

Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层的耐蚀性

范云鹰¹, 张英杰¹, 杨显万¹, 陈 阵¹, 章江洪¹, 屠振密²

1. 昆明理工大学, 昆明 650093; 2. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001

摘要:采用电沉积的方法, 制备了 Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层, 对比了该镀层与 Zn - Fe 合金镀层及 Zn 镀层的耐蚀性, 并研究了镀层成分对镀层耐蚀性的影响, 发现该复合镀层无需钝化处理即具有很高的耐蚀性, 而且镀层在酸性溶液中的耐蚀性随着镀层中 Fe 含量的增大而提高, 在中性溶液中的耐蚀性随着镀层中 SiO₂ 含量的增大而提高。

关键词:电沉积; 复合镀层; 耐蚀性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2004)04-0245-02

CORROSION RESISTANCE OF ELECTRODEPOSITED Zn - Fe - SiO₂ COMPOSITE COATINGS

FAN Yun-ying¹, ZHANG Ying-jie¹, YANG Xian-wan¹, CHEN Zhen¹, ZHANG Jiang-hong¹, TU Zhen-mi²

1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093;

2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

ABSTRACT: Zn - Fe - SiO₂ composite coatings were produced by electrodeposition. The corrosion resistance of Zn, Zn - Fe and Zn - Fe - SiO₂ coatings was compared, and the influence of compositions of Zn - Fe - SiO₂ coatings on its corrosion resistance was studied. The results showed that Zn - Fe - SiO₂ composite coatings had high corrosion resistance even without a post passivation treatment. The corrosion resistance of Zn - Fe - SiO₂ coatings in acid solution could be improved by increasing the content of iron, and it could be improved by increasing the content of SiO₂ while in neutral solution.

KEY WORDS: electrodeposition; composite coatings; corrosion resistance

由于 Zn 镀层和 Zn - Fe 合金镀层可以作为钢铁件的装饰性防护材料, 因此国内外对其作了大量的研究^[1-4], 结果表明, Zn 镀层经钝化后外观光亮, 并且具有较高的耐蚀性, 而 Zn - Fe 合金镀层的性能价格比更高, 其防护性、装饰性、硬度及其他机械性能均优于传统的镀锌层, 具有较好的发展前景。但是目前所报道的 Zn - Fe 合金镀层其铁含量较低 (Fe mass% < 1%), 这类镀层也必须经过钝化处理才具有较高的耐蚀性, 而钝化工艺中的铬酸毒性很高, 为电镀工艺和镀液后处理都带来极大的麻烦, 这个问题急待解决。因此作者研制了 Fe 含量为 7.20~12.09%、SiO₂ 含量为 0.40~0.51% 的 Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层, 该镀层外观光亮, 无需钝化处理。

1 实验方法

电沉积 Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层的镀液组成为 (g/L): FeSO₄ · 7H₂O 120 ~ 200, ZnSO₄ · 7H₂O 50, (NH₄)₂SO₄ 100,

C₆H₈O₇ · H₂O 40, H₃BO₃ 30, C₆H₈O₆ 1, SiO₂ 20~60, 添加剂适量。pH 值为 3, 施镀时间 60 min, 电流密度 6 A/dm², 温度 20℃。

工艺流程: 打磨 → 水洗 → 除油 → 水洗 → 除锈浸蚀 → 水洗 → 电镀 → 水洗 → 烘干。

镀液用化学纯试剂和蒸馏水配制, 溶液 pH 值用 PHS-29A 型数字酸度计进行测定。由 YH-3010 型直流稳压稳流电源提供稳定电流。由 JJ-1 型电动搅拌器进行搅拌。

分别在酸性和中性腐蚀介质中测试镀层的耐蚀性, 方法如下:

(1) 选用 40 mm × 50 mm 铜片为阴极, 相同面积的石墨为阳极, 进行单面电镀。电镀完毕后, 将镀层烘干, 测量镀层面积 S (dm²), 称出其质量 W₁ (g), 然后放入 pH 值为 0.2 的稀 HCl 溶液中, 待镀层溶解完毕后, 记录溶解时间 t (min), 并取出铜片, 将其烘干, 冷却后称出其质量 W₂ (g), 通过公式(1)可计算出镀层腐蚀速率 K。

$$K = \frac{W_1 - W_2}{S \cdot t} \quad \text{g/dm}^2 \cdot \text{min} \quad (1)$$

(2) 选用 40 mm × 50 mm 低碳钢片为阴极, 相同面积的石墨为阳极, 进行单面电镀。电镀完毕后, 将镀层以外的部分全

收稿日期: 2003-04-22 初稿; 2003-05-10 修改稿

基金项目: 云南省中青年学术技术带头人后备人才资助项目 (2000YP12)

作者简介: 范云鹰 (1977-), 男, 博士研究生。主要从事金属腐蚀与防护的研究

Tel: 0871-5152692 E-mail: yungingfam7739@sina.com

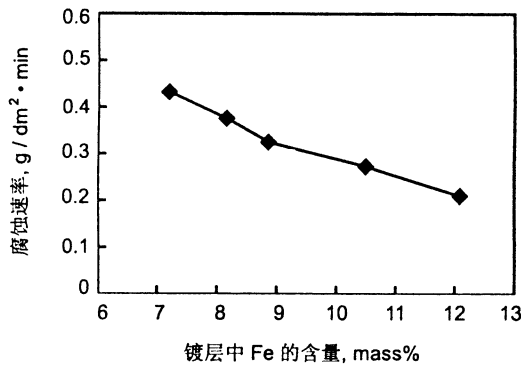
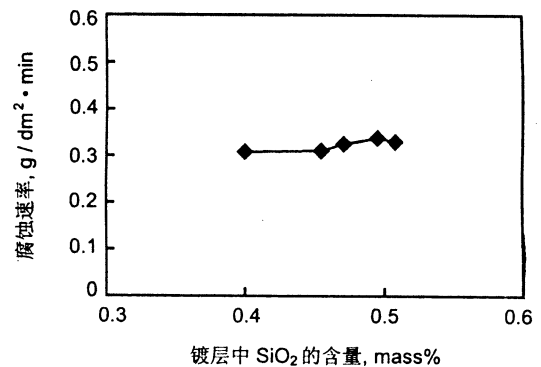


Fig. 1 Influence of Fe content on corrosion rate of coatings

Fig. 2 Influence of SiO₂ content on corrosion rate of coatings

部蜡封,放入 5% NaCl 溶液中,记录镀层开始生锈、50% 镀层生锈及 90% 以上镀层生锈的时间,生锈时间越长,说明该镀层的耐蚀性就越好。

2 结果与讨论

2.1 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层在稀 HCl 溶液中的耐蚀性

2.1.1 铁含量的影响 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层 (SiO₂ mass% = 0.47%) 中铁含量对镀层在稀 HCl 溶液中耐蚀性的影响如图 1 所示。当镀层中铁含量由 7.20% 上升到 12.09% 时,镀层的腐蚀速率从 0.43 g/dm²·min 下降到 0.21 g/dm²·min,而且基本呈线性关系。这是因为在酸性腐蚀介质中,镀层与介质的反应主要是锌和铁与 H⁺ 的反应,因此,镀层的耐蚀性主要决定于基质金属与 H⁺ 反应的快慢程度,而铁在酸中的活性比锌要差,所以当铁含量升高时,Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层在酸中的耐蚀性也要增大。

2.1.2 SiO₂ 含量的影响 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层 (Fe mass% = 8.8~8.9%) 中 SiO₂ 含量对镀层在稀 HCl 溶液中耐蚀性的影响如图 2 所示。

由图 2 可知,当镀层中 SiO₂ 含量在 0.40% 与 0.51% 之间变化时,镀层的腐蚀速率一直在 0.3 g/dm²·min 与 0.35 g/dm²·min 之间浮动,相差不大,而且经测试,具有相同 Fe 含量的 Zn-Fe 合金镀层的腐蚀速率也在此区间,说明在酸性环境下,镀层中 SiO₂ 含量对镀层的耐蚀性影响不大。这是因为 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层与酸性腐蚀介质的反应很快,而 SiO₂ 微粒在镀层中的含量又很少,所以 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层在酸性溶液中的耐蚀性还主要决定于镀层中锌铁的比例。

2.2 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层在 5% NaCl 溶液中的耐蚀性

2.2.1 Zn、Zn-Fe、Zn-Fe-SiO₂ 镀层比较 将相同面积、相同厚度的 Zn、Zn-Fe、Zn-Fe-SiO₂ 镀层分别浸泡在 5% NaCl 溶液中,比较它们的耐蚀性,试验结果如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层在 5% NaCl 溶液中的耐蚀性要好于 Zn-Fe 合金镀层,大约为 Zn-Fe 合金镀层的 1.5 倍~4 倍,更远远好于 Zn 镀层,大约为 Zn 镀层的 3 倍~20 倍。这是因为在 5% NaCl 溶液中,Zn 镀层生的是白锈,说明 Zn 容易与 H₂O 和 O₂ 反应生成,而 Zn-Fe 合金镀层生的是红锈(可能是或),说明镀层中 Fe 的存在可以减

缓的生成,而生成和的速度要慢得多,所以 Zn-Fe 合金镀层的耐蚀性要比 Zn 镀层好。而在 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层中,由于 SiO₂ 的存在,既减小了镀层中 Zn、Fe 与腐蚀介质的接触面积,又可以阻碍空气中的 O₂ 向镀层中渗透,从而较大幅度地减缓了、和的生成,所以 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层的耐蚀性好于 Zn-Fe 合金镀层与 Zn 镀层。

2.2.2 铁含量的影响

Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层 (SiO₂ mass% = 0.47%) 中铁含量对镀层在 5% NaCl 溶液中耐蚀性的影响如表 2 所示。

由表 2 可知,当镀层中铁含量升高时,镀层开始生锈、50% 镀层生锈和 90% 以上镀层生锈的时间均分别缩短,说明在 5% NaCl 溶液中,镀层中铁含量的降低有利于提高镀层的耐蚀性。这是因为在 5% NaCl 溶液里,镀层中 Fe 的含量越

Table 1 Comparison of corrosion resistance of Zn, Zn-Fe, and Zn-Fe-SiO₂ coatings

编号	镀层类别	开始生锈时间, h	50% 镀层生锈时间, h	90% 以上镀层生锈时间, h
1	Zn	13	166	326
2	Zn-Fe	66	426	579
	Fe mass% = 8.86			
3	Zn-Fe-SiO ₂	256	579	1150
	Fe mass% = 8.86 SiO ₂ mass% = 0.47			

Table 2 Influence of Fe content on corrosion resistance of Zn-Fe-SiO₂ coatings

编号	Fe mass%	开始生锈时间, h	50% 镀层生锈时间, h	90% 以上镀层生锈时间, h
1	7.20	615	1 400	>1800
2	8.16	282	936	1230
3	8.86	256	579	1150
4	10.50	230	479	1119
5	12.09	209	304	1070

要杂质,所以只有通过加大 DETA 的用量可以降低产物二酰胺的含量,从而使咪唑啉得率提高.图 3 表示 DETA 与松香用量摩尔比在 240℃ 对咪唑啉得率的影响.

当 DETA 和松香的摩尔比达到 1.6:1 的时候,咪唑啉得率达到 87.2%,在增加 DETA 用量,咪唑啉得率不再明显,因此原料 DETA 与松香用量摩尔比以 1.6:1 为宜.

2.3.3 体系真空度对反应的影响

由于咪唑啉的合成反应是一个可逆反应,对反应体系进行抽真空处理能及时的将反应体系中的水分抽出,从而可以

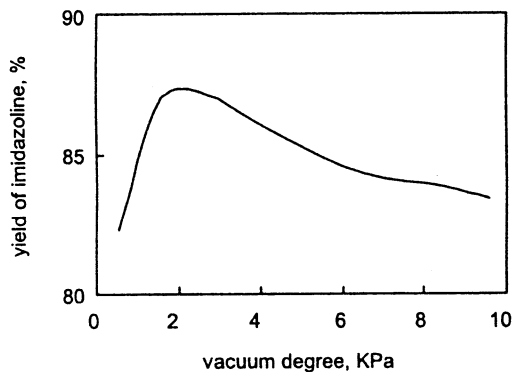


Fig. 4 Effect of pressures on reaction yield

提高松香单酰胺的环化程度,所以选择一个适宜的体系真空度在反应的第二阶段咪唑啉的合成很关键,由试验表明体系的真空度以 2.67 kPa~5.33 kPa 为宜(表 4).

3 结论

1 在不同条件下合成了油溶性松香基咪唑啉(ORI). 讨论了影响松香基咪唑啉合成反应的主要因素,得出适宜的反应条件:反应温度在 230℃~240℃、反应时间 5 h、DETA 与松香的摩尔比 1.6:1、体系的真空度 2.67 kPa~5.33 kPa.

2 通过溶剂法与真空法的结合,以甲苯为携水剂,采取逐步升温,阶段脱水环化,最终得到松香基咪唑啉产品,产率达到 87.2%.

参考文献:

- [1]Sastri V S, Perumareddi J R. Selection of Corrosion inhibition for Use in the Sour media[J]. Corrosion and Protection, 1994, 50(6):432
- [2]王延,周永红,宋湛谦. 盐酸介质中脱氢松香基咪唑啉缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(6): 247
- [3]郑家荣. 缓蚀剂的研究现状及其运用[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(1):34

(上接第 246 页)

Table 3 Influence of SiO₂ content on corrosion resistance of Zn - Fe - SiO₂ coatings

编号	SiO ₂ mass %	开始生锈时间, h	50% 镀层生锈时间, h	90% 以上镀层生锈时间, h
1	0.40	209	504	1119
2	0.45	226	529	1144
3	0.47	256	579	1150
4	0.49	362	725	1264
5	0.51	426	812	1332

多,则生成和的速度就越快.另外,镀层中 Zn、Fe 之间会形成微腐蚀电池,如果镀层中铁的含量增多,则镀层中的微腐蚀电池也就增多,镀层就更容易被腐蚀.

2.2.3 SiO₂ 含量的影响

Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层(Fe mass % = 8.8~8.9)中 SiO₂ 含量对镀层在 5% NaCl 溶液中耐蚀性的影响如表 3 所示:Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层的耐蚀性随着 SiO₂ 含量的增大而提高.因为 SiO₂ 微粒在镀层中的含量越高,Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层中金属与 NaCl 溶液接触的面积就越少,空气中的 O₂ 就

越难向镀层中渗透,因此镀层就越难被 NaCl 溶液腐蚀.

3 结论

1 Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层在酸性环境中的耐蚀性主要决定于镀层中的铁含量,铁含量越大,镀层的耐蚀性就越好,而 SiO₂ 含量对镀层耐蚀性的影响不大.

2 Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层在 5% NaCl 溶液中的耐蚀性优于 Zn - Fe 合金镀层约 1.5 倍~4 倍,更优于 Zn 镀层约 3 倍~20 倍.

3 Zn - Fe - SiO₂ 复合镀层在 5% NaCl 溶液中的耐蚀性随铁含量的增大而降低,随 SiO₂ 含量的增大而提高.

参考文献:

- [1]G Bikulcius. Control of thickness of corrosion - resistant Zn - Fe, Zn - Co and Zn - Ni coatings[J]. Plating and Surface Finishing, 1997(5):31.
- [2]Zehbour Panossian. Simultaneous deposition of Zinc with iron - group metals[J]. Metal Finishing, 1999(6):88.
- [3]V Narasimhamurthy, B. S. Sheshadri. Electrodeposition of Zn - Fe alloy from and acid sulfate bath containing triethanolamine [J]. Plating and Surface Finishing, 1996(11):75.
- [4]谷涛,黄永昌. 锌铁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(9):390.