

2004-02-28

Electrodeposition Nanolaminated Growth of Zinc

Ying CAO

Tian-hui SHEN

Jing-yuan YAO

Gui-fu DING

Recommended Citation

Ying CAO, Tian-hui SHEN, Jing-yuan YAO, Gui-fu DING. Electrodeposition Nanolaminated Growth of Zinc[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(1): 107-111.

DOI: 10.61558/2993-074X.1554

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss1/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)01-0107-05

电沉积纳米锌层的研究

曹莹*, 沈天慧, 姚锦元, 丁桂甫

(薄膜与微细技术教育部重点实验室, 微米/纳米加工技术国家级重点实验室,
上海交通大学微纳米科学技术研究院, 上海 200030)

摘要: 采用 XRD 研究和场发射电镜 (FEG TEM) 电沉积锌镀层纳米改性, 分别观察并分析纳米镀锌层的结晶形态及其晶粒尺寸, 根据镀层极化曲线和中性盐雾试验测定, 结果表明, 纳米镀锌层的抗腐蚀性能优于其它镀层。

关键词: 电沉积; 纳米; 腐蚀

中图分类号: O 646

文献标识码: A

近十年来世界各国对钢铁镀锌工艺倾注了巨大努力, 而且已经开发出多种合金化镀锌层。随着对家用轿车表面装饰技术耐久性要求的不断提高, 追求更高抗腐蚀性能是镀锌钢板的必然选择。

关于纳米材料腐蚀行为的研究, 直到上一个世纪 80 年代末才引起人们的注意。纳米材料的腐蚀研究多见于合金^[1], 但对于纳米单质基材的腐蚀行为及其机理研究则相对较少^[2]。

电沉积法是制备纳米材料的重要方法之一, 电沉积纳米级锌镀层是该领域具有巨大潜力的研究方向之一^[3]。

本文主要研究硫酸盐电镀锌的纳米改性, 通过对电镀液以及电镀条件的调整, 使镀层获得纳米晶粒, 采用 FEM-TEM 和 XRD 对镀层进行检测, 初步测试了镀层的抗腐蚀性能。

1 实验

1.1 样品的制备

配制 4 种电镀液, 镀液组成及实验条件见表 1。用于电镜观察的镀层样品是在特殊基体上沉积得到的。基体采用硅片, 并在其上溅射 Pt 薄膜。目的是保证获得平整光滑的镀层, 方便在高分辨率电镜下观察其结晶形态, 减小因基体因素而影响结果。

将以上所得样品先在扫描电镜下筛选观察, 发现 2# 镀液的镀层呈现细致的层状叠加结构, 由于扫描电镜精度限制, 无法获得清晰图像, 对此再使用精度较高的 FEG-TEM 电镜观测

收稿日期: 2003-06-27, 修订日期: 2003-10-10

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 62933717, E-mail: cy @sjtu.edu.cn

上海市科学技术发展基金纳米专项 (0159nm053) 资助

样品,并由 XRD 检测镀锌层晶粒尺寸.

1.2 测试

1) 用 JEOL2010F 场发射电镜(FEG-TEM) 观察 2# 镀液镀锌层的微结构,包括结晶形态及晶粒尺寸.

2) 用 Bruker-AXS D8 ADVANCE XRD 衍射仪检测 2# 镀液镀锌层晶粒尺寸.

3) 用 CH Instruments Model 660 Electrochemical workstation 测定镀锌层的腐蚀曲线. 实验方法:采用三电极体系,辅助电极为 Pt 电极,研究电极依次为从表 1 所列的 4 种镀液获得的镀锌层电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),测试的有效面积均保持为 1 cm^2 ,溶液为 5% NaCl,电位扫描范围为 $-1.0 \sim -0.8\text{ V}$.

4) 根据国家标准 GB6458-86 进行中性盐雾试验

用 YWX/Q-150 型盐雾腐蚀试验箱(上海宏泽试验设备有限公司),大众帕萨特汽车钢板($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$),铜板上分别按表 1 所列配方电镀 4 种镀锌层.实验温度 35 ± 2 ,氯化钠溶液浓度为 $50 \pm 5\text{ g/L}$,pH 值在 6.5~7.2 之间,连续喷雾.

表 1 镀锌层的电镀条件及其镀层组成

Tab. 1 Electroplating conditions and the component of Zn coating

Component of solution/ g L^{-1}	Temperature/	Component of coatings
(1) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 620 Na_2SO_4 pH 2 75	20 ~ 25	Zn
(2) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 124 Na_2SO_4 pH 2 75	20 ~ 25	Zn
(3) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 124 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25 Na_2SO_4 pH 2 75	20 ~ 25	Zn-1.5%Co
(4) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 124 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25 Na_2SO_4 pH 2 75 brightener	20 ~ 25	Zn-1.5%Co

2 结 果

2.1 场发射电镜照片

图 1 为 2# 镀液镀锌层的场发射电镜照片.显然该锌层结晶致密,层状结构明显(见图 1a),尽管由于晶粒之间的相互叠加造成的掩盖,但从一些裸露的边界还是可以隐约看到六角形的轮廓.

另从图 1b,可清晰看出叠加层的形貌,层与层之间紧密连接,叠层厚度均匀,每层的厚度约保持在 30 ~ 80 nm 之间.

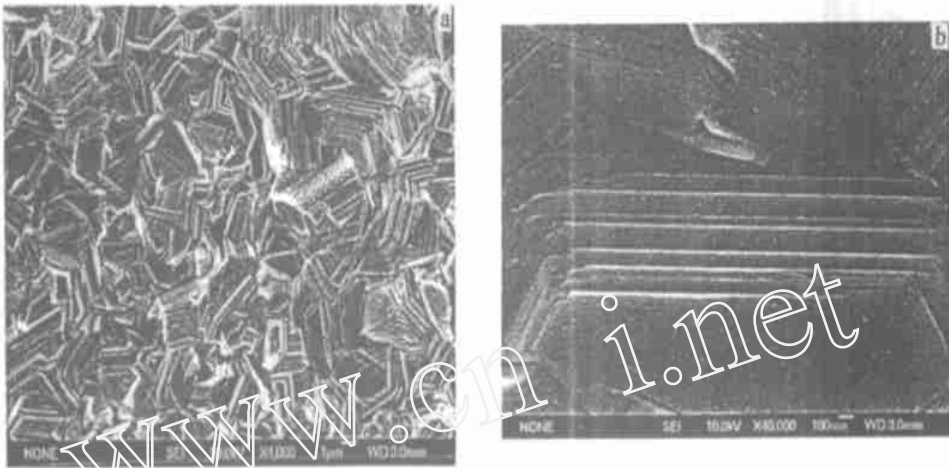


图 1 2# 镀液 Zn 镀层的场发射电镜照片

Fig. 1 The FEG-TEM photos of 2# Zn coatings

2.2 XRD 衍射图谱

图 2 为 2# 镀液锌镀层的 XRD 图谱,据 Scherrer 公式,得出该镀层晶粒的平均尺寸为 41.5 nm.

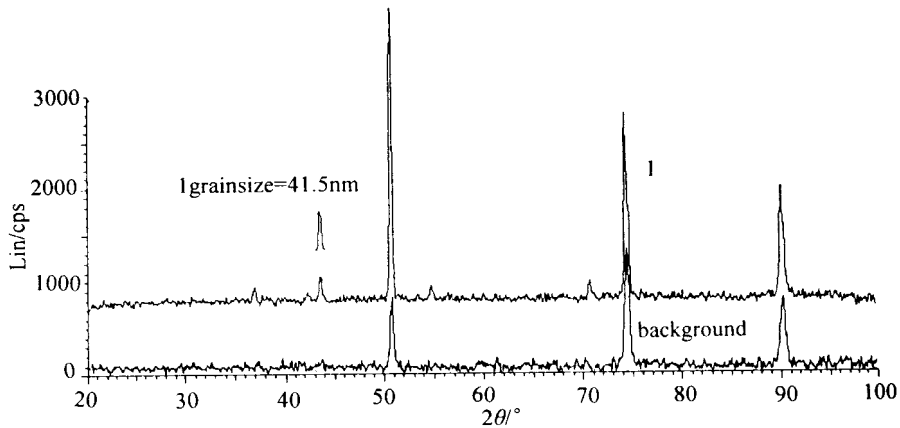


图 2 2# 镀液镀 Zn 层 XRD 图谱

Fig. 2 The XRD patterns of 2# Zn coatings

2.3 腐蚀曲线测试

图 3 示出表 1 中 4 种锌镀层于 5%NaCl 溶液中的测定的极化曲线,可见其抗腐蚀能力优于其它 3 种镀层,该镀层的微观结构即如图 1 中呈现叠层状形貌的纳米镀锌层.如图,在 -1.0 V ~ -0.8 V 的电位扫描范围内,曲线 2 的极化电流(即腐蚀电流)最小.

2.4 中性盐雾试验

表 2 列出了 4 种镀锌层的中性盐雾试验结果.在未对镀层进行钝化的条件下,4 种镀层出现白锈和红锈的时间均相差较大.如表可知,纳米镀锌层的抗腐蚀性能明显优于非纳米镀锌层.

表 2 不同镀锌层的中性盐雾试验

Tab.2 Results of the coatings-neutral salt spray test for different Zn coating

Coatings	Thickness/ μm	Emergence of white rust / h	Emergence of red rust / h
1 [#]	5 ~ 7	30 ~ 35	84 ~ 96
2 [#]	5 ~ 7	120 ~ 130	480 ~ 540
3 [#]	5 ~ 7	80 ~ 90	240 ~ 280
4 [#]	5 ~ 7	85 ~ 95	250 ~ 300

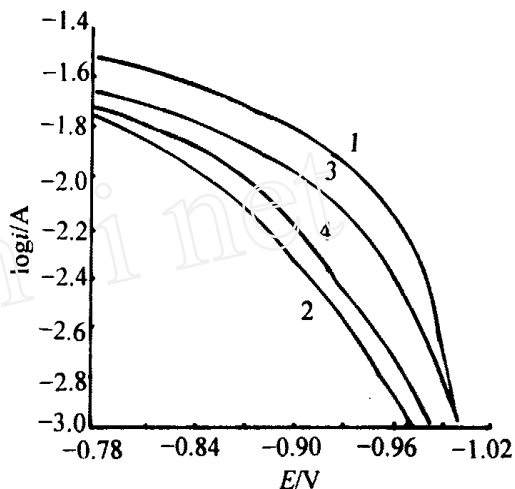


图 3 4 种锌镀层于 5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of four Zn-coatings in 5% NaCl solution

3 结 论

通过场发射电镜和 XRD 图谱证明了由本文实验获得的镀锌层确为纳米级镀层,根据腐蚀曲线和中性盐雾试验的测试结果,纳米级镀锌层的抗腐蚀性能优于其它镀层.

Electrodeposition Nanolaminated Growth of Zinc

CAO Ying^{*}, SHEN Tian-hui, YAO Jing-yuan, DING Gui-fu

(Research Institute of Micro/ Nanometer Science & Technology,
Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication of Ministry of Education
Research Institute of Micro/ Nanometer Science and Technology,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Nanolaminated growth of the electrodeposition of zinc was studied. The structure

and size of crystalline in zinc coatings were investigated by using FEG-TEM and XRD. The corrosion tests of the zinc deposition and the Coatings-Neutral salt spray test were performed, the capability in corrosion resistance of the nanolaminated growth was better than that of others.

Key words: Electrodeposition, Nanometer, Corrosion

References:

- [1] Thorpe S J, Ramaswami B, Aust K T. Corrosion and auger studies nickel-based metal-metalloid glass[J]. Electrochem. Soc., 1988, 135(11): 2162 ~ 2170.
- [2] Li Ying, Wang Fuhui, Liu Gang. Grain-size effect on the electrochemical corrosion of surface nanocrystallized low carbon steel[J]. Journal of Society for Corrosion and Protection, 2001, 21(4): 215 ~ 219.
- [3] Yan H, Downes H, Boden P J, et al. A model for nanolaminated growth patterns in Zn and Zn-Co electrodeposits[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(5): 1577 ~ 1583.