金宁², 王淼², 张博伦², 韩力²,韩长智³, 王继文⁴, 李庆鹏⁵

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016; 2. 新东北电气集团高压开关有限公司, 辽宁 沈阳 110027;
3. 沈阳市航达科技有限责任公司, 辽宁 沈阳 110043; 4. 沈阳亿航精饰环保有限公司, 辽宁 沈阳 110180;
5. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 为提高碳钢表面电镀锌镍的防护性能和应用限制, 采用电镀锌镍层作为底层, 有机富铝涂层作为顶层, 设计出一种复合涂层防护体系。采用扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)、中性盐雾试验、电化学测试等手段对电镀锌镍/有机富铝复合涂层的表面/截面形貌及耐蚀性进行表征与分析。结果表明: 电镀锌镍/有机富铝复合涂层表面光滑平整, 无明显缺陷, 复合涂层体系界面结合良好, 无分层现象, 经 1500 h 中性盐雾试验后复合涂层无红锈。复合涂层较单独的电镀锌镍合金层腐蚀电流密度降低了 2 个数量级, 表现出受控的牺牲阳极作用, 并实现了在海洋防护领域的应用。复合涂层有效提升了电镀锌镍层的耐腐蚀性能, 拓宽了电镀锌镍层在腐蚀防护领域的应用范围。

关键词: 电镀锌镍; 有机富铝; 复合涂层; 耐蚀性

中图分类号: TQ630

文献标识码: A

Preparation and properties of electroplating zinc-nickel alloy/organic aluminum-rich composite coatings on carbon steel surface

Liu Jianguo^{1*}, Jin Ning², Wang Miao², Zhang Bolun², Han Li², Han Changzhi³,
Wang Jiwen⁴, Li Qingpeng⁵

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Liaoning 110016, China; 2. High Voltage Switch Co., Ltd., New Northeast Electric Group, Shenyang 110027, China; 3. Shenyang Hangda Technology Co., Ltd., Shenyang 110043, China; 4. Shenyang Yihang Technology Co., Ltd., Shenyang 110180, China; 5. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: In order to improve the protection performance and application restrictions of galvanized nickel alloys on the surface of carbon steel, the electroplating zinc-nickel layer was used as the bottom layer, and the organic aluminum coating was used as the top layer to design a composite coating protection system. The surface/section of the surface/section of the composite coating of electroplating nickel/organic aluminum coating and analysis. The surface/cross section morphology and corrosion resistance of Ni/Al composite coatings were characterized and analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), neutral salt spray test and electrochemical test.

收稿日期: 2024-07-10

修回日期: 2024-08-05

通信作者: 刘建国 (1978—), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向为环保化复合涂层防护技术, email: jgliu@imr.ac.cn

The results show that the surface of the organic aluminum coating is smooth and flat, without obvious defects. The composite coating system interface is well -combined and there is no layered phenomenon. After 1500 h neutral salt fog test, the composite coating is not red rust. The corrosion current density of the composite coating is 2 orders lower than that of the single electro Zn-Ni alloy layer, and the composite coating shows excellent protective performance, which will realize the application in the field of Marine protection. The composite coating has a higher corrosion resistance compared to the separate electroplating Zn-Ni alloy layer, which effectively solves the protection limit of electroplating nickel alloys in applications.

Keywords: electroplating zinc-nickel alloys; organic aluminum-rich; composite coating; corrosion resistance

随着我国对海洋领域开发的迅速发力，对适用于海洋环境下的钢铁构件的耐蚀性能提出了更高的要求。电镀锌镍合金镀层，具有耐腐蚀、耐磨、低氢脆等优点^[1-6]，被广泛用作高端产品的防护性镀层，主要应用于航空、汽车、船舶、海上平台等产品上^[7-8]。然而，单一的镀锌镍镀层应用于严苛的高盐雾的海洋大气环境还有很大的提升空间^[9-10]。

复合涂层技术是指采用两种（或两种以上）具有不同特性的涂层或镀层，对金属结构件进行防护，发挥不同涂镀层的技术优势，提升工件的耐腐蚀性能，有效延长使用寿命。例如文献报道的“真空渗锌+达克罗涂层”的复合涂层^[11]，应用于车辆紧固件，复合涂层的耐中性盐雾腐蚀时间（1 000 h），远高于单独的真空渗锌（192 h）和达克罗涂层（408 h）；文献报道的“达克罗+树脂封闭膜”的复合涂层，应用于酸雨和沿海环境时，轨道客车紧固件的耐中性盐雾腐蚀时间达到1 000 h^[12]，防护能力较不锈钢紧固件提升5~6倍，且具有成本优势。以上说明合适的复合涂层可以有效提升基体的耐蚀能力，具有较大的技术潜力和应用前景。

为此，本文采用电镀锌镍层作为底层，有机富铝涂层作为顶层，设计制备电镀锌镍/有机富铝复合涂层防护体系，研究并分析该涂层体系的腐蚀性能和防护机制，为复合涂层应用于重防腐涂料领域进行新的探索。

1 实 验

1.1 材料试剂与仪器

基材为Q235钢；有机富铝涂料（HD590），沈阳市航达科技有限责任公司；氯化钠（分析纯），天津鼎盛鑫化工有限公司；无水乙醇（分析纯），天津市科密欧化学试剂科技有限公司；1 200 ℃台式箱式炉(7.2 L)-KSL-1200X，重庆励迈科仪科技贸

易有限公司；W-71型喷枪，阿耐斯特岩田产业机械有限公司。

1.2 制备方法

采用表1工艺参数在Q235钢表面制备电镀锌镍样片（涂层厚度约为20 μm），样片尺寸为（100 mm×50 mm×1 mm）。在喷涂有机富铝涂料前，先对电镀锌镍合金样板用无水乙醇进行除油清洗，之后自然晾干，待用。富铝涂层的喷涂压力为0.1~0.5 MPa、喷涂距离为150~200 mm，控制涂层厚度在7~10 μm。

涂层的预烘与成膜工艺：将喷涂后的样片放在80 ℃烘箱中预烘20 min，然后将炉温升至（100±5）℃，保温30 min，成膜后，取出样片，在室温下自然冷却，最终装袋密封保存。

表 1 电镀锌镍工艺参数

Tab.1 Process parameters for electroplated nickel plating

项目	参数
氢氧化钠/(g·L ⁻¹)	110~130
镍含量/(g·L ⁻¹)	0.5~1.5
锌含量/(g·L ⁻¹)	6~9
络合剂 A/(mL·L ⁻¹)	70~80
络合剂 B/(mL·L ⁻¹)	80~90
温度/℃	20~27
电流密度/(A·dm ⁻²)	1~3

1.3 测试方法

采用XL-30FEG场发射扫描电子显微镜（SEM）表征涂镀层的形貌，结合能谱仪(EDS)分析涂层成分特征。

根据GB/T 10125—2012对样品进行中性盐雾（NSS）测试（上海衡鼎设备仪器公司，HDYW-120型盐雾箱），试验温度为(35±2) ℃，腐蚀介质为5

wt.% NaCl溶液, 盐雾箱收集的喷雾溶液的pH范围6.5~7.2, 采用连续喷雾的方式。对试样进行标号, 定期取样拍照记录。

采用电化学工作站(美国Gamry公司, Reference 3000型)对涂层进行动电位极化曲线和交流阻抗(EIS)测试, 饱和甘汞作为参比电极, Pt片作为辅助电极, 涂层作为研究电极, 电极面积为1 cm², 腐蚀介质为3.5 wt.% NaCl溶液。

动电位极化曲线的扫描速率5 mV/min。极化数据采用C-View软件进行数据拟合; 交流阻抗测试需要确认开路电位(OCP)稳定后再进行, 采用10 mV的正弦交流信号幅值, 频率范围为10⁻²~10⁵ Hz。阻抗数据采用Z-View软件进行拟合分析。绘图采用Origin 2018软件。

2 结果与分析

2.1 涂层盐雾性能

为测试不同涂层的腐蚀性能, 分别对镀锌镍层、富铝涂层、镀锌镍层/富铝复合涂层进行中性盐雾试验。如图1所示, 镀锌镍层经300 h盐雾试验后, 表面出现白锈, 说明镀锌镍层在严苛的腐蚀环境中的防护性能有待进一步提升。单独的富铝涂层, 由于涂层薄, 铝粉含量低, 仅经24 h盐雾试验, 表面涂层已有部分破损, 并出现了大量红锈。电镀镀锌镍/有机富铝复合涂层经1 500 h盐雾试验后, 表面仅出现少量白锈, 仍无红锈生成, 表现出较好的防耐盐雾性能。

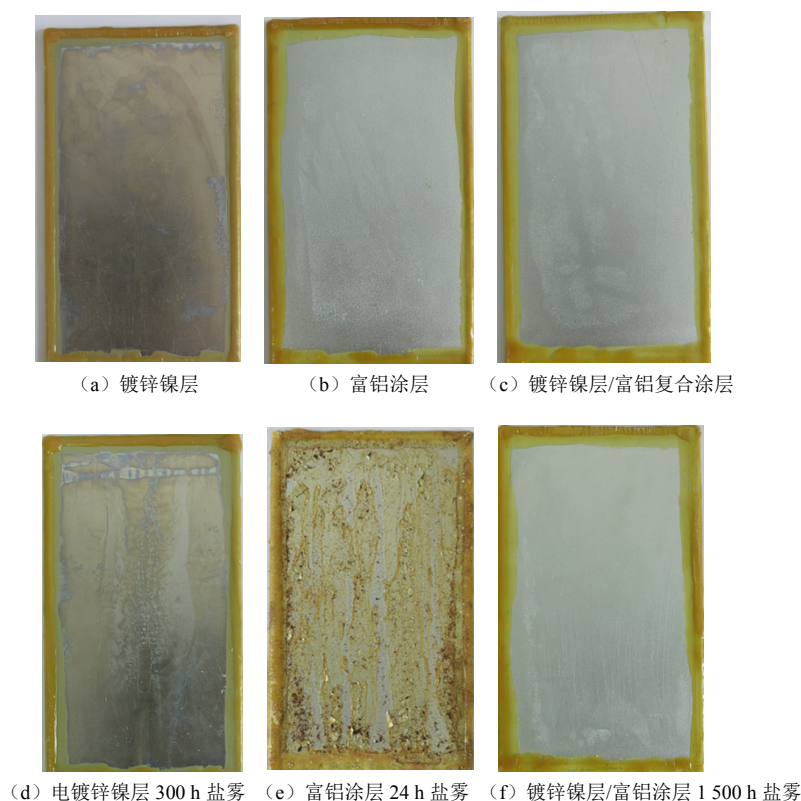


图1 不同涂层中性盐雾测试前后照片

Fig.1 Appearance of the different coatings before and after neutral salt spray test

2.2 涂层表面/截面形貌及成分分析

为探究不同涂层腐蚀前后的微观形貌及成分变化, 采用SEM与EDS对涂层表面、截面形貌及组成成分进行表征与分析, 结果如图2、图3和表2所示。可以看出, 在腐蚀前, 镀锌镍层表面呈现突起颗粒状, 与文献报道类似, 但颗粒尺寸相对较小^[13], 涂层较为平整致密, 无明显缺陷; 富铝涂层表面由片

状铝粉组成, 表面光滑、平整, 无明显缺陷; 复合涂层表面虽然观察的是富铝涂层, 但由于镀锌镍层表面的平整度不好, 导致涂装富铝涂层后, 表面平整度有所降低, 但无明显的缺陷存在。

镀锌镍层经300 h盐雾试验后, 表面平整度消失, 存在一定的孔洞, 结合EDS可以看出, 涂层中锌和镍的含量降低, 氧含量增加, 进一步证明了涂层发

生了腐蚀反应,存在大量的腐蚀产物,截面形貌也看出涂层已不连续,涂层中有氯元素的存在,且发生了基体的腐蚀。

富铝涂层腐蚀前期观察到明显的片状铝粉层叠排布,与片状金属粉涂层类似^[14]。经 24 h 盐雾试验后,表面及截面均无法观察到片状铝粉的形貌特征,结合 EDS 可以看出,铝元素含量大量减少,同时检测出大量的铁元素和少量的氯元素(为红锈),

进一步说明单层的富铝涂层无法对碳钢基材起到保护作用。

镀锌镍/富铝复合涂层经 1 500 h 盐雾试验后,表面和截面形貌变化较腐蚀之前并不明显,可以清晰地看到富铝涂层完整连续。尽管检测到少量的氯元素,但镀锌镍镀层仍然连续,仅局部略有腐蚀,但并没有引起基体的腐蚀,结合表面宏观图片,进一步证明复合涂层体系具有优异的耐盐雾性能。

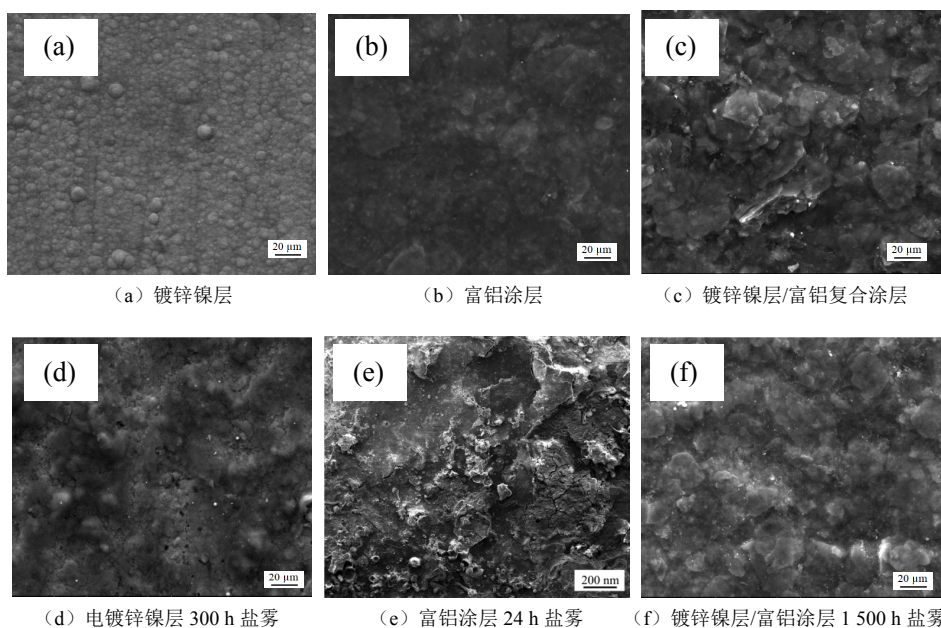


图 2 不同涂层中性盐雾测试前后 SEM 表面照片

Fig.2 Surface morphologies of the different coatings before and after neutral salt spray test

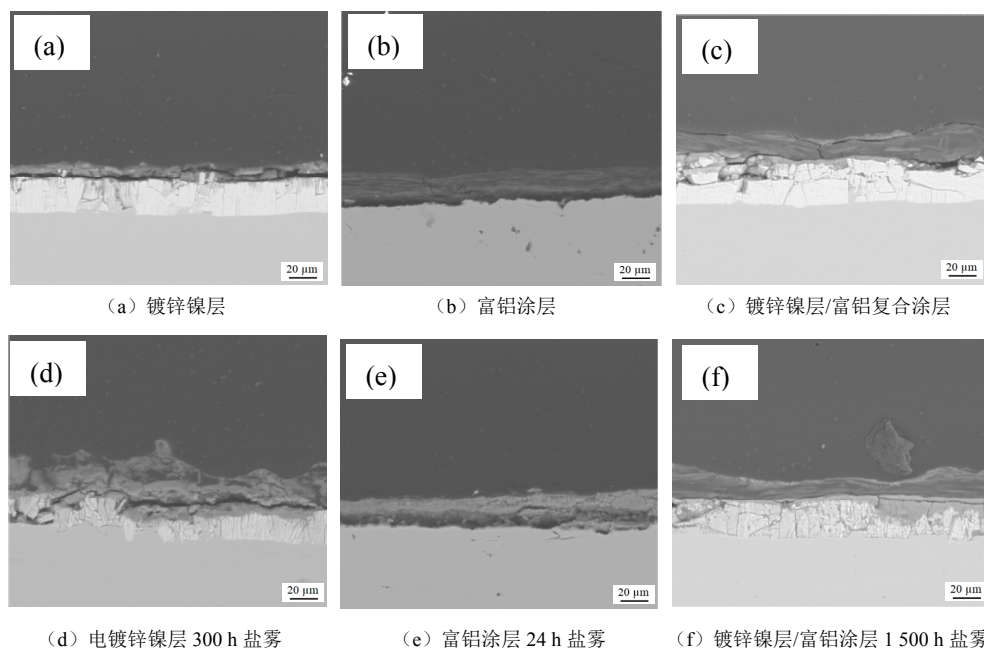


图 3 不同涂层中性盐雾测试前后 SEM 截面照片

Fig.3 Cross-sectional morphologies of the different coatings before and after neutral salt spray test

表2 不同涂层的截面 EDS 分析数据

Tab.2 EDS analysis data for cross sections of different coatings

涂层种类	元素含量/(at.%)					
	O	Zn	Ni	Al	Cl	Fe
电镀锌镍	33.97	51.77	14.26	—	—	—
富铝涂层	55.25	—	—	44.75	—	—
电镀锌镍/富铝复合涂层-锌镍层	7.19	14.22	78.58	—	—	—
电镀锌镍/富铝复合涂层-富铝层	54.03	—	—	45.32	—	—
镀锌镍层-盐雾后	68.46	25.73	5.65	—	0.17	—
富铝涂层-盐雾后	62.71	—	—	1.51	0.36	35.42
电镀锌镍/富铝复合涂层-盐雾后锌镍层	39.28	49.07	17.68	—	0.27	—
电镀锌镍/富铝复合涂层-盐雾后富铝层	52.76	—	—	47.14	0.09	—

2.3 涂层电化学性能分析

2.3.1 动电位极化曲线分析

图4是不同样品的动电位极化曲线,表3是不同样品的极化曲线拟合数据。由动电位极化结果(图4和表3)可以看出,富铝涂层的自腐蚀电位在 -0.685 V ,尽管低于基体碳钢的自腐蚀电位,但其为基体碳钢提供牺牲阳极的保护作用的驱动力较小^[15],因此尽管涂层因铝粉的存在表现出一定的钝化行为,但其防护性能相对较差。镀锌镍涂层的自腐蚀电位则在 -0.783 V ,显然可以为基体提供一定程度的牺牲阳极保护^[16],这也使得其盐雾腐蚀时间达到300 h。

电镀锌镍/富铝复合涂层的自腐蚀电位在 -0.925 V ,同时,其自腐蚀电流也较单独的富铝涂层和镀锌镍涂层分别低1个和2个数量级,且还表现出一定的钝化行为。这表明富铝涂层有效地阻挡腐蚀介质的浸入,同时使得镀锌镍的牺牲阳极保护作用大幅提升,结合铝粉自身的钝化作用,使得腐蚀速率大幅减缓,更好地保护了碳钢基体,具有较好的耐蚀性。

图5为复合涂层在中性盐雾试验1500 h 后的动电位极化曲线,表4为对应的拟合数据。可以看出,1500 h盐雾实验后,复合涂层的自腐蚀电位略有升

高(-0.857 V),表明其牺牲阳极保护作用依然存在。钝化作用表现不明显,这是由于腐蚀导致铝粉外层的氧化层被破坏。但自腐蚀电流明显降低,极化电阻也大幅升高,推测是由于表层铝粉被腐蚀后,所产生腐蚀产物形成阻挡层,进一步阻挡了腐蚀介质的渗入^[17]。这也是复合涂层具有较好防护性能的原因。

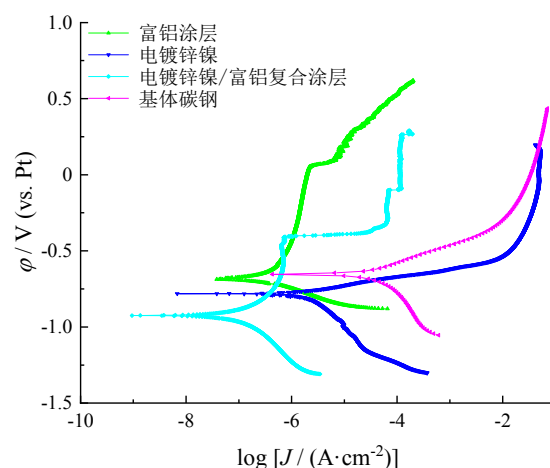


图4 不同样品的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of the different samples

表3 不同样品的极化曲线拟合数据

Tab.3 Fitting data of potentiodynamic polarization curves of the different samples

样品名称	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	$J_{\text{corr}}/(\text{A cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \text{ cm}^{-2})$
基体碳钢	-0.658	2.99×10^{-5}	8.72×10^4
富铝涂层	-0.685	3.13×10^{-7}	8.32×10^4
电镀锌镍	-0.783	2.27×10^{-6}	1.15×10^4
电镀锌镍/富铝复合涂层	-0.925	6.38×10^{-8}	4.09×10^5

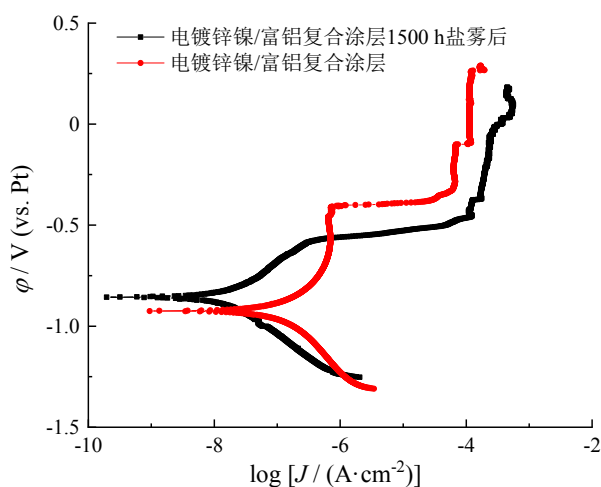


图5 复合涂层在中性盐雾试验1500 h后的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of the composite coating after 1500 h of neutral salt spray test

表4 不同样品的极化曲线拟合数据

Tab.4 Fitting data of potentiodynamic polarization curves of the different samples

样品名称	$\varphi_{\text{corr}} / \text{V}$ (vs. SCE)	$J_{\text{corr}} /$ ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_p /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
电镀锌镍/富铝复合涂层	-0.925	6.38×10^{-8}	4.09×10^5
电镀锌镍/富铝复合涂层 1500 h 盐雾后	-0.857	1.12×10^{-8}	2.33×10^6

2.3.2 电化学阻抗谱分析

图6为电镀锌镍在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间的电化学曲线,可以看出对于电镀锌镍层,在刚接触腐蚀介质时,Nyquist曲线就表现为两个弧,高频区容抗弧对应镀层阻抗(如表面氧化物膜),低频区容抗弧则对应镀层中金属腐蚀的电化学反应。随浸泡时间的延长,涂层模值 $|Z|$ 迅速降低,Nyquist曲线也逐渐演变呈现出典型的扩散行为,说明镀锌镍层已经发生腐蚀反应,且腐蚀产物已经覆盖涂层表面导致腐蚀介质的渗入受到扩散控制。采用图7所示的等效电路进行拟合结果列于表5,浸泡1 h~15 d采用7(a),浸泡42~56 d采用7(b)。其中, R_1 为溶液电阻; CPE_1 为镀层表面膜层电容; R_2 为镀层表面膜层电阻; CPE_2 为镀层发生腐蚀电化学反应的双层电容^[18]; R_3 为镀层发生腐蚀电化学反应的

电荷转移电阻; W_1 则是代表扩散行为的特征参数。

可以看出,电镀锌镍的膜层电阻 R_2 随浸泡时间的延长,整体呈降低—升高—再降低的趋势,且双电层电容则呈先升高—降低—再升高的趋势,这说明镀锌镍涂层随腐蚀介质的不断渗入,涂层电阻降低,但随着腐蚀产物的不断生成,涂层的腐蚀电阻有所增加,涂层的电容也有降低。 R_3 也因腐蚀产物的覆盖和阻挡作用,呈现先降低后升高的趋势。但总体上,涂层的模值 $|Z|$ 呈降低趋势也说明镀锌镍涂层的防护能力在逐渐下降。

图8为复合涂层样品浸泡不同时间的电化学曲线。对于复合涂层,在刚接触腐蚀介质时(1 h),模值 $|Z|$ 很高,这说明有机成膜物的存在使得腐蚀介质的渗入较为困难。随着浸泡时间的延长,在Nyquist曲线中2个容抗弧特征不断显现,说明腐蚀介质已经不断渗入,发生了铝粉及镀锌镍层的电化学腐蚀。

采用图7(a)所示的等效电路对电化学阻抗谱进行拟合,结果列于表6。其中, R_1 为溶液电阻; CPE_1 为富铝涂层的膜层电容; R_2 为富铝涂层的膜层电阻; CPE_2 为涂层膜层腐蚀电化学反应的双电层电容; R_3 为膜层或膜下发生腐蚀电化学反应的电荷转移电阻(铝粉或镀锌镍层)。

可以看出,涂层的模值 $|Z|$ 及代表涂层电阻的 R_2 呈先降低后升高的趋势。降低是由于腐蚀介质的不断进入所致,而升高则是由于铝粉的钝化及腐蚀产物的封闭阻挡作用,使得涂层的电阻值升高,同时电容值则逐渐降低。相应的,代表铝粉或镀锌镍层电化学腐蚀阻抗的 R_3 呈现相似的先降低后升高的趋势,说明涂层对其保护作用因腐蚀的进行而提高,并逐渐平稳。显然,富铝涂层的存在,有效地延缓了镀锌镍层的腐蚀,辅以铝粉的钝化与腐蚀产物的封闭阻挡作用,使得复合涂层表现出优异的防护效果^[19]。

图9为复合涂层在中性盐雾试验1500 h后的电化学曲线,表7为相应的拟合数据。由图9可以看出,盐雾腐蚀后的复合涂层,仍具有较高的模值 $|Z|$,且高于浸泡1 d的复合涂层样品,甚至接近浸泡1 h样品的模值。且代表电化学腐蚀的 R_3 (采用图7(a)所示的等效电路拟合)也与浸泡1 h样品处于同一数量级。推测是由于腐蚀后样品的腐蚀产物产生封闭和阻挡作用,使得复合涂层具有较好的长效防护性能,这与极化曲线测试所获得结果相一致。

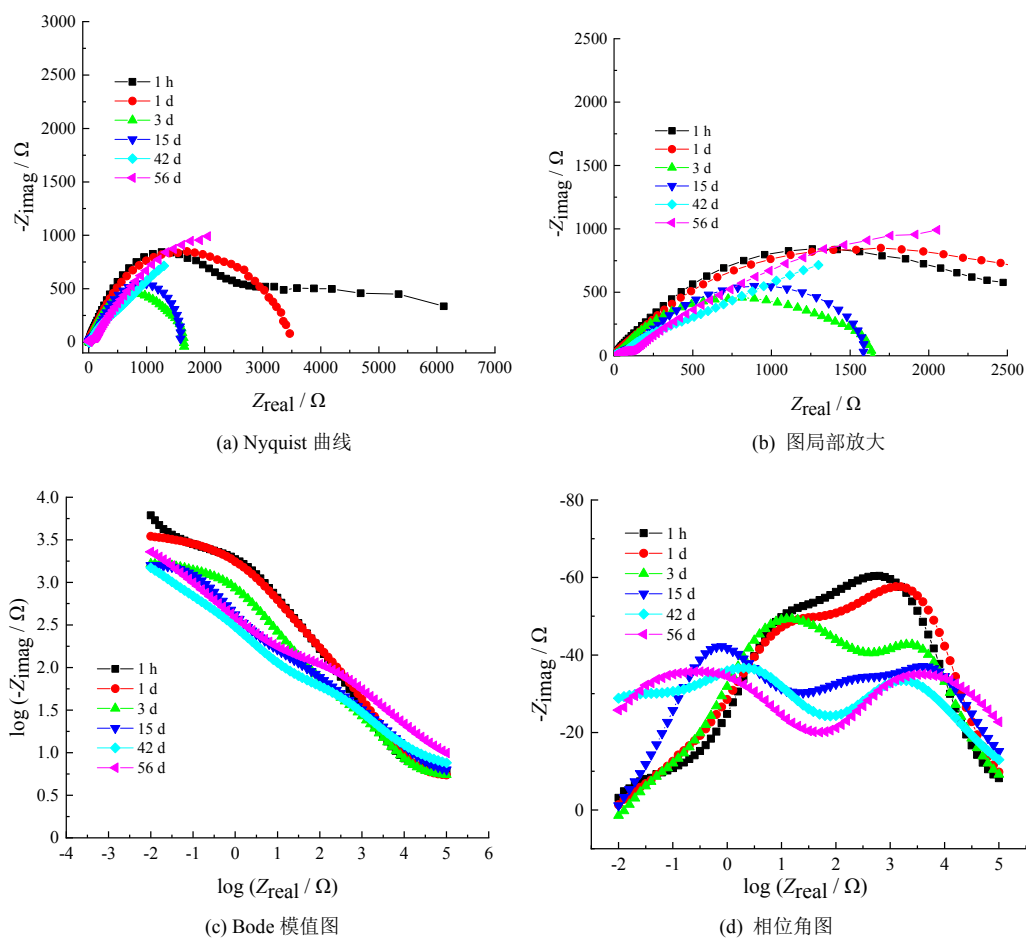


图 6 电镀锌镍在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学曲线

Fig.6 Electrochemical curves of the electroplating zinc-nickel layer immersed in 3.5% NaCl solution for different time

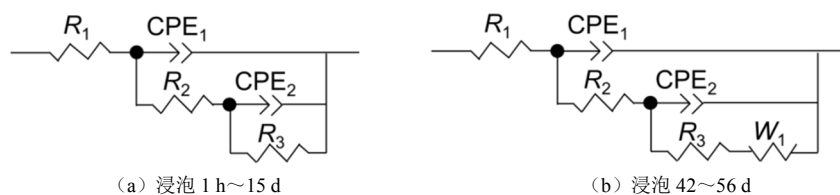


图 7 阻抗谱拟合等效电路

Fig.7 Fitting equivalent circuit of impedance spectrum

表 5 电镀锌镍样品浸泡不同时间的阻抗拟合结果

Tab.5 Fitting data of EIS of the electroplating zinc-nickel layer for different time

样品浸泡时间	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_1\text{-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_1\text{-P}$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_2\text{-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_2\text{-P}$	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$W_1\text{-R}$	$W_1\text{-T}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$W_1\text{-P}$
1 h	5.61	2.92×10^{-5}	0.80	513.20	5.71×10^{-4}	0.70	2 295.00	—	—	—
1 d	4.77	2.90×10^{-5}	0.77	392.60	1.02×10^{-3}	0.61	2 979.00	—	—	—
3 d	4.44	1.54×10^{-4}	0.64	171.00	7.07×10^{-4}	0.79	1 446.00	—	—	—
15 d	3.43	4.84×10^{-4}	0.49	326.60	2.37×10^{-3}	0.95	1 738.00	—	—	—
42 d	5.96	2.46×10^{-4}	0.56	99.20	1.34×10^{-2}	0.50	2 206.00	7 642	2 843	0.31
56 d	5.37	1.49×10^{-4}	0.53	176.40	1.20×10^{-2}	0.47	7 042.00	3 727	13.41	0.08

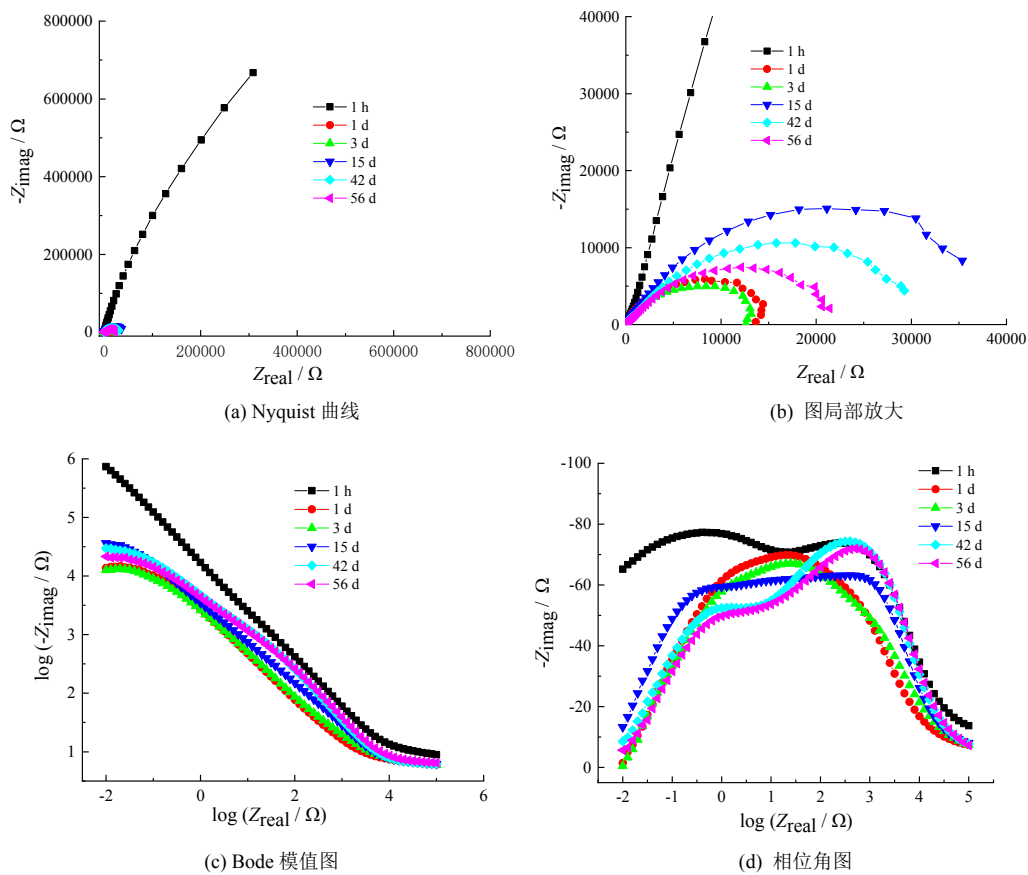


图 8 复合涂层样品浸泡不同时间的电化学曲线

Fig.8 Electrochemical curves of composite coating samples soaked for different time

表 6 复合涂层样品浸泡不同时间的阻抗谱拟合参数（等效电路图 7（a））

Tab.6 Fitting data of electrochemical impedance spectra of the composite coating immersed in 3.5% NaCl solution for different time

样品浸泡 时间	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_1\text{-T}/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_1\text{-P}$	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_2\text{-T}/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_2\text{-P}$	$R_3/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
1 h	8.99	9.30×10^{-6}	0.85	6 373.00	2.95×10^{-6}	0.85	3.18×10^6
1 d	6.36	7.53×10^{-5}	0.80	3 667.00	1.31×10^{-5}	0.70	12 330.00
3 d	6.06	8.18×10^{-5}	0.76	3 913.00	1.31×10^{-5}	0.85	10 624.00
15 d	5.76	4.30×10^{-5}	0.78	2 355.00	7.06×10^{-4}	0.74	45 611.00
42 d	5.96	1.43×10^{-4}	0.87	2 474.00	5.46×10^{-4}	0.71	33 512.00
56 d	6.13	1.57×10^{-4}	0.85	2 033.00	5.9×10^{-5}	0.68	24 628.00

综上结果分析可以推测，复合涂层表现出优异的防护效果，其原因是：富铝涂层的存在和层叠排布的片状铝粉大大减缓了腐蚀介质渗入至镀锌镍层的数量和时间^[20-21]。少量渗入的腐蚀介质也被镀锌镍合金镀层的牺牲阳极作用所消耗，未发生涂层迅速腐蚀迹象，不会产生具有较大体积的腐蚀产物，导致顶层失效。也就是说，富铝涂层的存在，大幅提升了镀锌镍镀层的牺牲阳极保护作用；另外，随腐

蚀介质的不断渗入，片状铝粉表面因腐蚀（或钝化）生成的腐蚀产物包裹在铝粉表面，及时填充到铝粉之间的缝隙中（图10），进一步阻挡了腐蚀介质渗入其下的镀锌镍层，延缓镀锌镍镀层的腐蚀，大幅提升镀锌镍镀层的牺牲阳极保护时间和保护能力。因此，这种受控牺牲阳极的保护作用，使得复合涂层具有优异的防护性能。

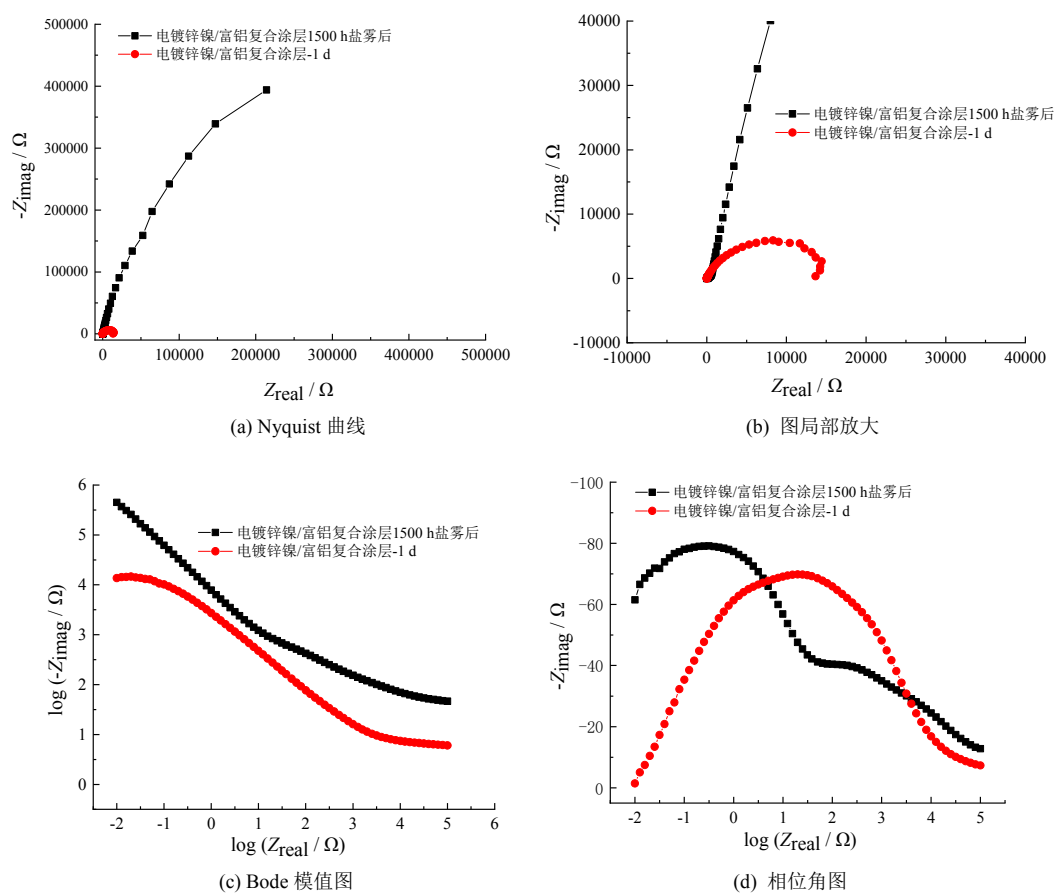


图 9 复合涂层在中性盐雾试验 1 500 h 后的电化学曲线

Fig.9 Electrochemical curves of the composite coating after neutral salt spray test for 1 500 h

表 7 复合涂层在中性盐雾试验 1 500 h 后的阻抗谱拟合参数 (采用等效电路图 7 (a))

Tab.7 Fitting data of electrochemical impedance spectra of the composite coating after 1 500 h of neutral salt spray test immersed in 3.5% NaCl solution

样品实验条件	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_1\text{-T}/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_1\text{-P}$	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_2\text{-T}/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\text{CPE}_2\text{-P}$	$R_3/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
电镀锌镍/富铝复合涂层 1 500 h 盐雾后	50.74	5.69×10^{-6}	0.80	408.40	1.96×10^{-5}	0.85	3.63×10^6
电镀锌镍/富铝复合涂层-1 d	6.30	8.21×10^{-5}	0.78	9 881.00	6.30×10^{-7}	0.70	5 956.00

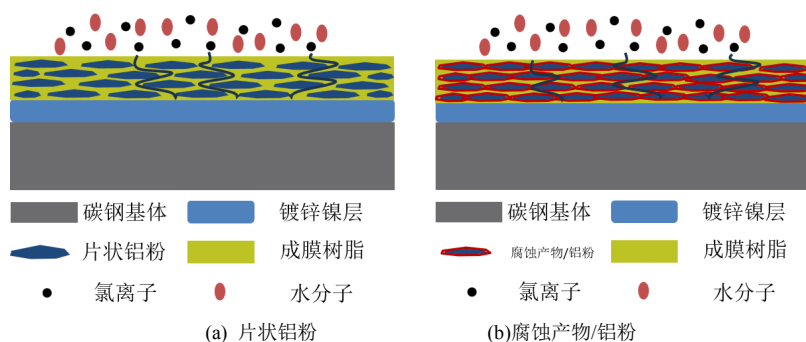


图 10 复合涂层防护原理示意图

Fig.10 Schematic diagram of protection principle of composite coating

2.4 复合涂层应用案例

本文的电镀锌镍/富铝复合涂层处理的紧固件、配合件, 已实际应用于国家电网特高压、户外隔离

开关产品中, 在高盐、高湿恶劣环境中 (如东海上风电项目等C5及以上腐蚀等级) 表现优异, 如图11、图12和图13所示。



图 11 电镀锌镍/有机富铝复合涂层紧固件在高压交流隔离开关的应用

Fig.11 Application of the fasteners with electroplating zinc-nickel alloy/organic aluminum-rich composite coating in high-voltage AC isolation switches



图 12 采用复合涂层的零部件

Fig.12 Parts with composite coating

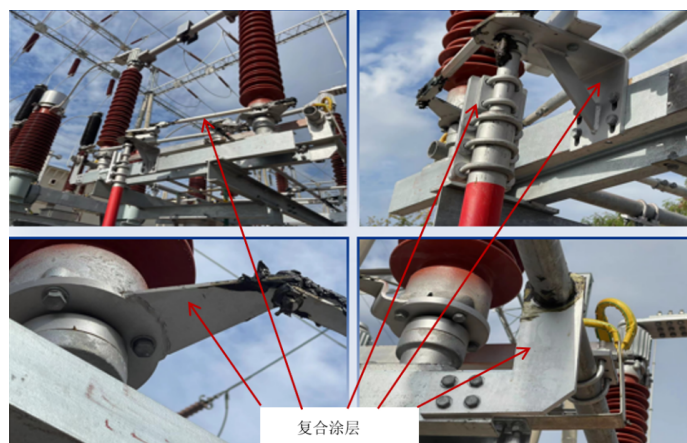


图 13 现场运行的大量使用复合涂层的户外隔离开关 (福建玉围工程) 零部件

Fig.13 A large number of outdoor isolation switch components using composite coating (Fujian Yuwei Project) for field operation

3 结 论

(1) 本文制备了电镀锌镍/有机富铝复合涂层, 复合涂层表现出更低的腐蚀电位和更小的腐蚀电流。

(2) 复合涂层在腐蚀过程中, 模值 $|Z|$ 呈现出先降低后升高并接近平稳的变化趋势, 可归因于富铝涂层中铝粉的钝化及腐蚀产物的阻挡和封闭作用。

(3) 复合涂层具有受控的牺牲阳极保护作用, 使其表现出优异的防护效果, 盐雾试验1 500 h无红锈。

参考文献

- [1] 刘军松, 刘定富, 苏琪, 等. 电镀 Zn-Ni-P 合金及其耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(2): 1-5.
- [2] 李景轩. 一种新型锌镍合金电镀工艺及镀层的耐蚀性[J]. 材料保护, 2018, 51(9): 74-79.
- [3] 安茂忠, 冯忠宝, 任丽丽, 等. 电镀 Zn-Ni 合金研究进展与应用现状[J]. 材料科学与工艺, 2017, 25(4): 1-10.
- [4] 曾邱, 李智勇, 马梦婷, 等. 镀液组成对碱性体系 Zn-Ni 合金镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 244-251.
- [5] 陈伟, 唐凌燕, 周英, 等. 锌镍合金镀工艺优化及镀层耐腐蚀性的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 110-114.
- [6] 王亚伟, 乔永莲, 沙春鹏, 等. 航空用 30CrMnSiNi2A 高强钢电镀锌-镍合金层及其对氢脆性能的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(12): 61-62.
- [7] 李博, 赵金航, 肖细军. 电镀锌-镍合金替代镀镉、镀镉-钛工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(3): 43-46.
- [8] 杨志业, 胡遐林, 王进军, 等. 民用飞机镀锌镍工艺研究[J]. 材料保护, 2022, 55(3): 98-101.
- [9] 张国清. 锌镍合金镀层在海洋大气环境紧固件防护上的应用[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(1): 12-14.
- [10] 单凤君, 王双红. 工艺参数对锌镍合金镀层组织及性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(11): 529-533.
- [11] 边飞龙, 黄燕滨, 时小军, 等. 海洋环境下螺纹紧固件复合防腐技术[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(12): 64-66.
- [12] 钱秀敏. 达克罗技术及其在轨道客车上的应用[J]. 机车车辆工艺, 2006(1): 16-17.
- [13] 郭强, 白鹏英, 孟庆保, 等. 电镀锌镍合金与热渗锌涂层热带海洋大气环境腐蚀规律对比分析[J]. 装备环境工程, 2023, 20(7): 127-134.
- [14] 徐驰, 卞启玉, 邓志远, 等. 成膜温度对无铬达克罗涂层结构组成和耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2024, 43(2): 131-142.
- [15] Matsuzaki A, Yamaji T, Yamashita M. Development of a new organic composite coating for enhancing corrosion resistance of 55% Al-Zn alloy coated steel sheet [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169/170: 655-657.
- [16] 季利亚, 姚正军. 无铬达克罗涂层的工艺研究[J]. 电镀与环保, 2011, 31(3): 22-24.
- [17] Liu J G, Gong G P, Yan C W. EIS study of corrosion behaviour of organic coating /dacromet composite systems [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(16): 3320-3332.
- [18] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2022: 26-27.
- [19] Liu J G, Gong G P, Yan C W. Electrochemical characteristics of corrosion behavior of organic /dacromet composite systems pretreated with gamma-aminopropyltriethoxy silane [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16/17): 4976-4986.
- [20] 李慧莹, 赵君文, 戴光泽, 等. 钼酸钠含量对无铬锌铝涂层性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34 (2): 2015-2109.
- [21] 李庆鹏, 许茜, 刘建国, 等. 水性无铬达克罗涂料的制备与性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 559-565.