

熔盐电镀 Al-Ni 合金工艺及性能研究

Study on Process and Properties of Electroplating Al-Ni Alloy in Molten Salt

供稿|黄明 / HUANG Ming

内容导读

铝合金具有优异的耐腐蚀性、强度与加工性等优点，合金元素的加入能有效抑制铝的结晶生长。熔盐电镀过程热应力小，对基体材料几乎无损伤且结合力好，镀后材料可再进行焊接等加工，广泛应用于钢铁、铜、镍的板材、棒材等各种材料形状的表面，具有广阔的应用前景。本文研究了低温氯化物熔盐体系中 Al-Ni 合金的电镀工艺，对制得的合金镀层表面形貌与微观成分结构进行了表征及分析，对镀层的耐蚀性和硬度等性能进行了检测。实验结果表明， NiCl_2 在熔盐体系中的添加量对合金镀层的性能有明显作用， NiCl_2 的加入可使晶粒更加细致紧密，从而改善镀层形貌，利于 Al-Ni 合金相的形成，可大大提高耐蚀性和硬度，当镀层中 Ni 质量分数达 6.19% 时，硬度可高达 720 HB。

熔盐电镀是随着熔盐电化学的发展和应用而出现的一门新工艺。所谓熔盐电镀就是在熔融盐中，利用外加电流，在基体材料上获得结合牢固金属镀层的一种材料处理工艺。18 世纪 40 年代开始电镀合金方面的研究^[1]。60 年代，Senderoff 等首次成功在 LiP-NaF-KF 熔盐中电镀出难熔金属^[2]，之后熔盐电镀研究的合金不断丰富起来，目前研究较多的合金^[3-7]： Cu-Li ， Fe-Nd ， Li-Pd ， Nb-Sn ， Ca-Li-K ， Al-Mo ， Al-Cr ， Al-Mn ， Al-Co ， Al-Ti 等。铝合金的熔盐电镀起步比较晚，但已经显现出了很大的应用潜力。铝低价又有密度低的特点，合金元素的加入提高了铝镀层的耐腐蚀性、强度和加工性等，而且有效地抑制了铝的结晶生长。熔盐电镀铝合金和常规水溶液电镀差不多，工艺设备和控制操作都很简单。电

镀过程温度低，热应力小，对基体材料几乎无损伤且结合力好，镀后材料可以再进行焊接等加工；其镀层的耐腐蚀性比现有的铝材好；镀层的厚度也可以根据需要进行控制，对基体材料没有限制，可广泛应用于钢铁、铜、镍的板材、棒材等各种材料形状的表面，具有广阔的应用前景^[8-10]。

熔盐电镀合金的实验方法

实验材料及装置

本实验中用到的化学试剂： AlCl_3 、 NaCl 、 KCl 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。电镀过程中，选用质量分数为 99.9% 的铝片作为阳极，1 mm 厚的低碳钢片作为阴极。玻璃烧杯作为整个电镀过程的反应槽，用厚硅

胶板做成槽盖，整个电镀过程在搅拌条件下进行并通氩气保护，刚玉管用作排气口，具体的电镀装置如图1所示。

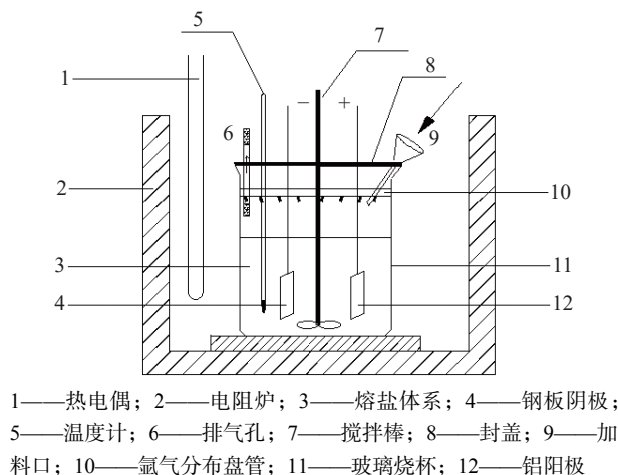


图1 熔盐电镀 Al-Ni 合金的装置示意图

实验前的预处理

将足量的 NaCl 和 KCl 放入真空干燥箱中，进行基本的干燥脱水处理。将铝片和薄钢板统一剪裁成 3 cm 长、1 cm 宽的矩形，用砂纸轻轻打磨至表面平整、光滑，然后对钢片进行除锈除油处理，铝片酸洗去除氧化膜，清洗干净，吹干，待用。待熔盐熔化后，通入氯化氢气体净化体系^[1]。采用电化学预电解的方法除杂：预电解温度控制在 423~433 K 范围内，电流密度控制在 5 mA/cm² 左右，预电解 2 h。实验过程中，为了防止铝盐的挥发，采用氩气分布盘管，利用惰性气体氩气做保护气。

合金镀层的制备

为了更利于镀层的结晶成核，钢片阴极在插入熔盐之前先预热。此外，本实验采用搅拌方式，因为在熔盐电镀过程中，合金的电沉积会出现短暂分层，使制得的镀层表面呈带状分布，通过搅拌，更易得到均匀明亮的镀层。

熔盐电镀工艺条件的探讨

工艺参数对电沉积速率的影响

➤ 电流密度 D_k 对沉积速度 V 的影响

表1列出了电镀时间为 20 min，电镀温度为 453 K，NiCl₂ 添加量为 0.8175 g（质量分数 0.9%）时，在不同电流密度下电镀 Al-Ni 合金的实验结果统计。

表1 不同电流密度下的实验结果

电流密度/(mA/cm ²)	阴极增重/mg	镀层外观
33	4.5	灰白，均匀
40	5.2	光滑，灰白
47	5.7	暗灰，均匀
53	6.2	光滑，致密
60	6.1	光滑，致密
63	5.8	均匀，致密
73	5.4	均匀，发暗

阴极电流密度 D_k 与沉积速度 V 并不是简单的正相关，而是类似于抛物线曲线的关系，有一个最大值，如图2所示。

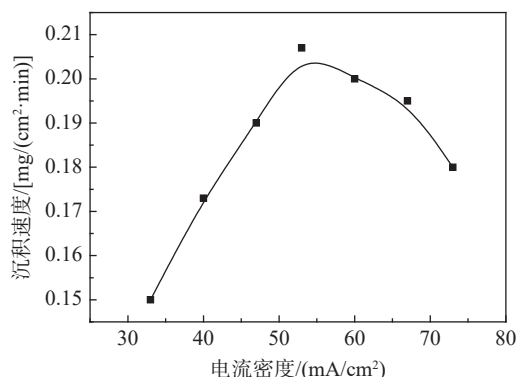


图2 阴极电流密度对沉积速度的影响 ($T=453\text{ K}$, $t=20\text{ min}$)

从以上实验可知，在本实验采用的熔盐体系下，想要制得表面质量良好的铝镍合金镀层，所设定的阴极电流密度不得超过 67 mA/cm²，在 55 mA/cm² 左右可获得最大的沉积速度，约 0.204 mg/(cm²·min)。

➤ 温度 T 对沉积速度 V 的影响

表2列出了电流密度为 53 mA/cm²，电镀时间为 20 min，NiCl₂ 添加量为 0.8175 g（质量分数 0.9%）时，在不同电镀温度下电镀 Al-Ni 合金的实验结果统计。

图3为铝镍沉积速度 V 随电镀温度 T 升高的变

表2 不同电镀温度下的实验结果

电镀温度/K	阴极增重/mg	镀层外观
423	3.9	暗灰，明亮
433	4.3	光滑，致密
443	5.4	均匀，光滑
453	5.9	明亮，均匀
463	6.1	灰白，光滑
473	5.7	灰白，致密
483	5.7	致密，发暗

化曲线,从图中可以看出随着电镀温度的增加,速度 V 呈上升趋势,当温度超过463 K时,沉积速度 V 略有下降并趋于平稳。

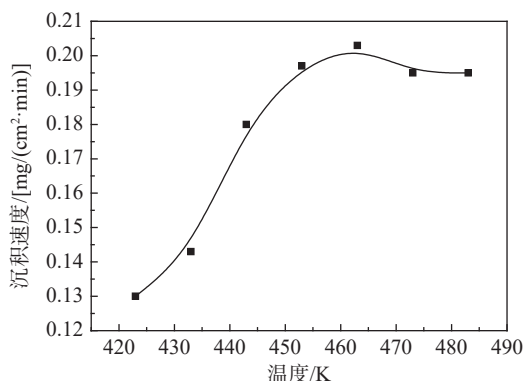


图3 电镀温度对沉积速度的影响 ($D_k=53 \text{ mA/cm}^2$, $t=20 \text{ min}$)

在本实验的熔盐体系下,在460 K左右的温度下即可获得最大的沉积速度 $0.2 \text{ mg/(cm}^2\cdot\text{min)}$,此时的铝镍合金镀层外观光滑致密,质量良好。

➤ 时间 t 对沉积速度 V 的影响

表3列出了电流密度为 53 mA/cm^2 , 电镀温度为453 K, NiCl_2 添加量为 0.8175 g (质量分数0.9%) 时,在不同电镀时间下电镀 Al-Ni 合金的实验结果统计。

表3 不同电镀时间下的实验结果

电镀时间/min	阴极增重/mg	镀层外观
5	1.1	暗灰, 明亮
10	2.7	光滑, 致密
15	4.5	均匀, 光滑
20	6.0	明亮, 均匀
25	7.5	灰白, 光滑
30	8.8	灰白, 致密
35	10.0	致密, 发暗

随着镀覆时间的不断延长,熔盐电镀铝镍合金的沉积速度 V 并不是一成不变的,如图4所示为根据表3得出的时间 t 对沉积速度 V 的影响曲线。

在熔盐中电镀铝镍合金应采取的最佳阴极电流密度为 55 mA/cm^2 左右,最佳电镀温度为460 K左右,最佳电镀时间为15~20 min,可获得最大沉积速度。

工艺参数对合金镀层组成的影响

➤ 熔盐中 NiCl_2 的质量分数对镀层中 Ni 质量分数的影响

图5为阴极电流密度为 53 mA/cm^2 , 电镀温度

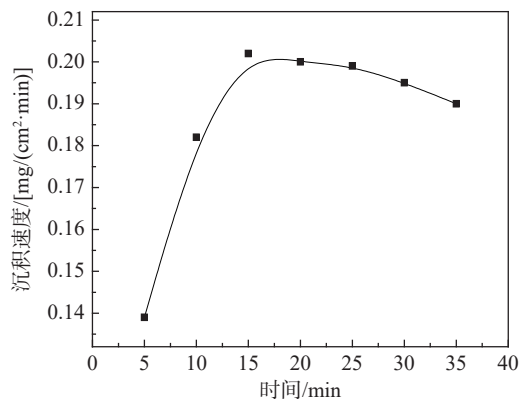


图4 电镀时间对沉积速度的影响 ($D_k=53 \text{ mA/cm}^2$, $T=453 \text{ K}$)

为453 K, 电镀时间为20 min时,熔盐中 NiCl_2 的质量分数与镀层中 Ni 质量分数的关系,从图中可以看出,镀层中 Ni 质量分数总体随熔盐中 NiCl_2 质量分数的增加而增加,当 NiCl_2 的质量分数高于0.9%时,镀层中的 Ni 质量分数增长速率趋于平缓。

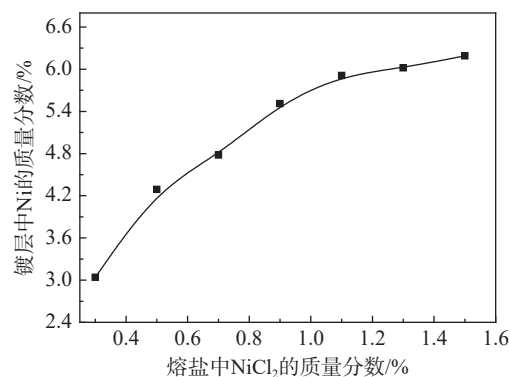


图5 熔盐中 NiCl_2 质量分数对镀层中 Ni 的质量分数影响 ($D_k=53 \text{ mA/cm}^2$, $T=453 \text{ K}$, $t=20 \text{ min}$)

➤ 阴极电流密度 D_k 对镀层中 Ni 质量分数的影响

图6为熔盐组成,电镀温度及电镀时间一定的

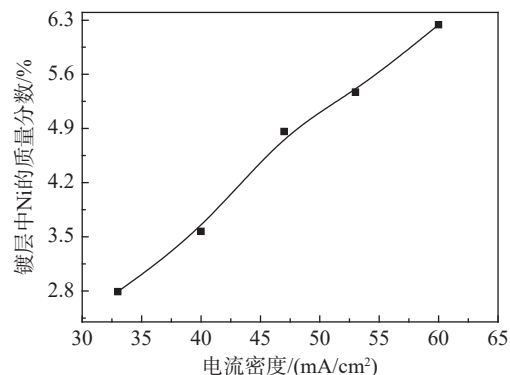


图6 阴极电流密度对镀层中 Ni 的质量分数影响 ($T=453 \text{ K}$, $t=20 \text{ min}$)

情况下,改变电镀时的阴极电流密度,镀层中Ni质量分数的变化曲线。由图可以看出,随阴极电流密度的增大,镀层中Ni质量分数不断增大,两者几乎成直线关系。

合金镀层的微观结构及性能测试

Al-Ni 合金镀层的表面形貌

扫描电镜结果分析

图7是在电镀温度为453 K左右,电镀时间为

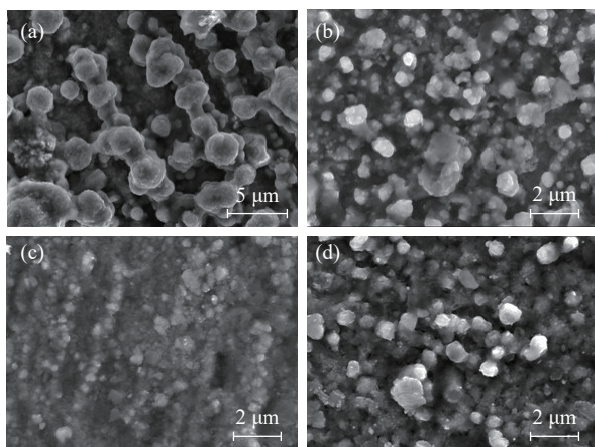


图7 不同Ni质量分数的Al-Ni合金镀层的扫描电镜微观表面形貌: (a) 3.04%; (b) 4.78%; (c) 5.91%; (d) 6.19%

20 min, 电流密度控制在约 53 mA/cm^2 条件下, Ni质量分数分别为3.04%、4.78%、5.91%和6.19% (分别向熔盐体系中添加 NiCl_2 质量分数为0.3%、0.7%、1.1%和1.5%)的Al-Ni合金镀层在10000倍的放大倍数下的扫描电镜表面形貌。镀层中Ni的质量分数对Al-Ni合金镀层的表面形貌影响很大,但Ni质量分数的增加并不是一直有利于改善Al-Ni合金镀层的微观形貌,当Ni质量分数在5.91%左右时,合金镀层的表面最为细致紧密。

能谱结果分析

图8为不同Ni质量分数不同测试区域的Al-Ni合金镀层的能谱结果。可以看到,此时的合金镀层表面已经形成了Al-Ni合金,Fe的存在应该是由在Al、Ni的还原电沉积过程中向基体表面不断渗出的结果,由后面的X射线衍射分析可知,Fe与还原的Al易形成 Fe_2Al_3 合金相。图9表明镀层表面的凸起晶粒中是Fe成分较少,所以我们推断可能是不断长大的AlNi合金晶体。

Al-Ni 合金镀层的物相分析

图10为镀层中不同Ni质量分数的Al-Ni合金镀层的X射线衍射分析结果。从图中可以看出,当镀层中Ni质量分数为3.04%时,Al相、 Fe_2Al_3 合金相和AlNi合金相共存(图中的FeC相为不锈钢基体

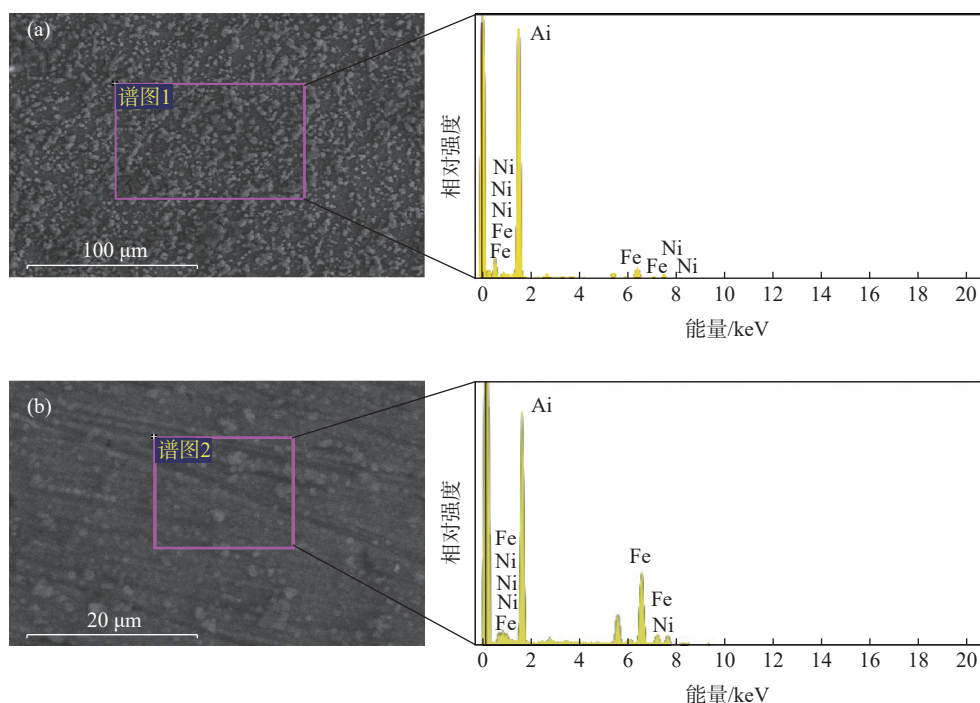


图8 不同Ni质量分数不同测试区域的能谱图像: (a) 5.51%; (b) 6.19%

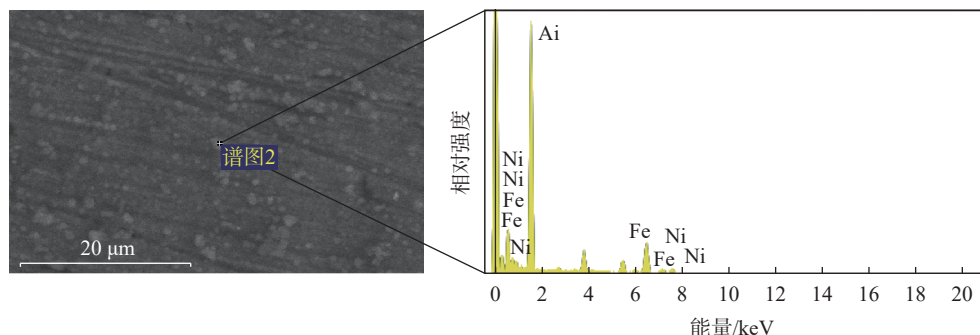


图9 Ni质量分数6.19%时镀层凸起晶粒表面能谱图像

的), 且Al相是主要的。随着Ni质量分数的增大, Al相的峰强度逐渐减弱, 在衍射角 65° 和 78° 附近的Al相衍射峰消失; Fe_2Al_3 合金相的衍射峰强度有一定程度减弱, 而AlNi合金相的峰强度不断加强。当镀层中Ni质量分数为6.19%时, AlNi合金相峰强度达最大。

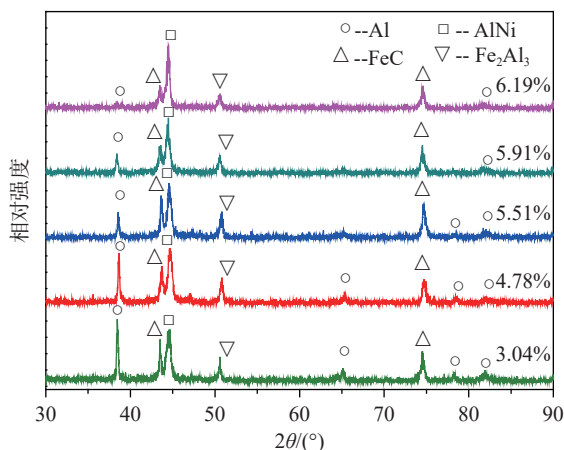


图10 不同Ni质量分数的Al-Ni合金镀层的X射线衍射结果

合金镀层的耐蚀性

极化曲线表示电极电位与极化电流之间的关系曲线, 如电极分别是阳极或阴极, 曲线分别为阳极极化曲线或阴极极化曲线。如图11, AB段称为钝化过渡区, AB段的斜率反应电极从刚开始钝化到完全钝化的速率, 斜率越大, 这一速率就越快, 电极表面能更快的形成钝化膜, 腐蚀程度越轻; A点的电位 V_A 叫做致钝电位, 只有极化电位超过 V_A 时, 才能使电极钝化。BC段称为稳定钝化区, 进入BC段, 当电位变化时, 电流会维持在一个较低的数值, 对应电极钝化后的腐蚀速度, 此钝化区域电位范围愈宽, 表明电极钝态愈稳定; CD段称为过钝化区; C点的点位 V_C 为点蚀电位, 超过这一电位时,

电流增大, 钝化膜转化为可溶性氧化物遭到破坏, 电极腐蚀重新加剧。

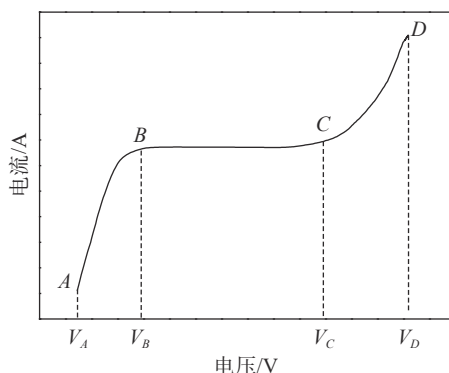


图11 极化曲线

本实验分别对不同 NiCl_2 添加量下制得的Al-Ni合金镀层进行测试, 所得阳极极化曲线如图12所示。从图中可以看出, 与不经表面电镀处理的不锈钢片相比, Al-Ni合金镀层有明显较宽的钝化区间, 且随着镀层中Ni质量分数的增加, 钝化区间越大, 致钝电位越低, 这说明Al-Ni合金镀层对不锈钢的耐蚀性能起到了良好的作用。其中纯不锈钢片的致钝电位最高, 为178.3 mV; 稳定钝化区最小, 约为

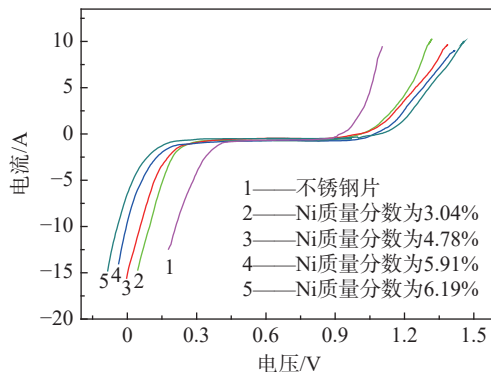


图12 不同Ni质量分数下Al-Ni合金镀层的阳极极化曲线

550 mV。Ni 质量分数 3.04% 时,致钝电位为 4.51 mV,明显低于纯不锈钢片;稳定钝化区约为 700 mV。Ni 质量分数为 6.19% 时,致钝电位最低,为-85.2 mV;稳定钝化区最大,约为 1100 mV,比纯不锈钢加宽了 2 倍,表明此时合金镀层的耐蚀性能最好。

合金镀层的硬度研究

本实验分别对不同 NiCl_2 添加量下制得的 Al-Ni 合金镀层进行测试,实验结果如图 13。从图中可以看出,在实验选取的 NiCl_2 的添加范围内,Al-Ni 合金镀层的显微硬度值随镀层中 Ni 质量分数的增加而增大。

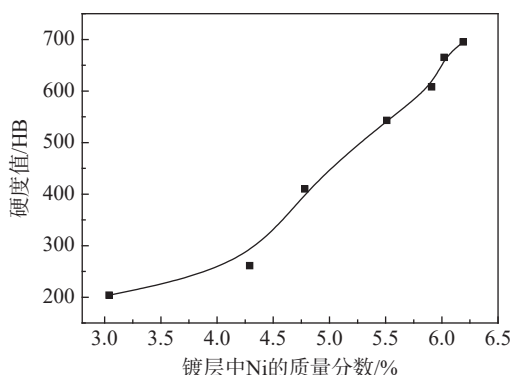


图 13 镀层中 Ni 的质量分数与 Al-Ni 合金镀层显微硬度的关系

结论

(1) 熔盐电镀 Al-Ni 合金过程中的沉积速度 V 随电流密度 D_k 的增加先增大后减小,随温度 T 的升高增大到一定值后趋于不变,随时间 t 的延长先增大后又有缓慢减小。Al-Ni 合金镀层中 Ni 质量分数随熔盐中 NiCl_2 质量分数的增大,电流密度 D_k 的增大而增大,其中电流密度 D_k 的影响最为明显。

(2) Al-Ni 合金镀层中的 Ni 质量分数对 Al-Ni 合金镀层的表面形貌和相组成均有影响,随着镀层中的 Ni 含量的增加,合金镀层的表面先变细致,紧密;后随着 Ni 质量分数继续增大,又出现相对独立的小晶粒,晶界再次清晰,晶粒间间隙再次变大。熔盐中的 Al 和 Ni 很容易形成 AlNi 合金相,基体中的 Fe 易与被还原的 Al 形成 Fe_2Al_3 合金相。随着镀层中的 Ni 质量分数的增大,镀层中的 Al 相和

Fe_2Al_3 合金相的衍射峰强度逐渐减弱,AlNi 合金相峰强度增强。

(3) Al-Ni 合金镀层有优异的耐蚀性能,且随着 Ni 质量分数的增大,耐蚀性越好。镀层的硬度也随镀层中的 Ni 质量分数的增加明显增大。这与镀层的微观结构是紧密相连的,随着 Ni 含量的增加,镀层中合金相增加,Al 单相相对减少,有助于提高耐蚀性。

参考文献

- [1] 屠振密,安茂忠,张景双,等.电镀合金的应用及前景展望.电镀与精饰,2002(5): 26
- [2] Senderoff S, Mellors G W. Coherent coatings of refractory metal: a general process for the electrodeposition of coherent coatings of the refractory metals. Science, 1966, 153(3743): 1475
- [3] 冯秋元,丁志敏.熔融盐电镀铝的研究进展.电镀与环保,2003, 23(5): 1
- [4] 蔡婷婷,李艳芳,武娜.钢铁表面 Al-Mo 合金镀层的熔盐电镀研究.现代制造技术与装备,2017(3): 6
- [5] Muhammad R A, Atshushi N, Tooru T. Electrodeposition of Al-Ni intermetallic compounds from aluminum chloride-N-(n-butyl) pyridinium chloride roomtemperature molten salt. J Electroanal Chem, 2005, 513(2): 111
- [6] 过家驹,魏振强,郭乃名.电沉积 Al-Ti 合金粉的含 Ti 量及其结构.腐蚀科学与防护技术,2000(2): 98
- [7] 蔡婷婷,王兆文.铝及铝合金电镀研究进展.有色矿冶,2013, 29(6): 35
- [8] Iida T, Nohira T, Ito Y. Electrochemical formation of Yb-Ni alloy films by Li codeposition method in a molten LiCl-KCl-YbCl_3 system. Electrochim Acta, 2003, 48(3): 1531
- [9] 谢瑞珍,邹娟娟,林乃明,等.熔盐电镀铝技术在钢铁材料腐蚀防护方面的研究现状.腐蚀与防护,2017, 38(8): 619
- [10] 赵雪妮,杨建军,何富珍,等.碳纤维表面处理及熔盐电镀 Al 涂层的研究.材料导报,2019, 33(4): 674
- [11] Davoodi A, Pan J, Leygraf C, et al. Integrated AFM and SECM for in situ studies of localized corrosion of Al alloys. Electrochim Acta, 2007, 52(27): 7697

作者简介:黄明(1988—),女,山东淄博人,硕士学历,工程师职务,主要工作领域:有色金属冶金。通信地址:山东省淄博市张店区潘南西路1号,E-mail: 564987192@qq.com。