

Nd()对 Ni-Fe 合金电沉积及 镀层结构影响的研究^{*}

李 曼 安

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 应用合金电沉积极化曲线的测量, 以及 X-射线衍射法研究了 Nd() 对 Ni-Fe 合金共沉积过程的影响. 实验结果表明: Nd() 对 Ni() 的沉积起阻化作用, 而对 Fe() 的沉积起催化作用, 因而加剧了 Ni-Fe 合金共沉积的异常行为. 此外, Nd() 既是镀层晶粒的细化剂, 也是应力的消除剂, 控制 Nd() 的添加量可获得纳米级微晶镀层.

关键词 Nd(), Ni-Fe 共沉积, 纳米级微晶镀层

分类号 TQ 153.2

稀土元素具有特殊的原子结构, 在特种冶金、磁性材料中已获得了重要的应用. 稀土元素在电镀工业中具有广阔的应用前景^[1-7], 但除了镀铬和镀锡实现了工业规模的生产外, 其余大多还是实验室研究成果. Ni-Fe 合金镀层是重要的防腐装饰性镀层, 也是优良的软磁性材料, 在电子工业中已广泛应用于制作磁头和磁开关. 此外, 它也是一种具有析氢催化性能的电极材料, 在氢能源研究领域里也已引起了很大的关注. 因此改进工艺、提高镀层的性能以适应不同用途的需要, 仍是目前电沉积领域的研究热点. 本工作采用 Nd() 为添加剂, 研究其对合金共沉积过程的影响, 以及由此造成的镀层结构的变化, 探讨在 Ni-Fe 合金电沉积中应用稀土元素的可能性.

1 实验方法

1.1 镀液组成与电沉积条件

(1) 镀液中组成 NiSO_4 , NiCl_2 , FeSO_4 , H_3BO_3 , 柠檬酸, Nd(), 糖精和丁炔二醇的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0.641, 0.084, 0.014, 0.647, 0.052, 0~0.006 9, 0.011 和 0.012.

(2) 电沉积条件: pH 为 3.0~3.5; 电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; 中速搅拌, 温度为 50 .

1.2 极化曲线的测量

采用 HDV-7 型恒电位仪和 LZ 3-204 型 X-Y 函数记录仪测量. 三电极电解池由 501 型精密恒温槽循环热水控温, 工作电极为铂电极 (0.283 cm^2), 经 6[#] 金相砂纸抛光, 再用酒精和丙酮除油, 最后用二次蒸馏水冲洗, 参比电极为饱和甘汞电极. 本实验所标电位均相对于饱和甘汞电极电位, 辅助电极为 5 cm^2 的铂电极.

为使实验结果更能反映合金共沉积的特点,本研究采用从实测的总极化曲线分解出 Ni 和 Fe 的分极化曲线,考察其变化规律.具体作法是,恒电位电沉积一定时间后,将镀层用 HCl(加少许 H_2O_2) 溶解,定量分析 Ni 和 Fe 的质量分数.根据串联在电路中的铜库仑计求得总电量,依镀层合金成分的定量分析结果和 Ni 和 Fe 的电化当量,应用法拉地定律求电流效率和 Ni, Fe 的分电流值.依同样的办法,在其它的电位下求得 Ni 和 Fe 的分电流,借此可分别作出 Ni 和 Fe 的分极化曲线.

1.3 X-射线衍射实验

采用日本 RIGAKU 公司的 D/MAX-RC 转靶 X-射线粉末衍射仪.仪器使用 Cu 靶,石墨单色器,狭缝系统 $1^\circ\text{DS}-1^\circ\text{SS}-0.15\text{mmRS}$,管压 40 kV,管流 30 mA,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.数据处理时所有谱都经 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 分离.

2 结果与讨论

在合金电沉积过程中,电极/溶液界面上可能存在组分金属离子之间的相互作用,双电层结构发生变化,以及沉积为合金时组分金属的自由能发生变化等因素.这些因素都会导致组分金属离子共同放电时,其电化学反应速率与单独析出时的速率有很大的不同.因此,在研究稀土元素 Nd() 对 Ni-Fe 共沉积的影响时,根据实测的总极化曲线分解得出的金属各组分分极化曲线进行分析,如图 1 所示.比较图 1 中的曲线 a 和 b 可知,在电位为 -1.09 V 之前,Fe 的极化电流(曲线 b)总是大于 Ni 的极化电流(曲线 a).活泼金属离子 $\text{Fe}(\text{ })$ 的沉积速率反而比不活泼金属离子 $\text{Ni}(\text{ })$ 的沉积速率大,表现出典型的合金“异常”共沉积的特点.当在镀液中添加 $0.0007\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ Nd}(\text{ })$ 后, Ni 极化曲线向更负的电位方向偏移(曲线 a'),而 Fe 的极化曲线向较正的电位方向偏移(曲线 b').表明了 Nd() 对 Ni() 的沉积起阻化作用,而对 Fe() 的沉积起催化作用.其结果不但使得在相同电位下两金属沉积速率相差更大,也使异常共沉积的电位范围扩展到 -1.14 V .此种趋势随着 Nd() 的加入量(C_{Nd}) 的增大而加强,使镀层中的 Fe 的质量分数(w_{Fe}) 更高,图 2 表示镀层中 Fe 的质量分数的变化趋势.

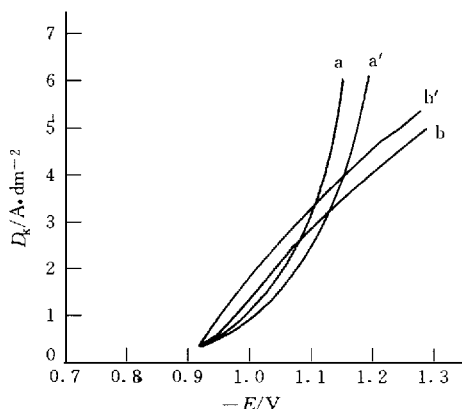


图 1 Ni-Fe 共沉积时 Ni, Fe 的分极化曲线

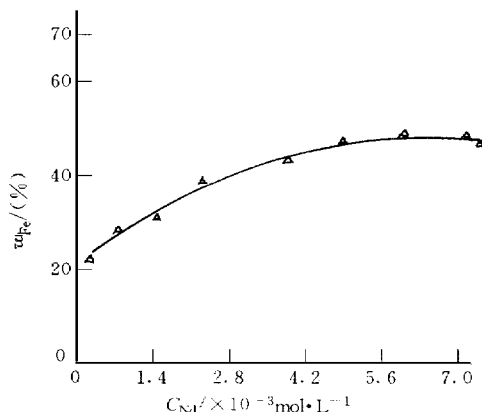


图 2 镀层中 Fe 质量分数与镀液中 Nd() 浓度的关系

从图中可以看出,随着镀液 $\text{Nd}(\text{urn})$ 浓度的增加,镀层 Fe 的质量分数几乎呈线性增加.当

$\text{Nd}(\quad)$ 浓度达 $0.0041 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 镀层 Fe 的质量分数基本保持不变, 这可理解为它在电极表面的吸附达饱和后, 影响力也趋于稳定.

$\text{Nd}(\quad)$ 在合金电沉积中表示出这种奇异的阻化-催化双重作用是首次观察到的, 对其机理的深入研究不仅对电沉积理论的发展有重要意义, 而且对实际工艺的改进也有重要的指导作用. 因为只需要在原有工艺配方的基础上, 添加少量的 $\text{Nd}(\quad)$ 就可显著改变镀层合金的组成, 甚至改变其结构和应力状态以适应不同用途的需要.

电沉积金属和冶炼金属的最大差别: 前者具有细晶粒(通常小于 10^{-5} cm) 组织和高的内应力状态; 后者归因于镀层不可避免地夹杂着添加剂(或其分解产物), 而导致晶格畸变^[8]. 为考察 $\text{Nd}(\quad)$ 这种特殊的无机添加剂对镀层结构的影响程度, 本工作应用 X-射线衍射对各类镀层进行较全面的结构分析.

分析结果表明: 无论镀液是否含有 $\text{Nd}(\quad)$, 所得镀层均属于面心立方晶格 Ni-Fe 的 γ 相固溶体, 5 个谱峰分别对应于 (110), (200), (220), (311) 和 (222) 衍射面. 其中 (111) 衍射面和 (200) 衍射面的衍射强度最大, 镀层呈织构特征. 从谱峰明显宽化判断, 镀层晶粒极细且存在微观内应力. 根据 Cauchy 函数法^[9], 求解晶粒尺寸 (D) 和微观应变 ($\Delta d/d$) 可采用下面公式, 即

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\Delta d}{d} \times \frac{4 \sin \theta}{\lambda}, \quad (1)$$

式中 θ 为 Bragg 衍射角, λ 为 X-射线波长 (0.15405 nm), β 为峰积分宽度, d 为晶面间距. 因为微观应变 ($\Delta d/d$) 乘于弹性模数即为应力, 故其变化也反映了镀层内应力的变化.

图 3 是镀层晶粒尺寸 (D) 随镀液 $\text{Nd}(\quad)$ 浓度 (C_{Nd}) 的变化情况. 随着镀液中 $\text{Nd}(\quad)$ 浓度的增大, 镀层晶粒尺寸从开始时的 32 nm 急剧变小; 当 $\text{Nd}(\quad)$ 浓度达 $0.0034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 晶粒已达到 12 nm , 此后的变化就不太明显, 镀层已由纳米级微晶构成. 对照图 4 可知, 与上述变

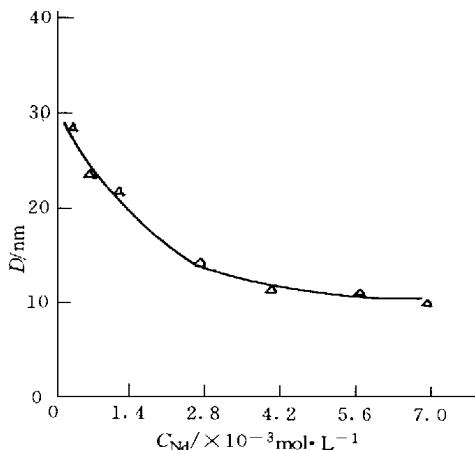


图 3 镀层晶粒尺寸与镀液 $\text{Nd}(\quad)$ 浓度的关系

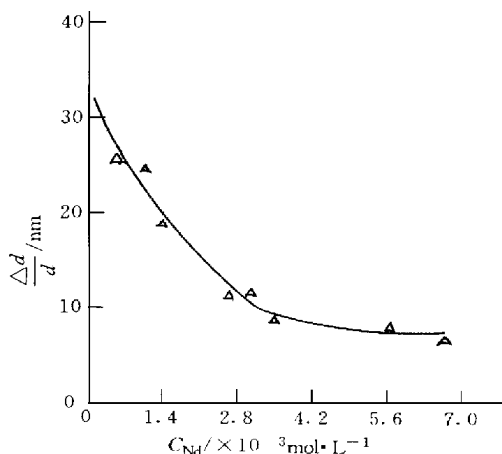


图 4 微观应变与 $\text{Nd}(\quad)$ 浓度关系

化相对应是镀层的微观应变从开始时的 33% 陡降至 10%, 并稳定在此值, 说明晶格畸变程度变小, 晶粒更趋完整. 这是因为, 晶体中产生位错线的特征长度一般大于纳米长度, 故纳米级微晶的晶格都比较完整. 此重要的实验表明, 在 Ni-Fe 合金共沉积中, $\text{Nd}(\quad)$ 既是晶粒的细化剂, 也是镀层应力的消除剂. 纳米级微晶材料比一般材料具有许多特殊性能, 是功能材料研究中的前沿课题, 也是电沉积研究的新领域. 本实验初步结果表明, 稀土元素在功能性镀层

的开发研究中具有很大的潜力。

图5为添加剂Nd()对镀层晶体晶格参数的影响。当Nd()浓度在 $0.0021\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下时,对晶格参数的影响是非常显著的,而在此值以后晶格参数基本稳定在 0.3522 nm 水平上。这归因于Nd()的添加量影响到镀层Fe的质量分数的结果。从图2可知,Nd()的增多导致镀层Fe的质量分数增加,这是因为,原子半径较大的Fe原子(0.126 nm)取代了原子半径较小的Ni原子(0.124 nm)的晶格位置,导致了晶格膨胀。从图5可以看出,Nd()的浓度达 $0.0021\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,晶格参数就基本不变。而图2却表明,Nd()浓度从 $0.0021\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.0041\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 区间,镀层Fe的质量分数仍继续增加,只是到了 $0.0041\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后,镀层Fe的质量分数才基本稳定。根据文献[9]的研究结果,在电沉积Ni-Fe合金中,当Fe的质量分数在47%以后就会出现少量的体心立方晶格的 α 相固溶体。尽管Fe的质量分数进一步增加,也只是增加 α 相的相对的质量分数,而对于母相 γ 相的晶格参数不影响。从图2可知,当Nd()浓度为 $0.0021\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,镀层中Fe的质量分数为42%;从图5可看出,进一步提高Nd()的浓度(相应地Fe的质量分数也增加)镀层晶格数也不太变化。由此可以推断,在以Nd()为添加剂的Ni-Fe合金镀液中所获得的镀层的 α 相固溶体可提前出现。

Nd()作为电镀添加剂当然也会表现出与通常的有机添加剂相类似的作用,即导致镀层的择优取向(具有织构特征)。本文以某衍射面的织构系数(TC)来表示其择优取向程度,即

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum I_{hkl}/I_{hkl}^0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中 I_{hkl} 为(hkl)晶面的衍射峰强度, I_{hkl}^0 为无织构的标准样品(hkl)晶面的衍射峰强度。前已述及,本实验的所有样品都是(111),(200)面的衍射强度最大。图6清楚地表明,在Nd()的浓度较小时,镀层的主要择优面是(200)衍射面,随着Nd()浓度的增大,(200)衍射面的择优

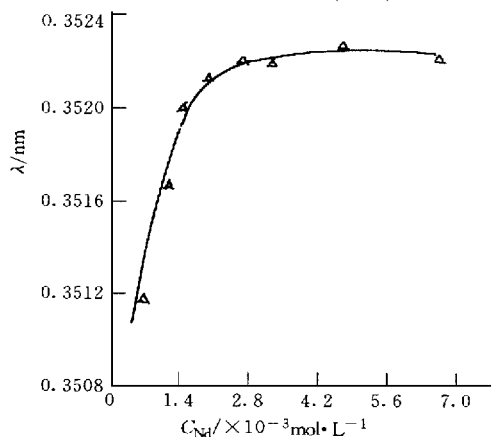


图5 晶格参数与镀液中Nd()浓度的关系

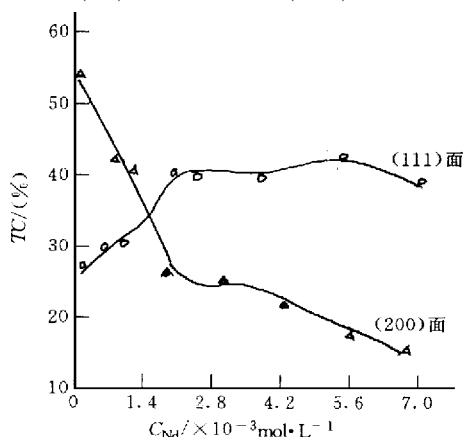


图6 (111)和(200)晶面织构系数与镀液中Nd()浓度的关系

程度降低,而(111)衍射面则上升。当Nd()的浓度超过 $0.0015\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后,(111)衍射面已成为主要的择优面,添加剂在不同的晶面具有不同的吸附能力。吸附能力较强的晶面生长较慢并最终保留下来,而吸附能力较小的晶面生长较快并最终消失掉,这是晶体生长的一般规律。本实验结果证明了Nd() (更确切地说是其水解产物)较易吸附在(111)衍射面。

3 结论

- (1) 稀土离子 $\text{Nd}(\quad)$ 在 Ni-Fe 共沉积过程中, 阻化 $\text{Ni}(\quad)$ 的沉积, 催化 $\text{Fe}(\quad)$ 的沉积, 是一种具有阻化-催化双重作用的特殊添加剂。
- (2) $\text{Nd}(\quad)$ 是 Ni-Fe 合金镀层的晶粒细化剂和应力消除剂, 适量添加 $\text{Nd}(\quad)$ 可获得纳米级微晶镀层。
- (3) $\text{Nd}(\quad)$ 的水解产物对 Ni-Fe 合金镀层的(111)面有较强的吸附能力, 可借此获得具有(111)面特定织构的镀层。

参 考 文 献

- 1 钱达人. 对稀土添加剂在镀中应用的看法. 材料保护, 1992, 25(7): 10~13
- 2 姚士冰, 陈秉彝, 周结民等. 镀液中 Ce^{3+} 对锡镀层结构缺陷与可焊性的影响. 高等学校化学学报, 1993, 14(5): 663~666
- 3 刘赞今. 酸性光亮镀锡层可焊性机理的研究. [硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学化学系, 1989
- 4 廖义佳. 电镀锡铈合金代替镀银. 材料保护, 1990, 23(3): 17~19
- 5 李士嘉, 何建平, 孙立. 稀土对电沉积锌层耐蚀性的影响. 材料保护, 1991, 24(3): 4~6
- 6 汤皎宁, 姚士冰, 周绍民等. 添加剂 Ce^{4+} 对 Co-P-PTFE 复合镀层性能与结构的影响. 电化学, 1996, 2(3): 314~318
- 7 郭忠诚, 李天培. 稀土在 Ni-P 和 Ni-B 基化学复合镀中的应用. 材料保护, 1993, 26(5): 19~22
- 8 周绍民. 金属电沉积. 上海: 上海科技出版社, 1987. 269~282
- 9 葛福云. 金属电沉积层结构与性能关系研究. [博士学位论文]. 厦门: 厦门大学化学系, 1991
- 10 Switzer L A, Sheppard K G. The electrodeposition of nanoscale architectures. Interface, 1995, 4(2): 26~30
- 11 郑一雄, 柯伙钊. 用 Pb/Ti 作阳极从 MnCl_2 体系制备电解锰(\quad). 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(2): 142~145

Effect of $\text{Nd}(\quad)$ on Electrodeposition of Ni-Fe Alloy and the Structure of Depositing Coating

Li Manan

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By applying the measurement of the branch polarization curve of alloy electrodeposition and the method of X-ray diffraction, a study is devoted to the effect of $\text{Nd}(\quad)$ on the codeposition of Ni-Fe alloy. As indicated by experimental results, $\text{Nd}(\quad)$ inhibits the deposition while $\text{Fe}(\quad)$ catalyzes it, and thus the codeposition of Ni-Fe alloy as an abnormal behavior is intensified. Moreover, $\text{Nd}(\quad)$ is a finely pulverizing agent for crystal grains in depositing coating and also a stress releasing agent; a nano-crystalline depositing coating can be obtained by controlling the amount of $\text{Nd}(\quad)$ addition.

Keywords $\text{Nd}(\quad)$, Ni-Fe codeposition, nano-crystalline depositing coating