

不锈钢基体室温熔盐电沉积铝

李 岩¹, 凌国平¹, 刘柯钊², 陈长安², 张桂凯²

(1. 浙江大学 材料与化学工程学院, 浙江 杭州 310027; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 在 AlCl_3 -EMIC 室温熔盐体系中, 在 201 不锈钢基体上电沉积了铝镀层, 并利用金相显微镜、能量色散谱和扫描电镜对镀层的成分、表面形貌及镀层与基体之间的结合情况进行了观察分析。结果表明, 201 不锈钢基体可以通过 AlCl_3 -EMIC 室温熔盐电沉积的方法获得完整平滑且纯度较高的铝镀层。铝镀层晶粒尺寸随电流密度变化较为明显, 随电流密度的增大, 晶粒尺寸变小, 镀层更加致密化。在电沉积前, 通过阳极活化对不锈钢基体进行预处理, 可以使铝镀层和不锈钢基体的结合得到显著的提高; 通过对电沉积后试样进行热处理, 可以提高铝镀层和基体之间的结合力。

关键词: 不锈钢; 室温熔盐; 电沉积; 结合力

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-973X(2009)07-1316-06

Electrodeposition of aluminum on stainless steel from room temperature molten salts

LI Yan¹, LING Guo-ping¹, LIU Ke-zhao², CHEN Chang-an², ZHANG Gui-kai²

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The feasibility of electrodeposition aluminum on 201 stainless steel from AlCl_3 -EMIC room temperature molten salts was studied. The composition and morphology of coating and the adhesion between the coating and the substrate were observed and analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that whole aluminum coating with high purity can be electrodeposited on 201 stainless steel from AlCl_3 -EMIC room temperature molten salts. The grain size of aluminum coating became smaller and the coating become denser when the current density increased. It was found that anodizing before electrodeposition or heat treatment after the electrodeposition can significantly improve the adhesion between the aluminum coating and the substrate.

Key words: stainless steel; room temperature molten salts; electrodeposition; adhesion

铝镀层具有优异的耐蚀、装饰、抗氧化和可加工性, 是一种理想的钢铁构件防护层。采用热浸镀铝可以获得铝镀层, 但该方法一般在 700 °C 以上高温进行, 这将导致基体强度的下降; 另一方面, 热浸镀铝层中存在脆性的 Fe_2Al_5 等合金相, 对镀层性能不利, 其镀层也厚达 100 μm 以上, 且不均匀^[1]。因此,

如果铝能通过低温电沉积的方法制备, 则不但可保证基体的性能, 还可精确控制镀层厚度。

然而由于 Al 的标准电极电位为 -1.66 V, 比氢的电位还低, 使得铝的电沉积只能在非水电解质 (如有机溶剂、无机熔盐和有机熔盐等无水体系) 中进行。与有机溶剂相比, 无机熔盐无燃烧危险, 因此

采用无机熔盐镀铝在过去几十年中得到了广泛的研究^[2-3].但由于熔盐的熔点高,操作温度一般高于100℃,限制了电沉积铝的应用.

室温熔盐是近几年发展起来的一种新型的电解质,它在室温下有较低的黏度、良好的导电性和很宽的电位窗,加之其无水、无氧的特点,可在室温下实现铝和多种金属及合金的电沉积^[4].室温熔盐按其阳离子可划分为季铵盐类、烷基吡啶类和烷基咪唑类.从电沉积的角度来看,烷基咪唑类室温熔盐(如1-甲基-3-乙基咪唑氯化物,EMIC)具有可调节的Lewis酸度,熔点低,室温下具有适当的电导率,宽阔的电化学窗口,可忽略的蒸汽压,能溶解多种无机物,还可与有机类物质混溶,是一种较为实用的室温熔盐^[5].

虽然低碳钢带表面室温熔盐镀铝已经在日本实用化^[6],但关于室温熔盐镀铝的文献较多集中于反应机理等理论方面^[7-8],最近人们开展了在Nd-FeB^[9]、中碳钢^[10]和Mg^[11]基体上进行室温熔盐电沉积铝的研究.然而,涉及镀层与基体之间附着性能的报道还很少^[10-12],在不锈钢基体上电沉积铝则仅有无机熔盐方面的报道^[13-14].不锈钢在空气和含水介质中很容易形成致密氧化膜,通常与镀层之间无法获得良好的金属键结合力.而室温熔盐中不含氧和水,因此有望获得结合性能优异的镀层.

本研究主要对201不锈钢在AlCl₃-EMIC室温熔盐中电沉积铝进行研究,重点探讨镀层与基体间的结合及提高结合力的方法.

1 实验方法

1.1 镀层制备

以201不锈钢为基体试样,试样的尺寸为30 mm×10 mm×1 mm.在电沉积前,试样依次经砂纸打磨抛光、酸洗、丙酮浸泡等处理,洗净后烘干.阳极材料选用纯度为99.99%的高纯铝丝,并经磷酸、甲醇、丙酮清洗及干燥等预处理过程.

镀液在氮气保护的真空手套箱内配制而成,将分析纯的无水AlCl₃与EMIC按摩尔比2:1配制成AlCl₃-EMIC酸性室温熔盐体系,放入装有铝丝的瓶中精制,备用.在伏安曲线测定时,以201不锈钢为研究电极,铝为辅助电极,将铝浸于摩尔比为2:1的AlCl₃-EMIC熔盐作为参比电极,扫描速度为5 mV/s.

电沉积在氮气气氛下的真空手套箱内进行.接通直流稳压电源,调节阴极电流密度进行电沉积,阴

极电流密度分别为1、2和3 A/dm².在阳极活化时,以试样为阳极,铝丝为阴极,电流密度为1 A/dm²,室温下施镀,在沉积过程中,熔盐液体由磁力搅拌器磁力搅拌.当电沉积结束后,将试样放入酒精中超声清洗,干燥后进行表面形貌、成分分析及界面观察.

1.2 检测方法

电流效率由镀层的实际增重与理论增重相比而获得,镀层的结合力采用刻划后撕扯的定性方法判断.用金相显微镜(德国Leica)对镀层界面进行观察,扫描电子显微镜(荷兰FEI)观察铝镀层的表面形貌及界面,电子能谱(EDAX, Phoneix)分析镀铝层的成分.

2 结果与分析

2.1 镀层形貌及成分分析

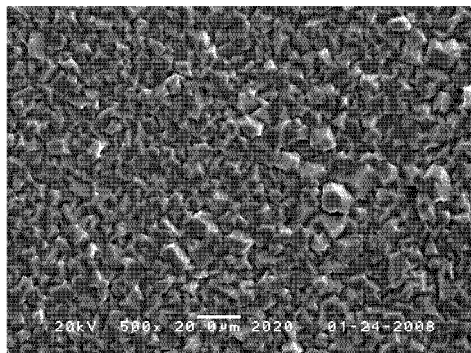
在电流密度为1 A/dm²、电沉积时间为40 min的条件下,所得镀层成亮白色,表面光滑平坦.铝镀层的表面微观形貌及能谱分析结果示于图1.可见,镀层均匀致密,结晶度好,呈明显的立方晶体结构.由图1(b)可知,镀层的主要成分为铝,无Cl⁻离子等杂质,微量氧来自铝在空气中的氧化.可以得出,通过室温熔盐电沉积的方式,可以在不锈钢基体表面获得纯度高且均匀致密的铝镀层.

在室温熔盐中,铝的电沉积只在酸性条件下能够进行,在碱性及中性熔盐中,AlCl₄⁻的还原电位要比EMI⁺更高,Al析出前就会发生EMI⁺的还原,因此Al无法析出.在酸性的AlCl₃-EMIC室温熔盐中,主要有AlCl₄⁻、Al₂Cl₇⁻、EMI⁺和微量的Cl⁻离子^[15].通电时,在阴极和阳极表面分别发生式(1)、(2)所示的反应,结果试样表面吸附的Al₂Cl₇⁻得到电子,在表面析出铝,而铝丝失去电子,并与溶液中的AlCl₄⁻反应形成Al₂Cl₇⁻,使溶液中离子浓度基本保持恒定.

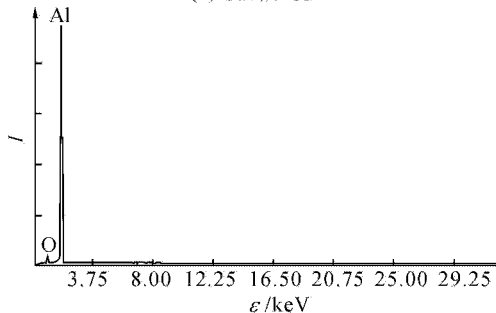
阴极(试样): $4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3\text{e} = \text{Al} + 7\text{AlCl}_4^-$, (1)

阳极(铝丝): $\text{Al} + 7\text{AlCl}_4^- = 4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3\text{e}$. (2)

在相同电沉积时间下(40 min),镀层形貌随电流密度的变化规律如图2所示.可以看出,在一定的电流范围内,电流密度的改变并未对镀层的均匀性和致密性产生影响,镀层晶粒仍呈现明显的立方晶体状.但随着电流密度的增大,晶粒尺寸变小.这是由于当电流密度小时,阴极极化作用小,形核中心少,晶粒趋于长大,使得晶粒尺寸大;当电流密度增大时,阴极极化作用随之增大,提高了晶核的生成速度,镀层结晶因此变得细小;但当电流密度增大到3



(a) 镀层形貌



(b) 镀层能谱成分分析图谱

图1 铝镀层形貌和能谱成分分析结果

Fig. 1 SEM micrograph of surface morphology and EDS spectrum of aluminum coating

A/dm^2 时,在试样边缘尖端和凸出的地方会产生如图3所示的树枝状铝镀层.这是因为室温熔盐相对水溶液而言,其黏度高,电导率较低,铝的晶核生长受离子在熔盐中三维球面扩散控制^[16].因此当表面吸附的 Al_2Cl_7^- 离子被还原后,溶液中的 Al_2Cl_7^- 离子一旦通过边界扩散层靠近表面,就会迅速被还原.且电流密度越大,这种趋势越明显,结果导致铝更容易在表面突起处析出,因为突起部位更容易与溶液中扩散过来的 Al_2Cl_7^- 离子接触,从而形成枝晶状生长形貌.也正是由于这种枝晶状析出形貌,使按实际增重与理论增重计算的电流效率随电流密度的增加呈减小趋势,当电流密度为 1、2 和 $3 \text{ A}/\text{dm}^2$ 时,其对应的电流效率分别为 96.8%、81.5% 和 64.8%.也就是说,枝晶状析出物在超声清洗过程中脱落使实际增重减小,电流密度越大,树枝状析出物越多,脱落也更多,电流效率因此下降.室温熔盐镀铝由于没有副反应存在,如果消除树枝状析出,将具有很高的电流效率.枝晶状析出可以通过加快室温熔盐的流动、升高镀液温度以及添加苯、甲苯等有机溶剂来改善^[17].

2.2 热处理对结合力的影响

在 2.1 节中,虽然获得了具有高品质的铝镀层,但是当采用刻划撕扯法进行结合力检测时,发现镀

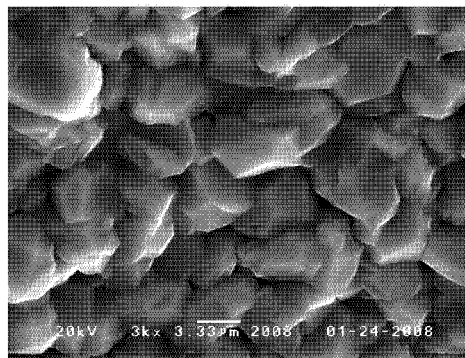
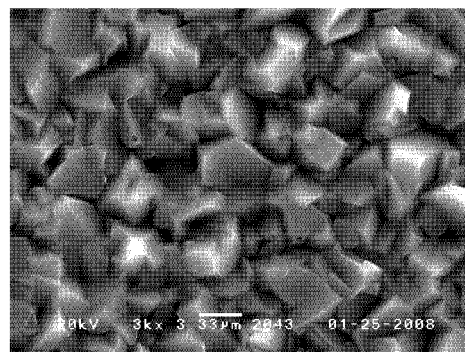
(a) $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ (b) $3 \text{ A}/\text{dm}^2$

图2 不同电流密度下的铝镀层形貌

Fig. 2 Surface morphology of aluminum coating deposited at different current density

层很容易脱离,结合力不强(表1).镀层与基体之间的界面形貌如图4(a)所示,两者之间存在一条明显的缝隙.此外,撕扯后刻划处的界面形貌如图4(b)所示,镀层与基体发生脱离.

表1 前、后处理对镀层与基体结合力的影响

Tab. 1 Effect of fore and post treatment on adhesion of aluminum coating and substrate

前处理	后处理	结合力情况
酸洗	—	一次撕扯,镀层脱落
酸洗	300°C , 4 h 热处理	3 次撕扯,起皮,未脱落
阳极活化	—	多次撕扯,未脱落

为了改善结合力,对镀后试样进行了 300°C 、4 h 的热处理.处理后试样经刻划撕扯试验,结果如表1所示,可见结合力有明显的提高.热处理后的界面形貌如图5所示,与未热处理的相比,镀层与基体之间有紧密的结合.这是由于在热处理过程中,镀层与基体之间的界面可以发生互扩散,扩散层中的固溶体足以破坏镀层与基体之间存在的氧化膜等非金属膜层的完整性,促进镀层与基体之间金属键的形成,从而提高镀层的结合力.

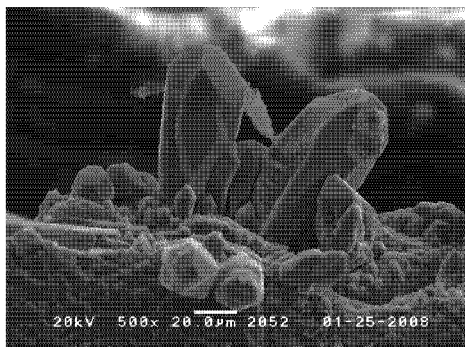


图 3 高电流密度下的试样边缘铝镀层形貌

Fig. 3 Surface morphology of aluminum coating deposited at edge of sample at high current density

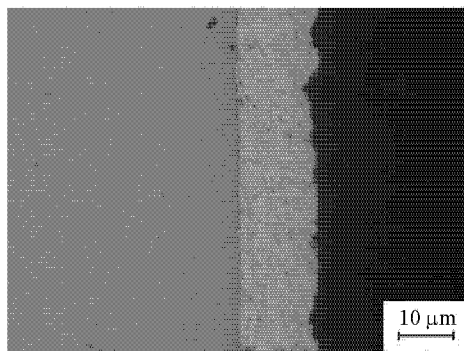
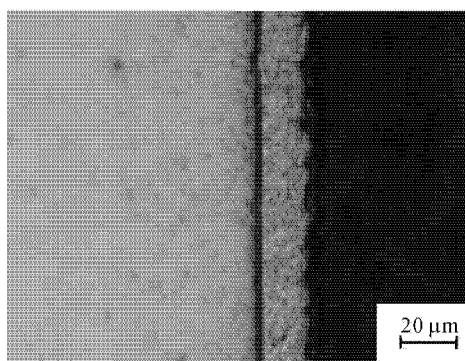
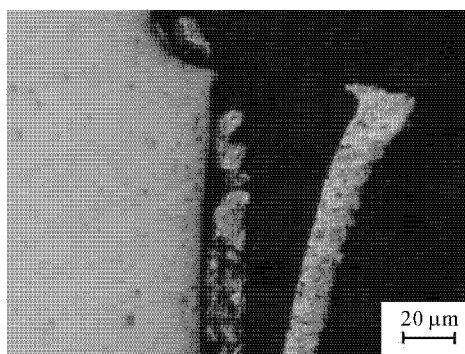


图 5 热处理后铝镀层和基体界面的金相图片

Fig. 5 Metallograph of interface between aluminum coating and substrate after heat treatment



(a) 镀铝层与基体界面金相图片



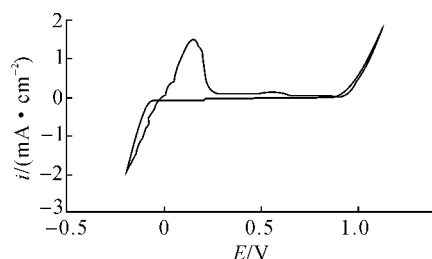
(b) 刻划撕扯处界面金相图片

图 4 镀层与基体界面的金相照片

Fig. 4 Metallograph of interface between aluminum coating and substrate

2.3 阳极活化对结合力的影响

为进一步改善镀层与基体之间的结合,考虑在电沉积前,对不锈钢基体进行阳极活化.首先以 201 不锈钢为工作电极,在镀液中进行了伏安曲线测定,结果如图 6 所示.可见,在 0 V 附近开始有 Al 析出,至 -0.2 V 回扫时,在 0 V 附近出现 Al 的溶解,电势进一步增加到 1 V 附近时,出现了一个新的阳极溶解的峰,由于在该镀液体系中只有在 2.5 V 时存在 AlCl_4^- 的氧化,因此可以认为该阳极峰由不锈钢溶解所致.



工作电极:201 不锈钢;辅助电极:Al;参比电极:Al(置于物质的量比为 2:1 的 AlCl_3 -EMC 熔盐中);扫描速率:5 mV/s

图 6 201 不锈钢在 AlCl_3 /EMC 镀液中的伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammogram of Al deposition on 201 stainless steel in the AlCl_3 /EMC

在阳极活化电流密度为 0.1、0.5、1 A/dm^2 ,时间为 5~30 min 的范围内进行了探讨.所得试样用刻划撕扯法判断结合力.结果表明,不锈钢基体经电流密度为 1 A/dm^2 的阳极活化预处理后,镀层结合力得到了显著的提高(表 1).

图 7 是阳极活化条件为 1 A/dm^2 ,时间为 30 min 下得到的镀层在刻划撕扯后,刻痕处界面的照片.显然,与图 4(b)相比,基体经过阳极活化处理

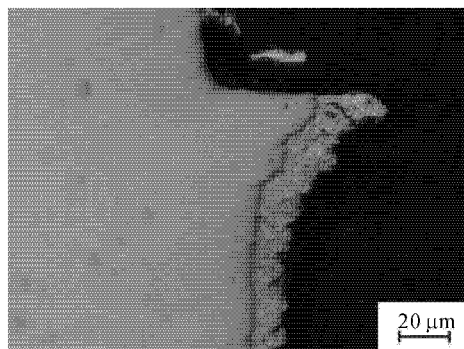


图 7 刻痕处界面的金相照片

Fig. 7 Metallograph of interface at score

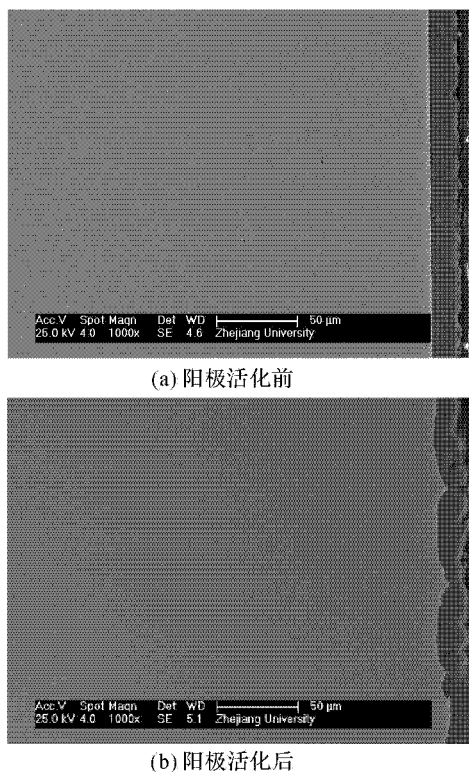


图8 镀层与基体的界面 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrograph of interface between aluminum coating and substrate

后,镀层和基体的结合力很好,不存在任何缝隙,刻痕处镀层和基体之间也没有发生剥落.图8是阳极活化前、后镀层与基体的界面 SEM 照片.可以看到未经阳极活化处理的界面光滑平直,而对于阳极活化后的试样,其基体上存在长约 $50\ \mu\text{m}$ 、深约 $10\ \mu\text{m}$ 的均匀连续凹坑.

众所周知,在电沉积过程中金属与基体之间要获得优良的结合,需要基体具有洁净的表面.201 不锈钢中所含的 Cr 元素有较强的活性,即使经过酸洗等预处理,但所形成的新鲜活性表面在空气中暴露时,仍会形成一薄而透明附着良好致密氧化膜.如果对不锈钢直接电镀,镀层会整块起皮、起泡、大片剥落.因此,不锈钢在水溶液中电镀或化学镀时,通常需要进行预镀 Ni 等前处理,以保证活性表面不被进一步氧化^[18-19].

在室温熔盐电沉积时,由于不锈钢酸洗在空气 中进行,表面会产生氧化膜.同时,所用的室温熔盐也不能溶解表面的氧化铬,因此未经阳极活化处理试样上,镀层与基体的结合力不好.后续热处理虽然可提高结合力,但薄的氧化层仍会残留在界面上,因此不利于结合力的进一步改善.而不锈钢经阳极活化后,一方面薄的氧化层随基体溶解露出新鲜表面,

同时在水无氧的熔盐中不会形成新的氧化膜,因此能与镀层之间形成优良的金属键合.另一方面,活化处理形成的粗糙表面,既增加了相互接触的面积使总的结合力提高,同时粗糙表面形成的机械铆合也提供了新的结合效应.

3 结 论

在摩尔比为 2 : 1 的酸性 AlCl_3 -EMIC 室温熔盐中,室温下对 201 不锈钢基体进行了铝电沉积的研究,并对镀层的形貌、成分及镀层与基体之间的结合力进行了分析.重点考察了镀铝前处理及后处理对结合的影响.结果表明:

(1) 利用酸性 AlCl_3 -EMIC 室温熔盐体系可以在 201 不锈钢基体上获得均匀致密的铝镀层.电流密度增大,镀层晶粒尺寸变小,镀层更为致密,但易引起树枝状析出.

(2) 镀后试样经 $300\ ^\circ\text{C}$ 低温热处理可以提高铝镀层与不锈钢基体之间的结合力.

(3) 在室温熔盐中对不锈钢基体进行电流密度为 $0.1\sim 1\ \text{A}/\text{dm}^2$ 的阳极活化处理,可以去除氧化层对界面的影响,并形成粗糙表面,使镀层和基体之间的结合力得到显著提高.

参考文献(References):

- [1] TOMOHIRO S, KAKAO Y. Development of high temperature diffusion treatment for aluminum coated steel [J]. *Heat Treatment*, 2008, 38: 12-18.
- [2] WOLFGANG F A, DONALDSON S. Electroplating with aluminum[J]. *Advanced Materials & Processes*, 1996, 149(2): 33-35.
- [3] 王吉会, 夏扬, 王茂范. 无机熔盐镀铝层的制备与性能研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2005, 29(6): 1-5.
WANG Ji-hui, XIA Yang, WANG Mao-fan. Preparation and properties of aluminum coating electroplated by inorganic molten salts[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2005, 29(6): 1-5.
- [4] 凌国平, 逢请强. 室温熔盐电镀的研究进展[J]. *化学通报(网络版)*, 2000, C00035.
LING Guo-ping, PANG Qing-qiang. The advance of electroplate in room temperature molten salts[J]. *Chemistry Online*, 2000, C00035.
- [5] TAKAHASHI S, LOUIS M, SABOUNG. Dynamics of room temperature melts: nuclear magnetic resonance measurements of dialkylimidazolium haloaluminates [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday*

- Transactions articles**, 1993, 89(19): 3591–3595.
- [6] SETSUKO T, KIKUKO A, TSUTOMU S. Electroplating of aluminum in AlCl_3 /EMIC molten salt at ambient temperature[J]. **Surface technology**, 1989, 40(4): 548–552.
- [7] CARLIN R T, CRAWFORD W, BERSCH M. Nucleation and morphology studies of aluminum deposited from an ambient temperature chloroaluminate molten salt[J]. **Journal of the Electrochemical Society**, 1992, 139(10): 2720–2727.
- [8] LEE J J, MILLER B, SHI X. Aluminum deposition and nucleation on nitrogen-incorporated tetrahedral amorphous carbon electrodes in ambient temperature chloroaluminate melts[J]. **Journal of the Electrochemical Society**, 2000, 147(9): 3370–3376.
- [9] 韩文生, 谢锐兵, 萧以德. 钕铁硼稀土永磁材料室温熔盐电镀铝的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(10): 1–4.
HAN Wen-sheng, XIE Rui-bing, XIAO Yi-de. Electroplating of aluminum on NdFeB magnet in AlCl_3 /EMIC molten salt at ambient temperature[J]. **Journal of Materials Protection**, 2005, 38(10): 1–4.
- [10] LIU Q X, ZEIN S, ABEDIN E. Electroplating of mild steel by aluminium in a first generation ionic liquid: a green alternative to commercial Al-plating in organic solvents[J]. **Surface & Coatings Technology**, 2006, 201(3-4): 1352–1356.
- [11] CHANG J K, CHEN S Y, TSAI W T. Electrodeposition of aluminum on magnesium alloy in aluminum chloride (AlCl_3)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) ionic liquid and its corrosion behavior[J]. **Electrochemistry Communications**, 2007, 9(7): 1602–1606.
- [12] 韩文生, 谢锐兵, 萧以德. 钕铁硼永磁体室温熔盐电镀铝前处理工艺初探[J]. 材料保护, 2007, 40(2): 27–29.
HAN Wen-sheng, XIE Rui-bing, XIAO Yi-de. Pretreatment processes for Al electroplating of NdFeB permanent magnet in melted salt at room temperature[J]. **Journal of Materials Protection**, 2007, 40(2): 27–29.
- [13] 杨占红, 王小花, 周跃华. 无机熔盐中脉冲铝镀层的试验研究[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(7): 32–34.
YANG Zhan-hong, WANG Xiao-hua, ZHOU Yue-hua. Investigation of pulse plating aluminium coating in inorganic molten salt[J]. **Light Alloy Fabrication Technology**, 2007, 35(7): 32–34.
- [14] 王玉江, 马欣新, 郭光伟, 等. 304 不锈钢基体上无机熔盐电沉积铝研究[J]. 热处理技术与装备, 2008, 29: 29–31.
WANG Yu-jiang, MA Xin-xin, GUO Guang-wei, et al. The electrodeposition of aluminum on 304 stainless steel from an inorganic molten salts[J]. **Heat Treatment Technology and Equipment**, 2008, 29: 29–31.
- [15] TAKAHASHI S, KOURA N, KOHARA S. Technological and scientific issues of room temperature molten salts[J]. **Plasmas & Ions**, 1999, 2(3): 91–105.
- [16] LAE J L, DANIEL A, SCHERSON. Wheeler underpotential deposition of aluminium and alloy formation on polycrystalline gold electrodes from AlCl_3 /EMIC room temperature molten salts[J]. **Journal of the Electrochemical Society**, 2000, 147(2): 562–566.
- [17] LIAO Q, PITNER W R, STEWART G. Electrodeposition of aluminum from the aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride room temperature molten salt + benzene[J]. **Journal of the Electrochemical Society**, 1997, 144(3): 936–943.
- [18] 王双民. 不锈钢镀前预处理[J]. 电镀与环保, 2004, 24(11): 43–44.
WANG Shuang-min. Pretreatment of plating on stainless steel[J]. **Electroplating & Pollution Control**, 2004, 24(11): 43–44.
- [19] 郝龙, 冯全芬, 沈伟. 前处理对不锈钢表面化学镀 Ni-P 镀层结合力影响的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(3): 25–27.
HAO Long, FENG Quan-fen, SHEN Wei. Effect of pretreatment on the adhesion of electroless Ni-P coating on stainless steel[J]. **Journal of materials protection**, 2008, 41(3): 25–27.