

9284-287

Al-Mn 合金镀层的研究*

孙淑萍 李娟 尹彦冰¹ 褚松竹 邱竹贤

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110006)

(1 齐齐哈尔大学化工系 齐齐哈尔 161006)

TQ153} 2

摘要 在200℃共融的氯化物熔盐中,以 $MnCl_2$ 作为添加剂,电沉积出Mn含量为18%~40%的Al-Mn合金镀层.结果表明,当合金镀层中Mn含量超过31%时,具有单一的非晶态镀层,单相非晶态镀层的耐蚀性、硬度等性能均优于双相镀层.Ti和Ce的加入,促进了Al-Mn金属玻璃的形成,使Mn含量较低的单相非晶体Al-Mn合金电沉积成为可能,提高了Al-Mn合金镀层的耐蚀性和硬度,使其点蚀电位提高了200 mV,镀层硬度提高到800 Hv.

关键词 熔盐 Al-Mn合金 镀层

中图分类号 TQ153.2

文献标识码 A

文章编号 1002-6495(2000)05-0284-04

电沉积, 氯化物熔盐, 耐蚀性

THE INVESTIGATION OF Al-Mn COATINGS ELECTRODEPOSITED FROM MOLTEN SALT ON STEEL

SUN Shuping, LI Juan, YIN Yanbing¹, CHU Songzhu, QIU Zhuxian

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006)

(1 Department of chemistry and engineering of Qiqihaer University, Qiqihaer 161006)

ABSTRACT The electrodeposition of Al-Mn and Al-Mn-Ti (Ce) alloys on steel substrate were studied at 200℃ from eutectic chloride molten salt with a controlled addition of $MnCl_2$, $TiCl_3$ and $CeCl_4$. It was shown that the Al-Mn alloy coating with single amorphous structure can be obtained when Mn content is above 31%, and the corrosion resistance, hardness as well as decorative properties of single-phase amorphous coatings are superior to those of dual-phase coating. Compared with aluminum, increasing of 350~450 mV for pitting potential and 470~560 Hv for microhardness were observed in the single amorphous coatings. Moreover, It is shown that the addition of elements titanium and cerium can improve the formation of metallic glassy structure of Al-Mn in the coating and can make the amorphous Al-Mn phase to form easily in low Mn content. The addition of element Ce or Ti can enhance the corrosion resistance and hardness, i. e. raise the pitting potential for 100~200 mV, the hardness of the coatings can be increased up to 800 Hv.

KEY WORDS Al-Mn alloy, electrodeposition, molten salt

由于Al-Mn合金镀层出色的耐蚀性和装饰性引起了广泛注意, Shibuya^[1-7]等发现了金属玻璃结构, 更加引起人们对Al-Mn合金镀层的兴趣. Ti和Ce的加入改善了Al-Mn合金镀层的耐蚀性和硬度. 本文

以 $NaCl + AlCl_3$ 作为主盐, $MnCl_2$ 、 $TiCl_3$ 和 $CeCl_4$ 作为添加剂, 在钢板或不锈钢板上得到Al-Mn、Al-Mn-Ti和Al-Mn-Ce合金镀层, 所得镀层光亮、密实、结合性好.

1 Al-Mn合金镀层形成的基本原理

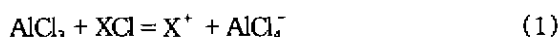
Al-Mn合金镀层的沉积过程, 是由Al和它的合金一起从氯化熔盐电解质中沉积出来. 在 $AlCl_3:XCl$ ($X=K, Na, Li$) = 2:1(摩尔比)熔盐中, 存在着下列

* 国家自然科学基金资助项目(No. 59974008)

收到初稿: 1999-12-01, 收到修改稿: 2000-02-10

作者简介: 孙淑萍, 女, 1962年出生, 讲师, 博士生

平衡:

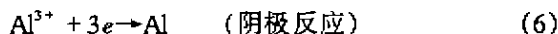
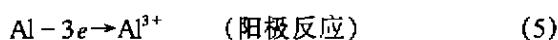


在阴极上电沉积的还原反应机理如下:



为了得到光亮的镀层,使反应(3)优先发生, AlCl_3 在熔盐中要保持一定活度,使 Al_2Cl_7^- 能保持较好质量扩散。

本实验中作为阳极的纯铝板,在熔盐中溶解,释放出 Al^{3+} ,同时 Al^{3+} 在阴极的钢板上得到电子,形成 Al-Mn 合金镀层。



同理,当 TiCl_3 和 CeCl_4 加入 AlCl_3 -NaCl-KCl-MnCl₂ 熔盐中时,就形成了 Al-Mn-Ti 或 Al-Mn-Ce 合金镀层。

2 实验方法

所用的熔盐的组份均为分析纯,无水 AlCl_3 、NaCl、KCl 在 400℃ 干燥 4 h, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 250℃ 下加热 4 h,进行脱水; TiCl_3 、 CeCl_4 在同样条件下进行脱水、干燥。熔盐的组成为 AlCl_3 :NaCl:KCl = 2:0.5:0.5(摩尔比)。熔盐在 150℃ 熔融,并用干燥的 HCl 气体进行脱水,加入适量的 MnCl_2 ,把温度升到 200℃,整个电镀在 200℃ 下进行,阴极电流密度 20~150 mA/cm²,电压 1.5~3 V,电镀时间 7~15 min,并用氩气进行保护。

镀层的成份、表面形貌采用 EMP-810 型电子探针微观分析仪研究。镀层的结构用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射分析仪测试。镀层的耐蚀性通过 ES-511 型电位扫描信号发生器, NP-G1020ED 型恒电位仪和 3067 型记忆式函数记录仪测定其在 3%NaCl 溶液中的阳极极化曲线来评定,镀层的硬度由 71 型显微硬度仪测试。

3 结果与讨论

3.1 沉积层的微观结构

3.1.1 相结构 图 1 为沉积层的 XRD 分析结果。图 1(a)表示当沉积层中 Mn 的含量超过 31% 时,得到了非晶型金属玻璃结构。例如,宽漫射峰代替了尖锐的布喇格衍射。随着 Mn 含量的递减,铝(111)布喇格衍射峰开始出现,峰的密度逐渐增加(其中 Fe、Fe-C 峰是由 A3 钢或不锈钢基体产生的)。

由图可以看出,当 Mn 的含量少于 26%,由非晶体的金属玻璃相和铝相组成。通过计算机处理,非晶体组成为 Al_6Mn 。从 Al-Mn 体系的平衡相图可知,Al 和 25%Mn 达到平衡,同时 Al_6Mn 和 Al_4Mn 平衡共存。但是在实验中 Al_6Mn 金属玻璃可能与 Al 共存直到含 34%Mn;而 Al_4Mn 相就观察不到了。因此可以断定 Al-Mn 合金镀层是热力学不平衡状态。

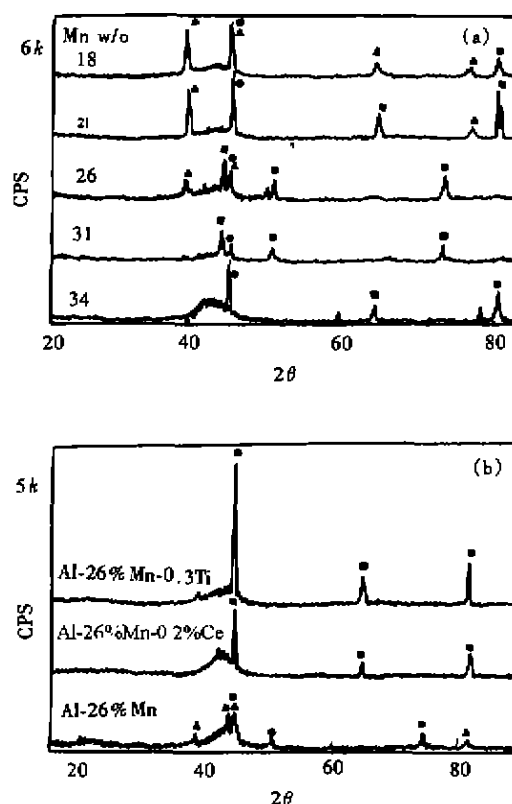


Fig. 1 The X-ray analytical results for the Al-Mn alloy deposits with different compositions
(▲-Al; □-Fe; ■-Fe-C; ·-Cu; 40 KV)

图 1(b)显示了添加 Ti 和 Ce 的 Al-Mn 沉积层的 X-射线衍射图。与图 1(a)比较,Ti 和 Ce 促进了 Al-Mn 金属玻璃的形成,其结果使锰含量较低时产生单相非晶体 Al-Mn 合金,从而有利于克服高锰含量的沉积层脆性的缺点。

3.1.2 表面形貌 图 2 是 Al-Mn 合金镀层的表面形貌照片。由照片可以看出,镀层中 Mn 含量较低时,表面呈现花状。含 Mn 较低时,有轻微单质 Al 沉积的特性—枝状沉积,这一点在镀层的性能上也有表现,耐蚀性稍差。当镀层中 Mn 含量较高时,镀层表面有普通合金镀层所特有的单个或长串的瘤节状凸起物。

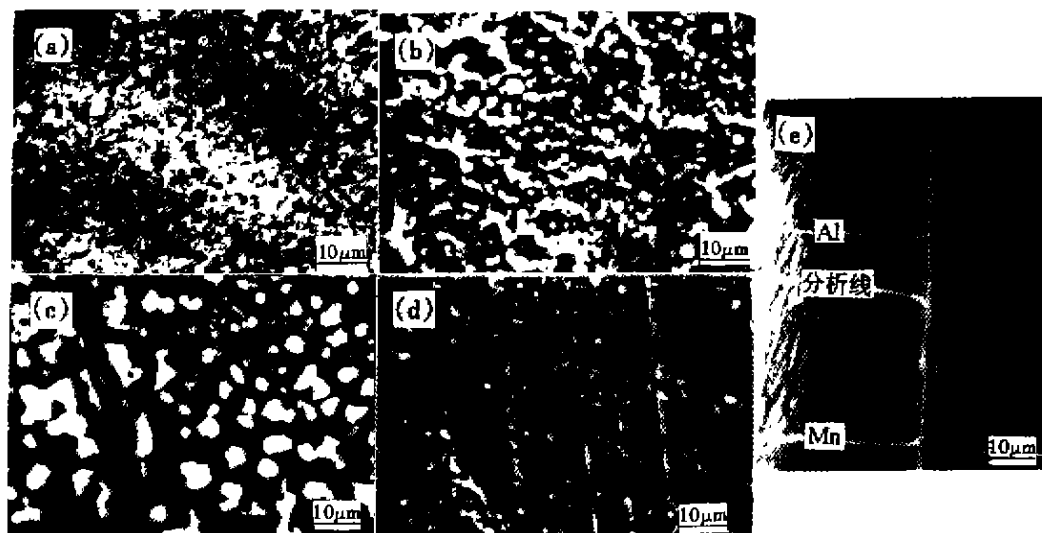


Fig. 2 The photograph of the surface of the Al-Mn alloy deposits with different compositions and binary analysis of Al-31% Mn alloy coating (a) 21% Mn; (b) 31% Mn; (c) Al-31% Mn-0.2% Ce; (d) Al-31% Mn-0.3% Ti; (e) 31% Mn

从外观上看,含锰 18%~26% 的 Al-Mn 合金镀层为类似普通铝合金的银白光亮;31%~34% 为类似亮镍和铬镀层的镜面光亮.根据 X-射线衍射分析,镀层的外貌与镀层中的金属玻璃相的比率有关.图 2(c)(d) 是 Al-31% Mn-0.2% Ce 和 Al-31% Mn-0.3% Ti 镀层表面形貌图.结果显示即使是添加很少量的 Ti 和 Ce,镀层的显微结构也发生明显的变化.Ce 的加入导致镀层表面凸起物增多,Ti 的加入使瘤节状物几乎全部消失,镀层表面细密、光滑.这说明 Ti 元素具有细化镀层颗粒的特性.

3.2 镀层性能

3.2.1 耐蚀性 由于铝合金属于钝性金属,其腐蚀破坏主要是在含 Cl^- 的介质中发生的点蚀,因此本文采用了强化腐蚀手段,考察 Al-Mn 合金镀层在 3% NaCl 溶液中的阳极极化行为来评定镀层的耐蚀性,其结果如图 3(a) 所示.铝合金镀层的点蚀电位比纯铝高,含锰 18%~26% 的合金镀层的点蚀电位比纯铝高 150 mV,含锰 31%~34% 合金镀层点蚀电位比纯铝高约 450 mV.

添加剂 Ti 和 Ce 的加入对于单相的 Al-Mn 合金镀层电化学行为影响如图 3(b) 所示.结果显示了 Ti 和 Ce 的加入,使 Al-Mn 合金镀层点蚀电位增加了 100~200 mV. Ti 对点蚀电位提高的幅度较大.

3.2.2 镀层的硬度 镀层的硬度与磨损的阻力有关.沉积层组成对硬度的影响如图 4 所示.结果显示了沉积层的硬度随着镀层中 Mn 含量的增加而

增加.根据前述的 X-射线衍射分析结果,可知镀层含 Mn 26%~31% 时硬度值突变是由于镀层发生晶型转变所致,即具有单相非晶态组织的合金镀层硬度比双相组织的高.从图中还可以看出,Ce 元素的加入显著增加了沉积层的硬度,使镀层硬度增大到 800 Hv,如前面的图 1 所示,其结果是由于 Ce 的加入影响了镀层的结构所致. Ti 元素的加入对镀层的硬度也有增加,这也与镀层的结构变化有关.但是, Ti 和 Ce 对沉积层硬度影响的机理目前尚不清楚.

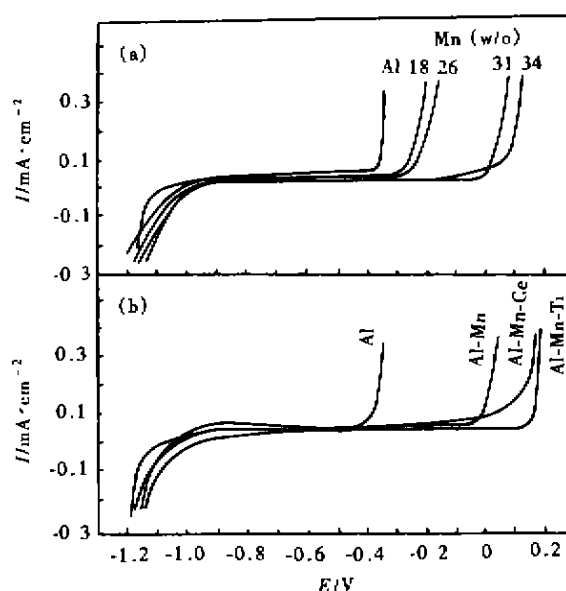


Fig. 3 The potentiodynamic curves for the Al-Mn alloy deposits with different compositions

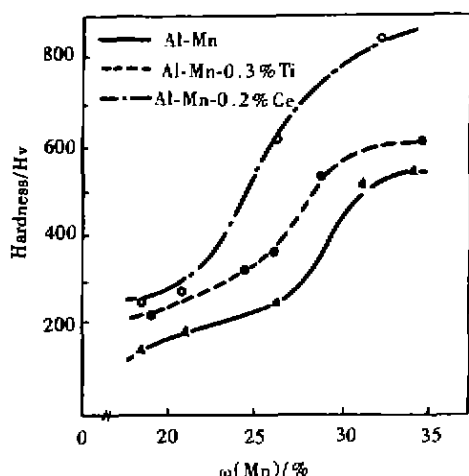


Fig. 4 The hardness of Al-Mn alloy deposits with different compositions

3.2.3 结合力 利用弯曲法弯至 180℃ 和急冷法(200℃ 电镀后室温水洗)对镀层和钢铁基体的结合力进行检验, Al-Mn 合金镀层与基材结合良好, 但镀层的厚度过大($>20\ \mu\text{m}$)则镀层在弯曲时易断裂, 而且随 Mn 含量的增加, 这一现象趋于明显。

4 结论

1 本实验中获得含锰 18%~35% 的光亮性 Al-Mn 合金镀层, 当含锰 18%~26% 时由铝和 Al-Mn 非晶态两相组成; 当含锰 31% 以上时得到单相非晶态

镀层, 其非晶型组成为比例近似于金属间化合物 Al_6Mn 的金属玻璃。而 Ti 和 Ce 的加入促进了 Al-Mn 金属玻璃的形成, 使锰含量较低时, 单相非晶体 Al-Mn 合金电沉积成为可能。

2 具有单相非晶态结构的 Al-Mn 合金镀层比双相镀层具有更优异的耐蚀性。在 3% NaCl 溶液中, 单相镀层的点蚀电位比双相镀层高 350 mV 左右。此外, 非晶态单相 Al-Mn 合金镀层的硬度可达 560 Hv, 为双相镀层的 2~3 倍, 比纯铝板的硬度高 100 倍左右。Ti 和 Ce 的加入大大提高了 Al-Mn 合金镀层的耐蚀性, 使其点蚀电位提高了 100~200 mV; 同时也提高了镀层的硬度, 使镀层的硬度提高到 800 Hv。

参考文献

- (1) Shibuya A, Uchida J, Yamamoto Y, et al. Molten Salts and High Temperature Chemistry, 1992, 6:931
- (2) Stafford G R. Electrochemical Society, 1989, 136(3):635
- (3) Grushko B, Stafford G R. Metallurgical Transactions A, 1989, 20(8):107
- (4) Maffat T P, Stafford G R, Hall D E. Electrochemical Society, 1993, 140(10):2779
- (5) Janowski G M, Stafford G R. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(10):2715
- (6) Maffat T P. Electrochemical Society, 1994, 141(11):L115
- (7) Georgia manoli, Yannis Chrysoulakos, Jean-Claude Pogniet. Plating and Surface Finishing, 1991, 3:64

《中国腐蚀与防护学报》地址变更启事

由于工作需要,《中国腐蚀与防护学报》编辑部迁移新址,特此通告。

地址:沈阳市文化路 72 号

中国科学院金属研究所

邮编:110015

电话:(024)23843531-55120

传真:(024)23894149

E-mail: cxhuang@imr.ac.cn