

膜层材料与技术

三氯化铝/盐酸三甲胺离子液体中电沉积制备
Al-Ni 合金镀层侯媛媛^{1,2}, 李瑞乾^{1,2}, 梁军¹, 苏培博³, 鞠鹏飞³(1.中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;
2.中国科学院大学, 北京 100039; 3.上海航天设备制造总厂, 上海 200245)

摘要: **目的** 研究离子液体中 Ni^{2+} 浓度对 Al-Ni 合金镀层结构和成分的影响, 同时考察电流密度对镀层表面形貌和织构的影响。**方法** 采用脉冲电流法, 在含有不同浓度氯化镍的无水三氯化铝/盐酸三甲胺离子液体中, 于不同电流密度下电沉积制备 Al-Ni 合金镀层。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射技术和能谱分析仪探究离子液体中 Ni^{2+} 的浓度对 Al-Ni 合金镀层结构和成分的影响, 考察电流密度对镀层表面形貌和织构的影响。**结果** 随着离子液体中 Ni^{2+} 浓度的增加, 镀层中镍的含量增多, 表面胞状颗粒逐渐变小, 表面趋于均匀, 当 Ni^{2+} 的浓度为 0.2 mol/L 时, 形成铝镍金属间化合物。另外, 随着电流密度的增加, 镀层表面形貌由针状晶体变为棒状颗粒, 并且颗粒逐渐增大。**结论** 离子液体中 Ni^{2+} 的浓度和电流密度对 Al-Ni 合金镀层表面形貌、结构和成分有一定的影响。当溶液中 Ni^{2+} 的浓度为 0.2 mol/L、电流密度为 6 mA/cm² 时, 电沉积 4 h 可制备得到厚度为 10 μm 、由 3 μm 大小晶粒组成、含有铝镍金属间化合物的合金镀层。

关键词: Al-Ni 合金; 电沉积; 离子液体; 镍离子浓度; 电流密度; 织构

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0230-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.034

Electrodeposition of Al-Ni Alloy Coatings in AlCl_3 /Trimethylamine
Hydrochloride Ionic LiquidHOU Yuan-yuan^{1,2}, LI Rui-qian^{1,2}, LIANG Jun¹, SU Pei-bo³, JU Peng-fei³(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy
of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;
3. Shanghai Aerospace Equipment Manufacturer, Shanghai 200245, China)

ABSTRACT: This work aims to study the effects of Ni^{2+} concentration in ionic liquid on structure and composition of Al-Ni alloy coatings, and current density on surface morphology and texture of the coatings. The Al-Ni alloy coatings were prepared in the method of pulse current at different current density in AlCl_3 /trimethylamine hydrochloride ionic liquid containing different concentration of Ni^{2+} . Besides, the effects of Ni^{2+} concentration in ionic liquid on structure and composition of Al-Ni alloy coatings were studied using SEM, XRD and EDS, and the effects of current density on surface morphology and texture of the coat-

收稿日期: 2018-01-20; 修订日期: 2018-03-25

Received: 2018-01-20; **Revised:** 2018-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51401127, 51771122); 上海市青年科技启明星计划 (15QB1401500, 16QB1401100)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51401127, 51771122) and Shanghai Rising-star Program (15QB1401500, 16QB1401100)

作者简介: 侯媛媛 (1989—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: HOU Yuan-yuan (1989—), Female, Ph. D. student, Research focus: material surface engineering.

通讯作者: 梁军 (1979—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: Corresponding author: LIANG Jun (1979—), Male, Ph. D., Researcher, Research focus: material surface engineering.

ings were investigated. As Ni^{2+} concentration increased in the ionic liquid, Ni content in the coatings increased, cellular particle size decreased, the surface tended to be uniform, and aluminum nickel intermetallic compound formed at the Ni^{2+} concentration of 2 mol/L. In addition, as current density increased, surface morphology of the coatings transformed from acicular crystal to claviform particle which gradually increased. The Ni^{2+} concentration and current density have certain influence on surface morphology, structure and composition of the Al-Ni alloy coatings. Provided with current density of 6 mA/cm² and Ni^{2+} concentration of 0.2 mol/L, 10 μm thick Al-Ni alloy coatings containing intermetallic compounds and consisting of 3 μm grains can be obtained after being electrodeposited for 4 h in the method of pulse current.

KEY WORDS: Al-Ni alloy; electrodeposition; ionic liquid; Ni^{2+} concentration; current density; texture

铝镍合金因密度小、耐磨、耐腐蚀以及耐高温氧化等一系列优异的特性,在汽车、机械、化工、航空航天等众多领域均具有广泛的应用^[1-4]。目前,用于制备铝镍合金镀层的方法有物理气相沉积、自蔓延高温合成、热喷涂以及电沉积等^[1,5,6]。与其他几种方法相比,电沉积具有设备简单、操作简便、反应温度低、镀层厚度可控及价格低廉等优点^[7]。由于铝的电极电位较负(-1.7 V vs. NHE),在水溶液中很难被沉积出来,水溶液中铝镍合金镀层通常是通过在电解液中直接加入铝粉,并在 Ni^{2+} 还原过程中将铝粉包覆得到的^[3,8]。然而,此种方法制备得到的复合镀层不可避免会存在诸如空洞、针孔之类的缺陷,缺陷密度随涂层中镍粒子含量的增加而增大。

为了解决水溶液中铝不能电沉积的问题,科研工作者选择非水性溶剂,如有机溶剂、无机熔盐等,作为电解液来制备铝镍合金镀层^[9,10]。虽然在有机溶剂和无机熔盐中可以实现铝镍合金的共沉积,但有机溶剂易燃易挥发,无机熔盐存在腐蚀性强、反应温度高、能耗大等缺点,严重制约了其广泛的工业应用^[3,8,11]。离子液体,被称为“21 世纪的绿色溶剂”,因其一系列优异的特性,如电化学窗口较宽、蒸汽压低、电导率高、热稳定性和化学稳定性高以及金属的溶解度较高等,引起了研究人员的关注^[12-14]。目前,应用于电沉积制备铝镍合金镀层的离子液体主要是由无水三氯化铝和季铵盐合成的,包括 N-烷基吡啶类卤化物、N,N-二烷基咪唑类氯化物、三烷基-芳香铵类卤化物以及 N-烷基吡咯类卤化物等^[12,15-19]。

本文采用盐酸三甲胺与无水三氯化铝合成的离子液体进行电沉积制备 Al-Ni 合金镀层,探究了离子液体中 Ni^{2+} 浓度和电沉积过程中的电流密度对 Al-Ni 合金镀层结构和成分的影响。此离子液体具有电导率高、黏度小、熔点及成本较低等优点,有利于电沉积制备 Al-Ni 合金镀层的大规模生产。

1 试验

试验所用的主要原料为无水三氯化铝(AR)、盐酸三甲胺 TMHC(AR)、六水合氯化镍(AR)。将物质的量比为 2:1 的无水三氯化铝与盐酸三甲胺混合,在

30 °C 下搅拌至浅棕色液体。将六水合氯化镍在 200 °C 的真空干燥箱内干燥 12 h,除去结晶水,得到黄色的无水氯化镍。分别制备浓度为 0.05、0.1、0.2 mol/L 的氯化镍离子液体,搅拌至充分溶解。 AlCl_3 型离子液体在空气中易潮解,从离子液体的配制到镀层的制备都需要在真空环境下进行操作。为了简化实验操作,本实验采用疏水、质轻同时性质稳定的癸烷溶剂作为保护层悬浮在离子液体的表面,以隔绝其与空气接触^[13,20]。

电沉积实验中,采用尺寸为 30 mm × 7 mm、纯度为 99.5% 的铜片作为基体,99.99% 的铝片为牺牲阳极提供铝源,两电极的间隔距离为 3 cm,电沉积过程温度保持在 30 °C。采用频率为 1000 Hz、占空比为 1/2 的脉冲电流进行电沉积。电镀前,先用 2000 目的砂纸对铜片进行打磨,随后用丙酮进行超声清洗 5 min,10% 的 HCl 溶液酸洗活化 30 s,蒸馏水冲洗干净,冷风吹干备用。

使用扫描电镜(JSM-5600LV)观察镀层的表面和横截面的形貌。用能谱分析仪(KeveX)表征元素的分布及含量。采用 X 射线多晶衍射仪(D/max-2400, Cu K α 靶, $\gamma=0.154\ 06\ \text{nm}$)表征镀层的晶体结构与组织特征,管压 40 kV,管流 60 mA,掠射角 5°,扫描速度 10 (°)/min。

2 结果与讨论

2.1 离子液体中 Ni^{2+} 浓度对镀层结构和成分的影响

考察了在 Ni^{2+} 浓度分别为 0.05、0.1、0.2 mol/L (刚好饱和),电流密度为 4 mA/cm²,电沉积 2 h 得到的镀层的表面形貌,其结果如图 1 所示。当离子液体中的 Ni^{2+} 浓度为 0.05 mol/L 时,镀层表面由 8~10 μm 大小的花椰菜状颗粒组成(图 1a);当离子液体中 Ni^{2+} 的浓度为 0.1 mol/L 时,镀层表面为 3~4 μm 的颗粒堆积(见图 1b);当离子液体中 Ni^{2+} 的浓度增大至 0.2 mol/L 时,镀层是 1 μm 左右的小颗粒,表面也比较均匀(见图 1c)。可以看出,离子液体中 Ni^{2+} 的浓度越大,表面颗粒越小,越平整。这是由于离子液体中 Ni^{2+} 浓度越高,越利于增加阴极表面的形核位点,不易堆积,使得表面颗粒细化^[21]。

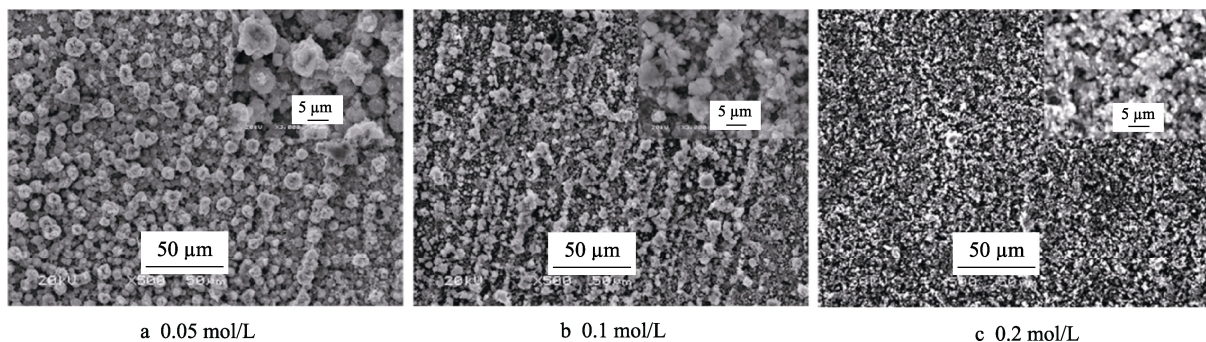


图1 不同 Ni^{2+} 浓度下电沉积 2 h 得到的铝镍合金镀层的表面形貌

Fig.1 SEM images of Al/Ni coatings deposited for 2 h in AlCl_3 -TMHC solution containing different concentration of Ni^{2+}

图2是Al-Ni合金镀层的EDS图谱。从图中可以看出镀层中Al的峰最强，其次是O和Ni，其中O的出现是由于镀层中Al部分氧化所致。EDS谱图证实了在含无水氯化镍的三氯化铝-盐酸三甲胺离子液体中可以实现铝镍的共沉积，制备出Al-Ni合金复合镀层。随着离子液体中 Ni^{2+} 的浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.2 mol/L，镀层中镍的原子数分数从 0.55% 增加到 3.68% (见图3)。

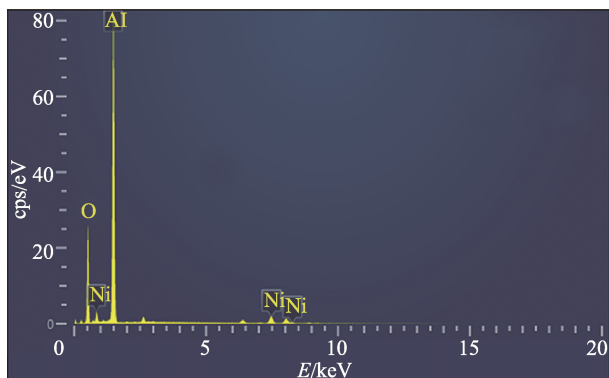


图2 铝镍复合镀层的EDS图

Fig.2 EDS spectrum of composite Al/Ni coatings

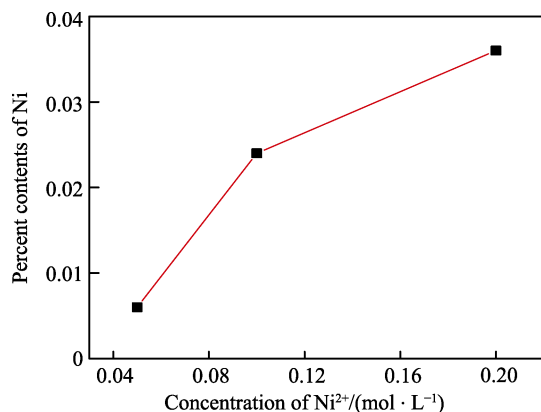


图3 溶液中 Ni^{2+} 浓度对复合镀层中 Ni 含量的影响
Fig.3 Effects of Ni^{2+} concentration in ionic liquid on Ni content in composite coatings

图4为不同 Ni^{2+} 浓度下电沉积制备得到的Al-Ni合金镀层的XRD谱图。图中 44.0° 、 51.9° 和 74.5° 处的衍射峰分别归属于镍的(111)、(200)和(220)晶面； 39.2° 、 44.6° 、 65.0° 和 78.0° 分别归属于铝的(111)、(200)、(220)和(311)晶面， $48^\circ \sim 49^\circ$ 处的两个峰属于NiAl金属间化合物的特征峰^[3,22]。由XRD谱图可以看出，铝和镍的择优取向分别是(111)和(220)，且不随着溶液中 Ni^{2+} 的浓度发生改变。当溶液中的 Ni^{2+} 浓度为 0.05 mol/L 时，铝和镍的衍射峰都很弱。随着溶液中 Ni^{2+} 浓度的增加，镀层中铝和镍的衍射峰均越来越强，当溶液中 Ni^{2+} 浓度达到 0.2 mol/L 时，出现了铝镍合金相的衍射峰。因此，随着溶液中 Ni^{2+} 浓度的增加，镍的衍射峰增强，并且提高了电沉积铝的结晶度。这说明镍的存在促进了铝的还原，其浓度越高越有利于形成铝镍金属间化合物。

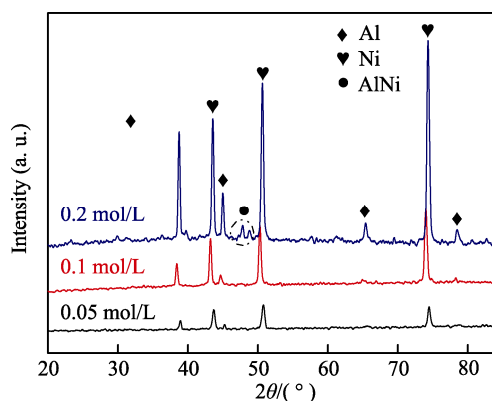


图4 不同 Ni^{2+} 浓度下的铝镍合金镀层的XRD谱

Fig.4 XRD patterns of Al-Ni coatings deposited in AlCl_3 -TMHC solution containing different concentration of Ni^{2+}

2.2 电流密度对镀层结构和成分的影响

为了探究电流密度对铝镍合金镀层表面形貌的影响，选取了3个不同的电流密度（即3、6、9 mA/cm^2 ）进行电沉积，得到的合金镀层的表面形貌如图5所示。沉积电流密度为3 mA/cm^2 时，镀层的表面由10 μm 左

右的片状层组成，片状层表面均匀地分布着细小的针状晶体（图 5a）。当电流密度增加到 6 mA/cm^2 时，片状结构消失，镀层表面由 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右的棒状颗粒组成（图 5b）。电流密度继续增大到 9 mA/cm^2 时，镀层表面的棒状颗粒继续增大到 $5\text{ }\mu\text{m}$ 大小（图 5c）。

电沉积制备得到的合金镀层表面元素分布情况

如图 6 所示。可以看出，Al 元素和 Ni 元素在镀层表面分布比较均匀，并且分布情况与 SEM 图片一致。另外，镀层表面出现氧化情况。在电流密度 6 mA/cm^2 下电沉积 4 h 时（图 7），得到的镀层厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右，从横截面的面分布可以看出，Al 元素和 Ni 元素在镀层内部分布得也比较均匀。

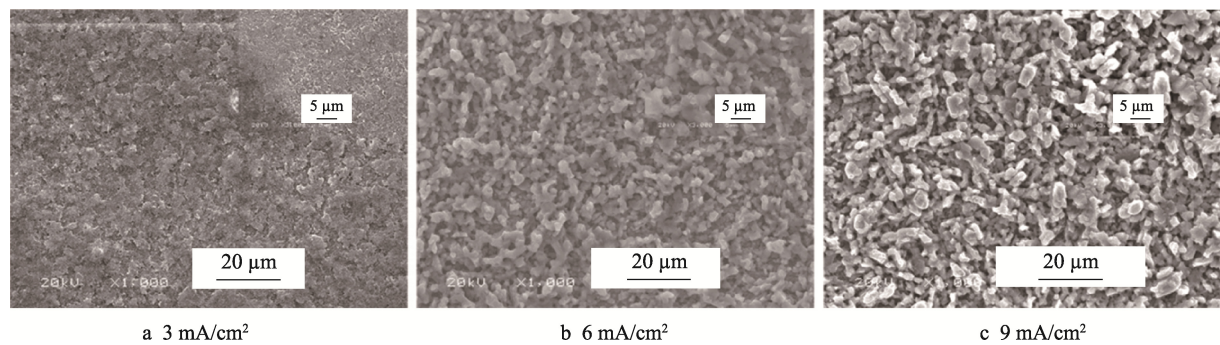


图 5 0.2 mol/L Ni^{2+} 浓度时不同电流密度下铝镍合金镀层的表面形貌
Fig.5 SEM images of Al/Ni coatings deposited in AlCl_3 -TMHC solution containing 0.2 mol/L Ni^{2+} at different current density

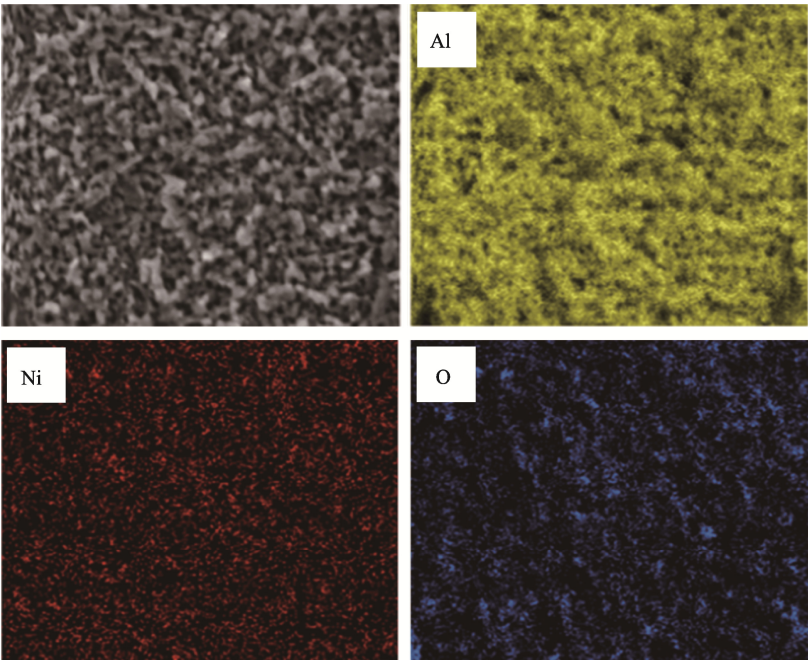


图 6 Al-Ni 合金镀层表面的元素面分布
Fig.6 Element surface distribution of Al-Ni composite coatings

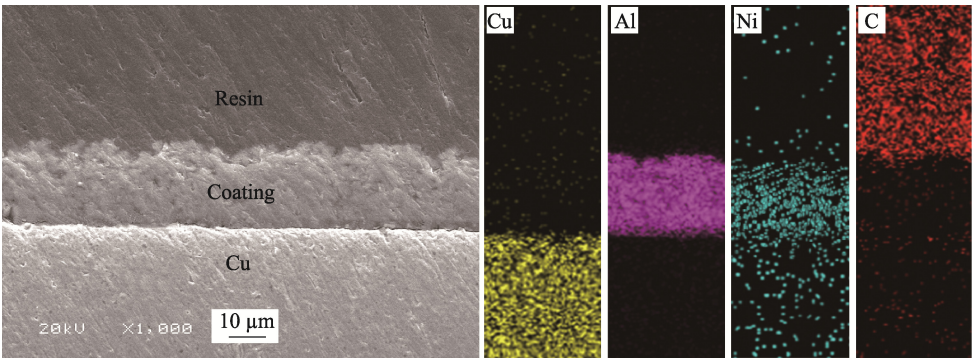


图 7 Al-Ni 合金镀层横截面的元素面分布
Fig.7 Cross-sectional Element surface distribution of Al-Ni coatings

图 8 为不同电流密度下得到的镀层的 XRD 谱图。图中 39.2° 、 44.6° 、 65.0° 和 78.0° 处 4 个峰分别属于铝的(111)、(200)、(220)和(311)晶面的衍射峰； 44.0° 、 51.9° 和 74.5° 处的 3 个峰分别属于镍的(111)、(200)和(220)晶面的衍射峰； 48° 处的峰属于铝镍金属间化合物的衍射峰。由此可知，当电流密度为 6 mA/cm^2 时，镀层的铝和镍的结晶度最高，并且有利于形成铝镍金属间化合物。

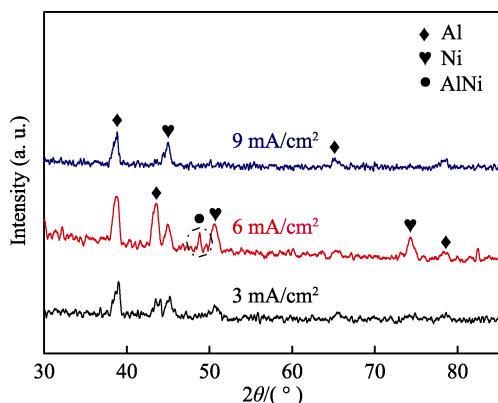


图 8 $0.2 \text{ mol/L Ni}^{2+}$ 浓度时不同电流密度下铝镍合金镀层的 XRD 谱

Fig.8 XRD patterns of Al-Ni coatings deposited in AlCl_3 -TMHC solution containing $0.2 \text{ mol/L Ni}^{2+}$ at different current density

3 结论

1) 离子液体中镍离子的浓度对铝镍合金镀层的表面形貌、镀层中镍的含量和 XRD 峰的强度有显著的影响。随着镍含量的增高，镀层表面颗粒细化，更加平整。溶液中 Ni^{2+} 的存在促进了 Al 的还原，并且在 $0.05 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 范围内，浓度越高，越有利于形成铝镍金属间化合物。

2) 电流密度对镀层的表面形貌也有非常明显的影响。随着电流密度的增加，镀层形貌由针型晶体组成的片状结构转变成棒状颗粒结构，合金镀层的晶粒从 $1 \mu\text{m}$ 逐渐增大到 $5 \mu\text{m}$ 。当电流密度为 6 mA/cm^2 时，XRD 峰最强，并且可以形成铝镍金属间化合物。电沉积 4 h 时，镀层的厚度达到 $10 \mu\text{m}$ 。

参考文献:

[1] SIDHU B S, PRAKASH S. Evaluation of the Corrosion Behaviour of Plasma-sprayed Ni_3Al Coatings on Steel in Oxidation and Mol/Lten Salt Environments at 900°C [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 166(1): 89-100.
[2] CUI X, WEI W, LIU H, et al. Electrochemical Study of Codeposition of Al Particle-nanocrystalline Ni/Cu Composite Coatings[J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(2): 415-

420.
[3] ZHOU Y B, QIAN B Y, ZHANG H J. Al Particles Size Effect on the Microstructure of the Co-deposited Ni-Al Composite Coatings[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(11): 3287-3291.
[4] SIERRA C, VAZQUEZ A J. NiAl Coating on Carbon Steel with an Intermediate Ni Gradient Layer[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14-15): 4383-4388.
[5] BANERJEE R, THOMPSON G B, ANDERSON P M, et al. Sputter Deposited Nanocrystalline Ni-25Al Alloy Thin Films and Ni/ Ni_3Al Multilayers[J]. Thin Solid Films, 2003, 424(1): 93-98.
[6] LA P Q, BAI M W, XUE Q J, et al. A Study of Ni_3Al Coating on Carbon Steel Surface Via the SHS Casting Route[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 113(1-2): 44-51.
[7] SUNEESH P V, SATHEESH B T G, RAMACHANDRAN T. Electrodeposition of Aluminium and Aluminium-Copper Alloys from a Room Temperature Ionic Liquid Electrolyte Containing Aluminium Chloride and Triethylamine Hydrochloride[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2013, 20(9): 909-916.
[8] ARGHAVANIAN R, BOSTANI B, PARVINI-AHMADI N. Characterisation of Coelectrodeposited Ni-Al Composite Coating[J]. Surface Engineering, 2015, 31(3): 189-193.
[9] LI M, LIU Y, HAN W, et al. The Electrochemical Co-reduction of Mg-Al-Y Alloys in the $\text{LiCl-NaCl-MgCl}_2\text{-AlF}_3\text{-YCl}_3$ Melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science, 2015, 46(2): 644-652.
[10] CHEN Q, TAN D-Q, LIU R, et al. Study on Electrodeposition of Al on W-Cu Substrate in $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4$ Solutions[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(19): 4418-4424.
[11] KITADA A, NAKAMURA K, FUKAMI K, et al. AlCl_3 -dissolved Diglyme as Electrolyte for Room-temperature Aluminum Electrodeposition[J]. Electrochemistry, 2014, 82(11): 946-948.
[12] GIRIDHAR P, ABEDIN S Z E, ENDRES F. Electrodeposition of Aluminium from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Chloride/ AlCl_3 and Mixtures with 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride/ AlCl_3 [J]. Electrochimica Acta, 2012, 70: 210-214.
[13] BAKKAR A, NEUBERT V. A New Method for Practical Electrodeposition of Aluminium from Ionic Liquids[J]. Electrochemistry Communications, 2015, 51: 113-116.
[14] ZHANG Q, WANG Q, ZHANG S, et al. Effect of Nicotinamide on Electrodeposition of Al from Aluminium Chloride (AlCl_3)-1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride ([Bmim]Cl) Ionic Liquids[J]. Journal of Solid State Electrochemistry,

- 2013, 18(1): 257-267.
- [15] CHANG J K, CHEN S Y, TSAIA W T, et al. Improved Corrosion Resistance of Magnesium Alloy with a Surface Aluminum Coating Electrodeposited in Ionic Liquid[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(3): C112-C116.
- [16] ROBINSON J, OSTERYOUNG R A. Electrochemical-behavior of Aluminum in the Low-temperature Mol/Lten-salt System n Butyl Pyridinium Chloride-Aluminum-Chloride and Mixtures of this Mol/Lten- salt with Benzene[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(1): 122-128.
- [17] JIANG T, BRYM M J C, DUBE G, et al. Electrodeposition of Aluminium from Ionic Liquids: Part II—Studies on the Electrodeposition of Aluminum from Aluminum Chloride (AlCl_3)-Trimethylphenylammonium Chloride (TMPAC) Ionic Liquids[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(1-2): 10-18.
- [18] 张丽鹏, 葛志伟, 于先进, 等. 溴代氯铝酸离子液体的微波合成及电沉积铝应用[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1812-1820.
- ZHANG Li-peng, GE Zhi-wei, YU Xian-jin, et al. Microwave Synthesis of Bromo-chloroaluminate Ionic Liquid and Its Application in Aluminium Electrodeposition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6): 1812-1820.
- [19] 尹小梅, 徐联宾, 陈建峰. 超重力场下 AlCl_3 -BMIC 离子液体电沉积铝的电化学[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2316-2322.
- YIN Xiao-mei, XU Lian-bin, CHEN Jian-feng. Electrochemistry of Electrodepositing Aluminum from AlCl_3 -BMIC Ionic Liquid in High Gravity Field[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2316-2322.
- [20] ABBOTT A P, HARRIS R C, HSIEH Y T, et al. Aluminium Electrodeposition under Ambient Conditions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(28): 14675-14681.
- [21] HUNG P K, KUO T W, HUANG K C, et al. Effect of Copper Concentration in the Electrolyte on the Surface Morphology and the Microstructure of CuInSe_2 Films[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(18): 7238-7243.
- [22] VOJTECH D, NOVAK M, ZELINKOVA M, et al. Structural Evolution of Electroless Ni-P Coating on Al-12 wt.% Si Alloy during Heat Treatment at High Temperatures[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(6): 3745-3751.