

DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20160438

电镀Zn-Ni合金研究进展与应用现状

安茂忠^{1,2}, 冯忠宝^{1,2}, 任丽丽^{1,2}, 张锦秋^{1,2}, 杨培霞^{1,2}

(1. 新能源转换与储存关键材料技术工业和信息化部重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

摘要: Zn-Ni合金镀层以其良好的耐蚀性、低氢脆性而成为替代镀锌层和镉镀层的优良镀层。本文介绍了电镀Zn-Ni合金的应用现状, 分析对比了酸性体系和碱性体系电镀Zn-Ni合金的特点, 重点概括了碱性Zn-Ni合金镀液体系中配位剂和添加剂的研究进展, 并对电镀Zn-Ni合金未来的发展进行了展望。

关键词: 电镀; Zn-Ni合金; 镀液体系; 配位剂; 添加剂

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1005-0299(2017)04-0001-10

Research progress and application status of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings

AN Maozhong^{1,2}, FENG Zhongbao^{1,2}, REN Lili^{1,2}, ZHANG Jinqiu^{1,2}, YANG Peixia^{1,2}

(1. MIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage(Harbin Institute of Technology), Harbin 150001, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Owing to their excellent corrosion and hydrogen embrittlement resistance, Zn-Ni alloys have been used as excellent alternatives for Zn and Cd coatings. The research status of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings was introduced, and the characteristics of Zn-Ni alloys electrodeposited from acid bath and alkaline bath were analyzed and compared. The research progress of complexing agents and additives used in alkaline Zn-Ni bath was mainly discussed, and the development tendency of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings was also forecasted.

Keywords: electroplating; Zn-Ni alloy; electroplating solution system; complexing agent; additives

钢铁作为一种重要原材料在现代工业化生产中得到了广泛应用, 但钢铁的腐蚀给社会造成的损失是非常严重的。据报道, 每年仅石油工业中造成的钢铁腐蚀损失就多达上百亿元, 这不仅带来巨大的经济损失, 也造成资源的极大浪费。电镀锌作为一种阳极性镀层对钢铁能够起到很好的保护作用^[1-2]。但为了保证良好的耐蚀性, 所需镀锌层应该足够厚, 这会对基体的可焊性等造成影响。镉镀层以其优异的耐蚀性(与锌镀层相比, 能够保护基体更长时间)和较强的对高强度钢脆化的抵抗力而受到关注。但是, 由于镉自身的毒性和国家环境法规的出台, 使得镉镀层的应用受到严格限

制^[3-4]。通过对锌合金镀层的研究发现, 在纯锌镀层中加入铁族元素(Fe、Co和Ni)会对镀层耐蚀性起到极大地提升作用, 铁族元素的加入能够有效地减小镀层和钢铁基体间的腐蚀电势差, 降低腐蚀反应发生的速度。相比于其他锌合金镀层, Zn-Ni合金镀层以其良好的机械性能、更好的热稳定性和优异的耐蚀性, 近年来受到更为广泛的关注^[5-6]。Zn-Ni合金镀层性能主要取决于其微观结构和相组成^[7], 镍质量分数为8%~14%的Zn-Ni合金镀层的耐蚀性是纯锌镀层的5倍以上^[8]。有研究人员发现, Zn-Ni合金镀层耐蚀性与镀层的相结构相关, 含有单一 γ 相的Zn-Ni合金镀层相比于混合相的Zn-Ni合金镀层具有更好的耐蚀性^[9-10]。由前述分析可以看出, 作为镀锌层、镉镀层的替代镀层, Zn-Ni合金镀层具有广阔的应用前景。

收稿日期: 2016-12-14.

网络出版时间: 2017-05-18.

作者简介: 安茂忠(1962—), 男, 教授, 博士生导师;

杨培霞(1970—), 女, 教授, 博士生导师.

通信作者: 安茂忠, E-mail: mzan@hit.edu.cn.

电镀 Zn-Ni 合金镀液一般有两种,即酸性镀液和碱性镀液。通常,酸性镀液所得镀层为 γ 和 δ 相的混合相,镀液分散能力差^[11-12];酸性镀液组成简单,污水处理容易,但对设备腐蚀严重。与酸性镀液相比,碱性镀液所得镀层通常只含有单一的 γ 相,镀液分散能力好,但电流效率较低(60%~80%),对工业化生产不利。碱性 Zn-Ni 合金镀液主要分为氰化物镀液和非氰化物镀液。氰化物属于剧毒物质,尤其是在高温环境下操作时会对人体和环境造成巨大的危害,随着环保意识的增强,氰化物的使用受到限制。因此,对于碱性非氰化物镀液的开发显得尤为重要。

1 电镀 Zn-Ni 合金的发展概况

通常,Zn-Ni 合金镀层是指镍含量为 20% 以下的 Zn-Ni 合金。 Zn^{2+} 的标准电极电势为 -0.76 V ,而 Ni^{2+} 的标准电极电势为 -0.25 V ,由于 Zn^{2+} 的标准电极电势较负,应该不易放电,但由实验结果可知,多数情况下镀层中锌含量往往偏高,即锌比镍优先沉积,说明 Zn-Ni 合金的电沉积属于异常共沉积,广为接受的对 Zn-Ni 合金异常共沉积的解释是 Brenner 学说。Brenner^[13] 指出,Zn-Ni 合金进行电沉积时,会在阴极表面析氢,析氢使得阴极表面 pH 升高,导致 $Zn(OH)_2$ 胶体或沉淀生成, $Zn(OH)_2$ 胶体能够阻碍 Ni^{2+} 放电,但 Zn^{2+} 却能正常放电,导致镀层内镍含量偏低,这与电流密度对镀层镍含量的影响是一致的。当电流密度较低时,由于生成的 $Zn(OH)_2$ 胶体膜不够致密,不能有效地阻碍 Ni^{2+} 放电,此时镀层内镍含量较高,表现为正常共沉积;当电流密度较高时,生成大量的 $Zn(OH)_2$ 胶体, $Zn(OH)_2$ 胶体膜足够致密,能够有效地阻碍 Ni^{2+} 放电,表现为镀层内镍含量偏低,从而发生异常共沉积。Hall 等^[14] 通过对 Zn-Ni 合金阴极极化曲线的研究,检测到阴极表面 $Zn(OH)_2$ 胶体膜的生成,对 Brenner 学说进行了有力的支持。吴继勋^[15] 通过对 Zn^{2+} 沉积、 Ni^{2+} 沉积以及 Zn^{2+} 与 Ni^{2+} 共沉积时的交流阻抗谱图的研究,验证了 $Zn(OH)_2$ 胶体膜的存在,证实 $Zn(OH)_2$ 胶体膜的存在会对 Ni^{2+} 产生阻碍作用,支持了 Brenner 学说。

国内外最先发展起来的电镀 Zn-Ni 合金体系即为酸性体系。进入 20 世纪 80 年代以来,酸性体系电镀 Zn-Ni 合金进入到工业化阶段。在随后的研究中,研究人员成功解决了酸性氯化物体系的技术难题,找到了能够抑制低电流密度区镍沉积的最佳组合添加剂,使得酸性镀液可用于形状较为复杂的基体的电镀,也可用于滚镀。自 20 世纪 90

年代后,多家单位将此工艺投入工业批量生产,其中主要加工产品是电缆桥架,在近 10 年中其加工量达 1~2 万吨。据悉,酸性 Zn-Ni 合金电镀虽已用于工业生产,但从其应用的产品品种和数量来看尚处于起步阶段,而碱性 Zn-Ni 合金电镀,在我国迅速发展普及是在近 10 几年。如前所述,酸性 Zn-Ni 合金电镀与碱性 Zn-Ni 合金电镀的工艺特点与酸性镀锌和碱性镀锌的特点类似,工艺的选择均取决于工件的形状(除某些钢种外)。因此,两种工艺的使用比例应与酸性镀锌与碱性镀锌的比例大致接近,而不应有大的差别。

据报道,我国酸性镀锌占电镀锌总量的 50% 以上,碱性镀锌约占 40% 左右,而酸性电镀 Zn-Ni 合金虽未见全国统计数据,但据估计不会超过 10%。酸性 Zn-Ni 合金电镀所占比例低的原因在于大量本应采用酸性 Zn-Ni 合金电镀的工件,目前普遍采用了碱性电镀工艺。仅以煤矿单体液压支柱为例,全国使用量超过 100 万支,许多此类电镀加工单位普遍采用碱性工艺而不是酸性工艺。根据专家们对这两种工艺的研发与生产实践,这类加工件在镀层镍含量相同、镀层厚度相同、耐蚀性相似的情况下,采用酸性电镀工艺其生产成本可降低 50% 左右,产量可提高 2 倍以上。根据预测,这种状况将在数年后得到改变,酸性 Zn-Ni 合金电镀工艺有望逐步上升至其所应占有的比例。

由于电镀 Zn-Ni 合金主要分为酸性体系和碱性体系两大类,本文将主要介绍这两大体系的研究概况。

1.1 酸性体系电镀 Zn-Ni 合金

1.1.1 氯化物型

酸性体系主要分为氯化物型和硫酸盐型。氯化物型镀液成分简单,发展最早,镀液稳定性好,且阴极电流效率高,但当采用不溶性金属或非金属作为阳极时,在阳极上会有氯气析出,对人体和环境危害较大,因此,该体系正在逐步减少使用。硫酸盐型镀液主盐为硫酸锌和硫酸镍,对设备的腐蚀较轻,污染低,但其成本较氯化物型高,镀液整平能力较差,且工作温度相对较高,故其应用不是很普及。因此,酸性体系电镀 Zn-Ni 合金应用比例不高也就容易理解了。

氯化物型 Zn-Ni 合金镀液是最早得到应用的 Zn-Ni 合金镀液体系。氯化物型 Zn-Ni 合金镀液主要由主盐、缓冲剂、导电盐和适当的添加剂组成,通过改变镀液组分和工艺条件能够得到任意镍含量的 Zn-Ni 合金镀层。Lin 等^[16] 进行了氯化物型电镀 Zn-Ni 合金镀层微观形貌观察和耐蚀性分析,

发现所得镀层细致均匀,且耐蚀性良好。Ramin等^[17]在超高扫速(10 V/s)下进行Zn-Ni合金电沉积,镀液pH维持在5.8左右,能够得到单一 γ 相(γ -Zn₃Ni)、且镍质量分数为19.5%的Zn-Ni合金镀层,所得晶粒平均尺寸为(11.8 ± 3.1) nm,由TEM照片可知,成核电势、扫描速率和电沉积时间都会对晶粒尺寸和镀层镍含量有很大影响,这种方法所得纳米晶单相Zn-Ni合金镀层能够应用于航空和电子工业生产。Basavanna等^[18]在pH为3.5的Zn-Ni合金镀液中电沉积得到的镀层由 γ 和 η 混合相组成,镀层结晶细致,表面平滑。Wu等^[19]采用硼酸作为缓冲剂,氯化铵作为导电盐,研究发现镀层镍含量和相组成与镀液 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 离子浓度比、镀液pH和温度有关;当 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 为0.5~1.0,pH为5.8时,镀层镍含量为10%~15%,镀液电流效率高达90%以上,镀层由单一 γ 相或是 γ 和 η 混合相组成。

相比于镀液缓冲剂、导电盐和添加剂的变化,镀液 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 比的变化对镀层镍含量、相结构和镀液电流效率的影响较大。Byk等^[20]研究了镀液组成和工艺条件对Zn-Ni合金镀层组成和阴极电流效率的影响。随着镀液组成的变化,镀层中镍的摩尔分数能够在2.0%~89.2%变化。镀液pH为4.5左右,当镀液 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 为0.25~1.00时,镀层中镍的摩尔分数由51.6%急剧下降至14.0%,而沉积速率和电流效率表现出上升的趋势;当镀液 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 为1.0~4.0时,镀层中镍的摩尔分数缓慢下降至12.0%,沉积速率和电流效率基本维持不变。沉积电势对镀层镍含量也有较大的影响,在镀液 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 为0.5的情况下,当沉积电势由-0.95 V负移至-1.30 V时,镀层中镍的质量分数由75.3%下降至14.6%,沉积类型由正则共沉积转变为异常共沉积。与沉积电势的影响不同,在镀液 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 为0.5时,当电流密度由0.05 A/dm²升高至0.25 A/dm²时,镀层镍含量下降较快,但由0.25 A/dm²升高至4 A/dm²时,镀层中镍的摩尔分数由17.7%上升至22.3%。镀层相组成与镀层镍含量关系较大,随着镀层中镍含量的增加,相组成由 γ 相向 α 相转变。镀层耐蚀性不仅与镀层组成有关,还依赖于镀层相结构,单一 γ 相(Ni₅Zn₂₁)的Zn-Ni合金相比于混合相Zn-Ni合金具有更低的腐蚀电流,表现出更好的耐蚀性。沉积电势对Zn-Ni合金电沉积方式有较大影响,当沉积电势较正时为正则共沉积,而当沉积电势较负时则为异常共沉积。沉积电势也会对镀层镍含量、微观形貌、相组成和镀液电流效

率有较大影响,这与随着沉积电势负移电沉积机理由正则共沉积转变为异常共沉积有关。Elkhatabi等^[21]研究了镀液pH为5.6时,沉积电势对镀层镍含量、镀液电流效率、相组成和镀层掺杂等情况的影响。分析发现,当沉积电势较正(-700~-800 mV)时,由EDS和ALSV测试得出镀层由纯镍或镍含量为95%以上的Zn-Ni合金组成,此时电流效率在75%以上(部分达到90%),显示出正则共沉积的特点。随着沉积电势的负移(-850~-1 040 mV),极化增大,镀层镍含量下降至75%以下,且电流效率也随之下降,镀层微观形貌出现结节状的晶粒;当电势较负时,其镀层结晶变得致密,晶粒不容易被区分,伴随有析氢孔洞的形成,但由XPS检测得知未有氧的夹杂,此时镀层镍含量下降至65%以下,镀层由单一 α 相组成。当沉积电势负移至-1 040 mV时,镀层镍含量下降至40%~45%。继续增大极化,镀层镍含量会低于15%,此时镀层由单一 γ 相(Ni₅Zn₂₁)组成,由XPS分析得知,镀层内出现了氧元素,这与析氢造成的阴极表面pH升高,生成的氧化锌或氢氧化锌夹杂在镀层内部有关;由SEM观察得知,晶粒为金字塔形。综上可知,当沉积电势较正时,所得镀层为纯镍,且电流效率较高;随着沉积电势的负移, α 相Zn-Ni合金生成,并伴随有明显的析氢;当沉积电势继续负移时, γ 相Zn-Ni合金出现。 γ 相Zn-Ni合金的出现并不意味着沉积方式由正则共沉积转变为异常共沉积,其与镀液组成,尤其是镀液中 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比关系较大。

Zn-Ni合金镀层的相结构主要分为 η -Zn相、 γ -Ni₅Zn₂₁、 δ -Ni₃Zn₂₂和 α -Ni相。Khan等^[22]研究发现,镀层相组成和镀层镍含量相关,当镍质量分数为8%左右时,镀层主要由 η (Zn)和 γ (Ni₅Zn₂₁)两相组成;而当镀层镍质量分数为13%以上时,镀层只含有单一的 γ (Ni₅Zn₂₁)相。当镀层镍含量较低时,镀层结晶生长方向为(110)或(330)晶面;而当镀层镍含量较高时,镀层结晶生长方向为(100)或(600)晶面。与此类似地,镀层晶粒大小也和镀层镍含量有关。晶粒尺寸随着镀层镍含量的增加而增大,这与镍含量较低的镀层处于非化学计量比状态下有关。通过盐水浸泡实验发现,镀层耐蚀性随着镀层镍含量的增加而升高。镍摩尔分数为16%时耐蚀性最佳。当镍的摩尔分数提升至18%时耐蚀性反而降低,这与镀层镍含量升高导致的晶粒尺寸变大有关。

镀层晶粒尺寸的减小会使镀层在腐蚀过程中更容易生成具有保护性的钝化膜,从而起到减

缓腐蚀的作用.使用脉冲电源进行电沉积能够有效减小镀层晶粒尺寸,有利于镀层耐蚀性的提高.Boonyongmaneerat 等^[23]采用脉冲电镀的方式得到了纳米级的Zn-Ni合金.研究发现,镀液 pH 为 3.5 时,当反向电流为 0.06 A/dm^2 时镀层为金字塔形,其他反向电流下镀层微观形貌为典型的半球形结构.通过 Tafel 和 EIS 检测发现,在腐蚀过程中晶粒尺寸的减小有利于钝化膜的生成,使得镀层能够经受住长时间的腐蚀.Gnanamuthu 等^[24]研究发现,采用脉冲电沉积的方式在 pH 为 2.5 的镀液中得到的Zn-Ni合金晶粒尺寸较小,当占空比为 40%、频率为 5 kHz 时,所得镀层晶粒尺寸和粗糙度较小,镀层厚度和硬度较大,镀液电流效率较高,镀层耐蚀性较好,这与关断时间内镀层的重结晶和氢气的脱附有关.由以上实验可知,Zn-Ni合金镀层的镍含量和晶粒尺寸对镀层耐蚀性影响较大.镀层镍含量的增加和脉冲电源的使用都能有效地减小镀层晶粒尺寸.当镀层中镍的摩尔分数为 12%~16%左右,且晶粒尺寸达到纳米级时,所得镀层耐蚀性最好.

1.1.2 硫酸盐型

酸性硫酸盐型Zn-Ni合金镀液相比于氯化物型镀液,对设备腐蚀较轻,生产过程不会放出对人体和环境有害的氯气.因此,越来越受到人们的重视.硼酸作为一种缓冲剂,常被用在酸性硫酸盐体系电镀Zn-Ni合金镀液中.Addi 等^[25]研究发现,硼酸对硫酸盐型镀液影响较大.硼酸的加入能够使得 H^+ 放电电势负移,减弱Zn-Ni合金的异常共沉积,使得镀层中 δ 和 γ 混合相中的 δ 相成分减少,促进镍的沉积.镀液中的 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比对镀层的共沉积影响较大,当镀液 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比在 1~5 时,Zn-Ni合金属于异常共沉积;但当镀液 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比大于 100 时,Zn-Ni合金属于正则共沉积.Hammami 等^[26]在针对 pH 为 2.5 的Zn-Ni合金镀液的研究中发现,乙醇胺的加入会对镀层性能产生较大影响.乙醇胺能够抑制金属镍的沉积,这与 Zn^{2+} 离子比 Ni^{2+} 离子拥有更快的沉积动力学参数有关.乙醇胺还能强化乙醇胺和 Ni^{2+} 离子的配位作用,从而阻碍镍的沉积.增加乙醇胺的含量,镀层晶粒尺寸变小,显微硬度提高.加入三乙醇胺,会使镀层耐蚀性提高.但乙醇胺的含量并不会对镀层耐蚀性产生太大的影响.Ghaziof 等^[9]在不含添加剂、pH 为 2 的硫酸盐镀液中研究了镀液组成和工艺条件对镀层镍含量、硬度、耐磨性和微观形貌的影响,发现镀层硬度、耐磨性和微观形貌的变化与镀层镍含量密切相

关.增加镀液 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}]$ 比、在较高的温度和电流密度下所得镀层镍含量较高,但增加镀液搅拌速度,镀层镍含量却是降低的.随着镀层中镍的质量分数从 6%增加到 10%,镀层相结构由 η 和 γ 的混合相转变为单一的 γ 相结构,镀层硬度变大,晶粒尺寸明显减小,同时镀层摩擦系数减小,耐磨性变好.

采用电化学测试的方法可研究Zn-Ni合金电沉积的难易程度.Abou-Krishna 等^[27]利用循环伏安、线性阴极极化曲线等电化学测试方法在 pH 为 2.5 的Zn-Ni合金镀液中研究了Zn-Ni合金电沉积的难易程度.研究发现,电沉积锌需要较高的成核超电势,而电沉积镍需要较低的成核超电势,Zn-Ni合金的共沉积发生在两者之间.这与Zn-Ni合金发生共沉积时 Zn^{2+} 离子的存在能够有效阻碍 Ni^{2+} 离子的沉积有关.镀液温度升高能够有效地降低Zn-Ni合金沉积所需的超电势.因此,高温下更有利于Zn-Ni合金的共沉积.

通过脉冲电沉积的方式能够有效地改善镀层的外观和相结构、减小镀层晶粒尺寸,从而使得镀层耐蚀性得到提高.林西华等^[28]采用脉冲电沉积方法在 pH 为 2 的Zn-Ni合金镀液中研究了脉冲参数和工艺条件对Zn-Ni合金镀层中镍含量和表面形貌的影响,研究发现,镀液温度、频率、平均电流密度、逆向脉冲系数和占空比均对镀层性能和表面形貌有较大影响.Chang 等^[29]在 pH 为 2.5 的Zn-Ni合金镀液中研究了直流、单脉冲和双脉冲 3 种电沉积方式对Zn-Ni合金微观形貌和镀层耐蚀性的影响.其中直流电沉积所得镀层晶粒尺寸最大,单脉冲次之,双脉冲所得晶粒尺寸最小.同样,双脉冲所得镀层最为平整和致密.由 XRD 分析发现,镀层由 γ 和 η 的混合相组成,但直流电沉积所得 $\gamma(411, 300)$ 和 $\eta(112)$ 的衍射峰值最大,双脉冲所得衍射峰值最小.由交流阻抗和阴极极化曲线测试得出双脉冲所得镀层耐蚀性最好,直流所得镀层耐蚀性最差,这与双脉冲下所得镀层晶粒尺寸较小,镀层较为平整和致密有关.Göransson 等^[30]采用直流脉冲电沉积的方式在 pH 为 2.8 的硫酸盐体系Zn-Ni合金镀液中电沉积得到镍含量较高的Zn-Ni合金镀层.研究发现,脉冲电沉积Zn-Ni合金的沉积过程分为 3 步进行:第 1 步是在脉冲电流下的一个Zn-Ni合金的异常共沉积过程,第 2 步是在开路电位下的Zn-Ni合金的溶解和氧化,第 3 步是在关断时间下的Zn-Ni合金阳极氧化过程.EDX 检测发现,Zn-Ni合金镀层镍含量高达 80%,脉冲电沉积所得Zn-Ni合金的相组

成为 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$ 。由电势~时间曲线测得Zn-Ni合金为三维成核过程。从以上实验结果可以得出,脉冲电沉积过程较为复杂,所使用的脉冲电源较为昂贵,对工业化生产不利。因此,目前在工业生产中常使用直流电沉积的方式进行电镀Zn-Ni合金。

目前针对氯化物和硫酸盐体系电镀Zn-Ni合金的研究主要集中在镀液组成及工艺条件、电沉积方式等对镀层组成、结构、晶粒尺寸等的影响,也涉及到对镀层耐蚀性的影响,但对于添加剂的研究较少,对于改善酸性体系镀液的固有缺陷方面更是鲜有研究。因此,短时期内还难以实现酸性体系电镀Zn-Ni合金的大规模应用。相对来说,由于氯化物体系电镀过程易于放出对环境和人体有害的氯气,且氯离子对设备腐蚀严重,因此,硫酸盐体系相比氯化物体系正逐步得到越来越广泛的应用。

1.2 碱性体系电镀Zn-Ni合金

1974年,Ryabchnkov等^[31]采用多乙烯多胺作为配位剂在碱性体系中电镀得到Zn-Ni合金,所得镀层耐蚀性较好且具有低氢脆性。而后,碱性体系电镀Zn-Ni合金受到人们的关注^[32]。Gavrila等^[33]对比研究了酸性体系和碱性体系电镀Zn-Ni合金的耐蚀性。研究发现,Zn-Ni合金镀层耐蚀性主要与镀层镍含量有关;当镀层镍含量接近时,耐蚀性与镀层结构相关。在腐蚀初期,经过铬酸盐钝化的Zn-Ni合金镀层耐蚀性得以提高,腐蚀速率明显降低;但经过一段时间腐蚀后,钝化后的镀层耐蚀性与未钝化的镀层相当,这与钝化后形成的钝化膜不够稳定有关。与未经钝化的碱性体系所得Zn-Ni合金镀层相比,同样未经钝化的酸性体系所得Zn-Ni合金镀层的耐蚀性更好;但经过铬酸盐钝化后,碱性体系与酸性体系所得镀层耐蚀性相当,说明钝化能够有效减小碱性体系所得镀层的腐蚀速率。

前述提到,碱性体系的氰化物电镀Zn-Ni合金,由于氰化物毒性太大,对人体和环境有很大危害,因此,对于碱性体系的研究主要集中在碱性无氰电镀体系。对于碱性无氰电镀Zn-Ni合金,由于溶液中的 Ni^{2+} 离子在碱性环境下容易发生沉淀,且锌的标准电极电势(-0.76 V)与镍的标准电极电势(-0.25 V)相差较大,为了实现Zn-Ni合金的共沉积,配位剂的使用是非常必要的。同样,为了提高镀液的分散能力、稳定性、镀层外观和耐蚀性等,也必须加入适当的添加剂。因此,对于碱性体系电镀Zn-Ni合金,重点在于配位剂和添加剂的合理使用。而在筛选合适的配位剂和添加剂前,需

要了解碱性体系中Zn-Ni合金的共沉积机理。

1.2.1 配位剂的研究进展

配位剂对碱性Zn-Ni合金镀液的稳定性起着至关重要的作用。配位剂的加入能提高镀液稳定性,且配位剂与金属离子配位后还能显著地增大阴极极化,有利于镀层质量的提高。因此,关于配位剂的筛选一直是碱性Zn-Ni合金镀液研发的重点。近几十年来,国内外的科研人员对碱性Zn-Ni合金镀液配位剂做了大量的研究,对理论和工艺方面进行了深入的探讨,获得了具有一定效果的碱性Zn-Ni合金镀液。碱性Zn-Ni合金镀液中的配位剂主要包括:脂肪族胺类、多胺类、醇胺类、羧基羧酸类和氨基酸类等^[34]。其中乙酸钠^[35-36]、三乙醇胺^[37]、乙二胺^[38]、酒石酸钾钠^[39]、甘氨酸钠^[40-41]、柠檬酸钠和尿素等是最常用到的配位剂。

氢氧化镍的不稳定常数约为 10^{-18} ,因此,配位剂的加入应该使得镍配合物的不稳定常数低于 10^{-16} ,这就使得配位剂的选择受到一定的限制。Lee等^[42]使用三乙醇胺作为配位剂,在pH为12以上的碱性镀液中电镀得到了镍质量分数为11%左右的Zn-Ni合金镀层。研究发现,当三乙醇胺的含量低于40 g/L时,镀液中会有沉淀生成;当三乙醇胺含量高于40 g/L时沉淀消失;三乙醇胺含量对镀层镍含量基本没有影响。Tsybulskaya等^[40]使用甘氨酸(AAA)和三乙醇胺(TEA)作为复合配位剂研究了两种配位剂的含量对镀层沉积速率、电流效率和镀层镍含量的影响。研究发现,保持配位剂总量不变,只使用三乙醇胺作为配位剂时,镀层沉积速率和镀液电流效率都较低,镀层质量较差,说明单独使用三乙醇胺作为配位剂时,镀液中形成的镍活性粒子不能稳定存在,镀液会发生分解。随着甘氨酸含量的增加,镀层沉积速率和镀液电流效率都升高,但镀层镍含量基本保持不变。当 $[\text{Ni}^{2+}] : [\text{AAA}] : [\text{TEA}] = 0.04 : 0.65 : 0.12$ 时,镀层沉积速率和阴极电流效率最高,与此同时镀液中锌配位离子和镍配位离子的活性最高有关。当只使用甘氨酸作为单一配位剂时,镀层沉积速率为 $17 \mu\text{m}/\text{h}$,镀层外观较差,说明使用单一的甘氨酸也不能得到稳定的镀液和质量良好的镀层。由此可见,配位剂的联合使用才能使得镀液中的放电粒子活性加强,镀层质量变好。

胺类物质中的含氮基团易于与 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 配位,常用在碱性Zn-Ni合金镀液中作为配位剂使用。Müller等^[43]分别使用二乙烯三胺、三乙烯四胺、乙二胺和四乙烯五胺等作为配位剂,研究了配

位剂对镀层性能的影响,研究表明,使用上述 4 种胺类物质作为配位剂都能得到镀层镍含量均一的 Zn-Ni 合金镀层.当采用二乙烯三胺和三乙烯四胺作为配位剂时,所得镀层是 γ 相和 η 相的混合相;而使用乙二胺和四乙烯五胺作为配位剂时所得镀层仅含有单一的 γ 相,且镀层更为致密,此时晶粒沿(110)晶面生长,镀层延展性较好;使用四乙烯五胺作为配位剂,在恒定电流条件下,电极电势越负,越有利于得到无孔镀层,镀层耐蚀性较高.Nakano 等^[38]对比研究了乙二胺和三乙醇胺作为配位剂时 Zn-Ni 合金的沉积方式,研究发现:采用三乙醇胺作为配位剂时,在低电流密度下, Zn-Ni 合金共沉积表现出正则共沉积的特征,在高电流密度下表现出异常共沉积的特征;而当采用乙二胺作配位剂时,在低电流密度下,镀层组成基本与镀液组成相当,表现出类似于异常共沉积的特征,在高电流密度下,同样为异常共沉积.也就是说,在以乙二胺为配位剂的碱性 Zn-Ni 合金镀液中,在较宽的电流密度范围内,镍的沉积和析氢都受到抑制,这与阴极表面的 Zn^{2+} 有关.在以三乙醇胺为配位剂的镀液中,锌能够在镍表面发生欠电势沉积;而在以乙二胺为配位剂的镀液中,由于镍的沉积受到抑制,并未观察到欠电势沉积现象.对采用乙二胺作配位剂的镀液来说,其电流效率基本不受阴极电流密度的影响,且镀液分散能力也明显好于以三乙醇胺为配位剂的镀液.

Magagnin 等^[44]采用商业化的碱性 Zn-Ni 合金镀液研究了使用胺类物质作为配位剂时镀层的相结构情况.利用 XRD 和 DSC 分析得知,沉积得到的 γ 相 Zn-Ni 合金处于亚稳态, Zn-Ni 合金中的镍随意分布在其亚晶格节点上,使得焓变与稳态的 γ 相 Zn-Ni 合金不同,通过吉布斯自由能计算发现,这种亚稳态 γ 相 Zn-Ni 合金能够稳定存在.

本课题组^[45-47]采用 5,5-二甲基乙内酰脲(DMH)为配位剂获得了性能较好的碱性电镀 Zn-Ni 合金工艺,电镀得到的镀层结晶细致均匀,耐蚀性和耐磨性均较好,在一定程度上能够代替镉镀层使用.Li 等^[48]采用 N-(1(2-吡咯烷酮)乙基)甲基丙烯酰胺(PEAA)作为配位剂,发现在电极表面参与放电的粒子为 $[Ni(PEAA)]^{2+}$,从理论上分析,30 g/L 的 PEAA 能够与 1.76 g/L 的 Ni^{2+} 发生配位,如果溶液中 Ni^{2+} 含量大于 1.76 g/L,就会有一部分游离态的 Ni^{2+} 存在,这部分 Ni^{2+} 并不能参与阴极放电.因此,随着镀液中镍含量的增加,镀层镍含量开始上升较快,随后保持在一个较为稳定的范围内.

除胺类物质外,羧酸类物质中的含氧基团也具有较强的配位能力.Conrad 等^[35]采用醋酸钠作为配位剂,在弱碱性镀液(pH 为 9.0~9.5)中电沉积得到了镀层镍含量为 8%~15%的 Zn-Ni 合金,其中镍盐的主要来源为六水合硫酸镍铵,六水合硫酸镍铵在溶液中并不稳定,会水解生成氨水,氨水的生成不仅会起到缓冲剂的作用,还能对锌离子和镍离子产生一定的配位作用.在此镀液中所得到镀层为单一 γ 相,且沿(330)晶面择优生长,随着沉积电势的负移,镀层晶粒尺寸减小,镀层耐蚀性变好.这说明醋酸钠在弱碱性镀液中能够很好地与锌离子和镍离子配位,有利于镀层质量的提高.Hosseini 等^[39]采用酒石酸钾钠作为配位剂在碱性 Zn-Ni 合金镀液中电镀得到了镀层镍含量为 2%的合金镀层,说明 Zn-Ni 合金共沉积属于异常共沉积.由电化学测试得知,此时 Zn-Ni 合金电沉积过程受扩散控制,电沉积所得镀层由单一 δ 相组成,晶粒结晶细致、均匀,镀层表面光滑平整.与传统镀锌层相比, Zn-Ni 合金镀层的耐蚀性也得到了大幅度的提高.曹浪等^[49]采用焦磷酸盐和柠檬酸盐作为组合配位剂电镀 Zn-Ni 合金,研究发现镀液 pH 为 8~10、电流密度为 0.5~5.0 A/dm² 时镀层镍含量为 12%~18%,镀层光亮且耐蚀性良好.

Mosavat 等^[41]在以甘氨酸和三乙醇胺为复合配位剂的碱性镀液中电镀得到晶粒尺寸为 68 nm 的纳米级 Zn-Ni 合金.研究发现,甘氨酸的加入能够起到增大电化学极化的作用,而三乙醇胺却起到减小电化学极化的作用^[50],说明甘氨酸在镀液中不仅能够起到配位剂和缓冲剂的作用,还能够使得镀层晶粒细化.通过对镀层硬度的检测发现,在以甘氨酸和三乙醇胺为复合配位剂的碱性镀液中得到的镀层的硬度的提高与晶粒的细化关系不大,并不遵从 Hall-Petch 方程.吴菊珍^[51]采用三乙醇胺和柠檬酸作为复合配位剂,对比研究了钝化后 Zn-Ni 合金镀层和镀锌层的耐蚀性,研究表明 Zn-Ni 合金镀层耐蚀性是镀锌层的 4~8 倍.宋文超等^[52]采用多胺聚合物(ETA)和酒石酸作为复合配位剂,研究了配位剂对 Zn-Ni 合金电化学行为的影响,研究发现,ETA 对 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 都能够起到配位作用,而酒石酸只能对 Ni^{2+} 起到促进溶解的作用,而不能起到配位作用.

综上所述可以看出,胺类和羧酸盐是碱性 Zn-Ni 合金镀液中最常用到的配位剂.胺类和羧酸盐类配位剂与 Ni^{2+} 形成的配合物的不稳定常数较低,能够起到良好的配位作用.同时,配位剂的加

入还能起到改善镀层质量、细化晶粒的作用,这与配位剂的加入导致的阴极极化增大有关。在碱性Zn-Ni合金镀液中,配位剂的加入更有利于得到单一 γ 相的Zn-Ni合金,在腐蚀环境中能够很好地避免腐蚀微电池的形成,提升镀层的耐蚀性。由于单一配位剂的配位能力相比于氰化物仍较低,因此,在镀液中通常会用到两种或两种以上的配位剂,两种配位剂能够在镀液中起到协同配位作用,更有利于镀液和镀层性能的提升。

1.2.2 添加剂的研究进展

在加入适当的配位剂后,碱性Zn-Ni合金镀液的稳定性得到了显著提高。但所得镀层微观形貌仍然较差,结晶不够细致,导致镀层耐蚀性较差。为了提升碱性Zn-Ni合金的镀液性能和镀层质量,除了需要在镀液中加入配位剂外,还需要加入适当的添加剂。电镀Zn-Ni合金添加剂的研究一直是工艺研究的重点和难点。

Mosavat等^[41]采用糖精作添加剂得到了纳米级的Zn-Ni合金镀层。随着镀液中糖精含量的增加,镀层晶粒尺寸大幅减小,当糖精浓度为10 g/L时,镀层晶粒尺寸为22 nm左右。糖精在晶粒细化过程中主要体现出两种作用:1)是因为糖精能够改变Helmholtz层内的镀液组成,从而影响阴极超电势;2)是由于糖精分子能够吸附在阴极表面的活性位点上,从而形成了化学或物理上的阻挡层,阻碍了Zn-Ni合金的沉积和生长。糖精含量的增加还能够降低镀层粗糙度,使得镀层光滑平整。电化学测试发现,加入添加剂后所得纳米镀层耐蚀性比未加添加剂所得微米镀层要好很多,这与纳米Zn-Ni合金表面生成的氧化膜更具有保护性有关^[53]。

Li等^[48]采用实验室自制的添加剂1-氯-3-(3-二甲基氨基-2-羟基-丙氧基)-丙烷-2-醇,研究了添加剂对镀层光亮范围的影响。当溶液中未加入添加剂时,镀层的光亮范围为6~17 A/dm²;随着镀液中添加剂含量的增加,镀层光亮范围变宽,尤其是在低电流密度范围。当添加剂质量浓度大于6 g/L时,镀层光亮范围扩展至0~30 A/dm²,为此通常添加剂含量要保持在8 g/L左右。添加剂对镀层光亮范围的提升可以用吸附机理进行解释,添加剂吸附在电极表面会对锌配位离子和镍配位离子的放电起到阻碍作用,由于阴极表面凸起处电力线较为集中,导致添加剂更容易吸附在阴极凸起部位,使得凸起部位的Zn-Ni合金沉积受到抑制,从而得到光亮而平整的表面。加入添加剂后所得镀层晶粒尺度细化到

纳米级,晶粒尺寸为14~33 nm,相比于一般电镀Zn-Ni合金,其耐蚀性明显提高。

Hosseini等^[39]以环氧氯丙烷与六次甲基四胺、巯基苯并咪唑的反应产物为主要光亮剂,4-甲基苯甲醛为辅助光亮剂,得到了碱性锌酸盐体系Zn-Ni合金镀液,研究发现,该体系能够代替氰化物镀液,该体系中Zn-Ni合金共沉积由扩散过程控制,表现为异常共沉积。李静文等^[54]研究了复合配方的添加剂:乌洛托品和糖精钠作为第一类光亮剂能使镀层光亮;香兰素作为第二类光亮剂和整平剂,可使镀层光亮细致;二乙基己基硫酸钠作为表面活性剂,能够抑制析氢,可获得无针孔的镀层。夏玲玲等^[55]对自制的SD-1型添加剂进行多乙烯多胺和香草醛改性后发现,改性后的添加剂镀液透明稳定,所得镀层结构致密、均匀平整,且与基体结合良好,耐蚀性得到大幅度提高。

谭权等^[56]研究了几种添加剂对碱性体系电镀Zn-Ni合金的影响,其中:蔗糖能增加镀层的光亮度,且在较宽的电流密度范围内得到光亮Zn-Ni合金镀层;聚乙二醇能够使晶核生成速度大于成长速度,使得镀层结晶细致;添加一定量的三乙醇胺和DPE则会对镀层外观及含量起到较好的稳定作用。

研究发现,添加剂的加入对镀层外观、微观形貌、晶粒尺寸和耐蚀性等都有较大的影响。总体来说,添加剂能够提高镀层的表面光亮性,抑制晶粒生长,减小晶粒尺寸,提高镀层耐蚀性。纳米镀层的出现也大多是添加剂作用的结果。因此,为了在碱性镀液中得到质量较好的Zn-Ni合金镀层,添加剂的加入是非常必要的。

综合上述针对碱性体系电镀Zn-Ni合金近年的研究发现,人们的研究重点主要是配位剂和添加剂对镀液、镀层性能的影响,获得了具有一定效果的复合配位剂和复合添加剂。但研究还尚不够系统,其能否稳定、可靠使用还有待于生产实践的检验。

2 展 望

碱性体系Zn-Ni合金镀液分散能力好,对设备和工件基本无腐蚀,但仍存在镀液电流效率较低、镀液稳定性较差、沉积速率较低等缺点,因此,今后对于碱性Zn-Ni合金镀液的研究重点应该是寻找更加良好的配位剂和添加剂,在保证镀层性能良好的条件下,重点提升阴极电流效率和镀液稳定性。现阶段对于配位剂的研究主要集中于一些常见的胺类和羧酸类物质中,胺类和羧酸类物

质的配合使用有望成为今后研究的重点.而对于添加剂,为了能够较易吸附在基体金属表面,大分子化合物和含氧或是氮的杂环化合物更可能成为 Zn-Ni 合金镀液的实用添加剂.

对于配位剂和添加剂的筛选需要通过大量的重复性实验,这不仅会消耗大量的人力,也会造成药品的浪费和环境的污染.计算化学是利用化学计算软件对一些化学反应过程和机理进行理论预测和验证的一种方法.借助计算化学软件能够有效地避免大量盲目性或重复性的工作,有利于加快研究进度.其中量子化学(QC)^[57]和分子动力学模拟(MD)^[58]是在计算配合物离子存在形态和分子吸附等方面最常用的方法.Zhu 等^[59]利用 QC 计算对锌离子与有机物分子形成的配合物进行了研究,通过对配位键形成过程的电荷迁移及配位剂性质的研究发现,理论计算与实验结果基本相同.Barone 等^[60]利用 MD 模拟研究了四苯基卟啉分子在银金属表面的吸附行为,所得结果与实验结果相一致.

由此可见,借助计算化学的方法,将理论计算和具体的实验相结合,应用到电镀 Zn-Ni 合金镀液的配位剂和添加剂的研究中,有望对于快速获得性能优良的配位剂和添加剂起到促进作用,进而加快电镀 Zn-Ni 合金新工艺的开发及研究进度,为其在生产实践中的广泛应用奠定基础.

参考文献:

- [1] PÖLZLER M, WHITEHEAD A H, GOLLAS B. A study of zinc electrodeposition from zinc chloride; choline chloride; ethylene glycol [J]. ECS Transactions, 2010, 25(39): 43-55.
- [2] WILCOX G D, GABE D R. Electrodeposited zinc alloy coatings [J]. Corrosion Science, 1993, 35(5-8): 1251-1258.
- [3] SAFRANEK W H. Cadmium plating [J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 84(8): 45-46.
- [4] ROVENTI G, BELLEZZE T, FRATESI R. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn-Co alloy electrodeposition [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(13): 2691-2697.
- [5] RAMANAUSKAS R, MULESHKOVA L, MALDONADO L, et al. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests [J]. Corrosion Science, 1998, 40(2): 401-410.
- [6] FRATESI R, ROVENTI G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 82(1): 158-164.
- [7] EL Hajjami A, GIGANDET M P, De PETRIS-WERY M, et al. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel [J]. Applied Surface Science, 2007, 254(2): 480-489.
- [8] BOONYONGMANEERAT Y, SAENAPITAK S, SAENKIE-ETIYUT K. Reverse pulse electrodeposition of Zn-Ni alloys from a chloride bath [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(1): 479-482.
- [9] GHAZIOF S, GAO W. Electrodeposition of single gamma phased Zn-Ni alloy coatings from additive-free acidic bath [J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 635-642.
- [10] GAEVSKAYA T V, BYK T V, TSYBUL'SKAYA L S. Electrochemically deposited zinc-nickel alloys [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, 76(10): 1583-1588.
- [11] PRAVEEN B M, VENKATESHA T V. New brightener for Zn-Ni alloy plating from sulfate bath [J]. Chemical Engineering Communications, 2012, 199(6): 812-822.
- [12] SHIVAKUMARA S, MANOHAR U, NAIK Y A, et al. Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath [J]. Bulletin of Materials Science, 2007, 30(5): 455-462.
- [13] BRENNER A. Electrodeposition of alloys: principles and practice[M]. New York: Academic, 1963.
- [14] HALL D E. Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings-A review [J]. Plating and Finishing, 1983, 70(5): 59-65.
- [15] 吴继勋. Zn-Ni合金共沉积的交流阻抗行为[J]. 材料保护, 1994, 27(1): 16-21.
- [16] LIN Z, LI X, XU L. Electrodeposition and corrosion behavior of zinc-nickel films obtained from acid solutions: effects of TEOS as additive [J]. Int J Electrochem Sci, 2012, 7: 12507.
- [17] TEHRANI R M A, Ab GHANI S. Electrocodeposition of nanocrystalline single-phase γ -Zn₃Ni alloy on composite graphite [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(12): K199-K204.
- [18] BASAVANNA S, NAIK Y A. Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from acid chloride bath [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(10): 1975-1982.
- [19] WU Z, FEDRIZZI L, BONORA P L. Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in chloride baths [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 85(3): 170-174.
- [20] BYK T V, GAEVSKAYA T V, TSYBULSKAYA L S.

- Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(24): 5817-5823.
- [21] ELKHATABI F, BENBALLA M, SARRET M, et al. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(10): 1645-1653.
- [22] KHAN R, MEHMOOD M, RIZWAN R, et al. Corrosion behaviour of zinc-nickel alloy coatings electrodeposited in additive free chloride baths [J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2011, 46(7): 755-761.
- [23] BOONYONGMANEERAT Y, SAENKIETTIYUT K, SAENAPITAK S, et al. Corrosion behavior of reverse-pulse electrodeposited Zn-Ni alloys in saline environment [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(1): 302-307.
- [24] GNANAMUTHU R M, MOHAN S, SARAVANAN G, et al. Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn-Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 513: 449-454.
- [25] ADDI Y, KHOUIDER A. Electrodeposition of Ni-Zn alloys on steel from acidic solution in presence of boric acid [J]. *ECS Transactions*, 2013, 45(24): 79-85.
- [26] HAMMAMI O, DHOUBI L, BERÇOT P, et al. Effect of diethanolamine and triethanolamine on the properties of electroplated Zn-Ni alloy coatings from acid bath [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2013, 91(1): 19-26.
- [27] ABOU-KRISHA M M. Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in sulphate bath [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(4): 1035-1048.
- [28] 林西华, 费敬银, 骆立立, 等. 脉冲电镀 Zn-Ni 合金工艺参数对镀层 Ni 含量及形貌的影响[J]. *材料保护*, 2014, 47(9): 37-40.
- LIN Xihua, FEI Jingyin, LUO Lili, et al. Effect of pulse electroplating parameters on morphology and corrosion resistance of Zinc-Nickel alloy coating [J]. *Journal of Materials Protection*, 2014, 47(9): 37-40.
- [29] CHANG L M, CHEN D, LIU J H, et al. Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1): 489-493.
- [30] GÖRANSSON G, JOHANSSON A, FALKENBERG F, et al. Characterization of pulse plated Ni and NiZn alloys [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161(10): D476-D483.
- [31] BATES J A. Comparison of alkaline Zn-Ni & acid Zn-Ni as a replacement coating for cadmium [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1994, 81(4): 36-40.
- [32] SARD R. Advances in functional zinc and zinc alloy coatings [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1987, 74(2): 30-34.
- [33] GAVRILA M, MILLET J P, MAZILLE H, et al. Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 123(2): 164-172.
- [34] 黄攀, 裴和中, 张国亮, 等. 碱性Zn-Ni合金电镀的研究现状及展望 [J]. *热加工工艺*, 2012, 41(2): 161-164.
- [35] CONRAD H, CORBETT J, GOLDEN T D. Electrochemical deposition of γ -phase zinc-nickel alloys from alkaline solution [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 159(1): C29-C32.
- [36] BELTOWSKA-LEHMAN E, OZGA P, SWIATEK Z, et al. Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 151: 444-448.
- [37] MURESAN L M, EYMARD J, BLEJAN D, et al. Zn-Ni alloy coatings from alkaline bath containing triethanolamine. Influence of additives [J]. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, 2010, 55(1): 37-44.
- [38] NAKANO H, ARAKAWA S, OUE S, et al. Electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys from an alkaline zincate solution containing ethylenediamine [J]. *ISIJ International*, 2013, 53(10): 1864-1870.
- [39] HOSSEINI M G, ASHASSI-SORKHABI H, GHIAVAND H A Y. Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(13): 2897-2904.
- [40] TSYBULSKAYA L S, GAEVSKAYA T V, PUROVSKAYA O G, et al. Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(3): 234-239.
- [41] MOSAVAT S H, BAHROLOLOOM M E, SHARIAT M H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8311-8316.
- [42] LEE H Y, KIM S G. Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for Zn-Ni alloy deposition on steel plates [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 135(1): 69-74.
- [43] MÜLLER C, SARRET M, BENBALLA M. Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 519(1): 85-92.
- [44] MAGAGNIN L, NOBILI L, CAVALLOTTI P L.

- Metastable zinc-nickel alloys deposited from an alkaline electrolyte [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615: S444-S447.
- [45] FENG Z B, LI Q Y, ZHANG J Q, et al. Studies on the enhanced properties of nanocrystalline Zn-Ni coatings from a new alkaline bath due to electrolyte additives [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(72): 58199-58210.
- [46] FENG Z B, REN L L, ZHANG J Q, et al. Effect of additives on the corrosion mechanism of nanocrystalline zinc-nickel alloys in an alkaline bath [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(91): 88469-88485.
- [47] FENG Z B, REN L L, ZHANG J Q, et al. Influence of additives on microstructure, mechanical and tribological properties of nanocrystalline Zn-Ni coatings in a novel alkaline bath [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(48): 42029-42040.
- [48] LI G Y, LIAN J S, NIU L Y, et al. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 191(1): 59-67.
- [49] 曹浪, 左正忠, 田志斌, 等. 焦磷酸盐-柠檬酸盐体系电镀光亮 Zn-Ni 合金的研究 [J]. *电镀与精饰*, 2011, 33(1): 30-34.
- CAO Lang, ZUO Zengzhong, TIAN Zhibin, et al. Bright Zn-Ni alloy electroplating in pyrophosphate citrate bath [J]. *Plating and Finishing*, 2011, 33(1): 30-34.
- [50] ZHANG J Q, AN M Z, CHANG L M, et al. Effect of triethanolamine and heliotropin on cathodic polarization of weakly acidic baths and properties of Sn-Ag-Cu alloy electrodeposits [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2637-2643.
- [51] 吴菊珍. 高耐蚀 Zn-Ni 合金电镀工艺 [J]. *电镀与精饰*, 2010, 32(3): 22-24.
- [52] 宋文超, 左正忠, 胡哲, 等. 碱性镀液中电镀光亮 Zn-Ni 合金 [J]. *材料保护*, 2011, 44(10): 1-4.
- SONG Wenchao, ZUO Zhengzhong, HU Zhe, et al. Preparation of electroplated bright Zn-Ni alloy coating in basic bath [J]. *Journal of Materials Protection*, 2011, 44(10): 1-4.
- [53] MOSAVAT S H, SHARIAT M H, BAHROLOLOOM M E. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings [J]. *Corrosion Science*, 2012, 59: 81-87.
- [54] 李静文, 彭乔, 刘桂云. 碱性体系中 Zn-Ni 合金电镀添加剂复合配方优选 [J]. *材料保护*, 2009, 42(6): 61-63, 74, 88.
- [55] 夏玲玲, 李明明, 李亭亭, 等. Zn-Ni 合金电镀, 钝化工艺及镀层性能 [J]. *材料保护*, 2013, 46(8): 44-46.
- XIALingling, LI Mingming, LI Tingting, et al. Process for Zinc-Nickel alloy electroplating and passivation as well as performance of Zinc-Nickel alloy coating [J]. *Journal of Materials Protection*, 2013, 46(8): 44-46.
- [56] 谭权, 李小慧, 石小鹏. 碱性体系电镀 Zn-Ni 合金中添加剂对镀层的影响 [J]. *工业设计*, 2011(8): 128-129.
- [57] KOVACS A, KONINGS R J M, GIBSON J K, et al. Quantum chemical calculations and experimental investigations of molecular actinide oxides [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(4): 1725-1759.
- [58] HONARPARVAR B, GOVENDER T, MAGUIRE G E, et al. Integrated approach to structure-based enzymatic drug design: molecular modeling, spectroscopy, and experimental bioactivity [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(1): 493-537.
- [59] ZHU T, XIAO X, JI C, et al. A new quantum calibrated force field for zinc-protein complex [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(3): 1788-1798.
- [60] BARONE V, CASARIN M, FORRER D, et al. Molecular dynamics simulations of the self-assembly of tetraphenylporphyrin-based mono layers and bilayers at a silver interface [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(38): 18434-18444.

(编辑 吕雪梅)