

熔盐电镀 Al-Mn 合金镀层的结构与性能^①

褚松竹 邱竹贤 杨振海 何鸣鸿 李庆峰

(东北大学有色冶金系, 沈阳 110006)

摘 要 运用 X 射线衍射、电子探针、电化学测试仪和显微硬度计等实验手段, 着重研究了从酸性 KCl-NaCl-AlCl_3 熔盐中电镀得到的含锰 18%~34% 的光亮性 Al-Mn 合金镀层的表面形貌、相结构等微观结构以及镀层的耐蚀性、硬度、结合力等性能, 同时还考察了热处理对镀层结构和性能的影响。结果表明, 当锰含量达 31% 时可获单相非晶态镀层, 单相非晶态镀层的耐蚀性、硬度以及装饰性等性能均优于双相镀层; 与纯铝相比, Al-Mn 合金镀层的点蚀电位高 350~450 mV, 硬度高 4 700~5 000 MPa; 采用热处理可提高镀层的硬度, 但使其耐蚀性降低。热处理对镀层性能的影响与镀层本身的相结构变化有关。

关键词 Al-Mn 合金 镀层 结构 性能

中图法分类号 TQ153.2

由氯化物熔盐电镀得到的 Al-Mn 合金镀层, 由于具有优异的耐蚀性、装饰性、抗氧化性、加工性, 以及常规水溶液电镀出来的镀层所无法比拟的致密无孔、无氢脆、与基底结合力强等特性, 因而引起了人们的极大兴趣。特别是含锰 15%~35% 的具有非晶态组织结构的 Al-Mn 合金镀层, 由于其优异的耐蚀性: 在中性盐雾试验中的红锈发生时间长达 4 年以上^[1], 在含 Cl^- 溶液中的点蚀电位比纯铝高近 400 mV^[2], 具有很高的应用价值和广泛的应用前景。

熔盐镀铝技术是在传统的铝电解和水溶液电镀的基础上发展起来的, 其研究历史并不长, 但其发展速度很快。美国、日本、法国^[3]等发达国家都已开展了这方面的研究, 其中日本的住友金属、日新制铁等已进行了工业化的钢板连续镀覆生产, 而我国在这方面的研究则刚刚起步。另外, 目前对于 Al-Mn 合金电镀, 不论是在电镀工艺和电沉积机理方面, 还是在镀层结构和性能等方面都有很多问题不十分明

确, 尤其是对于非晶态 Al-Mn 合金镀层的形成条件、结构特性以及性能等方面的研究还很不成熟, 而且分歧较多。因此, 本文着重研究从酸性的氯化物熔盐中得到的 Al-Mn 合金镀层的表面形貌和组织结构, 并利用电化学综合测试仪、显微硬度计等研究镀层的耐蚀性、硬度等性能, 同时也研究热处理对镀层的组织结构与性能的影响。

1 实验方法

本文所用的 Al-Mn 合金镀片是在 NaCl-KCl-AlCl_3 熔盐体系中, 以 MnCl_2 为添加剂, 在 1 mm 厚的 A3 钢或不锈钢板上电镀而成的。试样尺寸为 30 mm × 50 mm, 镀层厚度为 10~20 μm 。具体制作方法见文献[4], 镀片热处理温度为 300 °C 和 400 °C, 时间 10 min, 升温速率为 20 °C/min。

镀层的相结构用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射分析仪测试, 镀层的成分、表面和断面形貌

① 国家自然科学基金资助项目 59374156 收稿日期: 1996-11-04; 修回日期: 1997-05-04
褚松竹, 女, 30 岁, 博士研究生

以及线分析采用 EMP-810 型电子探针微观分析仪研究, 镀层硬度由 71 型显微硬度仪测试, 镀层耐蚀性通过 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, 测试条件为: 20 ℃, pH10, 电位扫描速度 0.2 mV/s, 参比电极为饱和甘汞电极, 对偶电极为铂片; 镀层结合力采用弯曲法和急冷法(200 ℃ $\rightarrow$ 室温)实验。

2 结果与讨论

2.1 相结构

利用 X 射线衍射对不同组成的 Al-Mn 合金镀层进行分析, 其结果如图 1 所示。由图 1 可见, 当镀层中锰含量为 31% 以上时, 存在漫射峰而无尖锐的结晶峰(图中 Fe 与 Fe-C 峰为基底碳钢和不锈钢), 说明此时镀层中的铝和锰是以单相的非晶态形式存在。而当镀层中锰含量减少至 26% 以下时, 铝结晶峰开始出现, 并随锰含量减少而逐渐增强, 此时镀层是由 Al 和 Mn 非晶态两相组成。这一结果与涉谷敦义和 Stafford 的均有所不同: 涉谷敦义在锰含量为 25%、Stafford 在锰含量为 35% 时获得单相 Al-Mn 非晶态合金镀层。究其原因, 可能与具

体的电镀工艺条件不同有关。

对具有单相(34%)和双相(26%)结构的 Al-Mn 合金镀层分别在 300 ℃和 400 ℃进行热处理, 通过 X 射线衍射观察其结构变化, 结果如图 2 所示。由图 2(a)可见, 对于具有双相结构的 Al-Mn 合金镀层, 热处理对镀层的组织结构影响较大。在 300 ℃时就开始由非晶态结构向晶态结构转变, 但此时结晶不完全, 结晶峰较宽, 尚有部分 Al-Mn 非晶相存在; 而在

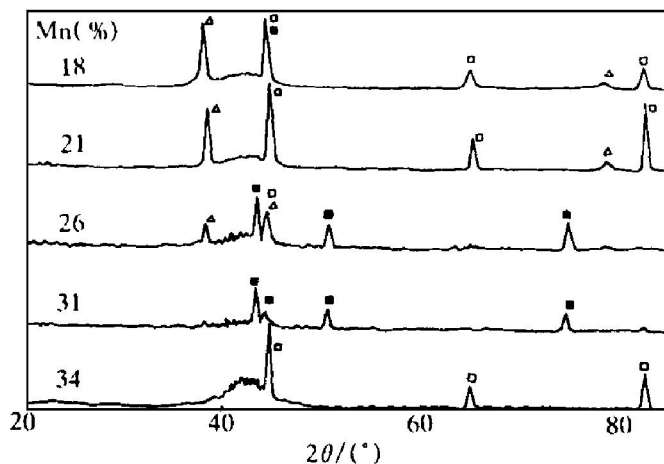


图 1 不同组成的 Al-Mn 合金镀层的 X 射线分析结果

Fig. 1 XRD patterns of Al-Mn alloy coatings with different compositions

△—Al; □—Fe; ■—Fe-C

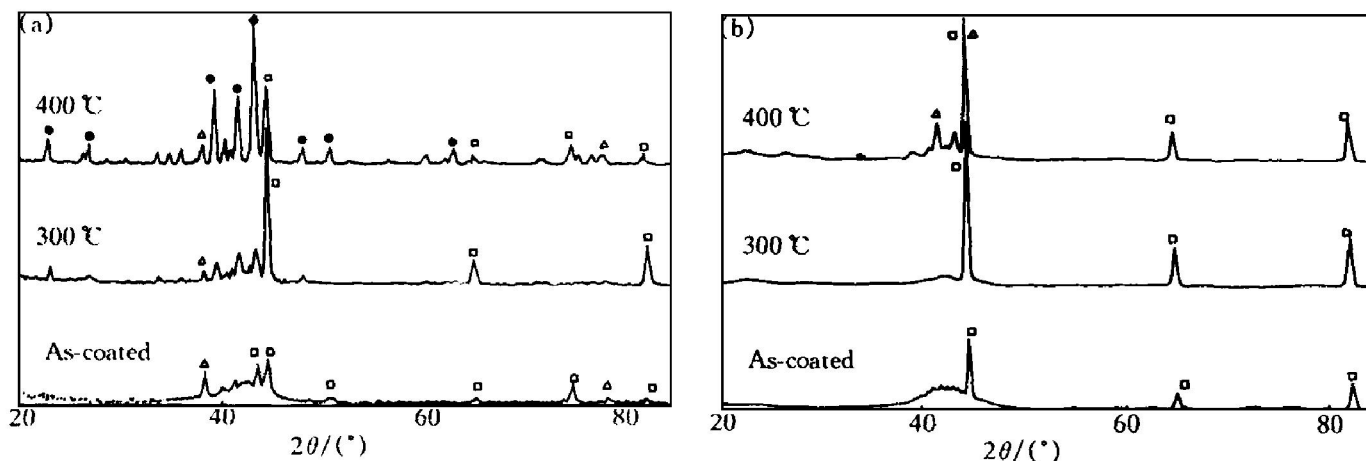


图 2 热处理对 Al-Mn 合金镀层结构的影响

Fig. 2 XRD patterns of Al-Mn alloy coatings after different heat treatments

(a)—26% Mn; (b)—34% Mn; △—Al; ●—Al₆Mn; □—Fe; ◆—Fe-C

400 °C 进行热处理以后, 镀层已基本上由非晶态完全转变为晶态结构。与双镀层相比, 单相 Al-Mn 合金镀层(34%) 的结构受热处理的影响较少(图 2(b))。在 300 °C 下, 镀层并没有象双相镀层那样发生晶化, 而是仍然保持非晶态结构; 在 400 °C 下, 镀层才由非晶态向晶态结构转化, 但转化不完全, 仍有相当一部分非晶相存在。这说明具有非晶态结构的 Al-Mn 合金镀层对热加工有一定的承受能力。这一结果与 Stafford 所得的 Al-Mn 合金镀层在 250 ~ 320 °C 之间发生完全晶化的结论不同。

通过计算机对热处理后的镀层结晶化合物进行检索分析得知: 镀层由 Al 和 Al₆Mn 两相组成。即 Al-Mn 合金镀层中的非晶相是组成近似于 Al₆Mn 的金属间化合物。从 Al-Mn 合金

的平衡相图上看, Al 相和 Al₆Mn 相只能共存到含 Mn 27%, 超过这个范围则应有 Al₄Mn 出现, 但实验中没有检验到 Al₄Mn, 因此可以说 Al-Mn 合金镀层是处于热力学不稳定状态。

与以往通过化学镀或电镀得到的 Ni-P、Ni-B 和 Ni-S 等非晶态合金镀层不同, 在熔盐中获得的 Al-Mn 合金镀层中不含任何非金属元素, 可以说存在大量的金属玻璃。因此熔盐电镀技术是获得金属玻璃的一种方便的方法。

2.2 表面形貌

图 3(a) 和(b) 分别是含锰 26% 和 34% 的 Al-Mn 合金镀层的表面形貌照片。由照片可以看出: 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; 当镀层中锰含量从 26% (双相) 增加到 34% (单相) 时, 镀层表面上

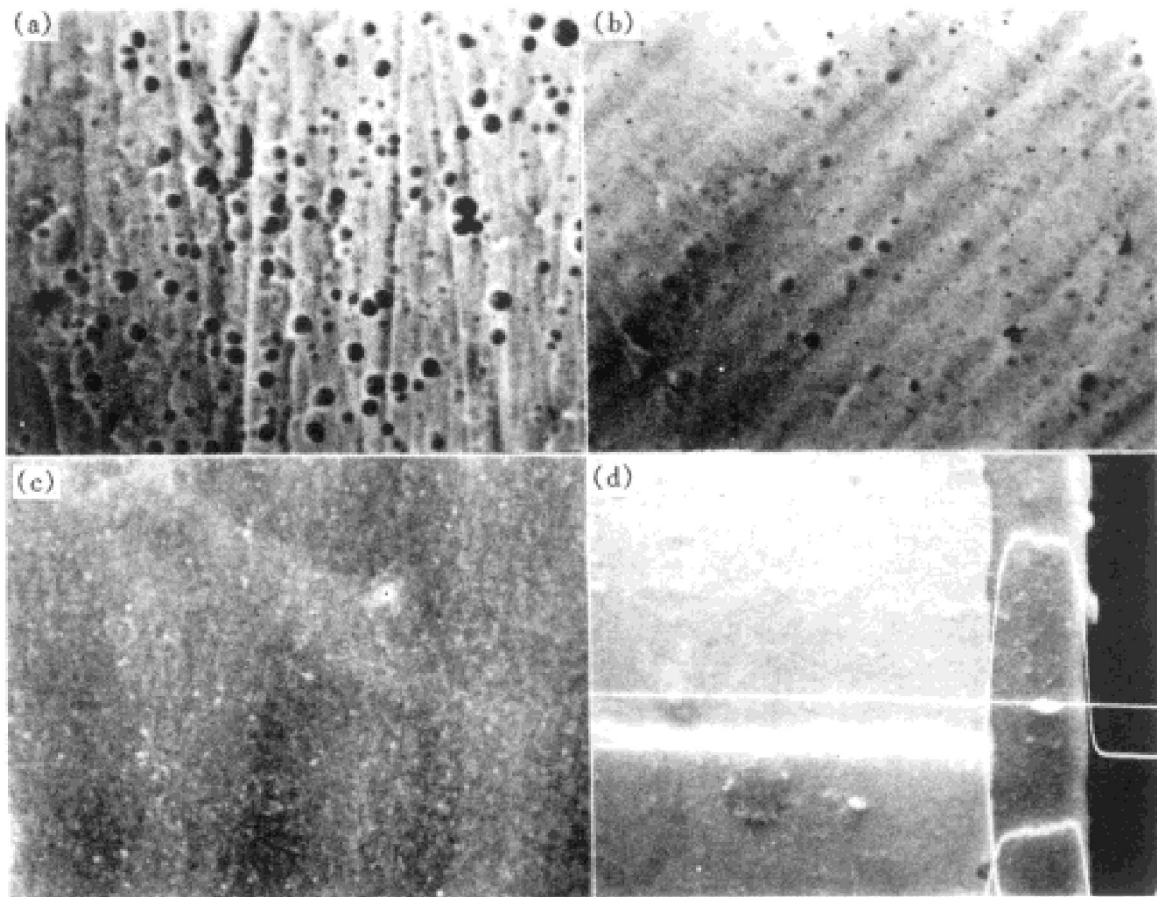


图 3 Al-Mn 合金镀层的表面、断面形貌和线分析照片(×400)

Fig. 3 SEM micrographs of surface, cross-section and line scanning of Al-Mn alloys coatings(×400)

(a) —26% Mn; (b) —34% Mn; (c) —26% Mn, 400 °C; (d) —31% Mn

的凸起物明显减少。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% 为类似光亮镍和铬镀层的镜面光亮。因此,本实验所得到的 Al-Mn 合金镀层可用于装饰性功能镀层。

图 3(c) 是含锰 26% 的 Al-Mn 合金镀层经过 400 °C 热处理后的表面形貌照片,与镀态镀层的表面形貌图 3(b) 相比较,镀层表面的瘤节状凸起物基本消失,镀层变得平滑细致。从外观上看,Al-Mn 合金镀层热处理后,既没有象一般镀层(Zn-Ni、Ni-P 等)那样出现发黄或失光现象,也没有象普通铝合金那样出现白色氧化膜增厚现象,其光亮性反而略有增加。这说明 Al-Mn 合金镀层具有较强的抗氧化性能,经过一定热加工后,仍可保持良好的装饰性能。

图 3(d) 是含锰 31% 的 Al-Mn 合金镀层的断面形貌和 Al、Mn、Fe 元素的线分析照片。可以看出,Al、Mn 元素在镀层厚度方向的分布很均匀,而且,从 Fe 和 Al 的元素分布看,在镀层与基底交界处没有 Fe-Al 合金层生成。这说明 Al-Mn 合金镀层是在基底上直接外延生长。这一点与热浸镀铝不同。另外,从照片中还可以看出:镀层组织是均一的,没有见到层状或柱状结晶。

3 镀层性能

3.1 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^- 的介质中发生的点腐蚀,因此本文采用强化腐蚀手段,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 4 所示。

从图 4 中可以看出,在实验条件下,Al-Mn 合金镀层可以获得较宽的钝化区域,而且其电蚀电位(击穿电位)随镀层中锰含量增加而增加。其变化趋势与镀层结构变化相对应,即在含锰 18%~26% 的双相区,点电蚀电位比单相的低近 350 mV 左右,说明单相结构的镀层耐蚀性(抗点蚀能力)要高于双相镀层。在实验

中也可观察到,阳极钝化后,含锰 18%~26% 的镀层上有明显的点蚀孔但仍然光亮,而含锰 31%~34% 的则看不到明显的蚀孔但全变成深黄色。这一结果说明镀层中 Al-Mn 非晶态的存在是其具有优异耐蚀性的主要原因。因此,为了获得高耐蚀性的 Al-Mn 合金镀层,应将其镀层组成控制在含锰 31%~34% 左右。另外,为了比较,同时也测定了纯铝(99.8%)的阳极极化曲线。从图中可以看出,Al-Mn 合金镀层的击穿电位(点蚀电位)明显高于纯铝,其中单相非晶态镀层的点蚀电位比纯铝高 450 mV 左右,微钝电流比纯铝低 20 μA 左右。这说明在含 Cl^- 的腐蚀介质中,Al-Mn 合金镀层的耐蚀性要高于铝材,这也说明,锰元素的加入可提高镀层的耐蚀性。考虑到锰元素的活泼性,这一特性尤为引人注目。

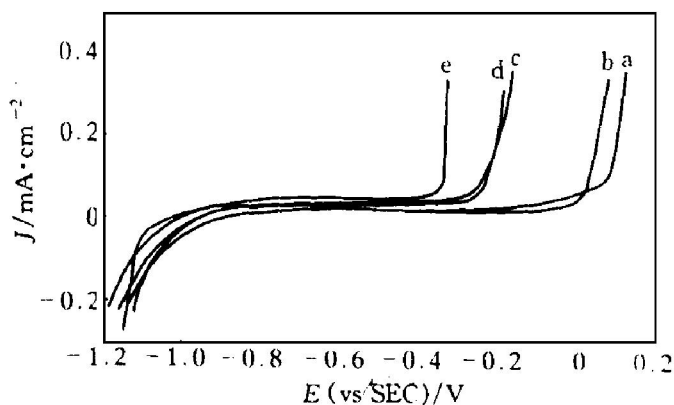


图 4 镀态 Al-Mn 合金镀层的阳极极化曲线

Fig. 4 Anode polarization curves of as-coated Al-Mn alloy coatings
(20 °C, 3% NaCl, pH= 10, 0.2 mV/s)
a—34% Mn; b—31% Mn; c—26% Mn;
d—18% Mn; e—99.98% Al

图 5 为含锰 34% 的 Al-Mn 合金镀层分别经过 300 °C 和 400 °C 热处理后的阳极极化曲线。可以看出,热处理会使镀层的点蚀电位降低,其中经 400 °C 热处理后的镀层点蚀电位降低 300 mV 左右,但仍高于铝材。根据 X 射线衍射所测的镀层结构变化结果,可以推断其耐蚀性的降低主要是由于镀层发生结晶化转变所致。这也说明 Al-Mn 合金镀层中的 Al-Mn 非

晶相是导致其具有高耐蚀性的主要原因。因此,对于耐蚀性要求较高的场所,应尽量避免热加工。有关 Al-Mn 合金镀层的耐蚀性能的研究将在另篇文章中详细介绍。

3.2 硬度

利用 71 型显微硬度计测定不同组成的 Al-Mn 合金镀层的硬度,其结果如图 6 所示。由图 6 可见,Al-Mn 合金镀层的硬度随着镀层中锰含量的增加而增加。在含锰小于 31% 的范围内,镀层硬度提高不大;当锰含量达 31% 时镀层硬度猛增到 5000 MPa,为含锰 21% 镀层的 2~3 倍;而继续增加锰含量,则镀层硬度增加速率减慢。根据前述的 X 射线衍射分析结果,可知镀层含 Mn 31% 时硬度值突变是由于镀层发生晶形转变所致,即具有单相非晶态组织的合金镀层硬度比双相组织的高。

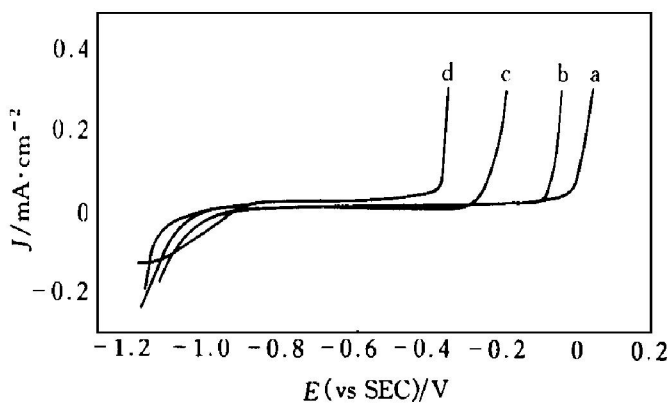


图 5 热处理后的 Al-Mn 合金镀层的阳极极化曲线

Fig. 5 Anode polarization curves of Al-Mn alloy coatings after heat treatment

(20 °C, 3% NaCl, pH= 10, 0.2 mV/s)

a—31% Mn as-coated; b—300 °C;

c—400 °C; d—99.98% Al

含锰 26% 和 34% 的 Al-Mn 合金镀层分别进行 300 °C 和 400 °C 热处理后镀层硬度的变化结果表明,通过热处理可以提高镀层的硬度,但对不同相结构镀层的影响不同。对于双相 (26% Mn) 镀层,硬度随热处理温度升高而增加;而对于单相 (34% Mn) 镀层,则出现最大值,在 300 °C 热处理使镀层硬度增加至 8 000

MPa 以上。联系到前面的 X 射线衍射结果可知此时镀层仍是单相非晶态结构。继续提高热处理温度则镀层硬度反而下降,从 X 射线衍射图上看,此时镀层已发生结晶化。由此可知,镀层硬度与其相结构有关。对于单相非晶态镀层,在不破坏其单相非晶态组织的前提下,适当的热处理可以提高镀层硬度。

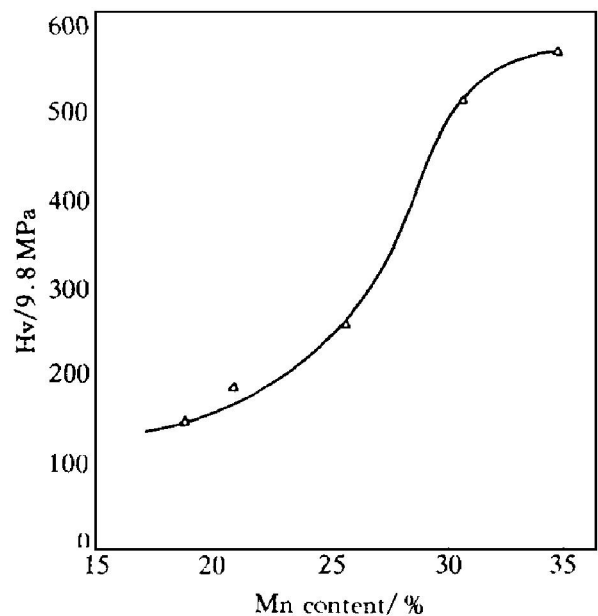


图 6 镀层中 Mn 含量对 Al-Mn 合金镀层硬度的影响

Fig. 6 Effect of Mn content on hardness of Al-Mn alloy coatings
(50 g, 15 s, 20~25 μm)

3.3 结合力

利用弯曲法(弯至 180°)和急冷法(200 °C 电镀后→室温水洗)对镀层和钢铁基底的结合力进行检验,发现在标准镀层厚度(20 kg/m²)下,Al-Mn 合金镀层与基材(A3 钢、不锈钢、铁板等)结合良好,但镀层厚度过大(> 20 μm)则镀层在弯曲时易断裂,而且随着锰含量的增加,这一现象趋于明显。热处理后 Al-Mn 合金镀层与基底间的结合性有所改善,这大概与热处理增加了镀层元素与基材之间的扩散有关。

4 结论

(1) 本实验中获得含锰 18%~35% 的光亮

性Al-Mn合金镀层,当含锰为18%~26%时由铝和铝-锰非晶态两相组成;当含锰达30%以上时得到单相非晶态镀层,其非晶形组成为比例近似于金属间化合物 Al_6Mn 的金属玻璃。

(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的高350 mV左右,比纯铝高450 mV左右。此外,镀态单相Al-Mn合金镀层的硬度可达5 000 MPa,为双相镀层的2~3倍,比纯铝板的硬度高100倍左右。

(3) 热处理对Al-Mn合金镀层的相结构、耐蚀性和硬度等均有很大影响。在300℃和400℃下进行热处理,镀层中非晶相向结晶化方向转变,其中双相镀层的结晶化倾向明显大于单相镀层。另外,热处理可使镀层的点蚀电位降低,即耐蚀性降低,但使其硬度提高,结合力增加。其中双相镀层的性能受热处理的影响较大。

响较大。

(4) 本实验所获得的光亮性Al-Mn合金镀层,其耐蚀性、装饰性、抗氧化性和硬度等性能均优于镀锌板(包括锌-镍合金板)和铝材,具有很高的应用价值。

REFERENCES

- 1 涉谷敦义,津田哲明等. 熔融盐および高温化学, 1992, 4: 75-78.
- 2 Maffat T P, Stafford G R and Hall D E. J Electrochem Soc 1993, 140(10): 121-125.
- 3 Kalogeropoulou S, Chrysoulakis Y and Gregoire L. Plating and Surface Finishing, 1993, 8: 84-87.
- 4 Chu Songzhu(褚松竹), Qiu Zhuxian(邱竹贤), Wang Baogang(王宝钢) *et al.* Nonferrous Metal(有色金属), 1997, 2: 57-69.
- 5 Chu Songzhu(褚松竹). Master thesis(硕士论文), Northeastern University, 1988, 1.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF Al-Mn

ALLOY COATINGS ELECTROPLATED FROM MOLTEN SALT

Chu Songzhu, Qiu Zhuxian, Yang Zhenhai, He Minghong and Li Qingfeng

Department of Nonferrous Metallurgy,

Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

ABSTRACT The microstructures (surface morphology, phase structure, etc) and the properties (corrosion resistance, microhardness, adhesion, etc) of bright Al-Mn alloy coatings electroplated from acidic $KCl-NaCl-AlCl_3$ molten salt were mainly studied by X-ray diffraction, electronic probe, potentiostat and microhardness meter, etc. The influence of heat treatment on the structure and properties of the Al-Mn Alloy coatings were also investigated. It was shown that the Al-Mn alloy coatings with single amorphous structure can be obtained above 31% (in mass) Mn content, and the corrosion resistance, hardness as well as decorative properties of single-phase amorphous coatings are superior to those of dual-phase coatings. Relative aluminum, a 350~450 mV increase in pitting potential and 4 700~5 000 MPa raise in microhardness were observed in the single amorphous coatings. Heat treatment to the coatings can enhance their hardness, but can lower their corrosion resistance. The effects of heat treatment on the properties of the coatings is relative to their phase structure transition.

Key words Al-Mn alloy coating structure property

(编辑 袁赛前)