

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.09.013

非晶态 Co-Mo-P 合金镀层的制备及其对 Q235 钢的腐蚀防护作用

陈淼¹, 林彰银^{2*}

(1. 邵阳职业技术学院 建筑工程学院, 湖南 邵阳 422000; 2. 邵阳学院, 湖南 邵阳 422000)

摘要: 采用电沉积方法在 Q235 钢表面制备出非晶态 Co-Mo-P 合金镀层, 以期有效提高 Q235 钢的耐腐蚀性能从而增强混凝土结构的耐久性。实验结果表明: 非晶态 Co-Mo-P 合金镀层的表面粗糙度仅为 $0.41\ \mu\text{m}$, 平整度和致密性好于相同厚度的 Zn-Ni 合金镀层和热镀锌层。与 Zn-Ni 合金镀层和热镀锌层相比, 非晶态 Co-Mo-P 合金镀层具有更高的膜层电阻、电荷转移电阻、低频阻抗值 ($|Z|_{0.01\text{Hz}}$) 和最大相位角, 分别为 $1.44\times 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $8.95\times 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $1.50\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 66.6° , 并且在模拟混凝土孔隙液中浸泡腐蚀 10 d 后整体腐蚀程度最轻, 腐蚀失重低至 $1.42\times 10^{-3}\ \text{g}/\text{cm}^2$, 表现出优异的耐腐蚀性能, 能够为 Q235 钢提供长期有效的腐蚀防护作用。原因归结为非晶态 Co-Mo-P 合金镀层无晶界且不存在位错缺陷, 加之表面孔洞很少, 能更有效阻隔腐蚀介质并阻断其扩散路径。

关键词: 非晶态 Co-Mo-P 合金镀层; 电沉积; 耐腐蚀性能; 腐蚀防护作用

中图分类号: TQ153.6

文献标识码: A

Preparation of amorphous Co-Mo-P alloy coating and its corrosion protection effect on Q235 steel

Chen Miao¹, Lin Zhangyin^{2*}

(1. Institute of Architectural Engineering, Shaoyang Polytechnic, Shaoyang 422000, China;

2. Shaoyang University, Shaoyang 422000, China)

Abstract: The amorphous Co-Mo-P alloy coating was prepared by electrodeposition on the surface of Q235 steel in order to effectively improve the corrosion resistance of Q235 steel and enhance the durability of concrete structures. The experimental results show that the surface roughness of the amorphous Co-Mo-P alloy coating is only $0.41\ \mu\text{m}$, and the flatness and compactness of the amorphous Co-Mo-P alloy coating are better than those of Zn-Ni alloy coating and hot-dip galvanizing coating with the same thickness. Compared with Zn-Ni alloy coating and hot-dip galvanizing coating, the amorphous Co-Mo-P alloy coating has higher film resistance, charge transfer resistance, low frequency impedance ($|Z|_{0.01\text{Hz}}$) and maximum phase angle, which are $1.44\times 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, $8.95\times 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, $1.50\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 66.6° , respectively. After 10 days of immersion in simulated concrete pore solution, the overall corrosion degree of amorphous Co-Mo-P alloy coating is the lightest, and the corrosion weight loss is only $1.42\times 10^{-3}\ \text{g}/\text{cm}^2$.

收稿日期: 2024-01-29

修回日期: 2024-04-26

作者简介: 陈淼 (1985—), 本科, 讲师, 主要研究方向: 建筑工程材料、金属材料等, email:

Chen_mSYedu@163.com

通信作者: 林彰银 (1973—), 硕士, 副教授, 主要研究方向: 建筑工程材料、腐蚀防护技术等, email:

Tech_2264edu@163.com

基金项目: 2023 年湖南省教育科学规划项目 (ND226403)

indicating that amorphous Co-Mo-P alloy coating possesses excellent corrosion resistance and it can provide long-term effective corrosion protection for Q235 steel. The reason is that the amorphous Co-Mo-P alloy coating has no grain boundary and no dislocation defects, and the surface holes are few, which can more effectively block the corrosive medium and block its diffusion path.

Keywords: amorphous Co-Mo-P alloy coating; electrodeposition; corrosion resistance; corrosion protection effect

特殊的原子排列结构加之无晶界且不存在位错、扭曲等缺陷,赋予非晶态镀层优异的物化性能和机械性能^[1-5]。在航空航天、电子、化工和海洋工程等领域,非晶态镀层能满足苛刻的使用要求,比如承受多种介质造成的腐蚀、交变载荷导致的过度磨损等,较常规镀层具有更高的应用价值。近年来研究表明,采用电沉积或化学镀方法均能制备出非晶态镀层。但相比较而言,采用电沉积方法制备非晶态镀层具有成本低廉、节能环保以及镀液维护方便等优点,更受青睐。围绕非晶态镀层的制备工艺参数优化、性能测试与分析等方面,国内外学者开展了大量研究工作^[6-10]。

然而,目前关于非晶态镀层相关研究主要针对镍基非晶态镀层^[11-13],关于钴基非晶态镀层的研究鲜见报道。鉴于钴基非晶态镀层在多个领域具有较高应用价值,因此有必要针对钴基非晶态镀层开展专题性研究。本文采用电沉积方法在Q235钢表面制备出非晶态Co-Mo-P合金镀层,旨在利用非晶态镀层优异的耐腐蚀性能为Q235钢提供长期有效的腐蚀防护作用,从而增强Q235钢在混凝土环境中的耐久性,也为钴基非晶态镀层应用于建筑领域提供实

验依据。

1 实验

1.1 基体预处理

将Q235钢板裁切成尺寸均等的试样(40 mm×20 mm×1 mm)作为基体,其预处理流程如下:(1)依次用800#、1500#、2000#砂纸打磨试样正反面;(2)打磨后试样放入无水乙醇中,超声波清洗10 min实现脱脂除油;(3)除油后试样放入稀盐酸(10 vol.%)中,静置1 min实现表面活化;(4)用蒸馏水冲洗活化后试样,迅速吹干待用。

1.2 Co-Mo-P合金镀层和 Zn-Ni合金镀层的制备

将预处理后Q235钢试样作为阴极,电解镍板(纯度高于99.99%)作为阳极,都固定在挂架上(两者间距35 mm),然后浸入以硫酸钴和钼酸钠为主盐的镀液中,主要成分如表1所示。通过水浴传导加热镀液,在镀液升温 and 保温过程中持续进行磁力搅拌,恒定转速为400 r/min。待镀液温度稳定在(60±1)℃,阳极与阴极通电开始实验制备Co-Mo-P合金镀层,电流密度设定2 A/dm²,实验过程持续120 min。

表1 不同镀液的主要成分

Tab.1 Main composition of different bath

类型	试剂及质量浓度/(g·L ⁻¹)							
	硫酸钴	钼酸钠	次亚磷酸钠	柠檬酸氢二铵	氯化锌	硫酸镍	硼酸	硫酸钠
Co-Mo-P合金镀层	35	15	10	90	—	—	30	25
Zn-Ni合金镀层	—	—	—	90	25	30	30	25

同样将预处理后Q235钢试样作为阴极,锌锭(纯度高于99.99%)作为阳极,都固定在挂架上(两者间距35 mm),然后浸入以氯化锌和硫酸镍为主盐的镀液中,主要成分如表1所示。通过水浴传导加热镀液并辅助磁力搅拌(恒定转速为400 r/min),待镀液温度稳定在(50±1)℃,阳极与阴极通电开始实验制备Zn-Ni合金镀层做对比,电流密度设定2 A/dm²,实验过程持续100 min。

另外,外购以Q235钢作为基体的无花纹热镀锌板也用做对比,热镀锌层的厚度约20 μm。通过调节制备Co-Mo-P合金镀层和Zn-Ni合金镀层实验用时,确保Co-Mo-P合金镀层、Zn-Ni合金镀层的厚度与热镀锌层基本相同,便于后续比较。

1.3 表征与性能测试

将裁切样品固定在扫描电镜(FEI NanoSEM450型)的载物台上,放大不同倍数(2 500倍、40 000

倍)观察Co-Mo-P合金镀层、Zn-Ni合金镀层和热镀锌层的微观形貌。与此同时,采用电子能谱仪(Xplore型)分析Co-Mo-P合金镀层、Zn-Ni合金镀层和热镀锌层的成分。同样将裁切样品固定在X射线衍射仪(D8 Advance型)的载物台上,分析Co-Mo-P合金镀层、Zn-Ni合金镀层和热镀锌层的晶相结构,测试条件为:电压40 kV、电流40 mA、扫描角度 $25^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 、步长 0.02° 。

采用三维轮廓仪(Super View W1型)通过探针沿着特定路径扫描获得能够反映Co-Mo-P合金镀层、Zn-Ni合金镀层和热镀锌层轮廓形状的曲线,并对轮廓曲线测试数据进行拟合得到不同镀层的表面粗糙度。

采用电化学工作站(Parstat 2273型)分别测试Co-Mo-P合金镀层、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层在模拟混凝土孔隙液(向饱和氢氧化钙溶液中添加5 g/L氯化钠)中的电化学阻抗谱,标准三电极体系:待测不同镀层试样(工作电极)、饱和甘汞电极(参比电极)、铂电极(辅助电极)。测试前将待测试样浸泡在模拟混凝土孔隙液中直至开路电位达到稳定状态,然后开始测试,频率范围 $0.01\sim 10^5$ Hz,激励信号为幅值10 mV的正弦波。结合电化学阻抗谱拟合结果分析Co-Mo-P合金镀层、Zn-Ni合金镀层和热镀锌层的耐腐蚀性能。

此外,参考JB/T 7901—1999设计针对于Co-Mo-P

合金镀层、Zn-Ni合金镀层和热镀锌层的全浸腐蚀实验,腐蚀介质同样为模拟混凝土孔隙液。实验条件为:溶液温度 20°C 、静态浸泡10 d。实验结束后用蒸馏水冲洗试样,然后放入外购的化学溶液中去除试样表面腐蚀产物。取出试样再次用蒸馏水冲洗,迅速吹干后称重计算腐蚀失重,同时采用扫描电镜观察Co-Mo-P合金镀层、Zn-Ni合金镀层和热镀锌层浸泡腐蚀10 d后的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图1(a)为Q235钢的微观形貌,图1(b)和1(c)为Zn-Ni合金镀层的微观形貌,图1(d)为热镀锌层的微观形貌,图1(e)和1(f)为Co-Mo-P合金镀层的微观形貌。对比图1(a)、1(b)、1(d)和1(e)发现,Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层均完全覆盖Q235钢表面,但它们呈现明显不同的形貌特征。Zn-Ni合金镀层具有块状晶粒,从图1(c)可见规则的晶体结构和轮廓清晰的晶界,晶粒无序堆积形成较深的空隙,其表面显得粗糙。热镀锌层表面较为平整,致密性明显好于Zn-Ni合金镀层,但局部存在褶皱,还存在少量孔洞和微突起。Co-Mo-P合金镀层具有类似胞状晶粒,从图1(f)看不到规则的晶体结构和轮廓清晰的晶界,也不存在位错缺陷,孔洞也较少,其表面更平整致密。

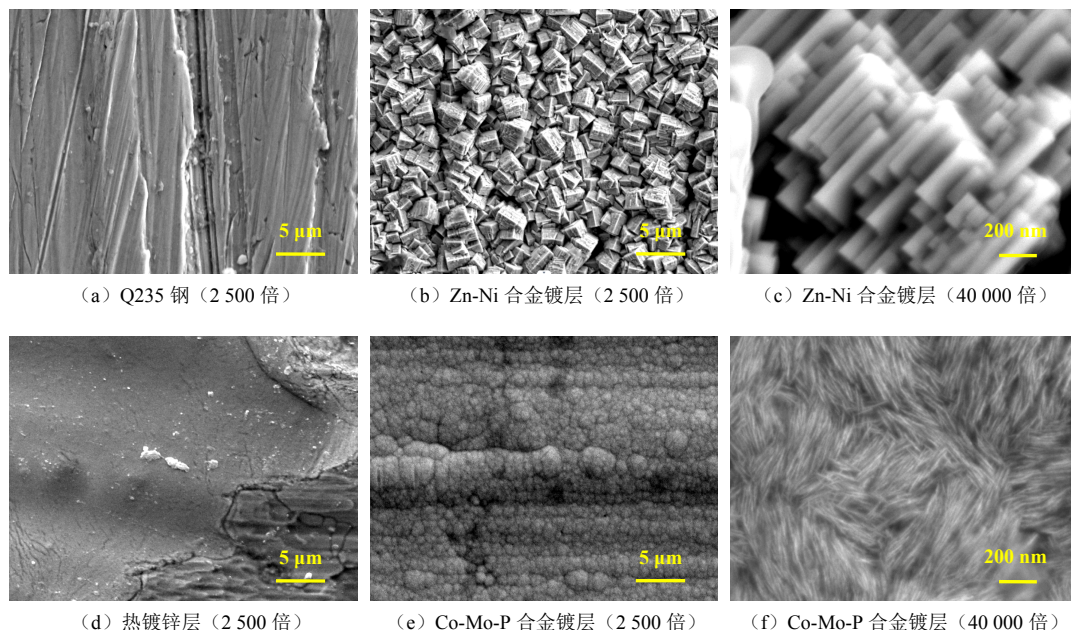


图1 Q235钢和3种镀层的微观形貌

Fig.1 Microstructure of Q235 steel and three kinds of coatings

图2为Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层表面轮廓形状曲线。从图2(a)看出, Zn-Ni合金镀层表面轮廓形状曲线呈现大幅度凹凸起伏, 这与其块状晶粒无序堆积并且晶粒之间存在较深的空隙有关, 反映出Zn-Ni合金镀层表面较粗糙。从图2(b)看出, 热镀锌层表面轮廓形状曲线的凹凸程度与Zn-Ni合金镀层相比明显降低, 反映出热镀锌层表

面平整度好于Zn-Ni合金镀层。由于热镀锌层表面只存在少量孔洞和微凸体, 因此具有较好的平整度。从图2(c)看出, Co-Mo-P合金镀层表面轮廓形状曲线的凹凸程度最低, 其平整度明显好于Zn-Ni合金镀层, 也好于热镀锌层。由于Co-Mo-P合金镀层无晶界且不存在位错缺陷, 孔洞也很少, 因此具有更好的表面平整度。

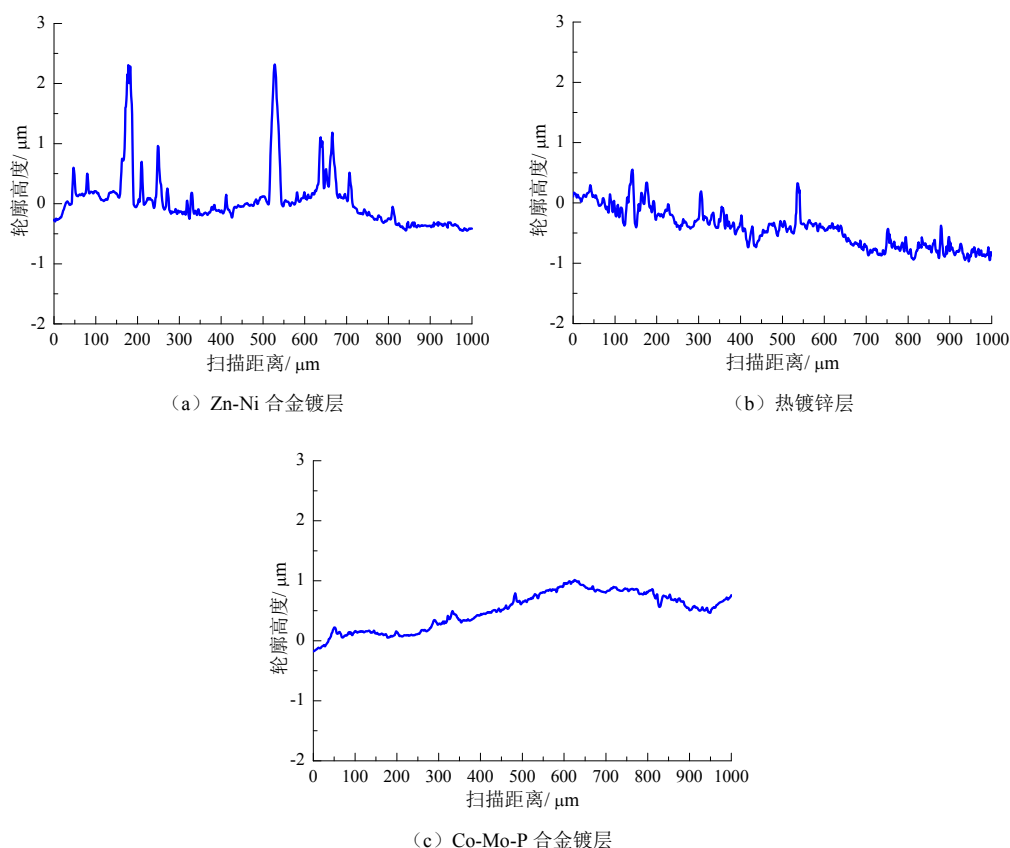


图2 Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层表面轮廓形状曲线

Fig.2 Surface profile curves of Zn-Ni alloy coating, hot-dip galvanizing coating and Co-Mo-P alloy coating

表2列出了Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的表面粗糙度。由表2可知, Zn-Ni合金镀层的表面粗糙度约为0.80 μm, 明显高于热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层。Co-Mo-P合金镀层的表面粗糙度仅为0.41 μm, 更低的表面粗糙度进一步表明Co-Mo-P合金镀层具有良好的平整度, 表面更致密。

2.2 成分和晶相结构分析

图3(a)、3(b)、3(c)分别为Zn-Ni合金镀层、热镀锌层、Co-Mo-P合金镀层的EDS图谱, 均已扣除干扰元素。图3(a)显示Zn、Ni两种元素的特征峰, 表明Zn-Ni合金镀层的主要成分为Zn和Ni元素。图3(b)显示Zn、C、O三种元素的特征峰, 表明热镀锌层的主要成分为Zn、C和O元素。图3(c)显示Co、Mo、P三

种元素的特征峰, 表明Co-Mo-P合金镀层的主要成分为Co、Mo和P元素。

表2 Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的表面粗糙度

Tab.2 Surface roughness of Zn-Ni alloy coating, hot-dip galvanizing coating and Co-Mo-P alloy coating

试 样	表面粗糙度/μm			
	测试值 1	测试值 2	测试值 3	平均值
Zn-Ni 合金镀层	0.78	0.81	0.77	0.79
热镀锌层	0.52	0.50	0.53	0.52
Co-Mo-P 合金镀层	0.41	0.43	0.40	0.41

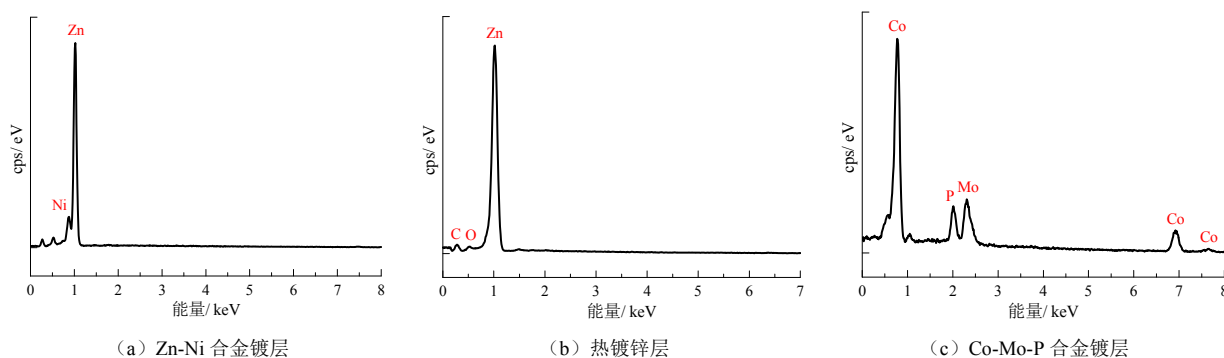


图3 3种镀层的EDS图谱

Fig.3 EDS spectra of three kinds of coatings

图4为Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的XRD衍射图谱。从图4看出, Zn-Ni合金镀层和热镀锌层的XRD衍射图谱均出现多个形状尖锐的衍射峰, 对应不同物相, 前者的物相主要为单质Zn和 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, 后者的物相主要为单质Zn, 表明这两种镀层都具有晶态结构。但Co-Mo-P合金镀层的XRD衍射图谱只在 2θ 为 45° 附近出现一个形状宽化的漫散射峰, 俗称“馒头峰”, 这是非晶镀层显著的特征, 由此证实Co-Mo-P合金镀层具有非晶态结构。其原因可能是Mo与Co、P共沉积引起晶格畸变, 打乱了原本长程有序的晶格排列, 取而代之形成长程无序、短程有序的晶格排列^[14], 表现为非晶态结构。

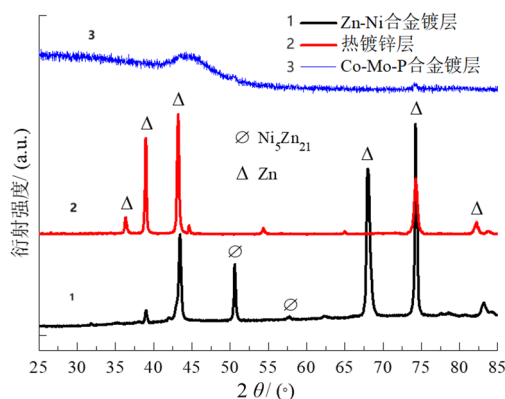


图4 Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的XRD衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of Zn-Ni alloy coating, hot-dip galvanizing coating and Co-Mo-P alloy coating

2.3 耐腐蚀性能分析

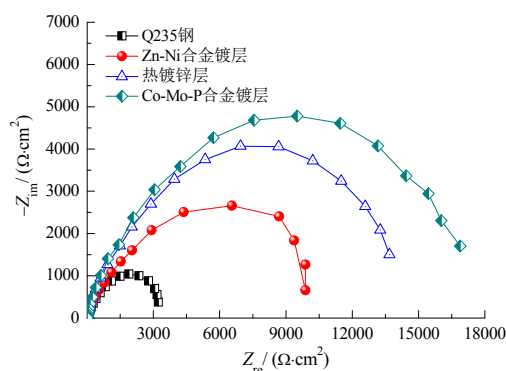
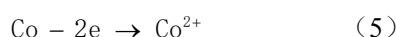
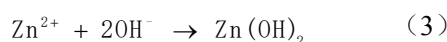
2.3.1 电化学阻抗谱分析

图5为Q235钢、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的电化学阻抗谱。选用合适的等效电路(图6所示)对电化学阻抗谱测试数据进行拟合,

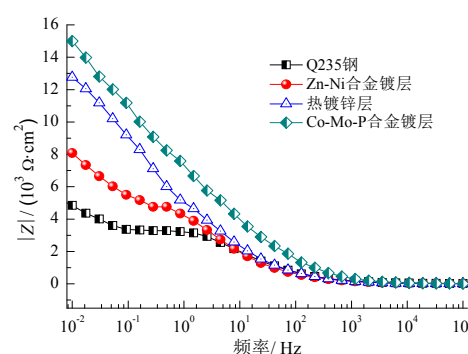
结果如表3所示。从图5(a) Nyquist图谱看出, Q235钢、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层都呈现较规则形状的容抗弧, 容抗弧半径不同表明它们的耐腐蚀性能存在明显差异。研究表明, 容抗弧半径越大通常意味着镀层的耐腐蚀性能越好^[15-17]。因此, 根据Nyquist图谱将Q235钢、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的耐腐蚀性能按照优劣排序为: Co-Mo-P合金镀层、热镀锌层、Zn-Ni合金镀层、Q235钢。

由表3可知, 非晶态Co-Mo-P合金镀层具有最高的膜层电阻和电荷转移电阻, 分别为 1.44×10^3 和 $8.95 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 略高于热镀锌层的膜层电阻和电荷转移电阻, 但明显高于Q235钢和Zn-Ni合金镀层的膜层电阻和电荷转移电阻。研究表明, 膜层电阻越高通常意味着镀层能更有效阻隔腐蚀介质减弱其侵蚀程度, 电荷转移电阻越高则意味着镀层表面发生电荷转移越困难, 腐蚀反应的阻力越大^[18-20]。虽然Zn-Ni合金镀层的膜层电阻和电荷转移电阻较Q235钢均有大幅度提高, 但因其表面较粗糙加之存在较深的空隙, 致使腐蚀介质容易汇聚并沿着空隙渗透, 空隙处逐渐成为强腐蚀倾向区域, 从而加重Zn-Ni合金镀层的腐蚀程度。当Zn-Ni合金镀层长期处在模拟混凝土孔隙液中, 会发生锌的氧化反应(参见反应式(1))和镍的氧化反应(参见反应式(2)), 生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等具有疏松结构的腐蚀产物(参见反应式(3)、反应式(4)), 覆盖在Zn-Ni合金镀层表面创造较多孔隙, 诱导模拟混凝土孔隙液向其内部渗透从而加重腐蚀程度, 所以Zn-Ni合金镀层无法为Q235钢提供长期有效的腐蚀防护作用。热镀锌层具有较好的平整度和致密性, 其腐蚀防护作用明显好于Zn-Ni合金镀层。但热镀锌层长期处在模拟混凝土孔隙液中, 同样发生锌的氧

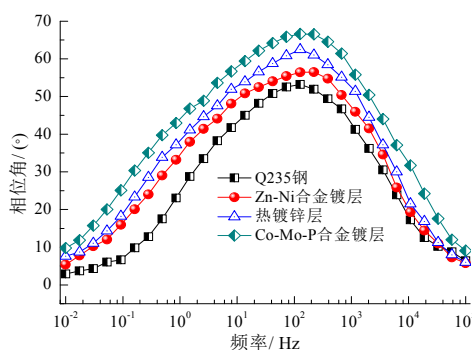
化反应(参见反应式(1)),生成结构疏松的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 逐渐沉积在热镀锌层表面,也会加重热镀锌层腐蚀程度,导致其对Q235钢的腐蚀防护作用逐步减弱。Co-Mo-P合金镀层长期处在模拟混凝土孔隙液中,会发生钴的氧化反应(参见反应式(5)),生成具有疏松结构的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (参见反应式(6))逐渐沉积在Co-Mo-P合金镀层表面。但由于Co-Mo-P合金镀层无晶界且不存在位错缺陷,结构均匀表现为各向同性,因此在模拟混凝土孔隙液中发生腐蚀倾向较弱,腐蚀产物生成量少。与Zn-Ni合金镀层和热镀锌层相比,Co-Mo-P合金镀层的耐腐蚀性能优异,能够为Q235钢提供长期有效的腐蚀防护作用。



(a) Nyquist 图谱



(b) 频率与阻抗值关系图谱



(c) 频率与相位角关系图谱

图5 Q235钢和三种镀层的电化学阻抗谱

从图5(b)频率与阻抗值关系图谱看出,在低频区间($10^{-2} \sim 1$ Hz)Q235钢、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的阻抗值存在明显差异,表明它们阻隔腐蚀介质减弱其侵蚀的能力不同。尤其是频率为 10^{-2} Hz处的阻抗值($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$),非晶态Co-Mo-P合金镀层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 最高,达到 $1.50 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,略高于热镀锌层,但明显高于Q235钢和Zn-Ni合金镀层,进一步表明非晶态Co-Mo-P合金镀层能更有效阻隔腐蚀介质减弱其侵蚀程度,其耐腐蚀性能优异。

从图5(c)频率与相位角关系图谱还看出,Q235钢、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的频率-相位角曲线都出现一个峰,表明它们的腐蚀过程只有一个时间常数。Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的最大相位角分别为 56.5° 、 62.4° 和 66.6° ,相比于Q235钢的最大相位角高 3.3° 、 9.2° 和 13.4° ,这表明3种镀层在模拟混凝土孔隙液中的腐蚀速率低于Q235钢。其中,非晶态Co-Mo-P合金镀层的最大相位角最高,意味着更低的腐蚀速率和优异的耐腐蚀性能,归因于其表面平整致密,不存在晶界以及位错缺陷。

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of Q235 steel and three kinds of coatings

表 3 Q235 钢和 3 种镀层的电化学阻抗谱拟合结果

Tab.3 Fitting results of electrochemical impedance spectroscopy of Q235 steel and three kinds of coatings

试样	膜层电阻/($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	电荷转移电阻/($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$ Z _{0.01\text{ Hz}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	最大相位角/($^\circ$)
Q235 钢	2.74×10^2	1.71×10^3	4.85×10^3	53.2
Zn-Ni 合金镀层	8.40×10^2	5.24×10^3	8.08×10^3	56.5
热镀锌层	1.16×10^3	7.26×10^3	1.28×10^4	62.4
Co-Mo-P 合金镀层	1.44×10^3	8.95×10^3	1.50×10^4	66.6

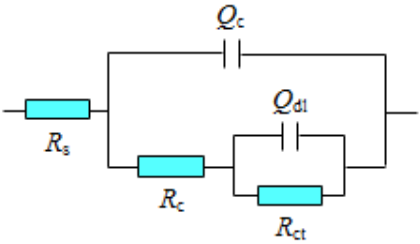


图 6 电化学阻抗谱等效电路

Fig.6 Electrochemical impedance spectrum equivalent circuit

2.3.2 腐蚀后的微观形貌与腐蚀失重分析

图7为Q235钢、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层浸泡腐蚀10 d后的微观形貌。从图7(a)看出，Q235钢浸泡腐蚀10 d后表面出现微裂纹、形态各异的蚀坑和腐蚀产物，由于裂纹扩展导致Q235钢表面还出现分层脱落现象，整体腐蚀程度严重。从图7(b)看出，Zn-Ni合金镀层浸泡腐蚀10 d后表面形成一层腐蚀产物膜，虽然晶粒未遭受明显破坏，但在晶粒间隙处堆积一些类似球状颗粒。这是由于腐蚀介质在Zn-Ni合金镀层中空隙处汇聚并扩散造成局部腐蚀，腐蚀产物可能是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。从图7(c)看出，热镀锌层浸泡腐蚀10 d后表面仍较为平整，但局部形成一些形态各异的蚀坑和腐蚀产物，并且腐蚀产物呈零散分布。由于热镀锌层表面局部区域存在孔洞和褶皱，容易汇聚腐蚀介质致使发生腐蚀的倾向增强，从而造成局部腐蚀。从图7(d)看出，非晶态Co-Mo-P合金镀层浸泡腐蚀10 d后表面只附着一些颗粒状腐蚀产物，也呈零散分布，孔洞未增多，其平整度和致密性与原始微观形貌相比无显著

性变化。这是由于Co-Mo-P合金镀层无晶界且不存在位错缺陷，发生腐蚀倾向较弱。因此，在模拟混凝土孔隙液中浸泡相同时间后生成的腐蚀产物量少，局部腐蚀程度较轻。通过对比Q235钢、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层浸泡腐蚀10 d后的微观形貌，进一步表明非晶态Co-Mo-P合金镀层的耐腐蚀性能优异，能够为Q235钢提供长期有效的腐蚀防护作用。

图8为Q235钢、Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层浸泡腐蚀10 d后的腐蚀失重。从图8看出，Zn-Ni合金镀层、热镀锌层和Co-Mo-P合金镀层的腐蚀失重均明显低于Q235钢，分别为 3.85×10^{-3} 、 2.04×10^{-3} 和 $1.42\times 10^{-3}\text{ g/cm}^2$ 。虽然这3种镀层都可以为Q235钢提供腐蚀防护作用，但相比较而言，非晶态Co-Mo-P合金镀层能够为Q235钢提供长期有效的腐蚀防护作用。其原因是非晶态Co-Mo-P合金镀层不存在晶界和位错缺陷，使得腐蚀介质渗透和扩散路径被阻断，再加上非晶态Co-Mo-P合金镀层表面平整致密，阻隔腐蚀介质能力强，所以腐蚀失重低，表现出优异的耐腐蚀性能。而Zn-Ni合金镀层因表面较粗糙并且晶粒之间存在较深的空隙，其阻隔腐蚀介质能力较差，所以腐蚀失重明显高于非晶态Co-Mo-P合金镀层。虽然热镀锌层表面整体上较为平整，但因局部存在褶皱和少量孔洞，仍可能汇聚腐蚀介质并为腐蚀介质扩散创造通道，因此其腐蚀失重也高于非晶态Co-Mo-P合金镀层。

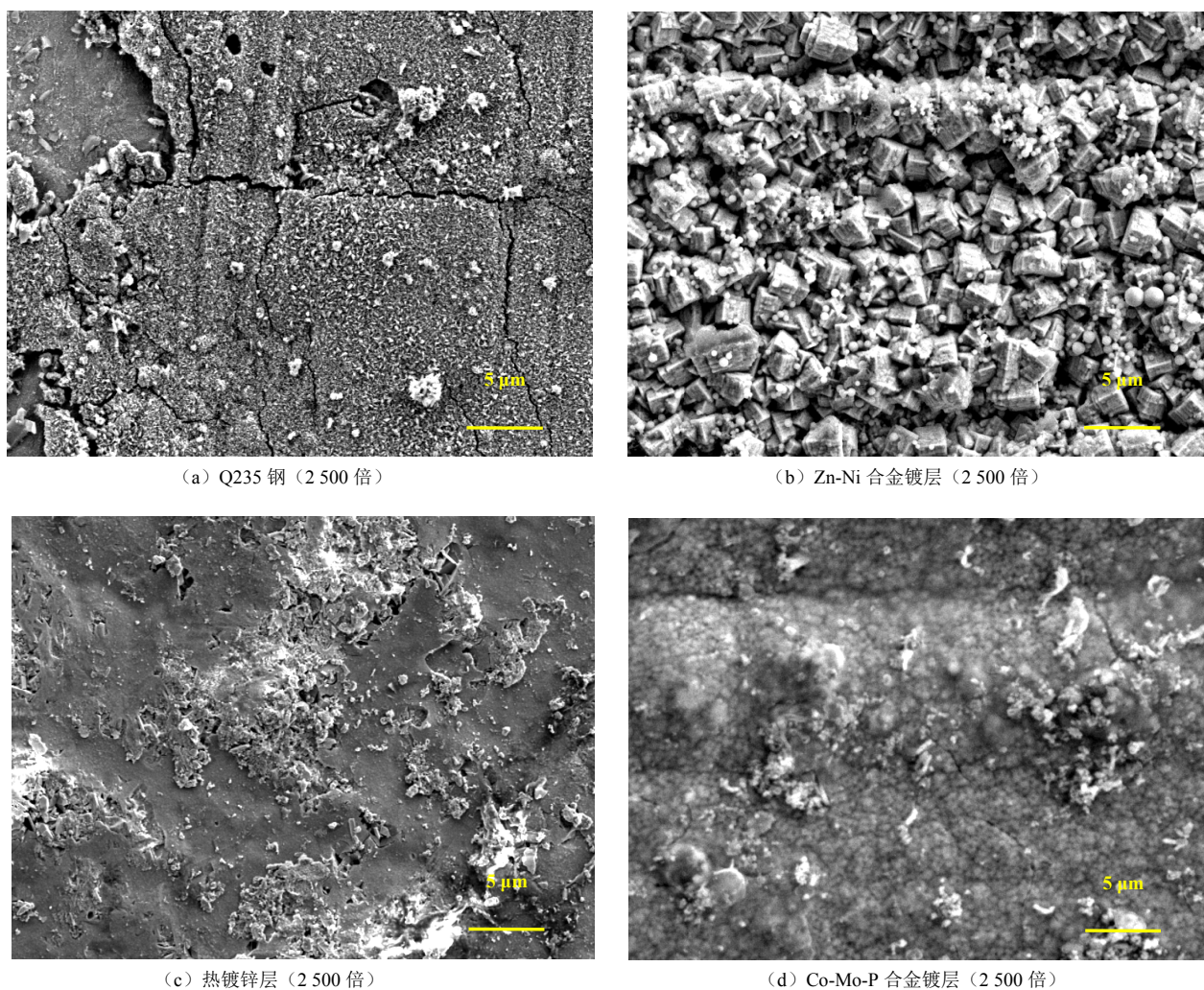


图 7 Q235 钢和 3 种镀层浸泡腐蚀 10 d 后的微观形貌

Fig.7 Microstructure of Q235 steel and three kinds of coatings after 10 days of immersion corrosion

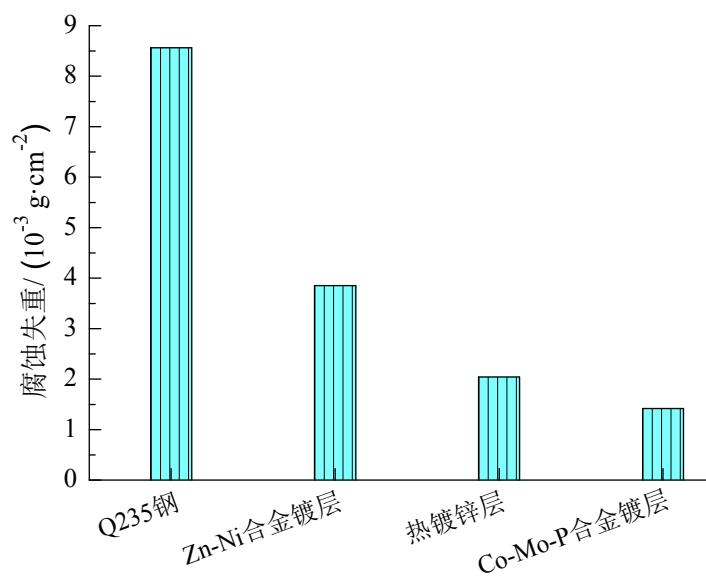


图 8 Q235 钢和 3 种镀层浸泡腐蚀 10 d 后的腐蚀失重

Fig.8 Corrosion loss of Q235 steel and three kinds of coatings after 10 days of immersion corrosion

3 结论

(1) 采用电沉积技术在Q235钢表面制备出非晶态Co-Mo-P合金镀层,其平整度、致密性和耐腐蚀性能好于相同厚度的Zn-Ni合金镀层和热镀锌层。非晶态Co-Mo-P合金镀层的膜层电阻、电荷转移电阻、低频阻抗值($|Z|_{0.01\text{ Hz}}$)和最大相位角分别达到 $1.44\times 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $8.95\times 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $1.50\times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 66.6° ,在模拟混凝土孔隙液中浸泡腐蚀10 d后整体腐蚀程度最轻,并且腐蚀失重仅为 $1.42\times 10^{-3}\ \text{g}/\text{cm}^2$ 。

(2) 无晶界且不存在位错缺陷,加之结构均匀表现为各向同性,使得非晶态Co-Mo-P合金镀层能更有效阻隔腐蚀介质。另外,非晶态Co-Mo-P合金镀层中孔洞较少,致使腐蚀介质渗透和扩散路径被阻断,因此表现出优异的耐腐蚀性能,能够为Q235钢提供长期有效的腐蚀防护作用。

参考文献

- [1] 袁静,袁瑞,冯涛,等. 镀液中金属离子浓度比对化学镀Ni-Co-P薄膜的形貌及磁性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(2): 7-13.
- [2] Samanta S, Vishwanath K, Mondal K, et al. Electroless amorphous NiP coatings over API X70 steel: resistance to wear and hydrogen embrittlement[J]. Metals and Materials International, 2022, 28: 397-411.
- [3] Cheng W Q, Wang T Y, Shen W Z, et al. Crystallization behavior of electroless Ni-W-P-nSiO₂ amorphous/nanocrystalline coating[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2023, 59: 199-205.
- [4] 刘微,王超会,姜娜,等. FeCoNiCrAl电沉积高熵合金镀层的耐磨损与耐腐蚀性能研究[J]. 现代制造技术与装备, 2023, 59(3): 54-56.
- [5] 李卓,坚增运,田梅娟. 施镀时间对SiCp/Al复合材料化学镀Ni-P镀层的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(2): 65-71.
- [6] 杨亚慧,李庆林. 脉冲电沉积制备非晶态Ni-Mo合金及析氢性能[J]. 兰州理工大学学报, 2022, 48(2): 16-20.
- [7] 姜灿,余晖,苏卓,等. 非晶态镍钨合金的制备及腐蚀与防护研究[J]. 精细化工中间体, 2022, 52(3): 72-76.
- [8] Yuan F H, Mohammadi M R, Ma L L, et al. Electrodeposition of self-supported NiMo amorphous coating as an efficient and stable catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Rare Metals, 2022, 41: 2624-2632.
- [9] Zhao F, Hu H, Yu J X, et al. Mechanical and tribological properties of Ni-B and Ni-B-W coatings prepared by electroless plating[J]. Lubricants, 2023, 11(2): 42-55.
- [10] Biswas P, Das S K. Duplex electroless Ni-P/Ni-Cu-P coatings: Preparation, evaluation of microhardness, friction, wear, and corrosion performance[J]. Journal of Electrochemical Science and Engineering, 2022, 12(6): 1261-1282.
- [11] 周研,罗志峰,秦叔玉. PTFE乳液对景观钢结构表面镀层耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(3): 181-186.
- [12] 苏鹏,刘豪,王小红,等. 热处理温度对Ni-W-P/TiO₂复合镀层微观结构及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(1): 166-174.
- [13] 阳刚,何捍卫. 电沉积法制备自支撑Ni-Sn-B电极的显微结构与电催化析氢性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2023, 28(3): 276-287.
- [14] 曾跃,姚素薇. 电沉积Ni-Mo-P合金镀层在NaCl溶液中的腐蚀特性[J]. 电化学, 1998(4): 380-387.
- [15] 韩晓霞,王莹莹,刘向明,等. TiO₂/PVB-PANI/PVB双层涂层对不锈钢的防腐机理研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 238-245.
- [16] Hudak O E, Kutrowatz P, Wojcik T, et al. Improved corrosion resistance of cathodic arc evaporated Al_{0.7}Cr_{0.3-x}V_xN coatings in NaCl-rich media[J]. Corrosion Science, 2023, 221: 111376.
- [17] Chen L X, Zhao R F, Qi H Y, et al. Influence of voltage modes on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on magnesium alloy[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2023, 37(15): 2232-2246.
- [18] 刘泉兵,刘宗德,王永田,等. Cr添加对Ni-Cr-Mo激光熔覆层在含氯硫代硫酸盐溶液中耐蚀性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(4): 1210-1218.
- [19] 王东,孙世博,孙志浩,等. 不同工艺下镁合金MAO/GO/SA复合涂层的耐蚀性[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(11): 1501-1507.
- [20] 赵庆虚,王胜民,赵晓军,等. 机械镀Zn-Al合金镀层的耐腐蚀性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2023, 31(1): 27-34.