

水对低共熔溶剂中电沉积 Zn-Fe 合金镀层性能的影响

周国庆¹, 向倩¹, 秦水平², 吴敏娴¹, 光崎尚利², 王文昌¹, 陈智栋¹

(1.常州大学, 江苏 常州 213164; 2.阔智材料科技(常州)有限公司, 江苏 常州 213164)

摘要: **目的** 在氯化胆碱-乙二醇 (ChCl-2EG) 低共熔溶剂 (DESs) 中, 以水为添加剂, 采用电沉积制备 Zn-Fe 合金镀层, 改善镀层的表面形貌, 优化晶型结构, 提高镀层的耐蚀性能。**方法** 采用电导率仪、黏度计、循环伏安曲线 (CV) 研究水含量对低共熔溶剂黏度、电导率、电化学窗口的影响。采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS), 研究水含量对镀层表面形貌和成分的影响。采用 X 射线衍射仪 (XRD), 分析水含量对镀层结构特征的影响。采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS), 分析水含量对镀层耐蚀性能的影响。**结果** 随着水含量的增加, DESs 的黏度降低, 电导率升高, 镀速增大, 镀层中 Zn 含量提高, 平均晶粒尺寸减小。当水的质量分数小于 8% 时, 水会促进 Zn 和 Fe 的沉积。当水的质量分数大于 8% 时, 水会抑制 Zn 和 Fe 的沉积。此外, 当水的质量分数为 4% 时, DESs 能够保持原有的电化学窗口 (2.47 V), 制备的 Zn-Fe 合金镀层平整致密, 镀层极化电阻达到最大值 (1 469 Ω/cm^2), 电荷转移电阻达到最大值 (612 Ω/cm^2), 耐蚀性最佳。**结论** 水的含量会影响 DESs 溶剂的黏度、电导率及电化学窗口, 会影响 Zn-Fe 合金镀层的表面形貌、晶粒尺寸及耐蚀性。当加入质量分数 4% 的水时, 不仅能够促进 Zn 和 Fe 还原, 还能改善 Zn-Fe 合金镀层的表面形貌, 提高镀层的耐蚀性能。

关键词: 低共熔溶剂; 水; 电沉积; Zn-Fe 合金镀层; 耐蚀性

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0237-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.021

Effect of Water on the Properties of Electrodeposited Zn-Fe Alloy Coating in Deep Eutectic Solvent

ZHOU Guo-qing¹, XIANG Qian¹, QIN Shui-ping², WU Min-xian¹,
NAOTOSHI Mitsuzaki², WANG Wen-chang¹, CHEN Zhi-dong¹

(1. Changzhou University, Jiangsu Changzhou 213164, China;

2. Qualtec Materials Technology (Changzhou) Co., Ltd., Jiangsu Changzhou 213164, China)

ABSTRACT: Due to the wide electrochemical window and the excellent stability, deep eutectic solvent has been considered as

收稿日期: 2022-01-20; 修订日期: 2022-07-26

Received: 2022-01-20; **Revised:** 2022-07-26

基金项目: 常州市国际交流项目基金 (CZ20200038); 国家自然科学基金 (51874050)

Fund: Changzhou International Exchange Project Fund (CZ20200038); National Natural Science Foundation of China (51874050)

作者简介: 周国庆 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面处理。

Biography: ZHOU Guo-qing (1995-), Male, Master, Research focus: surface treatment.

通讯作者: 陈智栋 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面处理和电化学分析。

Corresponding author: CHEN Zhi-dong (1964-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface treatment and electrochemical analysis.

引文格式: 周国庆, 向倩, 秦水平, 等. 水对低共熔溶剂中电沉积 Zn-Fe 合金镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 237-245.

ZHOU Guo-qing, XIANG Qian, QIN Shui-ping, et al. Effect of Water on the Properties of Electrodeposited Zn-Fe Alloy Coating in Deep Eutectic Solvent[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 237-245.

an ideal solvent for electrodepositing Zn-Fe alloy coating. However, deep eutectic solvent has high viscosity and low conductivity at room temperature, resulting in low electrodeposition efficiency. Therefore, the work aims to solve the problems of high viscosity and low conductivity of deep eutectic solvent with water as an additive, so as to improve the surface morphology of the Zn-Fe alloy coating, optimize the crystal structure and improve the corrosion resistance of the coating. Conductivity meter, viscometer and cyclic voltammetry (CV) were used to study the effect of water content on the viscosity, conductivity, and electrochemical window of deep eutectic solvent. Scanning electron microscope (SEM) and energy spectrometer (EDS) were used to investigate the effect of water content on the surface morphology and composition of the Zn-Fe alloy coating. X-ray diffractometer (XRD) was used to analyze the effect of water content on the structural characteristics of the Zn-Fe alloy coating. Potential polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to analyze the effect of water content on the corrosion resistance of the Zn-Fe alloy coating. When added to deep eutectic solvent, water replaced choline chloride and formed a new hydrogen bond system with ethylene glycol. The substituted choline chloride existed in the form of choline ion, which promoted the dissociation of deep eutectic solvent. Therefore, with the increase of water content, the viscosity of deep eutectic solvent decreased, the conductivity increased, the content of Zn element in the Zn-Fe alloy coating increased, the average grain size decreased, and the corrosion resistance of the coating firstly increased and then decreased. When the water content in deep eutectic solvent was less than 8wt.%, the water could promote the deposition of Zn and Fe. When the water content was greater than 8wt.%, the water could inhibit the deposition of Zn and Fe. In addition, when the water content was 4wt.%, the deep eutectic solvent could still maintain the original electrochemical window (2.47 V), the Zn-Fe alloy coating had a smooth and compact surface morphology, the polarization resistance of the coating reached the maximum value ($1\ 469\ \Omega/\text{cm}^2$), the charge transfer resistance reached the maximum value ($612\ \Omega/\text{cm}^2$) and the corrosion resistance was the best. Water content affects not only the viscosity, electrical conductivity and electrochemical window of DESs, but also the surface morphology, grain size and corrosion resistance of Zn-Fe alloy coating. When the content of water in deep eutectic solvent is 4wt.%, the water can not only promote the co-deposition of Zn and Fe, but also improve the surface morphology and crystal structure of the coating, thus strengthening the corrosion resistance.

KEY WORDS: deep eutectic solvent; water; electrodeposition; Zn-Fe alloy coating; corrosion resistance

Zn-Fe 合金具有良好的防护性和耐蚀性,被认为是理想的代铬镀层,并广泛应用于汽车、机械和航空航天等领域^[1-4]。Zn-Fe 合金的耐蚀性能与镀层中的 Fe 含量相关。国内外研究和应用较多的 Zn-Fe 合金有 2 种,一种是 Fe 含量高(质量分数>5%)的 Zn-Fe 合金,其抗变色性能优异,但是无法进行常规钝化,从而影响了其耐蚀性能,一般用作电泳涂漆的底层;另一种是 Fe 含量低(质量分数<5%)的 Zn-Fe 合金,虽然经过钝化后它的色泽较差,但是它具有良好的耐蚀性能,多用于汽车、桥梁和船舶等的阳极保护性镀层^[4]。目前,Zn-Fe 合金的电沉积主要在水溶液中进行,然而在水溶液中电沉积制备 Zn-Fe 合金存在氢脆、沉积钝化工艺复杂及施镀后镀液难处理等问题^[5-8]。由此,低共熔溶剂(DESs)进入研究者的视野。DESs 是由氢键受体和氢键供体组合而成的混合物,具有电化学窗口宽、电导率高和热稳定性良好等优点^[9-10]。此外,DESs 的合成原料低廉且绿色无毒,在空气中能够稳定存在,因此 DESs 被认为是电沉积 Zn-Fe 合金的理想溶剂。

近年来,众多国内外学者对在 DESs 中电沉积 Zn 及其合金进行了研究。Abbott 等^[11-13]研究了在 DESs 中电沉积 Zn,从循环伏安曲线中发现,Zn 在 DESs

(ChCl-2Urea)中具有单一的还原峰和相应的氧化峰,在 DESs(ChCl-2EG)中观察到 2 个氧化峰,未观察到明确的还原峰,他们认为存在 2 种能量不同的 Zn 相。Whitehead 等^[14-15]进一步研究了 Zn 在 DESs(ChCl-2EG)中的电化学行为,他们发现在反向扫描过程中的还原电流明显大于阴极扫描时的还原电流,具有异常的阴极峰值,并提出在阴极扫描过程中形成了 Zn 的中间体,以此解释在 DESs 中观察到的循环伏安行为。Xie 等^[16-18]进一步研究了在 DESs 中电沉积制备 Zn 系合金,结果表明,可以通过控制沉积电位来调控 Zn 系合金镀层的成分、晶型结构和表面形貌,从而制备出耐蚀性好的合金镀层。

为了进一步提高镀层的耐蚀性能,研究者们尝试在 DESs 中加入添加剂来提高镀层的耐蚀性能。Nuno 等^[19]以乙酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基亚砜为添加剂,在 DESs 中电沉积 Zn,用二甲基亚砜作为添加剂制备的 Zn 镀层表面平整致密,具有最佳的耐蚀性能。Du 等^[20-23]通过研究水作为添加剂来电沉积金属 Ni,发现可以通过改变 DESs 中的水含量来调节 Ni 镀层的形貌和晶型结构,进一步提高了镀层的耐蚀性。

上述研究并未解决在 DESs 中电沉积金属存在的一些问题,例如 Zn 和 Fe 的异常共沉积,在同一镀液

体系下制备出的 Zn-Fe 合金镀层中 Fe 含量不可控。此外, DESs 具有黏度大、电导率低、电子传输速率慢等缺点, 会导致电沉积速率慢、制备镀层较薄等。由此, 文中以 DESs 为溶剂, 以 ZnCl_2 为锌源, 以 FeSO_4 为铁源, 通过加入水来改善 Zn-Fe 合金镀层的表面形貌, 优化晶型结构, 从而制备出 Fe 含量高(5%~11%), 不需进行钝化处理即具有优异耐蚀性能的 Zn-Fe 合金镀层。

1 实验

1.1 材料

主要材料: 氯化胆碱 (ChCl)、乙二醇 (EG)、七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氯化锌 (ZnCl_2), 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 实验用水, 均为去离子水。

1.2 低共熔溶剂的合成

将 ChCl 置于真空干燥箱中, 在 393 K 下干燥 24 h, 然后与 EG (ChCl 与 EG 的物质的量之比为 1 : 2) 混合均匀, 置于烧杯中加热搅拌 24 h, 得到澄清透明的低共熔溶剂 (DESs), 密封备用。

1.3 镀液的配制

将 ZnCl_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 393 K 下真空干燥 24 h, 再加入 1.2 节所制备的低共熔溶剂, 并搅拌 2 h 至澄清透明。其中, ZnCl_2 的质量浓度为 14 g/L, FeSO_4 的质量浓度为 2 g/L。取 6 组相同体积的溶液, 加入质量分数分别为 0%、2%、4%、6%、8%、10%的去离子水。

1.4 基体前处理

电沉积基体为碳钢材料, 前处理步骤: 碱洗, 15 g/L NaOH, 50 g/L Na_3PO_4 , 50 g/L Na_2CO_3 , 10 g/L Na_2SiO_3 , 温度为 35 °C, 时间为 2 min; 去离子水洗涤; 酸洗, 10 mL/L H_2SO_4 , 15 g/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 温度为 25 °C, 时间为 1 min; 去离子水洗涤; 乙醇洗涤。

1.5 电沉积

利用电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华仪器有限公司) 进行电沉积实验, 工作电极为碳钢 (1 cm×1 cm), 铂片 (1 cm×1 cm) 为对电极, 电流密度为 200 mA/cm², 电沉积温度为 353 K, 电沉积时间为 60 min。实验流程如图 1 所示, 工艺条件如表 1 所示。

1.6 DESs 物理性质的测试

使用电导率仪 (雷磁-DDS-11A, 上海仪电科学仪器有限公司) 测试 DESs 的电导率。使用黏度计 (NDJ-8S, 上海束句仪器有限公司) 测试 DESs 的黏度。

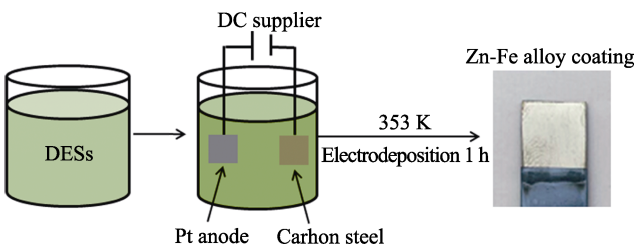


图 1 电沉积 Zn-Fe 合金的工艺流程
Fig.1 Process flow chart of electrodeposition of Zn-Fe alloy

表 1 电沉积 Zn-Fe 合金的工艺条件
Tab.1 Process conditions for electrodeposition of Zn-Fe alloy

Electroplating bath composition and operating conditions	Composition concentration and condition parameters
$\text{ZnCl}_2/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	14
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2
$\text{H}_2\text{O}/\text{wt.}\%$	0-10
Temperature/K	353
Time/h	1
Stirring speed/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	180
Current density/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	200

1.7 电化学测试

DESs 的循环伏安测试使用 CHI660E 型电化学工作站。测试温度为 353 K。采用三电极体系, 其中工作电极为玻碳电极 ($S=0.15 \text{ cm}^2$, S' 为玻碳电极工作面积), 对电极为铂片 (1 cm×1 cm) 电极, 参比电极为 Ag 丝 (DESs) 电极。循环伏安测试的电压区间为 +1.6~−3.0 V, 扫描速度为 50 mV/s。

1.8 镀层表征

使用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6360LA, 日本 JEOL 公司) 观察镀层的表面形貌, 同时使用能谱仪 (EDS) 对镀层的元素含量进行分析。使用 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max2500PC, 日本 Rigaku 公司) 对镀层的晶型结构进行分析。测试参数: Cu 靶辐射, $\lambda=0.154 \text{ 056 nm}$, 光管工作电压为 40 kV, 工作电流为 150 mA, 扫描速度为 0.02 (°)/s, 角度测试范围为 10°~80°。

使用电化学工作站 (RST5200F, 苏州瑞斯特仪器有限公司) 研究 Zn-Fe 合金镀层的动电位极化曲线。在质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液中, 使用的三电极体系进行测试。工作电极为 Zn-Fe 合金镀层 (1 cm×1 cm), 对电极为铂网 (1.5 cm×1.5 cm), 参比电极为 Ag/AgCl 电极。在测试前, 将样品在溶液中稳定 600 s, 并测试其开路电位。在开路电位的±0.3 V 波动范围内进行动电位测试, 扫描速度为 1 mV/s。腐蚀电流 (I_{corr}) 和腐蚀电位 (E_{corr}) 由动电位极化曲线通过 Tafel 外推法得到。

使用电化学工作站 (PARSTAT3000, 美国普林斯

顿)测试了 Zn-Fe 合金镀层的电化学阻抗 (EIS), 在频率为 100 kHz~0.1 Hz、交流电势为 10 mV 的条件下, 记录 EIS 图, 并使用软件 ZsimpWin 进行分析拟合, 得到 EIS 数据。

2 结果和讨论

2.1 水含量对 DESs 的黏度、电导率的影响

加入不同含量的水后 (文中记为 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$, x 表示水的质量分数分别为 0%、2%、4%、6%、8%、10%), DESs 的黏度随温度的变化曲线如图 2 所示。加入不同含量的水后, DESs 的电导率随温度的变化曲线如图 3 所示。通过图 2 和图 3 可以看出, 该 DESs 的黏度和电导率对温度很敏感, 随着温度的升高, 黏度降低, 电导率升高。同样地, DESs 的黏度和电导率对水也很敏感, 这是因为随着水含量的增加, 水会“取代”ChCl, 与 EG 通过氢键结合, 被“取代”的 ChCl 以 Ch^+ 的形式存在, 会促进 DESs 的离子解离, 从而提高了体系的电导率, 降低了黏度^[20]。

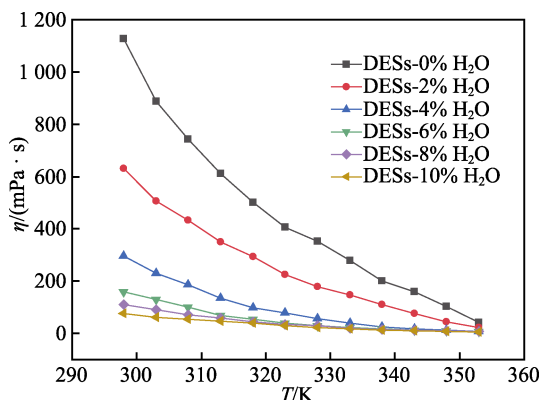


图 2 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 体系的黏度随温度变化的曲线
Fig.2 Viscosity curve of DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ system with temperature

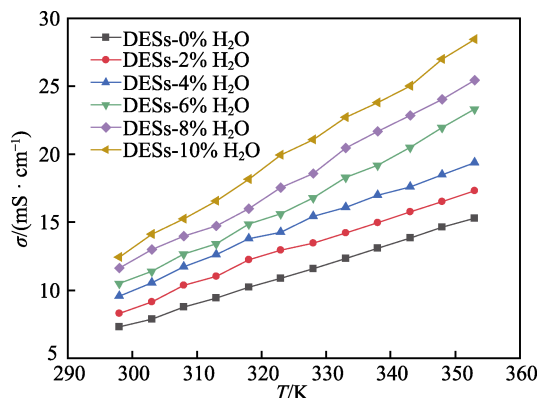


图 3 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 体系的电导率随温度变化的曲线
Fig.3 Conductivity curve of DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ system with temperature

2.2 水含量对 DESs 的电化学窗口的影响

电化学窗口指电解液开始发生析氢反应和析氧

反应的电位差值, 它是衡量电解液稳定性的一个重要指标。为了探究水含量对 DESs 电化学窗口的影响, 测试了不同 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 体系在 353 K 下的循环伏安曲线, 测试结果如图 4 所示, 其阴极极限电位、阳极极限电位及电化学窗口见表 2。通过图 4 可以看出, 低共熔溶剂 (DESs-0% H_2O) 在玻碳电极上的电化学窗口为 2.56 V, 其阳极极限电位和阴极极限电位分别为 1.17 V 和 -1.39 V, 分别对应 Cl^- 氧化成 Cl_2 、 Ch^+ 还原成 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^{[20]}$ 。在 DESs 中添加少量水 (质量分数 $\leq 4\%$) 时, 这部分水会“取代”ChCl, 与 EG 以氢键的形式结合在一起, 不会发生析氢反应, 所以体系的电化学窗口保持稳定 (2.47 V)。当体系中水的质量分数大于 4% 时, 体系中的部分水与乙二醇形成氢键, 另一部分游离水发生了析氢反应, 阴极极限电位减小, 导致体系的电化学窗口减小。

基于上述分析可知, 当体系中水的质量分数 $\leq 4\%$ 时, DESs 既能保持较宽的电化学窗口及非水体系的特征, 又能避免发生析氢反应, 这为后续电沉积制备 Zn-Fe 合金镀层提供了指导。

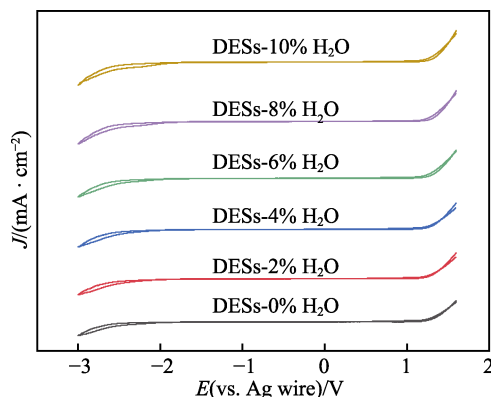


图 4 在 353 K 下不同 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammetry curves of different DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ at 353 K

表 2 不同 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 体系的电化学窗口参数

Tab.2 Electrochemical window parameters of different DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ systems

Sample	Anodic limited potential (vs. Ag wire)/V	Cathodic limited potential (vs. Ag wire)/V	Electrochemical window (vs. Ag wire)/V
DESs-0% H_2O	1.17	-1.39	2.56
DESs-2% H_2O	1.15	-1.38	2.53
DESs-4% H_2O	1.15	-1.32	2.47
DESs-6% H_2O	1.15	-1.16	2.31
DESs-8% H_2O	1.14	-1.12	2.26
DESs-10% H_2O	1.14	-1.06	2.20

2.3 水含量对 Zn 和 Fe 氧化还原过程的影响

为了进一步探究水含量对 Zn 和 Fe 氧化还原行为的影响, 测试了金属盐在 DESs 中的循环伏安曲线,

以及金属盐在 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 中的循环伏安曲线, 分别如图 5、6 所示。图 5 显示了 FeSO_4 、 ZnCl_2 及 FeSO_4 - ZnCl_2 在 DESs 中的循环伏安曲线, 曲线 A 为 DESs 的循环伏安曲线。曲线 B 为 DESs- FeSO_4 的循环伏安曲线, 显示 2 个还原峰 (b_1 , b_2) 和一个氧化峰 (b_3)。 b_1 归因于体系中部分被氧化的 Fe^{3+} 的还原 (即 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), b_2 归因于 Fe^{2+} 的还原 (即 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$), b_3 对应于沉积在玻碳电极表面的 Fe 被氧化。曲线 C 为 DESs- ZnCl_2 的循环伏安曲线, 这里出现了异常的循环伏安行为。在反向阳极扫描过程中观察到还原峰 c_1 , 这是由于氯化胆碱吸附在电极表面, 形成了 Zn 的中间体, 导致 Zn^{2+} 在正向扫描过程中被还原, 氧化峰 (c_2 , c_3) 则对应 2 种不同形态的 Zn 被氧化^[14-15]。曲线 D 为 FeSO_4 和 ZnCl_2 在 DESs 中的循环伏安曲线, 图 5 中有 3 个还原峰 (d_1 , d_2 , d_3) 和 3 个氧化峰 (d_4 , d_5 , d_6)。 d_1 归因于体系中部分被氧化的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , d_2 和 d_3 分别对应 Fe^{2+} 被还原成 Fe 和 Zn^{2+} 被还原成 Zn。此外, 从曲线 B 和曲线 D 中还观察到, 在反向扫描的过程中出现了电流成环的现象, 这表明过电位促进的成核/生长过程与金属在基体上的电沉积有关^[24-25]。

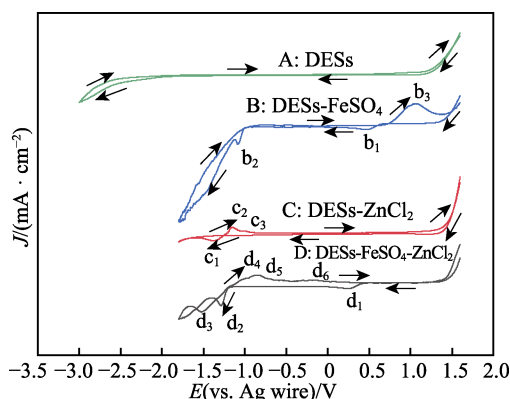


图 5 含有金属盐的 DESs 在 353 K 下的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammogram of DESs containing metal salt at 353 K

在 DESs 中加入不同含量的水后 Zn 和 Fe 的循环伏安图如图 6 所示。所有的循环伏安曲线均有 2 个还原峰, 还原电位较正的还原峰 (A_1) 对应 Fe^{2+} 被还原成 Fe, 还原电位较负的还原峰 (A_2) 对应 Zn^{2+} 被还原成 Zn。从图 6 中可以看出, 当水的质量分数为 0%~8% 时, 随着水含量的增加, Zn 和 Fe 的还原电位正移, 还原电流密度增加, 水促进了 Zn 和 Fe 的还原。当体系中水的质量分数达到 10% 时, Fe 的还原峰 (A_2) 和 Zn 的还原峰 (B_2) 发生了负移, 还原电流密度减小。这可能是由于析氢反应导致阴极表面的 pH 值增大, 形成了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 阻碍了 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 的还原^[26]。由此可知, 当 DESs 中存在少量水 (质量分数 $\leq 8\%$) 时, 有利于电沉积 Zn-Fe 合金镀层。

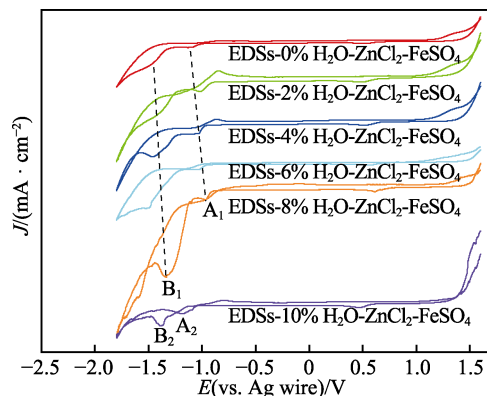


图 6 含有金属盐的 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 在 353 K 下的循环伏安图

Fig.6 Cyclic voltammogram of DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ containing metal salt at 353 K

2.4 水含量对镀层成分、厚度及形貌的影响

基于上述电化学研究, 在不同 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 体系中电沉积制备 Zn-Fe 合金镀层, 其表面形貌的 SEM 图如图 7 所示。镀层的成分及厚度如表 3 所示。从表 3 可以看出, 随着 DESs 中水含量的增加, Zn-Fe 合金中的 Zn 含量增加、Fe 含量减少。同时, 随着 DESs 中水含量的加入, Zn-Fe 合金镀层的厚度也增加。

在未添加水的 DESs 中电沉积制备的 Zn-Fe 合金镀层 SEM 图如图 7a 所示, 可以看到, 镀层表面由大量尺寸约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的三角锥状结构堆积而成, 存在明显的晶界。在 DESs 中加入质量分数为 2% 的水后, 镀层的 SEM 图如图 7b 所示, 其表面由尺寸约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的三角锥状结构组成, 镀层平整致密、无晶界。当 DESs 中 H_2O 的质量分数达到 4% 后 (如图 7c 所示), 镀层表面由尺寸约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的三角锥状结构组成, 且镀层平整致密。在 DESs 中继续增加水 (质量分数为 6%~10%) 时 (如图 7d-f 所示), Zn-Fe 合金镀层的表面形貌由大量菜花状结构堆积而成, 晶粒之间结合不紧密, 镀层表面较疏松。

由此可见, 水含量对 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 体系中电沉积制备 Zn-Fe 合金镀层的表面形貌、成分及厚度都有很大的影响。当在 DESs 中加入质量分数为 2%~4% 的水时, 制备的 Zn-Fe 合金镀层具有平整致密均匀的表面形貌。

2.5 水含量对镀层晶型结构的影响

为了确定不同 DESs- $x\text{H}_2\text{O}$ 体系下制备的 Zn-Fe 合金镀层的物相组成, 对 Zn-Fe 合金镀层进行了 XRD 测试, 结果如图 8 所示。与标准卡片 (PDF#71-0399) 对比可知, 镀层由面心立方结构的 $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ 组成。从图 8 可以看出, 在 42.5° 和 56.6° 处可以看到 $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ 的衍射峰, 分别对应 (400) 和 (511) 晶面, 其中最优结晶面为 (400)。此外, 在 XRD 谱图中还出现了 Fe_2C 的衍射峰, 这可能是碳钢的基底峰, 与 Zhang

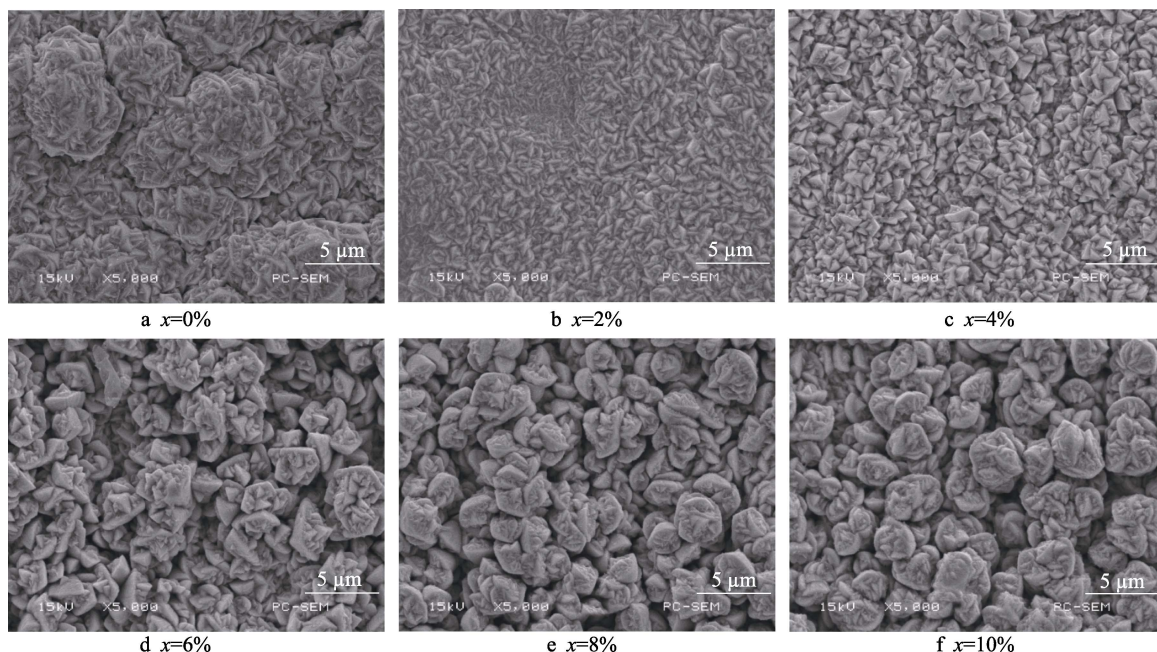


图7 DESs- x H₂O 体系中制备的 Zn-Fe 合金镀层的 SEM 图
Fig.7 SEM of Zn-Fe alloy coating prepared in DESs- x H₂O system

表3 Zn-Fe 合金镀层中各元素的含量和镀层的厚度
Tab.3 Content of each element in the Zn-Fe alloy coating and the thickness of the coating

Sample	Zn content/ wt. %	Fe content/ wt. %	Thickness/ μm
DESs-0% H_2O	89.83	10.17	5.0
DESs-2% H_2O	92.96	7.54	5.6
DESs-4% H_2O	93.39	6.61	6.3
DESs-6% H_2O	93.83	6.17	6.4
DESs-8% H_2O	94.41	5.59	7.0
DESs-10% H_2O	94.90	5.10	7.2

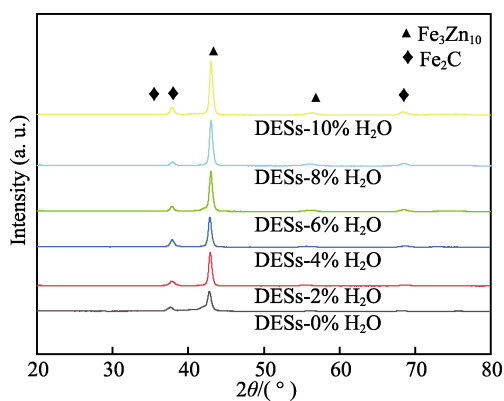


图8 不同 DESs- x H₂O 体系下制备的 Zn-Fe 合金镀层的 XRD 图
Fig.8 XRD of Zn-Fe alloy coatings prepared under different DESs- x H₂O systems

等^[27-28]在低碳钢中发现的 Fe_2C 的衍射峰一致。通过 Scherrer 方程计算加入不同含水量后镀层的平均晶粒尺寸, Scherrer 方程见式 (1)。

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸; λ 为 X 射线的波长; B 为衍射特征峰半峰宽; θ 为布拉格角。

通过计算, 加入质量分数为 0%、2%、4%、6%、8%、10% 的 H_2O 后制备镀层的平均晶粒尺寸分别为 58.3、50.4、49.6、49.0、43.7、40.5 nm。由此可知, 随着体系中水含量的增加, 平均晶粒尺寸得到细化。这是由于水的加入加速了成核速率和晶核的生长速率, 所以平均晶粒尺寸细化^[29]。结合图 6 中的 CV 曲线可以看出, 随着水含量的增加, 沉积电位正移, 电流密度增加, 从而增大了成核速率, 促进了晶核的生长, 这与 XRD 的结果一致, 表现出平均晶粒尺寸细化。此外, 随着水含量的增加, 在 42.5° 处 Fe_3Zn_{10} 衍射特征峰发生了偏移。这可能是因发生了析氢反应, 导致 Fe_3Zn_{10} 的结构发生变化。

2.6 水含量对镀层耐蚀性的影响

2.6.1 动电位极化曲线测试

为了探究水含量对 Zn-Fe 合金镀层耐蚀性能的影响, 采用动电位极化曲线, 对不同 DESs- x H₂O 体系下电沉积制备的 Zn-Fe 合金镀层进行测试分析, 结果如图 9 所示。通常认为腐蚀电位越小, 越容易发生腐蚀行为。腐蚀电流密度为动力学参数, 腐蚀电流密度越小, 表明镀层的腐蚀速率越小^[30-32]。由于 Zn-Fe 合金镀层是作为阳极的保护性镀层, 故所有 Zn-Fe 合金镀层的腐蚀电位均比碳钢的腐蚀电位小。

通过分析图 9 和表 4 可知, DESs 中的水含量与 Zn-Fe 合金镀层的耐蚀性密切相关。随着水的质量分

数从 0% 增至 4%, 镀层的腐蚀电位和腐蚀电流密度逐渐减小。随着水的质量分数从 4% 增至 10% 时, 镀层的腐蚀电位和腐蚀电流密度逐渐变大。当水的质量分数从 0% 增至 4% 时, 镀层的腐蚀电位从 -0.858 V 减小到 -0.833 V , 腐蚀电流密度从 $3.781\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$ 减小到 $1.520\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$, 镀层的耐蚀性能得到提升。一方面, 当水的质量分数从 0% 增加到 4% 时, 镀层表面的晶界消失, 镀层变得平整致密, 腐蚀液难以渗入镀层内部, 所以镀层的耐蚀性能提升。另一方面, 随着水含量的增加, 镀层的厚度增加, 电化学反应越难进行, 对金属的腐蚀抑制能力越大, 所以镀层的耐蚀性能提升^[33-34]。此外, 结合 2.5 节可知, 随着水含量的增加, 平均晶粒尺寸细化, 晶粒尺寸小, 在腐蚀过程中产生裂纹和孔洞的概率较小^[35], 这同样能够提升镀层的耐蚀性能。

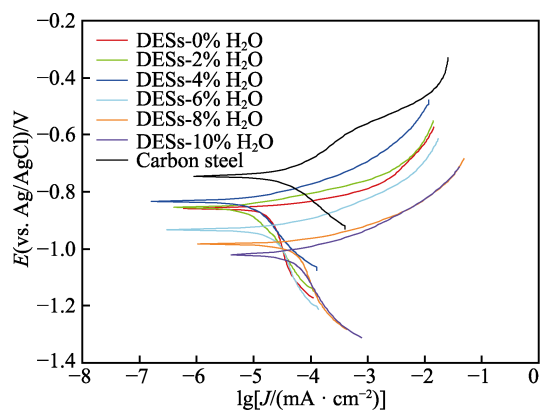


图 9 不同 DESs-xH₂O 体系下制备的 Zn-Fe 合金镀层在 NaCl (3.5%) 溶液中的极化曲线
Fig.9 Polarization curves of Zn-Fe alloy coatings prepared under different DESs-xH₂O systems in 3.5% NaCl solution

表 4 不同 DESs-xH₂O 体系下制备的 Zn-Fe 合金镀层在 NaCl (3.5%) 溶液中的电化学腐蚀数据
Tab.4 Electrochemical corrosion data of Zn-Fe alloy coatings prepared under different DESs-xH₂O systems in 3.5% NaCl solution

Samle	E_{corr} (vs. Ag/AgCl)/V	I_{corr} /($10^{-5}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a /mV	β_c /mV	R_p /($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
DESs-0% H_2O	-0.858	3.781	71	120	512
DESs-2% H_2O	-0.844	2.627	88	143	900
DESs-4% H_2O	-0.833	1.520	86	128	1469
DESs-6% H_2O	-0.932	3.282	70	132	605
DESs-8% H_2O	-0.983	3.951	71	131	506
DESs-10% H_2O	-1.021	5.003	83	123	430
Carbon steel	-0.745	7.192	90	127	318

当水的质量分数从 4% 增加到 10% 时, 镀层的腐蚀电位从 -0.833 V 增大到 -1.021 V , 腐蚀电流密度从 $1.520\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$ 增大到 $5.003\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$, 镀层的耐蚀性能下降。一方面当水的质量分数从 4% 增加到 10% 时, 镀层变得疏松且不平整, 增大了与腐蚀液

接触的比表面积, 加快了腐蚀速率, 所以镀层的耐蚀性能下降。另一方面, 随着水含量的增加, 平均晶粒尺寸细化, 导致镀层中晶界较多, 腐蚀后表面凹凸不平, 增大了阳极的表面积, 促进了腐蚀反应的发生, 所以镀层的耐蚀性能下降^[36]。
当体系中水的质量分数为 4% 时, 镀层的腐蚀电位最正, 为 -0.833 V , 腐蚀电流密度最小, 为 $1.520\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$, 与未添加水制备的镀层相比, 前者的腐蚀电位减小了 0.025 V , 腐蚀电流密度减小了 $2.261\times 10^{-5}\text{ mA/cm}^2$ 。浸泡在 NaCl 溶液中时镀层的腐蚀速率最慢, 耐蚀性能最佳。此外, 还可通过 Stren-Geary 方程得到镀层的极化电阻, 具体见式 (2)。

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times I_{\text{corr}} \times (\beta_a + \beta_c)}$$

(2)

式中: R_p 为极化电阻, Ω/cm^2 ; β_a 、 β_c 分别为塔菲尔阳极、阴极段的斜率。

相关参数如表 4 所示。从表 4 中可以看出, 在 DESs-xH₂O 体系中制备镀层的极化电阻都比碳钢基体大, 这是由于在 Zn-Fe 合金镀层表面形成了一层致密的氧化物薄膜, 提高了其表面电阻。此外, 当体系中水的质量分数为 4% 时, Zn-Fe 合金镀层的极化电阻为 $1\,469\,\Omega/\text{cm}^2$, 比其他高出 1 个数量级, 这意味着在 DESs 中加入质量分数 4% 的水能提高 Zn-Fe 合金镀层的耐蚀性。

2.6.2 电化学阻抗谱测试

为了进一步探究水含量对镀层耐蚀性能的影响, 对 Zn-Fe 合金镀层进行了电化学阻抗测试 (EIS)。不同 DESs-xH₂O 体系下制备的 Zn-Fe 合金镀层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的 Nyquist 图如图 10 所示, 点表示原始数据, 直线表示拟合后的数据。从图 10 中可以看到, 所有曲线均由 2 段圆弧组成, 高频区域的圆弧直径表示溶液电阻 R_s ; 低频区域的圆弧即镀层与基体之间的电荷转移电阻 R_2 , 其直径反映镀层的耐蚀性能, 直径越大, 电荷转移电阻越大, 在相同环境下镀层越难发生腐蚀^[37-39]。从图 10 可以看出, 随着水含量的增加, 低频区域的圆弧直径先变大后减小。当体系中水的质量分数达到 4% 时, 圆弧直径最大, 说明在此条件下制备的 Zn-Fe 合金镀层的电荷转移电阻最大, 表面发生电化学反应时电荷转移的壁垒最高, 最难发生反应, 在 NaCl (3.5%) 溶液中镀层的腐蚀速率最小, 镀层的耐蚀性能最佳, 与图 9 中极化曲线分析结果一致。

利用 Zsimpwin 软件对原始数据进行等效电路拟合, 拟合得到的相关数据及等效电路如表 5 和图 10 中的插图所示。其中, R_s 为溶液电阻; Q_1 为双电层电容; R_1 为镀层表面的薄膜电阻; Q_2 为 Zn-Fe 合金镀层与基体间的电容; R_2 为 Zn-Fe 合金镀层的电荷转移电阻。对于 Zn-Fe 合金镀层的腐蚀过程, 首先是电解液中的溶液存在溶液电阻 R_s , 然后 Zn-Fe 合金

镀层上靠近腐蚀液的表面被氧化, 形成氧化层电阻 R_1 和双电层电容 Q_1 , 最后在镀层和基体的接合处形成电荷转移电阻 R_2 , 以及镀层与基体间的电容 Q_2 。通过拟合数据分析可知, 随着体系中水含量的增加, Zn-Fe 合金镀层的电荷转移电阻先增大后减小。当体系中水的质量分数达到 4% 时, 镀层的电荷转移电阻最大, 说明它在 NaCl (3.5%) 溶液中最难发生腐蚀, 镀层的耐蚀性能最佳, 这与极化曲线分析的结果一致。

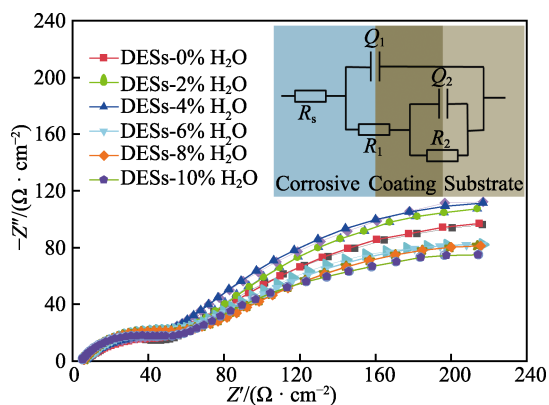


图 10 不同 DESs-xH₂O 体系下制备的 Zn-Fe 合金镀层在 NaCl (3.5%) 溶液中的 Nyquist 图

Fig.10 Nyquist diagram of Zn-Fe alloy coatings prepared under different DESs-xH₂O systems in 3.5% NaCl solution

表 5 拟合得到的相关 EIS 参数
Tab.5 Relevant EIS parameters obtained by fitting

H ₂ O/ wt. %	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$Q_1/$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$Q_2/$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$)	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	6.9	64.9	293.4	91.0	489
2	6.8	75.6	345.9	81.3	535
4	6.9	69.0	449.0	68.4	612
6	7.9	70.4	323.9	58.4	453
8	7.7	68.8	308.4	64.0	417
10	7.6	70.0	285.8	74.9	340

3 结论

以 DESs-ZnCl₂-FeSO₄ 为电解液, 以水为添加剂, 在 200 mA/cm² 和 353 K 条件下电沉积制备了 Zn-Fe 合金镀层, 并研究了水含量对 DESs 黏度、电导率及电化学窗口的影响, 探究了水含量对 Zn-Fe 合金镀层的形貌、成分、晶型结构及耐蚀性的影响。

1) 低共熔体系的电导率和黏度分析结果表明, 随着体系中水含量的增加, DESs 的电导率提升, 黏度降低。循环伏安结果表明, 当镀液体系中水的质量分数小于 8% 时, 水会促进 Zn 和 Fe 的还原。体系中的水含量对电化学窗口有一定的影响, 当水的质量分数为 4% 时, DESs 镀液体系仍保持非水体系的特征及较宽的电化学窗口。

2) 研究结果表明, 水的含量会影响镀层的表面

形貌、成分和结构。随着体系中水含量的增加, 镀层的表面形貌先致密后疏松, 镀层中 Zn 含量及镀层厚度随着水含量的增加而增加。XRD 结果表明, Zn-Fe 合金镀层主要为面心立方结构, 随着体系中水含量的增加, 平均晶粒尺寸减小。

3) Tafel 曲线和 EIS 曲线表明, 当水的质量分数为 4% 时, Zn-Fe 合金镀层的腐蚀电流最小, 极化电阻最大, 电荷转移电阻最大, 耐蚀性最佳。

4) 文中采用的电沉积工艺操作简单、镀液环保, 易于回收利用, 且制备的 Zn-Fe 合金镀层表面平整致密、耐蚀性好, 在道路桥梁、海洋钻井平台等钢铁金属防腐领域具有较大的应用潜力。

参考文献:

- [1] JENSEN J D, CRITCHLOW G W, GABE D R. A Study on Zinc-Iron Alloy Electrodeposition from a Chloride-Electrolyte[J]. Transactions of the IMF, 1998, 76(5): 187-191.
- [2] 屠振密, 潘莉, 翟淑芳, 等. 电沉积锌合金镀层的特性及应用[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(3): 15-19.
TU Zhen-mi, PAN Li, ZHAI Shu-fang, et al. The Characteristics and Applications of Electrodeposited Zinc Alloys Coatings[J]. Plating and Finishing, 2004, 26(3): 15-19.
- [3] 王卫康, 费敬银. 电沉积 Zn-Fe 合金的渗氢行为研究[J]. 电镀与环保, 2007, 27(4): 14-17.
WANG Wei-kang, FEI Jing-yin. A Research on the Behavior of Hydrogen Permeation in Zn-Fe Alloy Electrodeposition[J]. Electroplating & Pollution Control, 2007, 27(4): 14-17.
- [4] 廖崇静, 王星, 常红, 等. 胡椒醛在电镀 Zn-Fe 合金中的应用[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(5): 9-12.
LIAO Chong-jing, WANG Xing, CHANG Hong, et al. Application of Heliotropin in Zn-Fe Alloy Electroplating[J]. Plating & Finishing, 2011, 33(5): 9-12.
- [5] YANG C Q, LONG Z L, ZHOU Y C. A Sulphate Bath for the Preparation of Zn-Fe Alloy Coatings[J]. Transactions of the IMF, 2002, 80(5): 161-163.
- [6] AMIRAT S, REHAMNIA R, BORDES M, et al. Zn-Fe Alloy Electrodeposition from Chloride Bath: Influence of Deposition Parameters on Coatings Morphology and Structure[J]. Materials and Corrosion, 2013, 64(4): 328-334.
- [7] TIAN Guang-yuan, ZHANG Meng, ZHAO Yan, et al. High Corrosion Protection Performance of a Novel Non-fluorinated Biomimetic Superhydrophobic Zn-Fe Coating with Echinopsis Multiplex-Like Structure[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(41): 38205-38217.
- [8] LIU Li, YU Si-rong. Effect of Deposition Time on Thickness and Corrosion Behavior of Zn-Fe Coating[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University (Science), 2019, 24(3): 395-401.
- [9] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep

- Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29): 9142-9147.
- [10] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures[J]. *Chemical Communications*, 2003(1): 70-71.
- [11] ABBOTT A P, BARRON J C, RYDER K S. Electrolytic Deposition of Zn Coatings from Ionic Liquids Based on Choline Chloride[J]. *Transactions of the IMF*, 2009, 87(4): 201-207.
- [12] YANG Hao-xing, REDDY R G. Electrochemical Deposition of Zinc from Zinc Oxide in 2: 1 Urea/Choline 7Chloride Ionic Liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 147(7): 513-519.
- [13] ABBOTT A P, BARRON J C, FRISCH G, et al. The effect of Additives on Zinc Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 5272-5279.
- [14] WHITEHEAD A H, PÖLZLER M, GOLLAS B. Zinc Electrodeposition from a Deep Eutectic System Containing Choline Chloride and Ethylene Glycol[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(6): D328.
- [15] PEREIRA N M, FERNANDES P M V, PEREIRA C M, et al. Electrodeposition of Zinc from Choline Chloride-Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent: Effect of the Tartrate Ion[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(9): D501-D506.
- [16] XIE Xue-liang, ZOU Xing-li, LU Xiong-gang, et al. Electrodeposition Behavior and Characterization of Copper-Zinc Alloy in Deep Eutectic Solvent[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017, 47(6): 679-689.
- [17] FASHU S, GU C D, ZHANG J L, et al. Electrodeposition and Characterization of Zn-Sn Alloy Coatings from a Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride for Corrosion Protection[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2015, 47(3): 403-412.
- [18] CHU Qing-wei, LIANG Jun, HAO Jing-cheng. Electrodeposition of Zinc-Cobalt Alloys from Choline Chloride-Urea Ionic Liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115: 499-503.
- [19] PEREIRA N M, PEREIRA C M, ARAUJO J P, et al. Zinc Electrodeposition from Deep Eutectic Solvent Containing Organic Additives[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 801: 545-551.
- [20] DU Cui-ling, ZHAO Bin-yuan, CHEN Xiao-bo, et al. Effect of Water Presence on Choline Chloride-2Urea ionic Liquid and Coating Platings from the Hydrated Ionic Liquid[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 2995.
- [21] CHERIGUI E A M, SENTOSUN K, MAMME M H, et al. On the Control and Effect of Water Content during the Electrodeposition of Ni Nanostructures from Deep Eutectic Solvents[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(40): 23129-23142.
- [22] DANILOV F I, PROTSSENKO V S, KITKY A A, et al. Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel Coatings from a Deep Eutectic Solvent with Water Addition[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, 53: 1131-1138.
- [23] LIU Sheng-gui, JI Ren-jie, LIU Yong-hong, et al. Effects of Boric Acid and Water on the Deposition of Ni/TiO₂ Composite Coatings from Deep Eutectic Solvent[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 409: 126834.
- [24] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Selective Extraction of Metals from Mixed Oxide Matrixes Using Choline-Based Ionic Liquids[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(19): 6497-6499.
- [25] DENG M J, SUN I W, CHEN Po-yu, et al. Electrodeposition Behavior of Nickel in the Water-and Air-Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Dicyanamide Room-Temperature Ionic Liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(19): 5812-5818.
- [26] HALL D E. Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coatings-a Review[J]. *Plat Surf Finish*, 1983, 70(11): 59-65.
- [27] ZHANG Bo, WANG Hua-ming, CHEN Rui, et al. Laser Surface Alloying with Carbon on 15-5PH Steel for Improved Wear Resistance[J]. *Surface Engineering*, 2021, 37(5): 669-677.
- [28] COUTURIER L, DE GEUSER F, DESCOINS M, et al. Evolution of the Microstructure of a 15-5PH Martensitic Stainless Steel during Precipitation Hardening Heat Treatment[J]. *Materials & Design*, 2016, 107: 416-425.
- [29] WANG Shu-juan, ZOU Xing-li, LU Yi, et al. Electrodeposition of Nano-Nickel in Deep Eutectic Solvents for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(33): 15673-15686.
- [30] LIU Yan, LI Shu-yi, ZHANG Ji-jia, et al. Corrosion Inhibition of Biomimetic Super-Hydrophobic Electrodeposition Coatings on Copper Substrate[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 190-196.
- [31] HERNANDEZ-VIEZCAS J A, CASTILLO-MICHEL H, ANDREWS J C, et al. In Situ Synchrotron X-Ray Fluorescence Mapping and Speciation of CeO₂ and ZnO Nanoparticles in Soil Cultivated Soybean (Glycine Max)[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1415-1423.
- [32] MISHRA R, BALASUBRAMANIAM R. Effect of Nanocrystalline Grain Size on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Nickel[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(12): 3019-3029.
- [33] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 215-216.
- WEI Bao-ming. Theory and Application of Metal Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 215-216.