

CLAM 钢表面室温离子液体电镀铝

王文轩, 陆光达, 张桂凯, 杨飞龙, 赖新春

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621907)

摘要: 采用 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 离子液体在室温下对国产低活性铁素体/马氏体钢 (CLAM 钢) 表面进行镀铝处理。研究了镀前处理对镀层-基体界面的影响。采用 SEM、EDS 分析了不同电流密度对镀层表面形貌与界面形貌的影响, 同时与脉冲电镀所得结果进行了比较。结果表明: 在电化学前处理过程中, 增大电流密度会增强镀层与基底结合力; 电流脉冲的加入可以减弱溶液浓差极化现象, 增加表面组织致密性; 镀层晶粒大小随电流密度增大而减小, 镀层球状组织随电流密度增大而增大。在优化的电镀工艺下(前处理电流密度控制在 10 mA/cm^2 以上, 电镀电流密度控制在 $10\sim 20 \text{ mA/cm}^2$, 对应的电镀时间 $45\sim 95 \text{ min}$, 优选脉冲电流电镀), 得到的铝镀层表面光滑, 致密, 结合力强, 厚度可控。

关键词: CLAM 钢; 阻氙涂层; $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 离子液体; 电镀铝

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1314-06

聚变反应堆以氙为燃料, 燃料的增殖与循环处理涉及到氙的高温渗透问题。例如, 液体氙增殖包层工作在 $480\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下, 其结构材料直接与液态 Li-Pb 接触, 对其性能有较高要求^[1,2]。高温下的氙渗透甚为严重, 将导致放射性污染及氙的浪费, 也导致结构材料的老化与损伤, 必将影响反应堆的正常运行, 因此, 严格控制氙的渗透非常重要。目前处理氙渗透问题的主要技术手段除了设计性能更好的包套材料外, 在包套材料表面制备一定厚度的阻氙涂层则被公认为是最有效的解决方案之一。

低活性铁素体/马氏体 (RAFM) 钢是预计会被大量使用的涉氙系统结构材料。相比于奥氏体钢, RAFM 钢具有更好的抗辐照肿胀能力, 更低的热膨胀系数, 以及更好的液态铅锂相容性^[3]。又由于其中子辐照诱发长寿命放射性核素的数量较少, 还属于“低活性钢”, 因此, RAFM 钢是未来聚变堆第一壁和氙增殖包套的优选材料。为了发展聚变能源, 我国已经自主研发了符合国际标准的低活性铁素体/马氏体钢种, 简称 CLAM 钢。

然而, 由于 RAFM 钢具有更多开放的体心立方晶体结构, 使得其具有比奥氏体钢更高的氢渗透率, 因此在 RAFM 钢表面进行阻氙涂层的研究工作则显得更加重要。氧化铝膜层被认为是最具实用前景的阻氙涂层, 其一般制备方法是在结构材料表面制备渗铝层,

以形成铝浓度呈梯度分布的复合薄层, 这种复合薄层本身具有较好的阻氙性能, 再经过氧化使其外表形成氧化铝膜, 使得阻氙效果进一步提升^[4,5]。

对于 RAFM 钢表面铝薄层的制备方法, 迄今已有化学气相沉积 (CVD) 铝、热浸铝 (HDA) 与包埋渗铝 (PC) 等技术方法, 如德国的 FZK 利用 HDA 及 CVD 技术在 Eurofer 97 钢 (一种 RAFM 钢) 进行涂层制备研究^[6,7]。

电镀法制备铝镀层的优势在于可通过调整电镀工艺参数, 在各种形状结构件内外表面制备致密和数百微米厚度可控的镀层。因为铝的标准电极电位 (-1.66 V) 比氢负, 电镀铝只能采用无机熔融盐、有机溶剂或离子液体等非水溶液体系。国外关于 RAFM 钢表面电镀铝镀层的工作已有报道, 如德国的 KIT 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右利用离子液体在 Eurofer 钢表面进行了电镀铝镀层的研究工作^[8,9]。但是国外 RAFM 钢种的制造方法, 各元素成分比例等细节并未见报道, 其相关基础研究数据等内容并未公开, 同时我国自主开发的聚变堆, 其具体要求也同国外的要求有差别。因此我国的 CLAM 钢材是通过借鉴国外经验进行研发, 符合国际上对 RAFM 钢种的要求, 同时也适应我国具体情况与需求的一种 RAFM 钢种, 其所含元素以及各元素比例与国外 RAFM 钢有所差别, 这些差别会对电镀前处理过程产生很大的影响, 进而会影响电沉积层与基体之

收稿日期: 2015-05-29

基金项目: 国家磁约束聚变项目 (2013GB110006); 国家自然科学基金 (11275175)

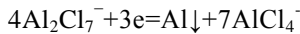
作者简介: 王文轩, 男, 1989 年生, 硕士, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621907, 电话: 0816-3626483, E-mail: wangwenxuan724@126.com

间结合力等性能。

本工作采用 $AlCl_3$ -EMIC 离子液体在室温下对 CLAM 钢表面进行镀铝, 得到了与其基底结合良好的电镀铝镀层, 并对镀层截面与表面形貌、表面致密程度、镀层厚度、镀层与基底结合力等指标进行测试与分析, 以期得到表面致密、与基底结合力强, 并且厚度可控的纯铝镀层, 为后续渗铝层制备研究工作打下基础。

1 实验

离子液体是只含正、负离子, 不含中性分子, 且室温下呈液态的有机或无机化合物, 通常都具有蒸气压低、电导率高的特性。离子液体电镀铝通常采用酸性氯铝盐类离子液体作为电镀液, 其原理是^[9-12]:



本研究采用 $AlCl_3$ -EMIC ($AlCl_3$ -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, 99%) 作为电镀液, 因为它的制备技术较成熟、电化学窗口宽、不易光解。但由于其对水、氧不稳定, 所以该离子液体的制备与电镀过程需要在充满 Ar (水、氧含量 $<1 \times 10^{-6}$) 环境的手套箱中进行。

当离子液体中 $AlCl_3$ 与 EMIC 摩尔比大于 1 时, 体系呈酸性, $Al_2Cl_7^-$ 成分居多, 铝的沉积反应可以进行, 然而当摩尔比大于 2.4 时, 离子液体熔点急剧升高, 因此选用摩尔比为 2:1 的 $AlCl_3$ -EMIC 离子液体进行实验。电镀过程采用恒电流法。CLAM 钢由中国科学院等离子体所研发, 主要成分见表 1。阳极采用高纯铝 (纯度为 99.999%)。

CLAM 钢和铝都易氧化生锈, 进入手套箱前为了去除表面杂质, 获得质量良好镀层, 需对阴、阳极进行镀前处理。CLAM 钢基底 (阴极) 使用水砂纸由粗至细逐次打磨至 1500# 水砂纸, 后在超声水浴条件下依次用去离子水, 无水乙醇清洗, 吹干后迅速放入手套箱中。阳极在超声水浴条件下, 依次用磷酸, 甲醇, 丙酮, 无水乙醇清洗, 吹干后迅速放入手套箱中。

电镀前先对阴极基底进行电化学前处理。电镀过程采用恒电流法, 依次控制电流密度为 10, 15, 20 mA/cm^2 。通过调节电镀时间, 控制理论镀层厚度为 20 μm 。温度控制在 20~55 $^{\circ}C$ 之间, 磁力搅拌。

镀层表面形貌利用 SEM (Sirion-200 型场发射

扫描电子显微镜) 进行观察分析, 镀层与基底结合情况通过简易划痕试验以及金相显微镜进行分析, 镀层成分利用 EDS (Noran System SIX 型能谱仪) 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 镀前处理对镀层与基底结合情况的影响

CLAM 钢中 Cr 成分含量低于 12.5%, 未达到使电极电位升高突变的临界点, 因此腐蚀速率较快, 易被氧化^[13]。在对阴极进行镀前表面清洗处理的过程中应避免利用氧化性溶剂进行清洗, 并减少与空气接触时间。如何消除清洗基底过程中产生的氧化层, 并提高基底与镀层机械结合强度成为施镀之前的关键步骤。

酸洗前处理过程虽然可以去除阴极表面氧化层, 但无法避免产生新的污染物, 且腐蚀的深度与均匀性无法精确控制。张桂凯等^[14]也证明对 HR-2 不锈钢进行酸洗前处理后, 基底表面会出现暗黄色物质与点蚀情况, 而施镀后得到的铝镀层出现开裂与脱落现象。由于 CLAM 钢腐蚀电极电位较 HR-2 不锈钢低, 因此若对其进行酸洗前处理, 则会对基底产生不良影响, 不利于得到与基底结合良好的铝镀层。

为了避免酸洗前处理对基底表面的不利影响, 采用电化学前处理方式。图 1 为摩尔比为 2:1 的 $AlCl_3$ -EMIC 离子液体中 CLAM 钢表面前处理循环伏安 (CV) 曲线。其中, C1 曲线显示基底阳极氧化过程, C2 曲线显示基底阴极还原过程。由 CV 曲线可看出, 当电流增加时, 基底阳极氧化过程开始, 逐渐有元素析出, 并依次出现 2 个明显的氧化峰。根据基底所含元素活泼性判断, 电极电位 0.7 V 附近的氧化峰为铬元素氧化峰, 电极电位 1.6 V 附近的氧化峰为铁

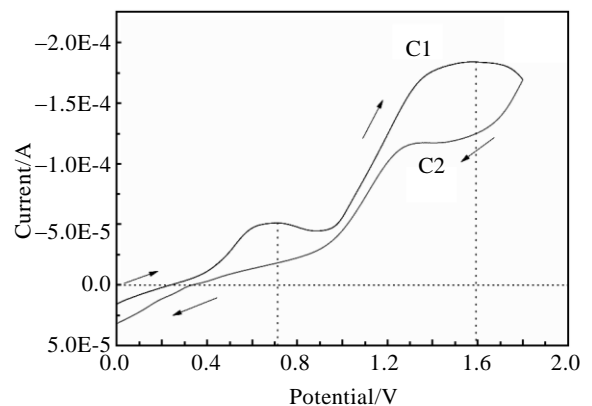


图 1 CLAM 钢表面前处理 CV 曲线 (50 mV/s)

Fig.1 Cyclic voltammogram curves of pretreatment process on surface of CLAM steel (50 mV/s)

表 1 CLAM 钢化学成分

Table 1 Chemical composition of CLAM steel (wt%)

Cr	W	V	Ta	Mn	C	Si	Fe
9.0	1.5	0.2	0.07	0.45	0.1	0.01	Bal.

元素氧化峰。因此,可采用电化学氧化的方法对基底进行前处理,溶解表面氧化物及其他合金元素。

通过控制前处理时间与电流密度大小,可以较精确控制腐蚀深度与表面腐蚀均匀程度。经过电化学前处理后基底表面呈灰色亚光状态,表面腐蚀均匀。

对通过使用不同电流密度大小前处理后镀层与基底结合情况的研究发现,在前处理时间一定的情况下,电流密度大小对电化学前处理效果影响显著。同时根据图 1 所示,CLAM 钢基底氧化电位较高,并且有 2 个氧化峰,故需要利用较高电位进行电化学前处理才能将表面各合金元素充分溶解,因此利用较高电流密度有利于电化学前处理过程的进行。

分别调节电化学前处理电流密度为 5、10 mA/cm²,前处理时间 90、45 min,前处理温度 30 °C。实验结果显示,在同等理论腐蚀深度的情况下,一定电流密度范围内,较高电流密度电化学前处理效果较好,施镀后镀层与基底结合紧密,而较低电流密度电化学前处理后,镀层与基底结合处有裂纹,且结合不紧密,如图 2 所示。

经过较高电流密度电化学前处理后的基底表面光泽度大大降低,呈现亚光状态,说明基底表面粗糙度明显增大。与经过低电流密度电化学前处理后的基底表面相比,在理论腐蚀深度与温度一定的条件下,提高电流密度可以增大基底表面粗糙度,使得电镀时基底与镀层接触面积增大,提高了界面结合力。经过多次划痕试验测试后,镀层与基底结合良好,没有脱落破损现象。经过 EDS 能谱测试,划痕处元素为铝,说

明镀层为纯铝镀层,无杂质,划痕处形貌与成分情况见图 3 所示。

2.2 电流密度对镀层表面形貌影响

电镀过程中,电流密度大小一方面对镀层厚度有直接影响,另一方面会影响镀层表面形貌。图 4 为相同温度及相同理论厚度条件下,通过调节不同电流密度得到的镀层形貌图。由形貌图可看出,得到的铝镀层致密,均匀,表面无漏镀现象,镀层组织颗粒呈球状生长。通过更高倍数电镜观察可看到,镀层球状组织是由许多细小方形颗粒紧密堆积而成。EDS 能谱显示镀层成分为纯铝,无杂质。镀层球状组织大小随电流密度增大而增大,但构成球状组织的方形颗粒大小则随着电流密度增大而减小。根据理论分析,金属的电化学沉积过程中,在一定范围内,随着过电位与电流密度的增加,形成的晶粒尺寸减小,同时电流密度的增加会增强镀层外向生长趋势,但是局部过高的电流密度会产生枝晶或发生晶体粉化现象^[15]。实验现象与理论分析结果相符。随着电流密度的增加,方形晶粒尺寸减小,但同时增加电流密度会使得晶体外向生长趋势增强,方形晶粒易聚集生长成较大球状组织,因此球状组织尺寸随电流密度增加而增大。

通过测厚与称重结果显示,3 种电流密度下,阴极电流效率都达到 80% 以上,阴极电流效率随着电流密度增大而降低。根据图 4 不同电流密度、电镀时间下,镀层形貌情况可以得出,电流密度在 10~20 mA/cm² 范围内,电镀时间在 45 min 到 96 min 之间,能够得到与 CLAM 钢基底结合力强,致密且厚度可控的纯铝镀层。

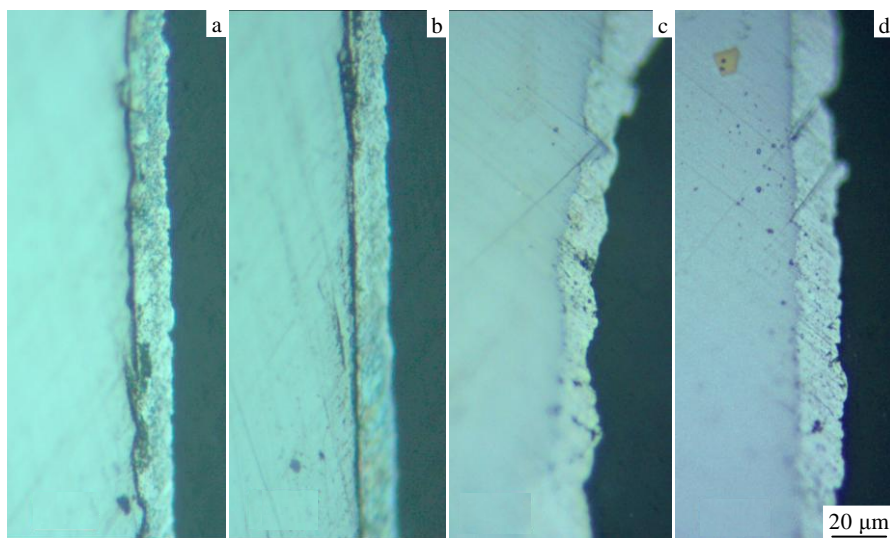


图 2 不同电流密度电化学前处理后不同位置镀层与基底结合情况

Fig.2 Optical view of the cross section for the specimen obtained galvanostatically at 5 mA/cm² (a, b) and 10 mA/cm² (c, d) at different sites of the specimen where obtained from the upper (a, c) and the middle (b, d)

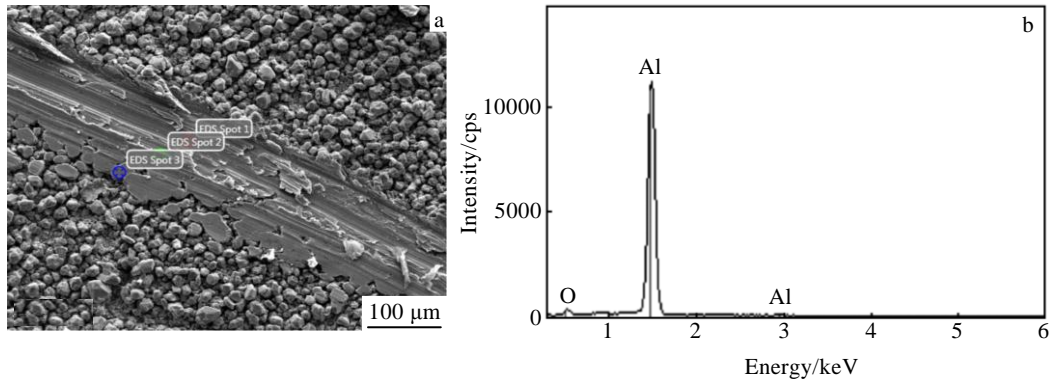


图 3 划痕处形貌与成分

Fig.3 SEM image (a) and spectrum of spot 2 area (b) of the scratches caused by external forces on the surface of Al coated CLAM steel

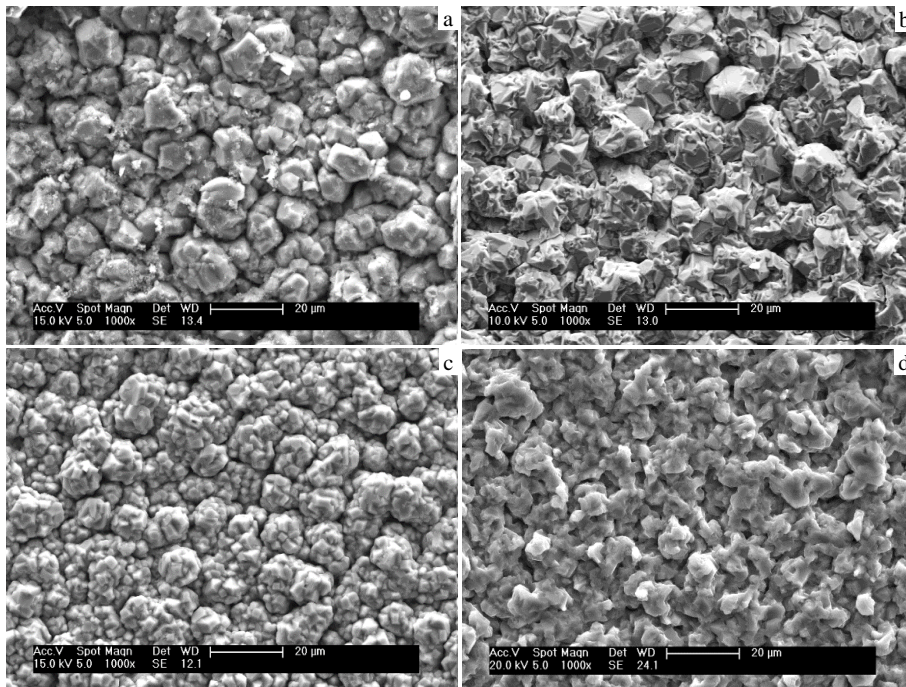


图 4 CLAM 钢表面不同参数下铝镀层形貌

Fig.4 Aluminum surface morphologies after electrodeposition at different plating parameters: (a) 10 mA/cm², 96 min; (b) 15 mA/cm², 68 min; (c) 20 mA/cm², 48 min; (d) 15 mA/cm², 68 min (60 ms off time, 40% duty ratio)

并且在一定范围内,较高电流密度更有利于表面形成致密镀层,镀层与基底结合情况见图 5 所示。

2.3 电镀过程中脉冲电流对镀层表面形貌影响

脉冲电流的加入,会对镀层形貌产生影响。占空比(在一次电流关断循环内,通电时间与总时间的比例)与电流关断时间会对峰值电流大小与电流持续时间产生影响。理论分析可知,在平均电流密度一定的情况下,降低占空比会增加峰值电流大小。与直流电

镀相比,脉冲电镀增加了峰值电流大小,使得结晶过程有更高的形核率与更少的晶体长大的时间,这样可以使得镀层晶粒更加细小,结合更加紧密。同时增加关断时间可以使溶液中消耗掉的阳离子有较充分时间得到补充,可以在一定程度上减少浓差极化现象。图 4b、4d 分别为相同平均电流密度,相同施镀时间下,直流电镀镀层与脉冲电流电镀表面形貌图。

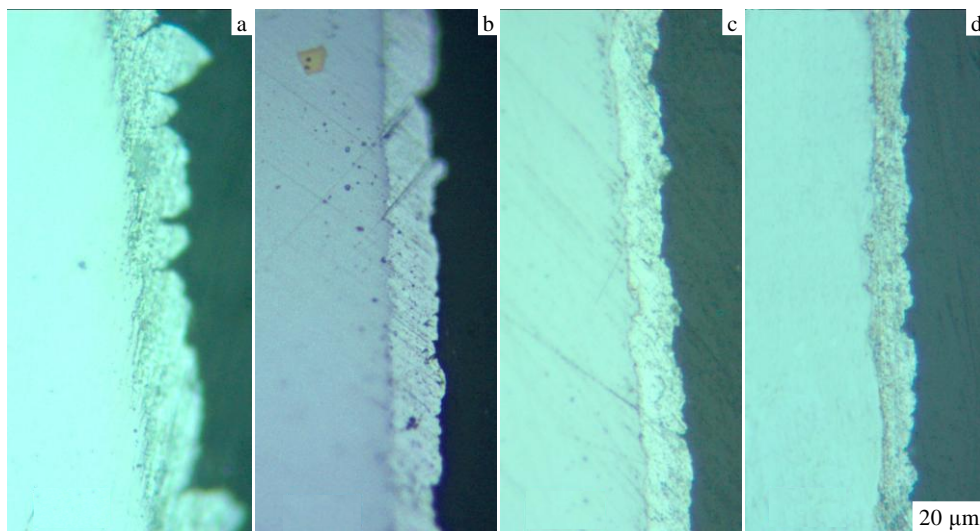


图 5 CLAM 钢表面不同参数下铝镀层与基底结合情况

Fig.5 Optical view of the cross section for the Al coated CLAM steel at different plating parameters: (a) 10 mA/cm², 96 min; (b) 15 mA/cm², 68 min; (c) 20 mA/cm², 48 min; (d) 15 mA/cm², 68 min (60 ms off time, 40% duty ratio)

3 结 论

1) 利用 AlCl₃-EMIC 摩尔比为 2:1 的离子液体对 CLAM 钢表面进行电镀铝, 能够得到纯的镀铝膜层。

2) 比较电镀实验结果, 可得出优选的电镀工艺为: 前处理电流密度在 10~15 mA/cm², 电镀电流密度在 10~20 mA/cm², 对应的电镀时间为 45~95 min, 优选脉冲电流电镀。

3) 优选电镀工艺条件下在 CLAM 钢表面制备得到的铝镀层, 具有晶粒组织致密、厚度可控、与基底结合力强的特点, 为制备铝铁梯度分布的复合渗铝薄层提供了前提条件。

参考文献 References

- [1] Nishitani T, Tanigawaa H, Nozawaa T *et al.* *Journal Nuclear Materials*[J], 2011, 417(1-3): 1331
- [2] Muroga T, Pint B A. *J Fusion Engineering and Design*[J], 2010, 85: 1301
- [3] Wang Pinghuai(王平怀), Chen Jiming(谌继明). *Chinese Nuclear Society Annual Conference Proceedings of 2011*(中国核学会 2011 年学术年会论文集)[C]. Guiyang: Chinese Atomic Energy Press, 2011: 7
- [4] Perujo A, Forcey K S. *J Nuclear Materials*[J], 1993, 207: 86
- [5] Benamati G, Chabrol C, Perujo A. *Journal Nuclear Materials* [J], 1999, 272: 391
- [6] Aiello A, Ciampichetti A, Benamati G. *Journal Nuclear Materials*[J], 2004, 333: 1398
- [7] Forcey K S, Ross D K, Wu C H. *Journal Nuclear Materials*[J], 1991, 182: 36
- [8] Sven-Erik Wulf, Nils Holstein, Wolfgang Krauss *et al.* *Journal Fusion Engineering and Design*[J], 2013, 88(9-10): 2530
- [9] Li Qingfeng(李庆峰), Qiu Zhuxian(邱竹贤). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(3): 59
- [10] Lee J J, Miller B, Shi X *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2000, 147(9): 3370
- [11] Jiang T, Chollier Brym M J, Dubé G. *Surf Coat Tech*[J], 2006, 201(1-2): 1
- [12] Carlin R T, Crawford W, Bersh M. *J Electrochem Soc*[J], 1992, 139(10): 2720
- [13] Li Xinggang(黎兴刚), Yan Qingzhi(燕青芝), Ge Changchun(葛昌纯). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2009, 21(6): 6
- [14] Zhang Guikai(张桂凯), Li Ju(李 矩), Chen Chang'an(陈长安) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1219
- [15] Xu Binshi(徐滨士), Liu Shishen(刘世参). *Chinese Material Engineering Dictionary*(中国材料工程大典第 16 卷)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 156

Electroplating Aluminum on CLAM Steel by Chloroaluminate Ionic Liquids at Ambient Temperature

Wang Wenxuan, Lu Guangda, Zhang Guikai, Yang Feilong, Lai Xinchun
(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

Abstract: To fabricate tritium penetration barrier of aluminizing coating on Chinese low active martensite (CLAM) steel, electroplating of aluminum on CLAM steel from ambient temperature chloroaluminate ionic liquid $\text{AlCl}_3\text{-MEIC}$ ($\text{AlCl}_3\text{-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride}$) was carried out. The adhesion of substrates and aluminum coating with different pretreatment of the substrates was examined. The surface morphology and crystal size of aluminum coating at different current densities were examined by SEM and EDS. The surface morphology of aluminum plated by direct current process was compared with that plated by pulse current process. The results show that the electroplating of aluminum on CLAM steel from $\text{AlCl}_3\text{-MEIC}$ is feasible. The current density of electrical pretreatment influences the adhesion of substrates and aluminum coating. Increasing of the current density can improve the adherence of substrates and aluminum coating. Pulse current plating process can improve the compactness of surface morphology. Particle size of aluminum coating decreases with increasing of current density, while spherical structure of aluminum coating increases. The deposited aluminum coating is smooth and uniform with strong adhesion and controllable thickness by preferable plating techniques, in which the range of current density is 10~20 mA/cm^2 , the electroplating time is 45~95 min, and the pulse current process is prior.

Key words: CLAM steel; tritium barrier coating; $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ ionic liquids; electroplated aluminum

Corresponding author: Lu Guangda, Researcher, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, P. R. China, Tel: 0086-816-3626483, E-mail: luguangda@163.com