

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.07.002

# 有机添加剂对电镀 Zn-Ni-P 合金的影响

刘军松, 刘定富, 苏琪, 张厚

(贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 以苧叉丙酮为主光亮剂, 平平加 25 为载体光亮剂, 苯甲酸钠为辅助光亮剂配制了添加剂, 在乙酸盐电镀 Zn-Ni-P 合金镀液中加入该添加剂, 研究了添加剂对 Zn-Ni-P 合金镀层微观形貌、光泽度、硬度和耐蚀性的影响。添加剂配方为 120 g/L 平平加 25, 25 g/L 苧叉丙酮, 50 mL/L 乙醇, 40 g/L 苯甲酸钠。结果表明: 随着添加剂添加量的增大, Zn-Ni-P 合金镀层微观形貌由致密平整型转变为条状交错型; 镀层光泽度增加, 可达到 380 Gs; 镀层显微硬度下降; 电化学测试结果表明镀层的腐蚀电位负移、腐蚀电流增大, 耐蚀性下降。

**关键词:** Zn-Ni-P 合金; 苧叉丙酮; 光泽度; 耐蚀性

**中图分类号:** TQ153.14

**文献标识码:** A

## Effect of Organic Additives on Zn-Ni-P Alloy Electroplating

LIU Junsong, LIU Dingfu, SU Qi, ZHANG Hou

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** The additive was formulated by taking the benzyl acetone as the main brightener, Peregals 25 as the carrier brightener and sodium benzoate as the auxiliary brightener. The additive was added to the Zn-Ni-P alloy plating solution of acetic acid salt. The effects of additives on microstructure, glossiness, hardness and corrosion resistance of Zn-Ni-P alloy coatings were studied. The additive formula was 120 g/L Peregals 25, 25 g/L benzyl acetone, 50 mL/L ethanol, 40 g/L sodium benzoate. The results showed that as the additive amount increased, the micromorphology of Zn-Ni-P alloy coating changed from dense smooth type to strip cross type. The glossiness of the coating increased to a maximum of over 380 Gs. The microhardness of the coating decreased. The results of electrochemical test showed that the corrosion potential was negative shift, the corrosion current increased and the corrosion resistance decreased.

**Keywords:** Zn-Ni-P alloy; benzyl acetone; glossiness; corrosion resistance

Zn-Ni 合金作为阳极性镀层在钢铁防护上被广泛应用, Zn 的标准电极电位  $\varphi^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.762 \text{ V}$ , 铁的标准电极电位为  $\varphi^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0.441 \text{ V}$ , Ni 的标准电极电位为  $\varphi^\circ(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0.250 \text{ V}$ , Zn 相对于 Fe 来说是阳极性保护层, 但是电位差太大, 发生电化学腐蚀的速率相对较快, Ni 对 Fe 来说不是阳极性保护层, 但含 Ni 量小于 30 % 的 Zn-Ni 合金镀层对

钢铁基体仍是阳极性镀层<sup>[1-2]</sup>且与基体 Fe 的电位差减小, 发生腐蚀的速率大大降低, 因此锌镍合金在很多领域被广泛应用, 还可能成为代替有毒有害的电镀层的理想镀层。孔纲等<sup>[3]</sup>研究了 Zn-Ni 合金在 5 % 的 NaCl 溶液中的腐蚀行为, 结果表明 Ni 含量为 12 %~16 % 的镀层在 5 % 的 NaCl 溶液中出现红锈的时间是镀锌层的 5 倍。国内外对电镀 Zn-Ni 合金工

艺的研究在不断的研究中,如Wang Z L等<sup>[4]</sup>对HEDP体系电镀Zn-Ni合金进行了研究;冯忠宝等<sup>[5]</sup>对DMH体系电镀锌镍合金进行了研究,并对添加剂进行了理论筛选;张秀等<sup>[6]</sup>对二元配合物电镀Zn-Ni合金进行了研究。近年来不少研究人员在Zn-Ni合金中加入第三种非金属元素P,结果表明三元合金Zn-Ni-P合金的耐蚀性比Zn-Ni合金耐蚀性更好<sup>[7-11]</sup>。通过前期的研究确定了乙酸盐体系中电镀Zn-Ni-P合金的基础配方,现对基础配方进行优化,研究添加剂对Zn-Ni-P合金沉积的影响,苯叉丙酮和领氯苯甲醛是镀锌常用的光亮剂,由于领氯苯甲醛的醛基(-CHO)容易被氧化成羧基(-COOH)而失去光亮效果,所以本文选择以苯叉丙酮为主光亮剂。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

苯叉丙酮购于武汉远城科技发展有限公司(纯度大于99%),载体光亮剂平平加25购于广州万化样品(纯度大于99%),其他药品均为分析纯用去离子水配制。电镀基体为赫尔槽试验用的镀锌铁片剪成5 cm×5 cm的方形铁片。

### 1.2 添加剂的配制

往250 mL的烧杯中加入150 mL去离子水,加入50 mL乙醇,放到水浴锅里加热到60℃,再加入40 g平平加25,搅拌至平平加25全部溶解,称取6.25 g苯叉丙酮加入烧杯搅拌至完全溶解,继续加入10 g苯甲酸钠,搅拌1 h。

### 1.3 电镀配方及工艺

配方及工艺条件为:100 g/L ZnCl<sub>2</sub>, 120 g/L NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 80 g/L CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, 40 g/L CH<sub>3</sub>COONa, 200 g/L KCl, 15 g/L Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, pH为4,电流密度为2 A/dm<sup>2</sup>,温度为40℃。在恒温水浴锅中恒温,转子搅拌,采用恒电流电镀,电镀时间为20 min。

### 1.4 试验流程

化学出油→水洗、烘干→(320#、600#)砂纸打磨→冲洗→去离子水洗→(20%的盐酸)活化→电镀→水洗、烘干→称重、表征。

除油配方:50 g/L NaOH, 40 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20 g/L Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 8 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。

### 1.5 性能表征

采用德国蔡司EVO18 SEM分析镀层的微观形貌,用其自带能谱分析镀层组成含量。

采用武汉科思特公司生产的CS350H型电化学工作站,三电极体系在3.5%的NaCl溶液中,以Pt电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,工作电极为面积0.758 cm<sup>2</sup>的圆形试样。先进行交流阻抗测试,交流振幅5 mV,频率范围在0.01 Hz~10 kHz之间,再进行塔菲尔曲线测试,扫描速率为2 mV/s,电位范围为-1~2 V之间。

采用MN-60型光泽度仪在60°投射角下测镀层的光泽度,测5个点计算平均值。

采用JMHVS-1000AT型精密数显显微硬度仪测量镀层硬度,载荷为0.98 N,保荷时间10 s,在镀片的四角及中部各选取一点,取算术平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌与光泽度

图1为添加4 mL、2 mL和无添加剂时的镀层状况,镀片的面积为0.25 dm<sup>2</sup>,在电流密度为2 A/dm<sup>2</sup>(I=0.5 A)时,随着添加剂的增加,镀层由灰黑色逐渐变光亮。无添加剂时镀层的表面颜色呈灰色或是黑灰色,加入添加剂以后镀层逐渐变灰白色,光泽度增加,当添加剂大于2 mL时镀层已达到镜面光亮,添加剂为4 mL时镀层光泽度进一步增大,添加剂过多时镀层出现发雾和麻点。图2为随着添加剂用量的增加镀层光泽度的变化,当添加剂用量从0增加到6 mL时,镀层光泽度从78 Gs增加到381 Gs。可见镀层光泽度随添加剂的增加而增加,但是当添加剂过多时镀层的脆性增大、结合力下降。在4 mL左右就已经可以达到镜面光亮,添加剂不是越多越好,需要控制一个合适的量。

### 2.2 镀层的微观形貌与显微硬度

图3为镀液中不同添加剂量所得的Zn-Ni-P合金镀层的SEM图,(a)为镀液中未加入添加剂所得的Zn-Ni-P合金镀层放大20 000倍的电镜图,由图可见镀层的结晶细致平整,未见裂纹、针孔和粗大晶胞。(b)为镀液中添加2 mL添加剂所得的镀层放大20 000倍的电镜图,(b)镀层中出现很多胞状晶胞,可能是添加剂加入使阴极极化增大,改变了晶粒的生长方向。(c)为镀液中添加4 mL添加剂所得

的镀层,镀层结晶从胞状变为条状,证明了添加剂量增大,阴极极化增大, $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 沉积的过电位增大,使得晶粒的生长方式改变。(c)镀层的微观形貌虽不如(a)镀层中整平细致,但却表现出较好的光泽度,光泽度是镀层漫反射和镜面反射共同作用的结果,可能正是由于(c)镀层存在一定的粗糙度,导致反射光的能力比过于平整的(a)镀层强,表现出更好的光泽度。(d)为镀液中添加6 mL添加剂所得的镀层,镀层中结晶大部分呈条状,但是(d)镀层中的条状晶胞的分布不如(c)镀层中分布均匀。

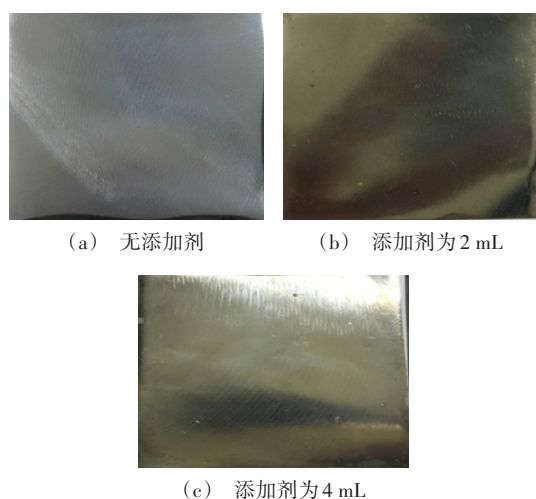


图1 添加剂对镀层表现形貌的影响

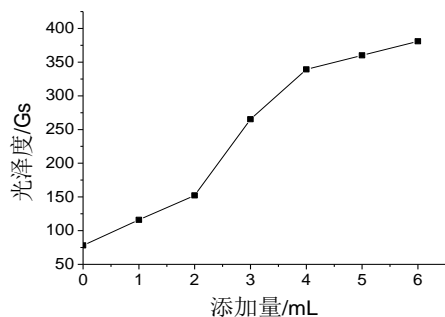


图2 添加剂用量对光泽度的影响

图4为添加剂对镀层硬度的影响,从图4中可以看出随着添加剂的添加量的增大,镀层的显微硬度呈下降趋势。从图3中可以看出,随着添加剂添加量增加,镀层的结晶由致密平整逐渐转变为条状疏松,且添加剂过多还会引起镀层脆性增大,因此镀层的显微硬度会随添加剂量增大而呈下降趋势。

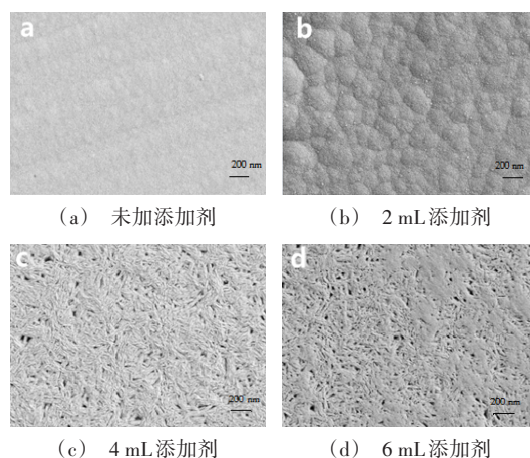


图3 添加剂添加量不同时镀层的SEM图

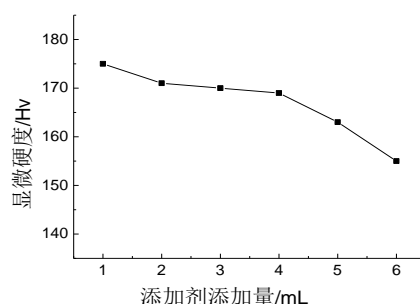


图4 添加剂对镀层硬度的影响

## 2.3 电化学测试

图5为镀液中添加不同量的添加剂下,采用三电极在3.5 %的NaCl溶液中所测得的Tafel曲线,用传统的Tafel拟合方法对添加不同添加剂所得的镀层的曲线进行拟合,拟合结果列与表1中。从图5中可以看出随着添加剂的增大,镀层的腐蚀电位负移,腐蚀电流也变大,这表明了镀层的耐蚀性随着添加剂的增加呈下降趋势,从电镜图片中可以看出,无添加剂时镀层平整且结晶细致,但是随着添加剂的增加镀层微观形貌逐渐呈条状,镀层中存在微孔,这极易形成原电池而发生电化学腐蚀,添加剂的加入使镀层的结晶形貌发生了改变,因此镀层的耐蚀性随添加剂用量的增加而下降。

图6为镀液中添加不同量的添加剂得到的Zn-Ni-P合金镀层在3.5 %的NaCl溶液中测得的交流阻抗图。交流阻抗的容抗弧越大表明镀层的耐蚀性越好<sup>[12]</sup>,从图6可以看出,随着添加剂的增大,容抗弧减小,这与Tafel极化曲线测试的结果一致,究其原因还是添加剂的加入使阴极极化增大,镀层晶粒

的生长和排布方式改变,致使镀层中存在微孔,耐蚀性下降。

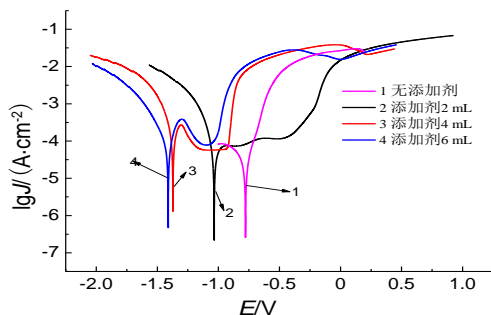


图5 Zn-Ni-P合金镀层的Tafel曲线

表1 Tafel曲线拟合结果

添加剂的量/mL	腐蚀电位/V	腐蚀电流/(A·cm <sup>-2</sup> )	腐蚀速率/(g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
0	-0.5184	$1.4690 \times 10^{-6}$	$1.7286 \times 10^{-5}$
2	-0.7767	$3.8250 \times 10^{-5}$	$4.4992 \times 10^{-4}$
4	-1.0343	$9.5491 \times 10^{-5}$	1.1232
6	-1.4110	$3.8290 \times 10^{-4}$	4.5038

### 3 结论

(1)以苯叉丙酮为主光亮剂配制了添加剂,添加剂的加入使镀层的光泽度有很大的提升,镀层表面形貌可达到镜面光亮,光泽度可达到380Gs,镀层的微观形貌由无添加剂时的致密细致型变成了条状交错型,镀层中还存在微孔。

(2)添加剂的加入使镀层显微硬度略有降低;采用Tafel极化曲线和交流阻抗对镀层的耐蚀性进行了检测,结果表明随着添加剂的加入,镀层耐蚀性呈下降趋势。

#### 参考文献

- [1] 陈天玉. 镀镍合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 鹿文珊. 碱性电镀镍合金的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [3] 孔纲, 卢锦堂, 陈锦虹, 等. 电镀镍合金的盐水腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 1998, (s2): 73-75.
- [4] Wang Z L, Yang Y X, Zhang J B, et al. A study on electroplating of zinc nickel alloy with HEDP plating bath [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2006, 42(1): 22-26.

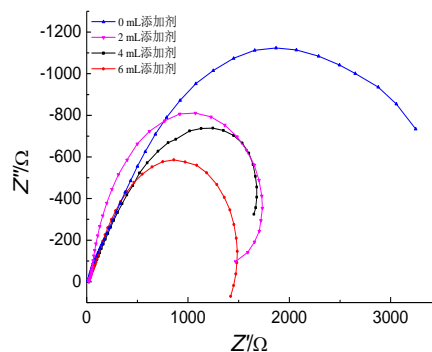


图6 不同添加剂量得到的Zn-Ni-P合金的交流阻抗图

- [5] 冯忠宝. DMH体系电镀Zn-Ni合金配位剂和添加剂理论筛选及工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [6] 张秀, 龙晋明, 裴和中. 二元配合物中电镀镍合金的结构与抗腐蚀性[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(1): 83-88.
- [7] 黄清安, 唐桂秋, 陈永言. 电沉积Zn-Ni-P合金的研究 I. 电镀条件对镀层中磷含量的影响[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1994, (03): 89-93.
- [8] 陈永言, 黄清安, 邓伯华. 电沉积Zn-Ni-P合金的研究 II. NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>对锌-镍合金电沉积的影响的研究[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1997, (02): 42-45.
- [9] 黄清安, 邓伯华. 铜电极上Zn-Ni-P合金电沉积行为的研究[J]. 电镀与涂饰, 1996, (3): 1-3.
- [10] 肖友军, 李立清, 秦灏. 影响Zn-Ni-P合金镀层中Ni和P含量的因素[J]. 材料保护, 2008, 41(9): 28-30.
- [11] Srivastava C, Ghosh S K, Rajak S, et al. Effect of pH on anomalous co-deposition and current efficiency during electrodeposition of Ni-Zn-P alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 313: 8-16.
- [12] 项腾飞, 焦亚萍, 梅天庆, 等. 纳米SiO<sub>2</sub>对锌-镍合金镀层耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(02): 28-32.