

(110)晶面全择优取向镀锌层的制备及其耐蚀性能

杜楠¹, 舒伟发², 赵晴¹, 陈庆龙², 王帅星¹

- (1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 南昌 330063;
2. 中航南京机电液压工程研究中心, 南京 211106)

摘要: 运用循环伏安法和 X 射线衍射技术研究两种添加剂对碱性锌酸盐体系中锌电沉积行为和镀锌层组织的影响, 探讨制备(110)晶面全择优取向镀锌层的电沉积工艺条件, 并用极化曲线和电化学阻抗谱研究(110)晶面全择优取向镀锌层的耐蚀性能。结果表明: 添加剂 A 阻化锌的电沉积, 有利于镀锌层(110)晶面择优取向; 添加剂 B 对锌电沉积阻化作用和镀锌层的择优取向的影响不明显; 基础镀液同时加入添加剂 A 和添加剂 B, 阻化作用最大, 二者的协同作用可以获得(110)晶面全择优取向镀锌层。(110)晶面全择优取向镀锌层相对于呈随机生长的镀锌层自腐蚀电位正移了 146 mV, 腐蚀电化学阻抗值提高约 7 倍, 镀锌层的结构影响其耐蚀性能。

关键词: 电沉积; 循环伏安; 全择优取向; 耐蚀性; 电化学阻抗

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation of zinc electrodeposits with (110) lattice plane fully preferred orientation and its corrosion resistance

DU Nan¹, SHU Wei-fa², ZHAO Qing¹, CHEN Qing-long², WANG Shuai-xing¹

- (1. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,
Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. Nanjing Engineering Center of Aircraft Systems, Nanjing 211106, China)

Abstract: Cyclic voltammetry and X-ray diffractometry were used to study the effect of two additives on the electrodeposition behavior and texture coefficient of zinc coating, the electrodeposition conditions for the preparation of zinc deposits with fully preferred orientation were obtained, and the corrosion resistance of zinc deposits with fully preferred orientation was also investigated by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the additive A inhibits zinc electrodeposition and is advantageous to preferred orientation of (110) plane of zinc coating, the inhibition of additive B is not obvious, the effect of additive B on the preferred orientation is also not obvious, the inhibition is maximum while additives A and B are used and results in fully preferred orientation of (110) plane because of their strong synergistic effect. The corrosion potential of the zinc coating with fully preferred orientation of (110) plane shifts 146 mV, the impedance value increases about 7 times comparing with that of the zinc coating with random orientation, the structure of zinc coating influences its corrosion resistance.

Key words: electrodeposition; cyclic voltammetry; fully preferred orientation; corrosion resistance; electrochemical impedance

在金属电沉积过程中, 常常出现晶面择优取向(织构)现象, 即在沉积层中, 相当数量的晶粒表现出某种

共同取向特征, 如果晶粒的取向高度集中于某个取向, 则称高择优取向^[1]。具有高择优取向的材料尤其是纳

米材料, 其物理、化学和机械性因与无序取向的材料相比具有很大的区别^[2]。研究并提高电沉积层的择优取向度(织构系数), 不仅可以揭示金属沉积层的微观结构形成机理, 探索微观结构与镀层物理化学机械性能的关系, 而且对寻找具有某些特殊功能的电沉积材料, 都具有重要的理论和实际意义^[3], 因此沉积层择优取向一直是电化学一个引人注意的问题。

镀锌的方法主要有氯化钾镀锌、氰化镀锌、碱性锌酸盐镀锌、铵盐镀锌及硫酸盐镀锌。传统的碱性氰化物镀锌工艺具有镀液简单、结晶细致、镀层钝化膜不易变色等优点, 因而, 深受广大电镀工作者的青睐, 但 CN^- 有剧毒, 因而, 逐步被限制。碱性锌酸盐镀锌由氰化镀锌演变过来, 具有镀液成分简单, 易维护、分散能力和覆盖能力好、废水处理简单^[4], 镀层性能上接近氰化镀锌, 故期望用于航空航天领域。镀锌层的使用寿命取决于镀锌层的耐蚀性, 耐蚀性越好, 镀锌层的实用寿命越长, 而镀锌的耐蚀性取决于结构。因碱性锌酸盐镀锌液不加添加剂, 只能获得随机取向的疏松海绵状的镀层, 为了提高碱性镀锌层的实用性, 常常加入有机添加剂以获得性能优良的镀锌层。镀锌添加剂不但可以改变电极反应的过电位, 改善镀膜的应力、延展性、平整性, 使镀膜晶粒细化, 还可以改变镀层结构。锌电沉积层结构的研究多集中于晶面择优取向随电沉积工艺条件的变化^[5], 而关于电沉积工艺条件对晶面织构系数的影响的研究较少, 至今也没有有关通过改变电沉积工艺条件而获得全择优取向镀锌层的报道。

本文作者通过在碱性锌酸盐体系中加入两种添加剂, 描述了两添加剂对体系电沉积行为和镀锌层结构的影响, 并获得制备全择优取向的镀锌层的工艺条件, 通过比较全择优取向镀锌层与不同织构系数镀锌层的耐蚀性能, 探讨结构对镀锌层耐蚀性的影响。

1 实验

1.1 镀锌层制备

基材选用 A3 钢, 尺寸为 $100\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 。基材前处理: 化学除油(NaOH 50~100 g/L, Na_2CO_3 25~35 g/L, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 25~35 g/L, Na_2SiO_3 10~15 g/L, 80~95 °C)→热水洗→活化(20%盐酸)→流动水洗→蒸馏水洗。

电镀锌液主要成分为: 17 g/L ZnO, 150 g/L NaOH, 先用 150 mL 二次蒸馏水将 17 g/L ZnO 和 150 g/L NaOH 趁热搅拌至溶解完全后稀释至 1 L。采用添

加剂 A(二氯丙烷和有机胺的缩聚反应再经季胺化的产物)和添加剂 B(烟酸类的磺化盐)为添加剂, 所有试剂为分析纯, 溶液用二次蒸馏水配制, 阴阳极均采用 A3 钢, 尺寸为 $100\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$, 双面电镀, 温度 25 °C, 阳极与阴极面积比 2:1。

1.2 镀锌层结构分析

用日本理学 D/max 2550 V 型全自动衍射仪测定试样的 XRD 谱进行结构分析, 采用织构系数来表示 (hkl) 晶面的择优取向变化^[6]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{(I_{(hkl)} / I_{0(hkl)})}{\sum (I_{(hkl)} / I_{0(hkl)})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $I_{(hkl)}$ 为锌沉积层晶面的衍射强度, s^{-1} ; $I_{0(hkl)}$ 为标准锌粉末晶面的衍射强度, s^{-1} 。

采用 Scherrer 公式计算镀层的平均晶粒尺寸^[7-8]:

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

式中: D 为镀层平均晶粒尺寸; K 为 Scherrer 常数, 取值为 0.9; λ 为 X 射线波长, 为 0.154 nm; β 为衍射峰的真实积分宽度; θ 为 Bragg 角。

1.3 循环伏安曲线测试

采用上海辰华 CHI604D 电化学工作站测试镀液的循环伏安曲线。采用三电极体系: 以直径为 3 mm 玻碳电极为研究电极, 1 cm×1 cm 的铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 扫描速率为 5 mV/s, 实验温度为 25 °C。采用带有鲁金毛细管的盐桥以消除不同液体之间的接界电位。实验前, 玻碳电极用 0.5 μm Al_2O_3 粉磨光, 然后 2 次蒸馏水冲洗和超声波清洗。

循环伏安所研究的镀锌溶液中, S_0 : 17 g/L ZnO+150 g/L NaOH, 基础镀液; S_1 : 基础镀液+1 mL/L 添加剂 B; S_2 : 基础镀液+15 mL/L 添加剂 A; S_3 : 基础镀液+15 mL/L 添加剂 A+1 mL/L 添加剂 B。

1.4 镀锌层耐蚀性能测试

以研究试样镀锌层(面积 1 cm^2)为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 测试条件为 3.5% NaCl 溶液, 通过控制电沉积时间使镀锌层的厚度为 15 μm 左右, 极化曲线测试试样在溶液中浸泡 10 min, 扫描速率为 1 mV/s。交流阻抗测试的频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 振幅为 5 mV, 测试前试样在溶液中浸泡 30 min。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对锌在玻碳电极上的循环伏安行为的影响

4种镀液在玻碳电极上的循环伏安行为如图1所示。图中锌开始还原的电位点 B 与平衡电位点 D 之间的差值为锌的形核过电位(NOP)^[9], NOP可以作为阴极极化的标尺, 其值越大表明阴极极化程度越大^[10]。4种镀液的NOP值见表1, 从表1中可以看出, 基础镀液中15 mL/L添加剂A的加入使NOP的值从50 mV增大到147 mV, 较基础镀液的增大97 mV, 表明添加剂A有较强的极化作用; 1 mL/L添加剂B加入到基础镀液后, NOP较基础镀液的增大20 mV, 添加剂B对锌的阻化作用不明显。15 mL/L添加剂A和1 mL/L添加剂B组成组合添加剂加入基础镀液后, 其NOP为347 mV, 较基础镀液增大297 mV, NOP值最大, 阻化作用最明显。

这是因为添加剂A能够吸附在阴极表面形成紧密的吸附层, 阻化金属络离子的放电过程或金属原子的表面扩散, 从而导致沉积电位负移, 形核过电位增大^[11-12]。添加剂B单独使用时, 可能在电极表面吸附较小, 阻化作用较小。当添加剂A和添加剂B组成组合添加剂时, 形核过电位最大, 表明二者产生一种协同作用, 在电极表面形成了一层更强的吸附层, 它们对锌电沉积的影响大于二者单独对锌电沉积的影响。

2.2 两种添加剂对(110)晶面织构系数 TC_{110} 的影响

2.2.1 添加剂A对(110)晶面织构系数 TC_{110} 的影响

不同含量添加剂A和不同电流密度条件下所制备镀锌层的XRD谱如图2所示(图中未标注的衍射峰为基体的衍射峰), 通过XRD的检测结果, 得到了锌镀层各衍射峰晶面的强度, 由式(1)计算的锌镀层(110)晶面的织构系数 TC_{110} 见表2, 从表2中可以看出, 由基础镀液所获得的镀锌层在测量范围内有6个晶面, 而其中六方晶系锌的(002)、(102)和(103)晶面的织构系

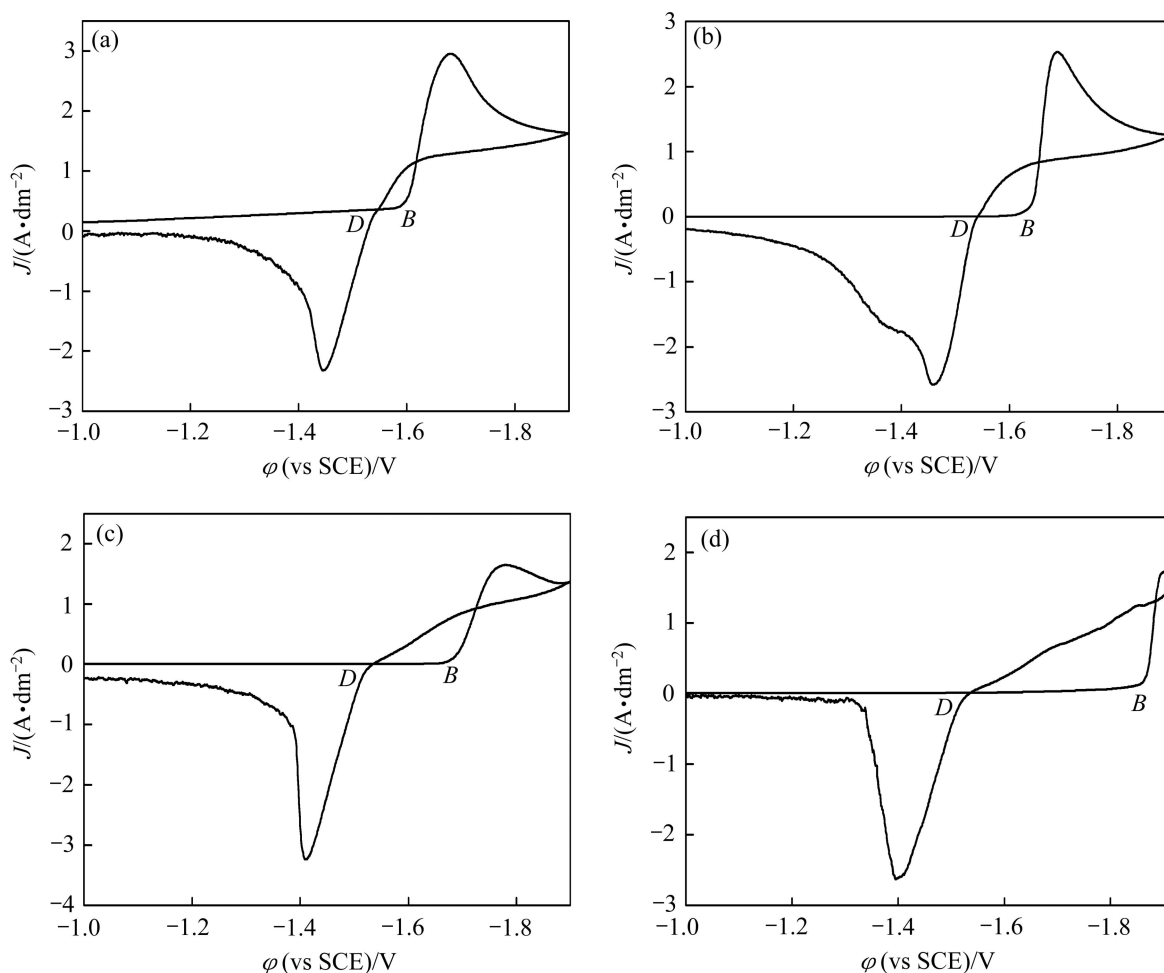


图1 镀液的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms measured at 5 mV/s: (a) S_0 ; (b) S_1 ; (c) S_2 ; (d) S_3

表 1 添加剂对锌电沉积形核过电位的影响

Table 1 Effects of additives on NOP during zinc electro-deposition

Concentration/(mL·L ⁻¹)		$\varphi_{Co}/$ mV	$\varphi_{nu}/$ mV	NOP/ mV
Additive A	Additive B			
0	0	-1 548	-1 598	50
15	0	-1 535	-1 682	147
0	1	-1 548	-1 618	70
15	1	-1 536	-1 883	347

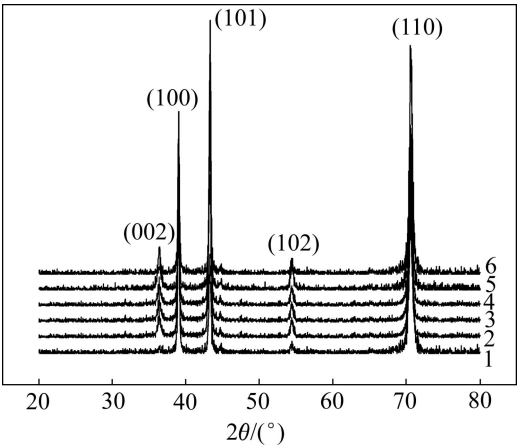


图 2 不同含量添加剂 A 和不同电流密度条件下得到的锌层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of zinc electrodeposits under condition of different additive concentrations and current densities: 1—Additive A 0 mL/L, 2.5 A/dm²; 2—Additive A 5 mL/L, 2.5 A/dm²; 3—Additive A 10 mL/L, 2.5 A/dm²; 4—Additive A 15 mL/L, 2.5 A/dm²; 5—Additive A 15 mL/L, 1.5 A/dm²; 6—Additive A 15 mL/L, 3.5 A/dm²

表 2 不同含量添加剂 A 和不同电流密度条件下所制备镀锌层的(110)晶面织构系数

Table 2 TC₁₁₀ of zinc coatings deposited under condition of different additive A concentrations and current densities

Concentration of additive A/(mL·L ⁻¹)	Current density/(A·dm ⁻²)	TC ₁₁₀ /%
0	2.5	23.38
5	2.5	46.91
10	2.5	50.04
15	2.5	54.47
15	1.5	50.67
15	3.5	72.76

数均大于平均值 1/6, 镀层不存在明显的择优取向面。镀液中加入添加剂 A 后, 在相同的电流密度条件下, (110)晶面的择优取向程度较基础镀液明显, 加入 5、10 和 15 mL/L 添加剂 A 的(110)晶面织构系数 TC₁₁₀ 从不加添加剂的 23.38% 分别提高到 46.91%、50.04% 和 54.47%。在添加剂 A 含量为 15 mL/L 的条件下, 电流密度对 TC₁₁₀ 的影响明显, 且在电流密度为 3.5 A/dm² 时, TC₁₁₀ 为 72.76%, 为(110)晶面高择优取向的镀锌层。

2.2.2 添加剂 B 对(110)晶面织构系数 TC₁₁₀ 的影响

在电流密度为 2.5 A/dm² 的条件下, 含 0 和 1 mL/L 的添加剂 B 的 XRD 谱如图 3 所示(图中未标注的衍射峰为基体的衍射峰), 六方晶系锌(110)晶面的织构系数 TC₁₁₀ 见表 3, 从表 3 中可以看出, 添加剂 B 对晶面择优取向的影响不明显。根据循环伏安曲线结果, 添加剂 B 不能显著增加阴极极化, 单独使用时, 可能在电极表面吸附较小, 对(110)晶面的抑制作用较小, 与基础镀液一样呈随机性取向。

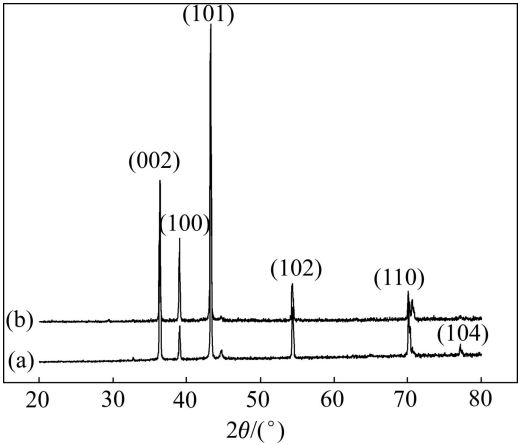


图 3 电流密度为 2.5 A/dm² 时不同含量添加剂 B 条件下得到的锌层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of zinc electrodeposits under condition of different additive B concentrations and current density of 2.5 A/dm²: (a) 0; (b) 1 mL/L

表 3 不同含量添加剂 B 条件下所制备镀锌层的(110)晶面织构系数

Table 3 TC₁₁₀ of zinc coatings deposited under condition of different additive B concentration

Concentration of additive B/(mL·L ⁻¹)	Current density/(A·dm ⁻²)	TC ₁₁₀ /%
0	2.5	23.38
1	2.5	19.41

2.2.3 添加剂 A 和添加剂 B 的协同作用对(110)晶面织构系数 TC_{110} 的影响

对不同含量的添加剂 A 和添加剂 B 在几个浓度组合下所制备的镀锌层的 XRD 谱如图 4 所示(图中未标注的衍射峰为基体的衍射峰), 六方晶系锌(110)晶面的织构系数 TC_{110} 如表 4 所示, 同时加入添加剂 A 和添加剂 B, (110)晶面择优取向程度增大明显, 能够得到(110)晶面高择优或全择优的镀锌层。在 2.5 A/dm^2 的电流密度的条件下, 单独加入 15 mL/L 添加剂 A 时, 所获得镀锌层的 TC_{110} 为 54.47% ; 单独加入 1 mL/L 添加剂 B 时, 镀锌层的 TC_{110} 仅为 19.41% ; 但 15 mL/L 添加剂 A 和 1 mL/L 添加剂 B 组成组合添加剂加入基础镀液中, 镀锌层的 TC_{110} 高达 99.83% , 忽略可能由晶界引起的(110)晶面和(101)晶面的织构系数, 可认为该镀锌层为(110)晶面全择优镀锌层。

镀层择优取向的形成是由于晶面的生长方向、生长速度及结晶体生长模式竞争的结果^[13], 通常由于晶面的生长速度不同, 快生长的晶面趋于消失, 慢生长的晶面则保留下来, 随着电沉积的继续, 显露于镀层表面的具有慢生长的晶面晶粒所占的比例增大, 于是在电结晶的最后阶段就出现择优取向现象^[13-14]。不存在添加剂时, 可能六方晶系锌的(002)、(102)和(103)晶面的生长速度差不多, 所以镀锌层择优取向不明显, 呈随机取向生长; 基础镀液中单独加入添加剂 A 后, 可能是由于添加剂 A 在(110)晶面的吸附作用, 抑制了

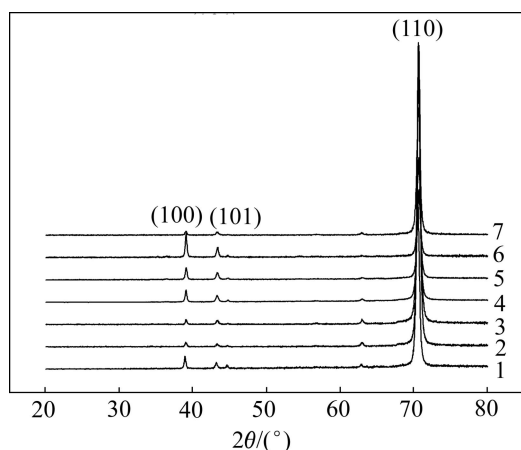


图 4 不同条件下得到的高择优或全择优镀锌层的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of zinc electrodeposits under different conditions: 1—Additive A 10 mL/L , additive B 1 mL/L , 2.5 A/dm^2 ; 2—Additive A 15 mL/L , additive B 1 mL/L , 2.5 A/dm^2 ; 3—Additive A 25 mL/L , additive B 1 mL/L , 2.5 A/dm^2 ; 4—Additive A 15 mL/L , additive B 2 mL/L , 2.5 A/dm^2 ; 5—Additive A 15 mL/L , additive B 3 mL/L , 2.5 A/dm^2 ; 6—Additive A 15 mL/L , additive B 1 mL/L , 1.5 A/dm^2 ; 7—Additive A 15 mL/L , additive B 1 mL/L , 3.5 A/dm^2

表 4 不同添加剂和不同电流密度条件下所制备镀锌层的(110)晶面织构系数

Table 4 TC_{110} of zinc coatings deposited under condition of different additives and current densities

Concentration/($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)		Current density/ ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	$TC_{110}/\%$
Additive A	Additive B		
10	1	2.5	95.53
15	1	2.5	99.83
25	1	2.5	99.79
15	2	2.5	87.98
15	3	2.5	94.91
15	1	1.5	88.21
15	1	3.5	98.27

(110)晶面晶粒的生长, 随着电沉积的进行, 最终出现(110)择优取向, 且 TC_{110} 随着添加剂 A 含量的增加而缓慢增大。可能由于添加剂 B 的吸附作用不明显, 对(110)晶面晶粒的抑制作用较小, 与基础镀液一样镀锌层呈随机性取向生长, TC_{110} 较小; 当添加剂 A 和添加剂 B 同时加入到基础镀液中, 吸附过程中的协同作用使组合添加剂在(110)晶面的吸附作用最强, 几乎使(110)晶面发生钝化, 故在电结晶的后期出现镀锌层的高择优乃至全择优镀锌层。在其它条件不变的情况下, 电流密度对 TC_{110} 的影响可能是因为电流密度提高, 阴极过电位增大, 而添加剂在阴极表面的吸附与过电位有关, 所以电流密度影响镀锌的(110)晶面的织构系数^[15]。

2.3 (110)晶面全择优取向镀锌层耐蚀性能

2.3.1 极化曲线测量

图 5 所示为(110)晶面全择优取向镀锌层和 TC_{110} 分别为 88.21% 、 46.91% 和 23.38% 的镀锌层在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中浸泡 10 min 后的极化曲线。从图 5 可以看出, 上述 4 种镀锌层的自腐蚀电位 φ_{corr} 分别为 -1.102 、 -1.217 、 -1.236 、 -1.248 V , 随着镀锌层织构系数的提高, 自腐蚀电位 φ_{corr} 正移, 镀锌层耐蚀性能提高, 镀锌层的结构影响其耐蚀性能, (110)晶面全择优取向镀锌层耐蚀性能最好, 其中(110)晶面全择优取向镀锌层相对于呈随机生长的镀锌层自腐蚀电位 φ_{corr} 正移 146 mV 。

2.3.2 电化学阻抗谱特征

(110)晶面全择优取向镀锌层和 TC_{110} 分别为 88.21% 、 46.91% 和 23.38% 的镀锌层在 $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中浸泡 30 min 后的电化学阻抗谱如图 6 所示。从图 6

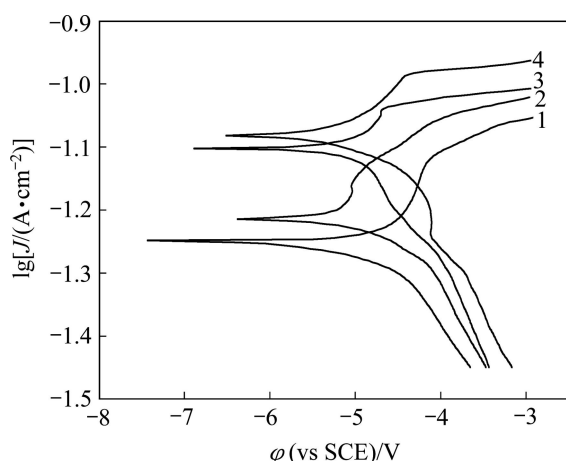


图5 4种镀锌层在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of four specimens in 3.5% NaCl solution: (1) (110) lattice plane with TC_{110} of 23.38%; (2) (110) lattice plane with TC_{110} of 46.91%; (3) lattice plane with TC_{110} of 88.21%; (4) (110) lattice plane fully preferred orientation with TC_{110} of 99.83%

中可以看出, 4种镀锌层的阻抗谱图均有两个容抗弧组成, 高频端容抗弧包含了镀锌层表面腐蚀产物及电荷转移的信息, 低端端容抗弧主要由扩散引起的, 用图7所示的等效电路拟合镀锌层腐蚀电化学阻抗谱图, 其中, R_s 表示溶液电阻, R_t 表示镀锌层表面腐蚀产物膜的电阻, R_i 表示电荷转移电阻, 其值越大, 耐蚀性越好, Z_o 表示半无限扩散原件, C_i 和 C_{dl} 表示镀锌层腐蚀产物膜电容和双电层电容, 拟合过程中用常相位原件(CPE)代替^[16], 该等效电路能够较好的表征4种镀锌层的腐蚀行为。

根据公式(2)计算的上述4种镀锌层的平均晶粒尺寸和根据等效电路拟合得到的腐蚀体系的电化学参数如表6所列。从表6可知, TC_{110} 为99.83%的(110)晶面全择优取向镀锌层的阻抗值 R_t 较 TC_{110} 分别为88.21%、46.91%和23.38%的镀锌层的阻抗值 R_t 分别提高14.97%、48.61%和624.14%, (110)晶面全择优镀锌层的耐蚀性最好, 这与极化曲线所得的结果是一致的。(110)晶面全择优镀锌层的 R_t 较 TC_{110} 为23.38%

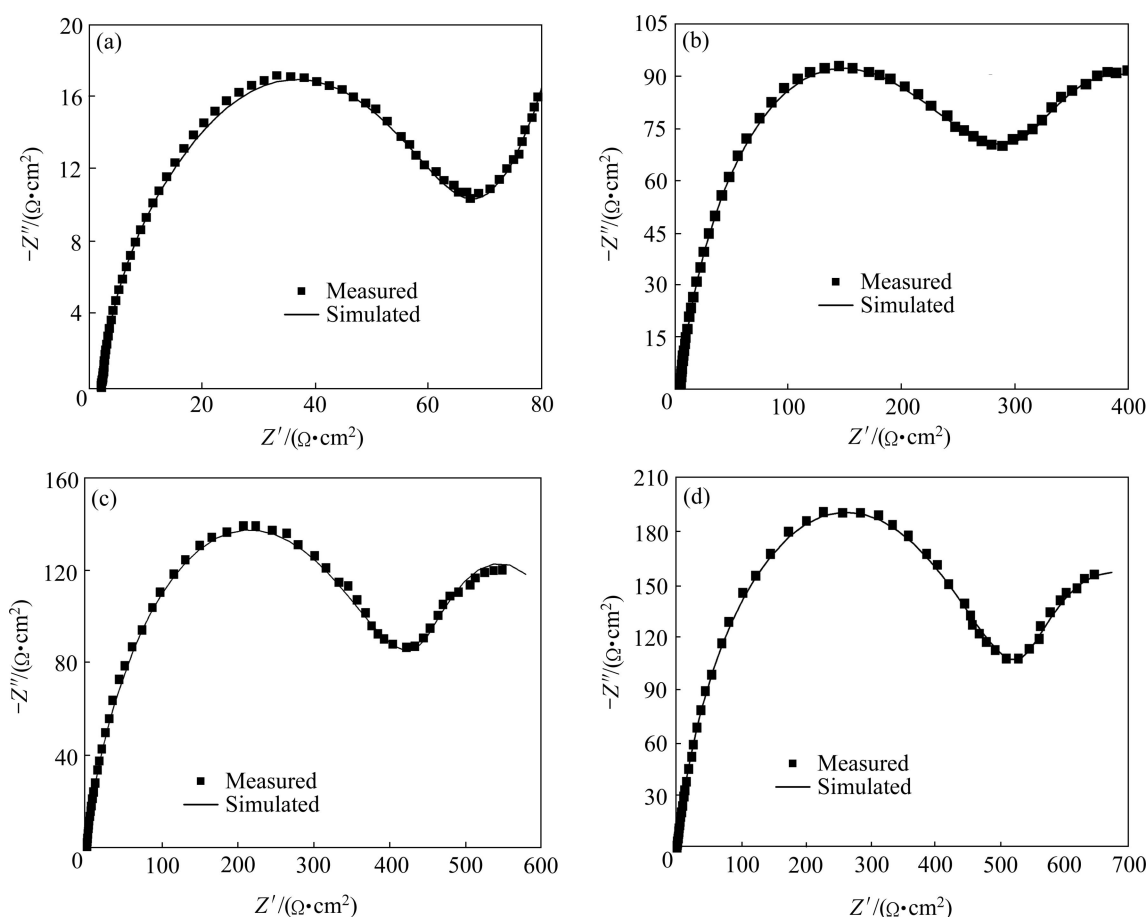


图6 镀锌层在3.5%NaCl溶液浸泡30 min后的腐蚀电化学阻抗谱能斯特图

Fig. 6 Corrosion electrochemical impedance spectroscopy of zinc coating immersed in 3.5%NaCl solution for 30 min: (a) (110) lattice plane with TC_{110} of 23.38%; (b) (110) lattice plane with TC_{110} of 46.91%; (c) Lattice plane with TC_{110} of 88.21%; (d) (110) lattice plane fully preferred orientation with TC_{110} of 99.83%

表 6 4 种镀锌层的平均晶粒尺寸及腐蚀电化学阻抗谱拟合参数

Table 6 Grain size and fitted results of electrochemical impedance spectra for zinc coating deposited layer							
TC ₁₁₀ /%	$Q_1/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n	$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Grain size/nm
23.38	1.91×10^{-6}	0.85	5.82	2.29×10^{-6}	0.56	61.3	133.60
46.91	8.242×10^{-6}	0.58	4.45	3.65×10^{-6}	0.95	298.7	74.00
88.21	1.74×10^{-6}	0.80	3.34	4.51×10^{-6}	0.63	386.1	59.63
99.83	3.51×10^{-6}	0.95	4.12	1.43×10^{-6}	0.75	443.9	56.47

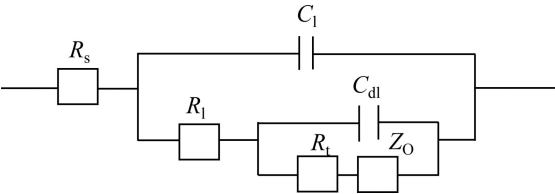


图 7 镀锌层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学阻抗谱的等效电路

Fig.7 Corrosion electrochemical equivalent circuit of zinc coating deposited layer in 3.5%NaCl solution

的 R_f 提高约 7 倍, 这可能是镀层晶粒细化和镀层结构共同作用的结果。(110)晶面全择优镀锌层的 R_f 较 TC₁₁₀(%)为 88.21%的镀锌层 R_f 提高 14.97%, 而两种镀锌层的平均晶粒尺寸仅相差 3 nm 左右, 故镀锌层的结构影响了镀锌层的耐蚀性, 全择优取向镀锌层的微观化学均匀性能更好, 在腐蚀溶液中微电池腐蚀的驱动力变小, 耐蚀性能得到增强^[17]。通过研究添加剂对镀锌层结构的影响, 可以找到提高其防护性能的方法, 从而实现碱性锌酸盐镀锌的目标。

3 结论

- 1) 添加剂 A 阻化锌的电沉积, 添加剂 B 对锌电沉积的阻化作用不明显, 基础镀液同时加入添加剂 A 和添加剂 B, 阻化作用最大, 形核过电位较基础镀液增大 297 mV。
- 2) 单独使用添加剂 A 有利于镀锌层的(110)晶面择优取向; 单独使用添加剂 B 对镀锌层的择优取向的影响不明显; 两种添加剂同时使用时, 使(110)晶面的择优程度大大提高, 可以获得全择优取向的镀锌层。
- 3) 随着(110)晶面织构系数的增大, 自腐蚀电位正移, 自腐蚀电流密度减小, 腐蚀电化学阻抗增大, (110)晶面全择优镀锌层的耐蚀性最好。TC₁₁₀ 为 99.83%的(110)晶面全择优镀锌层的比 TC₁₁₀ 为 23.38%呈随机取向生长的镀锌层的腐蚀电位正移 146 mV, 腐蚀电化学

阻抗约提高 7 倍, 镀锌层的结构对镀锌层的耐蚀性影响较大。

REFERENCES

[1] 周绍民. 金属电沉积-原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 242-247.
ZHOU Shao-min. Electrodeposition of metal-Principle and methods[M]. Shanghai: Shanghai science and Technology Press, 1987: 242-247.

[2] FOSAL G. Applied physics-nanowires: Small is beautiful[J]. Science, 1998, 280: 545-546.

[3] 许书楷, 杨防阻, 周绍民. 电沉积工艺条件对镀锌层织构的影响[J]. 电化学, 1995, 1(4): 408-414.
XU Shu-kai, YANG Fang-zu, ZHOU Shao-min. Effect of deposition conditions on the texture of zinc deposits[J]. Electrochemistry, 1995, 1(4): 408-414.

[4] 张立茗, 方景礼, 袁国伟, 沈品华. 实用电镀添加剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 181-182.
ZHANG Li-ming, FANG Jing-li, YUAN Guo-wei, CHEN Pin-hua. Practical electroplating additive[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2006: 181-182.

[5] 葛福云, 张瀛洲, 姚士冰, 许书楷, 周绍民. 电沉积高择优取向的锌沉积层[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 87-90.
GE Fu-yun, ZHANG Ying-zhou, YAO Shi-bing, XU Shu-kai, ZHOU Shao-min. Electrodeposition of Zn deposits with highly preferred orientation[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1995, 16(1): 87-90.

[6] MOUANGA M, RICQ L, DOUGLADE G, DOUGLADE J, BERCOT P. Influence of coumarin on zinc electrodeposition[J]. Surface and Coating Technology, 2006, 201: 762-767.

[7] LI M C, JIANG L L, ZHANG W L. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solutions[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2007, 11: 1319-1325.

[8] 宋利晓, 张 昭, 张鉴清, 曹楚南. 纳米结构黑镍薄膜的电沉积机理[J]. 金属学报, 2011, 47(1): 123-128.
SONG Li-xiao, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Electroplating mechanism of nanostructured black films[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(1): 123-128

- [9] ZHANG Q B, HUA Y X. Effects of [HMIM]HSO₄ and [OMIM]HSO₄ on the electrodeposition of zinc from sulfate electrolytes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39: 1185–1192.
- [10] ZHANG Q B, HUA Y X. Effects of 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-[BMIM] HSO₄ on zinc electrodeposition from acidic sulfate electrolyte[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39: 261–267.
- [11] BALLESTEROS J C, DIAZ-ARISTA P, MEAS Y, ORTEGA R, TREJO G. Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 2000[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 3686–3696.
- [12] GOMES A, VIANA A S. Potentiostatic and AFM morphological studies of Zn electrodeposition in the presence of surfactants[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(9): 452–461.
- [13] 辜敏, 杨防阻, 黄令, 姚士冰, 周绍民. 高择优取向镀铜层的电化形成及表面形貌[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(11): 973–978.
- GU Min, YANG Fang-zu, HANG Ling, YAO Shi-bing, ZHOU Shao-min. The formation of copper electrodeposits with highly preferred orientation and their surface morphology[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2002, 18(11): 973–978.
- [14] 辜敏, 鲜晓红. (110)晶面全择优取向 Cu 镀层的制备及其优化条件[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(3): 378–382.
- GU Min, XIAN Xiao-hong. The preparation of copper electrodeposits with (110) lattice plane fully preferred orientation[J]. *Acta Physico-Chimica sinica*, 2006, 22(3): 378–382.
- [15] 张桂凯, 李炬, 陈长安, 向鑫, 凌国平. HR-2 钢表面在 AlCl₃-EMIC 熔盐中电沉积铝镀层的组织和形貌[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(z1): 81–85.
- ZHANG Gui-kai, LI Ju, CHEN Chang-an, XIANG Xin, LING Guo-ping. Preferred orientation and their surface morphology of aluminium coatings electrodeposited on HR-2 steel in ionic liquid[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(z1): 81–85.
- [16] 姜莉莉, 李谋成, 张文麟, 陈嘉年. 纳米晶镀锌层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(5): 303–306.
- JIANG Li-li, LI Mou-cheng, ZHANG Wen-lin, CHEN Jia-nian. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5%NaCl solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2008, 28(5): 303–306.
- [17] 何建平, 骆心怡, 李顺林. 纳米氧化铈微粒对镀锌层结构和耐蚀性的影响[J]. *稀土*, 2003, 24(1): 24–27.
- HE Jian-ping, LUO Xin-yi, LI Shun-lin. Effect of CeO₂ nanoparticle on structure and properties of zinc electrodeposition[J]. *Chinese Rare Earths*, 2003, 24(1): 24–27.

(编辑 李艳红)