

膜层材料与技术

Zn-Ni 合金镀层中添加第三种元素和 纳米颗粒的研究新进展

高荣龙¹, 向可友¹, 林建华¹, 徐良¹, 蓝玉良¹, 邵燕静², 朱立群³

(1.珠海市玛斯特五金塑胶制品有限公司, 广东 珠海 519175; 2.北京钢研柏苑出版有限责任公司, 北京 100081; 3.北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要:介绍了在汽车、航空航天等行业中得到广泛应用的钢铁零件电镀 Zn-Ni 合金镀层, 以及往碱性、氯化物等锌镍合金镀液中加入 Fe、Co、Mn、Ce、P 等第三种元素所获得的锌镍三元合金镀层, 具有更优良的耐腐蚀性、催化性等性能的情况。介绍了往 Zn-Ni 合金镀液里加入氧化硅、氧化锶、氧化钛、氧化铝、碳化硅等纳米颗粒的进展情况, 发现含有纳米颗粒的锌镍复合镀层具有耐腐蚀性、耐磨损性、热稳定性更好, 硬度更高等优点。梳理了 2016 年以来在 Zn-Ni 合金电镀中添加第三种元素和纳米颗粒的多层镀层研究新进展。从 Zn-Ni 单一镀液中沉积 Ni-P 和 Zn-Ni 合金多层镀层时, 在低电流密度下沉积出 Ni-P 层; 在较高电流密度下, 沉积出含 3.2%P 的 Zn-Ni-P 合金镀层, 这种多层镀层可以大幅度提高钢铁零件的防腐蚀性能。介绍了在含 12%Ni 的 Zn-Ni 镀层上镀覆 Ni-Co-SiC 纳米复合镀层的情况, 这种多层结构既可以提高镀层的结合力, 又可提高其在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。该复合镀层是一种硬度高、磨损量低的新型 Zn-Ni 合金复合镀层。

关键词: Zn-Ni 合金镀层; 第三种元素; 纳米颗粒; 复合镀; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0262-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.035

Research Progress of Adding Third Element and Nano-particle into Zn-Ni Alloy Coating

GAO Rong-long¹, XIANG Ke-you¹, LIN Jian-hua¹, XU Liang¹,
LAN Yu-liang¹, SHAO Yan-jing², ZHU Li-qun³

(1. Zhuhai Master Metal & Plastic Co., Ltd, Zhuhai 519175, China; 2. CISRI Boyuan Publishing Co., Ltd, Beijing 100081, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work introduces the electroplating Zn-Ni alloy coating of steel parts widely used in the automotive, aerospace and other industries and the better corrosion resistance and catalytic properties of zinc-nickel ternary alloy coating obtained by adding Fe, Co, Mn, Ce, P and other third elements to alkaline, chloride and other zinc-nickel alloy plating solution.

收稿日期: 2018-06-11; 修订日期: 2018-08-14

Received: 2018-06-11; Revised: 2018-08-14

基金项目: 国家自然科学基金 (U1637204)

Fund: National Natural Science Foundation of China (U1637204)

作者简介: 高荣龙 (1987—), 男, 助理工程师, 主要研究方向为耐蚀性电镀工艺。

Biography: GAO Rong-long (1987—), Male, Assistant engineer, Research focus: corrosion-resistant plating process.

通讯作者: 朱立群 (1955—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为材料表面工程。邮箱: zhulq@buaa.edu.cn

Corresponding author: ZHU Li-qun (1955—), Male, Doctor, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: surface engineering. E-mail: zhulq@buaa.edu.cn

The progress of adding nano-particles of silicon oxide, cerium oxide, titanium oxide, aluminum oxide and SiC into the Zn-Ni alloy plating bath is also introduced. The zinc-nickel composite coating containing nano-particles has higher corrosion resistance and wear resistance, high hardness, thermal stability, etc. The new research progress of multilayer coatings added with the third element and nano-particles in Zn-Ni alloy electroplating since 2016 is also introduced. Ni-P and Zn-Ni alloy multi-layer coatings deposited from Zn-Ni single bath can form Ni-P coating at low current density; while at higher current density, a Zn-Ni-P alloy coating with 3.2wt% P element can be deposited, thus greatly improving the corrosion resistance of steel parts. In addition, Ni-Co-SiC nano-composite plated on Zn-Ni containing Ni 12wt% is also introduced. This multi-layer structure can improve the adhesion of the coating and the corrosion resistance in 3.5wt% NaCl, and form a new attractive Zn-Ni alloy composite coating with high hardness and low wear.

KEY WORDS: Zn-Ni alloy coating; third element; nano-particle composite plating; corrosion resistance

用于钢铁零件的防护性锌镀层在大气环境中具有优良的耐腐蚀性能,但是由于锌镀层不耐环境中氯离子的腐蚀,在海洋环境条件下的耐腐蚀性能就很难满足使用要求,而且在有机气氛条件下,锌镀层表面也易“长白毛”,特别是在高温和高湿条件下,其耐腐蚀性能更差,这就需要更好的耐腐蚀性镀层来代替锌镀层。镉镀层虽然在海洋和高温高湿环境中具有高的耐蚀性等,但是由于镉的污染问题,国内外已经禁止使用镀镉工艺^[1]。

人们在研究中发现,通过锌与 Fe、Co、Ni、Mn、Sn 等元素电沉积得到的锌镍、锌铁、锌钴等合金镀层,其耐腐蚀性能明显优于锌镀层^[11-14],特别是 Ni 含量为 11%~15% 的 Zn-Ni 合金镀层,在汽车、航空航天等行业中取得了成功的应用。Zn-Ni 合金镀层获得应用的基础是:该合金镀层的防护性能高,耐腐蚀性比普通锌镀层高 5~8 倍,在海洋环境中与镀镉层相当;电镀过程中对高强度钢零件引起的氢脆敏感性低;和基体材料的结合力好,并有良好的可焊性;镀液使用方便,宜维护,镀液的毒性低,有利于环境保护等。

常用的 Zn-Ni 合金镀液体系主要有碱性和氯化物溶液等,且有成熟的商业添加剂供应。但是,随着应用环境的恶劣和研究需要,一些学者仍然希望在锌镍合金镀层里加入第三种元素或者纳米氧化物颗粒,以进一步提高这种合金镀层的应用性能和功能。学者们在锌镍合金里加入 Mn、Ce、P 等元素,获得了新的高耐腐蚀三元锌合金镀层^[15-20]。有的学者在碱性锌镍合金溶液中加入少量铁元素,以增加锌-镍合金镀层的柔韧性,细化晶粒,并进一步提高合金镀层的耐腐蚀性等性能^[18]。还有一些学者将氧化硅、氧化铈、氧化钛等纳米微粒加入到锌-镍合金镀液中,获得了具有高耐腐蚀性能或其他功能的锌-镍合金复合镀层^[20-26]。

本文介绍了在 Zn-Ni 合金电镀层中第三种元素的作用,同时介绍了含有固体纳米颗粒的 Zn-Ni 合金复合电沉积以及添加第三种元素和金属氧化物的 Zn-Ni 合金电沉积的进展,为新型高耐腐蚀锌镍合金镀层的进一步应用打下基础。

1 Zn-Ni 合金电镀层中第三种元素的作用

谢勤等人^[15]在氯化物体系的锌镍合金镀液中添加 5~20 g/L 亚磷酸,获得了含磷为 0.5%~3%、镍为 11%~18% 的锌合金镀层。将 8 μm 厚的 Zn-Ni (Ni=13%)、Zn-Ni-P (Ni=15%, P=0.7%)、Zn-Ni-P (Ni=15%, P=0.9%) 合金镀层试样,置于 5%NaCl 溶液 (30 $^{\circ}\text{C}$) 中浸泡,发现这三种合金镀层出现腐蚀的时间分别为 614、766、808 h,说明锌镍合金镀层中增加了磷元素,可以有效提高锌镍合金镀层的耐腐蚀性能。

关于锌镍合金中磷元素的共沉积,提出了镍与磷在沉积过程中存在协同效应的观点,即镀层中镍的存在有助于磷沉积,而磷沉积也促进了镍在镀层中的沉积。文献^[15]通过量子化学计算对此效应进行了解释,认为铁族元素 (Fe、Co、Ni) 的 4s 空价轨道与 P 的 3p 空价轨道所组成的两个分子轨道中的成键轨道的能量,低于 Zn 的 4s 空价轨道与 P 的 3p 空价轨道所组成的两个分子轨道中的成键轨道的能量。因此,铁族元素原子 4s 价轨道与 P 原子 3p 价轨道的重叠程度,要比 Zn 原子 4s 价轨道与 P 原子 3p 价轨道的重叠程度大 (其中 Ni 的重叠程度最大)。因此,镀液中铁族元素的沉积有利于 P 沉积, P 元素的沉积又促进了镀液中铁族元素的沉积。

付川等人^[16]在氯化物溶液体系中添加磷元素,得到的锌镍磷合金镀层的耐蚀性优于锌镍合金,且其耐腐蚀性能随镀层中磷含量的增加而提高。设计正交试验优化了 Zn-Ni-P 合金镀层性能的多个因素,得到了合金镀层外观和耐腐蚀性能好的工艺:镍锌离子摩尔比 1.7,镍锌离子总浓度为 1.4 mol/L,镀液中 H_3PO_3 质量浓度为 18 g/L,镀液 pH 值为 3.0,温度 35 $^{\circ}\text{C}$,阴极电流密度 2 A/dm²,锌镍磷合金镀层中的 Ni 含量为 17.6%, P 含量为 7.5%,其余为锌。

韩登峰等人^[17]往硫酸盐的锌镍合金镀液中添加硝酸铈,在 Q235 钢表面电镀 Zn-Ni 合金镀层,并考察了 Ce^{3+} 添加量对 Zn-Ni 合金镀层耐蚀性能的影响。

通过阳极极化曲线、塔菲尔曲线和交流阻抗谱等,研究了这种合金镀层在 30 °C 的 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为,发现添加铈盐后,Zn-Ni 合金镀层的致钝电流密度和维钝电流密度明显降低,极化阻抗明显增大;当镀液中添加 0.8 g/L 硝酸铈盐时,Zn-Ni 合金镀层结晶粒度明显变小且致密,镀层的耐蚀性能显著提高。对比这种含铈 Zn-Ni 合金镀层在腐蚀前后的微观结构和表观形貌,发现铈盐的加入不改变 Zn-Ni 合金镀层的晶面择优取向,但会改变各晶面的织构系数。

朱立群等人^[18]在碱性 Zn-Ni 合金镀液中加入 0.5 g/L 硫酸铈,提高了 Zn-Ni 合金镀液的电流效率,使 Zn-Ni 合金镀层中的含镍量稍有提高,且有利于提高锌镍合金的阴极极化,降低合金电沉积过程中的渗氢量,从而降低高强度钢材料电镀过程中产生氢脆断裂的风险。许柏椿等人^[19]在碱性锌-镍合金溶液中加入少量铁元素后发现,铁元素可以增加锌镍合金镀层的柔韧性,细化合金镀层的结晶,提高合金镀层的耐腐蚀性,提高镀层(高镍含量的锌镍合金镀层)的表面可抛光性,以利于后续镀铬。另外,这种锌-镍-铁合金镀层可以采用无铬钝化工艺,如彩色钝化和黑色钝化的后处理工艺都取得了好的应用效果。

Oliveira 等人^[20]向硫酸盐锌镍合金镀液中加入不同成分,在 ASTM A624 钢表面分别获得了 Zn-Ni、Zn-Ni-Fe 和 Zn-Ni-Co 镀层,发现 Fe 元素的加入,使 Zn-Ni-Fe 合金镀层的硬度、均匀性得到提高,加入 Co 元素的 Zn-Ni-Co 合金镀层,则表现出更好的耐腐蚀性和高的沉积效率。董鹏等人^[21]往 Zn-Ni 合金镀液中加入稀土 La 元素进行电沉积,研究发现镀层中引入 La 元素,可以明显降低锌镍合金镀层中的镍含量,在镀层镍含量为 2%的情况下与 Zn-Ni(13%)合金的耐蚀性相当。

总之,可以根据电镀锌-镍合金产品使用环境的需要,在 Zn-Ni 合金镀液中加入磷、铈、铁、钴等元素,改善 Zn-Ni 合金镀层的耐腐蚀及其他功能,扩大其应用范围。

2 含纳米颗粒的 Zn-Ni 合金复合电沉积

除了往锌镍合金镀液中添加第 3 种元素外,还有将纳米氧化硅、氧化铝、氧化钛等颗粒加入到锌镍合金镀液中,进行锌镍复合镀的研究^[22-28]。郑环宇等人^[22-24]在弱酸性氯化物 Zn-Ni 合金镀液中加入纳米氧化铝,探讨了纳米 Al_2O_3 在锌镍合金镀液中的团聚以及纳米粒子在复合镀液中的分散方式,发现阳离子表面活性剂 CTAB 与阿拉伯胶协同作用,可以提高分散纳米 Al_2O_3 的效果,当合金镀液中纳米 Al_2O_3 为 50 g/L 时,锌镍合金镀层中纳米 Al_2O_3 含量在 3.2%~11.2%之间。此外,氧化铝含量为 5.3%的(Zn-Ni)- Al_2O_3 纳米复合

镀层的耐蚀性优于 Zn-Ni 合金镀层,因为均匀分布于 Zn-Ni 镀层中的纳米氧化铝微粒,在腐蚀过程中可以有效减少锌镍合金在腐蚀介质中的暴露面积,生成的 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物也不易溶解,与纳米氧化铝的共同作用提高了这种锌镍合金镀层的耐腐蚀性能。

李静文^[25]在碱性电镀锌镍合金镀液中加入 30 g/L 纳米 TiO_2 颗粒,得到的 Zn-Ni/ TiO_2 复合镀层具有好的耐腐蚀性能,而且还发现这种锌镍复合镀层在紫外光照射下具有一定的光电化学效应。郑振等人^[26]向氯化物锌镍合金镀液中加入不同粒径的 CeO_2 颗粒,得到了 Zn-Ni/微米 CeO_2 复合镀层和 Zn-Ni/纳米 CeO_2 复合镀层,而且发现 CeO_2 粒子的大小和加入量,对 Zn-Ni 镀层的微观形貌、 CeO_2 微粒在镀层中的复合量以及镀层的耐蚀性都有影响,加入微米级的 CeO_2 微粒,有利于锌镍合金镀层中 CeO_2 含量的提高,而纳米级的 CeO_2 微粒有利于镀层耐腐蚀性能的提高。不管加入微米级 CeO_2 微粒,还是纳米级的 CeO_2 微粒,都有利于锌镍合金镀层耐腐蚀性能的提高。实际上,单纯从提高锌镍复合镀层的耐腐蚀性能来讲,加入纳米级的 CeO_2 微粒更有利。

项腾飞^[27]研究的锌镍合金镀层的耐蚀性,在中性盐雾腐蚀实验达到 500 h,而将纳米级的 SiO_2 微粒加入到氯化物锌镍合金镀液中,获得的复合镀层的耐蚀性更好,中性盐雾腐蚀实验超过了 1000 h。这是因为添加纳米粒子使得镀层更加细致,并且由于纳米粒子不导电,电阻率增加,镀层的耐蚀性相应得到提高。另外,他还用稀土氧化物 CeO_2 对 SiO_2 纳米粒子进行包覆,使 SiO_2 纳米粒子兼具稀土元素独特的性质。包覆方法是将纳米 SiO_2 置入硝酸铈溶液中,充分搅拌 24 h 后再超声 1 h,放入 70 °C 烘箱中烘干,烘干后调至 200 °C 再烘 24 h,目的是使硝酸铈盐分解为 CeO_2 ,并包覆 SiO_2 。将这种 CeO_2 包覆 SiO_2 纳米粒子进行锌镍复合电沉积,对得到的锌镍复合镀层进行腐蚀电化学测试,发现这种 CeO_2 包覆 SiO_2 纳米粒子的复合镀层比 Zn-Ni- SiO_2 复合镀层的耐蚀性更高,当镀层中 CeO_2 包覆 SiO_2 纳米粒子复合量为 6%时,复合镀层的阻抗值为 15 460 Ω ,自腐蚀电流密度为 1.556 $\mu\text{A}/\text{dm}^2$ 。

Hino 等人^[28]加入 SiO_2 纳米粒子形成了 Zn-Ni- SiO_2 复合镀层,发现硅纳米颗粒均匀分散在锌镍合金镀层中,其中距镀层表面约 50 nm 处有硅元素富集,从而提高了这种复合镀层的耐蚀性,甚至可以用这种硅富集层来代替表面的钝化处理过程。而 Rad 等人^[29]在研究锌镍/二氧化硅复合镀层的性能时发现,这种合金复合镀层具有较高的催化活性。Polia^[30]在研究含二氧化硅纳米粒子的 Zn-Ni- SiO_2 复合电镀时,发现 X 射线辐照的电解液会导致 Zn-Ni- SiO_2 中镍浓度的增加,镀层的晶粒尺寸增大,从而改善了这种锌镍合金复合镀层的机械性能。

3 添加第三种元素和纳米颗粒的 Zn-Ni 合金电沉积

学者们一直在研究锌镍合金中加入第三种元素和纳米颗粒的情况^[31-40], 希望在提高锌镍合金镀层耐腐蚀性能的基础上, 进一步拓展这种合金复合镀层的其他功能。人们在拓展不加第三种元素或纳米颗粒的普通锌镍合金镀层表面特性方面开展了大量研究^[31-32]。如 Badawy^[31]研究了将电沉积的 Zn-Ni 合金镀层作为制备氢气的催化剂, 用 XRD、SEM、EDAX 等对在铜基底上电沉积得到的纳米晶 Zn、Ni 和 Zn-Ni 合金镀层进行了表征, 通过电化学极化、循环伏安和 EIS 技术, 研究了其在 KOH 溶液中的电化学特性。发现电沉积得到的 Zn-Ni 合金镀层对碱性溶液中析氢具有较高的催化活性, 而且这取决于锌镍沉积层的微观结构和表面形态, 高电催化活性归因于锌镍沉积层的表面积增加和其中活性部位的数量。

锌镍合金层具有高硬度, 其表面摩擦学特性也引起了人们的兴趣。Lee 等人^[32]研究了大气环境湿度对 Zn-Ni 合金镀层表面滑动磨损性能的影响, 他们在相对湿度为 0、20%、40%、60% 的大气环境中, 用一个往复针平面摩擦计对电沉积 Zn-14%Ni 的合金镀层进行负载为 3.5 N 的摩擦磨损试验, 用电子显微镜、X 射线衍射仪和拉曼光谱仪检查磨损合金镀层表面、磨损碎片和转移膜的形态、化学成分和微观结构, 还用非接触轮廓测定法确定其磨损率。研究发现不同的湿度环境下, 锌镍合金镀层的表面摩擦学行为不同, 湿度增加可以使合金镀层表面具有更稳定的摩擦系数和更低的磨损率。他们解释认为是大气环境中的湿气使锌镍合金镀层磨损表面上形成 ZnO, 导致了低的磨损率。

3.1 锌镍合金镀层中第三种元素的新研究

在 Zn-Ni 合金镀液中加入第三种元素, B. Bahadormanesh^[33]研究了合金镀液成分和工艺参数对 Zn-Ni-P 合金的影响, 他们从同一镀液中就能够沉积出 Ni-P 和 Zn-Ni 合金的多层镀层, 在低电流密度下, 从 Zn-Ni-P 镀液中沉积出 Ni-P 镀层, 在较高的电流密度下, 沉积出 3.2%P 的 Zn-Ni-P 合金镀层, 这种叠加 Ni-P/Zn-Ni-P 合金镀层可以大幅度提高钢基体的防腐性能。

Abou-Krishna 等人^[34-35]研究了 Zn-Ni 硫酸盐镀液中 Fe 元素的电沉积条件和合金镀层的耐腐蚀性能, 并在钢基体上进行合金电沉积, 通过改变电沉积时间和 Fe^{2+} 浓度, 随着 Fe^{2+} 浓度和沉积时间的增加, 所得到的合金镀层的耐腐蚀性提高。另外, 他们^[35]还研究了沉积电位对 Zn-Ni-Mn 合金镀层电沉积的影响, 发现在 -0.5~-1.0 V 沉积电位范围内, 镀层成分发生了正常共沉积, 而在 -10 V 以上的沉积电位下, 发生了

异常共沉积。沉积电位向负移动导致镀层厚度、附着力、致密性和耐腐蚀性能的提高。X 射线衍射结果表明, 这种合金镀层存在六方纯 Zn 相、六方 $\text{Mn}_{0.27}\text{Zn}_{0.73}$ 相和立方 $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ 和/或四方 $\delta\text{-Ni}_3\text{Zn}_{22}$ 相。

王心悦等人^[36-40]在硫酸盐锌镍合金镀液中加入硫酸锰, 得到了锰含量为 7%~14% 的 Zn-Ni-Mn 合金镀层, 并系统地研究了电镀工艺参数对 Zn-Ni-Mn 合金镀层性能的影响, 发现这种三元合金镀层中, 锰的析出导致合金镀层中镍含量下降到 4% 左右的现象, 并且探讨了这种现象的可能原因。Choudhary 等人^[41]采用脉冲直流电沉积技术, 在碳钢和铜基体上沉积出均匀形态、平均粒径为 1 μm 的 Zn-Ni-Co 三元合金镀层, 这种三元合金镀层中的 Ni 和 Co 的浓度随着脉冲频率的降低而增加。在较低电流脉冲频率下, 获得的 Zn-Ni-Co 合金镀层在 3%NaCl 溶液中表现出优良的耐腐蚀性能。

实际上, 关于第三种元素在锌镍合金中的作用和改善镀层性能(耐腐蚀性能等)等方面, 人们近年来也做了大量工作, 但是这些元素在锌镍合金镀层中的耐腐蚀作用机制、微观结构变化、新功能发现等方面, 还有很多工作需要进行深入的研究。

3.2 锌镍合金镀层中纳米颗粒的新研究

关于在 Zn-Ni 合金镀液中加入不同种类的纳米颗粒(氧化物、碳化物等)来改善 Zn-Ni 合金镀层性能, 近两年也发表了大量的研究文章^[42-50]。何欣^[42]在硫酸盐锌镍合金镀液中加入纳米 TiO_2 颗粒, 采用单向脉冲、双向脉冲电镀锌镍复合镀层。发现随镀液中纳米颗粒添加量从 2 g/L 增到 18 g/L, 纳米颗粒尺寸为 8 nm 时, 复合镀层中 Ti 含量从 0.56% 提升至 1.17%; 纳米颗粒尺寸为 20 nm 时, 复合镀层中 Ti 含量从 5.16% 提升至 7.02%; 纳米颗粒尺寸为 25 nm 时, 复合镀层中 Ti 含量从 4.74% 提升至 7.55%。这种复合镀层中的镍含量仍然保持在 11%~13%, 具有较高的耐腐蚀性能。

Haghmoradi 等人^[43]探讨了 ZnNi/纳米 SiC 复合镀层的结构和形态特征, 他们用直流电镀法, 从氯化物体系的镀液中沉积出含 SiC 纳米颗粒的 ZnNi 复合镀层, 并发现随着合金镀液中 SiC 浓度的增加, 镀层中 SiC 含量也提高, 提高了阴极电流密度, 降低了合金镀层中的 SiC 含量, 但这种下降可通过添加十六烷基三甲基溴化铵表面活性剂来补偿。加入 11 g/L 碳化硅纳米颗粒得到的复合镀层孔隙率低且均匀细致, 镀层中 SiC 纳米粒子的存在减少了腐蚀电化学反应的表面积, 从而提高了这种复合镀层的耐腐蚀性能。

Das 等人^[44]在低碳钢上进行电沉积, 获得了耐腐蚀性能优异的双层 Zn-Ni/Ni-Co-SiC 纳米复合层。在 Ni-Co-SiC 纳米复合镀层下面引入含 12%Ni 的 Zn-Ni 镀层, 既可以提高镀层的结合力, 又可以提高该双层镀层在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能, 腐蚀电流密

度由 $28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 复合镀层的硬度为 760HV , 表现出低表面磨损特性, 可满足重型机器领域所需要的硬质、耐磨、耐腐蚀等性能的需要。

Xiang Tengfei 等人^[45]将 CeO_2 改性 SiO_2 作为 Zn-Ni 合金镀层电沉积的添加剂, 获得了表面疏水的 CeO_2 改性 SiO_2 复合镀层, 同时还具有优异的抗腐蚀性能和较高的显微硬度。 CeO_2 改性的 SiO_2 颗粒在这种合金镀层中分散均匀, 镀层致密并保持高度择优取向。 CeO_2 改性 SiO_2 镀层与 Zn-Ni 和 Zn-Ni- SiO_2 层相比, 具有更好的耐腐蚀性能, 腐蚀电流密度分别显著降低了 2 个数量级和 1 个数量级。 CeO_2 的引入也显著增加了这种复合镀层的电化学阻抗。

Exbrayat 等人^[46]从酸性合金镀液中, 采用脉冲结合超声进行电沉积, 得到 Zn-Ni 和 Zn-Ni- CeO_2 纳米复合镀层, 结果表明, 电沉积参数对 Zn-Ni 合金镀层的腐蚀行为有很大的影响。由于镀层的微观结构细致及氧化铈纳米颗粒的掺入, 在很短的脉冲时间内镀层耐腐蚀性得到增强。Shourgeshty 等人^[47]对 Zn-Ni 和 Zn-Ni- Al_2O_3 多层镀层的腐蚀、磨损性能进行了研究, 发现在低碳钢基体上电沉积 Zn-Ni 和 Zn-Ni- Al_2O_3 层, 其耐腐蚀性与镀层中氧化铝纳米颗粒有关。同样, 这种复合镀层中的氧化铝纳米颗粒也会提高镀层的表面耐磨性, 降低摩擦系数, Zn-Ni- Al_2O_3 镀层的磨损机制是粘合和磨料磨损的协同作用, 这提高了镀层的摩擦磨损性能。

Kammerdkhag 等人^[48]在硫酸盐锌镍合金镀液中, 用方波脉冲电沉积 Zn-Ni- Al_2O_3 复合镀层。XRD 结果表明, 这种复合镀层含 $\text{Zn}_{21}\text{Ni}_5$ (γ 相)、 $\text{Zn}_{22}\text{Ni}_3$ 相 (δ 相) 及 Al_2O_3 , Ni 含量为 9.73%~13.47%。SEM 结果表明, 在低占空比 (33%) 下脉冲电沉积获得的复合镀层表面更细、更平滑, 嵌入的 Al_2O_3 纳米粒子有助于增加这种合金镀层的硬度, 且镀层更耐腐蚀。Abdulwahab 等人^[49]研究 Zn-Ni 和 Zn-Ni- Al_2O_3 纳米复合镀层的热行为, 将通过电沉积获得的 Zn-Ni 和 Zn-Ni- Al_2O_3 置于 200°C 烘箱中进行热处理, 发现这种锌镍复合镀层的硬度值略微增加了 2.89%, Zn-Ni 合金镀层的硬度则下降 26.67%, 表明 Al_2O_3 纳米颗粒有利于提高锌镍合金复合镀层的热稳定和抗氧化性。

Roventi 等人^[50]将 5~10 g/L ZrO_2 、 Al_2O_3 和 SiC 纳米颗粒添加到碱性锌镍合金镀液体系中, 在低碳钢基体上电沉积获得 Zn-Ni- ZrO_2 、Zn-Ni- Al_2O_3 和 Zn-Ni-SiC 纳米复合镀层, 结果表明, 向镀液中添加纳米颗粒不会明显影响 Zn-Ni 电沉积工艺和合金中镍的百分比。 ZrO_2 或 Al_2O_3 纳米颗粒的加入, 使获得的镀层均匀致密、显微硬度高, 而 SiC 纳米颗粒的加入则降低镀层 γ 相取向, 影响锌镍合金镀层的生长, 导致合金镀层硬度降低, 说明加入氧化物颗粒具有明显的优势。同样, 关于在锌镍合金中加入不同种类的纳米颗粒来改善 Zn-Ni 复合镀层性能 (耐腐蚀性能

等), 近年来人们也做了大量的工作, 也对纳米颗粒在这种复合镀层中的耐腐蚀作用机制、微观结构等方面有一些新的研究进展, 但是在加入不同种类的纳米颗粒来实现新功能方面, 还需要进行深入研究, 才能发挥这种复合镀层的更大作用。

4 结语

提高钢铁零件表面电镀 Zn-Ni 合金镀层的耐腐蚀性能是个长期研究的主题。往碱性、氯化物、硫酸盐等锌镍合金镀液中, 加入除 Fe、Co、Mn、Ce、P 等第三种元素之外的更多新元素, 有可能在提高锌镍三元合金镀层耐腐蚀性能的同时, 提高锌镍三元合金镀层的其他性能与功能。

往锌镍合金镀液里加入氧化硅、氧化铈、氧化钛、氧化铝、碳化物等纳米颗粒, 以获得更高的耐腐蚀、耐磨损、硬度、热稳定性等性能, 是锌镍合金纳米复合镀层今后发展的一个重要方向。在添加第三种元素和纳米颗粒的 Zn-Ni 合金复合电沉积的研究中, 近两年国内外研究主要集中于提高锌镍合金复合镀层的性能和功能, 进一步扩大其应用范围。

参考文献:

- [1] HSU G F. Zn-Ni alloy plating: An alternative to cadmium[J]. Plating & surface finishing, 1984, 71(4): 52-55.
- [2] CROTTY D. Zinc alloy plating for the automotive industry[J]. Metal finishing, 1996, 94(9): 54, 56-58.
- [3] LANA C J, LIUA W Y, KEA S T, et al. Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn-Fe alloys[J]. Surface coating technology, 2006, 201(6): 3103-3108.
- [4] BAJAT J B, MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ V B, MAKSI-MOVIĆ M D, et al. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy[J]. Electrochimica acta, 2002, 47(25): 4101-4112.
- [5] BYK T V, GAEVSKAYA T V, TSYBULSKAYA L S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings[J]. Surface & coatings technology, 2008, 202(24): 5817-5823.
- [6] 胡如南, 朱立群. 碱性体系锌-镍合金电沉积的研究[J]. 北京航空航天大学学报, 1990(4): 1-10.
HU Ru-nan, ZHU Li-qun. Electrodeposition of Zn-Ni alloy with a alkal in bath system[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 1990(4): 1-10.
- [7] 屠振密, 韩书梅, 扬哲龙, 等. 防腐装饰性镀层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 141-161.
TU Zhen-mi, HAN Shu-mei, YANG Zhe-long, et al. Corrosion protective and decorative deposits[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 141-161.
- [8] 许乔瑜, 蔡勤. 锌及锌合金基电沉积耐蚀复合镀层的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(6): 271-275.

- XU Qiao-yu, CAI Qin. Progress in research of electrodeposited zinc and zinc alloy corrosion resistant composite coatings[J]. Corrosion & protection, 2006, 27(6): 271-275.
- [9] 陈伟, 唐凌燕, 周英, 等. 锌镍合金镀工艺优化及镀层耐腐蚀性的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 110-114.
CHEN Wei, TANG Ling-yan, ZHOU Ying, et al. Research on process optimization of Zn-Ni alloy plating and coating corrosion resistance[J]. Surface technology, 2015, 44(2): 110-114.
- [10] 陈端杰, 潘觅, 林巧, 等. 锌镍合金本色钝化工艺在海洋装备上的应用[J]. 新技术新工艺, 2018(2): 14-16.
CHEN Duan-jie, PAN Mi, LIN Qiao, et al. The application of white passivation of Zn-Ni plating in naval military equipment[J]. New technology & new process, 2018(2): 14-16.
- [11] 杨堃, 沙春鹏, 轩立卓, 等. 锌镍合金镀层和锡镀层对 30CrMnSiA 结构钢疲劳性能影响的对比[J]. 机械工程材料, 2015, 39(5): 81-84.
YANG Kun, SHA Chun-peng, XUAN Li-zhuo, et al. Comparison on effects of Zn-Ni alloy coating and Cd coating on fatigue properties of structural steel 30CrMnSiA[J]. Material of mechanical engineering, 2015, 39(5): 81-84.
- [12] 孙丽萍. 电沉积纳米锌镍合金涂层的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
SUN Li-Ping. Study on electrodeposited nanometer zinc nickel alloy coatings[D]. Changchun: Jilin University, 2006.
- [13] 王顺. 45 号钢基材表面锌、镍和锌镍合金层的电沉积制备及其耐腐蚀性研究[D]. 桂林: 广西师范大学, 2016.
WANG Shun. The electrodeposition of preparation and its corrosion resistance of zinc, nickel and zinc-nickel alloy layers on the surface of 45# steel substrate[D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2016.
- [14] TOZAR A, KARAHAN İ H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings[J]. Applied surface science, 2014, 318: 15-23.
- [15] 谢勤, 舒余德, 王云燕. 锌镍磷合金电镀工艺的研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(1): 16-18.
XIE Qin, SHU Yu-de, WANG Yun-yan. Study of zinc-nickel-phosphorus alloy electroplating[J]. Electroplating & finishing, 2001, 20(1): 16-18.
- [16] 李勇, 丁国清, 陈小平, 等. 电镀锌涂装性能的影响因素及改善[J]. 装备环境工程, 2017, 14(6): 84-88.
LI Yong, DING Guo-qing, CHEN Xiao-ping, et al. Influencing factors and improvement of electroplating zinc coating paintability[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(6): 84-88.
- [17] 詹中伟, 孙志华, 汤智慧, 等. 离子镀铝与离子液体电镀铝涂层性能对比研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(5): 74-81.
ZHAN Zhong-wei, SUN Zhi-hua, TANG Zhi-hui, et al. Comparison study on performance of IVD and ILEP aluminum coatings[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(5): 74-81.
- [18] 朱立群, 胡如南. 铈在锌镍合金电沉积中的作用[J]. 腐蚀与防护, 1992(1): 18-19.
ZHU Li-qun, HU Ru-nan. The role of cerium in electrodeposition of zinc-Ni alloy[J]. Corrosion and protection, 1992(1): 18-19.
- [19] 许柏椿, 蔡蕾. 碱性锌-镍-铁三元合金电镀工艺及无铬钝化工艺的研究和应用[C]//上海市电镀与表面精饰学术年会论文集. 上海: [s. n.], 2005: 115-119.
XU Bai-chun, CAI Lei. Research and application of alkaline Zn-Ni-Fe ternary alloy plating process and chrome-free passivation process[C]// Shanghai electroplating and surface finishing academic conference proceedings. Shanghai: [s. n.], 2005: 115-119.
- [20] OLIVEIRA R P, BERTAGNOLLI D C, SILVA L DA, et al. Effect of Fe and Co co-deposited separately with Zn-Ni by electrodeposition on ASTM A624 steel[J]. Applied surface science, 2017, 420(31): 53-62.
- [21] 董鹏, 张英杰, 范云鹰, 等. Zn-Ni-La 合金电沉积工艺研究[J]. 材料保护, 2008, 41(11): 16-17.
DONG Peng, ZHANG Ying-jie, FAN Yun-ying, et al. Technology for electrodeposition of Zn-Ni-La alloy coating and corrosion resistance of the coating[J]. Journal of materials protection, 2008, 41(11): 16-17, 33.
- [22] 郑环宇, 安茂忠, 陈龙, 等. 分散剂对(Zn-Ni)-Al₂O₃ 复合镀中纳米 Al₂O₃ 分散性能的影响[J]. 电镀与环保, 2006, 26(2): 11-14.
ZHENG Huan-yu, AN Mao-zhong, CHEN Long, et al. Effects of dispersant on the dispersion of nano-alumina in (Zn-Ni)-Al₂O₃ composite plating[J]. Electroplating & pollution control, 2006, 26(2): 11-14.
- [23] ZHENG Huan-yu, AN Mao-zhong, LU Jun-feng. Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ composite coating[J]. Rare metals, 2006, 25: 174-178.
- [24] 郑环宇. (Zn-Ni)-Al₂O₃ 纳米复合镀层的制备及耐蚀性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
ZHENG Huan-yu. Preparation and corrosion resistance of (Zn-Ni)-Al₂O₃ nanocomposite coatings[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [25] 李静文. Zn-Ni/TiO₂ 复合镀层制备及其光电效应研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
LI Jing-wen. Preparation of Zn-Ni-TiO₂ composite coatings and studying on their photoelectric effect[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [26] 郑振, 李宁, 黎德育, 等. CeO₂ 对 Zn-Ni/CeO₂ 复合镀层的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 23-26.
ZHENG Zhen, LI Ning, LI De-yu, et al. Effect of CeO₂ on the property of Zn-Ni/CeO₂ composite coating[J]. Surface technology, 2012, 41(4): 23-26.
- [27] 项腾飞. 高耐蚀性锌镍合金纳米复合镀工艺研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
XIANG Teng-fei. Study on process of Zn-Ni alloy nanocomposite plating of high anti-corrosion property[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015.
- [28] HINO M, HIRAMATSU M, MURAKAMI K, et al.

- Co-deposition behavior of Zn-Ni-SiO₂ nanoparticles composite coatings from sulfate bath and silane coupling treatment[J]. *Journal of the Japan institute of metals*, 2005, 69(11): 973-976.
- [29] RADA R S, KHOSHGOUEI M B, REZVANI A R. Water gas shift reaction over Zn-Ni/SiO₂ catalyst prepared from [Zn(H₂O)₆]₂[Ni(NCS)₆] center dot H₂O/SiO₂ precursor[J]. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 2011, 344(1-2): 11-17.
- [30] POLIAK N I, ANISHCHIK V M, VALKO N G. Mechanical properties of Zn-Ni-SiO₂ coating deposited under X-ray irradiation[J]. *Acta physica polonica A*, 2014, 125(6): 1415-1417.
- [31] BADAWY W A, NADY H, ABD EL-HAFEZ G M. Electrodeposited Zn-Ni alloys as promising catalysts for hydrogen production-preparation, characterization and electro-catalytic activity[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 699: 1146-1156.
- [32] LEE L, BEHERA P, SRIRAMAN K R. Effects of humidity on the sliding wear properties of Zn-Ni alloy coatings[J]. *RSC advance*, 2017, 7(37): 22662-22671.
- [33] BAHADORMANESH B, GHORBANI M. Electrodeposition of Zn-Ni-P compositionally modulated multilayer coatings: An attempt to deposit Ni-P and Zn-Ni alloys from a single bath[J]. *Electrochemistry communications*, 2017, 81: 93-96.
- [34] ABOU-KRISHAM M, ASSAF F H, EL-NABY S A. The influence of Fe²⁺ concentration and deposition time on the corrosion resistance of the electrodeposited zinc-nickel-iron alloys[J]. *Arabian journal of chemistry*, 2016, 9(2): S1349-S1356.
- [35] ABOU-KRISHA M M, ASSAF F H, ALDUAJI O K, et al. Deposition potential influence on the electrodeposition of Zn-Ni-Mn alloy[J]. *Transactions of the Indian institute of metals*, 2017, 70(1): 31-40.
- [36] 王心悦, 杨海丽, 张志桐, 等. 电流密度对脉冲电镀 Zn-Ni-Mn 合金镀层的影响[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(14): 167-169.
WANG Xin-yue, YANG Hai-li, ZHANG Zhi-tong, et al. Effect of current density on Zn-Ni-Mn alloy coating prepared by pulse electroplating[J]. *Hot working technology*, 2017, 46(14): 167-169.
- [37] 卢帅, 郭昭, 齐海东, 等. 占空比对脉冲电镀 Zn-Ni-Mn 合金镀层的影响[J]. *电镀与精饰*, 2017, 39(11): 1-4.
LU Shuai, GUO Zhao, QI Hai-dong, et al. Effect of duty cycle on Zn-Ni-Mn alloy coating prepared by pulse electroplating[J]. *Plating and finishing*, 2017, 39(11): 1-4.
- [38] 孟庆波, 杨海丽, 王心悦, 等. 施镀时间对脉冲电镀 Zn-Ni-Mn 合金镀层的影响[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(20): 142-144.
MENG Qing-bo, YANG Hai-li, WANG Xin-yue, et al. Effect of plating time on pulse electroplating Zn-Ni-Mn alloy coating[J]. *Hot working technology*, 2017, 46(20): 142-144.
- [39] 王心悦, 杨海丽, 张志桐, 等. 电镀 Zn-Ni-Mn 合金镀层的电化学还原机理[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(21): 88-91.
WANG Xin-yue, YANG Hai-li, ZHANG Zhi-tong, et al. Electrochemical reduction mechanism of electroplating Zn-Ni-Mn alloy coating[J]. *Science technology and engineering*, 2016, 16(21): 88-91.
- [40] 刘海鹏, 杨海丽, 王心悦, 等. 镀液温度对脉冲电镀 Zn-Ni-Mn 合金镀层的影响[J]. *电镀与精饰*, 2016, 38(10): 15-18.
LIU Hai-peng, YANG Hai-li, WANG Xin-yue, et al. Effect of bath temperature on Zn-Ni-Mn alloy coating prepared by pulse electroplating[J]. *Plating and finishing*, 2016, 38(10): 15-18.
- [41] CHOUDHARY R K, MISHRA P, KAIN V. Pulse DC electrodeposition of Zn-Ni-Co coatings[J]. *Surface engineering*, 2017, 33(2): 90-93.
- [42] 何欣. Zn-Ni-纳米 TiO₂ 复合镀层电沉积研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
HE Xin. The electrodeposition of Zn-Ni-nanoTiO₂ composite coating[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [43] HAGHMORADI N, DEGHANIAN C, YARI S. The correlation among deposition parameters, structure and corrosion behavior in Zn/Ni/Nano-SiC coating[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2016, 25(9): 3746-3755.
- [44] DAS S, BANTHIA S, PATRA A, et al. Novel bilayer Zn-Ni/Ni-Co-SiC nanocomposite coating with exceptional corrosion and wear properties by pulse electrodeposition[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 738: 394-404.
- [45] XIANG T F, ZHANG M X, LI C. CeO₂ modified SiO₂ acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 736: 62-70.
- [46] EXBRAYAT L, RÉBÉRE C, NDONG EYAME R, et al. Corrosion behaviour in saline solution of pulsed-electrodeposited zinc-nickel-ceria nanocomposite coatings[J]. *Materials and corrosion*, 2017, 68(10): 1129-1142.
- [47] SHOURGESHTY M, ALIOFKHAZRAEIM, KARIM-ZADEH A, et al. Corrosion and wear properties of Zn-Ni and Zn-Ni-Al₂O₃ multilayer electrodeposited coatings[J]. *Materials research express*, 2017, 4(9): 096406.
- [48] KAMNERDKHAG P, FREE M L, SHAH A A. The effects of duty cycles on pulsed current electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ composite on steel substrate: Microstructures, hardness and corrosion resistance[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42(32): 20783-20790.
- [49] ABDULWAHAB M, FAYOMI O S I, POPOOLA A P I, et al. In-situ hybrid study of thermal behaviour of Zn-Ni and Zn-Ni-Al₂O₃ nanocrystallite thin films induced TEA/MEA by electrocodeposition[J]. *Results in physics*, 2017, 7: 213-215.
- [50] ROVENTI G, GIULIANI G, PISANI M, et al. Electrodeposition of Zn-Ni-ZrO₂, Zn-Ni-Al₂O₃ and Zn-Ni-SiC nanocomposite coatings from an alkaline bath[J]. *International journal electrochemical science*, 2017, 12: 663-678.