

文章编号: 0253-9993(2000)01-0105-04

锌镍合金电沉积层阳极极化行为的分析

欧雪梅, 沈承金, 易春龙, 喻尊璞

(中国矿业大学 大正表面新技术公司, 江苏 徐州 221008)

摘 要: 对锌镍合金钝化及未钝化镀层在 5% 盐水及矿井水中的阳极极化曲线进行了测试, 结合不同镍含量镀层的相结构衍射结果, 分析了各镀层在极化过程中的阳极极化行为, 讨论了锌镍合金耐腐蚀性优于纯锌镀层的原因. 结果表明, 锌镍合金镀层无论是否钝化, 其基体金属暴露前和暴露后的腐蚀, 均小于同样状态的纯锌镀层的腐蚀速率.

关键词: 锌镍合金镀层; 阳极极化; 相结构; 耐腐蚀性

中图分类号: TG113.23⁺1 **文献标识码:** A

随着科学技术的发展, 人们对金属的耐蚀性能提出了更高的要求, 传统的纯锌镀层已不能满足. 因此, 锌合金镀层被开发应用, 其中锌镍合金镀层以其优异的耐蚀性引起广泛关注. 大量文献资料表明, 锌镍合金的耐蚀性能为纯锌镀层的 4~8 倍. 因此, 笔者开发了电沉积锌镍合金镀层, 用于煤矿紧固件防腐处理. 本文通过对不同镍含量的锌镍合金镀层在腐蚀介质 (盐水及矿井水) 中阳极极化曲线的测试, 结合 X 射线衍射对镀层相结构的分析结果, 对锌镍合金镀层的阳极极化行为进行了分析, 对不同镍含量的钝化及未钝化镀层的腐蚀机理进行了讨论.

1 试验方法

采用无铵酸性氯化物体系的锌镍合金镀液, 通过不同的工艺控制, 得到不同镍含量的锌镍合金镀层, 与同样由酸性无铵体系的镀锌溶液中得到的纯锌镀层共同做以下测试:

(1) 选取几种镍含量镀层 (0, 0.7%, 8%, 13%, 17%), 用日本理学公司的 D/MAX-3B 型射线衍射仪进行衍射分析;

(2) 用 PS-1 型恒电位/恒电流仪, 采取稳态恒电位法, 测镀层在腐蚀介质中的阳极极化曲线及自腐蚀电位 (参比电极为饱和氯化钾电极, 辅助电极为铂电极). 分两组进行试验: ①钝化镀层在 5% 的 NaCl 溶液中的阳极极化测试. 镀层试样: 电镀 Zn+钝化, 电镀 Zn-8%Ni+钝化, 电镀 Zn-15%Ni+钝化 (钝化均为彩钝); ②未钝化镀层在煤矿矿井水中的阳极极化测试. 矿井水成分: $w(\text{Fe}^{3+}) < 0.04 \text{ mg/L}$, $w(\text{Fe}^{2+}) < 0.04 \text{ mg/L}$, $w(\text{Cl}^-) = 44.32 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7.50$. 镀层试样: 电镀 Zn, Zn-0.6%Ni, Zn-11.9%Ni, Zn-14.8%Ni.

2 测试结果及分析

2.1 X 线衍射结果

图 1 为黄铜基底上各种镍含量镀层的 X 射线衍射图谱. 由图 1 可见, 含镍 0.7% 镀层的相结构与纯锌镀层是一致的, 它们有着相同的特征峰, 只是峰强度有所不同, 这说明在镍含量很低时, 锌镍合金镀层只是形成镍溶于锌的固溶体, 并不改变锌的相结构 (仍为 η 相).

当含镍量为 8% 时, 锌晶体结构的特征峰基本消失, 证明此时已发生相变, 转变为 δ 相. 而当镍含量

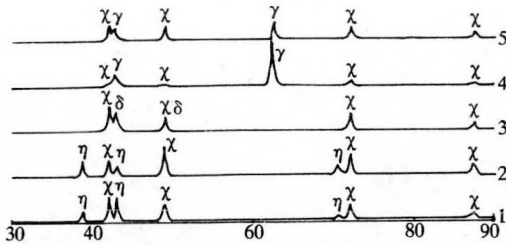


图1 X射线衍射图谱

Fig.1 X ray diffraction

1~5——Zn; Zn-0.7%Ni; Zn-8%Ni; Zn-13%Ni; Zn-17%Ni;

χ—CuZn (基体); δ—Ni₃Zn₂₂; η—Zn; γ—Ni₅Zn₂₁

2组未钝化镀层在矿井水中的自腐蚀电位, Zn为-0.987 V, Zn-0.6%Ni为-0.933 V, Zn-11.9%Ni为-0.742 V, Zn-14.8%Ni为-0.691 V, 阳极极化曲线见图2(b).

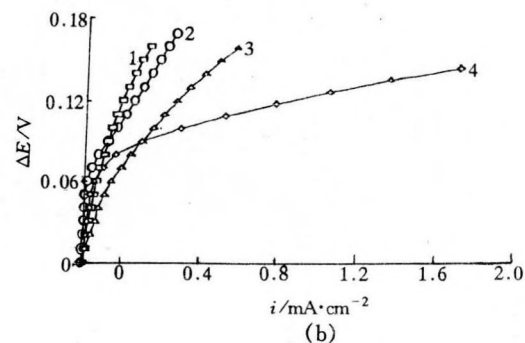
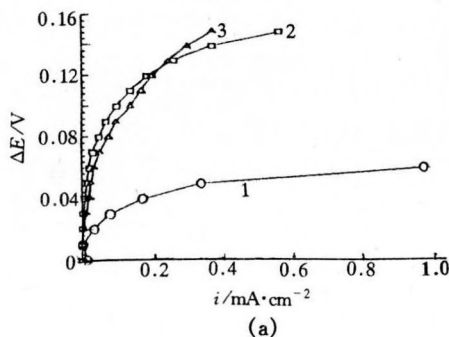


图2 钝化镀层在盐水中(a)及未钝化镀层在矿井水中(b)的阳极极化曲线

Fig.2 Anode polarization curves of the passivate coatings in salt water and the coatings without passivation in the mine water

(a) 1~3的含镍量为0, 8%, 15%; (b) 1~4的含镍量为11.9%, 14.8%, 0.6%, 0

由此可知,随着镍含量的增加,钝化镀层在盐水中的自腐蚀电位和未钝化镀层在矿井水中的自腐蚀电位均逐渐升高,表明钝化镀层和非钝化镀层本身在腐蚀介质中的稳定性,即耐蚀性均随镍含量的增加而提高.而且,当镀层破损,基体金属暴露,镀层与钢铁基体形成腐蚀电偶时,锌镍合金镀层与基体间的电位差,即腐蚀电池的电动势小于纯锌镀层与基体间的腐蚀电动势,因此锌镍合金层具有小于纯锌层的腐蚀速度.

由图2(a)中3种不同镍含量的钝化镀层在盐水中的极化曲线可知,镀锌钝化层的极化率远小于含镍8%和15%的锌镍镀层的极化率.因此,锌镍合金钝化膜的耐蚀性优于纯锌镀层的钝化膜.哈尔滨工业大学的安茂忠等人认为^[2]:尽管锌镍合金镀层的钝化膜与纯锌镀层的钝化膜组成基本一致,均主要是由CrO₃, Cr₂O₃, ZnCl₂及H₂O等组成,但CrO₃和Cr₂O₃的相对含量不同.锌镍镀层钝化膜中CrO₃含量较Cr₂O₃含量高,而锌镀层则相反.钝化膜中CrO₃,即六价铬是耐腐蚀的主要成分,三价铬(Cr₂O₃)是钝化膜的骨架,六价铬靠吸附、夹杂和化学键力填充于三价铬的骨架中.六价铬的含量直接影响钝化膜的耐蚀性,钝化膜受碰、划伤时,在潮湿空气中,六价铬溶于水膜中,对破损处自动修复.另一方面,由于钝化过程中主要是镀层中的锌与钝化液进行反应,因此,锌镍合金镀层钝化膜与镀层结合处形成富镍层,当腐蚀介质通过钝化膜腐蚀镀层时,富镍层抑制腐蚀反应的进行,其影响方式主要是抑制Zn(OH)₂向ZnO的转变.因此,锌镍合金的钝化膜比纯锌层钝化膜的耐蚀性高.

由图2(b)中可知:①极化电位在100 mV以内时,4种镀层的极化趋势差别不大,其中只有含镍0.6%的镀层的电流密度稍稍偏大;②当阳极极化超过100 mV以后,逐渐显示出了差别.纯锌镀层的阳

为13%和17%时,衍射图又发生了变化,为单一的γ相.

一般文献资料普遍认为,镍含量在10%~18%范围内为单一的γ相区.今井庸二等人已经证明^[1],γ相的生成自由焓最低,热力学上最稳定,因而单一γ相组织的镀层应具有最佳的耐蚀性.

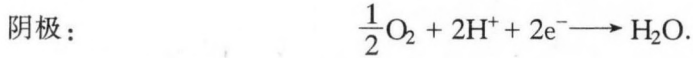
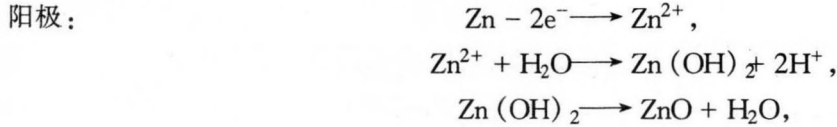
2.2 自腐蚀电位及阳极极化曲线

第1组钝化镀层在5%的NaCl溶液中的自腐蚀电位, Zn为-1.003 V, Zn-8%Ni为-0.829 V, Zn-15%Ni为-0.773 V, 阳极极化曲线见图2(a);第2组未钝化镀层在矿井水中的自腐蚀电位, Zn为-

极电流快速增加, 极化曲线的斜率迅速变小. 含镍 0.6% 的镀层阳极电流的增加速度比纯锌层小, 比含镍大于 10% 镀层的大, 而含镍 11.9% 和 14.8% 镀层的极化率较接近.

关于未钝化镀层的耐蚀机理已有一些研究^[3]. 一般认为:

(1) 在腐蚀初期, 锌镍合金与纯锌镀层的腐蚀行为及腐蚀产物相同, 都是锌发生吸氧腐蚀, 生成 ZnO 及 Zn(OH)₂ 为主的腐蚀产物. 其腐蚀反应式为



此时, 镀层腐蚀速度的差异与其热力学稳定性有关. 纯锌镀层和大于 10% 镍含量的两镀层均为单相组织, 而含 0.6% 镍的镀层虽为单相, 但由于镍原子溶入锌晶格, 导致晶格畸变, 因而热力学稳定性较纯锌层低.

(2) 随着腐蚀的进行, 镀层表面被腐蚀产物所覆盖, 这时腐蚀产物的性质对腐蚀进程将产生较大的影响. 由于镍的抑制作用, 反应式 Zn(OH)₂ 向 ZnO 转变的过程不易进行, 使锌镍合金的腐蚀产物中没有或少有导电性好的 ZnO, 腐蚀进程慢. 所以, 当极化电位超过 100 mV 以后, 在镀层表面附近已有许多溶解的锌离子, 由于介质的 pH=7.5, 在这种 pH 值下容易形成 Zn(OH)₂ 吸附于镀层表面. 由于镍的抑制作用, 合金镀层不易生成 ZnO, 因此, 镍含量大于 10% 的镀层极化电流比纯锌镀层的小. 而含镍 0.6% 的镀层, 由于镍含量少, 抑制作用小, ZnO 的量虽比纯锌层少, 但比含镍大于 10% 的镀层多, 因此其镀层极化电流的大小介于纯锌镀层和含镍大于 10% 的合金镀层的极化电流之间.

在中性盐雾试验中, 本镀液体系得到的各镍含量镀层出现红锈时间的结果, 也证明了镍含量为 13% 左右镀层的耐蚀性(红锈时间)为纯锌镀层的 8 倍, 镍含量为 7% 左右的锌镍合金镀层耐蚀性(红锈时间)为纯锌镀层的 4 倍. 因此, 用锌镍合金镀层取代镀锌层, 用于煤矿紧固件, 可显著提高耐蚀寿命, 大大延长紧固件的服役年限, 减少紧固件更换次数, 具有明显的经济和社会效益. 目前, 此项技术已应用于多个矿井的紧固件防腐.

3 结 论

- (1) 在钝化状态下, 锌镍合金镀层的自腐蚀电流比纯锌层小.
- (2) 在未钝化状态下, 锌镍合金镀层与纯锌镀层最初的自腐蚀速度差别不大.
- (3) 当腐蚀产物生成后, 由于腐蚀产物的性质不同, 锌镍合金镀层的腐蚀进程比纯锌层慢.
- (4) 当基体暴露, 镀层与基体形成微电池后, 由于锌镍合金镀层的电位比纯锌镀层高, 锌镍镀层的腐蚀电动势小, 所以, 其腐蚀速度也小于纯锌镀层.
- (5) 在矿井环境中, 用锌镍合金镀层对紧固件进行防腐处理比镀纯锌层具有更为优异的耐蚀性.

参考文献:

- [1] 许强龄. 现代表面处理新技术 [M]. 上海: 上海科技文献出版社, 1994. 212
- [2] 安茂忠, 张景双, 杨哲龙, 等. 锌镍合金钝化膜的组成和结构对耐蚀性的影响 [J]. 材料保护, 1994, 127 (1): 11~15
- [3] 屠振密. 电镀合金原理与工艺 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1993. 228

作者简介:

欧雪梅, 女, 讲师, 1988 年毕业于北京科技大学材料系, 1998 年获中国矿业大学机械系硕士学位. 现从事金属材料防腐方面的科研工作.

Anode polarization action analysis of zinc-nickel alloy electroplated coatings

OU Xue-mei, SHEN Cheng-jin, YI Chun-long, YU Zun-pu

(Dazheng Company of Surface's New Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, 221008, China)

Abstract: Anode polarization curves of zinc-nickel alloy electroplated coatings with and without passivation have been determined in 5% salt water or in the mine water. With the X ray diffraction of these coatings contained different percentage of nickel, anode polarization action of the coatings during polarizing are analyzed. The reason why Zn-Ni alloy coatings' corrosion resistance is superior to pure zinc coatings has been discussed. The results show that the corrosion rate of the Zn-Ni alloy coatings are lower than that of pure zinc coating in the same state, no matter whether the coatings are passivated and no matter whether the bases are exposed.

Key words: zinc-nickel alloy coating; anode polarization; phase construction; corrosion resistance

Dunlop Enerka Belting supplies and installs Europe's longest conveyor belt at British Coal-Mine

Dunlop Enerka Belting of Farington, U. K., has supplied a steel cord conveyor belt to the mine complex at Selby in North Yorkshire operated by RJB Mining plc. The new conveyor belt replaces the belt supplied and installed in 1981 by Dunlop Enerka Belting (then BTR Belting Ltd.). The Selby conveyor system, which consists of over 25 km of belting, is the longest in Europe. The system links the five pit faces with the central lifting point in Gascoigne Wood. The new conveyor belt supplied and installed by Dunlop Enerka Belting is of the fire-resistant ST7000FR grade. The belt is 1 300 mm wide and 28 mm thick. Tensile strength rates 7 000 N/mm. The steel cord conveyor belt features a design safety factor of 4.8:1. The belt carries 3 200 tonnes of coal per hour at a speed of 8.4 metres per second. It is driven by an electric motor with a rated power of 10 100 kW.

Monitoring and protection

In addition to replacement and installation of the over 25 km long conveyor belt, RJB Mining also selected Dunlop Enerka Belting to supply and install a system for monitoring the condition of this belt. For this purpose Dunlop Enerka Belting supplied the computer-controlled EyeQ system, which monitors the condition of the belt and detects the occurrence of any damage. This highly advanced system performs continuous monitoring of the belting. This makes it possible to take early remedial action should a potential trouble-spot be identified, thereby preventing long and costly downtime.

RJB is the largest private coal mining company in the United Kingdom with various sites across the United Kingdom. Dunlop Enerka Belting Ltd., together with Dunlop-Enerka bv in Drachten, the Netherlands*), and Dunlop-Enerka S. A. in Tournai, Belgium, form the Dunlop Belting Group. Dunlop Enerka Belting specializes in the manufacture and supply of steel cord conveyor belts and also belting with a textile carcass. Dunlop-Enerka bv manufactures and supplies conveyor belting with a multiply carcass made of synthetic fabrics such as polyester, nylon or aramide, and also with a steel fabric carcass. Dunlop-Enerka S. A. manufactures and supplies mining companies with belting with a monopoly solid-woven carcass of polyester and/or nylon. Dunlop Belting Group forms part of Unipoly Enerka, as do APEX Belting in Australia and Georgia Duck in the United States.

Unipoly Enerka is a division of Unipoly S. A., Luxembourg.

*) P. O. Box 14, (postcode 9200 AA), tel. +31 512 585555, fax +31 512 585490.