

Al-Mn 非晶合金镀层^①

李建忱 马丽杰[†]

(吉林工业大学材料工程系, 长春 130025)

于 燕

(吉林工学院材料系, 长春 130061)

([†] 长春第一汽车制造厂, 长春 130062)

摘 要 研究了在普通钢板上熔盐电解沉积 Al-Mn 非晶合金, 通过实验确定了电解 Al-Mn 非晶合金的熔盐电解液, 讨论了电流密度、电镀温度等参数对电流效率及 Al-Mn 非晶合金镀层的成分、结构、耐蚀性的影响。结果表明, 当电流密度为 20~25 mA/cm²、镀液的 MnCl₂ 量在 1.5%~3.5%、电解温度为 180~250 ℃时, 可以得到表面光亮性及耐蚀性均好的 Al-Mn 非晶合金镀层。

关键词 Al-Mn 非晶合金 电解沉积 耐蚀性能

早在 1950 年, Brenner A 就已经用电解法得到非晶态镍磷合金; 但系统地研究非晶态合金的耐蚀性能, 还是直到 60 年代末当熔体急冷技术发展可以生产出一定宽度的非晶态合金带材后才开始的。近十几年内, 有不少有关非晶合金的报道, 然而, 作为耐蚀材料直到目前只获得十分有限的工业应用。近 30 年来人们着重于研究熔体急冷法, 如气相沉积、激光表面熔化及离子注入法等, 而电解沉积法是一种更为快速、经济的方法。在用电析方法得到非晶合金镀层研究的方面, 近些年来国内外一些研究人员作了许多工作。从国内外已经报道的资料来看^[1-8], 这方面的研究还缺乏系统深入的理论分析和较详细的工艺资料。因此, 有必要在理论上和工艺上进行更深入细致的研究, 为其工业化生产奠定基础。本文就是在这方面做工作的。

1 实验方法

电镀熔盐为无水 AlCl₃、NaCl、MnCl₂。被镀材料为 A3 钢板, 尺寸为 $d\ 30\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 。试样经过除锈去油脂处理后清洗、烘干、称

重。首先将 NaCl 和 AlCl₃ 按预定比例放入密封的电镀槽内, 搅拌均匀后加热 1~1.5 h 至盐熔化, 将电极放入电镀液中, 通以 0.005 A 电流进行预电解, 其目的是将熔盐中的杂质如铁等去除。然后加入一定量的 MnCl₂, 99.99% 的 Al 为阳极, 以被镀工件为阴极, 通入电流进行电解沉积。用 TG-328 光标分析天平称重(精度为 1/10 000)。用 H-800 扫描电子显微镜及能谱分析仪、PW1700 X 射线衍射仪对镀层的形貌、成分及结构进行分析。腐蚀实验采用静态浸泡方法。用高精度电流表测定阴极电流, 根据法拉弟第一、第二定律, 计算电解电量下金属的理论重量, 再与实际增重比较计算阴极效率 η 。

2 实验结果及分析

2.1 熔盐电解液体系的确定

无水 AlCl₃-NaCl 体系配比实验结果见表 1。表 1 表明: 90:10 体系流动性差, 70:30 体系电流效率低, 80:20 体系中当 $I > 57\text{ mA/cm}^2$ 时镀层不连续, 因此选择 80:20 体系, 其 $I = 42.9\text{ mA/cm}^2$ 。

① 收稿日期: 1996-06-02; 修回日期: 1996-09-03 李建忱, 男, 39 岁, 副教授, 硕士

表 1 不同 AlCl₃-NaCl 体系配比的电流效率 η

电流密度 I / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	AlCl ₃ : NaCl 配比		
	70: 30	80: 20	90: 10
14.3	53	72	流法
28.5	68	80	动进
42.9	71	85	性行
57.1	80	93	差电
64.3	90	95	无解

2.2 电镀温度对合金层成分、结构的影响

为了探讨电镀温度对镀层的影响,在恒定的电流密度($I=42.9\text{ mA}/\text{cm}^2$)和不变的电镀时间(0.5 h)下,进行了不同温度的电解沉积实验,见表(2)。实验结果表明,电镀温度对合金层的 Mn 量及电流效率有一定的影响。在相同的电流密度下,合金层的 Mn 量随着温度的增加而增加;在相同的温度下,随着熔盐的 Mn-Cl₂ 量增加,合金层中的 Mn 量也增加。

从 X 射线衍射曲线(图 1)可以看出,当镀液中的 MnCl₂ 量为 0.5%,电流密度为 42.9 mA/cm² 时,150℃下合金层为面心立方 Al; 2.0% MnCl₂ 的镀液在 210℃下,为单一的非晶相;而在 250℃下,除非晶相外还有结晶相 Al₈Mn₅。可见在相同镀液、相同电流密度和电镀时间下,不同的温度得到不同的镀层结构。因此,可以通过温度的变化来改变合金层的成

表 2 不同温度的电解沉积工艺

试样 编号	电解温度 / $^{\circ}\text{C}$	镀层 Mn 量/%	MnCl ₂ 量/%	电流 效率/%
1	150	12	0.5	55
2	180	17	0.5	78
3	210	26	0.5	90
4	250	38	0.5	82
5	150	18	1.0	58
6	180	25	1.0	80
7	210	29	1.0	94
8	250	39	1.0	92
9	150	25	2.0	64
10	180	32	2.0	84
11	210	41	2.0	96
12	250	47	2.0	92
13	150	29	3.8	74
14	180	35	3.8	95
15	210	42	3.8	95
16	250	46	3.8	91

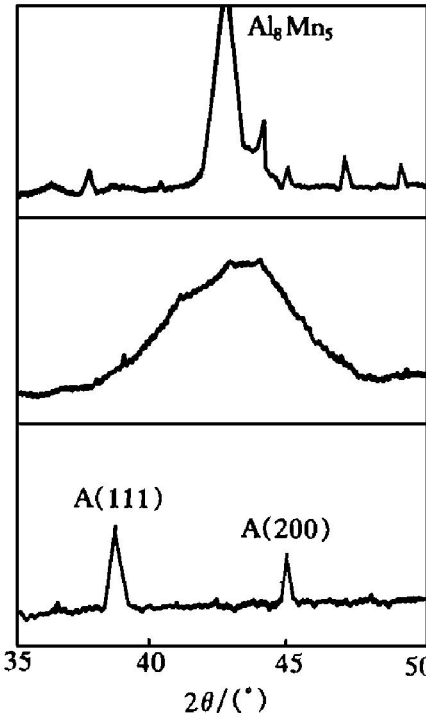


图 1 不同施镀温度下镀层的 X 射线衍射曲线

分和结构。

产生以上现象的原因是由于金属在阴极上电沉积。此过程是由传质过程、表面转化过程、电化学过程和新相生成过程组成。所以在一定范围内提高温度有利于加快镀液中 Mn²⁺ 的扩散速率,促进离子在阴极表面上的还原,使之生成较高 Mn 量的合金层。当温度一定时,在高温下非晶相分解成 Al₈Mn₅ 相。

2.3 电流密度对合金镀层成分和结构的影响

图 2 是电流密度对合金镀层的影响曲线图,可见随电流密度增加合金层的 Mn 含量逐渐减少。这是由于 Mn 的沉积速度被物质传输速度所限制,所以增加阴极电流密度主要导致

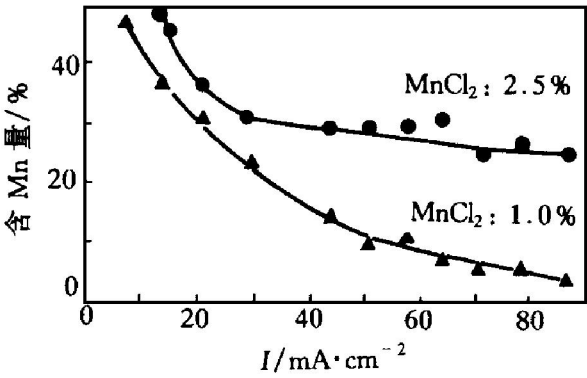


图 2 电流密度与合金层 Mn 量关系

加快 Al 的沉积速率。

2.4 合金镀层含 Mn 量对镀层结构的影响

X 射线衍射曲线及扫描电镜显微像分别见图 3 和图 4。图 3 表明, 当 Mn 量小于 17% 时, 合金层结构为面心立方铝的固溶体; Mn 量在 17% ~ 24% 时, 为固溶体和非晶混合组织; Mn 量为 25% ~ 42% 时, 为单一非晶相; Mn > 42% 时为非晶与 Al_8Mn_5 的混合相。在面心立

方铝的固溶体中 Mn 的溶解度为 8.8%^[9]。Mn 量增加到一定时, 则面心立方晶格不能维持, 在电化学因素影响下产生非晶合金, A(111) 面的面间距发生变化, 起初 Mn 以置换式固溶于 Al 中, 随 Mn 量增加晶格常数减少, 直至出现非晶相、即宽化的馒头峰。当 Mn 量 > 42% 时出现 Al_8Mn_5 混合相。如扫描电镜显微像图 4 所示, (a) 有少量非晶颗粒, 随着 Mn 量的增

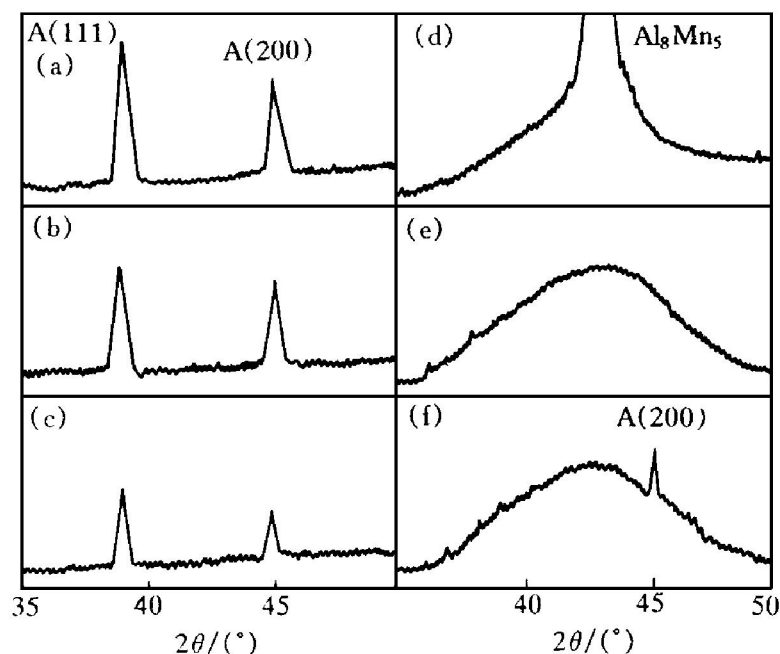


图 3 不同 Mn 量镀层的 X 射线衍射曲线

(a) —Mn 含量 = 0; (b) —Mn 含量 = 6.2%; (c) —Mn 含量 = 11.3%;
(d) —Mn 含量大于 = 44%; (e) —Mn 含量 = 40%; (f) —Mn 含量 = 23%

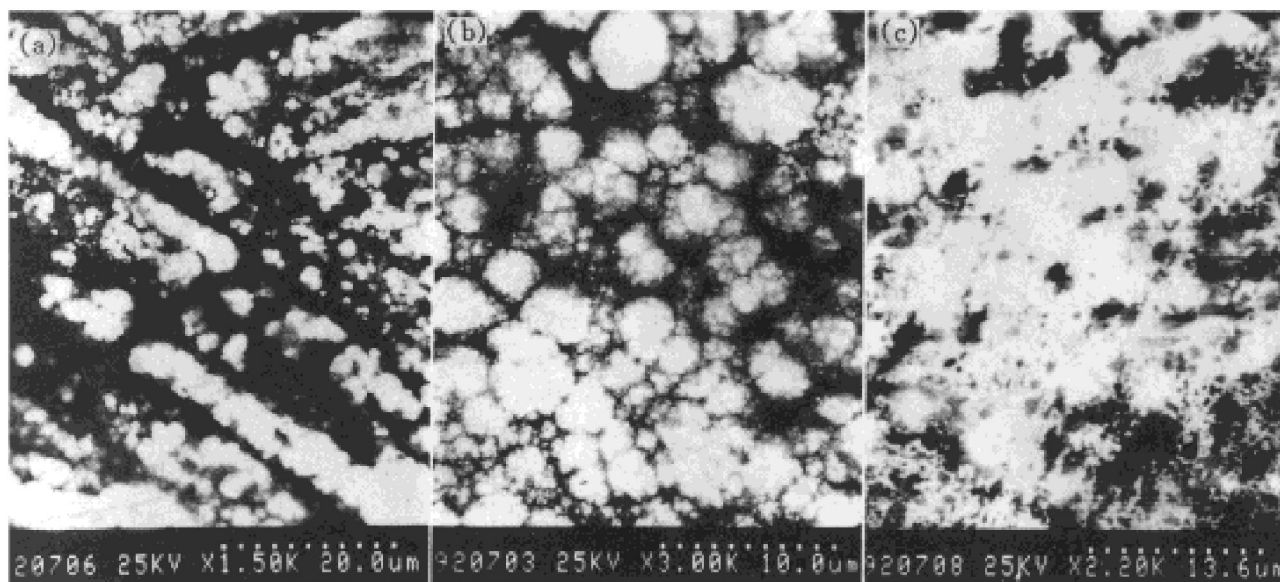


图 4 SEM 形貌象

(a) —Mn 含量 = 17%; (b) —Mn 含量 = 20%; (c) —Mn 含量 = 30%

加, (b)、(c) 中的非晶数量增加。

2.5 耐腐蚀实验

图5是不同含Mn量镀层的试样, 在0.1 mol/L HCl 溶液中浸泡190h的腐蚀实验曲线。在Mn量小于17%的结晶区内, 随着Mn量的增加, 耐蚀性逐渐提高。Mn量在17%~24%时, 由于出现非晶相, 耐腐蚀性能进一步增加。当Mn量在25%~42%之间时, 镀层为单一非晶相, 耐蚀性大大提高。当Mn量大于42%时, Al₈Mn₅出现, 耐蚀性降低。非晶合金镀层的耐蚀性是镀铝层的4倍多。

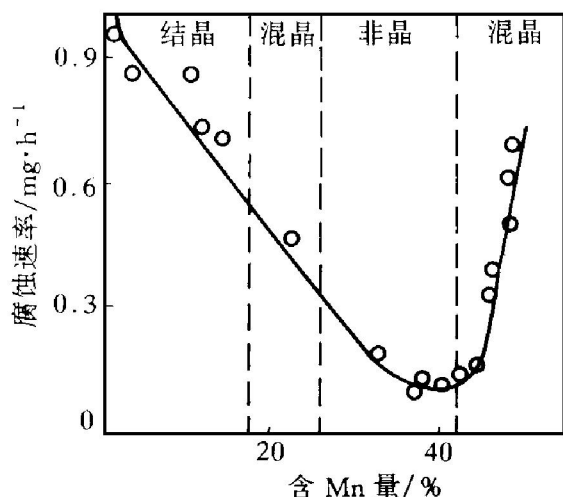


图5 合金的腐蚀速率曲线

3 结论

(1) 熔盐电沉积 Al-Mn 非晶合金工艺是可

行的。合金层结构随其含 Mn 量变化而变化, 含 Mn 量在 25%~42% 时, 为单一非晶相。含 Mn 量小于 17% 时, 为面心立方铝固溶体。含 Mn 量在 17%~24% 时, 为固溶体与非晶混合组织。含 Mn 量大于 42% 时, 为非晶与 Al₈Mn₅ 混合相。

(2) 电流密度对效率和 Al-Mn 合金镀层的成份、结构有很大影响。在 20~50 mA/cm² 范围内可获得良好的非晶层。镀液的 MnCl₂ 量在 1.5%~3.5% 之间为宜。电解沉积温度应在 180~250 °C 之间。

(3) 非晶合金镀层具有很好的耐蚀性能, 是镀铝层的 4 倍。

参考文献

- Stafford G R. J Electrochem Soc, 1989, (3): 136.
- Hayashi T. In: Proc Int Symp Molten Salt Chem, 1983: 53-56.
- 内田淳一. 金属表面技术, 1990, 42.
- Li Q F. J Electrochem Soc, 1990: 137.
- Benjamin Grushko. Scripta Metallurgica, 1989, 23: 1043-1048.
- Vucich M G, Smith J E, Austin L W. Electrochem Technol, 1963: 5369.
- Mcalister, Murray J L. Alloy Phase Diagrams, 1987, 5: 438.
- Read H J, Shors D A. Electrochem Technol, 1966, 4: 526.
- James M. J Electrochem Soc, 137, 1990, 9: 2809.

ELECTRODEPOSITION OF Al-Mn AMORPHOUS ALLOY

Li Jianchen, Ma Lijie[†], Yu Yan^{††}

Department of Materials Engineering, Jilin University of Technology, Changchun 130025

[†] Changchun First Automobile Factory, Changchun 130062

^{††} Department of Materials Engineering, Jilin Institute of Technology, Changchun 130061

ABSTRACT Adding MnCl₂ in AlCl₃-NaCl molten salts the Al-Mn amorphous plating layer was obtained. The effects of current density, temperature etc. on current efficiency and the composition of plating layers, corrosion resistance were studied. The results show that when current density is 20~50 mA/cm², C(MnCl₂) is 1.5%~3.5%, temperature is 180~250 °C, the corrosion resistance and smoothness of the Al-Mn amorphous plating layers are better than those of the Al crystalline plating layer.

Key words Al-Mn amorphous alloy electrodeposition corrosion resistance

(编辑 黄劲松)