

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2013.11.001

电流密度对电沉积锰结构及性能的影响

瞿 澄¹, 朱承飞¹, 袁 菊², 姚力军²

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009; 2. 南京工业大学 高技术研究院, 江苏 南京 210009)

摘要: 锰被广泛应用于钢材中, 研究制备高质量的金属锰具有很重要的现实意义。采用石墨阳极, 无硒硫酸盐电解液, 在不锈钢表面电沉积金属锰, 采用恒电流法研究了电流密度对电流效率以及镀层厚度的影响。利用 X-射线衍射仪测试镀层结构, 扫描电镜观察镀层表面形貌, 维氏硬度计测试镀层硬度。结果表明 J_k 为 14 A/dm^2 时 η 达到 57.63%, 镀层 δ 为 $37.07 \mu\text{m}$, 硬度为 509.53 HV, 获得表面形貌和晶体结构较优的金属锰。

关键词: 电沉积锰; 电流密度; 电流效率; 镀层结构

中图分类号: TQ153.19

文献标识码: A

Effects of Current Density on Structure and Properties of Manganese Coating

QU Cheng¹, ZHU Cheng-fei¹, YUAN Ju², YAO Li-jun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Institute of High-Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Manganese was widely used in steels, so the preparation of manganese with high quality had an important practical significance. In this paper, the metallic manganese was electrodeposited on stainless steel by using graphite as anode material and sulfate without selenium as electrolyte. And influences of current density on current efficiency and plating thickness of manganese coating were investigated. The surface morphology, crystal structure and microhardness of manganese coating were observed and determined by SEM, Vickers hardness tester and XRD. The results showed that the optimum current density for manganese plating was 14 A/dm^2 , under which the manganese coating with a current efficiency of 57.63%, plating thickness of $37.07 \mu\text{m}$ and microhardness of 509.53 HV had a fine crystalline grain and a uniform and compact morphology.

Keywords: manganese electrodeposition; current density; current efficiency; coating structure

引言

锰被广泛应用于特定类型的钢材中, 特别是低碳钢以及一些非铁合金, 冶金工业中用来制造特种

钢^[1-5]。锰及其合金电镀涂层是一种环境友好型材料, 例如 Cu-Mn、Zn-Mn、Ni-Mn 以及 Co-Mn 合金是潜在的牺牲性镀层, 可以代替镉保护钢铁减少腐蚀。由于 Mn^{2+}/Mn 电对在水溶液中沉积电位很负,

收稿日期: 2013-01-05

修回日期: 2013-01-29

$\varphi_{\text{Mn}} = -1.18 \text{ V}$ 因此电解锰的过程中往往伴随着剧烈的析氢反应,导致沉积电流效率很低,需要大量能耗^[6]。传统电解法制备锰一般采用铅合金作阳极材料,二氧化硒作为添加剂。但是 SeO_2 属于剧毒化学品,对人体和环境会造成危害。本文研究了无硒电解制备锰的方法,以廉价石墨作为阳极材料,在不含添加剂的硫酸锰溶液中电沉积锰。前期研究发现电解工艺中电流密度变化对电沉积锰性能有较大影响,因此本文探讨电流密度对电沉积锰镀层结构及性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

以 304 不锈钢作为阴极,工作 A 为 $25 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ (单面),其余部分用涂料封装绝缘,阳极为 99% 的高纯石墨板。

1.2 工艺流程

电沉积锰工艺流程为:不锈钢基体用 320 # ~ 1000 # 水磨砂纸依次打磨抛光→电解除油→水洗→酸洗活化→水洗→电沉积锰→钝化→水洗→吹干。

1.3 镀液配方及工艺条件

电沉积锰溶液配方及操作条件为: $102 \sim 113 \text{ g/L}$ 一水合硫酸锰, $106 \sim 132 \text{ g/L}$ 硫酸铵, $\text{pH } 3 \sim 7$, J_k 为 $8 \sim 20 \text{ A/dm}^2$, θ 为 25°C , t 为 20 min 。用氨水和稀硫酸调节电解液 pH ,用滤纸过滤除去电解液中的杂质。

镀液中硫酸锰是主盐,锰离子的质量浓度太高或太低都不利于电解。锰离子质量浓度太低,阴极附近的锰会发生贫化,并会引起电沉积锰镀层起壳。此外,锰离子质量浓度低会造成氢的析出电位下降,氢离子在阴极易放电析出而引起电流效率降低;锰离子质量浓度太高,其迁移速度变慢,易产生沉淀夹积于锰镀层中,导致产品不纯。此外,沉淀吸附在金属锰表面,使氢的过电位降低,利于氢的析出,降低电流效率^[7]。

硫酸铵可以增加溶液的导电性,降低槽电压节省电能,促进 Mn^{2+} 的还原过程,而且还具有缓冲作用,保持溶液的 pH 稳定,提高电流效率^[8]。硫酸铵质量浓度太低,当电压一定时,电流明显降低,说明槽液电阻增大,要保持电流不变,需升高电压。硫酸铵质量浓度太高时,溶液粘度增大,槽液电阻将增加,消耗的电能也随之增加。

1.4 实验仪器及计算检测方法

1) 电流效率。利用法拉第公式计算电流效率^[9]:

$$\eta = \frac{\Delta m}{ItM} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Δm 为电镀前后试样增加的质量 g ; F 为法拉第常数, 96500 C/mol ; Z 为反应过程中得失电子数,本实验中 $Z = 2$; I 为电镀过程中电流 A ; t 为施镀时间 s ; M 为锰相对原子质量, 54.94 。

2) 沉积层厚度。沉积层平均厚度利用公式计算^[10]:

$$\delta = \frac{\Delta m}{\rho A} \times 10^4 \quad (2)$$

式中: δ 为镀层厚度, μm ; Δm 为电镀前后试样增加的质量 g ; ρ 为锰金属密度 g/cm^3 ; A 为镀层表面积 cm^2 。

3) 镀层结构测试。采用日本理学公司 Dmax/RB X-射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$) 分析镀层结构, U 为 40.0 kV , I 为 30.0 mA , 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$, 扫描区间 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

4) 表面形貌。采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察镀层的表面形貌。

5) 显微硬度。采用 HV-1000 型显微硬度仪测量镀层硬度,载荷为 1.96 N ,保压 t 为 10 s 。测量前对试样进行抛光处理,每个试样的测量次数不少于 5 次,取平均值,测量误差 $\leq \pm 5\%$ 。

6) 结合力测试。根据 GB/T5270 采用划痕法。用钢刀尖在镀层表面划若干深度达基体金属并且互相平行的划痕,用 5 倍放大镜观察镀层是否起皮、脱落。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对电流效率的影响

实验研究了电流密度对电沉积锰电流效率的影响,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,电流效率随着电流密度的增加而增大,达到最大值后电流效率开始下降。当 J_k 从 6 A/dm^2 增加至 14 A/dm^2 时,电流效率从 32.01% 增至 57.63% ,电流密度继续增加电流效率出现明显的下降。原因是随着电流密度增加,过电位增加,电化学极化度相应增大^[10],同时电流密度过高阴极表面的析氢反应更加剧烈,导致电流效率明显下降。 J_k 继续增加至

20 A/dm² 时,电流效率保持在一个较稳定水平不再变化。由此可知 $J_k = 14 \text{ A/dm}^2$ 为最佳。

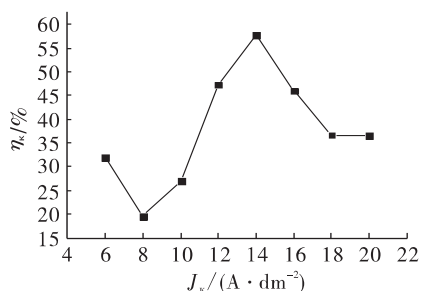


图1 电流密度与电流效率的关系

图2为不同电流密度下锰镀层表面形貌照片。从图2中可以看出 J_k 小于 12 A/dm² 时锰镀层不能完全覆盖工作电极表面;当 J_k 超过 16 A/dm² 时,由于阴极极化增加导致不锈钢表面出现剧烈的析氢现象,在氢气强烈作用下锰镀层碎裂成细小鳞片状,与不锈钢基体结合也变差。 $J_k = 20 \text{ A/dm}^2$ 析氢现象最为强烈,锰镀层破碎最严重。 J_k 为 12~14 A/dm² 时,锰镀层表面形貌较好,这与电流效率的结论一致。

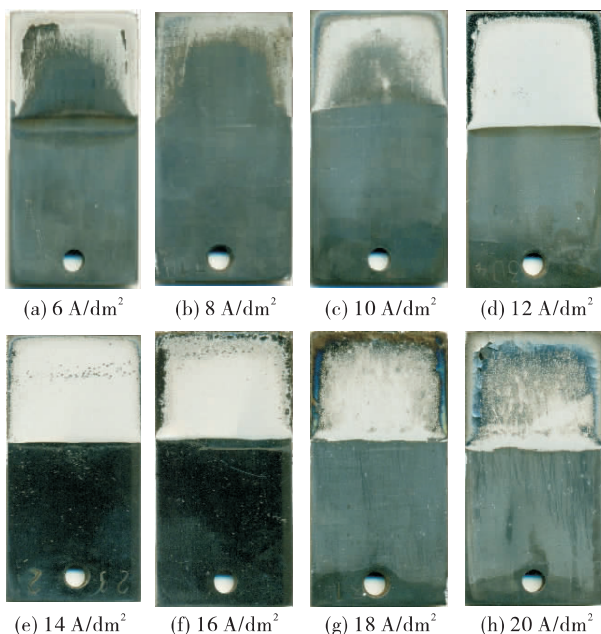


图2 不同电流密度下锰镀层照片

2.2 电流密度对锰镀层厚度的影响

图3为锰镀层平均厚度随电流密度变化图。由于 J_k 小于 12 A/dm² 时不能获得完整的锰镀层,因此本实验计算了 J_k 大于 12 A/dm² 镀层厚度。从图3可以看出,锰镀层平均 δ 为 20~40 μm ,锰镀层厚

度随着电流密度的增加而增加,当 J_k 为 14 A/dm² 时 δ 达到最大值 37.07 μm ;但是当 J_k 超过 14 A/dm² 时,阴极伴随着剧烈的析氢反应,电流效率迅速降低,锰镀层厚度明显下降。电流密度继续增大,电流效率保持在一个比较稳定的水平。因此 J_k 为 20 A/dm² 获得的镀层厚度略大于 J_k 为 18 A/dm² 时所获得的锰镀层的厚度。

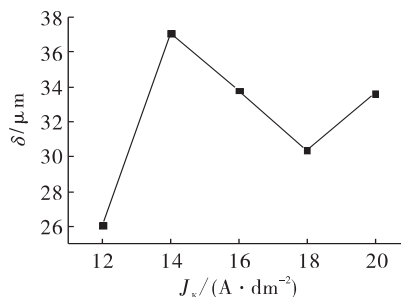


图3 电流密度与镀层厚度的关系

2.3 镀层显微硬度测试

分别用 320#~1000# 的金相砂纸打磨,用绒布将表面抛光成镜面光亮,不同电流密度下镀层显微硬度值如图4所示。从图4可看出 J_k 为 14 A/dm² 时,硬度达到最大值 509.53 HV,增大电流密度镀层硬度出现下降趋势,当 J_k 增加至 20 A/dm² 时,硬度下降至 486.49 HV,其原因可能与镀层未能充分覆盖基体表面有关。

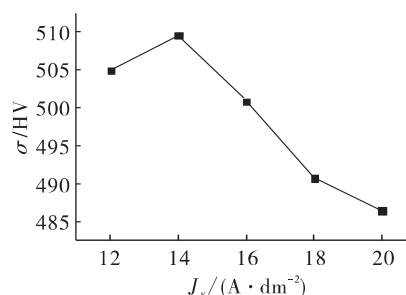


图4 不同电流密度的锰镀层硬度

2.4 结合力测试

采用划痕法测试锰镀层结合力, J_k 为 18 A/dm² 和 20 A/dm² 下获得的锰镀层均出现明显脱落,说明锰镀层结合力较差。 J_k 低于 18 A/dm² 的锰镀层未出现金属脱落现象,说明锰镀层与不锈钢基体有较好的结合力。

2.5 锰镀层结构测试

图5是 J_k 为 14 A/dm²,电解 t 为 20 min, θ 为 25℃ 下制得的锰镀层 XRD 谱图,用 Jade 软件进行

处理后发现,电沉积制备的金属锰与 PDF 卡片号 17-0910 β 锰能很好匹配,晶体结构为立方体结构,空间群为 14/mmm(139),晶格常数 $a = b = 2.672$, $c = 3.550$ 。根据 Scherrer 公式:

$$d = \frac{R\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中: d 为粒子直径, nm; R 为 Scherrer 常数 (0.89); λ 为入射 X 光波长 (0.15406 nm); θ 为衍射角 ($^\circ$); β 为衍射峰的半高峰宽 (rad)。由 Scherrer 公式计算晶粒平均 d 为 1.654 nm^[11], 主要衍射峰对应的晶粒大小如表 1 所示。

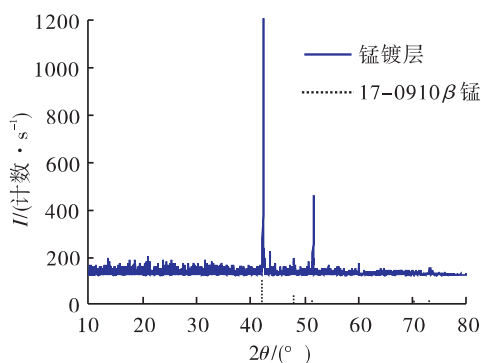


图 5 锰镀层 XRD 图谱

表 1 锰的 XRD 分析数据

$2\theta / (^\circ)$	$d(\text{晶粒}) / \text{nm}$
42.34	1.598
48.11	2.029
51.66	1.336

2.6 表面形貌

J_k 为 14 A/dm², 电解 t 为 20 min, ρ 为 25 $^\circ\text{C}$ 下电沉积试样表面形貌如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 锰镀层由大小约 3 μm 的多边形颗粒组成, 颗粒棱边分明, 沉积层致密。

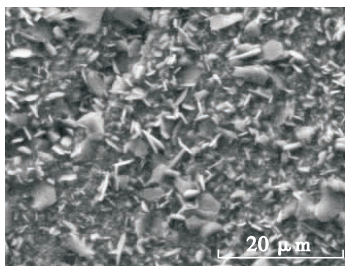


图 6 锰镀层 SEM 照片

3 结 论

1) 采用石墨材料作阳极, 镀锰电解液中不添加 SeO_2 , 电沉积制得金属锰, 避免了剧毒物质对环境的污染。

2) 镀锰过程中, 当 J_k 为 14 A/dm² 时, 电流效率达到 57.63%, 锰镀层 δ 为 37.07 μm , σ 为 509.53 HV。

3) 通过对锰镀层结构的测试并与 PDF 卡片的对比, 沉积层为 β 锰, 呈立方体结构, 晶粒平均 d 为 1.654 nm。

4) 从锰镀层表面形貌照片看出, 沉积层由大小约 3 μm 的多边形颗粒组成, 颗粒棱边分明, 镀层致密。

参考文献

- [1] Díaz-Arista P, Trejo G. Electrodeposition and characterization of manganese coatings obtained from an acidic chloride bath containing ammonium thiocyanate as an additive [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 21: 3359-3367.
- [2] 陶长元, 费珊珊, 刘作华. 无铵电解金属锰的进展研究 [J]. 中国锰业, 2011, 29(3): 1-4.
- [3] 孙中兴. 松江区饮用水中锰污染状况及影响因素分析 [D]. 上海: 复旦大学, 2010: 1-10.
- [4] 罗东岳. 无硒电解锰添加剂的研制及电解生产工艺研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2006: 3-4.
- [5] 范丹, 邓倩, 熊利芝, 等. 从电解锰渣中提取金属锰 [J]. 吉首大学学报 (自然科学版), 2012, 33(1): 94-97.
- [6] 张文山, 周柳霞. 日本电解金属锰的制造方法 [J]. 中国锰业, 2011, 29(2): 55-59.
- [7] 周强. 电解法生产金属锰工艺概述 [J]. 零陵学院学报, 2004, 25(6): 133-135.
- [8] Jie Gong, Giovanni Zangari. Electrodeposition and characterization of manganese coatings [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(4): 209-217.
- [9] 周朝昕, 王庆, 韩红艳, 等. 脉冲参数对电解金属锰的影响 [J]. 中国锰业, 2012, 30(1): 33-36.
- [10] 张三元, 张磊. 电镀层均匀性和镀液稳定性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 143-145.
- [11] 朱承飞, 薛金花, 王李, 等. EDTA 配合法制备 β - Al_2O_3 固体电解质 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(7): 1165-1170.