

## 装饰性 Zn-Ni /Ni-P 镀层的研究

牛丽媛

(浙江工贸职业技术学院先进材料研发中心,浙江 温州 325003)

**[摘要]** 为进一步提高镀层的耐蚀性、降低脆性,在含有缩合物添加剂的镀液中制备了结晶为 14~33nm 的 Zn-Ni 合金镀层。采用 SEM、XRD 对镀层的微观形貌及相组成进行了研究。将此 Zn-Ni 合金镀层作为底层,制备了双层 Zn-Ni /Ni-P 镀层,结果表明:双层镀层的耐蚀性比装饰铬组合镀层提高 1 倍以上,而且镀层的氢脆大大降低,尤其适合于高强度零件的电镀。

**[关键词]** 装饰性电镀;合金镀层;锌镍合金;耐蚀性;镍磷合金

**[中图分类号]** TQ153.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)05-0019-02

## Study on Ornamental Zn-Ni /Ni-P Double Coating

NIU Li-yuan

(Advanced Material Research and Development Center,  
Zhejiang Industry & Trade Polytechnic, Wenzhou 325003, China)

**[Abstract]** In order to improve anticorrosion and decrease brittleness of deposits, zinc-nickel alloy electrodeposits with 14 to 33 nm crystal grain size were prepared by using the plating bath with a polymer additive. SEM observations and XRD analysis were performed to examine the microstructure and phase composition of the zinc-nickel electrodeposits. Zn-Ni /Ni-P double coatings were developed. Results show that the emergence time of rust on the double coatings is 1 time longer than that of ornamental Cr multi electrodeposits. The hydrogen brittleness of Zn-Ni /Ni-P coatings decreases and the double coating is suitable for electroplating of the high intensity parts.

**[Key words]** Ornamental plating; Alloy coating; Zn-Ni alloy; Anticorrosion; Ni-P alloy

## 0 引言

锌合金镀层具有良好的防护性能<sup>[1-2]</sup>,应用比较广泛的是锌与铁族金属形成的合金,即 Zn-Ni、Zn-Co 和 Zn-Fe 合金。其中 Zn-Ni 合金镀层以其优良的耐蚀性及低脆性受到重视<sup>[3-5]</sup>,近年来纳米晶 Zn-Ni 镀层的也得到研究开发<sup>[6-7]</sup>。

电镀层虽然能提高钢铁零件的抗腐蚀性能,但却容易导致局部氢脆现象的发生。电镀过程中析出的氢渗入被镀零件,由于氢的侵袭,高强度零件及弹性紧固件往往发生氢脆断裂,造成重大损失。目前,由延迟断裂氢脆引发的零件断裂自然是较为严重的产品质量问题,电镀后的除氢处理也很难除去渗到基体里的全部氢。因此,低氢脆的 Zn-Ni 镀层受到重视。目前国内对外对 Zn-Ni 合金镀层的研究主要集中在镀液及钝化液成分、镀层及钝化层耐蚀性等方面,对镀层的脆性研究较少。

本研究采用喷丸除锈处理,在钢铁零件上电镀具有纳米晶结构的 Zn-Ni 合金镀层,再镀非晶态 Ni-P 合金镀层,并对镀层

的耐蚀性及脆性进行研究。

## 1 试验方法

试样的尺寸为 100mm×100mm×1mm,采用工艺流程是:除油→水洗→喷丸除锈处理→水洗→电镀 Zn-Ni 合金→水洗→化学镀 Ni-P 合金→水洗→70℃烘干。

镀 Zn-Ni 合金镀液的组成:10~13g/L 氧化锌,100~130g/L 氢氧化钠,3.0~4.5g/L 硫酸镍,0.1~1.0g/L 亚基二氧基苯甲醛,8~12g/L 四乙烯五胺,8~12mL/L 缩合物添加剂。阳极采用并列的条状纯镍板,阴极与阳极的面积比为 2:1。操作温度为(35±2)℃。

化学镀 Zn-Ni 合金镀液的组成:13~14g/L 柠檬酸钠,13.5~14.5g/L 次亚磷酸钠,15~16g/L 硫酸镍。工作温度为(75±2)℃。

用 SEM 观察镀层的微观组织。采用 XRD、TEM 测定纳米镀层的晶粒度及形貌。

采用三电极体系测定 Zn-Ni 合金在 5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线。试验使用 SF M273 potentiostat of EG&G 测试仪。

按 ASTM B117 中性盐雾试验规范,测定镀层的耐腐蚀性能。采用 SF850 盐雾试验箱(Atlas Electric Devices Company)。

**[收稿日期]** 2008-06-28

**[基金项目]** 温州市重点科技项目资助(G20080045)

**[作者简介]** 牛丽媛(1963-),女,浙江温州人,博士,高工,从事金属材料及膜层技术的研究。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 纳米 Zn-Ni 合金镀层的微观分析

经试验,采用下述镀液制备了 Zn-Ni 合金镀层:12g/L 氧化锌,120g/L 氢氧化钠,3.2g/L 硫酸镍,0.4g/L 亚基二氧基苯甲醛,9g/L 四乙烯五胺,11mL/L 缩合物添加剂。阴极电流密度为  $2\text{A}/\text{dm}^2$ 。图 1 是镀层的微观分析图像,包括镀层的二次电子扫描图像(SEM)及 X 射线衍射分析图(XRD)。

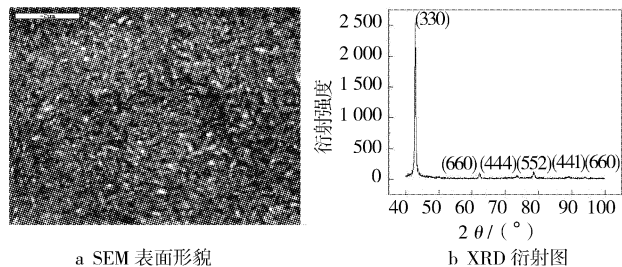


图 1 Zn-Ni 合金镀层的微观结构及成分分析

Figure 1 Microstructure and composition analysis of the Zn-Ni coating

图 1a 是 Zn-Ni 合金镀层的 SEM 表面形貌,可以看出镀层均匀,结晶细小。图 1b 是镀层的相组成及结晶的 XRD 图,在图中没有镍和锌单独的衍射峰,因此推断出在该电沉积条件下形成的镍锌固溶体。从图 1b 可看出(330)面的衍射峰强度极高,而其它面的强度较弱,根据 Scherres 公式,通过衍射峰的半高宽(FWHM)计算出镀层的晶粒度。通过对在不同电流密度下制备的镀层 XRD 衍射图进行分析,计算得出电流密度在  $1.5 \sim 7\text{A}/\text{dm}^2$  范围内 Zn-Ni 合金镀层结晶度为  $14 \sim 33\text{nm}$ 。

### 2.2 Zn-Ni/Ni-P 镀层的耐蚀性

采用总厚度为  $20\mu\text{m}$  的 Zn-Ni/Ni-P 镀层进行中性盐雾试验,同时制备了总厚度为  $20\mu\text{m}$  的装饰性铬镀层进行比较,镀层由  $0.2\mu\text{m}$  暗镍、 $13.4\mu\text{m}$  半光镍、 $6\mu\text{m}$  光镍、 $0.4\mu\text{m}$  铬组成。试验结果见表 1。

表 1 中性盐雾试验结果

Table 1 Results of neutral salt fog tests

时间/h	Zn-Ni/Ni-P 镀层 (总厚度 $20\mu\text{m}$ )	装饰镀铬层 (总厚度 $20\mu\text{m}$ )
0	光亮白色	光亮白色
40	光亮白色	出现红色锈点
96	出现灰色斑点	—
108	出现红色锈点	—

总厚度  $20\mu\text{m}$  的装饰镀铬层的耐蚀性较差,24h 铜加速盐雾试验后就出现了第 1 个红色锈点。因此,常规的装饰镀铬层总厚度必须达到  $35 \sim 40\mu\text{m}$ ,造成镍金属的浪费,六价铬的污染性也较强,镀层有氢脆。

从表 1 中可以看出,装饰性 Zn-Ni/Ni-P 镀层出现红色锈点的时间为 108h,耐蚀性是装饰镀铬层的 2 倍以上。而且,装饰性 Zn-Ni/Ni-P 镀层的腐蚀过程也不同于装饰性铬镀层,在中型盐雾试验中,96h 后首先出现灰色斑点,然后才出现红色锈点,大大延缓了腐蚀的进程,表明纳米 Zn-Ni 合金镀层为钢铁基体提供了电化学保护作用。

### 2.3 Zn-Ni/Ni-P 镀层的腐蚀分析

在 3% NaCl 溶液中,钢铁基体及镀层的腐蚀电位值见表 2。

表 2 在 3% NaCl 中钢铁基体及镀层的自腐蚀电位值

Table 2 Corrosion potential of the steel  
substrate and coatings in 3% NaCl

基体 及镀层	钢铁 基体	纳米 Zn-Ni 合金镀层	化学镀 Ni-P 合金	Zn-Ni /Ni-P 镀层	装饰 镀铬层
$E_{\text{corr}}/\text{V}$	-0.42	-0.57	-0.34	-0.31	-0.44

从表 2 可以看出,钢铁基体的自腐蚀电位是  $-0.42\text{mV}$ ,纳米 Zn-Ni 合金镀层电位较负( $-0.57\text{mV}$ ),纳米 Zn-Ni 合金镀层为钢铁基体提供了电化学保护作用。化学镀 Ni-P 合金的自腐蚀电位( $-0.34\text{mV}$ )比 Zn-Ni 合金电位正,因此,纳米 Zn-Ni 合金镀层也为 Ni-P 合金化学镀层提供了电化学保护作用。于是,在腐蚀环境中,当腐蚀介质透过外镀层中的微观孔隙进入镀层时,腐蚀电流在纳米 Zn-Ni 合金表面均匀地分布,使每一点的腐蚀电流变得很小,从而延缓了腐蚀的进程。

表 2 还显示出 Zn-Ni/Ni-P 镀层的自腐蚀电位值比装饰镀铬层高  $130\text{mV}$ ,表明 Zn-Ni/Ni-P 镀层较为稳定,耐蚀性较好。

### 2.4 Zn-Ni/Ni-P 镀层的强震试验

对镀有 Zn-Ni/Ni-P 镀层和装饰镀铬层的高强度汽车零件进行  $1000\text{N}/\text{mm}^2$  的强震试验,结果见表 3。

表 3 高强度弹簧在进行 10d 强震试验后的结果

Table 3 Meizoseismic tests results of high  
strength springs after 10 days

涂层种类	未断裂的合格品/%
Zn-Ni/Ni-P 镀层	100
装饰镀铬层	87

从表 3 的结果看,装饰镀铬层的脆性较高,因为暗镍、半光镍、光亮镍、铬镀层的电镀过程中都产生“氢脆”,由于电镀时零件表面的氢使钢铁基体产生脆性。金属材料中的氢扩散而占据晶体点阵中的孔隙、晶界、空穴、位错、沉淀相及夹杂物与基体的界面、气孔等缺陷,形成氢的高度偏聚,受到震动时产生氢脆断裂。而 Zn-Ni/Ni-P 镀层无氢脆,无断裂现象。

## 3 结 论

1) 在含有  $10 \sim 13\text{g}/\text{L}$  氧化锌,  $100 \sim 130\text{g}/\text{L}$  氢氧化钠,  $3.0 \sim 4.5\text{g}/\text{L}$  硫酸镍,  $0.1 \sim 1.0\text{g}/\text{L}$  亚基二氧基苯甲醛,  $8 \sim 12\text{g}/\text{L}$  四乙烯五胺,  $8 \sim 12\text{mL}/\text{L}$  缩合物添加剂的镀液中制备了结晶为  $14 \sim 33\text{nm}$  的 Zn-Ni 合金电镀层,工艺稳定。

2) Zn-Ni/Ni-P 镀层的自腐蚀电位比装饰镀铬层正,耐蚀性是装饰镀铬层的 1 倍以上。

3) Zn-Ni/Ni-P 镀层适合各种汽车零件的电镀,镀层均匀光亮,高强度汽车零件镀后脆性较低。

### [参 考 文 献]

- [1] 田伟,谢发勤,吴向清. 锌-镍合金镀层钝化膜研究[J]. 电镀与精饰, 2007, 29 (1): 9-11
- [2] 章江洪,张英杰,范云鹰,等. 稀土铈对锌-铁合金镀层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2004, 33 (1): 28-29

(下转第 57 页)

的黑色斑点为复合电铸层中的纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒。其试验条件为: 阴极平均电流密度  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ , 脉冲宽度  $500\mu\text{s}$ , 脉冲间隔  $1000\mu\text{s}$ , 镀液温度  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4 \pm 0.1$ , 搅拌速度  $300\text{r}/\text{min}$ , 镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  悬浮量分别为  $1, 6, 12\text{g}/\text{L}$  连续变化, 并且在不同纳

米颗粒悬浮量的镀液中沉积时间均为  $2\text{h}$ , 共沉积  $6\text{h}$ 。由图 3 可见, 复合电铸层中纳米  $\text{ZrO}_2$  复合量呈现出明显的连续递增分布。

图 4a、图 4b、图 4c 分别为 A、B、C 各测试区域的能谱分析图。经测定, 在复合电铸层中的 A、B、C 处, 纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒的复合量分别为  $0.243\%$ 、 $4.23\%$  和  $7.78\%$ 。通过以上分析不难看出, 复合电沉积工艺作为一种简便有效的工艺手段, 对于制备组织成分呈梯度分布的 FGM 是切实可行的。

### 3 结 论

影响脉冲电沉积过程中的主要工艺参数是脉间、脉宽和阴极电流密度。采用脉冲复合电铸工艺可以制备含有纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒的梯度功能材料, 其中脉冲参数中占空比对复合电铸层微观形貌的影响最为明显, 而镀液中纳米颗粒的悬浮量对复合电铸层中纳米颗粒的复合量有着较为明显的影响。通过控制电沉积时间和连续改变镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒悬浮量可以制备出由纳米颗粒复合量变化而导致组织成分呈梯度变化的 FGM。

#### [参 考 文 献]

- [1] Zhao Q, Liu Y, Hu Muller-Steinhagen. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 279-284
- [2] Peng Qunjia, Sowjun Matsumura, Ma Jusheng. Study on fabrication of  $\text{ZrO}_2/\text{Ni}$  functional gradient material by composite Electrodeposition [J]. Journal of Tsinghua University, 1998, 38(12): 61-64
- [3] Sun Kyu Kim, Hong Jae Yoo. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109: 564-569
- [4] 徐智谋, 郑家荣, 刘宏芳, 等. 化学镀制备功能梯度材料的实验研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 66-70
- [5] 朱荻, 张文峰, 雷卫宁. 基于电沉积技术的纳米晶材料晶粒细化工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(5): 765-769
- [6] 朱瑞安, 郭振常. 脉冲电镀[M]. 北京: 电子工业出版社, 1996. 60-62, 96-98

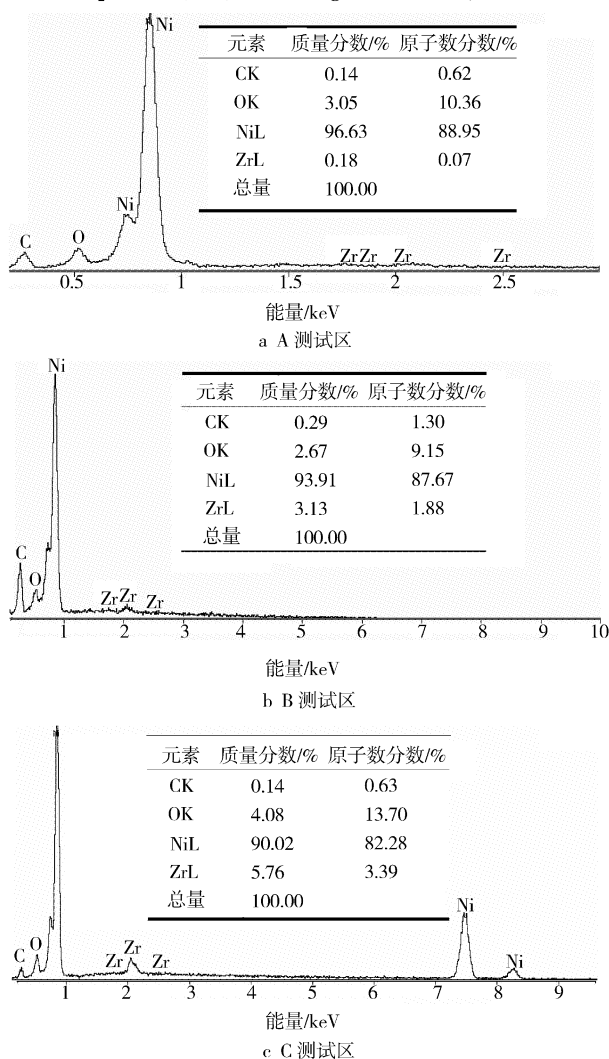


图 4 各测试区域的能谱分析图  
Figure 4 EDS and component of test region

(上接第 14 页)

- [9] 肖鑫, 黄先威, 易翔, 等. 光亮硫酸盐电镀 Zn-Fe 合金工艺研究[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 41-43
- [10] 章江洪, 张英杰, 范云鹰, 等. 稀土铈对锌-铁合金镀层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 28-30
- [11] 郭鹤桐. 复合电镀不锈钢镀层研究[J]. 电镀与精饰, 1991, 13(1): 3-6

(上接第 20 页)

- [3] 宇波, 汤智慧, 张晓云, 等. 航空高强度低氢脆电镀锌-镍合金工艺研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 130-134
- [4] 费世东, 张小华, 许岩, 等. 碱性体系电镀锌镍合金工艺中配位剂对镀层的影响[J]. 材料保护, 2005, 38(4): 48-50
- [5] 欧雪梅, 易春龙, 孙寅, 等. 电沉积工艺对锌镍合金镀层镍含量的

- [12] 冯绍彬, 冯丽婷, 商士波. 电镀不锈钢工艺及镀液稳定性研究[J]. 材料保护, 2004, 37(1): 46-48
- [13] 马正青, 黎文献, 谭敦强, 等. Fe-Ni-Cr 合金镀层耐蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(10): 417-423
- [14] 冯绍彬, 董会超, 夏同驰. Fe-Ni-Cr 不锈钢镀层的电镀工艺研究[J]. 郑州轻工业学报(自然科学版), 2002, 17(2): 1-4
- 影响[J]. 表面技术, 2001, 30(4): 6-8
- [6] 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(1): 59-67
- [7] 李光玉, 牛丽媛, 江中浩, 等. 电流密度对纳米锌镍合金镀层显微组织的影响[J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(6): 835-840