

文章编号: 1000-6893(2000)S0-0S58-04

Zn-Fe 合金镀层的电沉积及耐蚀性研究

李雪源, 朱立群, 王建华, 刘孟兰

(北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)

STUDY OF Zn-Fe ALLOY ELECTRODEPOSITION AND ITS CORROSION RESISTANCE

LI Xue-yuan, ZU Li-qun, WANG Jian-hua, LIU Meng-lan

(Department of Material Science and Engineering, Beijing University of
Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘 要: 研究了在碱性锌酸盐溶液中加入含 Fe 添加剂后, Zn-Fe 合金的电沉积过程及镀层含 Fe 量的影响因素。结果表明, 含 Fe 质量百分比为 0.4% ~ 0.8% 的 Zn-Fe 合金镀层的耐蚀性至少是普通镀锌层的 2 倍。根据镀层的腐蚀形貌, 初步探讨了合金镀层的耐蚀机理。

关键词: 电沉积; 锌-铁合金; 含铁量; 耐蚀性

中图分类号: V261.93; TQ153.2 文献标识码: A

Abstract: Having added an additive to Alkaline Zincate Bath, the electrodeposition process of Zn-Fe alloy and the factors with effects on Fe content in Zn-Fe alloy were investigated. Neutral salt spray test shows that the corrosion resistance of Zn-Fe alloy deposition containing 0.4 ~ 0.8wt% Fe is as tow times as that of Zinc coating at least. According to the morphology observation after corrosion, the mechanism of corrosion resistance of Zn-Fe alloy deposit was discussed simply.

Key words: electrodeposition; Zn-Fe alloy; Fe content; corrosion resistance

由于环保的要求, 到 90 年代国外无氰镀锌已占镀锌工业的 80%, 具有良好价格/防护比值的锌基合金在生产中也有了较广泛的应用, 其中 Zn-Fe 合金镀液主要是碱性锌酸盐体系^[1]。国内近十年来, 高耐蚀 Zn-Fe 合金的研究报道逐渐增多, Zn-Fe 合金镀液体系主要有氯化物体系^[2, 3]、锌酸盐体系^[4~6], 目前尚处于研究开发和少量的应用阶段。本文在不改变碱性锌酸盐基液的前提下研究了一种含 Fe 的添加剂并加入到镀锌基液中, 在补加添加剂的同时, 也补充了 Fe 离子, 这样比较容易控制镀液的成分变化。并且通过改变电沉积工艺条件, 获得了含 Fe 质量百分比为 0.3% ~ 0.9% 的 Zn-Fe 合金镀层。该镀层经常规镀锌钝化处理后, 其耐蚀性明显优于钝化后的普通镀锌层。

1 实验部分

1.1 电解液组成及工艺条件

镀液的组成与碱性锌酸盐镀锌液类似。为了在较宽的光亮电流密度范围内电沉积得到易于钝

化、含 Fe 质量百分比小于 1% 的 Zn-Fe 合金镀层, 经反复筛选并用 HULL 槽进行正交实验, 确定了一种含 Fe 的添加剂 FXD5 和稳定的镀液组成: ZnO 10 ~ 14 g/L, NaOH 100 ~ 140 g/L, FXD5 添加剂(含 Fe 0.012 ~ 0.049 g/mL) 8 ~ 24 mL/L, Dk 1 ~ 3 A/dm², 镀液温度为 10 ~ 30 °C, 阴极面积/阳极面积 = 1 (1.5 ~ 2)。

1.2 实验方法及仪器

阴极极化曲线用 HDV-7 型晶体管恒电位仪和 DCG-2 型多功能程序给定器测定, 扫描速度 0.6mV/s。合金镀层含 Fe 量采用 72 型分光光度计进行比色分析测定。由于镀层中含 Fe 量低, 其镀层钝化可以按普通镀锌钝化进行。镀层耐蚀性按 AS-TMB1 17-73 标准进行中性盐雾实验和采用 5% NaCl 溶液浸渍实验来测定。镀层腐蚀形貌由日立 S-53 扫描电镜观察。

2 实验结果与讨论

2.1 阴极极化曲线

往镀液中添加不同量的 FXD5 添加剂, 其镀液的电沉积阴极极化曲线如图 1 所示。由图可以

看出, 添加 FXD5 添加剂并加大添加量可以使镀液的阴极极化显著增大, 说明这种含 Fe 添加剂不会因为 Fe 离子的影响而降低阴极极化。而阴极极化的提高有利于含 Fe 锌镀层结晶细致、致密并可以提高镀液的分散能力。

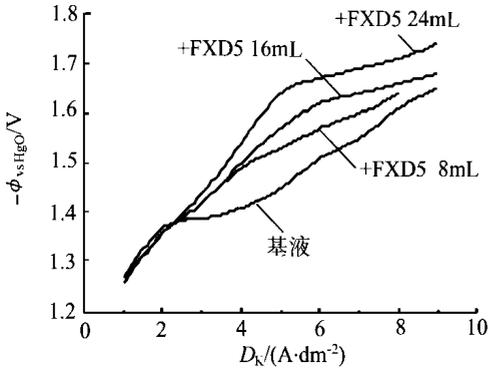


图1 阴极极化曲线

2.2 影响 Zn-Fe 合金镀层含 Fe 量的主要因素

(1) FXD5 添加剂 因为 FXD5 添加剂含有 Fe 离子(如含 Fe 0.012g/mL)，当 FXD5 添加剂的添加量提高, 实际上镀液中的含 Fe 量也在增多。图 2 是添加不同用量的 FXD5 添加剂对镀层

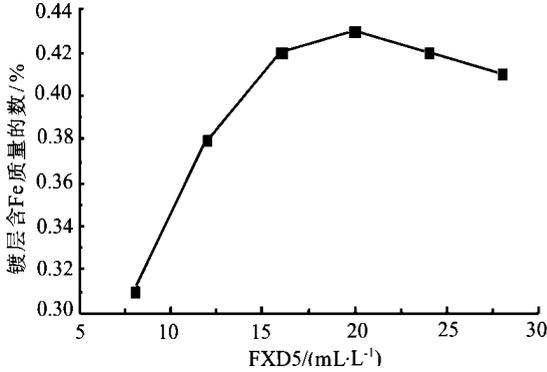


图2 FXD5 添加量对镀层含 Fe 量的影响

含 Fe 量的影响曲线。由图可知, 随着 FXD5 添加量的加大, Zn-Fe 合金镀层含 Fe 量增加, 当 FXD5 的添加量为 20mL 以上时, 镀层中的含 Fe 量基本稳定在质量百分比为 0.4% ~ 0.43% 之间。这可能是由于随着 FXD5 添加量加大而进一步提高阴极极化时, 它对 Fe 的析出阻化作用逐渐大于对 Zn 的析出阻化作用, 而使得镀层中的含 Fe 量不再增加。

(2) 含 Fe 量不同的 FXD5 添加剂 在加入相同量的 FXD5 添加剂(12mL/L), 但 FXD5 添加剂中含 Fe 量不同时, 其对 Zn-Fe 合金镀层含 Fe 量的影响见图 3。从图可以看出, 在 FXD5 添加剂的添加量相同的前提下, 随着 FXD5 添加剂中

含 Fe 量的增加, 相应合金镀层含 Fe 量也在明显增加。在工艺范围内添加含 Fe 0.012 ~ 0.049g/mL 的 FXD5 添加剂, 从镀液中可电沉积得到含 Fe 质量分数为 0.3% ~ 0.9% 的 Zn-Fe 合金镀层, 且 Fe 在镀层中的含量远小于相应镀液中 Fe 含量。

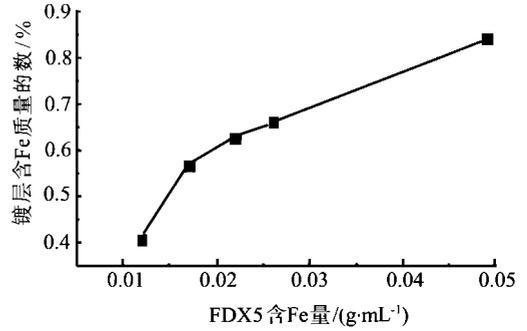


图3 FXD5 中含 Fe 量对镀层含 Fe 量的影响

(3) 阴极电流密度 在保持电沉积其它工艺条件一定的情况下, 阴极电流密度对 Zn-Fe 合金镀层含 Fe 量的影响见图 4。由图可以看出随着阴极电流密度增大, 镀层中含 Fe 量降低。这可能是因为随着阴极电流密度的升高, 阴极表面极化增大, 使 Fe 离子的析出受到阻抑的缘故。

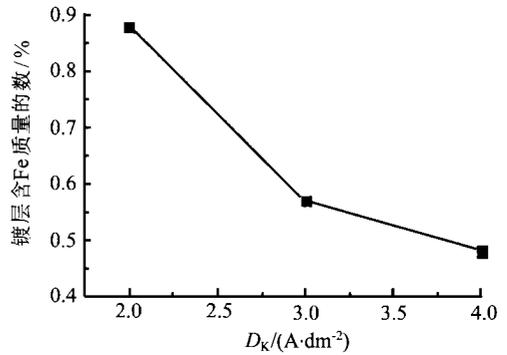


图4 D_k 对镀层含 Fe 量的影响

(4) 镀液温度 图 5 是在其它电沉积工艺条件一定时, 镀液温度对合金镀层含 Fe 量的影响曲线。在 20 左右温度条件下, 镀层中含 Fe 量变

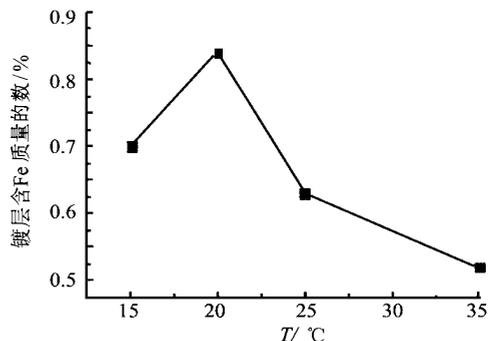


图5 镀液温度对镀层含 Fe 量的影响

化较大。这种变化可能是由于镀液温度对阴极极化、金属离子扩散速度和阴极电流密度的综合影响而造成的。

2.3 Zn-Fe 合金镀层的耐蚀性

(1) 中性盐雾实验

表 1 列出了普通镀锌层和含 Fe 量不同的 Zn-Fe 合金镀层的中性盐雾实验结果。在未对镀层进行钝化的条件下, 含 Fe 质量百分数为 0.3% ~ 0.9% 的 Zn-Fe 合金镀层与普通镀锌层出白锈(镀层腐蚀)和红锈(基体发生腐蚀)的时间相差不大; 对 Zn-Fe 合金镀层进行钝化以后, 镀层的耐腐蚀性提高了。含 Fe 质量百分数为 0.3% ~ 0.9% Zn-Fe 合金镀层比普通镀锌层出白锈和红锈的时间延迟了, 其中含 Fe 质量百分数为 0.5% ~ 0.7% 的 Zn-Fe 合金镀层比普通镀锌层出白锈和红锈的时间延迟得比较多, 说明加入 Fe 的添加剂获得的 Zn-Fe 合金镀层的耐蚀性明显优于普通镀锌层。这与通常单独使用添加剂和单独加入 Fe 离子的碱性镀 Zn-Fe 合金所获得的结果是一致的^[6]。

表 1 Zn-Fe 合金镀层的中性盐雾实验结果

镀层		厚度/Lm	出白锈/h	出红锈/h
普通镀锌	未钝化	5~7	2	96~120
	钝化	5~7	132	480~520
Zn-Fe 质量百分数 0.3%~0.5%	未钝化	5~7	2	96~120
	钝化	5~7	264	1488 未出
Zn-Fe 质量百分数 0.5%~0.7%	未钝化	5~7	2	168
	钝化	5~7	672	1488 未出
Zn-Fe 质量百分数 0.7%~0.9%	未钝化	5~7	2	96~120
	钝化	5~7	408	1488 未出

(2) 5% NaCl 溶液浸渍实验 将镀层厚度同为 4~6Lm 的普通镀锌层试样和含 Fe 质量百分数为 0.5% 的 Zn-Fe 合金镀层试样在 NaCl 溶液中进行浸渍实验, 并记录试样在溶液中的电位-时间曲线(见图 6)。由图中曲线可知, Zn-Fe 合金镀层在 5% NaCl 溶液中的电极电位比普通镀锌层稍正(约 50mV), 且在浸渍过程中电位随时间向正向变化缓慢。而普通镀锌层在浸渍过程中电位随时间变化较明显, 特别是快出红锈时, 电位向正发生急剧变化, 直到达到钢铁基体在 5% NaCl 溶液中的电位范围(-600~-650mV)。这种电位变化的不同也进一步佐证了两种镀层耐蚀性存在着差异, 与中性盐雾实验的结果是相吻合的。

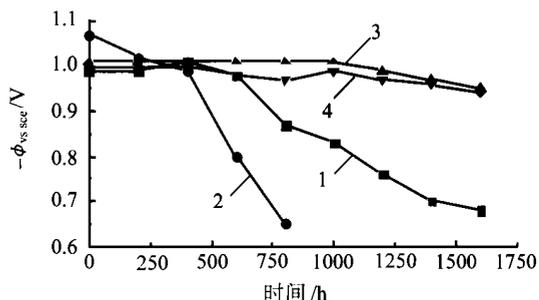
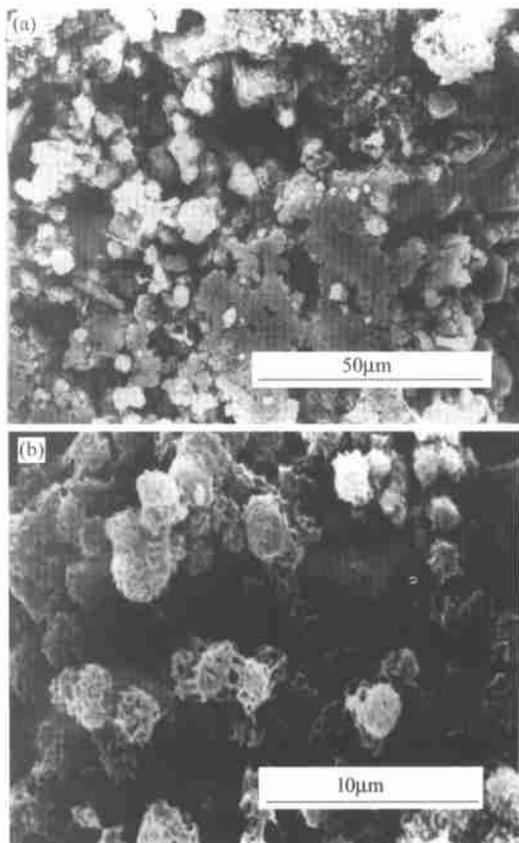


图 6 镀层在 5% NaCl 溶液中的电位-时间曲线

1- 钝化镀锌层; 2- 镀锌层(未钝化); 3- 含 Fe 质量百分数为 0.5% 钝化 Zn-Fe 镀层; 4- 含 Fe 质量百分数为 0.5% Zn-Fe 镀层

2.4 Zn-Fe 合金镀层的腐蚀形貌

普通镀锌层和含 Fe 质量百分数为 0.3% ~ 0.6% 的 Zn-Fe 合金镀层经 5% NaCl 溶液浸渍及中性盐雾实验后的表面腐蚀形貌见图 7。从图 7(a), (b) 可看到, 含 Fe 质量百分数为 0.3% ~ 0.6% 的 Zn-Fe 合金镀层不论是在 5% NaCl 溶液中浸渍还是经中性盐雾实验, 其腐蚀形貌呈连成一片的球状颗粒; 而普通镀锌层腐蚀直至出红锈也观察不到球状颗粒, 而呈现较大块状的表面腐蚀形貌, 见图 7(c)。本文认为引起表面腐蚀形貌差异的本质可能是两种镀层耐蚀性存在差异的根本



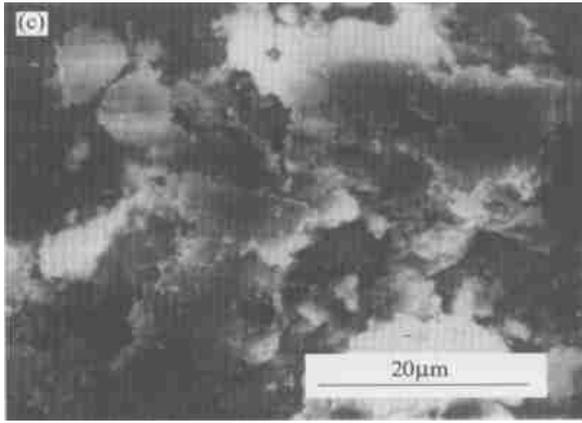


图7 Zn-Fe合金镀层的表面腐蚀形貌

(a) Zn-Fe 镀层浸渍腐蚀形貌; (b) Zn-Fe 镀层中性盐雾实验腐蚀形貌; (c) 镀锌层腐蚀形貌

原因。因为连成一片的均布球状颗粒比零散的块状腐蚀产物更能表现出镀层腐蚀过程的均匀性, 从而避免了因宏观腐蚀电流密度较大或局部腐蚀电流过高而造成的镀层耐蚀性降低。至于因腐蚀溶解而形成的连成一片的球状颗粒, 很可能与镀层中含 Fe 质点的均匀弥散分布有关。

3 结 论

(1) 碱性锌酸盐基液中添加含 Fe 量不同的 FXD5 添加剂, 并控制适宜的阴极电流密度和镀液温度, 可获得含 Fe 质量百分数为 0.3% ~ 0.9% 的光亮、均匀、细致的 Zn-Fe 合金镀层。

(2) 中性盐雾实验结果表明, 含 Fe 质量百分数为 0.4% ~ 0.8% 的 Zn-Fe 合金镀层的耐蚀性至少是普通镀锌层的 2 倍以上。

(3) 普通镀锌层在 5% NaCl 溶液中, 电位经过一段时间后急剧变正至基体电位(表面出现红锈); 而 Zn-Fe 合金镀层在 NaCl 溶液中, 电位经过比较长时间的稳定后, 才开始缓慢向正变化。

(4) Zn-Fe 合金镀层经 5% NaCl 溶液浸渍和中性盐雾实验发生腐蚀后, 表面呈连成一片的球状颗粒形貌, 普通镀锌层腐蚀后, 表面呈大块状腐蚀产物形貌。

参 考 文 献

- [1] 屠振密. 电沉积锌与锌基合金的现状与发展[J]. 电镀与精饰, 1994, 16(3): 3.
- [2] 安茂忠, 张景双, 杨哲龙, 等. 氯化物电沉积 Zn-Fe 合金工艺[J]. 材料保护, 1996, 29(7): 12.
- [3] 李华为, 车承焕. 氯化钾镀锌-铁合金电镀工艺对镀层含铁量的影响[J]. 电镀与环保, 1995, 15(3): 6.
- [4] 朱立群. Zn-Fe 合金镀层耐蚀性研究[J]. 表面技术, 1992, 12(1): 20.
- [5] 褚德威, 全成军, 李宁, 等. 无氰碱性 Zn-Fe 合金电镀工艺研究[J]. 电镀与环保, 1994, 14(3): 3.
- [6] Zhu L Q. Electrodeposition of zinc-iron alloy from an alkaline zincate path[J]. Metal finishing, 1998, 196(11): 54.

作者简介:



李雪源 男, 1969 年生, 四川省南充县人。1992 年获得北京航空航天大学腐蚀与防护专业学士学位, 现为北京航空航天大学材料学专业硕士研究生。在国内相关专业杂志上发表过关于“战斗机部表面涂装工艺研究”等文章。

朱立群 简介见本期第 89 页



王建华 男, 1970 年生, 江西省波阳县人。1992 年获得北京航空航天大学腐蚀与防护专业学士学位, 现为北京航空航天大学材料学硕士研究生。在有关杂志上发表过涂层方面的研究文章。



刘孟兰 女, 1966 年生, 四川省成都市人。1998 年获得北京航空航天大学材料学硕士学位, 现在广州市安美特化学有限公司工作。在国内相关专业杂志上发表过“化学镀镍-磷合金金属表面涂层溶胶凝胶的研究”等文章多篇。