

苯基硫脲对 6063 铝合金表面化学镀镍层 电化学性能的影响

余会成* 韦贻春 韩燕燕

(广西民族大学化学化工学院 南宁 530006)

摘要 采用极化曲线及交流阻抗技术研究了不同浓度的苯基硫脲(稳定剂)对 6063 铝合金表面镀层的电化学性能的影响。极化曲线结果表明,镀液中加入苯基硫脲后的镀镍层比基体铝合金具有更正的腐蚀电位(E_{corr})、小孔(点)腐蚀电位(E_{pit})及更低的腐蚀电流(i_{corr})。为了解释镀层的电化学性能,建立了等效电路模型,并拟合出了表面电阻(R_{coat})及电容(Q_{coat}),电荷转移电阻(R_{ct})及双电层电容(Q_{dl})等腐蚀参数。交流阻抗研究表明,加入 6~10 mg/L 苯基硫脲后的镀镍层具有较高的表面电阻(R_{coat})、电荷转移电阻(R_{ct})及较低的表面电容与双电层电容(Q_{coat} 与 Q_{dl})。镀镍层的交流阻抗谱及极化曲线的测试结果表明,制备的镀层具有较好的耐腐蚀性能,并且相互吻合。采用扫描电子显微镜及能谱对化学镀镍层的表面形貌及成份进行了分析。结果显示,表面处于较均匀的状态,磷元素的质量分数超过 10%。

关键词 化学镀镍层,铝合金,稳定剂,电化学,腐蚀阻力

中图分类号:O647

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)06-0683-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20337

纯铝表面上有一薄层天然氧化物,它在空气及水中一般比较稳定,但纯铝缺乏某些必要的机械及物理性能,如较高的强度系数、弹性模量、抗蠕变强度、抗疲劳强度、硬度、耐磨性及较低的热膨胀系数。因此,纯铝在作为工程材料应用之前,通常要与其它元素形成合金。一旦当铝与其它元素形成合金,这样会使材料内部组织结构不均匀,在恶劣的环境中极易造成腐蚀微电池而遭受点蚀、磨蚀等腐蚀形式的破坏^[1-2]。为了提高铝合金的防腐能力,必须进一步开发出有效、环境友好且经济的表面改性技术。

由于镍-磷(Ni-P)化学镀层具有优良的耐腐蚀性能及耐磨性能,可以施镀于形状复杂的工件以及非导体上,其应用非常广泛。铝和钢材这类非贵金属基底可以用化学镀镍进行保护,在众多的研究课题中,化学镀镍的稳定剂倍受关注^[3-4]。由于化学镀 Ni-P 镀液是一个热力学不稳定体系,镀液中常有不可避免的胶粒和固体微粒存在,这些微粒非常细小,因其有巨大的活性表面,当微粒很多时会引起镀液自发分解,导致镍离子的大量消耗。但是,当镀液中加入微量的稳定剂时,就会抑制镀液的自发分解,使镀液的寿命延长,并且还起调节镀速、改善镀层质量的作用^[5]。因此,稳定剂选取的好坏是整个镀液配方设计优劣的关键所在。有关稳定剂的研究虽有较多的报道,但大数是对环境和人体健康均有很大危害的稳定剂工艺及机理方面的探讨^[6]。硫脲作为一种环境友好型稳定剂,最近有学者研究了它的作用过程,并深入研究它对表面形貌的影响^[7]。但苯基硫脲作为硫脲的衍生物,并增加一个苯基,因此对金属的吸附性能也会增强,但未见相关研究。本文就此在化学镀镍镀液中加入不同浓度的苯基硫脲(PHTU)稳定剂制备镀层,采用极化曲线及交流阻抗技术对制备的镀层的电化学性能进行研究,得到相关的电化学参数。对镀层的形貌、成份进行分析,并对表面形貌与其对应的电化学现象二者之间的关系进行探讨。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电化学测试使用660B型电化学工作站(美国CHI仪器公司)。表面形貌分析使用JSM-6360型扫描电子显微镜(日本电子JEOL公司)。表面成份分析使用EDX-GENESIS 60S型X射线能谱分析仪(美国EDAX公司)。实验材料选用6063铝合金(广东省东莞石排水贝尚品铝型材料厂),主要元素已在文献中报道^[8]。实验所用的试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

表面处理工艺为6063铝合金按顺序用600#、800#及1000#砂纸打磨,然后经过除油(10 min)、清洗(2 min)、5%的氢氧化钠中活化(1 min)、清洗(2 min)、一次浸锌(1 min)、退锌($V(\text{水}):V(\text{硝酸})=1:1$, 1 min)、清洗(1 min)、二次浸锌(1 min)、清洗(1 min),最后浸泡在含苯基硫脲稳定剂的沉积槽中进行电镀。浸锌溶液组成为: ZnO 40 g/L, NaOH 80 g/L, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 30 g/L, FeCl_3 1.5 g/L, 温度为室温。电镀后用去离子水洗净,在空气中吹干后测试。镀液 pH 值使用氨水溶液进行调节。化学镀镍液成分及工艺参数: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 28 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 28 g/L, 乳酸为 18 g/L, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 为 20 g/L, HAc 为 20 g/L, 镀液中稳定剂苯基硫脲的浓度分别为 0、2、6、10 和 14 g/L, $\text{pH}=4.8$, 温度控制在 $(84 \pm 2)^\circ\text{C}$, 化学镀时间为 28 min。

镀液稳定性测试:在 100 mL 烧杯中注入 50 mL 化学镀镍溶液,恒温至 $(84 \pm 2)^\circ\text{C}$,在搅拌下加入浓度为 100 mg/L 的 PdCl_2 溶液 3 mL,记录自注入 PdCl_2 溶液至开始出现沉淀或镀液颜色变黑的时间,以秒(s)表示。

通过电化学工作站测定镀层的极化曲线及交流阻抗,以此评价镀层的耐腐蚀性能,电化学所用电解液采用氯化钠及去离子水配置,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,极化曲线测量的扫描电位范围为 $-1200 \sim 200$ mV,扫描速度为 0.5 mV/s。交流阻抗的测试频率范围为 100 kHz \sim 0.01 Hz,幅值为 5 mV,并在开路电位下测量。通过 SEM 观测镀层表面形貌;镀层的成分利用能谱仪(EDS)测定。

2 结果与讨论

2.1 苯基硫脲对镀液稳定性的影响

苯基硫脲对镀液稳定性的影响如图 1 所示。在镀液中未加苯基硫脲时,镀液的分解时间约为 16 s,当苯基硫脲的加入量为 2~6 mg/L 时,镀液的稳定性快速提高;当稳定剂苯基硫脲含量超过 10 mg/L 后,稳定性虽然随着苯基硫脲的含量的增加而增加,但增加的幅度不大。这主要是由于 PdCl_2 在镀液中会形成活性钯核,活性钯核在镀液的分解起催化作用,稳定剂的浓度越大,对活性钯核的吸附作用就越大,镀液稳定性就越好^[9];但浓度过大时,对活性钯核的吸附作用接近饱和,稳定性增加的幅度较小。镀液中添加苯基硫脲能显著提高镀镍液的稳定性,而且随着苯基硫脲浓度的增大,稳定性也一直增加,但苯基硫脲的浓度过大时,增加的幅度较小。

2.2 含不同苯基硫脲浓度的镀液沉积镍层的极化曲线特性

将在含不同浓度的苯基硫脲的镀液中生成镀层的电极浸泡入 3.5% 的 NaCl 溶液中测定极化曲线,其结果如图 2 所示。从极化曲线得出腐蚀电位

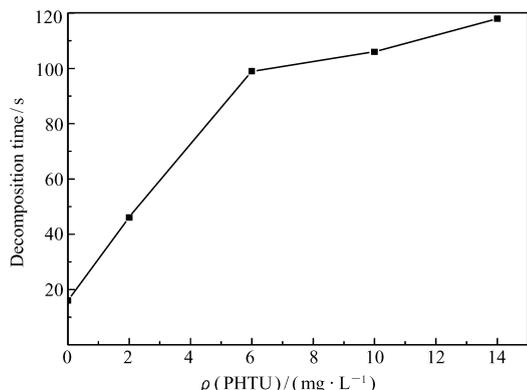


图1 化学镀镍液在不同苯基硫脲浓度下的分解时间曲线

Fig.1 Decomposition time curve of electroless nickel plating solution with different PHTU concentrations

(E_{corr})、小孔(点)腐蚀电位(E_{pit})及腐蚀电流(i_{corr})参数列于表1。未处理的铝合金的极化曲线也列入其中。

表1 从图2得到的腐蚀参数

Table 1 Corrosion resistance parameters obtained from the polarization curves in Fig. 2

ρ (PHTU)/(mg·L ⁻¹)	E_{corr} /mV	$10^6 i_{corr}$ /(A·cm ⁻²)	E_{pit} /mV	($E_{pit} - E_{corr}$)/mV
Uncoated	-907	6.28	-615	292
2	-702	1.56	-454	248
6	-670	0.65	-348	322
10	-649	0.42	-319	330
14	-634	0.98	-302	332

从图2及表1可以看出,随着苯基硫脲浓度的增大,腐蚀电流(i_{corr})先是大幅度降低,然后大幅度升高。因为苯基硫脲属于稳定剂,苯基硫脲的硫原子对活性镍核具有吸附作用,它的浓度越大对活性镍核的吸附作用就越大,对镍离子反应的阻碍作用也越大,这样就会降低反应速率,有利于调节沉积速率,使生成镀层的结构较致密,从而对电子的传输构成屏障,因此腐蚀电流大幅度地降低。稳定剂苯基硫脲本身就是一种毒化剂,浓度过大时,会使镍离子的反应速率大幅度降低,导致在相同的时间内生成的化学镀镍层较稀薄。较稀薄的镍层,其腐蚀电流自然较大,防腐性能也就会较差。因此,苯基硫脲的添加量只能在适宜的范围内才能提高镀层的防腐性能。

从表1可以看出,苯基硫脲的添加量从2 mg/L增加至6 mg/L,小孔(点)腐蚀电位(E_{pit})从-454 mV增加至-348 mV,衡量钝化区大小的指标 ΔE ($\Delta E = E_{pit} - E_{corr}$)从248 mV增加至322 mV,增加的幅度较大;苯基硫脲的添加量从6 mg/L增加至10 mg/L,小孔(点)腐蚀电位(E_{pit})从-348 mV增加至-319 mV, ΔE 从322 mV增加至330 mV,增加的幅度较小。小孔(点)腐蚀电位的大幅度增加及钝化区大幅度变宽说明苯基硫脲在浓度6~10 mg/L范围内会抑制小孔腐蚀(点蚀),这可能是由于苯基硫脲对活性镍核的吸附作用,调节了镍离子的反应速率,使沉积的镀层更均匀更致密,表面小孔更少,从而抑制小孔腐蚀(点蚀),提高了小孔(点蚀)腐蚀电位。但苯基硫脲的浓度继续增大(添加量为14 mg/L)时,表面小孔减少较少,表面状态变化较小,因此,小孔腐蚀(点蚀)电位(E_{pit})变化较小(从-319 mV到-302 mV)。

从图2及表1还可以看出,随苯基硫脲的浓度增加,化学镀镍层的腐蚀电位(E_{corr})一直小幅度向正方向移动,这可能是苯基硫脲的硫原子吸附在镀层表面上,并且镀液呈酸性,表面膜层硫原子吸附了溶液中的氢离子(H⁺)形成质子化的苯基硫脲(PHTUH⁺)^[10],从而使表面腐蚀电位(E_{corr})正移,随苯基硫脲的浓度增加,质子化的苯基硫脲的量也增加,所以导致腐蚀电位持续小幅度正移,这与文献^[11-12]报道的结果相似。另外,图2显示,基体铝合金镀镍后,腐蚀电位正移,但阳极电流的降低超过阴极。因此,含有苯基硫脲镀液的化学镀镍层相当于具有占优势阳极行为的混合型缓蚀剂^[13]。

比较镍层与基体铝合金的极化曲线及相应的防腐蚀参数,可以看出一个重要的差别,加入稳定剂6~10 mg/L苯基硫脲后,阴极电流(i_c)、阳极电流(i_a)及腐蚀电流(i_{corr})均降得较低,并且腐蚀电位(E_{corr})及小孔(点)腐蚀电位(E_{pit})也较正,衡量钝化区大小的指标($\Delta E = E_{pit} - E_{corr}$)也较大。较低的腐

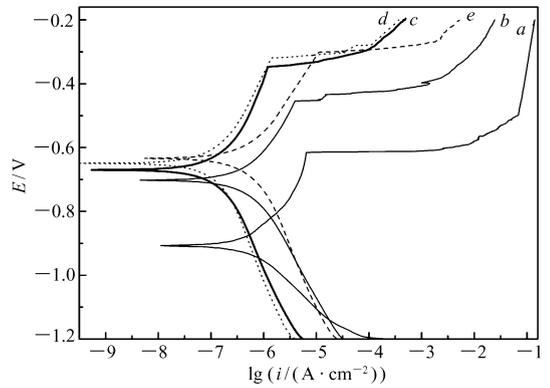


图2 不同苯基硫脲浓度下生成镀镍层电极的极化曲线及未处理电极的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of electroless nickel deposits in different PHTU concentrations, including the uncoated sample

ρ (PHTU)/(mg·L⁻¹): a. 0; b. 2; c. 6; d. 10; e. 14

蚀电流(i_{corr})、较正的腐蚀电位(E_{corr})与小孔(点)腐蚀电位(E_{pit})、较宽的钝化区说明制备的镍镀层能有效地阻挡基体铝合金的阳极溶解、氧在阴极上的还原及溶液中 Cl^- 的渗入。

2.3 镀镍层的交流阻抗谱特征

2.3.1 等效电路 采用 Nyquist 图来分析不同浓度的苯基硫脲条件下生成镍层的防腐蚀性能。根据镀层的表面特征^[14],建立等效电路如图3所示。 R_s 为电解液溶液电阻; R_{coat} 及常相位角元件 Q_{coat} 分别代表表面电阻与电容, Q_{coat} 与表面针孔和缺陷有关, W_1 代表韦伯(Warburg)扩散阻抗,常相位角元件 Q_{dl} 为双电层电容,像韦伯阻抗一样,来自于电极与溶液界面之间的扩散作用, R_{ct} 为电荷转移电阻。常相位角元件(CPE)阻抗的一般的表达式为:

$$Z_{\text{CPE}} = [A(j\omega)^n]^{-1}$$

式中, A 为一个比例因子, ω 为角频率($2\pi f$), n 为弥散指数, n 值在0和1之间^[15]。常相位角元件(CPE)经常取代电容以弥补系统的非均值性。例如,一个粗糙或多孔的表面将导致实验测定的高频容抗弧,通常不是一个规则的半圆而是一个压扁的容抗弧,这就是所谓的弥散效应。此时双电层的电化学行为趋向于一个CPE元件。 Z_{CPE} 表达式中的 n 值及常相位角元件(Q_{coat} 、 Q_{dl})与电极表面的粗糙程度有关。 n 值越小,常相位角元件的阻抗值越大,电极的表面粗糙度越大,表面更易发生小孔腐蚀(点蚀);相反 n 值越大,常相位角元件(Q_{coat} 、 Q_{dl})越小,表明表面更均匀,发生小孔腐蚀(点蚀)的可能性越小^[16]。

2.3.2 不同浓度的苯基硫脲镀液生成镀镍层的交流阻抗谱特征 含不同浓度的苯基硫脲镀液生成镀镍层的交流阻抗谱如图4所示,拟合结果见表2。从图4可以看出,随着苯基硫脲浓度的增加(从2增加至14 mg/L),半圆弧的直径起始时增加(从50增加至150 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$),并且增加的幅度较大,然后减小(150减小至60 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$);表2也显示,表面电阻(R_{coat})、电荷转移电阻(R_{ct})也具有相似的规律:开始时也增加,并且增加的幅度较大,然后减小。这种变化规律说明苯基硫脲只有在适当的浓度下沉积的镀镍层才有利于阻滞铝合金的腐蚀。

从表2还可以看出,随着苯基硫脲浓度的增加(从2增加至14 mg/L),表面电容与双电层电容(Q_{coat} 与 Q_{dl})一直减小(Q_{coat} 从 2.0×10^{-6} 减小至 $0.50 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$, Q_{dl} 从 10.0×10^{-6} 减小至 $0.50 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$),并且起始时减小的幅度较大;弥散指数一直增大(n_1 从0.80增大至0.92, n_2 从0.82增大至0.92),起始时增加的幅度较大。表面电容与双电层电容的减小及弥散指数的增大说明表面缺陷较少,小孔减少,镀层变得均匀、致密,均匀、致密的膜层对腐蚀会起到抑制作用^[17]。正如极化曲线所述,苯基硫脲可与活性镍核发生吸附作用,这样就会适当调节沉积速率,从而使生成的镀层结构较致密、均匀,结果导致上述参数的变化。然而,苯基硫脲过量的添加会导致对活性镍抑制作用过大,就会大幅度降低反应速率,这样生成的镍层较薄,虽然镍层较致密、均匀,但由于镀层较薄,防腐蚀性能也较低。因此,虽然表面电容与双电层电容一直减小,弥散指数一直增加,表面电阻、电荷转移电阻却并不是一直增加。因此,只有加入适量的苯基硫脲(6~10 mg/L),才会有利于形成具有保护性的镀镍层。相反,苯基硫脲浓度过大或过小时会导致形成一层较低保护性的镀镍层。这种变化规律与极化曲线相似。

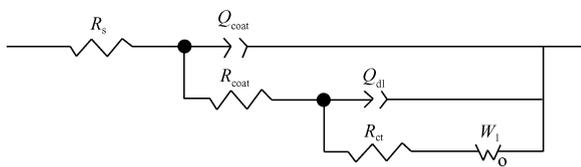


图3 模拟的等效电路

Fig.3 Equivalent circuit model used in the simulation

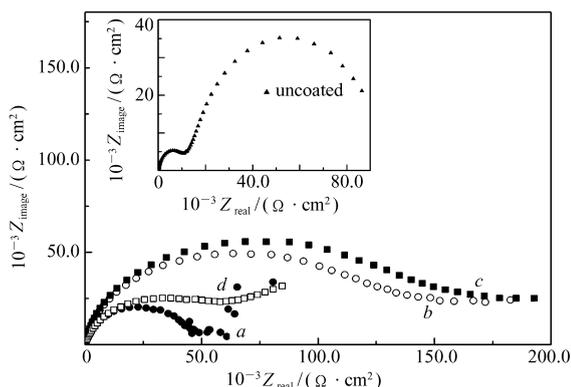


图4 不同苯基硫脲浓度下化学镀镍层的 Nyquist 图(包括未处理的电极的交流阻抗谱)

Fig.4 Nyquist plots of electroless nickel deposits in different PHTU concentrations, including the uncoated sample

$\rho(\text{PHTU})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 2; b. 6; c. 10; d. 14

表 2 不同浓度的苯基硫脲的化学镀镍层的交流阻抗谱拟合结果

Table 2 Fitting results of AC impedance spectra of electroless nickel deposits in different PHTU concentrations

$\rho(\text{PHTU})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_s/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$10^6 Q_{\text{coat}}/$ ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_1	$R_{\text{coat}}/$ ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$10^6 Q_{\text{dl}}/$ ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_2	$R_{\text{ct}}/$ ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$R_w/$ ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$10^6 Q_w/$ ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_w
Uncoated	45.6	4.1	0.86	14	40.3	0.82	11.2	61.3	1.1×10^7	0.01
2	45.2	2.0	0.80	47	10.0	0.82	4.5	0.01	4.0	0.25
6	45.6	0.80	0.87	120	1.0	0.88	6.6	0.02	0.6	0.20
10	46.5	0.76	0.89	130	0.8	0.90	6.8	0.03	0.2	0.20
14	45.8	0.50	0.92	48	0.5	0.92	4.8	0.04	0.1	0.18

2.4 不同浓度的苯基硫脲的镍层的表面特征

添加 2 mg/L 及 6 mg/L 苯基硫脲生成镀镍层的扫描电子显微镜 SEM 图及相应的 EDS 能谱图如图 5 所示。

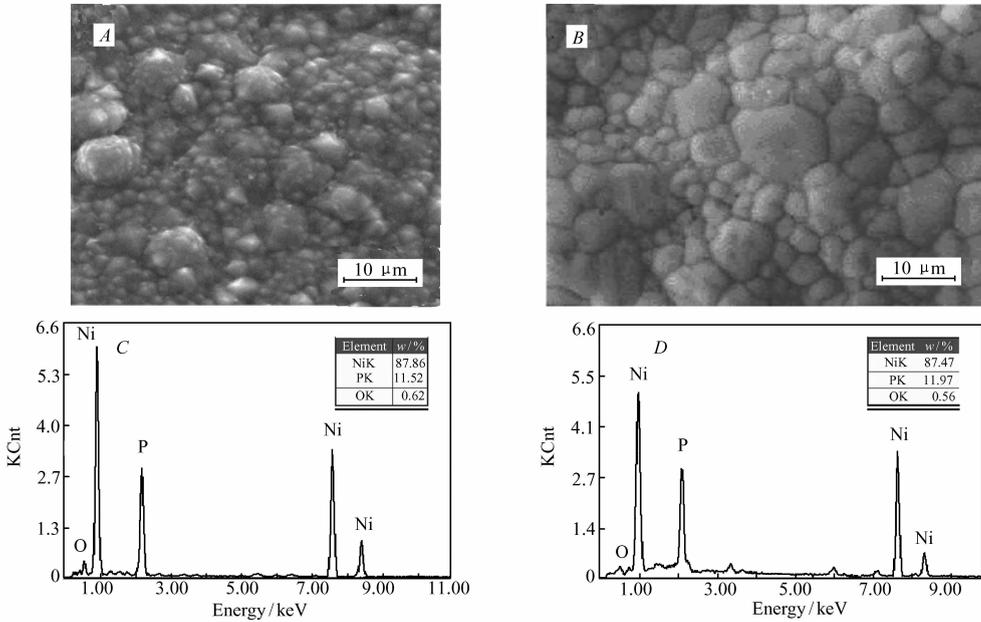


图 5 化学镀镍的 SEM 图(A,B)和相应的能谱图(C,D)

Fig.5 SEM images (A, B), and the corresponding EDS illustrations (C, D) of surface after being treated with electroless nickel solution containing 2 mg/L PHTU for A, C, or 6 mg/L PHTU for B, D

从图 5A 可以看出,当苯基硫脲浓度为 2.0 mg/L 时生成 Ni-P 镀层表面由大小比较不均匀的胞状微粒组成,局部还有凹凸小孔、空隙等缺陷,说明 2 mg/L 苯基硫脲体的浓度太低,很难起到颗粒均匀化作用,因此防腐性能较差。从图 5B 可以看出,随着镀液中苯基硫脲浓度的增大,当苯基硫脲浓度为 6 mg/L 时,化学 Ni-P 镀层表面是由大小比较均匀的胞状微颗粒组成,局部区域虽然有颗粒过大和聚集现象,但总体而言,颗粒之间排列得非常紧密,整个沉积层表面没有出现孔洞、空隙等缺陷,因此化学 Ni-P 镀层的防腐性能较好。前面的极化曲线测试结果显示,加入适量的苯基硫脲后,小孔腐蚀(点蚀)电位大幅度升高,小孔显著减少,表面处于较均匀的状态。交流阻抗研究结果也显示,当加入苯基硫脲的量处于上面的适合值时,镀层表面具有较大的表面电阻(R_{coat})、电荷转移电阻(R_{ct})、弥散指数(n_1 和 n_2)及较小的表面电容与双电层电容(Q_{coat} 与 Q_{dl}),表面处于较均匀的状态。因此扫描电子显微镜分析结果进一步验证了电化学研究结果。从图 5C 及 5D 的能谱图可以看出,镀层有含 Ni、P 和 O 等元素。磷含量较高时防腐性较好,图 5D 能谱图显示磷元素的质量分数超过 10%,属于高磷镀层,因此,在铝合金表面上制备的 Ni-P 化学镀镍层防腐性能较好。

3 结 论

研究了苯基硫脲的浓度对镀液稳定性的影响及生成的 Ni-P 镀层表面防腐蚀性能的影响,其结果表明,加入适量的苯基硫脲后,镀液稳定性显著改善,生成的 Ni-P 镀层的防腐蚀性也能明显提高。苯基硫脲比较适合添加浓度为 6 ~ 10 mg/L。通过对加入苯基硫脲的镀层的极化曲线研究结果表明,镀液中加入适量苯基硫脲后生成的镍层降低了腐蚀电流,提高了腐蚀电位、小孔腐蚀(点蚀)电位。交流阻抗分析表明加入适量苯基硫脲后,镀层具有较大的表面电阻(R_{coat})、电荷转移电阻(R_{ct})、弥散指数(n_1 和 n_2)及较小的表面电容与双电层电容(Q_{coat} 与 Q_{dl}),极化曲线及交流阻均表明镀液中加入适量苯基硫脲后,镀层具有较好的防腐蚀性能。扫描电子显微镜测试结果表明,添加适量的苯基硫脲后明显改变镀层微粒及表面的均匀状态。极化曲线及交流阻抗测试结果显示,添加适量的苯基硫脲后小孔显著减少,表面更均匀、致密。EDS 能谱表明,磷元素的质量分数超过 10%,制备的 Ni-P 化学镀层的防腐性能较好。

参 考 文 献

- [1] Pardo A, Merino M C, Arrabal R, *et al.* Enhanced Corrosion Resistance of Al₃SiCp Composites in Chloride Media by La Surface Treatments[J]. *Electrochim Acta*, 2006, **51**:4367-4378.
- [2] Danilidis I, Hunter J, Scamans G M, *et al.* Effects of Inorganic Additions on the Performance of Manganese-based Conversion Treatments[J]. *Corros Sci*, 2007, **49**:1559-1569.
- [3] SHAN Chuanli, HUANG Xinmin, WU Yucheng, *et al.* Effect of Cu Content in Electroless Ni-Cu-P Coatings on Their Microstructure and Properties[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, **25**(10):1161-1165 (in Chinese).
单传丽, 黄新民, 吴玉程, 等. Cu 含量对 Ni-Cu-P 化学镀层组织结构和性能影响[J]. *应用化学*, 2008, **25**(10):1161-1165.
- [4] Bolger P T, Szlag D C. Current and Emerging Technologies for Extending the Lifetime of Electroless Nickel Plating Baths [J]. *Clean Prod Processes*, 2001, **2**:209-219.
- [5] Baskaran I, Sankara Narayanan T S N, Stephen A. Effect of Accelerators and Stabilizers on the Formation and Characteristics of Electroless Ni-P Deposits[J]. *Mater Chem Phys*, 2006, **99**:117-126.
- [6] Lee Jae-Young, Horiuchi Shin. Electroless Nickel Plating on Patterned Catalytic Surfaces by Electron Beam Lithography [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**:7798-7804.
- [7] Petukhov I V. The Effect of Component Concentrations in Electroless Nickel Plating Solution on Topography and Microrelief of Ni-P Coatings[J]. *Russ J Electrochem*, 2008, **44**:147-157.
- [8] Yu H C, Chen B Z, Wu H Y, *et al.* Improved Electrochemical Performance of Trivalent-chrome Coating on Al 6063 Alloy via Urea and Thiourea Addition[J]. *Electrochim Acta*, 2008, **54**:720-726.
- [9] Tzeng G S. Effect of Halide Ions on Electroless Nickel Plating[J]. *J Appl Electrochem*, 1996, **26**:969-975.
- [10] El-Egamy S S. Corrosion and Corrosion Inhibition of Cu 20% Fe Alloy in Sodium Chloride Solution[J]. *Corros Sci*, 2008, **50**:928-937.
- [11] Cheng X L, Ma H Y, Chen S H, *et al.* Corrosion of Stainless Steels in Acid Solutions with Organic Sulfur-containing Compounds[J]. *Corros Sci*, 1999, **41**:321-333.
- [12] Divakara Shetty S, Shetty P, Sudhaker Nayak H V. The Inhibition Action of *N*-(furfuryl)-*N'*-phenyl Thiourea on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium[J]. *Mater Lett*, 2007, **61**:2347-2349.
- [13] XIE Bin, LAI Chuan, XIANG Yangguang, *et al.* Crystal Structure, Thermal Stability and Corrosion Inhibition of *N,N*-Diethylammonium *O, O'*-Di(4-methylphenyl) Dithiophosphate [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(2):200-208 (in Chinese).
谢斌, 赖川, 相阳光, 等. *O, O'*-二(4-甲基苯基)二硫代磷酸-*N,N*-二乙铵的晶体结构、热稳定性及缓蚀性[J]. *应用化学*, 2012, **29**(2):200-208.
- [14] Palomino L E M, Suegam P H, Aoki I V, *et al.* Investigation of the Corrosion Behaviour of a Bilayer Cerium-silane Pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl [J]. *Electrochim Acta*, 2007, **52**(27):7496-7505.
- [15] CAO Chunan, ZHANG Jianqing. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Chinese Sciences Press, 2002:36-46 (in Chinese).
曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002:36-46.
- [16] Teofilo R F, Ceragioli H J, Peterlevitz A C, *et al.* Improvement of the Electrochemical Properties of "As-grown" Boron-doped Polycrystalline Diamond Electrodes Deposited on Tungsten Wires Using Ethanol [J]. *J Solid State Electrochem*,

2007, **11**:1449-1457.

[17] LI Songmei, DU Juan, LIU Jianhua, *et al.* Corrosion Behavior of Steel A3 Influenced by *Thiobacillus Thiooxidans* [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, **25**(11):2191-2198 (in Chinese).

李松梅, 杜娟, 刘建华, 等. A3 钢在氧化硫硫杆菌作用下的腐蚀行为[J]. *物理化学学报*, 2009, **25**(11):2191-2198.

Effect of Phenyl Thiourea as a Stabilizer on the Electrochemical Properties of Electroless Ni-P Coatings on 6063 Aluminum Alloy

YU Huicheng*, WEI Yichun, HAN Yanyan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

Abstract Polarization curves and AC impedance spectroscopy were used to investigate the effects of different concentrations of stabilizer phenyl thiourea (PHTU) on the electrochemical properties of electroless Ni-P coatings on a 6063 aluminum alloy. The polarization curves show that the coatings formed in phenyl thiourea-containing electroless nickel solution have a more positive corrosion potential (E_{corr}) and pitting corrosion potential (E_{pit}), and a lower corrosion current density (i_{corr}) than the bare aluminum alloy. To explain the electrochemical properties of the coatings, a simple equivalent circuit is designed. Electrochemical parameters of EIS, such as the surface resistance (R_{coat}) and capacitance (Q_{coat}), charge transfer resistance (R_{ct}) and double layer capacitance (Q_{dl}), have been obtained by fitting the EIS plots. The EIS results show that the coatings formed in 6 ~ 10 mg/L PHTU electroless nickel solution present a higher resistance (R_{coat} and R_{ct}) and lower capacitance (Q_{coat} and Q_{dl}) values. The EIS and polarization curve results indicate that the prepared coatings have a better corrosion resistance and the EIS and polarization curve results are in agreement with each other. The morphology and composition of the Ni-P coatings have been examined by using a SEM and EDS, respectively. The results show the coating surface is in a uniform state and the mass fraction of P element on the coating surface is more than 10%.

Keywords electroless nickel coating, aluminum alloy, stabilizer, electrochemistry, corrosion resistance