

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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>。

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<sup>[3]</sup>。

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<sup>#</sup> 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<sup>#</sup> 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<sup>2</sup>,溶液为 5 % NaCl,电位扫描范围为 -1.0 ~ -0.8 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 cm ×10 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 ±5g/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 <sup>-1</sup>			Temperature/	Component of coatings
(1)	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	620	20 ~ 25	Zn
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 2	75		
(2)	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	124	20 ~ 25	Zn
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 2	75		
(3)	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	124	20 ~ 25	Zn-1.5 %Co
	CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	25		
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 2	75		
(4)	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	124	20 ~ 25	Zn-1.5 %Co
	CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	25		
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 2	75		
brightener				

## 2 结 果

### 2.1 场发射电镜照片

图 1 为 2<sup>#</sup> 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。

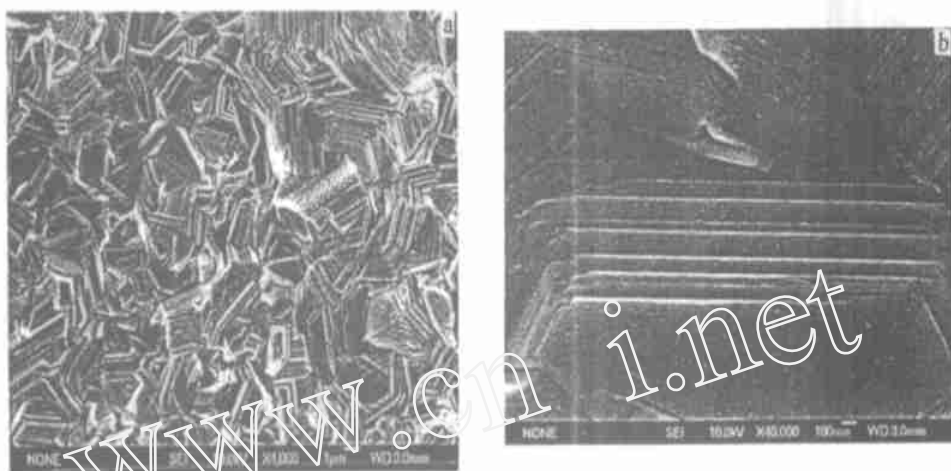


图 1 2<sup>#</sup> 镀液 Zn 镀层的场发射电镜照片

Fig. 1 The FEG-TEM photos of 2<sup>#</sup> Zn coatings

## 2.2 XRD 衍射图谱

图 2 为 2<sup>#</sup> 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。

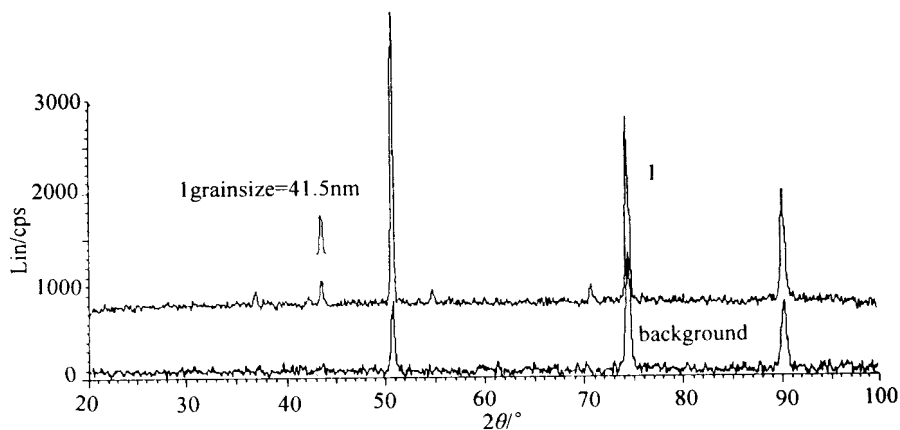


图 2 2<sup>#</sup> 镀液镀 Zn 层 XRD 图谱

Fig. 2 The XRD patterns of 2<sup>#</sup> Zn coatings

### 2.3 腐蚀曲线测试

图 3 示出表 1 中 4 种镀锌层于 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/ $\mu\text{m}$	Emergence of white rust / h	Emergence of red rust / h
1 <sup>#</sup>	5 ~ 7	30 ~ 35	84 ~ 96
2 <sup>#</sup>	5 ~ 7	120 ~ 130	480 ~ 540
3 <sup>#</sup>	5 ~ 7	80 ~ 90	240 ~ 280
4 <sup>#</sup>	5 ~ 7	85 ~ 95	250 ~ 300

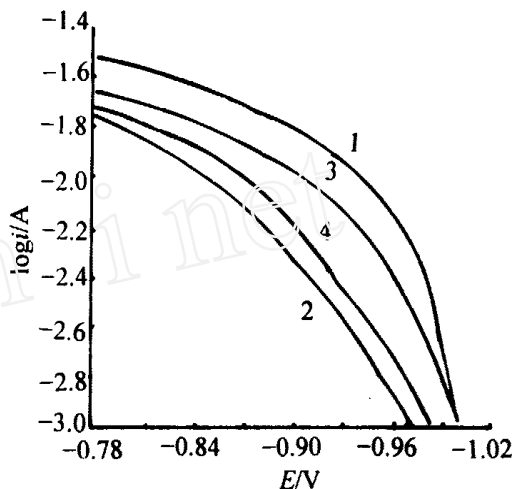


图 3 4 种镀锌层于 5 % NaCl 溶液中的极化曲线

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<sup>\*</sup>, 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): 2 162 ~ 2 170.
- [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): 1 577 ~ 1 583.