

【工艺开发】

 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 有机溶剂中铝镀层的制备与性能研究

王吉会, 张爱平

(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

First-author's address: College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

摘 要: 利用 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 的四氢呋喃-苯有机溶剂体系在低碳钢 Q235 基体上进行了镀铝实验, 并就不同电镀时间和电流密度对铝镀层的结构、表面形貌、晶粒尺寸、镀层厚度、结合力及耐蚀性等进行了研究。结果表明, 采用 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 的四氢呋喃-苯体系在低碳钢镀铝是可行的, 铝镀层表面光滑、均匀, 并呈现不规则的颗粒状或块状的生长特性。铝镀层的厚度和晶粒尺寸随电流密度和电镀时间的增加而增大; 铝镀层与碳钢基体间的结合力良好, 且铝镀层具有较好的耐蚀性能。铝镀层的最佳工艺为电流密度 $2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$, 电镀时间 $30 \sim 60 \text{ min}$ 。

关键词: $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 有机溶剂; 电镀铝; 低碳钢; 表面形貌; 耐蚀性

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1004-227X(2007)02-0009-04

Preparation and properties of aluminum coating electrodeposited from $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ organic solvent //
WANG Ji-hui, ZHANG Ai-ping

Abstract: Aluminum electrodeposition on Q235 low-carbon steel from $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ organic solvent was carried out, and the structure, surface morphology, crystal size, thickness, adhesion and corrosion resistance of aluminum coating at different plating times and current densities were examined. The results show that the electroplating of aluminum on Q235 steel from $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ organic solvent is feasible. The deposited aluminum coating is smooth, uniform assuming irregular growth feature characterized by granular or lump formation. The thickness and the particle size of aluminum coating increase obviously with increasing current density and electroplating time. The aluminum coating has good adhesion to the substrate and very high corrosion resistance. The optimal process conditions are as follows: current density of $2 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ and electro-plating time of $30 \sim 60 \text{ minutes}$.

Keywords: $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ organic solvent; aluminum electroplating; low-carbon steel; surface morphology; corrosion resistance

1 前言

铝的导电导热、机械性能好, 并具有良好的抗腐蚀性能, 是一种理想的钢铁构件防护材料^[1]。然而由于铝的标准电极电位为 -1.66 V , 比氢的电位还负, 使得铝的电镀只能在一个绝对不含水的、非水电解质体系中进行^[1-2]。有机溶剂体系是使用最早、应用最广泛的电镀铝体系, Couch^[3]、Ishibashi^[4]、Lefebvre^[5]等对有机溶剂体系镀铝的配方和机理做了大量的研究, 总结出较为有效的有机溶剂镀铝体系, 如 $\text{AlCl}_3 - \text{LiAlH}_4$ -二乙基醚、 $\text{AlCl}_3 - \text{LiAlH}_4$ -四氢呋喃、 $\text{AlBr}_3 - \text{MBr}$ -苯(甲苯)等。谢诗芳^[6]、张守民^[7]等利用有机溶剂体系在铜、镍和钕铁硼磁体上成功沉积出纯铝镀层, 并对镀层的结构进行了分析。但国内外很少就电镀工艺对铝镀层组织和性能的影响进行研究, 也未见到在低碳钢上进行有机溶剂电镀铝的报导。

本文利用 $\text{AlCl}_3 + \text{LiAlH}_4$ 的四氢呋喃-苯有机溶剂体系在低碳钢 Q235 基体上进行铝的电镀实验, 并就电镀时间、电流密度等工艺参数对镀层表面形貌、厚度、结构、结合力及耐蚀性能的影响等进行全面的分析, 以期获得最佳的施镀工艺。

2 实验部分

2.1 铝镀层的制备

选用分析纯的四氢铝锂、无水氯化铝、苯和四氢呋喃试剂, 在 25°C 、氩气保护的气氛下配制成 $\text{AlCl}_3 - \text{LiAlH}_4$ 的四氢呋喃-苯的有机电解液, 电解液的制备方法详见文献^[7]。

采用 Q235 低碳钢作为基体试样(阴极), 试样的尺寸为 $30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。电镀前, 基体试样依

收稿日期: 2006-07-31

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院 NSAF 联合基金资助项目 (No. 10376023)。

作者简介: 王吉会 (1966-), 男, 河北栾城人, 博士, 教授, 主要从事材料表面改性、环境失效行为及纳米功能材料方面的研究。

作者联系方式: (Email) jhwang@tju.edu.cn, (Tel) 022-27890010。

次经砂纸打磨抛光、碱洗、酸洗、水洗、干燥, 丙酮溶液浸泡 60 ~ 90 s、加入水杨酸的四氢呋喃溶液浸泡 30 ~ 120 s 等处理。阳极材料选用纯度为 99.99% 的高纯铝片, 并经砂纸打磨抛光、碱洗、水洗、丙酮洗、干燥等预处理过程。

利用三颈平底玻璃烧瓶(约 500 mL)作为电镀槽, 在室温、通氩气的情况下, 以带电入槽的方式将基体试样放入镀液中, 在选定的电流密度和电镀时间下进行电镀。电镀结束后, 在氩气保护下取出试样, 经水洗、干燥后进行镀层组织和性能的测试。在电镀过程中, 选择的电镀时间分别为 15 min、30 min、45 min、60 min、75 min, 电流密度分别为 1 A/dm²、2 A/dm²、3 A/dm²、4 A/dm²、5 A/dm²。

2.2 测试方法

利用 PHILIPS XL30 ESEM 型扫描电子显微镜观察铝镀层的表面形貌; 采用 QUANIX 7500 涂层测厚仪测量铝镀层的厚度。

利用 BDX3300 型 X 射线衍射仪分析铝镀层的物相组成, 使用的靶材为 Cu, 波长为 0.154 nm。铝镀层与低碳钢基体的结合力由 MFT-3000 表面性能测试仪进行测量, 并以镀层和基体发生剥离时的临界载荷表示。

利用 PASTAT 2263 电化学测量系统和极化阻力的方法, 确定铝镀层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。测试采用三电极体系, 工作电极为铝镀层试样, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极。介质为 3.5% NaCl 溶液, 实验温度为 25 °C。用直流恒电位充电的方法计算铝镀层的极化阻力, 所加电位为 10 mV。

3 结果与讨论

3.1 镀层结构

图 1 为 3 A/dm² 电流密度、45 min 电镀时间下铝镀层的 X 射线衍射谱。在衍射谱中, 只有 Al 峰和 Fe 峰

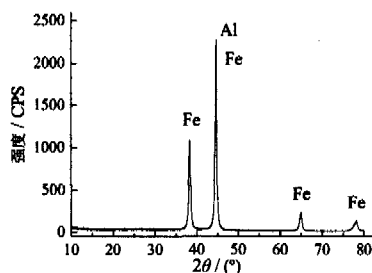


图 1 铝镀层的 X 射线衍射谱 (3 A/dm², 45 min)

Figure 1 X-ray diffraction spectrum of aluminum coating (3 A/dm², 45 min)

存在, 而 Fe 峰来源于铝镀层下的基体。另外, 由能谱分析的结果也证实, 铝镀层主要由铝元素组成。由此说明, 经 AlCl₃+LiAlH₄ 的四氢呋喃-苯有机溶剂体系电镀, 在低碳钢 Q235 基体上沉积出的镀层为单相的纯铝镀层。

3.2 镀层形貌和组织

图 2 和图 3 为不同电镀时间、电流密度下铝镀层的表面形貌。从宏观看, 铝镀层呈银白色, 表面光滑、均匀、致密; 但从微观看, 铝镀层由均匀分布的、不规则的颗粒状或块状的组织生长而成, 且颗粒尺寸随电镀时间和电流密度的增加而增大。

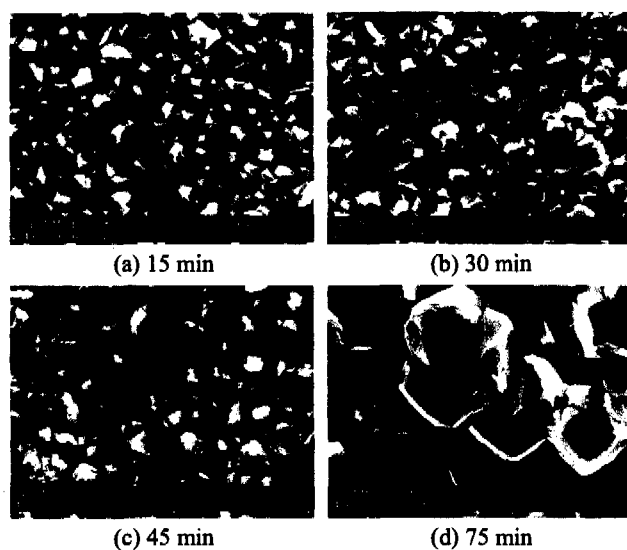


图 2 不同电镀时间下铝镀层的表面形貌 (电流密度 2.0 A/dm²)

Figure 2 Surface morphologies of aluminum coating at different plating times (current density 2.0 A/dm²)

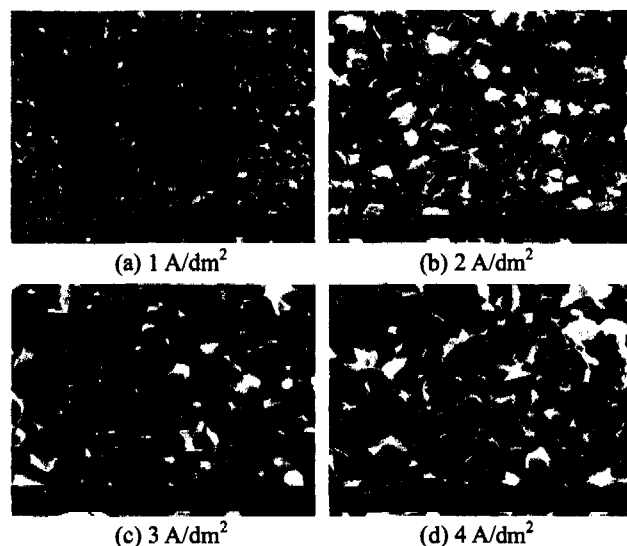


图 3 不同电流密度下铝镀层的表面形貌 (电镀时间 30 min)

Figure 3 Surface morphologies of aluminum coating at different current densities (plating time 30 min)

由图 2 和图 3 铝镀层形貌中颗粒的均匀分布可以预计, 在电沉积过程中铝镀层的结晶应为随机成核和自由生长的过程。铝镀层在基体表面形核后, 晶粒尺寸随电镀时间的延长而长大, 或随电流密度 (即沉积速率) 的升高而增长。

表 1 为不同电镀时间和电流密度下铝镀层的平均晶粒尺寸。相同电流密度 2.0 A/dm² 下, 随电镀时间的延长, 铝镀层的晶粒尺寸由 15 min 时的 2.8 μm 增大到 75 min 时的 9.8 μm。在相同电镀时间 30 min 下, 随电流密度的增大, 铝镀层的晶粒尺寸由 1.0 A/dm² 时的 1.8 μm 增大到 5.0 A/dm² 时的 8.6 μm。

表 1 不同电镀时间和电流密度下铝镀层的晶粒尺寸
Table 1 Crystal sizes of aluminum coating at different plating times and current densities

工艺参数		晶粒尺寸/μm
t/min	15	2.8
	30	4.1
	45	5.0
	60	6.4
	75	9.8
J/(A/dm ²)	1.0	1.8
	2.0	4.1
	3.0	5.0
	4.0	5.6
	5.0	8.6

3.3 镀层厚度

图 4 为不同电镀时间、电流密度下铝镀层的厚度。在相同的电流密度 2.0 A/dm² 下, 铝镀层的厚度随电镀时间的延长而不断增加, 且镀层厚度与电镀时间的平方根呈现良好的线性关系; 这与 NaCl-KCl 熔融盐电镀铝的实验结果一致^[8]。在相同电镀时间 30 min 下, 电流密度越大, 铝镀层越厚; 铝镀层的厚度随电流密度的增加而近似线性增长。

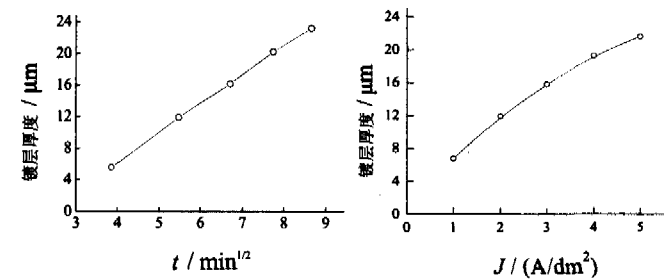


图 4 铝镀层的厚度与电镀时间、电流密度的关系曲线
Figure 4 Relationship curves between the thickness of aluminum coating and plating times, and current densities

3.4 镀层结合力

图 5 为不同电镀时间、电流密度下, 铝镀层与 Q235 钢基体的结合力。铝镀层与钢基体的结合力, 随电镀时间和电流密度的增大基本呈下降的趋势。结合图 3 中铝镀层厚度与电镀时间、电流密度的变化关系, 可见铝镀层越厚, 镀层与基体的结合力越小。

但从整体看, 在电镀时间和电流密度的实验范围内, 铝镀层与基体的结合力均大于 20 N, 即铝镀层与基体间具有良好的结合能力。

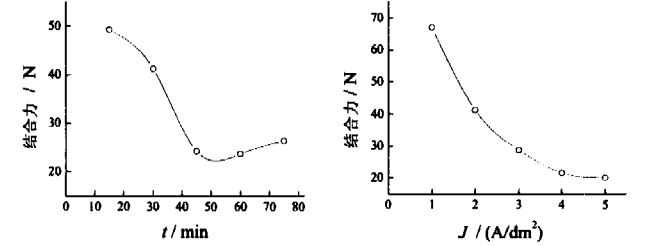


图 5 不同电镀时间和电流密度下铝镀层与基体的结合力
Figure 5 Adhesion of aluminum coating to substrate at different plating times and current densities

3.5 镀层耐蚀性

图 6 是不同电镀时间、电流密度下铝镀层的极化阻力 R_p。由图可见, 铝镀层的极化阻力均在 10⁵ Ω·cm² 以上; 而 Q235 钢基体在 3.5% NaCl 溶液中的极化阻力仅有 10³ Ω·cm², 远小于铝镀层的极化阻力。可见铝镀层对钢基体有良好的保护作用。

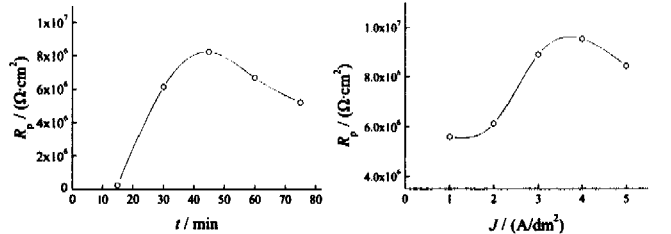


图 6 不同电镀时间和电流密度下铝镀层在 3.5%NaCl 溶液中的极化阻力
Figure 6 Polarization resistance of aluminum coating in 3.5% NaCl solution at different plating times and current densities

在相同的电流密度下, 随电镀时间的延长, 铝镀层的极化阻力呈现先增加后减小的趋势, 极化阻力的最大值出现在电镀时间为 45 min 处。

在相同的电镀时间下, 随电流密度的增大, 铝镀层的极化阻力亦呈现先增加后减小的现象, 极化阻力的最大值出现在 2~3 A/dm² 的电流密度处。

综合图 1 至图 6 中铝镀层的表面形貌、组织、厚度、结合力和耐蚀性的实验结果, 可以得出铝镀层在 AlCl₃+LiAlH₄ 有机体系中的最佳电镀工艺应为电镀时间为 30~60 min、电流密度为 2~4 A/dm²。在此最佳工艺下, 铝镀层表面光滑、均匀、致密, 晶粒尺寸适中 (4~6 μm), 镀层厚度为 10~20 μm, 具有较好的膜基结合力和最好的耐蚀性能。

4 结论

(1) 利用 AlCl₃+LiAlH₄ 有机溶剂体系成功在 Q235 钢基体表面获得了纯铝镀层。铝镀层呈银白色, 光滑、均匀、致密, 并呈现均匀、不规则的颗粒状或块状的生长特征。

(2) 铝镀层与基体间的结合力良好, 结合力均在 20 N 以上; 且铝镀层具有良好的耐蚀性能, 极化阻力处在 10⁵~10⁶ Ω·cm² 范围内, 远大于钢基体的极化阻力。

(3) 在 AlCl₃+LiAlH₄ 有机溶剂体系中, 铝镀层

的最佳电镀工艺为电流密度 2~4 A/dm² 和电镀时间 30~60 min。

参考文献:

- [1] 李庆峰, 邱竹贤. 铝的电化学——生产与应用[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2003: 3-6, 240.
- [2] 黄子勋. 实用电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] COUCH D E, BRENNER A. A hydride bath for the electrodeposition of aluminum[J]. J Electrochem Soc, 1952, 99 (6): 234-244.
- [4] ISHIBASHI N, YOSHIO M. Electrodeposition of aluminum from the NBS type bath using tetrahydrofuran-benzene mixed solvent [J]. Electrochem Acta, 1972, 17: 1343-1352.
- [5] LEFEBVRE M C, CONWAY B E. Elementary steps and mechanism of electrodeposition of Al from complex hydride ions in tetrahydrofuran baths[J]. J Electroanalytical Chemistry, 2000, 480: 34-45.
- [6] 谢诗芳, 李似聪, 刘军. 非水溶液电镀铝的结构研究[J]. 广东有色金属学报, 1992, 2(1): 35-39.
- [7] 张守民, 周永洽. 钹铁硼磁体的 AlCl₃+LiAlH₄ 有机溶液电镀铝研究[J]. 南开大学学报, 1999, 32 (2): 14-17.
- [8] 冯秋元, 丁志敏, 贾利山, 等. 低温熔融盐电镀铝的研究[J]. 材料保护, 2004, 37 (4): 1-3.

[编辑: 吴杰]

2007 年上海电子电镀学术年会征文通知

近年来, 随着电子信息产业的迅速崛起, 电子电镀技术的研究与应用也在不断扩大。为促进电子电镀行业可持续发展, 吸收国内外先进技术和经验, 开展学术交流, 提高电子电镀技术理论和工艺水平。为此, 上海市电子学会电子电镀专业委员会拟于 2007 年 11 月 (20 届 SFCHINA 展会前) 在上海召开 2007 年上海电子电镀学术年会。

本次年会将组织学术报告、技术交流等活动, 同时还将编印论文集。为保证论文集的质量, 现开始论文的征集工作, 有关征集事项如下:

征文内容: (1) 电子电镀行业技术发展方向论述。(2) 电子电镀方面的新工艺、新技术、新材料的研究应用与推广。如 IC 芯片电镀, MEMS 电镀, 电子封装电镀, PCB 电镀, 电子接插件电镀, 引线框架电镀, 脉冲电镀, 高速电镀, 激光电镀, 纳米电镀, 电子元器件电镀等。(3) 轻金属电镀、塑料电镀以及其他功能性电镀。(4) 国内外电镀、化学镀及表面处理新技术, 质量控制和检测技术、环保技术、清洁生产技术的应用和介绍。(5) 企业管理、技术质量管理的经验体会等方面的文章。

论文要求: (1) 文字简练、内容新颖、指导性或实用性强, 未在国内外公开发行的刊物上发表过。(2) 论文全文不超过 5000 字, 正文前附中英文标题、摘要及关键词。(3) 手工绘制的插图要求线条清晰, 易于辨认, 不可用铅笔或彩笔绘制 (建议用黑色或蓝黑色笔绘制), 照片图采用清晰度较高的黑白照片。(4) 文稿应注有作者姓名、职务、职称、工作单位、通讯地址、邮政编码、Email 地址、联系电话。

提交形式: (1) 论文以书面和电子版本两种形式提交, 书面提交时, 需用 A4 纸打印后以邮寄的方式提交。

(2) 论文请自行保留底稿, 提交的论文不论录用与否一律不退。

征文截止时间: 2007 年 7 月 31 日之前。

论文寄送: (1) 电子版本投递邮箱: lu_ning_jing@163.com。(2) 书面稿或光盘投递地址: 上海市延长路 149 号上海大学环境化学楼 113 室; 收件人: 陆宁静; 邮编: 200072; 电话/传真: 021-56332441。

有关年会更多信息请访问上海市电子学会电子电镀专业委员会网站: www.e-plating.com。