

文章编号: 1004-0609(2006)04-0575-05

Al-Mg 合金镀层的制备与性能^①

王吉会, 张爱平, 刘翔, 田维静
(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 利用 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4 + \text{MgBr}_2$ 有机溶剂体系在碳钢基体上电沉积出 Al-Mg 合金镀层, 并对不同沉积电流密度下 Al-Mg 镀层的表面形貌、成分、结构、厚度、结合力和耐蚀性进行了研究。结果表明: 沉积出的铝镁合金镀层表面光滑、均匀、致密; 膜层中的镁含量随沉积电流密度的增加而增大, 且以 Al-Mg 固溶体形式存在, 并按(200)面的结构生长; 随沉积电流密度的增加, 铝镁合金镀层的厚度与晶格常数呈线性增大; 在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性呈先增大后减小的规律; Al-Mg 镀层与碳钢基体的结合力良好, 均大于 50 N; Al-Mg 镀层的沉积速率、结合力和耐蚀性均高于相同沉积条件下的纯铝镀层; Al-Mg 合金镀层沉积的最佳电流密度为 0.75~1.50 A/dm²。

关键词: Al-Mg 合金; 电镀; 有机溶剂体系; 组织结构; 耐蚀性

中图分类号: TQ 153.19

文献标识码: A

Preparation and properties of Al-Mg electrodeposited coating

WANG Jihui, ZHANG Aiping, LIU Xiang, TIAN Weijing
(School of Materials Science and Engineering,
Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Aluminum-magnesium alloy coatings were electroplated onto carbon steel by using $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4 + \text{MgBr}_2$ organic solvent electrolyte, and the surface morphology, composition, structure, thickness, adhesion and corrosion resistance of aluminum-magnesium alloy coatings were observed and determined. The results show that the deposited aluminum-magnesium alloy coating is smooth, uniform and compact. The component of magnesium exists in the coating with Al-Mg solid solution and forms in the structure of (200) orientation. With increasing current density, the magnesium content, lattice parameter and thickness of coatings rise linearly. Al-Mg alloy coatings have a good adherent to the substrate (larger than 50 N), and have a high corrosion resistance in 3.5% NaCl solution. The deposition rate, adhesion force and corrosion resistance of aluminum-magnesium alloy coating are greater than that of pure aluminum coating under the same electrodeposited condition. The optimum current density for Al-Mg alloy coatings in organic solvent electrolyte is ranged from 0.75 to 1.50 A/dm².

Key words: Al-Mg alloy; electroplating; organic solvent electrolyte; microstructure; corrosion resistance

铝和铝合金具有优异的耐蚀性、装饰性、抗氧化性和可加工性能, 是一种理想的钢铁构件防护层^[1]。然而由于 Al 的标准电极电位为 -1.66 V, 比氢的电位还负, 使得铝的电镀只能在一个绝对不含水的、非水电解质体系中进行^[1, 2]。

在电镀铝及铝合金的有机溶剂、无机熔盐和有机熔盐等 3 种体系中^[1-3], 有机溶剂体系是使用最早、应用最广泛的电镀铝体系; 如 Couch 等^[4]、Ishibashi 等^[5]、Lefebvre 等^[6] 分别采用 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 、二乙基醚、 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 、四氢呋喃、 $\text{AlBr}_3 + \text{MBr} + \text{苯(甲苯)}$ 等不同的有机溶剂体系, 获得了高纯度的铝镀层。但由于纯铝镀层晶粒粗大,

① 基金项目: 国家自然科学基金与中国工程物理研究院 NSAF 联合基金资助项目(10376023)

收稿日期: 2005-10-19; 修订日期: 2005-12-20

通讯作者: 王吉会, 副教授; 电话: 022-27890010; 传真: 022-27407338; E-mail: jhwang@tju.edu.cn

且膜层不可避免地存在一定的孔隙,致使其耐蚀性大为降低。

为改善纯铝镀层的耐蚀性,常需要在电镀纯铝涂层的基础上进行铝合金的电镀^[7, 8]。因为合金元素如 Mo、Ti、Cr、Ni 等的加入,能细化 Al 镀层的晶粒、提高氧化膜的致密性和厚度,进而增强镀层的耐蚀性^[9-13]。Eckert^[14]在 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 有机溶剂体系的基础上通过加入 MgBr_2 组分制备出 Al-Mg 合金镀层,但并没有对 Al-Mg 合金镀层的组织、性能及电镀工艺的影响进行研究。此外,到目前为止国内外尚未见到进行 Al-Mg 合金电沉积的报道,使得 Al-Mg 耐蚀合金镀层的开发和应用受到严重的制约。

本文作者在 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 的四氢呋喃-苯有机溶剂体系电镀纯铝膜层的基础上,利用 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4 + \text{MgBr}_2$ 的四氢呋喃-苯有机溶剂体系在低碳钢基体上进行了 Al-Mg 合金的电镀实验,并就不同电镀工艺参数对合金镀层的表面形貌、成分、结构、厚度、结合力以及耐蚀性能的影响等进行了系统的分析,以期获得最佳的施镀工艺和镀层性能。

1 实验

1.1 镀层制备

选用分析纯的四氢铝锂、无水氯化铝、六水溴化镁、苯和四氢呋喃试剂,在 25℃、氩气保护的气氛下配制成 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4 + \text{MgBr}_2$ 的四氢呋喃-苯的有机电解液,电解液中 Al 与 Mg 含量的摩尔比为 10:1,电解液的制备方法详见文献[15]。

采用 Q235 低碳钢作为基体试样(阴极),试样的尺寸为 30 mm × 20 mm × 3 mm。电镀前,基体试样经砂纸依次打磨抛光、碱洗、酸洗、水洗、干燥、丙酮溶液浸泡 60~90 s、加入水杨酸的四氢呋喃溶液浸泡 30~120 s 等处理。阳极材料选用纯度为 99.99% 的高纯铝片,并经砂纸打磨抛光、碱洗、水洗、丙酮洗、干燥等预处理过程。

利用三颈平底玻璃烧瓶(约 500 mL)作为电镀槽,在室温、通氩气的情况下,以带电入槽的方式将基体试样放入镀液中,在选定的电流密度和电镀时间下进行电镀。电镀结束后,在氩气保护下取出试样,经丙酮洗、干燥后进行镀层组织和性能测试。在电镀过程中,选择的沉积电流密度分别为 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、2.00 和 2.50 A/dm²;电镀时间为 30 min。

为便于对比,利用不添加 MgBr_2 的 $\text{AlCl}_3 +$

LiAlH_4 的四氢呋喃-苯有机电解液,在电流密度 2.00 A/dm²、电镀时间 30 min 下沉积出纯铝镀层,纯铝镀层的制备步骤与铝镁合金镀层相同。

1.2 测试方法

利用 PHILIPS XL30 ESEM 扫描电子显微镜观察铝镁合金镀层的表面形貌、并利用 EDS 能谱分析仪测定铝镁镀层的化学成分;采用 QuaNix 7500 涂层测量仪测定铝镁镀层的平均厚度。

利用 BDX3300 X 射线衍射仪分析纯铝和铝镁合金镀层的物相组成,使用的靶材为 Cu,波长为 0.154 nm。铝镁镀层与低碳钢基体的结合力,由 MFT-3000 表面性能测试仪进行测量,并以镀层和基体发生剥离时的临界载荷表示。

利用 PARSTAT 2263 电化学测量系统,评价纯铝和铝镁合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能。测试采用三电极体系,工作电极为纯铝和铝镁镀层试样,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极。介质为 3.5% NaCl 溶液,实验温度为 25℃。扫描频率的范围为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Hz,每倍频 8 个点,激励信号为幅值 10 mA 的正弦交流电流。实验结束后,利用配套软件求解出纯铝和铝镁镀层在 3.5% NaCl 溶液中的极化电阻 R_p 。

2 结果与讨论

2.1 镀层形貌

图 1 所示为不同电流密度下铝镁合金镀层的表面形貌。从宏观看,随电流密度的提高,铝镁合金镀层由暗黄色转为银白色,表面光滑平坦、均匀致密。但从微观看,铝镁合金镀层由均匀细小的球状颗粒组成;且随电流密度的增加,沉积颗粒的尺寸明显增大,镀层的粗糙度也随之增高。

2.2 镀层成分和结构

EDS 能谱分析实验结果表明,电流密度为 0.25 A/dm² 时,铝镁合金镀层中的镁含量(摩尔分数)很小,仅为 0.22%;随电流密度提高到 2.50 A/dm²,镀层中的镁含量提高到 2.09%。

纯铝和 Al-Mg 合金镀层的 X 射线衍射谱如图 2 所示。在衍射谱中,不管是纯铝镀层还是铝镁合金镀层,仅有 Al 峰和 Fe 峰存在,而 Fe 峰来源于镀层下的基体。衍射谱的最强峰为出现在衍射角 2θ 为 44.7°附近的 Al 峰,对应于面心立方结构 Al 的 (200) 面;与此同时,还发现 Al 的衍射峰随沉积电

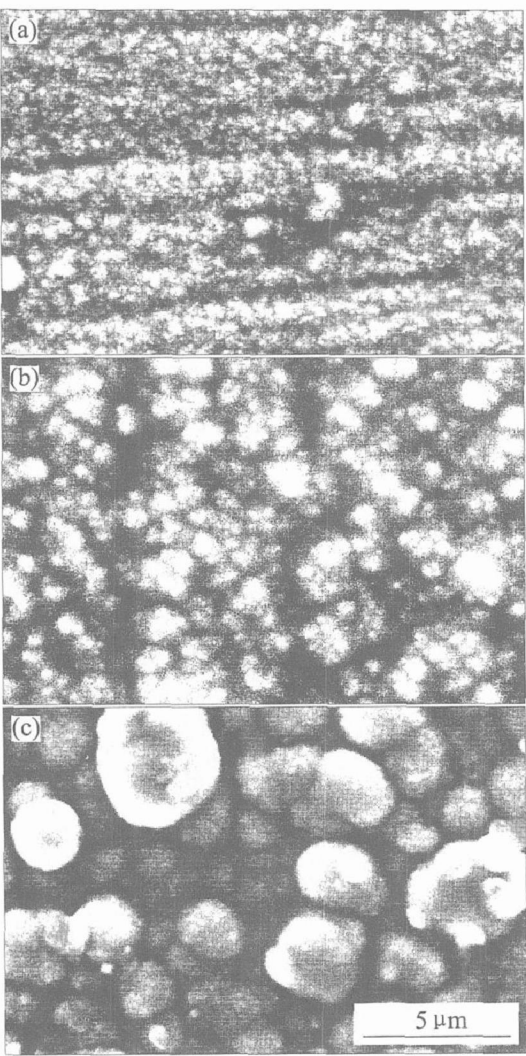


图 1 不同沉积电流密度下
铝镁合金镀层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of Al-Mg alloy coatings under different current densities
(a) -0.25 A/dm^2 ; (b) -0.75 A/dm^2 ; (c) -2.50 A/dm^2

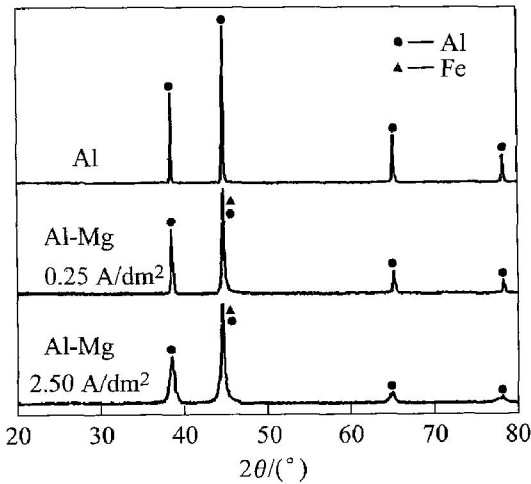


图 2 纯铝和铝镁合金镀层的 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD patterns of pure aluminium and Al-Mg alloy coatings

流密度的增大而向低衍射角度的方向偏移(见表 1)。

表 1 纯铝和铝镁合金镀层的晶格常数

Table 1 Lattice parameter of pure aluminium and Al-Mg alloy coatings					
Sample	(hkl)	$2\theta/^\circ$	d/nm	a/nm	$(\Delta a/a)/\%$
Al	(200)	44.738 0	0.202 4	0.404 8	
Al-Mg (0.25 A/dm ²)	(200)	44.724 2	0.202 5	0.404 9	0.03
Al-Mg (2.50 A/dm ²)	(200)	44.600 0	0.203 0	0.406 0	0.30

经计算, 纯铝和铝镁合金镀层的晶格常数列于表 1。由表可以看出, 随沉积电流密度的增大, 铝镁合金镀层的晶格常数 a 增大; 晶格常数的相对增量 $\Delta a/a$ 由 0.03% 增大到 0.30%。

结合铝镁合金镀层的成分, 并考虑到 Al-Mg 合金中 Mg 含量每增加 1%, 铝的晶格常数增加 $0.0005\text{ nm}^{[6]}$, 则铝镁合金镀层的晶格常数应为

对 0.25 A/dm^2 的 Al-Mg 镀层:

$$a_1 = a_0 + 0.22 \times 0.0005 = 0.4048 + 0.22 \times 0.0005 = 0.4049\text{ nm};$$

对 2.50 A/dm^2 的 Al-Mg 镀层:

$$a_2 = a_0 + 2.09 \times 0.0005 = 0.4048 + 2.09 \times 0.0005 = 0.4058\text{ nm}.$$

此理论计算结果与表 1 中晶格常数的实验结果非常吻合, 说明合金镀层中的镁是以 Al-Mg 固溶体的形式存在的, 且 Al-Mg 合金镀层是以 (200) 面的结构进行生长的。

2.3 镀层厚度

相同电镀时间(30 min)、不同沉积电流密度下 Al-Mg 合金镀层的厚度如图 3 所示。Al-Mg 合金镀层的厚度, 随沉积电流密度的增大近乎呈线性增加。电镀时间 30 min、电流密度为 2.00 A/dm^2 时, 铝镁镀层的厚度为 $25.8\text{ }\mu\text{m}$, 而相同沉积条件下, 纯铝镀层的厚度仅为 $12\text{ }\mu\text{m}$, 即铝镁镀层的沉积速率约为纯铝镀层的 2 倍。

2.4 镀层结合力

不同沉积电流密度下, Al-Mg 合金镀层与钢基体的结合力如图 4 所示。Al-Mg 镀层与钢基体的结合力, 随电流密度的增大呈先减小后增大的趋势。但从整体看, 在实验的电流密度范围内, Al-Mg 镀层与基体的结合力均大于 50 N, 高于纯铝镀层的结

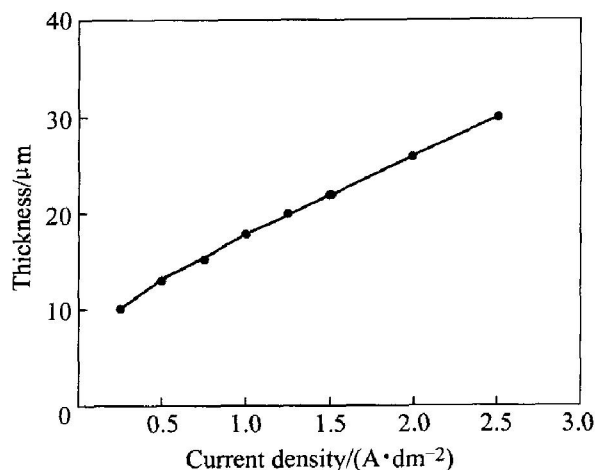


图 3 不同电流密度下 Al-Mg 镀层的厚度

Fig. 3 Thickness of Al-Mg alloy coatings under different current densities

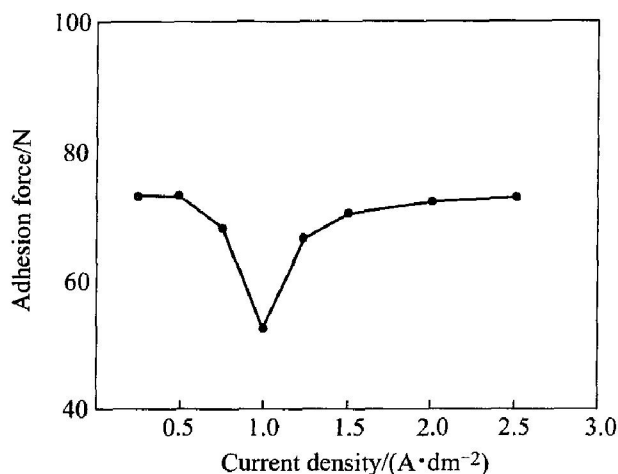


图 4 不同电流密度下 Al-Mg 镀层的结合力

Fig. 4 Adhesion force of Al-Mg alloy coatings under different current densities

合力(40 N), 即铝镁镀层与基体间具有良好的结合力。

2.5 镀层耐蚀性

图 5 所示为纯铝镀层和不同沉积电流密度下铝镁合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。由图可知, 纯铝镀层的极化阻力仅为 $1.9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 而 Al-Mg 合金镀层的极化阻力均大于 $1.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 且随电流密度的提高呈现先增大后减小的趋势。当电流密度为 1.50 A/dm^2 时, Al-Mg 镀层的极化阻力高达 $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。即在 $0.25 \sim 2.50 \text{ A/dm}^2$ 的电流密度实验范围内, Al-Mg 合金镀层的耐腐蚀性能远远高于纯铝镀层, 约高一个数量级。

究其原因, 在纯铝中加入镁合金元素后, 可以

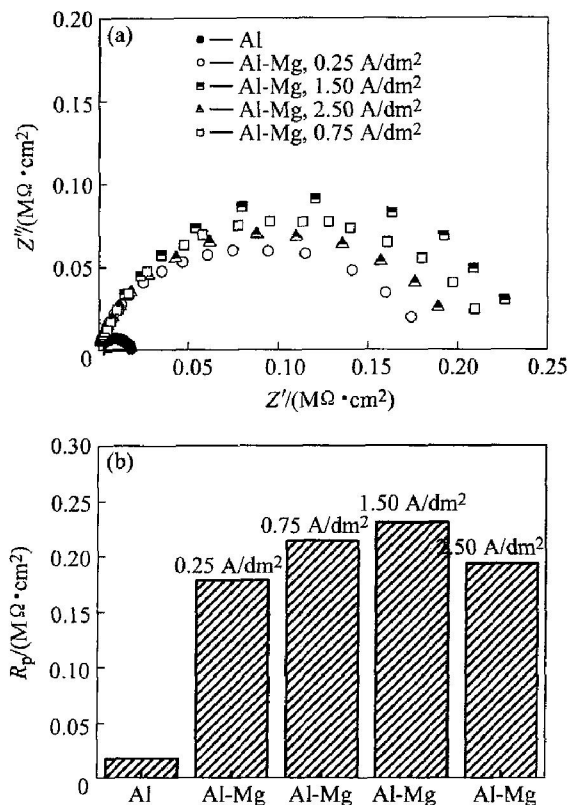


图 5 纯铝和 Al-Mg 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 5 Electrochemical impedance spectrum of pure aluminium and Al-Mg alloy coatings (a) —Nyquist diagram; (b) —Polarization resistance

增强铝的自钝化能力, 改善钝化膜的结构, 从而提高了铝镀层的耐蚀性^[16]。

综合图 1~5 中 Al-Mg 合金镀层的表面形貌、成分、结构、厚度、结合力和耐蚀性的实验结果, 可以得出 Al-Mg 合金镀层在 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4 + \text{MgBr}_2$ 有机体系中进行电沉积的最佳电流密度应为 $0.75 \sim 1.50 \text{ A/dm}^2$ 。在此最佳工艺下, Al-Mg 合金镀层表面光滑、均匀、致密, 镀层厚度为 $15 \sim 20 \mu\text{m}$, 与钢基体的结合力优良, 且在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能明显优于纯铝镀层。

3 结论

1) 利用 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4 + \text{MgBr}_2$ 有机溶剂体系电沉积制备出铝镁合金镀层, 镀层表面光滑、均匀、致密。铝镁镀层中的镁含量随沉积电流密度的增加而增大, 且以 Al-Mg 固溶体形式存在, 并按 (200) 面的结构进行生长。

2) 随沉积电流密度的增加, 铝镁合金镀层的厚度、晶格常数线性增大; Al-Mg 镀层与碳钢基体的

结合力良好,均在 50 N 以上,远大于纯铝镀层与钢基体的结合力。

3) 在 3.5% NaCl 溶液中, Al-Mg 合金镀层的耐腐蚀性能随沉积电流密度的变化呈先增大后减小的规律,但均远高于纯铝镀层。

4) 在 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4 + \text{MgBr}_2$ 有机溶剂电镀体系中, Al-Mg 合金镀层沉积的最佳电流密度为 $0.75 \sim 1.50 \text{ A/dm}^2$; 在相同条件下,铝镁合金镀层的沉积速率约为 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 有机溶剂体系中纯铝镀层的 2 倍。

REFERENCES

- [1] LI Qing-feng, QIU Zhu-xian. Applied Electrochemistry of Aluminum-production and Applications [M]. Shenyang: Northeast University Press, 2003. 3-6.
- [2] 黄子勋. 实用电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 133-136.
HUANG Zixun. Practical Electroplating Techniques [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 133-136.
- [3] Wolfgang F A, Donaldson S. Electroplating with aluminum[J]. Advanced Materials & Processes, 1996, 149(2): 33-35.
- [4] Coucd D E, Brenner A. A hydride bath for the electrodeposition of aluminum[J]. J Electrochem Soc, 1952, 99(6): 234-244.
- [5] Ishibashi N, Yoshio M. Electrodeposition of aluminum from the NBS type bath using tetrahydrofuran-benzene mixed solvent[J]. Electrochem Acta, 1972, 17: 1343-1352.
- [6] Lefebvre M C, Conway B E. Elementary steps and mechanism of electrodeposition of Al from complex hydride ions in tetrahydrofuran baths[J]. J Electroanalytical Chemistry, 2000, 480: 34-45.
- [7] Mondolfo L F. 铝合金的组织与性能[M]. 王祝堂, 张振录, 郑璇, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 271.
Mondolfo L F. Aluminum Alloys: Microstructure and Property[M]. WANG Zhutang, ZHANG Zhenlu, ZHENG Xuan, transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 271.
- [8] 夏扬, 王吉会, 王茂范. 铝合金电镀的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(12): 60-63.
XIA Yang, WANG Jihui, WANG Maofan. Advances in electroplating of aluminum based alloy[J]. Materials Review, 2005, 19(12): 60-63.
- [9] Tsuda T, Hussey C L, Stafford G R. Electrodeposition of Al-Mo alloys from the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(6): C379-C384.
- [10] Tsuda T, Hussey C L, Stafford G R, et al. Electrochemistry of titanium and the electrodeposition of Al-Ti alloys in the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(4): C234-243.
- [11] Ali M R, Nishikata A, Tsuru T. Electrodeposition of aluminum-chromium alloys from AlCl_3 -BPC melt and its corrosion and high temperature oxidation behaviors[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(15): 2347-2354.
- [12] Pitner W R, Hussey C L. Electrodeposition of nickel-aluminum alloys from the aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(1): 130-138.
- [13] 孙淑萍, 李娟, 王英, 等. Al-Mn-Ce(Ti) 合金镀层的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 1999, 20(4): 395-397.
SUN Shuping, LI Juan, WANG Ying, et al. Effect of Ce and Ti on Al-Mn alloy electrodeposition coating on steel[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 1999, 20(4): 395-397.
- [14] Eckert J. Elektrochemische abscheidung von aluminium und magnesium aus aprotischen organischen elektrolytösungen [J]. Dechema Monographien, 1992, 125: 425-435.
- [15] 张守民, 周永洽. 钕铁硼磁体的 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 有机溶液电镀铝研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 1999, 32(2): 14-17.
ZHANG Shou-min, ZHOU Yong-qia. Electroplating of aluminum onto NdFeB magnet from $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ organic solution[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 1999, 32(2): 14-17.
- [16] 宋诗哲, 唐子龙. Al-Mg 合金在不同 pH 值的 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 218-224.
SONG Shizhe, TANG Zilong. Corrosion behaviour of Al-Mg alloys in NaCl solutions with variation of pH[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(3): 218-224.

(编辑 陈爱华)