

2009-05-28

Electrodeposition of Al on Magnesium Alloy in Ionic Liquid

Tsai Wen-Ta

Shu-you CHEN

Mu-huan ZHUANG

Chang Jeng-Kuei

Yi-wen SUN

Recommended Citation

Tsai Wen-Ta, Shu-you CHEN, Mu-huan ZHUANG, Chang Jeng-Kuei, Yi-wen SUN. Electrodeposition of Al on Magnesium Alloy in Ionic Liquid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 129-134.

DOI: 10.61558/2993-074X.1967

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

镁合金于离子液体中电镀铝之研究

蔡文达^{1*}, 陈树友¹, 庄牧寰¹, 张仍奎¹, 孙亦文²

(1 成功大学材料科学及工程学系, 台湾 台南;

2 成功大学化学系, 台湾 台南)

摘要: 本研究利用 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 离子液体在 AZ91D 镁合金表面电镀铝金属, 探讨离子液体组成及电流密度对电镀层性质的影响. 研究结果显示铝金属可以成功地电镀于 AZ91D 镁合金表面上. 在 -0.2 V 的电位下, 在 60 m/o AlCl_3 离子液体中可以获得较佳的电镀铝层. 另外, 在低定电流密度下进行电镀, 电流效率较佳, 镀层较厚. 于 3.5% NaCl (by mass) 溶液中, 铝金属镀层可以大幅提升镁合金之开路电位, 并使其表面活性下降. 电化学交流阻抗频谱分析显示, 镁合金裸材于 3.5% NaCl (by mass) 水溶液中之极化阻抗值约为 $470\sim 510\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 镀铝之镁合金极化阻抗值则可提升至 $5200\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. 极化曲线则显示, 镀铝之镁合金可以被钝化, 其钝化电流密度低至 $5\times 10^{-5}\ \text{A}/\text{cm}^2$.

关键词: 镁合金; 离子液体; 电镀; 铝; 耐腐蚀性

中图分类号: O646

文献标识码: A

镁合金化学性质活泼, 耐腐蚀性不佳, 使其应用受到限制^[1-3]. 为了改善其耐腐蚀性质, 表面处理是可能的手段. 在电子产品的应用上, 除耐腐蚀性质之外, 电磁遮蔽效应亦需考量. 为了兼顾此两种性质的需要, 化成处理、阳极处理及无电镀镍等是受到重视的表面处理技术. 但是这些技术及镀层性质仍有不少须待改进之处^[4-16]. 针对上述表面处理的缺点, 在镁合金表面上电镀金属铝的可行性乃成为研究的课题. 在水溶液中电镀金属铝显然是不可行的, 然而在低温离子液体中电镀金属铝则值得尝试. 先前的研究中^[17], 已经证明 Aluminum chloride (AlCl_3) 与 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) 反应后形成室温离子液体, 可以成功地在 AZ91D 镁合金表面镀上金属铝. 然而 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 的化学组成以及电镀条件 (譬如电流密度等) 对镀层性质的影响则有待进一步的探讨. 因此本研究借助改变 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 的摩尔比和电流密度, 探讨镁合金上电镀金属铝之效果以及其对镀层的物性及耐蚀性质的影响.

1 实验

以 AlCl_3 (anhydrous powder 99.99%, Aldrich) 及 EMIC (99%, Aldrich) 作原料, 分别制备 50:50、53:47、57:43、60:40 等 4 种不同 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 摩尔比的离子液体, 为方便表示, 分别以 50、53、57 以及 60 m/o AlCl_3 表示此 4 种溶液. 溶液的配制、试片的前处理以及电镀均在手套箱中处理. 离子液体的电位窗以钨或玻璃碳电极测量. 电镀所用之基材为压铸 AZ91D 镁合金, 于手套箱中以砂纸研磨至 #1000 后进行电镀. 电镀采用三极电化学系统, 以 AUTOLAB 恒电位仪控制电位并测量电流, 镁合金基材为工作电极, 而置于含 60 m/o 离子液体中的铝丝 (以多孔陶瓷与镀液分隔) 做为参考电极, 另以螺旋状的铝丝直接浸置于离子液体中作为辅助电极. 以定电位或定电流电镀的方式电镀. 在定电位电镀时, 施加电位为 -0.2 V ; 而定电流电镀是在 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ 浓度比值为 60:40 之液体中进行, 电流密度分别控制在 -15 和 $-40\ \text{mA}/\text{cm}^2$. 上述电镀皆以 $50\ \text{C}/\text{cm}^2$ 的总电量控制析镀的质量; 电镀后将试片以无水酒精冲洗去除表面残留的离子液体.

电镀后试片表面形貌及化学成分由 SEM (SEM, Philip XL-40FEG)及 EDS分析, 结晶结构以 X光衍射分析仪鉴定. 电化学试验于除氧 3.5% (by mass 下同)氯化钠溶液中进行, 白金钛网与饱和甘汞电极分别为辅助电极与参考电极. 电化学阻抗于开路电位下测试, 侦测频率范围为 0.1~10⁵ Hz 正弦波电位振幅 10 mV. 动电位极化曲线测试以 1 mV/s的扫描速率由 -1.7 V扫描至 -0.5 V.

2 结果与讨论

在摩尔比为 60:40 之 AlCl₃-EMIC 离子液体中, 钨电极之循环伏安曲线如图 1 所示. 钨电极于离子液体中之开路电位为 0.9 V (vs Al³⁺/Al) (图中 a 点的位置), 以扫描速率为 50 mV/s 从开路电位往阴极电位扫描, 当达到 0 V 时 (b 点), 阴极电流密度开始上升, 显示离子液体中的铝于此电位下开始被还原至钨电极表面. 当电位到达约 -0.5 V 处, 电流密度升至约 -40 mA/cm². 达此电位时, 改变电位扫描方向往阳极电位变化, 相应电流密度下降. 至电位接近 0 V (c 点), 电流改变方向并开始提升, 此时钨电极上的铝开始被溶解. 当电位达到图 1 中之 d 点 (0.26 V) 处, 离子液体开始呈现不稳定的状态. 实验表明, 适度降低离子液体中 AlCl₃ 的浓度, 可得类似的循环伏安曲线, 且金属铝可以析镀在阴极电极表面上. 惟当 AlCl₃ 的浓度减至 50 m/o 时, 则金属铝无法被析镀在电极表面上.

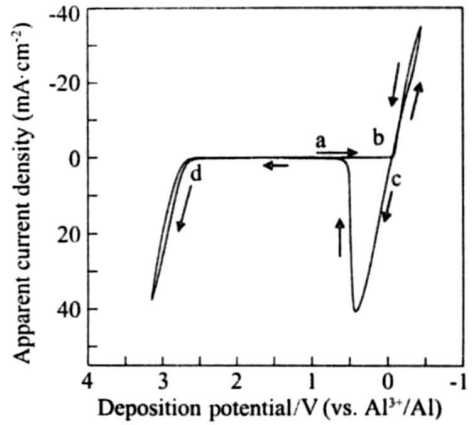


图 1 钨电极于 30°C, 含 60 m/o AlCl₃ 之 AlCl₃-EMIC 离子液体中的循环伏安曲线. 扫描速率: 50 mV/s
Fig 1 CV curve for tungsten electrode in the AlCl₃-EMIC ionic liquid with 60 m/o AlCl₃, 30°C potential scan rate, 50 mV/s

2.1 开路电位

将 AZ91D 镁合金于开路电位的条件下, 浸置于 AlCl₃ 浓度分别为 50、53 或 60 m/o 的离子液体中 15 min 后, 表面形貌由 SEM 观察, 其结果示于图 2. 试片表面的化学组成则以 EDS 分析, 结果列于表 1. 图 2 示出, 浸置于含 50 m/o AlCl₃ 离子液体的镁合金 (a), 其表面形貌并没有明显变化, 显示镁合金于该离子液体中相当稳定; 而置于含 53

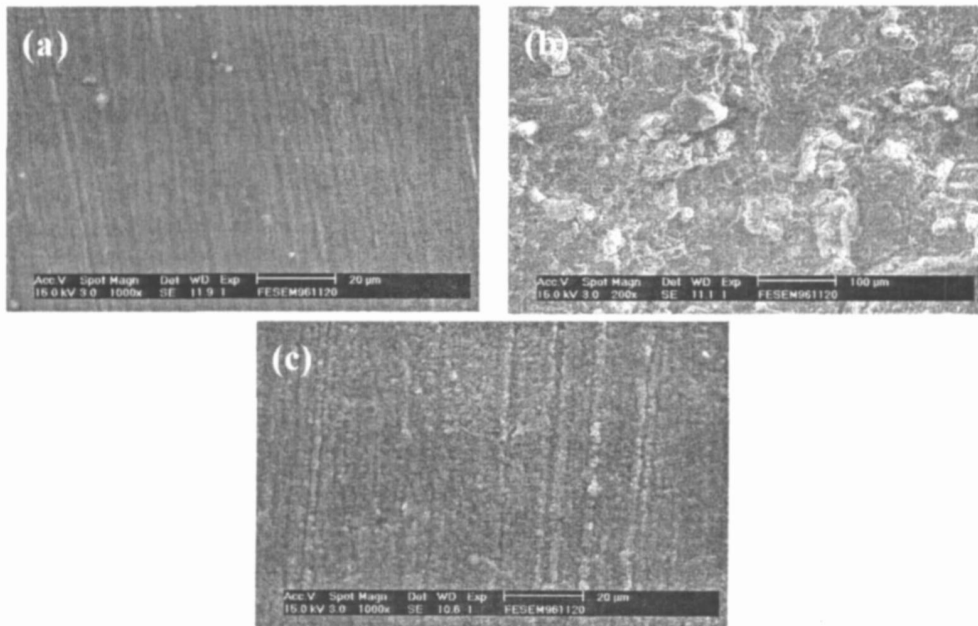


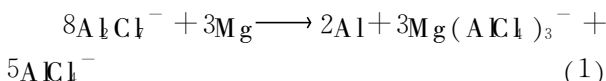
图 2 (AZ91D) 镁合金于不同摩尔比的离子液体中浸置 15 min 之表面形貌. 50:50 (a), 53:47 (b), 60:40 (c)
Fig 2 SEM micrographs of the Mg alloy samples after being immersed in the ionic liquids with AlCl₃ to EMIC molar ratios of 50:50 (a), 53:47 (b) and 60:40 (c) for 15 minutes

表 1 镁合金 AZ91D 于各种不同比例之离子液体中, 于开路电位下浸置 15 分钟后, 表面成分 EDS 分析结果

Tab 1 Elemental information of Mg alloy samples immersed in different ratios of ionic liquids for 15 min at OCP

AlCl ₃ :EMIC ratio	Elements (Mass %)			
	Mg	Al	Cl	O
50:50	80	11	—	9
53:47	44	26	8	22
57:43	11	72	4	13
60:40	3	90	1	6

m/o AlCl₃ 离子液体的镁合金 (b), 则其表面出现遭离子液体侵蚀的现象; 对浸置于含 60 m/o AlCl₃ 离子液体的 (c), 则于表面生成一铝镀层. 据表 1, 在开路电位下, 随着离子液体 AlCl₃ 浓度的增加, 合金表面 Al 含量逐渐增加, 表明在镀液界面上发生了以下的置换反应:



附带说明, 表 1 中检测的 O 主要来自试片前处理遗留下来之氧化物, 而 Cl 元素则来自试片表面残留之镀液.

2.2 定电位电镀

在 -0.2 V 的外加电位下, 于不同组成之离子

液体中进行电镀, 其电流密度随时间的变化如图 3 所示. 由图可见, 随着 AlCl₃ 浓度从 53 m/o 增加到 60 m/o 沉积电流密度也由 -12 mA/cm² 上升至 -23 mA/cm², 表明于 60 m/o AlCl₃ 离子液体中的沉积速率最快.

图 4 显示 AZ91D 镁合金原材 (a) 之金相具有双相组织, 而在不同组成的离子液体中经电镀后 (b~d), 其表面形貌分别出现结晶形态的颗粒堆

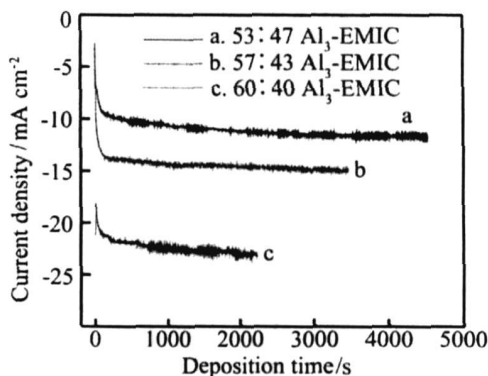


图 3 于不同离子液体比例镁合金定电位电镀之电流密度与施镀时间变化关系

Fig 3 Variations of current density with time during the electrodeposition processes which are performed in the ionic liquids with AlCl₃ to EMIC molar ratios of 53:47 (a), 57:43 (b), and 60:40 (c)

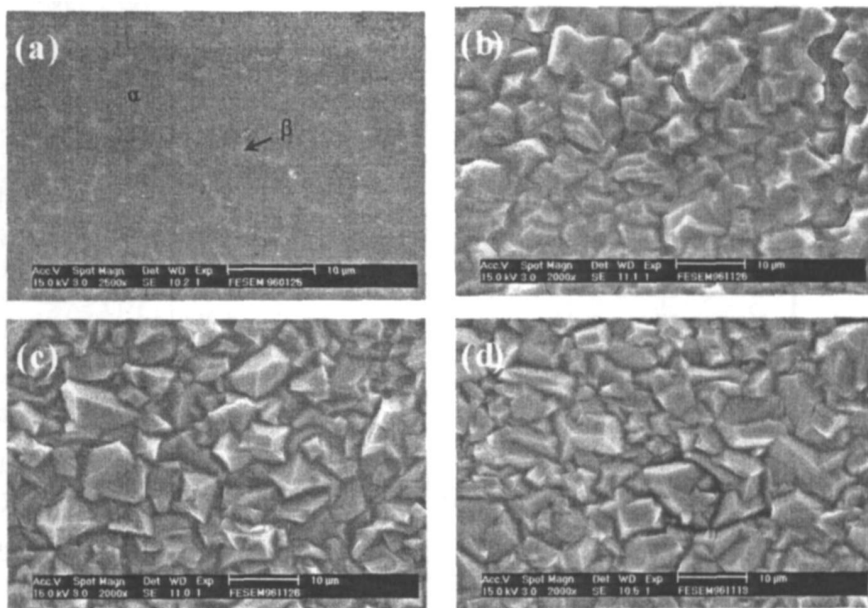


图 4 镁合金于不同组成之离子液体中电镀后之表面 SEM 形貌

a 镁合金原材, b 53 m/o, c 57 m/o, d 60 m/o AlCl₃

Fig 4 SEM top-view micrographs of the bare AZ91D Mg alloy (a) and the Al-coated Mg samples deposited in ionic liquids containing 53 (b), 57 (c) and 60 m/o AlCl₃ (d)

积. EDS分析结果指出这些析出的颗粒确实是金属铝. 但仅从 SEM 影像观察, 无法分辨不同镀液组成对表面形貌的影响.

图 5 是镁合金原材及镀铝之镁合金试片 XRD 图谱. 如上述镁合金原材 (a) 显现双相结构而分别于含 53、57、60 m/o $AlCl_3$ 镀液中电镀后之试片 (b、c、d) 的衍射谱线, 并未显现出明显差异, 但可确认铝具 FCC 结构的衍射特性. 同时镁合金的衍射讯号也因表面受到铝镀层的覆盖而大幅下降, 不同铝晶面的峰值如图中标示. XRD 分析结果再次确认铝镀层可成功地沉积于镁合金表面. 图 5 中, 铝 (200) 面的强度约为铝 (111) 面的一半, 但随着 $AlCl_3$ 摩尔比提高, 铝 (200) 面的强度也逐渐增加, 因此在高 $AlCl_3$ 摩尔比离子液体中, 电镀可以促进铝 (200) 面的优选堆叠.

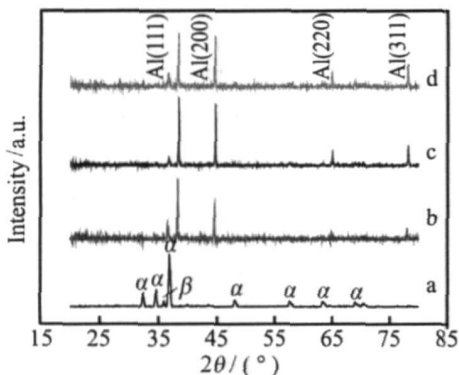


图 5 不同试片之 X 光衍射图谱 a 为镁合金裸材, b、c、d 分别为于 53、57 及 60 m/o $AlCl_3$ 离子液体中电镀之试片

Fig 5 X-ray diffraction patterns of the various samples curve a presents the bare AZ91D Mg alloy. Curves b, c and d present the Al-coated Mg samples deposited in the ionic liquids containing 53, 57 and 60 m/o $AlCl_3$, respectively

实验表明于 3.5% NaCl 水溶液中, 镁合金原材之开路电位低于 -1.6 V, 显示其极活泼的特性. 而在含 53 m/o 和 60 m/o $AlCl_3$ 之离子液体中镀上金属铝层后的试片, 其开路电位则分别为 -1.5 V 和 -1.4 V. 图 6 是在开路电位下电化学阻抗测试之 Nyquist 谱图, 因只呈现简单的半圆形状, 故可用单电容组件来描述该电极界面的电化学特性. 据图, 镁合金基材之极化阻抗值为 $470 \Omega \cdot cm^2$, 于含 53 m/o 及 60 m/o $AlCl_3$ 之离子液体中镀铝试片之极化阻抗值则分别为 3000 与 $5200 \Omega \cdot cm^2$. 此镀层

除了具有较高的极化阻抗之外, 同时也为镁合金基材腐蚀提供保护. 比较图 6 曲线 b 与 c 前者较低的阻抗可能与该镀层缺陷有关.

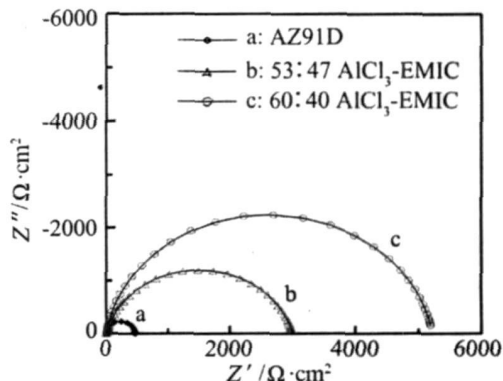


图 6 在不同组成之离子液体中电镀之镁合金于 3.5% NaCl 水溶液中之电化学阻抗谱 (Nyquist plot) a 为镁合金裸材, b 与 c 则分别为于 53 m/o 及 60 m/o $AlCl_3$ 离子液体中电镀之试片

Fig 6 Nyquist plots of the various samples measured in 3.5% NaCl solution a is the bare AZ91D Mg alloy b and c are the Al-coated Mg samples deposited in the ionic liquids containing 53 m/o and 60 m/o $AlCl_3$, respectively

图 7 显示不同试片于 3.5% NaCl 水溶液中之极化曲线. 如图, 对 AZ91D 镁合金基材, 其极化曲线 (a) 无钝态区存在, 显示此裸材在此水溶液中非常活泼, 耐蚀性低. 而经含 53 m/o 及 60 m/o $AlCl_3$ 的离子液体中电镀后获得之试片, 二者极化曲线 (分别由曲线 b 及曲线 c) 均具有宽广的钝化区, 耐蚀性优于镁合金裸材; 后者 (曲线 c) 的钝化电流密度更低 ($5 \times 10^{-5} A/cm^2$), 显示它具有更佳的耐蚀效果. 上述极化曲线与 EIS 的分析结果相当一致, 皆表明于 60 m/o $AlCl_3$ 离子液体中所得之铝镀层具有最佳的防蚀效果.

2.3 定电流电镀

镁合金于 60 m/o $AlCl_3$ 离子液体中, 分别在 $-15 mA/cm^2$ 及 $-40 mA/cm^2$ 定电流密度下电镀, 试片电位变化与施镀时间的关系示于图 8 图中虚线为开路电位. 由图可知, 在 $-15 mA/cm^2$ 的电流密度下 (曲线 a), 当施镀时间约达 100 s 后, 试片的电位达到稳定状态 (约为 -120 mV), 并一直维持到析镀完成 ($50 C/cm^2$). 在 $-40 mA/cm^2$ 的电流密度下 (曲线 b), 试片的电位约从 -440 mV 持续上升, 析镀完成时 (1250 s), 其电位约为 -320 mV.

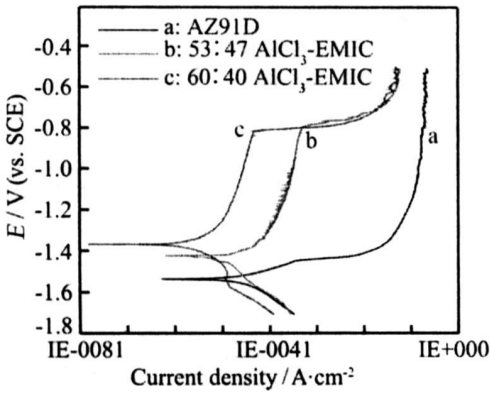


图 7 镁合金原材及经电镀后之试片于 3.5% NaCl 溶液中之动电位极化曲线 a 为镁合金裸材, b 与 c 分别为于 53 m/o 及 60 m/o 离子液体中电镀之试片

Fig 7 Potentiodynamic polarization curves of the various samples measured in 3.5% NaCl solution a is the bare AZ91D Mg alloy b and c are the Al-coated Mg samples deposited in the ionic liquids with AlCl₃ to EMIC molar ratios of 53:47 and 60:40, respectively

图 9 分别为在 -15、-40 mA/cm² 的电流密度下电镀 50 C/cm² 电量后, 试片之横截面 SEM 影像. 在较低电流密度 (-15 mA/cm²) 下, 所得镀层较厚, 约 25 μm. 而在 -40 mA/cm² 条件下所得镀层厚度较薄, 约为 10~15 μm. 此结果显示在低电流密度下电镀的效率较佳. 图 9 同时示出镁合金基材及镀层界面处之化学成分的 EDS 线扫描分析, 进一步证实了仅有铝金属析镀在镁合金基材表面.

经不同电流密度电镀后之镁合金试片, 在 3.5% NaCl 水溶液中之电化学交流阻抗频谱测试结果如图 10 所示. 从 Nyquist plots 可见, 电镀铝于镁合金基材上, 可将极化阻抗从原先未镀时的 510 Ω·cm² (曲线 a) 提升数倍. 如在 -40 mA/cm² 电镀之试片, 其极化阻抗为 3760 Ω·cm² (曲线 c), 而以 -15 mA/cm² 电镀所得之试片, 阻抗为 4880 Ω·cm² (曲线 b). 显然在低电流密度下所得之铝镀层的缺陷较少, 所以极化阻抗较高.

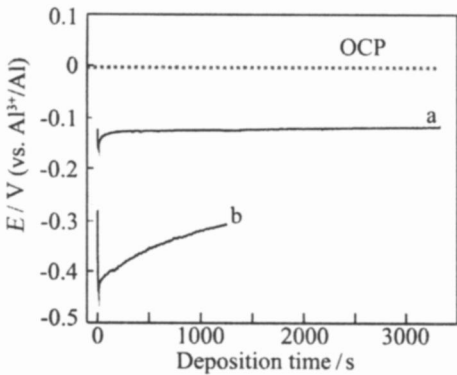


图 8 镁合金于 60 m/o AlCl₃ 离子液体中定电流电镀之电位随施镀时间变化关系

a. -15 mA/cm², b. -40 mA/cm², 电量 50 C/cm²
Fig. 8 Variation of potential with time for the Mg alloy during electrodeposition in an AlCl₃-EMIC ionic liquid with 60 m/o AlCl₃ for 50 C/cm² a. -15 mA/cm², b. -40 mA/cm²

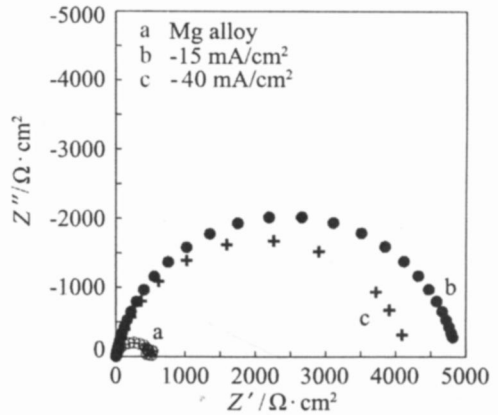


图 10 镁合金于 60 m/o AlCl₃ 离子液体中, 分别在 -15 及 -40 mA/cm² 的电流密度下电镀后, 于 3.5% 氯化钠水溶液中之电化学阻抗谱

Fig. 10 Nyquist plots for Mg alloy and those electrodeposited in 60 m/o AlCl₃ ionic liquid at -15 and -40 mA/cm², respectively

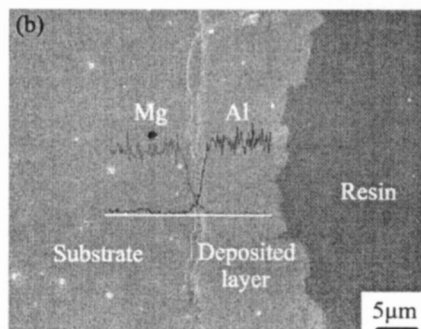
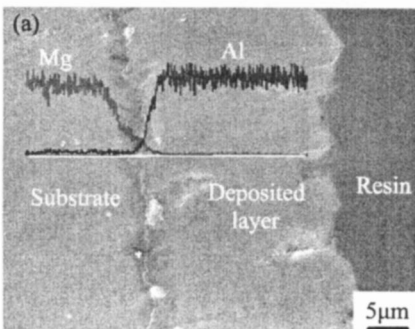


图 9 不同电流密度下, 施镀 50 C/cm² 电量后, 电镀试片之横截面 SEM 影像及 EDS 扫描分析结果 a. (-15 mA/cm²), b. (-40 mA/cm²)

Fig. 9 SEM micrographs and EDS line scan results for the Mg alloy electrodeposited in the ionic liquid containing 60 m/o AlCl₃ a. -15 mA/cm², b. -40 mA/cm²

3 结 论

成功地应用离子液体电镀, 有效地在活泼镁金属表面电镀金属铝. 在开路电位下, 镁合金于低浓度的 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 离子液体中会出现腐蚀现象; 反之, 当 AlCl_3 含量较高时, 会发生置换反应而于其表面析镀出金属铝. 在控制电位的条件下, 结晶态的金属铝可以顺利地析镀在 AZ91D 镁合金基材上. 在 -0.2 V 的电位下, 于 60 m/o AlCl_3 离子液体中电镀所得的铝层具有良好的耐蚀性质, 在 3.5% NaCl 水溶液中具有宽广的阳极钝化区, 其钝化电流密度约 $5 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$; 其极化阻抗为 $5200\ \Omega \cdot \text{cm}^2$. 在定电流的条件下, 于低电流密度下电镀具有较高的电流效率, 镀层较厚, 且其极化阻抗较高.

参考文献 (References):

[1] Makar G L, Knuger J [J]. *J Electrochem Soc* 1990, 137, 414.
 [2] Song G, Atrens A, John D St et al [J]. *Corr Sci* 1997, 39, 1981.
 [3] Ambat R, Aung N N, Zhou W [J]. *Corr Sci* 2000, 42, 1433.
 [4] Ono S, Asami K, Masuko N [J]. *Mater Trans* 2001, 42, 1225.

[5] Kouisni L, Azzi M, Zertoubi M, et al [J]. *Surf Coat Technol* 2005, 192, 239.
 [6] Forsyth M, Howlett P C, Tan S K, et al [J]. *Electrochem Solid State Lett* 2006, 9, B52.
 [7] Song G, Atrens A [J]. *Adv Eng Mater* 1999, 1, 11.
 [8] Zhang Y, Yan C, Wang F, et al [J]. *Surf Coat Technol* 2002, 161, 36.
 [9] Shi Z, Song G, Atrens A [J]. *Corr Sci* 2005, 47, 2760.
 [10] Hsiao H Y, Tsai W T [J]. *Surf Coat Technol* 2005, 190, 299.
 [11] Hsiao H Y, Tsung H C, Tsai W T [J]. *Surf Coat Technol* 2005, 199, 127.
 [12] Hsiao H Y, Chung P, Tsai W T [J]. *Corr Sci* 2007, 49, 781.
 [13] Huo H, Li Y, Wang F [J]. *Corr Sci* 2004, 46, 1467.
 [14] Ambat R, Zhou W [J]. *Surf Coat Technol* 2004, 179, 124.
 [15] Liu Z, Gao W [J]. *Surf Coat Technol* 2006, 200, 5087.
 [16] Li J, Shao Z, Zhang X, et al [J]. *Surf Coat Technol* 2006, 200, 3010-3015.
 [17] Chang J K, Chen S Y, Tsai W T, et al [J]. *Electrochem Commun* 2007, 9, 1602-1606.

Electrodeposition of Al on Magnesium Alloy in Ionic Liquid

Wen-Ta Tsai^{1*}, CHEN Shu-you¹, ZHUANG Mu-huan¹, Jeng-Kuei Chang¹, SUN Yi-wen²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Cheng Kung University, Taiwan, China;

2. Department of Chemistry, Cheng Kung University, Taiwan, China)

Abstract: Electrodeposition of a metallic aluminum on a magnesium alloy in acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids ($\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$) was investigated. The effects of current density and AlCl_3 content in the ionic liquid on the electrodeposition behavior were studied. The results showed that aluminum could be successfully electrodeposited on the AZ91D substrate. At -0.2 V , the ionic liquid containing 60 m/o AlCl_3 was optimum for Al electrodeposition. The current efficiency was higher if electrodeposition was performed at a lower applied current density. The existence of Al coating could caused a substantial increase in open circuit potential, reducing the susceptibility of Mg alloy to corrosion. The results of electrochemical impedance spectroscopy showed that Al coating could cause the increase in the polarization resistance of a bare Mg alloy from $470\sim 510\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $5200\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ in 3.5% (by mass) NaCl solution. Furthermore, the results of potentiodynamic polarization measurements showed that Al-coated Mg alloy could be passivated with the passive current density as low as $5 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$.

Key words: magnesium alloy; ionic liquid; electrodeposition; aluminum; corrosion