

doi: 10. 3969/j. issn. 1001-3849. 2017. 06. 008

# 弹性元件锌-镍合金镀层防腐性能研究

王 林, 周同理, 邓建青, 李 斌, 谢彦飞

(株洲时代新材料科技股份有限公司 湖南 株洲 412000)

摘要: 主要研究并分析了不同工艺下的锌-镍合金镀层及不同厚度镀层的防腐性能。结果表明,不同工艺防腐性能优劣顺序为: 电镀 + 钝化 + 封闭 > 电镀 + 钝化 > 电镀 + 封闭 > 电镀, 随厚度增加, 镀层防腐性能提高,  $\delta$  为 8 ~ 12  $\mu\text{m}$  的锌-镍合金镀层在保证生产效率的前提下, 具有良好的防腐性能, 且产品具有良好的粘合性能。

关键词: 电镀; 锌-镍合金; 防腐

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: B

## Anti-Corrosion Performance Researching on Zn-Ni Alloy Coating of Elastic Element

WANG Lin, ZHOU Tongli, DENG Jianqing, LI Bin, XIE Yanfei

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd. Zhuzhou 412000, China)

**Abstract:** Anti-corrosion performance of different processes and thickness of Zn-Ni alloy coatings were researched and analyzed. Results showed that the anti-corrosion performances order of the different processes in accordance with their pros and cons was as following: electroplating + passivation + sealing > electroplating + passivation > electroplating + sealing > electroplating, and the anti-corrosion performance would increase with the thickness increasing. On premise of ensuring production efficiency, the Zn-Ni alloy coating with 8 ~ 12  $\mu\text{m}$  thickness had good anti-corrosion performance, and the product had good adhesion performance.

**Keyword:** electroplating; Zn-Ni alloy; anti-corrosion

### 引 言

在弹性元件使用过程中,金属部分不可避免会受到高温、酸碱等介质的影响而发生腐蚀<sup>[1]</sup>,相较于油漆、磷化等防腐工艺,对弹性元件进行电镀处理不失为一种适用于各种复杂结构,操作简单而有效的表面处理方式。从国内各弹性元件生产厂家来看,对弹性元件进行镀锌处理应用较为广泛,但随公司业务拓展,海外客户对表面处理防腐性能及

环保方面的要求日渐提高,镀锌已不能满足对金属的防护要求,而锌-镍合金镀层防腐性能是镀锌层的 3 ~ 6 倍,同时具有光亮度好、高硬度、可焊接及可机械加工等优良性能<sup>[2-3]</sup>,已广泛应用与汽车、航空航天、轻工及电子等行业。

锌-镍合金电镀是借助外界直流电作用,在溶液中进行电解反应,在导体表面共沉积形成均匀细致的镀层,很多学者对锌-镍合金镀层的耐蚀性进行了较多的研究,一方面由于锌-镍合金镀层中有 12% ~

收稿日期: 2016-10-09

修回日期: 2017-01-16

16%的镍离子,另一方面相对于钢铁基体而言,其稳定电势比钢铁负,仍然属于阳极镀层,但其稳定电势又比锌电镀层正,所以其腐蚀电动势要比锌电镀层小<sup>[4]</sup>。本文主要对不同厚度和不同后处理工艺的锌-镍合金镀层的防腐性能进行了研究并分析,以期对相关生产提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

氢氧化钠(渤天化工有限责任公司),盐酸(渤天化工有限责任公司),钝化剂988A及钝化剂988C(恒捷化工科技有限公司),封闭剂TR108(恒捷化工科技有限公司),JASCO ZN-HNU镍补充剂及助剂(恒捷化工科技有限公司),氯化钠(分析纯,渤天化工有限责任公司),去离子水(长沙市工业蒸馏水厂),电镀产品(自制)。

### 1.2 电镀

#### 1.2.1 电镀工艺流程

工艺1:化学除油(50~60℃,2min)→水洗→酸洗→水洗→电解除油(4~6V,3min)→水洗→活化(25~35℃)→水洗→锌-镍合金电镀(1.5~3.0A/dm<sup>2</sup>,40min)→水洗→钝化(25~35℃,pH:3.8~4.2)→水洗→封闭(40~50℃)。

工艺2:化学除油(50~60℃,2min)→水洗→酸洗→水洗→电解除油(4~6V,3min)→水洗→活化(25~35℃)→水洗→锌-镍合金电镀(1.5~3.0A/dm<sup>2</sup>,40min)。

工艺3:化学除油(50~60℃,2min)→水洗→酸洗→水洗→电解除油(4~6V,3min)→水洗→活化(25~35℃)→水洗→锌-镍合金电镀(1.5~3.0A/dm<sup>2</sup>,40min)→水洗→钝化(25~35℃,pH:3.8~4.2)。

工艺4:化学除油(50~60℃,2min)→水洗→酸洗→水洗→电解除油(4~6V,3min)→水洗→活化(25~35℃)→水洗→锌-镍合金电镀(1.5~3.0A/dm<sup>2</sup>,40min)→水洗→封闭(40~50℃)。

#### 1.2.2 电镀溶液配方和工艺

镀液组成:125g/L氢氧化钠,9g/L Zn<sup>2+</sup>,17g/L 锌-镍合金镍补充剂,光亮剂、调整剂等其他助剂。

化学除油:55g/L氢氧化钠;电解除油:35g/L氢氧化钠;活化:40mL/L盐酸;钝化:110mL/L钝化

剂988A,30mL/L钝化剂988C;封闭:25mL/L封闭剂TR108。

电镀工艺条件: $\theta$ 为15~30℃, $U$ 为5~7V, $t$ 为40min。

锌-镍合金样品在环形自动电镀生产线(广东兴利电镀设备厂)上制备,所得镀层中Zn、Ni的质量分数分别为85.43%和14.57%。

### 1.3 性能测试

1)中性盐雾测试。GT-7004-L中性盐雾试验箱[高铁检测仪器(东莞)有限公司],测试标准采用GB/T10125-2012《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》。

2)厚度测试。BA-100 x-rail膜厚测试仪(美国博曼公司)。

3)扫描电镜。JSM-5610LV型扫描电镜(SEM,日本电子株式会社)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同后处理工艺耐蚀性对比

采用工艺1~4制备的锌-镍合金镀层在中性盐雾试验1500h,测试结果如表1所示。由表1可以看出,锌-镍合金镀层样品出现90%严重的白锈和黑斑,约有10%红锈;锌-镍合金电镀+封闭镀层出现40%的白锈和黑斑,防腐性能好于锌-镍合金镀层。锌-镍合金电镀+钝化和锌-镍合金电镀+钝化+封闭的镀层几乎没有变化,可耐中性盐雾1500h。铜加速盐雾试验进一步证明锌-镍合金电镀+钝化+封闭后镀层防腐性能明显好于锌-镍合金电镀+钝化镀层,因而,防腐性能优劣依次为:锌-镍合金电镀+钝化+封闭>锌-镍合金电镀+钝化>锌-镍合金电镀+封闭>锌-镍合金电镀。

表1 不同后处理工艺锌-镍合金镀层耐蚀性对比

后处理工艺	中性盐雾 1500 h		铜加速盐雾 153 h	
	$A_{白锈}/\%$	$A_{红锈}/\%$	$A_{白锈}/\%$	$A_{红锈}/\%$
电镀	90	10	30	70
电镀+钝化	0	0	60	30
电镀+钝化+封闭	0	0	99	0.4
电镀+封闭	40	0	70	30

采用 SEM 进一步观察锌-镍合金镀层的微观结构,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,锌-镍合金镀层较为细致均匀,钝化使其表面附着了一层复合无机盐膜层,因而可有效提高锌-镍合金镀层的抗腐蚀能力,但其表面存在的细小孔隙可以看出钝化膜在电镀层表面未能均匀、细致的覆盖,封闭后,裂纹和孔隙消失,颜色加深,这是因为封闭剂填充了钝化膜表面的微观孔隙和裂纹,可有效阻止腐蚀气体的介入,进一步提高镀层防腐性能。而电镀+封闭的锌-镍合金镀层表面出现块状破裂,说明封闭剂无法均匀涂布在电镀层表面,造成局部电镀层大面积暴露,在盐雾环境中镀层暴露部分极易发生腐蚀,因而其防腐性能差于电镀+钝化镀层,同时说明钝化膜可对电镀层和封闭层起到良好的连接作用。

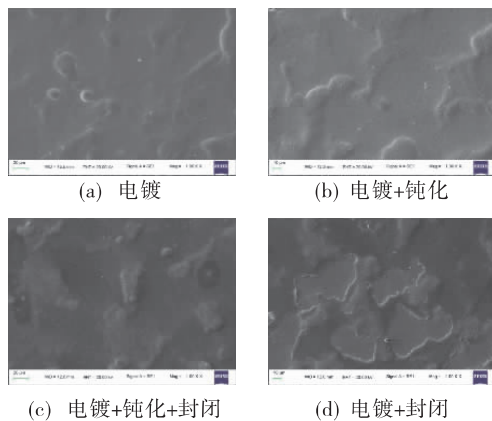


图 1 不同后处理工艺锌-镍合金镀层 SEM 照片

### 2.2 不同镀层厚度耐蚀性对比

对不同厚度锌-镍合金镀层样品进行中性盐雾 1500h 测试结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,4 μm 以上锌-镍合金镀层可耐中性盐雾 1500h,不同厚度镀层无明显变化,为节约试验成本,采取铜加速盐雾试验进一步验证。

表 2 不同厚度镀层耐蚀性对比

$\delta/\mu\text{m}$	中性盐雾 1500 h		铜加速盐雾 153 h	
	$A_{\text{白锈}}/\%$	$A_{\text{红锈}}/\%$	$A_{\text{白锈}}/\%$	$A_{\text{红锈}}/\%$
2.96	22.0	0	50.0	50.0
4.69	5.0	0	80.0	10.0
8.52	6.0	0	99.5	0.5
11.47	6.0	0	99.5	0.5
25.18	6.0	0	99.5	0.5

对不同厚度锌-镍合金镀层样品进行铜加速盐雾试验 153h,测试结果如表 2 所示。由表 2 可以看出  $\delta$  为 2.96 μm 锌-镍合金镀层出现明显红锈  $\delta$  为 4.69 μm 的锌-镍合金镀层红锈面积明显减少  $\delta$  为 8~25 μm 的锌-镍合金镀层无明显差异,进一步对镀层的微观结构进行分析。

选取不同厚度锌-镍合金试片进行 SEM 分析,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,当  $\delta$  为 2.96 μm 时,镀层结晶疏松,厚度增加,镀层逐渐沉积,结晶致密紧凑;厚度继续增大至  $\delta$  为 25.18 μm 时,镀层出现棱角状突起,表面凹凸不平,这是由于在镀层沉积过程中,不同部位沉积速度存在差异,随时间的延长,镀层厚度差异变大,导致镀层表面存在突起。由于较厚镀层不仅使生产效率下降,成本上升,而且容易出现镀层粗糙,起泡等现象,综合考虑 8~12 μm 锌-镍合金镀层结晶较为致密,具有良好的防腐性能。

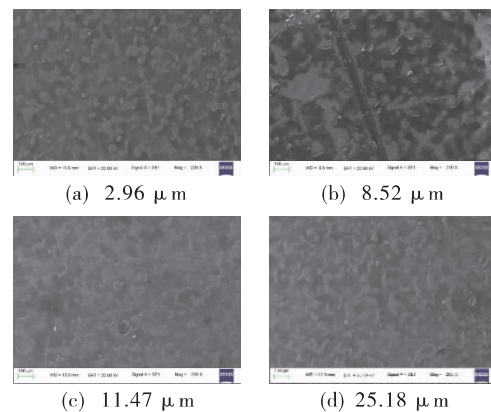


图 2 不同厚度锌-镍合金镀层 SEM 照片

### 2.3 产品性能验证

在对弹性元件进行锌-镍合金电镀+钝化+封闭处理的前提下,以橡胶球关节为例,对产品进行粘合破坏试验,结果见表 3 和图 3。由表 3 和图 3 可以看出,电镀锌-镍合金后橡胶球关节的附胶率满足技术要求,说明锌-镍合金电镀并未影响产品的粘合性能,可在弹性元件中进一步推广应用。

表 3 橡胶球关节粘合性能试验结果

样品类型	附胶率/%	技术要求
锌-镍合金	98	90
未电镀	99	90

注:破坏样品 10 件,数值取平均值

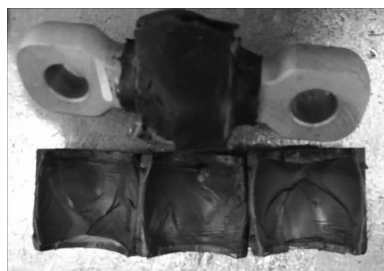


图3 破坏试验后产品图片

### 3 结论

通过对锌-镍合金镀层防腐性能研究,确定不同后处理工艺防腐性能优劣依次为:电镀+钝化+封闭>电镀+钝化>电镀+封闭>电镀;随镀层厚度

增加,锌-镍合金镀层防腐性能提高,综合考虑 $\delta$ 为 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 的镀层在保证生产效率的前提下,具有良好的防腐性能,且产品能够满足粘合性能要求。

### 参考文献

- [1] 张琳,王振尧. 碳钢和耐候钢在盐雾环境下的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(2): 1-5.
- [2] Shibli S M A, Manu R, Dilimon V S. Effect of nickel-rich barrier layer on improvement of hot-dip zinc coating[J]. Applied Surface Science, 2005, 30(1): 179-185.
- [3] 王萍,张昊,马志坤. 电镀 Zn-Fe 合金在钢铁防护中的应用[J]. 电镀技术, 2005, 25(1): 20-21.
- [4] 王顺,范海林,李庆余. 镀液中锌-镍离子浓度比对锌-镍合金镀层耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015, 35(3): 121-125.

## 中国表面工程协会电镀分会教育培训基地 2017 年第 74 期 电镀技术、真空镀膜技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

### 一、招生对象及培养目标

初中以上文化水平,具有一定生产知识的技术骨干,通过学习掌握电镀基础知识,常用工艺,真空离子镀技术,电镀液及电镀废水的治理、分析方法,镀层测试技术等,提高分析解决故障的能力,可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计,推广清洁生产技术。

### 二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

学习班开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》、《真空离子镀技术》等八门课程。学习班以课堂教学为主,理论联系实际,开设 30~35 个实验,进行生产实习,请专家进行专题讲座,并组织学员赴国内先进地区参观,学习期满经考试合格者,可颁发中国电镀协会结业证书,经相应考核或专家答辩评审后可报请国家人力资源和社会保障部批准后,颁发国家职业资格(自初级工至高级技师的五级)证书,作为工作上岗的资格证明。协助推荐工作及赴外研修,至今已多个省市的多名学员顺利完成了 42 天的学业,颁发了结业证书。参加国家职业资格考试的学员也均获得了高、中级资格证书,正在进行技师及高级技师的答辩评审(具有三年以上高级工工龄的请联系报名),还有部分学员推荐赴国内外研修及工作。

### 三、开学具体事项

学习时间:2017年9月20日至11月1日;共42天。9月20日全天报到,次日正式上课。

学习费用:培训费(含实验费、资料费)3800元(不含税)(中途退学者不退)。

食宿安排:食宿由公司安排费用自理,标准由各单位决定,学员每天食宿控制在45元以内(培训基地每天只收15元住宿卫生服务费,30元伙食费自己控制,若开发票不含税)。

联系方式:济南市历城区大桥路6号,济南世纪金声科技公司院内 邮编 250108(或济南市历山路96号,山东建筑大学材料科学与工程学院 邮编 250013) 联系人:石金生 联系电话:(0531)88267136(可传真)88278889 86958796 86993821 QQ2358674386 手机:18660813836 13001715085 13006594941 13969007764 E-mail: yangyang88@sdjzu.edu.cn

参加学习班者请开学前15天将回执寄至联系人(或电话通知联系人),以便安排学习资料、食宿,来校时请带1寸彩色免冠照片2张,参加国家人力资源部职业资格考核者请带身份证,最后学历证明及二寸彩色免冠照片5张(具有高级工三年以上者申报技师及高级技师的学员另外索取资料)。

济南浩金表面技术有限责任公司