

控电流双阶跃法研究不锈钢 表面金属电结晶^{*}

李曼安^① 邱永彬^②

(① 华侨大学化工学院, ② 华侨大学科学仪器厂, 泉州 362011)

摘要 应用控电流双阶跃法, 研究表面覆盖氧化膜的不锈钢电极上 Ni-Fe 合金电结晶的特点. 实验结果表明: 在电结晶初期的电位-时间曲线上, 所出现的电位峰与成核过程有关. 峰高的变化, 反应了电结晶过程中成核过程占主导地位的强弱变化, 也间接地指示了电极表面氧化膜的破损程度. 所得结论对电镀实践有指导作用, 并用霍尔槽试验加以证实.

关键词 电结晶, 成核过程, Ni-Fe 电沉积, 不锈钢

分类号 TQ 153

铝、铬(不锈钢成分之一)、钛等金属对氧有很强的亲合力, 其相应氧化物的标准生成自由能 ΔG_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 分别高达 -1576.41, -1046.83 和 -852.70. 因此, 当它的新鲜表面露置于潮湿的空气中, 就立即生成氧化物的覆盖膜, 使得在这些金属表面施行电镀难以获得与基体结合牢固的镀层. 目前, 已有不少化学的或电化学的镀前处理方法^[1], 但仍不尽人意. 本文从这类特殊金属表面的电结晶机理研究出发, 探索获得结合力优良镀层的可能途径.

1 实验的设计思想

金属电结晶过程包括两个在能量上相互对立的竞争过程^[2], 其一是沉积金属原子聚集成原子簇, 以形成晶核中心, 然后发展为临界晶核, 此称为成核过程. 由于原子簇半径很小, 表面能很大, 极不稳定, 簇中原子有自发解离而移向周围较大晶体的倾向. 因此要使原子簇发展为临界晶核需要在较高的过电位下实现. 另一过程, 是沉积原子结合到原有晶体表面的台阶或扭结处, 使原有的晶体进一步长大, 此过程称为晶体的成长过程. 它只需要在较低的过电位下即可实现, 实验测得的电结晶过电位是上述两过程的统计平均结果.

金属表面的氧化膜大多是非晶态^[3], 在其上进行电沉积必先经历成核过程, 而后才是晶体成长占主导地位的过程. 可以预见, 在恒电流的电位-时间曲线的前端应有反映成核过程的电位峰出现. 在无氧化膜的新鲜表面, 有大量的台阶和扭结处可以接纳沉积金属原子. 因此, 从能量上考虑, 在电沉积初期是晶体成长占主导地位. 在电位-时间曲线初期不会出现电位峰, 对氧化膜局部破损的表面, 其电位-时间曲线的特征应介于上述两种极端情况之间.

据此, 可以采用双阶跃电流法对上述情况加以验证, 也即第一电流为小电流, 其作用主要用于电极表面氧化膜的还原. 第二阶跃电流为正常电沉积的电流, 用于考察成核过程与晶体成长过程的相对变化.

2 实验方法

工作电极采用表观面积为 0.785 cm^2 的不锈钢, 辅助电极为面积 5 cm^2 的铂片, 参比电极为饱和甘汞电极. 测试仪器采用美国 CH Instrument 公司的 CH 1660 电化学测试系统.

实验溶液为 Ni-Fe 合金镀液, 其组成为 $0.427 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; $0.337 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $0.130 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; $0.055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸; $0.114 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸三钠; $0.566 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$; $0.0209 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁炔二醇; $0.0262 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 糖精钠. 溶液 pH 值为 3.0, 温度 30°C , 试剂均采用分析纯, 溶液用二次蒸馏水配制.

3 结果与讨论

根据图 1 极化 $I-\varphi$ 曲线, 选择第一阶跃电流为 $0.6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 此电流值所对应的电位在 Ni-Fe 合金析出电位之前. 因此, 第一阶跃的电流主要用于氧化膜的还原. 第二阶跃的电流选择为 $6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 其所对应的电位在 Ni-Fe 析出的电位之后, 该电流主要用于 Ni-Fe 的电沉积.

图 2 是双阶跃电流所得的电位 (φ -时间(t) 曲线, 图中曲线 1~6 的第一阶跃延时时间 $t(\text{s})$ 分别为 0, 1, 3, 5, 8, 12. 图 2 中曲线 1 代表从平衡态直接阶跃到 $i = 6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 的电位响应, 反应了在完整的氧化膜上, Ni-Fe 合金电结晶过程的电位变化. 可以看出, 在电流阶跃初期, 电位急速升高, 此时发生了双电层充电并伴随着金属离子的放电和成核过程. 电位达到最高值 φ_1 后, 很快下降并达到恒定值 φ_2 , 此时, 电结晶过程已转化为以晶体成长为主导地位的过程. 两电位之差 $\Delta\varphi_2$ 60 mV, 可以认为是电结晶过程以成核过程占主导地位时所需的额外过电位.

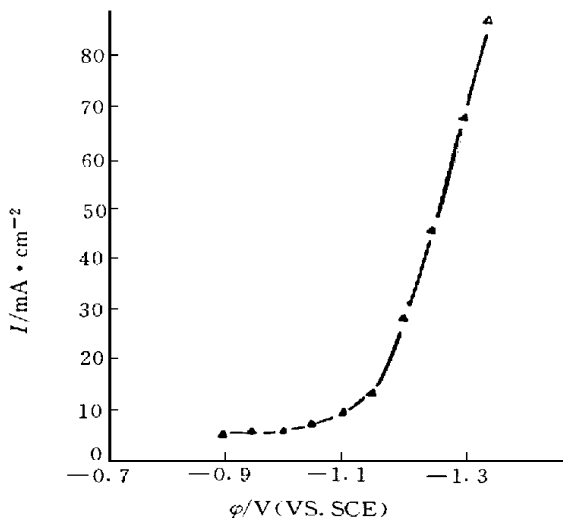


图 1 不锈钢电极在 Ni-Fe 镀液中的阴极化曲线

图 2 中曲线 2 是第一阶跃延时为 1 s 时的 φ_t 曲线. 在第二阶跃的初期也呈现电位峰, 且达到稳定时电位值 ($\varphi_1 = \varphi_2$), 但 $\Delta\varphi_1 > \Delta\varphi_2$. 这表明, 对于相同的电镀系统, 只要电结晶过程转化为晶体成长过程占主导地位, 为维持相同的沉积速度所需的过电位是一样的. 表面氧化膜的变化则反映在 $\Delta\varphi$ 的变化上面. 对于曲线 2 所代表的情况, 由于在电结晶发生之前不锈钢电极表面经历了 $0.6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 小电流预处理 1.0 s, 致使氧化膜上某些活性位置首先发生电化学还原. 这样, 造成氧化膜局部破损而露出新鲜的金属表面. 因而, 在第二阶跃电流阶段, 部分

电沉积金属原子可结合到基体金属的晶格位置, 无需经过成核过程. 因此与成核过程有关的额外过电位 $\Delta\varphi$ 小于表面氧化膜完整无损时的 $\Delta\varphi$. 从曲线 3~6 可以看出, 随着第一阶段延时的增加, 表面氧化膜的破损程度越高, 显露的金属表面所占的比例越大. 相应地, $\Delta\varphi$ 依序减少, 即 $\Delta\varphi_1 > \Delta\varphi_2 > \Delta\varphi_3 > \Delta\varphi_4 > \Delta\varphi_5 > \Delta\varphi_6$. 当第一阶段延时达到 30 s 后, $\Delta\varphi_6 \approx 0$, 可以认为, 此时电结晶是在无氧化膜新鲜表面的不锈钢表面进行的. 电结晶首先以晶体成长过程为主, 成核过程小到可以忽略不计.

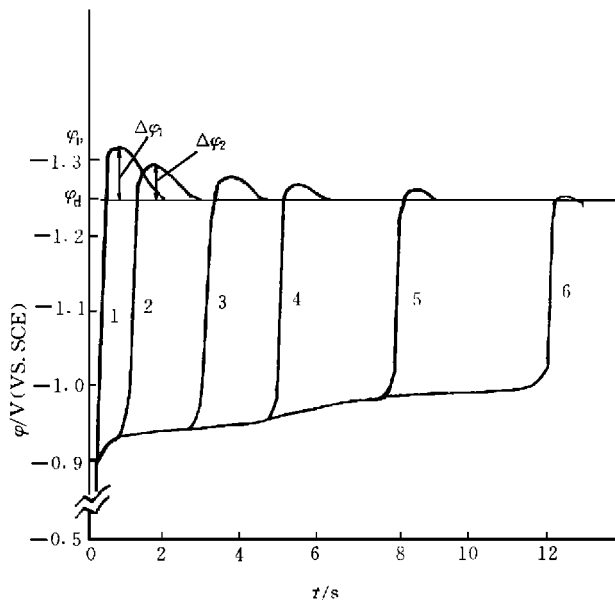


图2 控电流双阶跃的 φ_t 曲线

为了进一步验证上述的结果和推论是否具有普遍意义, 改用 Ni 和 Cu 电极代替不锈钢进行同样的实验. 测试结果表明, 当不实行第一阶跃小电流预处理时, Ni 的 $\Delta\varphi$ 为 60 mV, Cu 的 $\Delta\varphi$ 为 50 mV, 与不锈钢的 $\Delta\varphi$ (60 mV) 差不多. 但是, 要达到 $\Delta\varphi \approx 0$ 时所需小电流预处理时间, Ni 只需 2 s, Cu 需 5 s, 比不锈钢的 30 s 短得多. 可见, 对于相同的镀液, 采用不同性质的电极, 只要其表面完全覆盖非晶态氧化膜, 与成核过程有关的额外过电位 $\Delta\varphi$ 相差不大. 但达到 $\Delta\varphi \approx 0$ 的小电流预处理时间, 则取决于氧化膜的化学组成和厚度.

霍尔槽试验比较接近实际电镀情况, 根据上述结果在霍尔槽中以不锈钢和铜为试片进行 Ni-Fe 电镀, 以作进一步验证, 其结果如图 3 所示. 实验总电流为 2 A, 时间 10 min, 分别进行对比实验.

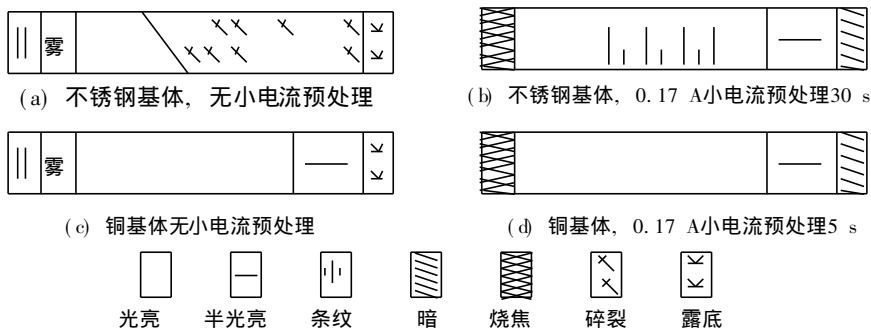


图3 Ni-Fe 电镀霍尔槽试验结果

霍尔槽试验证实, 小电流预处理阶段起着去除基体表面氧化膜的作用, 可以获得结合力较好的镀层. 此结果对于不锈钢、钛、镍等金属上的电镀具有一定的参考价值. 此外, 本文还提出了一个判断表面氧化膜完全消除的标准, 即 $\Delta\varphi \approx 0$. 达到 $\Delta\varphi \approx 0$ 的小电流预处理的时间可从实验求得, 因此对实际生产更具有指导意义.

4 结论

(1) 在金属表面的非晶态氧化膜上发生的电结晶必先经过成核过程, 其主要特征是在控电流阶跃的 φ_t 曲线前端出现的电位峰 $\Delta\varphi$ 。(2) 在新鲜的金属表面发生的金属电结晶, 其开始以晶体成长占主导地位, 在 φ_t 曲线前端不出现电位峰, 即 $\Delta\varphi \approx 0$ 。(3) 对相同性质的金属电极, $\Delta\varphi$ 的大小反映了在电结晶过程中成核过程占主导地位的强弱, 也间接地指示了氧化膜的破损程度。(4) 对不相同性质的金属电极, 只要其上复盖有非晶态氧化膜, $\Delta\varphi$ 值相差不大。但是, 要使 $\Delta\varphi \approx 0$ (即氧化膜完全消除) 所需的小电流预处理时间则取决于膜的组成和厚度。(5) 对于某些镀复的金属基体如不锈钢等, 在经一般镀前处理后, 在电解槽中还可预先经小电流预处理一段时间。然后将电流提高到正常电镀的范围, 可获得结合力较好的镀层。

参 考 文 献

- 1 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册: 上册. 第2版. 北京: 国防工业出版社, 1997. 155 ~ 197
- 2 Gileadi E, Kirowa-Eisner E, Penciner J. Interfacial electrochemistry. New York: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1975. 140 ~ 142
- 3 黄闻天. 装饰性无氰仿金液的研究. 华侨大学学报(自然科学版), 1988, 9(2): 171 ~ 176

Electrocrystallization of Metal on Surface of Stainless Steel as Studied by the Method of Control Current Double-Step Jump

Li Manan^① Qiu Yongbin^②

(^① College of Chem. Eng., Huaqiao Univ.,

^② Workshop of Instrumentation, Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By applying the method of control current double-step jump, a study is devoted to the characteristics of electrocrystallization of Ni-Fe alloy on the surface of stainless steel electrodes covering with oxide film. As shown by experimental results, the peak of electric potential appearing on preliminary potential-time curve is related to the process of nucleation. The change of peak height ($\Delta\varphi$) reflects the changing leading position of nucleation in the process of electrocrystallization, and also indirectly indicates the damage extent of oxide film on the surface of electrodes. The role of the conclusion for guiding the practice of electroplating is verified by Hull cell test.

Keywords electrocrystallization, nucleation, Ni-Fe electrodeposition stainless steel