

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2014.03.001

## $\gamma$ 相 Zn-Ni 合金镀层结构及性能分析

郑 凯<sup>1</sup>, 吴诗雨<sup>1</sup>, 季仁杰<sup>2</sup>, 施凯顺<sup>2</sup>, 李红艺<sup>1</sup>, 张长飞<sup>1</sup>

(1. 南京工程学院 环境工程系, 江苏 南京 211167; 2. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用电沉积方法从碱性镀液中制备  $\gamma$  相 Zn-Ni 合金镀层, 应用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、电化学测量技术对 Zn-Ni 合金镀层的微观结构和耐蚀性能进行了研究。结果表明, Ni-Zn 合金镀层的腐蚀性与其微结构密切相关。Zn-Ni 合金镀层的晶型为  $\gamma$  相, 合金镀层中镍和锌的质量分数分别为 15.98% 和 84.02%; 锌-镍合金镀层中原子堆积方式为正四面体形。在 5% 氯化钠溶液中,  $\gamma$  相 Zn-Ni 合金镀层与锌镀层的电化学测试结果表明, 在 0-10Hz 低频率区,  $\gamma$ -相 Zn-Ni 合金镀层的交流阻抗谱的实部值为镀锌层的 7.2 倍; 腐蚀电位比锌层增加了 0.1279V, 镀锌层的  $J_{\text{corr}}$  是  $\gamma$  相 Zn-Ni 合金镀层的 5.78 倍。

**关键词:**  $\gamma$  相 Zn-Ni 合金镀层; 耐蚀性能; 微结构; 交流阻抗谱

中图分类号: TG113.12; TG146.1 文献标识码: A

## Structure and Performance Analysis of Zn-Ni Alloy Coating with $\gamma$ phase

ZHENG Kai<sup>1</sup>, WU Shi-yu<sup>1</sup>, JI Ren-jie<sup>2</sup>, SHI Kai-shun<sup>1</sup>, LI Hong-yi<sup>1</sup>, ZHANG Chang-fei<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Zn-Ni alloy coating with  $\gamma$  phase was prepared by electrodeposition in alkaline electrolyte. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction spectroscopy and electrochemical measurement were applied to investigate the microstructure and corrosion resistance of prepared Zn-Ni alloy coating and zinc coating. Results showed that the corrosion resistance of Zn-Ni alloy coating was closely related with its intrinsic microstructures. The prepared Zn-Ni alloy was identified as in  $\gamma$  phase with the structure of regular tetrahedron and the mass content of 15.96% Ni and 84.02% Zn. The electrochemical test results of Zn-Ni coating and zinc coating in 5% NaCl solution indicated that the electrochemical impedance of Zn-Ni coating was 7.2 times than that of zinc coating and the corrosion potential of Zn-Ni coating was positively shift 0.1279V to zinc coating. But the corrosion current density of Zn coating was 5.78 times than that of Zn-Ni coating.

**Keywords:** Zn-Ni alloy coating with  $\gamma$  phase; corrosion resistance; microstructure; electrochemical impedance spectroscopy.

### 引 言

铸钢件通常需要对其表面进行镀锌处理以提

高铸件的耐腐蚀性,但是由于铸钢件中碳、硅含量高,表面有厚的氧化皮、硅砂等,表面粗糙,砂眼、缩孔多,在电镀过程中可导致氢析过电位降低,氢易

收稿日期: 2013-05-21

修回日期: 2013-06-23

基金项目: 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51278253); 江苏省工业节水减排重点实验室开放基金重点项目(1WCER201202); 江苏省环保厅项目(2013023)

于析出,不利于金属在工件表面沉积,容易导致镀层脱皮、起泡和粗糙度差,从而增加了铸钢件电镀的难度<sup>[1-3]</sup>。镀锌层存在腐蚀速度快的缺陷,为了提高镀层的耐腐蚀能力,近年来,科学工作者研制出一种新的锌-镍合金工艺,与镀锌层相比较,锌-镍合金镀层具有更强的耐腐蚀能力。锌-镍合金镀层对于钢铁基体来说是一种良好的防护性镀层,已在海洋船舶、航空电子等行业广泛应用。20世纪90年代开始,锌-镍合金电镀在防护性电镀中所占的比例逐年提高,在欧洲已达36%(1996年),锌-镍合金镀层作为一种具有高耐蚀、低氢脆、可焊性和易于机械加工等优良特性的防护性镀层将有更为广泛的应用。

锌-镍合金共有四种晶型,分别为 $\alpha$ 相(30%锌,70%镍)、 $\delta$ 相 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ 、 $\eta$ 相(镍小于1%)和 $\gamma$ 相( $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ )。上述四种合金中, $w$ (镍)为12%~17%的 $\gamma$ 相锌-镍合金的耐腐蚀能力最强,是普通镀锌层的5~10倍<sup>[4-6]</sup>。锌-镍合金电镀溶液分为酸性和碱性溶液。酸性溶液工艺制备的锌-镍合金镀层,存在电镀液扩散能力差、对设备腐蚀性强的缺陷;碱性镀液工艺制备的锌-镍合金镀层,适合于带有拐角这类复杂工件的表面锌-镍合金镀层制备<sup>[7-8]</sup>。

本文选用某公司提供的钢铸件,研究了在复带有拐角的铸钢件表面制备 $\gamma$ 相结构的锌-镍合金镀层的工艺,采用X射线衍射仪(XRD)分析锌-镍合金镀层的晶型,采用扫描电子显微镜(SEM)测试锌-镍合金镀层的成分,同时测试了铸钢件表面镀锌层和锌-镍合金镀层的电化学性能。以期对电沉积 $\gamma$ 相Zn-Ni合金镀层腐蚀性能的研究及其产品的设计、生产和应用提供有价值的实验依据和参考。

## 1 实验仪器与镀层制备

### 1.1 实验仪器

MP3002 电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);BL-100A 变频脉冲电镀电源(东莞市波力电源技术有限公司);D/max 2500 VL/PCX 阳极转靶X射线衍射仪(日本理学公司);6692-1SUS-PL EDS X射线光电子能谱仪(美国Thermo NORAN公司);X射线衍射仪(美国伊达克斯有限公司);RST5000 电化学工作站(苏州瑞思特仪器有限公司);CTY2200 涂层测厚仪(北京时代创合科技有限公司)。

### 1.2 锌-镍合金镀层的制备

#### 1.2.1 镀锌-镍合金溶液组成

电镀锌-镍合金溶液配方为:

|           |             |
|-----------|-------------|
| 氧化锌       | 8 ~ 10 g/L  |
| 氢氧化钠      | 80 ~ 90 g/L |
| 硫酸镍       | 6 ~ 12 g/L  |
| 香草醛       | 0.1 g/L     |
| 极化剂       | 0.2 g/L     |
| 整平剂(聚乙二醇) | 0.1 g/L     |
| 乙二胺       | 5 ~ 10 g/L  |
| 二乙醇胺      | 3 ~ 8 g/L   |

#### 1.2.2 镀锌-镍合金工艺流程

除油→酸洗→活化→电镀锌-镍合金→水洗→钝化→水洗→热水洗→干燥。

#### 1.2.3 镀前处理

除油。在85~87℃条件下,将镀件浸润在碱洗液中30 min,用流动冷水洗涤5 min。除油液组成为70 g/L 氢氧化钠、40 g/L 碳酸钠、20 g/L 磷酸钠、2 g/L 乳化剂(自己合成)、8 g/L 硅酸钠的溶液。

酸洗。镀件放入酸洗液中浸润1~2 h,直至A3钢构件表面的铁锈以及污垢物清洗干净,用流动冷水洗涤1 min。

活化。将化学清洗好的钢构件放入3%~8%的盐酸溶液中浸润20 s。

#### 1.2.4 电镀过程

将钢构件放入挂钩上,电镀液中加入光亮剂香草醛,搅拌均匀后接通电源,在 $J_k$ 为1~2 A/dm<sup>2</sup>预镀5 min;在 $J_k$ 为2~5 A/dm<sup>2</sup>电镀20~45 min,镀层 $\delta$ 为18~25  $\mu\text{m}$ ,锌-镍合金镀层表面均匀。

#### 1.2.5 后处理

钝化。镀件经过冷水与热水的淋洗后钝化,钝化液成分为三氧化铬、氯化钠、氯化镍和锌粉,pH=2~3, $\rho$ 为80~85 g/L,不超过25 s。钝化后将镀件放入烘箱,55℃干燥15 min。

本文选择的镀锌层 $\delta$ 为20  $\mu\text{m}$ 。

## 2 镀层结构与性能测试

### 2.1 镀层结构测试

利用X射线衍射谱(XRD,D/max 2500VL/PCX 阳极转靶X射线衍射仪),X射线源采用Cu靶 $K_\alpha$ , $\lambda=1.5418$ ,激发 $U$ 为40 kV, $I$ 为50 mA。

### 2.2 电化学性能测试

采用三电极体系在5%的NaCl溶液中,对 $\gamma$ 相

锌-镍合金与锌镀层进行极化曲线测试。参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂金片,制备所得的锌镀层、 $\gamma$  相 Zn-Ni 合金镀层样品为工作电极,工作电极  $A$  为  $1\text{cm}^2$ ,扫描速度设定为  $1\text{mV/s}$ ,扫描范围为  $0 \sim -1.2\text{V}$ ,步长为  $1\text{s}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 锌-镍合金镀层的微结构分析

图 1 为采用 6692-1SUS-PL EDS 能谱仪(EDAX)对锌-镍合金镀层进行元素成分分析。所得的能谱图,采用一定的高电压电子打击合金表面,使其金属原子的内层电子发生跃迁,从而产生特定的谱线。根据谱线的波长及其强度,分析原子的种类及其含量。表 1 为锌-镍合金镀层元素分析结果。

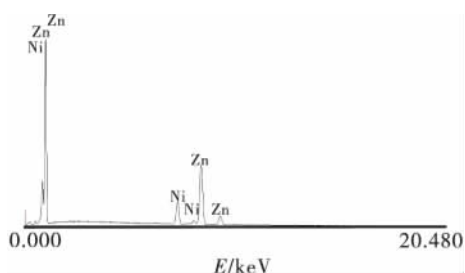


图 1 锌-镍合金镀层 EDAX 谱图

表 1 锌-镍合金镀层元素分析结果

| 元素 | $w/\%$ | $\chi/\%$ |
|----|--------|-----------|
| Ni | 15.98  | 17.48     |
| Zn | 84.02  | 82.52     |

从图 1 可以看出,锌-镍合金镀层主要是锌和镍元素。从表 1 可以看出,锌-镍合金镀层中锌、镍的质量分数分别为  $84.02\%$ 、 $15.98\%$ , $w(\text{锌}):w(\text{镍})$  约为  $5.5:1.0$ 。

#### 3.2 锌-镍合金镀层 X-射线衍射分析

采用 X-射线衍射仪(XRD)对锌-镍合金镀层进行测试,并与锌-镍合金标准图谱进行比较(卡片号 PDF#03-065-5310),结果如图 2、图 3。

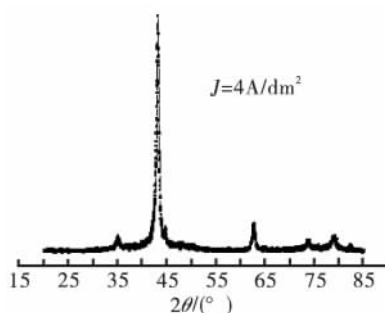


图 2  $\gamma$  相锌-镍合金镀层的 XRD 图谱

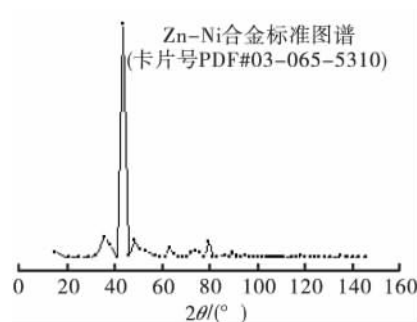


图 3  $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$  的锌-镍合金的卡片图谱

从图 2 和图 3 可以看出,在  $330^\circ$  镜面,制备的  $\gamma$  相锌-镍合金的  $2\theta$  角度与卡片号为 03-065-5310 的标准图谱基本一致,在  $43^\circ$  出现最大强度衍射峰,在  $35^\circ$ 、 $62.5^\circ$  和  $79^\circ$  出现较弱的衍射峰。进一步确认了制备的锌-镍合金镀层的晶形为  $\gamma$  相。

#### 3.3 极化曲线测试

采用 RST5000 电化学工作站,测量镀锌和锌-镍合金的极化曲线。在三电极体系下,先测量工作电极的开路电位,工作电极的腐蚀电位  $\varphi_{\text{corr}}$ ;然后选择  $\varphi_{\text{corr}} - 0.2 \sim 0.2\text{V}$  作为极化曲线的电压选择范围,扫描速度为  $1\text{mV/s}$ ,进行极化曲线测试,得到阴极和阳极极化曲线,如图 4 所示。采用 RST5000 电化学工作站软件,确定塔菲尔曲线参数,见表 2。

由图 4 和表 2 可以看出,镀锌层和锌-镍合金镀层的腐蚀主要由阴极极化控制的腐蚀过程。阴极腐蚀方程中,镀锌层的阴极腐蚀参数大于锌-镍合金镀层中的阴极腐蚀方程中的参数。

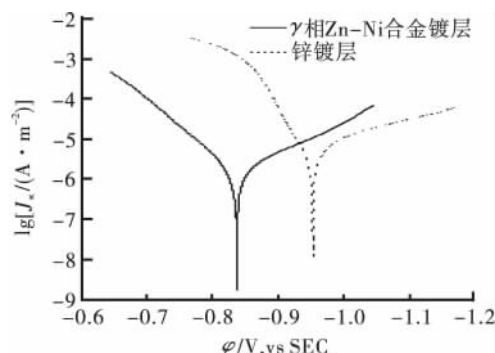


图 4 极化曲线

表 2 塔菲尔曲线获得的参数

| 电化学参数                 | $\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$ | $J_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{m}^{-2})$ |
|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|
| $\gamma$ 相 Zn-Ni 合金镀层 | -839.2                            | 16.5                                              |
| 镀锌层                   | -967.1                            | 95.5                                              |

从图4和表2还可以看出,在5%的氯化钠溶液中, $\gamma$ 相Zn-Ni合金镀层的腐蚀电位高于镀锌层, $\gamma$ 相Zn-Ni合金镀层的腐蚀电流密度小于镀锌层,这是由于锌-镍合金镀层是属于 $\gamma$ 晶型,原子结合方式为正四面体,原子之间结合紧密。

### 3.4 交流阻抗测试

锌-镍合金和镀锌层交流阻抗谱图如图5所示。

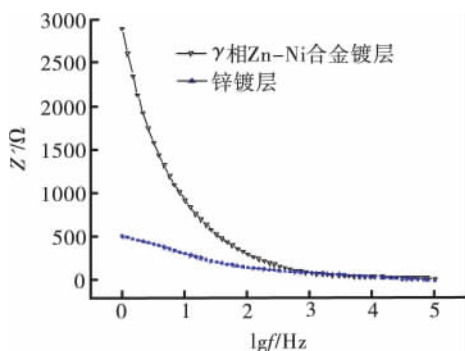


图5 交流阻抗图谱

从图5可以看出,在5%氯化钠溶液中,低频率0~10 Hz,镀锌层的实部阻抗约为250 Ω, $\gamma$ 相锌-镍合金镀层的实部阻抗约为1800 Ω。低频区的实部阻抗是表征物质耐腐蚀能力的重要参数。 $\gamma$ 相锌-镍合金镀层的实部阻抗为镀锌层的实部阻抗的7.2倍,表明 $\gamma$ 相锌-镍合金镀层的耐腐蚀能力强于镀锌层,这是由于 $\gamma$ 相锌-镍合金镀层的结构引起的。 $\gamma$ 相锌-镍合金镀层为正四面体结构,晶体结构中,原子空间排列紧密,其腐蚀电位也比镀锌层高0.1279 V, $\gamma$ 相锌-镍合金镀层的耐腐蚀能力强于镀锌层,表现为镀锌层的腐蚀电流密度为 $\gamma$ 相锌-镍合金镀层的5.79倍,镀锌层的腐蚀速度为 $\gamma$ 相锌-镍合金镀层腐蚀速度的5~6倍。

图6和图7分别为 $\gamma$ 相锌-镍合金和镀锌层在5%氯化钠溶液中240 h的交流阻抗谱图。

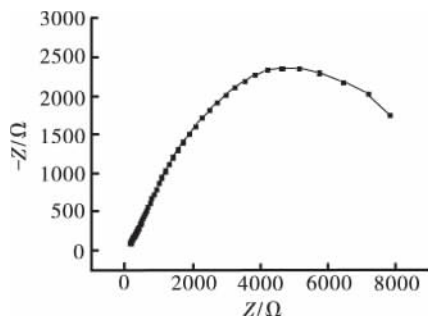


图6  $\gamma$ 相锌-镍合金镀层 Nyquist 谱图

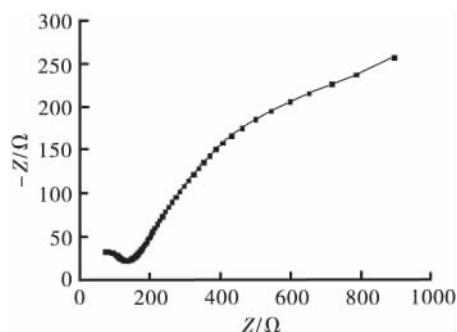


图7 镀锌层 Nyquist 谱图

从图6与图7的比较可以看出,镀锌层实部最大值为900 Ω,而锌-镍合金镀层阻抗实部最大值为8000 Ω,锌-镍合金镀层阻抗实部大约是镀锌层阻抗实部的8.8倍,主要是由于它们的结构差异引起的,锌-镍合金镀层为正四面体,结合紧密,腐蚀电位高,腐蚀电流密度小;与此同时,镀锌层腐蚀电位较低,腐蚀电流密度很大,所以会出现上述两者阻抗实部的较大差距。

从图6可以看出,由于形成的锌-镍合金为正四面体,结构紧密,其阻抗实部最大值达到8000 Ω,是国外类似材料阻抗实部的4倍<sup>[9]</sup>。

## 4 结 论

1) 采用碱性工艺制备得到 $\gamma$ 相锌-镍合金镀层;采用能谱仪对锌-镍合金镀层进行成分分析,分析结果表明,锌-镍合金镀层中镍和锌的质量分数分别为15.98%和84.02%。采用X-射线衍射对锌-镍合金进行晶形种类分析,并通过样品结果与标准卡片对比,制备的锌-镍合金为 $\gamma$ 晶形,分子组成为 $Ni_2Zn_{11}$ 。

2) 通过分析锌-镍合金镀层与镀锌层的极化曲线,锌-镍合金镀层与镀锌层的腐蚀电位分别为-839.2和-967.1 V,锌-镍合金镀层与镀锌层的腐蚀电流密度分别为16.5和95.5 mA/m<sup>2</sup>,证明锌-镍合金镀层腐蚀速度比镀锌层缓慢,而且锌-镍合金镀层腐蚀速度是镀锌层的0.17倍。

3) 通过分析锌-镍合金镀层与镀锌层的交流阻抗谱图,锌-镍合金镀层与镀锌层的实部最大值分别为8000和900 Ω,锌-镍合金镀层阻抗实部大约是镀锌层阻抗实部的8.8倍,进一步证明了锌-镍合金镀层的耐腐蚀能力强于镀锌层。(下转第33页)

- [2] 万轶,熊党生.激光纹理化改善不锈钢摩擦性能的研究[J].哈尔滨工业大学学报,2006,38(7):137-139.
- [3] 刘一静,袁明超,王晓雷.表面织构对发动机活塞/缸套摩擦性能的影响[J].中国矿业大学学报,2009,38:866-871.
- [4] 汪家道,陈大融,孔宪梅.规则凹坑表面形貌润滑研究[J].摩擦学学报,2003,(23):52-55.
- [5] Wakuda M, Yamauchi Y, Kanzaki S, et al. Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact[J]. Wear, 2003, 254: 356-363.
- [6] 刘先兰,邵锦钟,金潇明.仿生非光滑表面耐磨性的影响因素[J].表面技术,2012,(01):92-94.
- [7] Sung I H, Lee H S, Kim D E. Effect of surface topography on the frictional behavior at the micro/nano-scale[J]. Wear, 2003, 254: 1019-1031.
- [8] 历建全,朱华.表面织构及其对摩擦学性能的影响[J].润滑与密封,2009,(34):94-97.
- [9] 朱自华.浅析微裂纹蚀的电镀工艺[J].电镀与精饰,2000,22(4):27-28.
- [10] 周婉秋,郭鹤桐,姚素薇.电沉积镍-钨非晶态合金及其耐蚀性[J].材料保护,1996,29(11):6-9.
- [11] 李振良,杨防祖,姚士冰,等.镍钨合金电结晶机理[J].厦门大学学报(自然科学版),1999,38(2):230-234.
- [12] Younes O, Gilead E. Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys[J]. Electrochem Solid-state Lett. 2000, 3(12):543-545.
- [13] 吴化,韩双,吴一.电沉积方法制备纳米晶 Ni-W 合金工艺研究[J].表面技术,2009,38(2):65-69.
- [14] Eliaz N, Sridhar T M, Gileadi E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 2893-2904.
- [15] Rupert Timothy J, Schuh Christopher A. Sliding wear of alloy Ni-W: Structural evolution and the apparent breakdown of Archard scalings[J]. Acta Materialia, 2010, 58: 4137-4148.
- [16] Liping Wang, Gao Y, Xu T, et al. Graded composition and structure in alloy Ni-Co alloys for decreasing internal stress and improving tribological properties[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38: 1318-1324.
- [17] Sriraman K R. Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited alloy Ni-W alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 418: 303-311.
- [18] Hogmark S, Hedenqvist P. Tribological characterization of thin hard coatings[J]. Wear, 1994, 179(1/2): 147-154.
- [19] 刘明朗,黄忠佳.激光表面织构在摩擦学中的应用[J].材料保护,2012,(05):48-50.
- [20] 赵文杰,王立平,薛群基.织构化提高表面摩擦学性能的研究进展[J].摩擦学报,2011,(06):22-31.
- [21] 纪敬虎.摩擦副表面微凹形槽织构相关摩擦学理论及实验研究[D].江苏:江苏大学,2012:2-3.
- [22] Anno J N, Walowit J A, and Allen C M. Microasperity Lubrication[J]. ASME Journal of Lubrication Technology, 1968(91):351-355.
- [23] Hamilton D. B, Walowit J A, Allen C M. A Theory of Lubrication by Microirregularities[J]. ASME Journal of Basic Engineering, 1966(88):177-185.
- [24] 丁奇.微尺度织构化非晶碳基薄膜的可控制备及其摩擦学行为[D].兰州:兰州化学物理研究所,2012:33-34.
- [25] 陈亚军,王志平,纪朝辉,等.等离子与电弧喷涂 Ni-Cr-Al 镀层结合强度和磨粒磨损性能[J].材料热处理学报,2011,32(2):119-123.

(上接第4页)

#### 参考文献

- [1] 蒲德礼,龚苹.镀镍液中铁杂质的影响及处理方法[J].电镀与涂饰,2006,26(5):31-32.
- [2] Yusuke Kowase, Nabeen Shrestha K, Tetsuo Saji. Preparation of coloured composite films of Ni/organic pigments by immersion plating over zinc surface[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 5526-5531.
- [3] 栾清华,陈锋,陈艳芳.镀液中锌镍含量比对酸性液电镀 Zn-Ni 合金的影响[J].热加工工艺,2009,38(12):99-103.
- [4] Parijat Bhatnagar, Free Michael L. Selective electrodeposition of zinc-nickel alloy through porous medium[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6083-6087.
- [5] Kavitha B, Santhosh P, Renukadevi M, et al. Role of organic additives on zinc plating[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 3438-3442.
- [6] 卢瑶琳,刘天成,李晓刚.电沉积铁镍合金纳米晶薄膜微结构与耐蚀性能[J].材料科学与工艺,2013,21(1):31-42.
- [7] Mosavat S H, Shariat M H, Bahrololoom M E. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings[J]. Corrosion Science, 2012, 59: 81-87.
- [8] Li G Y, Lian J S, Niu L Y, et al. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 191: 59-67.
- [9] Byk T V, Gaevskaya T V, Tsybul'skaya L S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 5817-5823.