

# Al-Mn 合金镀层的组成结构及其耐蚀性<sup>①</sup>

过家驹

(北京科技大学, 北京 100083)

郭乃名

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

**摘要** 研究了在低温熔盐中(低于200℃)电沉积Al-Mn合金镀层成分的控制, 镀层化学组成与结构之间的关系以及镀层的耐蚀性能。提出影响镀层锰含量的主要因素是熔盐中锰离子的浓度。镀层含锰量在25~40(wt)%之间可形成非晶态结构。实验表明, Al-Mn合金镀层在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液及NaCl溶液中具有优良的耐蚀性, 非晶态结构的Al-Mn合金镀层的耐蚀性更为优异。

**关键词** Al-Mn合金, 熔盐电镀, 非晶态, 腐蚀

铝及其合金具有抗高温氧化、耐腐蚀、比强度高优良性能, 是一种理想的钢铁表面复合材料。但此种镀层不能用通常的水溶液电镀法来制取, 从而限制了它的广泛应用。近年来随着熔盐电化学的进展, 有可能在低温熔盐中通过二元合金共沉积获得性能良好的铝合金镀层<sup>[1,2]</sup>。由于电镀温度低, 不仅节能, 且对金属基材性能也不产生太大的损害, 故具有广阔应用前景。

铝及锰的电极电位非常接近, 可同时共沉积形成合金。由于锰的析出, 抑制了沉积层的粉化及枝晶产生, 改善了镀层的表面状态, 在一定条件下Al-Mn合金电沉积还可能形成非晶态结构<sup>[3,4]</sup>。由此, 可望进一步提高镀层的表面质量及耐蚀性。通常, 通过急冷凝固或离子注入法来得到非晶态合金, 但从耐蚀材料的角度看, 用电沉积方法更具有实用价值。

本文研究了在低温熔盐中共沉积Al-Mn合金镀层的化学组成与结构之间的关系, 影响镀层Mn含量的主要因素, 以及获得非晶态镀层的条件。测定了不同组成及结构的Al-Mn合金镀层的耐蚀性, 并与碳钢、镀锌钢、1Cr13不锈钢及金属铝进行比较。

## 1 实验方法

采用低熔点混合盐。在150~200℃温度下, 在预先经过精制脱水的熔盐中, 及不同的电解条件下, 对Φ20×60 mm的园柱状碳钢及50×20×2(mm)的冷轧钢板试样, 进行电镀。以纯度为99.8%的铝板或石墨为阳极, 阴极转速为300~900 rpm, 电流密度50~200 mA/cm<sup>2</sup>。

熔盐及镀层中的含Mn量用ICP分光分析法分析。X光衍射及扫描电镜考察镀层的结构及其表面状态。以M351型腐蚀测量仪测定在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及0.1% NaCl溶液中合金镀层的

① 本文1995-05-29收到, 1995-07-07收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

极化曲线与极化阻力,又在3.5% NaCl溶液中进行浸泡试验,以测定其耐腐蚀性能.

## 2 实验结果及讨论

**Al-Mn 合金镀层中含Mn量的控制** Stafford<sup>[4]</sup>认为,在无搅拌条件下,电镀Al-Mn合金时,其含Mn量由电位和熔盐中的Mn离子浓度决定.本实验结果表明,在所使用的温度、电流密度及搅拌强度范围内,这些因素对合金镀层成分的影响不大,而主要影响因素是熔盐中Mn离子浓度.可以通过调整熔盐中Mn离子的浓度制取不同含Mn量的合金镀层.

图1表示了Al-Mn合金镀层中含Mn量与熔盐中Mn离子浓度的关系.如图,当熔盐中Mn离子浓度小于2 400 ppm时,镀层中含Mn量随熔盐中Mn离子浓度的增加而以较大幅度增长.当Mn离子浓度在2 400 ppm~7 400 ppm之间时,含Mn量增加的速度减慢(曲线平缓).大于7 400 ppm后,又以较大幅度增加.上述熔盐中Mn<sup>2+</sup>离子浓度和镀层中Mn含量相互关系的变化可能是由于沉积过程因Mn<sup>2+</sup>离子浓度不同而受不同环节控制所致,也可能是因为在不同的浓度区域中镀层的结构发生了改变.

**Al-Mn 合金镀层的组成与结构** Al-Mn合金镀层的结构并非单一不变的固溶体,其含Mn量对合金的结构及表面状态有很大影响.X光衍射分析确定,当Mn含量小于10%时,Al-Mn合金呈固溶体形态;10~25%时,为固溶体和非晶态混合相;25~40%时呈非晶态结构;大于40%,则形成Al-Mn金属间化合物.图2为不同含Mn量Al-Mn合金镀层的X光衍射图,其含Mn量为9.0%的镀层有尖锐的铝衍射峰.而当含Mn量为16.3%时,衍射峰强度有所减弱,对含Mn量为25.5%,32%或38.7%的镀层则显示出与非晶态结构相对应的平缓衍射波形图象.含Mn量达48%时,显示出Al-Mn金属间化合物(Al<sub>6</sub>Mn)衍射峰.以上表明,合金的结构乃随Mn含量增加而连续变化,存在着中间结构.与一般的金属型非晶态合金不同,Al-Mn合金可看作为金属-金属型的非晶态合金.通常认为在高过电位情况下,才能出现非晶态结构,但在铝、锰沉积过程中,并没有观测到电析条件和非晶态形成的明显关系.非晶态的形成,并非与特定的高过电位相关,而是可以认为,在某种程度上仅由合金组成决定.

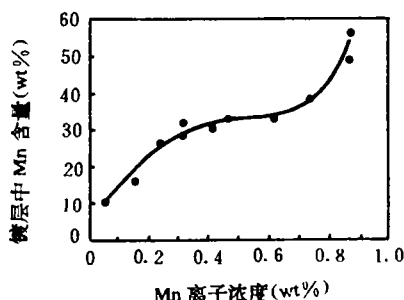


图1 熔盐中锰离子浓度与合金镀层中含Mn量关系

Fig. 1 Mn ion concentration in molten salt VS Mn content in deposited Al-Mn alloy

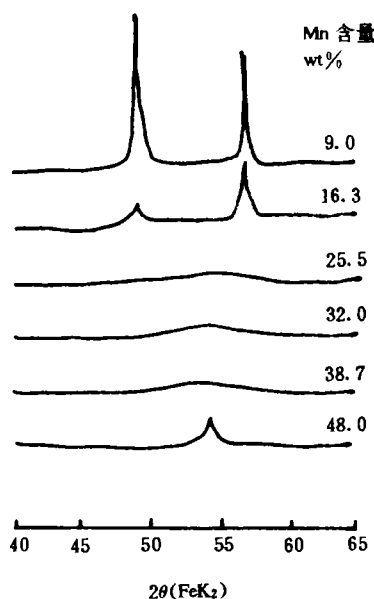


图2 Al-Mn合金镀层的X射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Al-Mn alloy plating

图3为在相同电镀条件下,不同含Mn量合金镀层的扫描电镜图象.如图可见,随含Mn量增加,镀层的晶粒变小.当含Mn量为32(wt)%时,镀层表面极为光滑,看不到晶粒界,亦即该非晶态合金镀层更为均匀致密.当含Mn量为48(wt)%时,镀层又出现了明显的晶界.

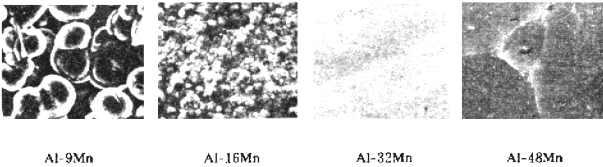


图3 不同含Mn量Al-Mn合金镀层的扫描电镜图象  
Fig. 3 SEM micrographs of Al-Mn alloy plating

又按图1,当合金中含锰量为25%~40%时,析出的合金呈非晶态结构,此际熔盐中锰离子浓度可在很大范围内变动,从而较易实现控制Al-Mn镀层的组成以得到所期望的非晶态结构.

Al-Mn合金的耐蚀性能 图4示出在室温0.5 mol/L硫酸中对含Mn量为10(wt)%,32(wt)%的Al-Mn合金镀层、以及工业纯铝和1Cr13不锈钢等测定的极化曲线.图中线1,线2分别代表含Mn量为32(wt)%和10(wt)%的Al-Mn合金镀层;线3为工业纯铝;线4为1Cr13不锈钢,其相应的腐蚀电流( $I_{cor}$ )和极化阻力( $R_p$ )列于表1.由表1,Al-Mn合金镀层的腐蚀电流最小,比工业纯铝的低约一个数量级,比1Cr13不锈钢的低约三个数量级.可见在稀 $H_2SO_4$ 中,Al-Mn合金镀层的耐蚀性远低于上述二者.从极化阻力( $R_p$ )看,也可得出相同结论.

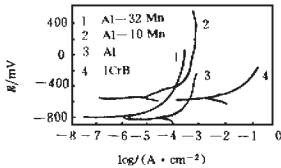


图4 不同试样在0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中的极化曲线(室温)  
Fig. 4 Polarization curves of Al-Mn alloy, Al, 1Cr13 steel in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  solution at room temperature

表1 试样在室温0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中的腐蚀电流( $I_{cor}$ )和极化阻力( $R_p$ )  
Tab. 1 Corrosion current ( $I_{cor}$ ) and polarization resistance ( $R_p$ ) in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  solution at room temperature

试 样	Al-32Mn	Al-10Mn	工业铝	1Cr13 不锈钢
$I_{cor}/\mu A/cm^2$	1.1	7.9	$5.6 \times 10$	$2.2 \times 10^3$
$R_p (\Omega \cdot cm^2)$	$7 \times 10^3$	$2 \times 10^3$	$4 \times 10^2$	9

若就表1中两种组成的Al-Mn合金镀层而言,含Mn量为32(wt)%的耐蚀性又优于含Mn 10(wt)%的.其原因可能即在前者具有非晶态结构,从而更加提高了镀层的耐蚀性能.

在室温下分别测定了Al-Mn(Mn含量为32(wt)%合金镀层、工业纯铝和1Cr13不锈钢于0.1% NaCl溶液中的极化曲线,结果表明其阳极极化出现了范围不一的钝化区及不同的点蚀电位.表2列出三种试样的腐蚀电位、点蚀电位和钝化区间的数值.可见,Al-Mn合金镀层的钝化区间最宽,点蚀电位也最高,说明Al-Mn合金镀层的钝态稳定性高,不易受点蚀破坏,其耐点蚀性优于铝和1Cr13不锈钢.

表2 在0.1% NaCl溶液中试样的点蚀电位(SCE)

Tab. 2 Critical pitting potential of samples in 0.1% NaCl solution at room temperature

试 样	腐蚀电位 $E_c$ (mv)	点蚀电位 $E'_p$ (mv)	钝化区间 (mv)
Al-Mn 合金镀层	-876	-200	676
工业纯铝	-777	-480	279
1Cr13 不锈钢	-376	-250	126

为了进一步验证上述电化学测量结果,将碳钢、1Cr13不锈钢、Al-Mn合金镀层I(含Mn量在10~20(wt)%、Al-Mn合金镀层II试样(含Mn量在27~33(wt)%、放入3.5% NaCl溶液,室温浸泡.经3h后碳钢开始出现腐蚀,6h后镀锌碳钢表面也出现淡白色锈迹,24h后,1Cr13不锈钢也呈现锈迹.98h后镀锌碳钢开始产生红锈.而对Al-Mn合金镀层试样(镀层厚15  $\mu\text{m}$ ),曾经450h浸泡依然未观察到有明显的腐蚀迹象.表3列出上述浸泡试验腐蚀失重情况,显然在3.5% NaCl溶液中,Al-Mn合金镀层的耐蚀性远优于碳钢、镀锌碳钢、1Cr13不锈钢.

表3 3.5% NaCl溶液中浸泡试验结果(室温,98h)

Tab. 3 Immersion test results in 3.5% NaCl solution (room temperature, 98 h)

试 样	碳钢	镀锌碳钢	1Cr13 不锈钢	Al-Mn 合金镀层(I)	Al-Mn 合金镀层(II)
腐蚀失重 $\text{mg}/\text{cm}^2$	1.2216	0.7737	0.7487	<0.0001	<0.0001

### 3 结 论

1) 对熔盐电镀Al-Mn合金镀层,其含Mn量随熔盐中Mn离子浓度增加而变化,改变熔盐中的Mn离子浓度,即可控制Al-Mn合金的组成.

2) Al-Mn合金镀层的结构与合金中含Mn量有关.含Mn量为25%~40%时,呈非晶态结构.

3) Al-Mn合金镀层在 $\text{Cl}^-$ 溶液、稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,均表现出十分出色的耐蚀性.而非晶态结构的Al-Mn合金镀层其耐蚀性更为优异.此种新型镀层,对钢铁材料保护,将有良好应用前景.

## The Composition Structure and Corrosion Resistance of Al-Mn Alloy Plating

Guo Jiaju

(*University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083*)

Guo Naiming

(*Institute of Chemical Metallurgy, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

**Abstract** The Al-Mn alloy plating was electrodeposition from low temperature molten salts (below 200 °C), its chemical composition control, corrosion resistance as well as the relationship between chemical composition and structure were studied. The results indicate that the main effect on chemical composition of Al-Mn alloy plating is Mn ion concentration in molten salts. The Mn content in the range of 25~40 (wt)%, Al-Mn alloy plating has amorphous structure. In 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl solution, corrosion resistance of the alloy plating is much better. When the alloy has amorphous structure, corrosion resistance of plating has been remarkably increased.

**Key words** Al-Mn alloy, Molten salts electroplating, Amorphous, Corrosion

### References

- 1 Li Qingfen, Hjuler H A et al, Electrochemical Deposition of Aluminum from NaCl-AlCl<sub>3</sub> Melts. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137:593
- 2 郭乃名,过家驹. 低温熔盐电镀铝-钛合金. 表面保护技术论文集,1993,6:116
- 3 Guo Naiming, Guo Jiaju, Lei Jiapo. Electroplating of Aluminium Alloys in Molten salts. 95' *Inter. Confer. Surface Science and Engineering*, 1995: 201
- 4 Stafford G R. The Electrodeposition of an Al-Mn Metallic Glass from Molten Salts. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136:635