

## 表面活性剂对镁合金浸锌的影响

沟引宁, 李鑫洋

(重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054)

**[摘 要]** 研究了阳离子型表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)、阴离子型表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)以及非离子型表面活性剂(聚乙二醇)对镁合金浸锌液的稳定性、浸锌层表面形貌和耐腐蚀性能的影响。结果表明:随着表面活性剂加入,浸锌液稳定性明显改善;表面活性剂对浸锌层的表面形貌和耐蚀性影响较大,添加阴离子表面活性剂的浸锌层细小致密,耐蚀性能良好。

**[关键词]** 镁合金; 浸锌; 表面活性剂; 耐蚀性

**[中图分类号]** TQ174.443

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)01-0051-03

## Influence of Surfactant on Zinc Immersion for AZ91D Magnesium Alloy

GOU Yin-ning, LI Xin-yang

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

**[Abstract]** The effect of different surfactants, such as cationic surfactant cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), anionic surfactant neopelex (LAS) and non-ionic surfactant polyethylene glycol (PEG6000), on the stability of zinc immersion solution, morphology and corrosion resistance of zinc coating on AZ91D magnesium alloy was studied. The results show that the surfactants can evidently improve the stability of zinc immersion solution; The species of surfactants have an important effect on the morphology and corrosion resistance of zinc coating. After adding anionic surfactant, the zinc coating has excellent corrosion resistance due to its fine compact morphology.

**[Key words]** magnesium alloy; zinc immersion; surfactant; corrosion resistance

镁合金是最具应用潜力的轻质结构材料,它具有比强度高、导热导电性良好、电磁屏蔽性和环境相容性好以及阻尼减震性能良好等一系列优良特性,在多种领域获得了广泛应用<sup>[1-3]</sup>,但由于耐蚀性和耐磨性能差,作为结构材料使用时,必须进行适当的表面处理<sup>[3-5]</sup>。电镀和化学镀是目前广泛应用的镁合金表面处理方法<sup>[6-8]</sup>。由于镁合金比较活泼,若在其表面直接电镀或化学镀,则镀层结合力不够理想。镁合金浸锌工艺是解决这一问题最为简便、经济,也是工业上使用最多的工艺<sup>[9]</sup>。目前,国内外对于镁合金浸锌的研究主要集中在配方和工艺方面<sup>[9-15]</sup>,以期研究出简单易行、绿色环保、浸锌层耐蚀性及结合力良好的浸锌工艺。

表面活性剂具有润湿、起泡、增溶、乳化、洗涤及缓蚀的作用,已广泛应用于金属清洗、电镀与化学镀、金属防锈、复合镀等领域,但在镁合金浸锌液中的应用还未见报道。笔者在镁合金浸锌液中加入不同类型的表面活性剂,研究表面活性剂对浸锌液稳定性、浸锌层表

面形貌及耐蚀性的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验采用 AZ91D 镁合金作为基体材料,尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm。基材先依次用 400<sup>#</sup>, 600<sup>#</sup>, 800<sup>#</sup>, 1 000<sup>#</sup>, 1 200<sup>#</sup> 砂纸打磨抛光,再经冷水冲洗、酒精脱水,吹干后待用。

浸锌液配方:  $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$  120 g/L,  $Na_2CO_3$  5 g/L, NaF 7 g/L,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  30 g/L, 添加剂 0.1 g/L。所用试剂均为分析纯,以去离子水为溶剂。用氨水调节浸锌液 pH 为  $10 \pm 0.2$ , 浸锌温度 80 ℃, 浸锌时间为 6 min。

在上述浸锌条件下,添加等量(80 mg/L)的 3 种不同类型的表面活性剂,即阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(LAS)、阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和非离子型表面活性剂聚乙二

醇(PEG6000),对所得浸锌层的性能进行了研究。作为对比,同时制备了未添加表面活性剂的浸锌试样。

## 1.2 浸锌层性能测试

1) 采用 OLYMPUS GX51 金相显微镜观察浸锌层的表面形貌。

2) 利用 EG&G 273 电化学测试系统测试电化学阻抗谱和塔菲尔极化曲线。在 25 °C 条件下,将浸锌样品在 3.5% (质量分数,后同) NaCl 溶液中浸泡 30 min,之后测定电化学阻抗谱,测量在开路电位下进行,频率扫描范围为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz,扰动信号幅值为 10 mV。浸锌试样的塔菲尔曲线也在 3.5% NaCl 溶液中测得,采用标准三电极系统,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极,工作电极为暴露浸锌表面  $1 \text{ cm}^2$  的试样,试样在介质溶液中浸泡 30 min 后开始进行测试,扫描速度为  $1.0 \text{ mV/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂对浸锌液稳定性的影响

未添加表面活性剂的浸锌液浸锌时,易混浊,生成絮状物沉淀,使得浸锌液发生分解失效;而添加了 3 种表面活性剂后,浸锌液稳定性显著提高,在浸锌的 6 min 内溶液均比较澄清,未发生分解失效。这表明 3 种表面活性剂均能起到抑制浸锌液分解失效,稳定浸锌液的作用。

### 2.2 表面活性剂对浸锌层形貌的影响

图 1 为几种浸锌层的表面形貌。由图 1 可见,未添加表面活性剂的浸锌层疏松多孔,与之相比,添加不同表面活性剂的浸锌层的孔隙率均有所降低,致密性得到提高。这是由于表面活性剂在浸锌溶液中主要起

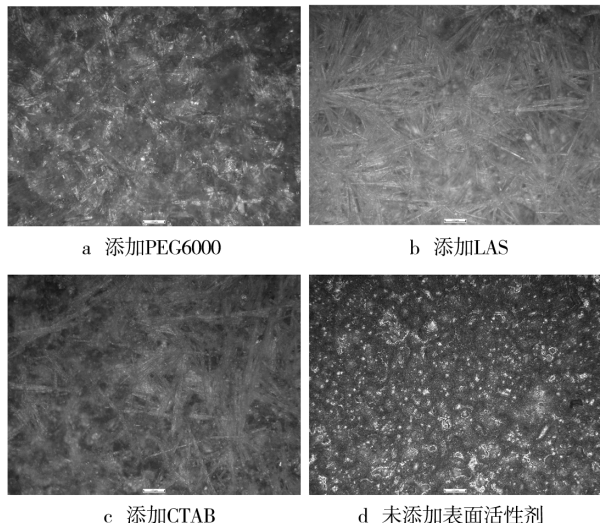


图 1 浸锌层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of samples

润湿剂的作用,表面活性剂吸附在基体表面,可降低浸锌溶液的表面张力,使液体容易在镁合金基体表面润湿和铺展,从而使浸锌层能更好地附着在基体上,这有利于得到均匀、致密的浸锌层。此外还可看出,表面活性剂不仅使锌层致密,而且改变了锌晶粒的生长方式。这是由于表面活性剂可以吸附在锌晶核的表面,或者作为诱导结晶作用的核心,这样就可以控制晶体的生长过程和稳定所形成的晶粒<sup>[16]</sup>。

对比几个图可见,添加 LAS 得到的浸锌层最为致密,而添加 PEG6000 得到的浸锌层仍有少量空隙存在。这是由于离子型表面活性剂的吸附性比非离子型表面活性剂强,因此其润湿效果往往优于非离子型表面活性剂的缘故<sup>[17]</sup>。

### 2.3 表面活性剂对浸锌层耐蚀性的影响

图 2 为浸锌样品的交流阻抗谱。由图 2 可见,不同工艺条件所得浸锌层的交流阻抗谱均由低频的感抗弧和高频的容抗弧组成,添加阴离子表面活性剂的浸锌层容抗弧半径最大,表明其耐蚀性最好,添加阳离子表面活性剂的浸锌层的容抗弧半径也明显大于另两种浸锌层,而添加非离子表面活性剂和未添加表面活性剂的浸锌层耐蚀性较差。

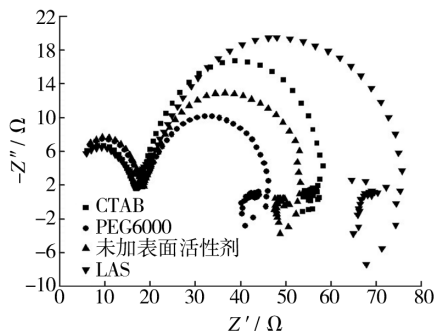


图 2 浸锌样品的电化学阻抗谱

Fig. 2 Impedance spectra of samples

图 3 为浸锌样品在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线,用电化学分析仪自带软件进行拟合,结果见表 1,其中  $E_{\text{corr}}$  为腐蚀电位,  $J_{\text{corr}}$  为腐蚀电流密度。由图 3 和表 1 可知,添加阴离子表面活性剂所得浸锌层的腐蚀电位最高,此时与基体形成的微电池电动势最小,即腐蚀驱动力小,而且其腐蚀电流密度最小,说明腐蚀速度最慢,浸锌层的耐蚀性最好,这与电化学阻抗谱以及浸锌层表面形貌的分析结果一致。原因是由于浸锌液中添加阴离子表面活性剂后,锌层表面致密、平整,当遇到腐蚀环境时,致密的浸锌层能够阻挡腐蚀性介质 ( $\text{Cl}^-$ ) 从溶液中扩散进入浸锌层,从而为基体提供更好的保护;而添加阳离子及非离子型表面活性剂得到的锌层不够致密,孔隙率较高,因而耐蚀性相对较差。

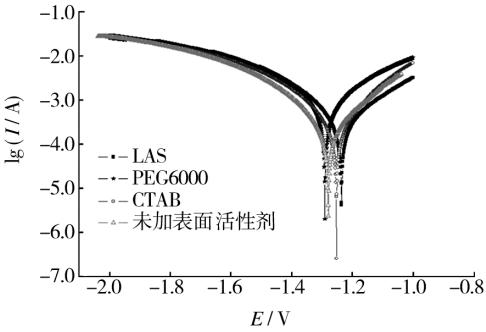


图 3 浸锌样品的塔菲尔极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of zinc dipping sample

表 1 拟合的腐蚀数据

Tab. 1 Corrosion data of four samples in 3.5% NaCl solution

试样	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
未添加表面活性剂	-1.280	3.299
添加 LAS	-1.237	2.079
添加 CTAB	-1.260	2.130
添加 PEG6000	-1.291	6.070

3 结论

1) 不同类型表面活性剂的加入均可提高浸锌液的稳定性。  
2) 表面活性剂对浸锌层的形貌和耐蚀性均有一定影响,添加阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠得到的浸锌层最为致密,耐蚀性能最优。

[ 参 考 文 献 ]

[1] 陈晓阳,曾大本. 镁合金铸件的应用现状及发展前景[J]. 铸造,1999(11):53-55.  
[2] 曾小勤,王渠东,吕宜振,等. 镁合金的应用新进展[J]. 铸造,1998(11):39-43.  
[3] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等. 镁合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报,2001,37(7):673-685.

[4] SONG G,ATRENS A. Understanding Magnesium Corrosion. A Framework for Improved Alloy Performance [J]. Adv Eng Mater,2003,5(12):837-858.  
[5] 余刚,刘跃龙,李瑛,等. Mg 合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报,2002,12(6):1087-1098.  
[6] 周婉秋,单大勇,曾荣昌,等. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法[J]. 材料保护,2002(7):1-3.  
[7] 古坤明. 镁合金表面技术研究进展[J]. 化学工程与装备,2010(1):148-150.  
[8] WU Li-ping,ZHAO Jing-jing,XIE Yong-ping,et al. Progress of Electroplating and Electroless Plating on Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2010, 20(2): s630-s637.  
[9] ZHANG Zi-ping,YU Gang,OUYANG Yue-jun,et al. Studies on Influence of Zinc Immersion and Fluoride on Nickel Electroplating on Magnesium Alloy AZ91D [J]. Applied Surface Science,2009,255(17):7773-7779.  
[10] 郭洪飞,安茂忠. 镁及镁合金电镀与化学镀[J]. 电镀与环保,2004,24(2):1-5.  
[11] 张春红,江溪,黄晓梅,等. 镁锂合金双配位剂浸锌溶液的研究[J]. 电镀与涂饰,2009,28(8):33-36.  
[12] 段剑辉,成旦红,李科军,等. 镁合金化学镀镍前浸镀锌-镍合金的研究[J]. 电镀与精饰,2009,31(8):1-5.  
[13] 钱建刚,徐敏,滕晓明,等. AZ91D 镁合金表面浸锌工艺研究[J]. 航空材料学报,2010,30(5):58-62.  
[14] 孙忠武,钱建刚,黄巍,等. 镁合金浸锌合金溶液中金属离子对浸锌层的影响[J]. 材料保护,2009,42(1):27-30.  
[15] ZHAO M J,CAI C,WANG L,et al. Effect of Zinc Immersion Pretreatment on the Electro-deposition of Ni onto AZ91D Magnesium Alloy [J]. Surface and Coatings Technology,2010,205(7):2160-2166.  
[16] 王伟松,钱建芳,王新荣. 表面活性剂在分散体系中的应用现状及发展趋势[J]. 中国高新技术企业,2010(24):189-190.  
[17] 万冰华,费敬银,高文娟. 纳米粒子表面改性研究[J]. 材料开发与应用,2010,25(4):98-104.

(上接第 50 页)

[5] 郝胜智,吴平生,张向东,等. 强流脉冲电子束表面处理[J]. 金属热处理,2008,33(1):77-81.  
[6] HAO Sheng-zhi,GAO Bo,WU Ai-min,et al. Surface Modification of Steels and Magnesium Alloy by High Current Pulsed Electron Beam[J]. Beam Interactions with Materials & Atoms,2005(240):646-652.  
[7] 李旻才,郝胜智,董闯,等. 强流脉冲电子束处理 AZ91 镁合金的显微结构及磨损性能变化[J]. 材料研究与应用,

2009,3(1):5-8.  
[8] 郝胜智,姜利民,张向东,等. 强流脉冲电子束表面处理对不锈钢 316L 耐蚀性能的影响[J]. 真空科学与技术学报,2006,26(Z1):166-170.  
[9] 关庆丰,邹广田,等. 强流脉冲电子束作用下金属材料的微观结构状态[D]. 长春:吉林大学,2005.  
[10] 郝胜智,张向东,邹建新,等. 强流脉冲电子束金属材料表面改性处理[J]. 航空制造技术,2007(z1):371-374.