

文章编号:1673-9981(2017)04-0216-04

脉冲电镀锌基涂层的研究及应用

宋进朝

永城职业学院,河南 永城 476600

摘要:阐述了近年来国内外脉冲电镀锌基涂层的研究及应用现状,同时提出了脉冲电镀锌基涂层的发展方向。

关键词:脉冲电镀;锌基涂层;应用

中图分类号:TQ153

文献标识码:A

随着科学技术的飞速发展,无论是在人们日常生活还是在工业生产应用中,都对电子设备及材料的性能提出了更高的要求,同时对电镀的涂层质量要求也更高。近年来电镀技术中的脉冲电镀发展很快,应用范围也随之更广泛,这促进了镀层质量和性能的改进^[1]。

脉冲电镀与直流电镀相比,具有很多的优点:脉冲电镀电流密度较大,不仅能使电极表面形核率增大,还能使极限电流密度明显增大,达到细化晶粒的效果;调节脉冲参数可改善镀层的成分及形貌,甚至是晶体的择优取向;在添加剂消耗极少的情况下,采用双向电流的脉冲电镀能提高镀液的稳定性和效率,消除由于高电流密度区的存在而产生的镀层气孔,起到大幅改善镀层的涂覆性能的效果。

锌及锌合金镀层具有很多优异的性能,除了具有良好的抗氢脆性和耐腐蚀性外,还有向多层化和纳米化方向发展的趋势。采用脉冲电镀制备的纳米复合镀层及纳米晶镀层能提高基体的抗蠕变、耐磨、耐腐蚀、高温抗氧化和高温强度等性能^[2],因此得到了广泛的运用。锌合金镀层最常见的种类有锌铁、锌镍和锌钴合金。近些年由于锌镁合金耐腐蚀性远高于纯锌,其发展也受到了更多的关注。

1 国内外脉冲电镀锌基涂层研究状况

由于锌钴合金的共沉积是异常共沉积,也就是优先沉积出电位较负的锌,因此镀出钴含量高的锌钴合金镀层相对困难。Fei Jing-yin 等人^[3]采用脉冲电镀法制备钴含量高的锌钴合金镀层,通过改变脉冲参数镀出钴含量为10%~90%的合金镀层,为提高镀层中钴的含量,在锌的退镀过程中采用负向电流,负向电流不但能减小内应力和改善镀层的表面形貌,还能细化晶粒,而且改变脉冲频率可消除微裂纹的产生。Lin Chen-chang 等人^[4]在氯化物盐溶液中采用脉冲电镀法制备锌镍合金镀层。研究发现:温度为影响镍元素沉积的主要因素;脉冲参数和电流密度对镍含量的影响较小,但能细化组织;脉冲电镀制备的锌镍合金镀层的防腐蚀性性能更好。

R. Ramanauskas 等人^[5]研究了电镀脉冲参数对锌镀层表面形貌、晶粒尺寸和缺陷,以及耐蚀性的影响。研究发现:相比于直流电镀锌镀层,脉冲电镀锌镀层的晶粒尺寸减小至直流电镀锌镀层的1/3左右;在NaCl+NaHCO₃溶液中腐蚀电流密度减小了大约3/4,且由于微观结构的改变,脉冲电镀锌层表面钝化膜稳定性得到了提高。K. M. Youssef 等人^[6]

收稿日期:2017-03-15

作者简介:宋进朝(1981—),男,河南林州市人,硕士,讲师。

研究了在含有硫脲和聚丙烯酰胺添加剂的硫酸盐溶液中,脉冲电镀参数对晶粒尺寸及电沉积锌镀层表面形貌的影响.结果发现:在脉冲电流密度和恒定的电流导通时间下,延长电流关断时间会导致晶粒长大;当在恒定的电流关断时间和脉冲电流密度下,随着电流导通时间的延长,晶粒尺寸会不断减小;当导通时间和关断时间恒定时,伴随着脉冲电流密度的提高,晶粒尺寸不断减小;当关断时间为 9 ms、导通时间为 7 ms、电流密度为 1200 mA/cm² 时,得到平均晶粒尺寸 38 nm 的纳米锌镀层. Soroor Ghaziof 等人^[7]采用脉冲和直流两种方法电镀锌镍—氧化铝复合镀层和锌镍合金镀层,研究发现:当采用脉冲电镀时,镀层中的镍含量增加,镀层的显微硬度得到了提高;脉冲电镀层与直流电镀层的相结构都是单一的 γ 相(Ni₅Zn₂₁),脉冲频率对镀层的机械性能无明显影响;负向电流能去除氢气,从而使镀层的内应力减小,镀层的表面更平滑均匀且结瘤尺寸更小;与脉冲电镀锌镍—氧化铝复合镀层的耐蚀性相比,锌镍合金镀层的耐蚀性不明显.

在双向脉冲电镀过程中正向电流密度相同时,由于在负向电流密度的时间内存在锌选择性溶液,双向脉冲电镀中钴的含量比单向脉冲电镀的更高^[8]. 锌镍合金在脉冲电流的作用下,形成单一的紧密结构的 γ 相(Ni₅Zn₂₁)^[9]. 在电流密度为 0.02 A/dm²、频率为 0.01~0.05 kHz 和占空比为 25%~50% 条件下,脉冲电镀的锌锰合金镀层($w(\text{Zn})=25\% \sim 50\%$) 中出现单相的 ϵ 结构^[10]. M. S. Chandrasekar^[11]采用脉冲电沉积法,在加入一级和二级添加剂的碱性无氰电解液中制备出纳米晶锌(NC). 结果表明:在 T_{ON} 恒定条件下,随 I_p 增大获得的锌镀层的耐蚀性增强;在恒定的 T_{OFF} 和 I_p 下, I_{corr} 增加, T_{ON} 和 R_{CT} 降低;在电解液中加入一级和二级添加剂及电流密度为 5 A/dm² 条件下,所制备的锌镀层显示出增强的保护性能,其中 I_{corr} 为 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 及 R_{CT} 为 481.8 Ω/cm^2 ;由于高负电位细化了晶粒,平面[002]方向的粗糙度降低,较高边界的耐腐蚀性能增强.

2 国内外脉冲电镀锌基涂层应用状况

K. Sabeh 等人^[12]采用脉冲电镀法,在 200 A/dm² 的电流密度下制备出纳米锌镀层,脉冲电镀

在提高锌镀层耐蚀性方面的效果较好. Youssef 等人^[13]在有添加剂的情况下,制备出厚 56 nm 的纯锌镀层,该镀层具有较高的硬度,腐蚀速率减小了 60%.

为了在印制板高密度互连通孔酸性镀铜上制造纳米晶、纳米多层膜,范光龙等人^[14]利用 250 mL 的赫尔槽,待镀试样为铜片,所用阴极为 100 mm×70 mm 的铜片,阳极为 63 mm×70 mm 的镍板,实验电流为 1 A,碱性锌酸盐镀锌镍合金体系为基础镀液,在 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 、占空比 $\gamma=20\%$ 、电流密度 $D_k=6\text{ A}/\text{dm}^2$ 及 $t=20\text{ min}$ 的最佳电镀条件下,得到最好的镀层,其中影响因素依次为占空比 $\gamma>$ 时间 $t>$ 温度 $T>$ 电流密度 D_k .

海洋船舶、汽车及电子等行业对 Q235 钢耐蚀性要求较高,在 Q235 钢表面电镀锌镍合金镀层是提高其耐蚀性能的最有效方法,添加锰元素能够提高不同合金体系镀层的耐蚀性,实现少镍或无镍,减少伤害. 王心悦等人^[15]利用邯郸市大舜电镀设备厂生产 SMD-30P 型智能多组换向脉冲电镀电源,在 Q235 钢表面脉冲电镀 Zn-Ni-Mn 合金镀层,其中镀液组成为 176.5 g/L 的 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 43.1 g/L 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 59.2 g/L 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 26.3 g/L 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L 的 NH_4Cl , 30 g/L 的 H_3BO_3 和 0.1 g/L 的十二烷基硫酸钠(SDS). 在温度为 30 $^\circ\text{C}$ 、平均电流密度为 30 mA/cm²、脉冲占空比为 20%、脉冲周期为 1 ms、时间为 20 min 的电镀参数条件下,用 5% 的稀硫酸和 20% 的氨水调节镀液 pH 值分别为 4.5, 5.0, 5.5 和 6.0. 研究发现:随镀液 pH 值增大,沉积速率降低,镀层中锰含量升高,锌、镍含量降低,镀层的耐蚀性先增强后减弱;与 Zn-Ni 合金镀层(Ni 质量分数为 12.88%)相比, Zn-Ni-Mn 合金镀层的腐蚀电位正移了 85 mV,腐蚀电流密度低了约 2 个数量级,镀层的耐蚀性更优. 刘海鹏等人^[16]利用 SMD-30P 型智能多组换向脉冲电镀电源,在 Q235 钢表面脉冲电镀 Zn-Ni-Mn 合金镀层. 镀液的基本组成为硼酸 H_3BO_3 (20 g/L)+硫酸锌 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (100 g/L), 晶粒细化剂为高分子量的酰胺基化合物(1 g/L). 电镀参数为施镀时间 20 min,电流密度 3 A/dm²,工作电压 1.87 V,周期 1 ms,占空比 20%,电刷镀液温度分别为 40, 35, 30 和 25 $^\circ\text{C}$,镀液 pH 值为 5.0. 研究发现:随着镀液温度升高, Zn-Ni-Mn 合金镀层中锰的质量分数降低而镍和锌的质量分数提高,沉积速率

增大;镀液温度为 30 ℃时,制备的 Zn-Ni-Mn 合金镀层的晶粒大小均匀、表面平整致密,耐蚀性最好。

李庆阳等人^[17]利用 SMD 型数控脉冲电镀电源,在低碳钢线材表面电镀制备纳米晶锌镀层。镀液基本组成为硼酸 H_3BO_3 (20 g/L) 和硫酸锌 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (100 g/L),晶粒细化剂为高分子量的酰胺基化合物(1 g/L),镀液 pH 为 1~2。在双向脉冲电源的关断时间 t_{off} 与导通时间 t_{on} 分别为 0.8 和 0.2 ms、阴极正向平均电流密度为 1~7 A/dm²、反向平均电流密度 J_r 为 0~0.5 A/dm²、电镀时间为 30 min 的条件下,在含有唯一添加剂(晶粒细化剂 1 g/L)的基础硫酸盐镀液体系中,通过对双脉冲电镀参数的优化,得到了平均晶粒尺寸为 31 nm,结晶细密、平整、光亮的纳米晶锌镀层,该镀层的耐蚀性能优于传统的粗晶锌镀层,且具有良好的延展性。该研究有效地克服了传统线材高速电镀工艺存在的镀层耐蚀性能差的问题,开发了一种以高分子量的酰胺基化合物作为唯一添加剂的、适用于线材高速电镀的硫酸盐电镀纳米锌工艺,在轮胎子午线、桥梁钢拉索等方面具有广泛应用。

为提高钢铁的防腐性能,实现薄镀层、高耐蚀,采用脉冲电镀工艺电镀具有高耐蚀性的锌镁合金。黄献丽等人^[18]利用 NF 多功能电源,在冷轧低碳钢上制备 Zn-Mg 合金镀层。镀液组成为 350 g/L 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 g/L 的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 g/L 的聚乙二醇(PEG, 分子量为 20000), 2g/L 的十八烷基二甲基苄基氯化铵, pH 值为 1~2, 搅拌为温度 60 ℃。电镀参数为保持相同负向通电时间和正向通电时间, $I_{p-} = 0.2 \text{ A/cm}^2$, $I_{p+} = 1.5 \text{ A/cm}^2$, $t = 16 \text{ ms}$, $t_c = 8 \text{ ms}$, $I_{av} = 0.65 \text{ A/cm}^2$ 。研究发现: Zn-Mg 合金镀层的腐蚀电流密度比纯 Zn 镀层小一个数量级,自腐蚀电位比纯 Zn 镀层的更负,这样对阳极能起很好地保护作用;制备的锌镁合金镀层的镁含量高达 5.22%,比直流镀层的镁含量高 7 倍多。添加负向电流的优点是能消除气孔,改善镀层的表面形貌,使镀层更加致密平整,但是缺点是镀层中的镁含量降低。在不存在负向电流时,将聚乙二醇的用量由 3 g/L 减少为 2 g/L,镀液变得更加稳定,制备出的 Zn-Mg 合金镀层平整致密。文献^[19]采用正交实验法,研究通电时间 t_{on} 、正向电流密度 I_+ 、断电时间 t_{off} 等脉冲电镀参数对镀层腐蚀性能的影响。研究发现,在 $t_{\text{on}} = t_{\text{off}} = 5 \text{ ms}$, $I_+ = 1.2 \text{ A/cm}^2$ 的条件下电

镀,镀层腐蚀电流 $J_{\text{corr}} = 2.8 \mu\text{A/cm}^2$,比纯锌镀层小了整整一个数量级,获得了最优的腐蚀性能。

3 结 语

脉冲电镀能制备出晶粒更细的镀层,从而改善了合金镀层和金属的化学、物理及机械性能^[20]。脉冲电镀电源的发展也越来越智能化和数字化,脉冲电镀与传统的直流电镀相比较,优点非常明显,能很好地制备纳米金属镀层。脉冲参数如平均电流密度、频率、占空比、电压等的变化能不同程度地影响电镀效果。在脉冲条件下还需要进一步研究添加剂的作用机理,特别是添加剂含量的影响作用,分析脉冲电镀形成的镀层耐蚀性、耐磨性和硬度结构特性等相关问题。脉冲电镀提倡减少添加剂的使用,这有利于环保发展,同时脉冲电镀技术和产品更需要向着高级、精密、尖端的方向去研究发展。

参考文献:

- [1] 王晓培. 脉冲电镀的发展概况[C]//第三届环渤海表面精饰发展论坛论文集. 山西太原:天津市电镀工程学会, 2014:143-148.
- [2] 苏建铭,路金林,王一庸,等. 纳米复合电镀的研究进展与展望[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(7): 20-24.
- [3] FEI Jingyin, WILCOX G D. Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(13): 2693-2698.
- [4] LIN Chunchang, HUANG Chiming. Zinc-Nickel alloy coatings electrodeposited by pulse current and their corrosion behavior [J]. *JCT Research*, 2006, 3 (2): 99-104.
- [5] RAMANAUSILAS R, GUDAVICIUTE L, JUSILENAS, et al. Structural and corrosion characterization of pulse plated nanocrystalline zinc coatings [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4): 801-811.
- [6] YOUSSEF H M, ILOCH C C, FEDILIW P S. Influence of pulse plating parameters on the synthesis and preferred orientation of nanocrystalline zinc from zinc sulfate electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54 (2): 677-683.
- [7] GHAZIOF S, GAO W. The effect of pulse electroplating on Zn-Ni alloy and Zn-Ni-Al composite coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 622: 918-924.
- [8] YIN K M. Mathematical model of galvanostatic pulse with reverse plating in the presence of a surface blocking

- agent[J]. *Electrochem Soc*, 2003, 150(6): 435-439.
- [9] JIANG Y F, LIU L F, ZHAI C Q, et al. Corrosion behavior of pulse-plated Zn-Ni alloy coatings on AZ91 magnesium alloy in alkaline solutions[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 484(1): 232-237.
- [10] MULLER C, SARET M, ANDREU T. Electrodeposition of Zn-Mn alloys using pulse plating [J]. *Electrochem Soc*, 2003, 150 (11): 772-776.
- [11] CHANDRASEKAR M S, SHANMUGASIGAMANI M P. Synergetic effects of pulse constraints and additives in electrodeposition of nanocrystalline zinc: Corrosion, structural and textural characterization [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 124: 516-528.
- [12] SABER K, KOCH C C, FEDKIW P S. Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc [J]. *Mater Sci Eng*, 2003, 341 (1): 174-181.
- [13] YOUSSEF M S, KOCH C C, FEDKIW P S. Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes [J]. *Electrochem Soc*, 2004, 151 (2): 103-111.
- [14] 范光龙, 李琴, 刘声龙, 等. 碱性锌镍合金脉冲电镀工艺研究[J]. *江西化工*, 2013(1): 117-119.
- [15] 王心悦, 杨海丽, 刘海鹏, 等. pH 对脉冲电镀锌-镍-锰合金的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2016 (9): 449-453.
- [16] 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 (10): 15-18.
- [17] 李庆阳, 刘礼华, 冯忠宝, 等. 钢线材硫酸盐体系电镀纳米晶锌镀层工艺研究[J]. *材料科学与工艺*, 2015, 23 (4): 23-29.
- [18] 黄献丽, 何美凤, 李俊, 等. 脉冲电镀锌镁合金及其腐蚀行为研究[J]. *材料导报*, 2013, 27(24): 92-94.
- [19] 黄献丽. 脉冲电镀锌镁合金工艺及性能[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- [20] 俞梁英. 高精度脉冲电镀电源控制系统设计[J]. *电镀与环保*, 2015, 35(6): 42-45.

Progress and application of pulsed electroplating of zinc-base coatings

SONG Jinchao

Yongcheng Vocational College, Yongcheng 476600, China

Abstract: The research and application status of pulse electroplating of zinc-base coatings at home and abroad in recent years are reviewed. Meanwhile, the direction of development prospect of pulse electro galvanized coating is prospected.

Key words: pulse electroplating; zinc-base coatings; application