

电镀电流密度对铝锰合金镀层耐蚀性的影响

蔡婷婷, 杨云, 李艳芳, 曹阳

(吕梁学院 化学化工系, 山西 吕梁 033000)

摘要: **目的** 提高钢铁材料的耐腐蚀性能。**方法** 采用添加了质量分数 1.0% MnCl_2 作为锰源的 AlCl_3 - NaCl - KCl 熔盐体系, 在电流密度分别为 13.3、26.7、48.0、50.0、55.6 mA/cm^2 的条件下在 Q235 钢表面进行电镀, 测试了该熔盐体系中电镀过程的循环伏安曲线。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、电子能谱仪 (EDS) 与扫描电子显微镜 (SEM) 对镀层表面与横剖面进行检测, 并在 1.0 mol/L NaCl 溶液中, 用电化学工作站对镀层进行了动电位极化曲线测试。**结果** 电镀过程中 Al 与 Mn 存在共沉积现象, 不同电镀电流密度条件下得到的 Al-Mn 合金镀层均为非晶态, 镀层的剖面分析表明镀层均匀、界线清晰, 成分为 Al 与 Mn 两种金属。电流密度较小时镀层平整光滑, 达到 48.0 mA/cm^2 时, 镀层中开始有胞状物质形成, 且随电流密度的增大变得显著。平衡电位、线性极化电阻与腐蚀电流密度均随电镀电流密度先增大后减小, 并且在电流密度为 48.0 mA/cm^2 时达到最小腐蚀电流密度与最大线性极化电阻。**结论** Al-Mn 合金镀层为非晶态, 电镀电流密度为 48.0 mA/cm^2 得到的镀层在 1.0 mol/L NaCl 溶液中具有较好的耐腐蚀性。

关键词: Al-Mn 合金; 熔盐电镀; 循环伏安; 极化曲线; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0245-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.038

Effects of Electroplating Current Density on Corrosion Resistance of Aluminum-Magnesium Alloy

CAI Ting-ting, YANG Yun, LI Yan-fang, CAO Yang

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Lvliang University, Lvliang 033000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion resistance of iron and steel materials. The surface of Q235 steel was electroplated with AlCl_3 - NaCl - KCl molten salt system taking 1.0% MnCl_2 as Mn source when current density was 13.3, 26.7, 48.0, 50.0 and 55.6 mA/cm^2 , respectively. Cyclic voltammetry curves of the electroplating process in the molten salt system were tested. Surface and cross section of the plating were detected with X-ray diffractometer (XRD), electron spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). Potentiodynamic polarization curve test was performed to the plating with electrochemical workstation in 1 mol/L NaCl solution. The aluminum and manganese were co-deposited during the electroplating process. Al-Mn alloy plating obtained at different electroplating current density was amorphous. Cross-section analysis indicated that the uniform plating had clear boundaries and was composed of Al and Mn. At low current density, the plating obtained was flat and smooth. At the current density of 48.0 mA/cm^2 , cellular-like substance formed in the plating become distinct as current density increased. Equilibrium potential, linear polarization resistance and corrosion current density first increased and then decreased as

收稿日期: 2017-04-13; 修订日期: 2017-05-10

Received: 2017-04-13; Revised: 2017-05-10

基金项目: 山西省高等学校大学生创新创业训练计划项目 (晋教高 2017 3 号)

Fund: Supported by Innovative Entrepreneurship Training Program for College Students of Shanxi Province (JJG2017 No.3)

作者简介: 蔡婷婷 (1989—), 女, 硕士, 助教, 主要研究方向为熔盐电化学与电池材料制备。

Biography: CAI Ting-ting (1989—), Female, Master, Assistant, Research focus: molten salt electrochemistry and electrode materials.

the current density increased. The minimum corrosion current density and the maximum linear polarization resistance were obtained at the current density of 48.0 mA/cm^2 . The Al-Mn alloy coating is amorphous, and the plating obtained at the electroplating current density of 48.0 mA/cm^2 exhibits better corrosion resistance in 1 mol/L NaCl solution.

KEY WORDS: Al-Mn alloy; molten salt electroplating; cyclic voltammetry; polarization curve; corrosion resistance

使用化学镀、电镀、热浸镀、表面激光改性等方法进行表面处理是提高钢铁耐腐蚀性的重要途径。其中, 电镀方法具有镀层连续性与均匀性好、对试件形状无限制等优点, 使用此方法可以制备多种二元及多元铝合金镀层。Moffat T P^[1]从电镀温度为 175°C 的 $2\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔盐体系中制得 Al-Cr 合金镀层; Mitchell J A^[2]和 Carlin R T^[3]分别从 $\text{AlCl}_3\text{-MEIC}$ 体系中得到 Al-Co 合金镀层; Harata M^[4]、Wang Z J^[5]在 $\text{CaCl}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 熔盐体系中得到 Al-Sc 合金镀层; Ueda M^[6]在 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔盐体系中共沉积出 Cr-Al-Ni 金属间化合物混合体。近年来, Al-Mn 合金镀层越来越受到人们的关注, 主要是因为该镀层具有光亮均匀的银白色表面, 因此装饰性强, 同时又具有较好的耐腐蚀性, 可作为防护性或功能性镀层使用。王吉会^[7]、孙淑萍等^[8]分别在氯化物熔盐与 $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4\text{-MnCl}_2$ 有机溶剂体系中电镀得到了 Al-Mn 合金镀层, 王吉会等^[9]还对 Al-Mn 合金电镀中添加剂含量与电镀温度等进行了探索。周启来等^[10]对铝镀层进行了后续氧化, 发现耐蚀性有所提高, 熔盐电镀所得镀层的形貌、耐蚀性与电镀体系的组成、温度、电流密度等条件有关。通过控制电流密度可以调整被还原的金属原子在基体金属上的沉积速率, 从而得到更加平整致密的镀层, 增加对基体金属的保护作用。因此, 本文采用熔盐电镀的方法在 Q235 钢表面制备 Al-Mn 合金层, 并探究电镀电流密度对镀层形貌与耐蚀性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备

电镀体系选用物质的量比为 $0.66:0.17:0.17$ 的 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔盐体系, 添加质量分数 1.0% 的 MnCl_2 作为金属锰源。电镀前, 首先用金属铝与金属铂电极在实验体系中进行循环伏安测试。电镀过程采用 Q235 钢作为阴极, 纯度 99.9% 的高纯铝片作为阳极, 控制电镀温度 200°C , 电镀时间 30 min 。实验中所用试剂均为分析纯, 使用前对 KCl、NaCl 在 400°C 脱水处理 4 h , 对 MnCl_2 在 200°C 脱水处理 24 h 。实验前对阴极试样进行研磨、抛光、除油、弱腐蚀处理。电镀完成后立即将试样从熔盐中取出, 在去离子水中

清洗浸泡, 干燥后称量镀片并计算质量变化。由于氯化物熔盐有较强的挥发性与吸水性, 因此电镀实验在氩气保护的真空手套箱中完成。

1.2 测试方法

1) 用 XD2 型 X-射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $0^\circ\sim 90^\circ$) 直接分析试样表面镀层成分。用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观测电镀层表面、截面形貌及厚度, 并用电子能谱仪 (EDS) 在镀层表面代表性区域打 10 个点测试并计算元素的平均含量。截面样品取自试样镀层的中间位置, 分析前需经镶嵌、打磨、抛光处理。

2) 用上海辰华 CHI660 型电化学工作站测镀层的耐蚀性。采用动电位极化法在 1.0 mol/L NaCl 溶液中对电镀试样进行测定, 测试采用三电极体系, 实验得到的镀片试样作为研究电极, 金属铂片为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。

2 结果及分析

2.1 循环伏安性能分析

采用金属铝电极作参比电极, 金属铂电极作工作电极与对电极, 对不含 MnCl_2 (空白组) 与含 1.0% (以质量分数计, 下同) MnCl_2 的 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 体系的循环伏安曲线 (CV 曲线) 进行了测试, 结果如图 1。在添加 MnCl_2 的体系中出现了一个完整的还原峰 A2, 该处为 Al 与 Mn 的共沉积峰^[11]。与空白组金属铝的氧化峰 C1 相比, 含有 MnCl_2 的熔盐中在正电位部分增加了一个先于 C2 出现的相邻氧化峰 D2, 此处为金属 Mn 的氧化峰。同时, 添加 MnCl_2 后, 氧化与还原电流都显著减小, 这说明 MnCl_2 的加入可以降低电镀速率, 有利于形成致密的镀层。此外还测试了添加 MnCl_2 的 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔盐中在不同扫描速率下的 CV 曲线, 结果见图 2。可知, 还原始于 -0.026 V , 还原峰 A 出现在 -0.40 V 左右, 且随扫描速率增大向负向偏移, 在此处停止可在工作电极上观察到细密的银白色金属沉积。继续向负电位处扫描, 又出现第二个还原过程 B, 此处将会在工作电极尖端形成絮状沉积物。氧化峰 C 与 D 经取点计算可得峰电流 I_p 与扫描速率 $v^{1/2}$ 均呈线性关系。

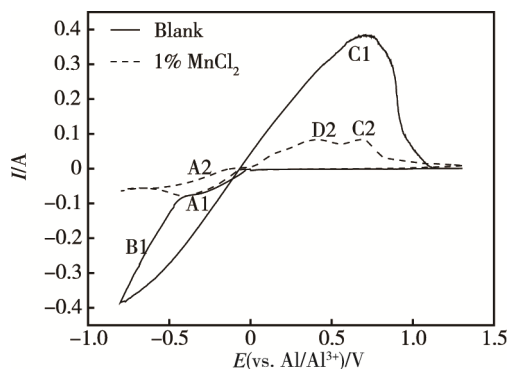


图 1 添加与不添加 MnCl_2 的 AlCl_3 - NaCl - KCl 熔盐中 CV 曲线 (扫速 100 mV/s)

Fig.1 CV curves obtained in AlCl_3 - NaCl - KCl molten salt with and without MnCl_2 (scanning rate of 100 mV/s)

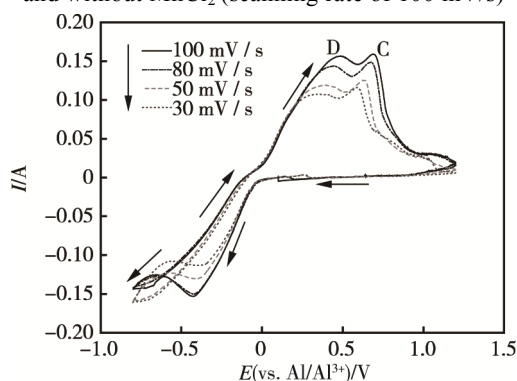


图 2 添加 MnCl_2 的 AlCl_3 - NaCl - KCl 熔盐中不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig.2 CV curves obtained at different scanning rate in AlCl_3 - NaCl - KCl molten salt with MnCl_2

2.2 不同电流密度所得镀层成分与微观形貌分析

分别在电流密度为 13.3 、 26.7 、 48.0 、 50.0 、 55.6 mA/cm^2 的条件下电镀得到了 Al-Mn 合金镀层。对电流密度为 55.6 mA/cm^2 时获得的电镀层剖面进行线扫描成分测试, 结果见图 3。可以看出镀层的平均厚度为 $50 \mu\text{m}$ 左右, 镀层与基体界线明显, 无过渡层。线扫描结果显示镀层成分为金属 Al 与金属 Mn, 且铝含量明显高于锰。

通过 EDS 打点分析了镀层中 Al、Mn、Fe、O 元素的平均含量, 并且由电镀前后镀片质量变化与电镀中消耗的电量计算出电镀电流效率, 数据列于表 1。由表 1 可知, 不同电流密度时, 镀层主要成分均为金属 Al 与金属 Mn, 且二者的含量变化不大。XRD 结果 (图 4) 显示, 合金层几乎没有显著的特征峰, 而是在 $2\theta=40^\circ\sim 45^\circ$ 处形成一个山丘状的平缓峰, 说明形成的 Al-Mn 合金镀层为非晶态镀层, 不是特定的 Al-Mn 化合物。据理论分析, 两种金属元素构成合金体系时形成非晶态的基本条件是两种原子半径差 $>10\%$ ^[12], Al 与 Mn 的原子半径符合该条件, 同时由于存在原子势垒作用^[9], 因此形成的镀层中 Al-Mn 合金为非晶态。同时可见, 在电镀电流密度较小时镀层中有少量铁元素, 表明此条件下得到的电镀层较薄, 这也与后文图 6 中截面厚度检测结果吻合。

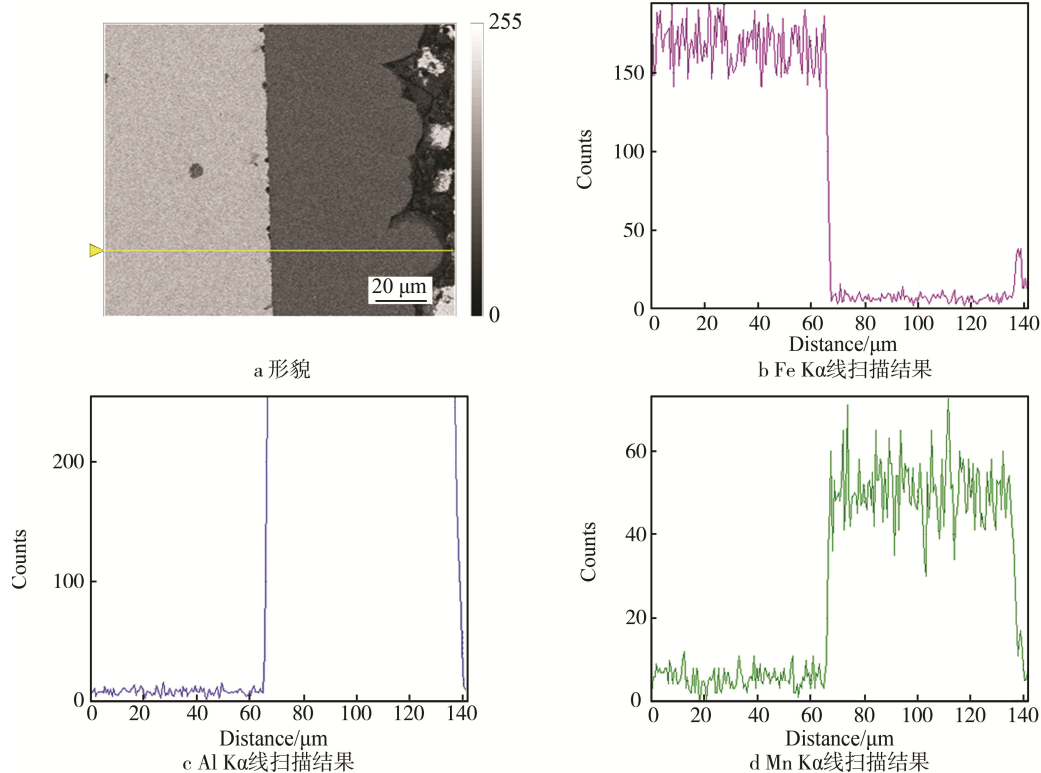


图 3 电镀所得 Al-Mn 镀层的形貌及成分分析

Fig.3 Morphology and composition analysis of Al-Mn coating obtained by electroplating: a) morphology, b) line scanning result of $\text{FeK}\alpha$, c) line scanning result of $\text{AlK}\alpha$, d) line scanning result of $\text{MnK}\alpha$

表 1 不同电镀电流密度所得镀层的元素平均含量与电流效率
Tab.1 Average element content and current efficiency of the plating obtained at different current density

电镀电流密度/ (mA·cm ⁻²)	元素含量/wt. %				电流效率/%
	Al	Mn	Fe	O	
13.3	70.26	27.04	1.80	0.90	70.2
26.7	67.91	29.54	2.04	0.52	78.5
48.0	72.63	25.58	0.85	0.94	78.1
50.0	68.51	25.19	1.40	4.89	76.5
55.6	68.45	28.02	1.35	2.18	76.9

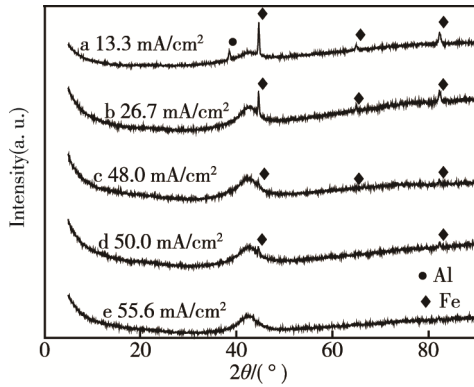


图 4 镀层 XRD 分析结果

Fig.4 XRD analysis results of the plating

图 5 为不同电流密度下所得镀层的表面微观形貌。可见，当电流密度小于 26.7 mA/cm² 时，镀层平整光滑；当电流密度达到 48 mA/cm² 时，镀层开始出现胞状凸起，但仍然均匀；随电流密度增大，胞状凸起更加明显；当电流密度达到 55.6 mA/cm² 时，胞状凸起均匀布满整个表层，但通过仔细观察可以发现

交界处存在少量的裂痕与孔洞。通过肉眼观察还可以发现，电流密度较小时，镀层平整光亮；而电流密度达到 55.6 mA/cm² 时，镀层开始变得灰黑，光泽度变差。从沉积动力学进行分析，电流密度增大时，熔盐中离子迁移密度增大，沉积速率加快，整个过程受扩散控制，沉积到基体表面的金属原子来不及扩散，因此形成的镀层均匀性变差，当个别位置出现凸起后，会促进金属离子在该位置沉积，使得沉积层的不均匀性愈加明显。

对试样截面厚度进行检测，结果见图 6。可知，当电流密度为 13.3 mA/cm² 时，镀层较薄，厚度不到 10 μm。随着电流密度的增大，镀层厚度也呈现增大趋势，但同时表面的平整度越差。当电镀电流密度达到 55.6 mA/cm² 时，镀层厚度接近 50 μm。该结果与表面微观形貌图吻合。

2.3 镀层耐蚀性分析

图 7 为不同条件下获得的镀层的动电位极化曲线，拟合结果列于表 2。经过比较可以看出，随电镀电流密度的增加，镀层的平衡电位、线性极化电阻与腐蚀电流密度都呈现先增加后减小的趋势。在阳极极化曲线部分，出现了金属铝的溶解现象，并且在 -0.22 V (vs. Ag/AgCl) 左右出现了转折，随电位正向移动，斜率变大，表明在镀层腐蚀阶段存在限制性环节，这是由于在腐蚀初始阶段有 Al(OH)₃ 作为镀层保护层存在^[13]。阴极极化曲线具有明显的 Tafel 区域，该部分代表了水溶液中的氢的还原反应^[14]。

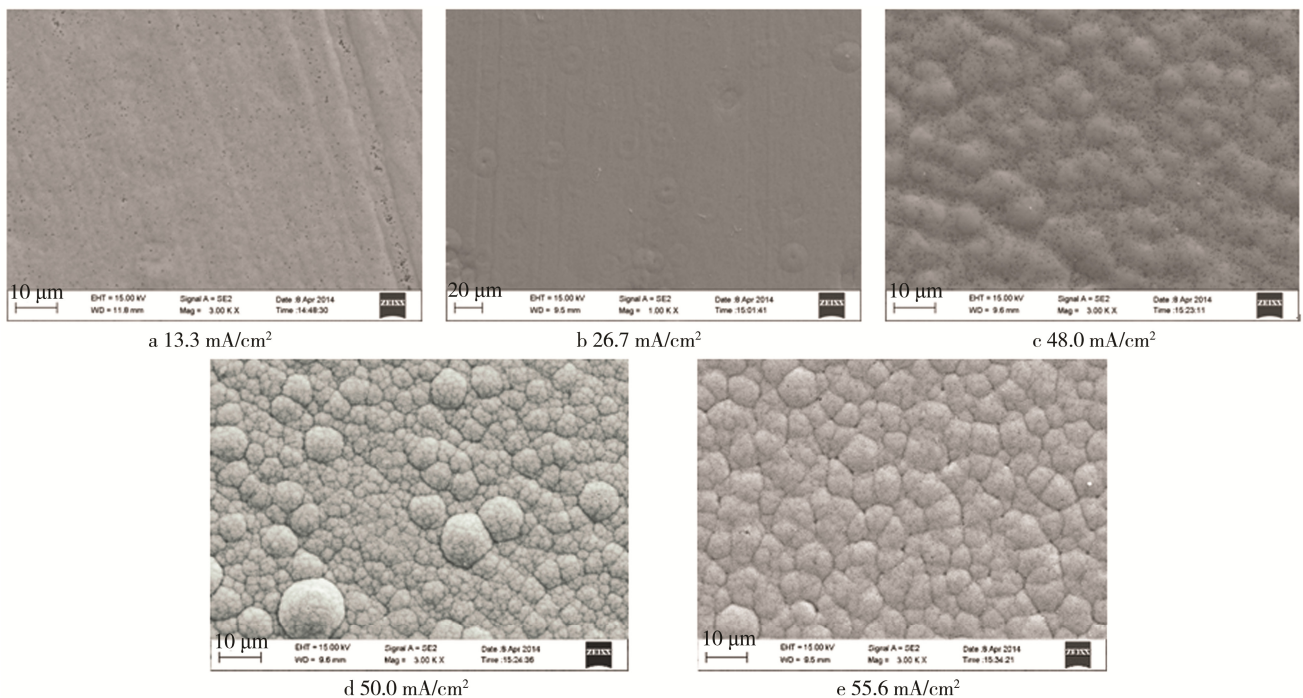


图 5 不同电流密度下的镀层表面微观形貌图

Fig.5 Microstructure image of the plating at different current density

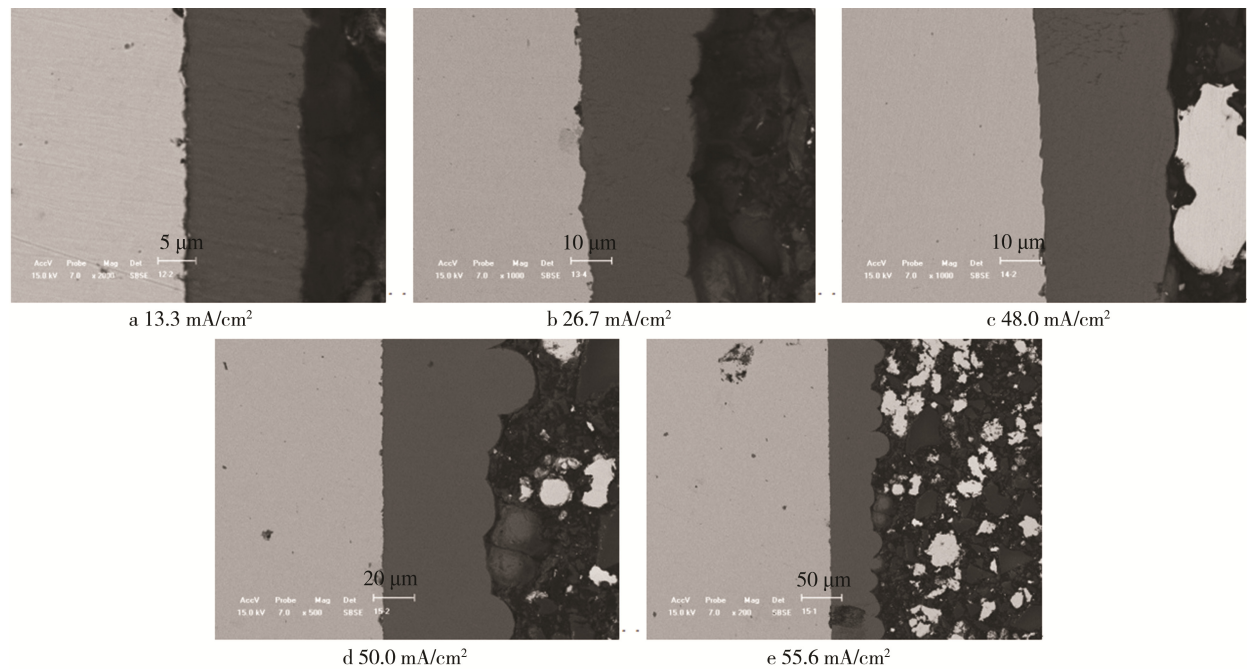


图 6 不同电流密度下的镀层截面 SEM 图
Fig.6 SEM image of the plating at different current density

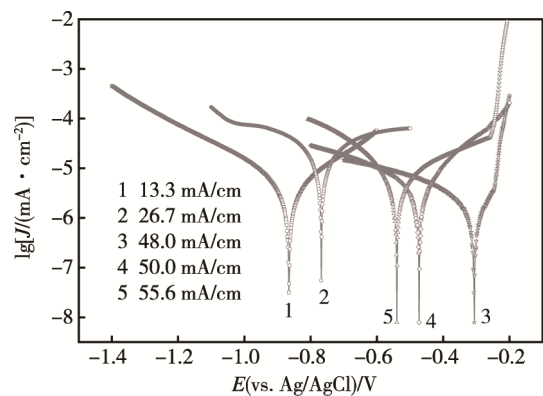


图 7 电镀试样在 1.0 mol/L NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of electroplating samples in 1.0mol/L NaCl solution

由表 2 可以看出，电镀电流密度为 48.0 mA/cm² 的镀层腐蚀电流密度最小，线性极化电阻最大，因此，该电镀电流密度下得到的镀层耐蚀性在实验条件范围内是最优的^[15]。镀层的耐蚀性除了受金属材料的种类影响外，还受到厚度、致密性以及表面微观形貌的

表 2 动电位极化曲线拟合参数
Tab.2 Fitting parameters for potentiodynamic polarization curves

电镀电流密度/ (mA·cm ⁻²)	平衡电位(vs. Ag/AgCl)/V	线性极化 电阻/(Ω·cm ²)	腐蚀电流密 度/(A·cm ⁻²)
13.3	-0.866	9858.6	3.991×10 ⁻⁶
26.7	-0.768	2149.1	2.484×10 ⁻⁵
48.0	-0.306	18929.0	9.114×10 ⁻⁷
50.0	-0.473	8151.4	4.826×10 ⁻⁶
55.6	-0.540	6193.1	6.515×10 ⁻⁶

影响。电镀电流密度较小时，镀层厚度较小，对基体的保护作用有限，抵抗腐蚀的作用相对较弱；而电镀电流密度较大时得到的镀层胞状明显，且胞间存在孔隙，这导致腐蚀面积增大，且溶液中的离子易穿透镀层。因此掌握合理的电镀电流密度对提高镀层的耐蚀性有重要意义。

3 结论

1) 在添加 1.0%MnCl₂ 的 AlCl₃-NaCl-KCl 熔盐体系中电镀出了合金镀层，并对镀层进行了循环伏安分析，表明镀层中含有两种元素（Al 与 Mn）的氧化峰而只存在一个还原峰，说明 Al、Mn 两种金属在还原阶段发生了共沉积。

2) 在 5 种电流密度下分别电镀得到了镀层，对镀层剖面进行分析，发现沉积层具有一定的厚度，致密性良好，镀层与基体界线明显。采用 EDS 对镀层进行元素分析，结果表明镀层中主要含有 Al 与 Mn 两种元素，并且二者比例不随电流密度变化。

3) XRD 分析显示镀层合金没有特征峰，说明其为非晶态合金。SEM 结果表明电镀层厚度随电流密度增大而增大，但表面平整度会随之变差。

4) 动电位极化曲线结果表明在实验电流密度范围内，镀层在腐蚀过程中的平衡电位、线性极化电阻与腐蚀电流密度均随电镀电流密度先增大后减小，并且在电镀电流密度为 48.0 mA/cm² 时达到最小的腐蚀电流密度与最大的线性极化电阻。表明在实验条件范围内，电镀电流密度为 48.0 mA/cm² 时的镀层耐蚀性最好。

参考文献:

- [1] MOFFAT T P. Electrodeposition of Al-Cr Metallic Glass[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141(9): L115-L117.
- [2] MITCHELL J A, HUSSEY C L, STAFFORD G R, et al. Electrodeposition of Cobalt and Cobalt-Aluminum Alloys from a Room Temperature Chloroaluminate Molten Salt[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(9): 3110-3116.
- [3] CARLIN R T, TRULOVE P C, LONG H C D. Electrodeposition of Cobalt-Aluminum Alloys from Room Temperature Chloroaluminate Molten Salt[J]. *Journal of the Electrochemistry Society*, 1996, 143(9): 2747-2758.
- [4] HARATA M, YASUDA K, YAKUSHIJI H, et al. Electrochemical Production of Al-Sc Alloy in $\text{CaCl}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ Molten Salt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 474(1): 124-130.
- [5] WANG Z, GUAN C, LIU Q, et al. Formation of Inter-metallic Phases in Al-Sc Alloys Prepared by Molten Salt Electrolysis at Elevated Temperatures[C]//6th International Symposium on High-temperature Metallurgical Processing. Springer International Publishing, 2015: 215-222.
- [6] UEDA M, KIGAWA H, OHTSUKA T. Co-deposition of Al-Cr-Ni Alloys Using Constant Potential and Potential Pulse Techniques in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ Molten Salt[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(7): 2515-2519.
- [7] 王吉会, 张爱平, 王茂范. Al-Mn 合金镀层的制备与性能[J]. *天津大学学报*, 2007, 40(2): 221-227.
WANG Ji-hui, ZHANG Ai-ping, WANG Mao-fan. Preparation and Properties of Electrodeposited Al-Mn Alloy Coating[J]. *Journal of Tianjin University*, 2007, 40(2): 221-227.
- [8] 孙淑萍, 李娟, 尹彦冰, 等. Al-Mn 合金镀层的研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2000, 12(5): 284-287.
SUN Shu-ping, LI Juan, YIN Yan-bing, et al. The Investigation of Al-Mn Coatings Electrodeposited from Molten Salt on Steel[J]. *Corrosion Science and Technology Protection*, 2000, 12(5): 284-287.
- [9] 杨占红, 王小花, 李旺兴, 等. Al-Mn 合金镀层的微观结构及耐蚀性[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 666-670.
YANG Zhan-hong, WANG Xiao-hua, LI Wang-xing, et al. Composition, Structure and Corrosion Resistance of Al-Mn Alloy Coatings[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 666-670.
- [10] 周启来, 薛丽红, 沈涛, 等. 不锈钢表面镀铝-热氧化处理制备氧化铝膜及其性能[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(2): 142-148.
ZHOU Qi-lai, XUE Li-hong, SHEN Tao, et al. Preparation and Properties of Alumina Films on Stainless Steel by Electroplating Aluminum Hot Dip Aluminizing and High Temperature Oxidation[J]. *Transactions of Materials & Heat Treatment*, 2012, 33(2): 142-148.
- [11] 郭贻城, 王震西. 非晶态物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 106.
GUO Yi-cheng, WANG Zhen-xi. Amorphous Physics[M]. Beijing: Science Press, 1984: 106.
- [12] 弗朗索瓦. 超级电容器: 材料、系统及应用[M]. 张治安, 译. 北京: 机械工业出版社, 2014: 42-43.
BEGUIN F. Supercapacitors: Materials, Systems and Applications[M]. ZHANG Zhi-an, translated. Beijing: Machinery Industry Press, 2014: 42-43.
- [13] WANG Nan-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Corrosion Behavior of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-Zn-Mn Alloys in 3.5% NaCl Solution[J]. *Trans Nonferr Met Soc China*, 2010, 20: 1936-1943.
- [14] DINODI N, SHETTY A N. Electrochemical Investigations on the Corrosion Behaviour of Magnesium Alloy ZE41 in a Combined Medium of Chloride and Sulphate[J]. *J Magnes Alloy*, 2013, 1: 201-209.
- [15] PARDO A, MERINO M C, COY A E, et al. Corrosion Behaviour of Magnesium/Aluminium Alloys in 3.5 wt.% NaCl[J]. *Corros Sci*, 2008, 50: 823-834.