DOI:10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2013.08.013

科技关注

氯化胆碱-尿素离子液体中镁合金表面电沉积电流密度对镀锌层性能的影响

王 巍[1,2]，初青伟[1]，梁 军[1]，戴剑锋[2]
(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室，甘肃 兰州 730000;
2. 兰州理工大学理学院，甘肃 兰州 730000)

[摘 要] 为了提高AM60B镁合金的耐腐蚀性能，以氯化胆碱-尿素(Reline)离子液体为电镀液，在AM60B镁合金表面脉冲电镀锌。利用扫描电镜、能谱仪、X射线衍射仪及涂层厚度测量仪研究了电沉积电流密度对镀锌层微观形貌及结构的影响；采用电化学极化曲线测试了不同电流密度下所得镀锌层的耐腐蚀性能。结果表明：随着电流密度的增加，镀锌层的晶粒逐渐变大，孔洞等缺陷减少，耐腐蚀性能先增强后减弱；当电流密度为5.0 mA/cm^{2}时，镀锌层均匀致密、光亮、无明显缺陷、与基体结合力好、耐腐蚀性能最佳。

[关键词] 电镀锌层；AM60B镁合金；氯化胆碱-尿素离子液体；电流密度；结合力；耐蚀性
[中图分类号] TQ153.1$^+$5 [文献标识码] A [文章编号] 1001-1560(2013)08-0001-04

0 前 言

镁合金比强度高，密度小，热导率较高、尺寸稳定性高、电磁屏蔽特性好、阻尼性和切削加工性能良好、易回收，在汽车、计算机、航空航天、手机、运动器材、手持工具和家用设备中广泛应用。但镁合金化学活性高，耐蚀性、耐磨性和抗蠕变性能差，制约了其应用。镁合金表面电镀锌可以显著提高其耐蚀性，同时也可作为后续处理的底层。氰化镀锌溶液均镀能力好，镀层光亮细致，但存在对环境污染严重、电镀需在高温下进行、镀液导电性较差、电流效率低、电镀过程因析氢会降低镀层抗拉强度等缺陷。无氰镀液稳定、成本低、无污染、电流效率高，但对试样有腐蚀作用，均镀能力和深镀能力较差，镀层结晶较粗，镀层的结合力和脆性方面不及氰化镀锌。

离子液体具有蒸气压低、稳定性好、不挥发、无污染、无毒性、对有机和无机化合物溶解性好等优点[1~4]；离子液体为全离子结构，具有良好的导电性，既可作溶剂，又可作电解质[5]。就电沉积而言，离子液体兼具了高温熔融盐和水溶液的优点[6]：较宽的电化学窗口，有的高达4 V，远高于水溶液的，在室温下就可以使沉积电势较负的金属和一些难以从水溶液体系中沉积出来的活泼金属如镁和锂从离子液体中沉积出来；提高了电沉积电流效率，有效避免了电解液的分解，还可避免析氢而产生的氢脆，副反应少，金属镀层质量更好[3,4,7~9]。此外，离子液体黏度较大、扩散速度慢、易获得纳米级金属粒子，使镀层晶粒细化，更加致密[10]。传统咪唑类和吡啶类离子液体存在制备繁琐、提纯困难、成本较高、产率低等缺点[3]，制约了其产业化进程。氯化胆碱-尿素(Reline)离子液体是一种低共熔混合物，具有离子液体的普遍性质，其在大气中稳定性好、容易获得、可循环使用、原材料便宜，不易造成化学污染[3,10]，不具腐蚀性。目前，电沉积锌镀层的研究主要在钢材上进行，在镁合金上的较少。有报道称从Reline离子液体中在镁合金上成功制备了电沉积锌层，考察了基体组成、前处理以及电流波形等对镀层形貌及耐腐蚀性能的影响[7,11]。结果表明，电流波形对镀层的质量与性能有重要影响，与常规直流电镀相比，脉冲电镀制备的镀锌层更加均匀致密，与基体的结合力更好，能更有效地提高镁合金的耐蚀性能。但上述研究未对脉冲电

[收稿日期] 2013-02-20
[基金项目] 中国科学院“百人计划”(YOO230YBR1)资助
[通信作者] 梁 军(1979-)，研究员，博士，主要从事轻金属材料环境行为与表面工程的研究，电话：0931-4968381，E-mail：jliang@licp.cas.cn

Vol.46 No.8 Materials Protection Aug. 2013

镀工艺参数进行更系统深入的研究。

本工作采用 Reline 离子液体在镁合金表面脉冲电镀锌，重点研究了电流密度对镀锌层的晶粒尺寸、微观形貌、致密性和耐腐蚀性能的影响。

1 试 验

1.1 基材前处理

基材为 AM60B 镁合金，成分(质量分数，%)：95.40～95.60 Mg，0.20 Al，0.26～0.50 Zn，余量为 Fe，尺寸为 36 mm×20 mm×2 mm。预处理[7]：打磨(用 800～2 000 号砂纸逐级打磨后，机械抛光至呈现金属光泽)→除油(40 g/L NaOH，20 g/L Na_2CO_3，30 g/L Na_3PO_4，65 ℃，10 min)→酸洗[165 mL/L H_3PO_4(85%)，1 g/L $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$，45 ℃，15 s]→碱洗(80 g/L $Na_4P_2O_7$，20 g/L Na_2CO_3，30 g/L $NaNO_3$，75 ℃，10 min)→活化[400 mL/L HF(40%)，室温]→浸锌(30 g/L $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$，120 g/L $Na_4P_2O_7$，5 g/L NaF，6 g/L Na_2CO_3，75 ℃，10 min)→热风吹干；每步工艺之间用蒸馏水清洗试样。

1.2 Reline 离子液体电镀锌

(1) Reline 离子液体的配制　将氯化胆碱(99%，分析纯)、尿素(99%，分析纯)和 $ZnCl_2$ 按摩尔比 1.00∶2.00∶0.25 混合均匀，于控温磁力搅拌器中恒温 80 ℃加热并搅拌，至完全溶解，形成无色透明液体，即成Reline离子液体[12]。

(2) 电镀锌　设备为 SMD-30P 型多脉冲电镀电源；阳极为 80.0 mm×70.0 mm×0.1 mm 纯锌板，阴极 AM60B 镁合金，两电极间的距离为 70 cm；频率为 2 000 Hz，占空比为 3/4；时间为 120 min，温度为 80 ℃；电流密度分别为 4.0，5.0，6.0 mA/cm²。镀完后用丙酮超声波清洗试样。

1.3 镀层性能测试

(1) 形貌、成分、结构及厚度　采用 JSM-5600LV 型低真空扫描电镜(SEM)及其自带的 X 射线能量色散谱(EDS)观察镀层的表面及截面形貌、分析其成分；采用 D/Max-2400 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)分析镀层晶体结构；采用 fischer FMP40 涂层测厚仪测量镀锌层的厚度。

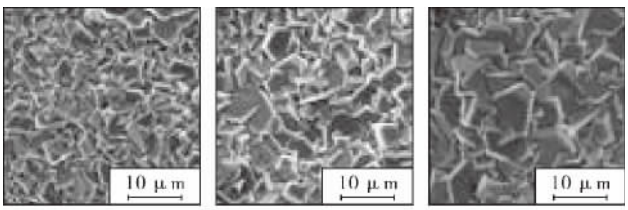
(2) 结合力　采用划痕法测试，选用含 6 个刀片的划刀(刀片间齿距为 1.0 mm)沿 45°方向以十字交叉方式划去表面镀层，露出基体与镀层界面，形成栅格。然后用软刷轻刷镀层表面，以除去多余的碎屑。观察划痕处是否有起皮、剥落，以此判断镀锌层与基体的结合程度。

(3) 极化性能　采用 PGSTAT302N 型 AUTOLAB 电化学工作站测试极化曲线：腐蚀介质为 0.1 mol/L NaCl 溶液，参比电极为 Ag/AgCl 电极，辅助电极为铂片电极，工作电极为镀锌试样，有效工作面积为 0.5 cm²；测试在室温下进行，镀锌试样在腐蚀介质中浸泡 30 min 后再开始测试；扫描速度为 1 mV/s，扫描范围为 -1.8～-0.4 V。

2 结果与讨论

2.1 镀锌层的厚度、表面及截面形貌

图 1 为不同电流密度下所得镀锌层的表面 SEM 形貌。从图 1 可以看出：镀层主要由不规则的多边形晶粒组成，镀层均匀、平整，各晶粒之间排列紧密；随着电流密度的增大，晶粒尺寸也逐渐变大；当电流密度较大(6.0 mA/cm²)时，由于晶粒沉积速度较快，大晶粒较多，镀锌层疏松且边缘出现了发黑现象，而黑色部分的镀层与基体结合力极差；电流密度较小(4.0 mA/cm²)时，由于晶粒沉积速度较慢，镀层较薄，孔洞较多，晶粒局部堆积现象明显，导致镀层均匀性较差，甚至露出部分底材；电流密度为 5.0 mA/cm²时，晶粒堆积现象相对较弱、大晶粒也较少，所得镀层孔洞少、均匀致密、平整光亮。



(a) 4.0 mA/cm²　(b) 5.0 mA/cm²　(c) 6.0 mA/cm²

图 1　不同电流密度下镀锌层的表面 SEM 形貌

4.0，5.0，6.0 mA/cm² 电流密度下所得镀锌层的厚度分别为 23.0，23.9，24.3 μm。可见，不同电流密度下所得镀锌层的厚度差异不大，这是因为电流密度变化范围较小，对膜厚的影响较小。

图 2 为电流密度为 5.0 mA/cm² 时所得镀锌试样的截面 SEM 形貌。由图 2 可以看出，镀锌层厚度均匀、膜层平整致密，与基体紧密结合，未出现分层现象，这都有利于提高镀层的防护性能。

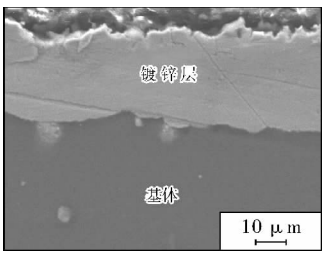


图 2　镀锌层试样的截面 SEM 形貌

2.2 镀锌层的成分

图3和图4分别为电流密度为5.0 mA/cm²时，AM60B镁合金表面镀锌层的EDS谱和XRD谱。图3显示，镀层中锌的含量为100%。图4显示，主要的衍射峰为Zn衍射峰，同时还检测到了Mg衍射峰。Mg衍射峰的出现是因为X射线穿入较深，到达了镁合金基体。由此可以确定，得到的镀层是纯锌层。

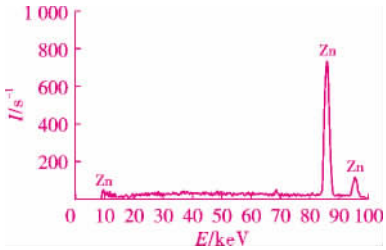


图3 镀锌层的EDS谱

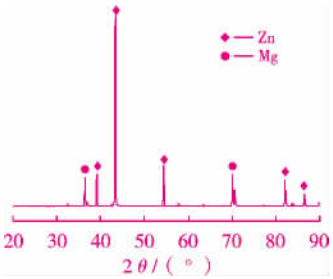


图4 镀锌层的XRD谱

2.3 镀锌层的结合力

图5为电流密度为5.0 mA/cm²时所得镀锌层经结合力测试后划痕处的SEM形貌。从图5可以看出，外力破坏痕迹周围的镀层无起皮、剥落或破裂现象，说明镀锌层与镁合金基体结合紧密，不易脱落。

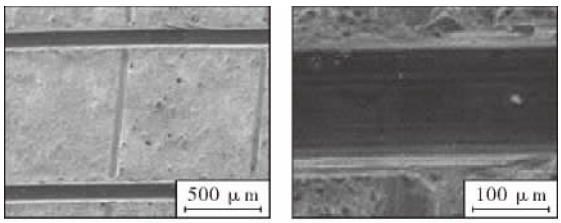


图5 结合力测试后镀锌层划痕处的SEM形貌

2.4 镀锌层的耐腐蚀性能

图6为不同电流密度下所得镀锌层、AM60B镁合金及纯锌的动电位极化曲线，表1为相应的电化学拟合参数。从图6可以看出：5种试样的极化曲线具有相似的形状；极化曲线的阴极区主要为析氢反应，当电位正于腐蚀电位后，进入阳极区，腐蚀电流迅速增大，随后进入钝化区，电位超过一定值后，发生过钝化，电流再次迅速增大[1]。从表1可以看出：电流密度为4.0 mA/cm²时，镀锌试样的腐蚀电位E_{corr}为−1 415 mV，与镁合金基体的腐蚀电位相同，腐蚀电流密度J_{corr}由镁合金基体的1.78 ×10⁻⁶ A/cm²增大到2.13 ×10⁻⁵ A/cm²，说明此条件下，镀锌层不仅没有为镁合金基体提供防护作用，反而加速了其腐蚀；电流密度为5.0 mA/cm²时，腐蚀电位E_{corr}正移至−1 306 mV，腐蚀电流密度J_{corr}为8.07 ×10⁻⁶ A/cm²，镀锌层耐蚀性比4.0 mA/cm²时明显提高，且与纯锌较为接近；电流密度为6.0 mA/cm²时，镀锌层的耐蚀性又有所降低。结合镀层表面形貌可知：电流密度过小，所沉积的晶粒较小，晶粒局部堆积现象明显，镀层孔洞较多，有效厚度较薄，镀锌层在腐蚀介质中浸泡一段时间后，容易发生穿透性点蚀，最终在镀锌层与基体之间形成腐蚀电偶，加速了基体的腐蚀；电流密度为5.0 mA/cm²时，均匀致密、缺陷少的镀锌层具有优异的耐腐蚀性能，可为镁合金基体提供较好的防护作用；电流密度过大时，晶粒较大，大晶粒多，使得镀锌层相对疏松，有效厚度略薄，镀锌层不能为镁合金基体提供有效防护。

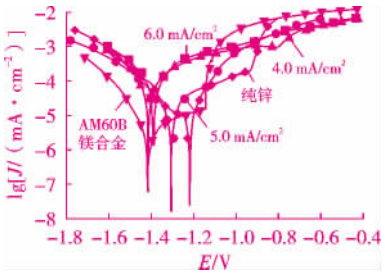


图6 AM60B镁合金、镀锌层及纯锌的动电位极化曲线

表1 极化曲线的电化学参数

试样	E_{corr}/mV	J_{corr}/(A·cm⁻²)
镀锌试样(4.0 mA/cm²)	−1 415	2.13 × 10⁻⁵
镀锌试样(5.0 mA/cm²)	−1 306	8.07 × 10⁻⁶
镀锌试样(6.0 mA/cm²)	−1 388	1.77 × 10⁻⁵
AM60B镁合金	−1 415	1.78 × 10⁻⁶
纯Zn	−1 216	1.47 ×10⁻⁶

3 结 论

(1) Reline离子液体中，在AM60B镁合金表面脉冲电镀锌，电流密度对镀锌层质量的影响较为明显，随着电流密度的增加，镀锌层颗粒逐渐变大，晶粒堆积现象减弱，大晶粒增多，孔洞等缺陷减少，镀锌层的耐腐蚀性能先增强后减弱。

(2) 当电流密度为5.0 mA/cm²时，镀锌层表面均匀致密、平整光亮、无明显缺陷，耐腐蚀性能与纯锌相

近，可为 AM60B 镁合金基体提供较好的防护作用。

[参 考 文 献]

[1] Yang M H, Sun I W. Electrodeposition of antimony in a water-stable1 -ethy1 -3 -methylimidazolium chloridetetra -fluoroborate room temperature ionic liquid [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(11): 1 077 ~ 1 084.

[2] Hagiwara R, Ito Y. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 105(2): 221 ~ 227.

[3] 付雄之,于爱风,顾建胜. 室温离子液体中电沉积金工艺研究 [M]. 材料保护,2009,42(2): 22 ~ 24.

[4] Mukhopadhyay T, Freyland W. Electrodeposition of Ti nanowires on highly oriented pyrolytic graphite from an ionic liquid at room temperature [J]. Langmuir, 2003, 19(6): 1 951 ~ 1 953.

[5] 王晓娟,李 慧,王 娇,等. 钴锌合金在氯化胆碱-尿素离子液体中的电沉积行为 [J]. 材料保护, 2010, 43(3): 30 ~ 33.

[6] Zhang S Y, Li Q, Chen B,et al. Electrodeposition of zinc on AZ91D magnesium alloy pre-treated by stannate conversion coatings [J]. Materials Corrosion, 2010, 61(10): 860 ~ 865.

[7] 杨海燕,郭兴伍,吴国华,等. AZ91D 镁合金在氯化胆碱-尿素离子液体中电镀 Zn 的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010,30(2): 155 ~ 160.

[8] Yang H Y, Guo X W, Wu G H, et al. Research progress of electrodeposition in ionic liquids [J]. International Materials Reviews, 2009, 23(3): 17 ~ 21.

[9] 薛 红,韦风云,吴庆海,等. 室温离子液体在镀层电沉积中的应用 [J]. 有色金属, 2007,59(4): 115 ~ 117.

[10] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline based ionic liquids [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(19): 6 497 ~ 6 499.

[11] Bakkar A, Neubert V. Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: From corrosion to successful plating [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(9): 2 428 ~ 2 435.

[12] Abbott A P, Davies D L, Capper G, et al. Ionic liquids and their use as solvents: WO,2002026701A2 [P]. 2002-04-04.

编校:严 灿

Vol.46 No.8 Materials Protection Aug. 2013

Journal of Materials Protection

(Monthly, Started in 1960)

ISSN 1001-1560 Aug. 2013 Vol. 46 No. 8 Serial No. 415

Contents & Abstracts