

电镀 Zn-Ni 合金镀层结构及耐蚀性能研究^①

刘晓东, 聂朝胤, 赵洋, 聂燕中

西南大学 材料与能源学部, 重庆 400715

摘要: 在一种 Zn-Ni 合金碱性电镀体系中, 应用电化学沉积法在 304 不锈钢表面快速制备了 Zn-Ni 合金镀层, 采用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪和电化学工作站, 对 Zn-Ni 合金镀层及 Zn 镀层的微观结构及耐蚀性能进行了对比研究. 结果表明: 所获得的 Zn-Ni 合金镀层晶型为 γ 晶型, 镍和锌的质量分数分别为 14.37% 和 85.63%; 通过不同电介质溶液模拟不同环境考察 Zn-Ni 合金镀层的耐蚀性, 在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中 Zn-Ni 合金镀层的自腐蚀电位相对于 Zn 镀层正移了 245 mV, 腐蚀推动力比 Zn 镀层小, 其腐蚀电流密度是 Zn 镀层的 0.15 倍; 在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中, Zn-Ni 合金镀层的自腐蚀电位相对于 Zn 镀层正移了 59 mV, 其腐蚀电流密度是 Zn 镀层的 0.86 倍, 所获得的 Zn-Ni 合金镀层在中性溶液和碱性溶液中都具有很强的耐蚀性.

关键词: 电化学沉积; γ 相 Zn-Ni 合金镀层; 动电位极化; 耐蚀性; 交流阻抗

中图分类号: TQ153.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)06-0175-05

通常对钢件表面进行镀锌处理, 可以有效提高钢件的耐腐蚀性, 但 Zn 镀层存在腐蚀速度快、高的氢脆性等缺点, 与 Zn 镀层相比, 有更强耐腐蚀能力的 Zn-Ni 合金镀层, 有效替代了 Zn 镀层, 有助于保护基体材料, 进一步提高其耐蚀性. 锌镍合金镀层是指一般含有 6%~20% 镍含量的合金镀层, 含镍量在 10%~15% 的锌镍合金镀层的耐蚀性和耐磨性是纯 Zn 镀层的 3~6 倍, 钝化后的合金镀层的耐蚀性是 Zn 镀层钝化后的 3~5 倍^[1], 在基体表面制备锌镍合金镀层作为防腐层被广泛应用在汽车车身钢板和结构件、家用电器、紧固件等^[2].

Zn-Ni 合金按晶型分类共有 4 种晶型, 分别为 α 相、 δ 相、 η 相和 γ 相, 上述 4 种合金相中, 含镍量为 12%~17% 的 γ 相 Zn-Ni 合金的耐腐蚀能力最强, 是普通镀锌层的 5~7 倍^[3]. Zn-Ni 合金电镀液体系主要分为酸性和碱性两大类, 碱性镀液工艺制备的 Zn-Ni 合金镀层, 氢脆性小、镀液对设备的腐蚀小等优点引起了人们的高度重视^[4], 但目前碱性条件下在不锈钢件上所电镀得的 γ 相 Zn-Ni 合金镀层的耐蚀性不强, 在不锈钢件基体上制备的 γ 相 Zn-Ni 合金镀层在模拟海洋条件下的耐蚀性有待进一步考究.

本研究利用碱性镀液体系制备出了 γ 相的 Zn-Ni 合金镀层, 其耐蚀性是 Zn 镀层的近 7 倍, 通过探究在模拟海洋环境、碱性条件下的腐蚀性能^[5], 以期对电化学沉积 γ 相 Zn-Ni 合金镀层的腐蚀性能及其产品的设计生产和应用提供有价值的实验依据.

1 实验方法与表征

本实验所用的基体材料为镜面抛光的 304 不锈钢, 规格为: 30 mm×20 mm×1 mm, 在基体上电沉

① 收稿日期: 2014-12-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271153).

作者简介: 刘晓东(1990-), 男, 山东枣庄人, 硕士研究生, 主要从事电镀防腐方面的研究.

通信作者: 聂朝胤, 教授.

积制得的 Zn-Ni 合金镀层厚度在 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 之间. 电镀 Zn-Ni 合金的工艺流程为: 超声波除油—水洗—活化—水洗—电镀 Zn-Ni 合金—水洗—钝化—水洗—干燥—检验. 镀液采用硫酸盐体系, 其组成为氢氧化钠 $120\ \text{g/L}$, 氧化锌 $9\ \text{g/L}$, 六水合硫酸镍 $5.5\ \text{g/L}$, 酒石酸钾钠 $15\ \text{g/L}$, 四乙烯五胺 $4\ \text{g/L}$, 添加剂适量, 镀液温度 25°C , pH 值为 12.

采用 X-射线衍射仪(XRD)分析 Zn-Ni 合金镀层的晶型, X-射线源采用 Cu 靶, $\lambda=1.56\text{\AA}$, 激发电压为 40kV , 电流为 $50\ \text{mA}$, 采用扫描电子显微镜(SEM)测试 Zn-Ni 合金镀层的表面形貌, 采用 EDS 能谱仪检测 Zn-Ni 合金镀层的成分, 同时选用武汉科思特 CS350 电化学工作站测试了 304 不锈钢件表面镀锌层和 Zn-Ni 合金镀层的电化学性能. 电化学测试采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂金片, 制备的 Zn 镀层、Zn-Ni 合金镀层及基体 304 钢作为工作电极. 选择质量分数为 5% 的 NaCl 溶液、浓度为 $1\ \text{mol/L}$ 的 NaOH 溶液作为电化学测试的电介质, 工作电极表面积为 $1\ \text{cm}^2$, 先测量工作电极的开路电位即自腐蚀电位, 后在自腐蚀电位下测量工作电极的动电位, 在自腐蚀电位下, 进行交流阻抗的测量.

2 实验结果与分析

2.1 Zn-Ni 合金镀层的 XRD 物相及微结构分析

图 1 为电化学沉积法制备的 Zn-Ni 合金的 XRD 衍射图谱. 从图 1 可以看出在 $2\theta=43.22^\circ$ 时出现 γ 相 Zn-Ni 合金(330)晶面的最大强度特征峰, 在 62.5° 、 79° 出现较弱的衍射峰, 与标准 γ 相 Zn-Ni 合金 XRD 图谱基本一致. 经德拜—谢乐公式 $D=K\lambda/B\cos\theta$, 得到晶面间距 $D=2.09\times 10^{-10}\ \text{m}$, 进一步确定了制备的 Zn-Ni 合金镀层的晶形为 γ 相, 分子组成式为 $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$, 该化合物在室温至 650° 条件下稳定存在^[6], 不会形成微电池腐蚀, 有利于提高镀层的耐腐蚀性.

图 2 为用扫描电子显微镜放大 3000 倍的 Zn-Ni 镀层、Zn 镀层表面形貌图, 从图 2(a)可以看出, 电沉积的 Zn-Ni 合金颗粒较为均匀、致密, 所形成的微裂纹大小均一, 较为规则有序; 从图 2(b)可以发现纯 Zn 镀层的表面微裂纹较为不规则且结构较松散^[7-8]. 经过对比可以得知镀层表面均匀的微裂纹, 分散了腐蚀微电流, 从而也能提高防护性^[9].

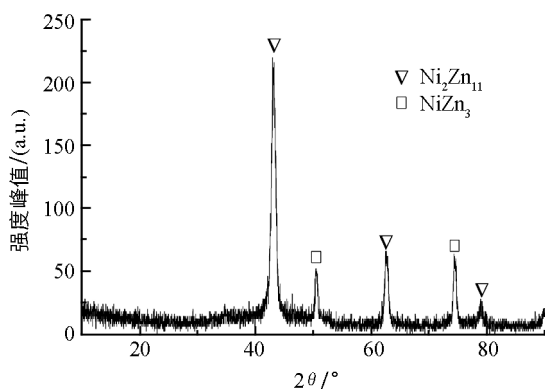
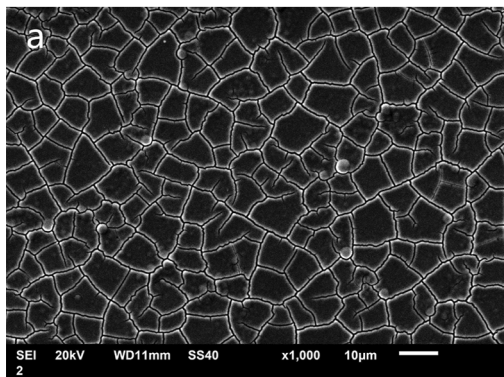
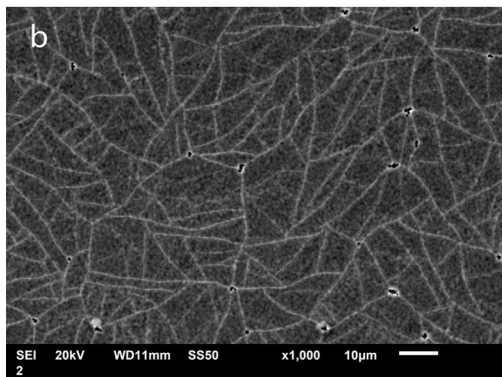


图 1 Zn-Ni 合金镀层 XRD 图谱



(a) Zn-Ni 合金镀层



(b) Zn 镀层

图 2 Zn 镀层、Zn-Ni 镀层的表面形程

从表 1 中可知, 经过 EDS 分析测得 Zn-Ni 合金镀层中 Ni 含量为 14.37%, Zn 含量为 85.63%, $w(\text{Zn}):w(\text{Ni})$ 约为 5.96:1.00, 此范围的镍含量可以进行良好的钝化处理, 形成钝化膜保证其耐蚀性.

表 1 Zn-Ni 合金镀层元素分析结果

元素	$w/\%$	$\chi/\%$
Ni	14.37	15.74
Zn	85.63	84.26

2.2 动电位极化曲线分析

图 3 为 Zn 镀层、Zn-Ni 合金镀层在不同电介质溶液(质量分数为 5% 的 NaCl、1 mol/L NaOH)的极化曲线,极化曲线由阳极极化曲线和阴极极化曲线构成. 由图 3(a)结合表 1 中的数据可见: 在质量分数为 5% NaCl 溶液中, Zn-Ni 合金镀层的自腐蚀电位高于 Zn 镀层, Zn-Ni 合金镀层的自腐蚀电位相对于 Zn 镀层正移了 245 mV, 与基体形成的微电池电动势较小, 其腐蚀驱动力较小. Zn-Ni 合金镀层的耐腐蚀能力强于 Zn 镀层, 表现为 Zn 镀层的腐蚀电流密度为 Zn-Ni 合金镀层的 6.78 倍. 自腐蚀电流密度与腐蚀速度成正比例关系^[10], 腐蚀电流密度越小其腐蚀速度越小, Zn-Ni 合金镀层自腐蚀电流密度低于 Zn 镀层的, 这主要是 Zn-Ni 合金镀层生成的腐蚀产物为 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$, 含有少量的 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, 腐蚀产物中没有镍存在, 比锌层的腐蚀产物 ZnO 要致密稳定, 且不易导电, 从而阻抑了腐蚀, 降低了腐蚀速度; 另外 Zn-Ni 合金镀层属于 γ 晶型(见图 1), 原子结合方式为正四面体, 原子之间结合紧密, 对提高耐腐蚀性起到了一定的作用.

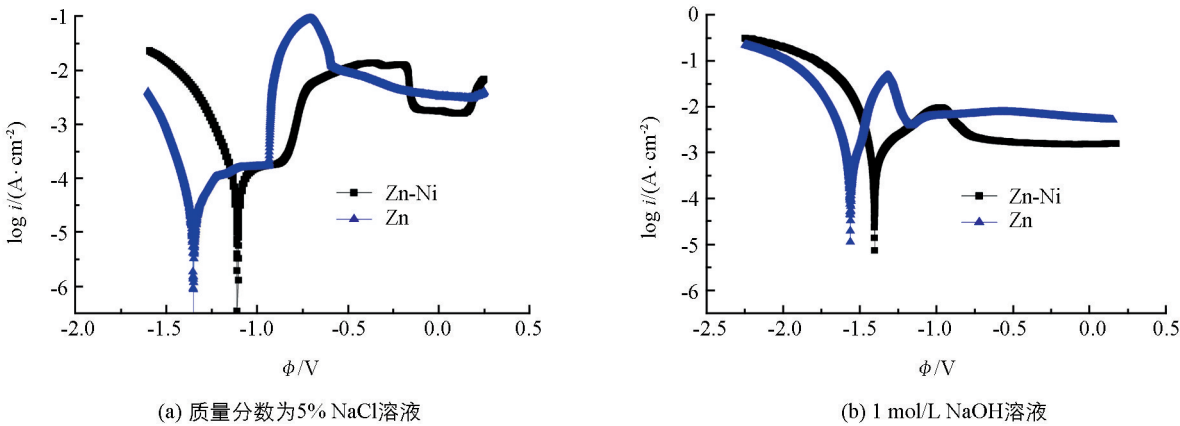


图 3 两种样品在不同电解质溶液中的动电位极化曲线

由图 3(b)结合表 2 中的数据可见: 在 1 mol/L NaOH 溶液中 Zn-Ni 合金镀层的自腐蚀电位大于 Zn 镀层的腐蚀电位, 提高了 59 mV, Zn 镀层的自腐蚀电流密度是 Zn-Ni 合金镀层的 1.16 倍, 在碱性条件下锌易与碱反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 而 Zn-Ni 合金镀层中的镍难与碱性溶液进行反应, 随着锌的溶解, 镀层中出现镍的富积使整个腐蚀反应进一步减慢^[11-12].

表 2 不同样品在不同电解质溶液中的腐蚀电位以及腐蚀电流密度

电解质溶液	样品	$I_{\text{corr}}/\text{mA}$	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$
5% NaCl	Zn-Ni 合金镀层	3.222×10^{-6}	-1.105	3.222×10^{-6}
	Zn 镀层	2.184×10^{-5}	-1.350	2.184×10^{-5}
1 mol/L NaOH	Zn-Ni 合金镀层	2.698×10^{-4}	-1.498	2.698×10^{-4}
	Zn 镀层	3.123×10^{-4}	-1.557	3.123×10^{-4}

2.3 交流阻抗谱分析

图 4 为制备的电镀层在腐蚀介质中的交流阻抗图谱. 在同一种溶液中, 溶液中的电阻是一定的, 电荷传递电阻的大小同电极在溶液中的电化学反应的难易程度相关, 在交流阻抗图谱中圆的半径反

映了电荷传递电阻的大小,其半圆的偏离程度常被称为“弥散效应”^[13-14].在图 3 中看到镀层的阻抗图谱中阻抗圆的半径随电沉积电流的增加逐渐减小,也就是说镀层在腐蚀溶液中的电荷传递电阻越来越小,抗腐蚀性能降低^[15].图 4(c)、4(d)中可以看出在两种溶液中 Zn-Ni 合金镀层比 Zn 镀层具有更大的耐蚀能力.

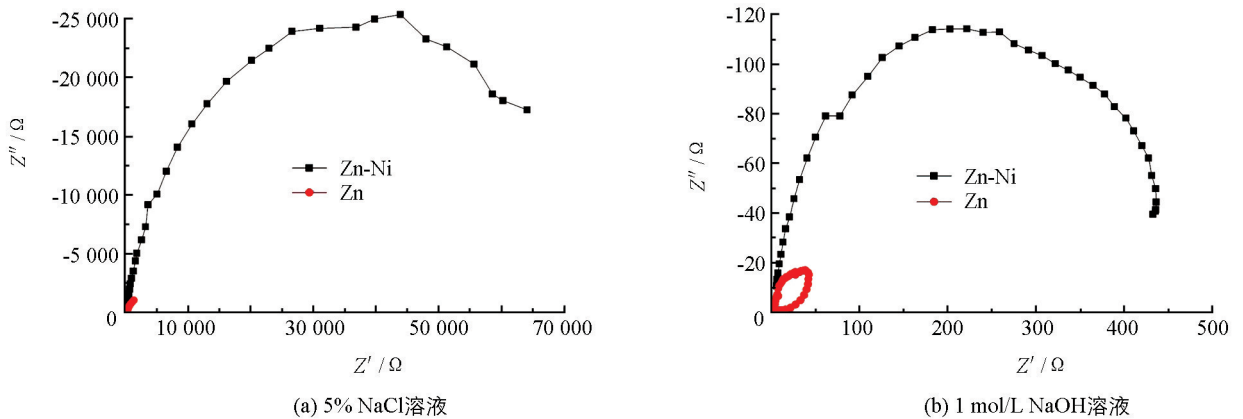


图 4 两种样品在不同电解质溶液中的交流阻抗图

3 结 论

1) 本文成功制备出 γ 晶型的 Zn-Ni 合金镀层,其表面有分散腐蚀电流的微裂纹,采用能谱仪对 Zn-Ni 合金镀层进行成分分析,结果表明 Zn-Ni 合金中镍和锌的质量分数分别为 14.37% 和 85.63%, $w(\text{Zn}) : w(\text{Ni})$ 约为 5.96 : 1.00.

2) 在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中 Zn-Ni 合金镀层的腐蚀电位相对于 Zn 镀层的正移了 245 mV,其腐蚀电流密度是 Zn 镀层的 0.15 倍;在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中 Zn-Ni 合金镀层的腐蚀电位相对于 Zn 镀层的正移了 59 mV,其腐蚀电流密度是 Zn 镀层的 0.86 倍.

3) 与 Zn 镀层相比, Zn-Ni 合金镀层的耐蚀性能良好,具有腐蚀电位高、腐蚀电流密度小、腐蚀速率缓慢等优点,且制备过程简洁,有很大的应用前景.

参考文献:

- [1] YUSUKE K, NABEEN S K, TETSUO S J. Preparation of Coloured Composite Films of Ni Organic Pigments by Immersion Plating Over Zinc Surface [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 5526—5531.
- [2] 周康渠. 面向需求的汽车类专业应用型人才培养体系再思考 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2013, 38(2): 140—143.
- [3] 郑 凯, 韩玉娟, 秦天羽, 等. γ 相锌镍合金膜与锌膜的耐腐蚀性能比较 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 71—74.
- [4] 袁振海, 史国中. 镁合金表面化学镀铜工艺 [J]. 四川兵工学报, 2012(5): 81—83.
- [5] 翟彦博, 陈红兵, 梅 镇. 封孔方式对 AZ31B 镁合金微弧氧化膜耐腐蚀性的影响 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2014, 36(4): 173—179.
- [6] 黄开连, 唐轶媛, 农亮勤. Zn-Ni 合金物相分析实验研究 [J]. 物理实验, 2010, 30(4): 8—11.
- [7] CHANDRASEKAR M S, SRINIVASAN S, PUSHPAVANAM M. Properties of Zinc Alloy Electrodeposits Produced from Acid and Alkaline Electrolytes [J]. Solid State Electrochem, 2009, 13: 781—789.
- [8] 常立民, 陈 丹, 石淑云. 3 种锌镍合金镀层耐蚀性的电化学研究 [J]. 材料保护, 2008, 4(10): 17—19.
- [9] 曹 浪, 左正宗, 田志斌, 等. 电镀锌镍合金的研究现状与展望 [J]. 材料保护, 2010, 43(4): 33—37.
- [10] KAVITHA B, SANTHOSH P, RENUKADEVI M. Role of Organic Additives on Zinc Plating [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 3438—3442.

- [11] 黄敬东, 吴 俊, 王银平, 等. 碱性锌-镍合金电镀述评 [J]. 电镀与精饰, 2003, 25(2): 5—7.
- [12] 鹿文珊, 徐天凤, 陈 宇, 等. 碱性电镀锌镍合金的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(6): 443—448.
- [13] 黄 攀, 裴和中, 张国亮, 等. 碱性锌镍合金电镀的研究现状及展望 [J]. 材料热处理技术, 2012, 41(2): 161—164.
- [14] LI G Y, LIANJ S, NIU L Y. Investigation of Nanocrystalline Zinc Nickel Alloy Coatings in an Alkaline Zinc Ate Bath [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191: 59—67.
- [15] PARIJAT B, FREE M L. Selective Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy Through Porous Medium [J]. Surface&Coatings Technology, 2006, 200: 6083—6087.

Study on Microstructure and Corrosion Resistance of Alkaline Zn-Ni Alloy Plating

LIU Xiao-dong, NIE Chao-yin, ZHAO Yang, NIE Yan-zhong

Faculty of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: A Zn-Ni alloy coating was quickly prepared on 304 stainless steel surface in an alkaline Zn-Ni alloy plating solution with the electrochemical deposition method. Its microstructure was testified with scanning electron microscopy and X-ray diffraction graph, and the corrosion resistance of the Zn-Ni alloy coating and the Zn coating was studied and compared with electrochemical workstation. The results showed that the crystal shape of the Zn-Ni alloy coating obtained in this study was of the γ -shape and that the content of nickel and zinc was 14.37% and 85.63%, respectively. The corrosion resistance of the Zn-Ni alloy coating was testified in environments with different dielectric solutions. The potential of the Zn-Ni alloy coating was 245 mV higher than that of the Zn coating in a 5% NaCl solution, which indicated the driving force on corrosion on the surface of the Zn-Ni alloy was much less than that of Zn, and the corrosion current density was 0.15 times as much as that of Zn. The potential of the Zn-Ni alloy coating was 59 mV higher than that of the Zn coating in a 1 mol/L NaOH solution, and the corrosion current density was 0.86 times as much as that of Zn. The Zn-Ni alloy film showed a strong corrosion resistance in either neutral or alkaline solution.

Key words: electrochemical deposition; γ -phase Zn-Ni alloy coating; potentiodynamic polarization; corrosion resistance; AC impedance

责任编辑 汤振金

