

文章编号: 1000-5013(2007)03-0275-03

Fe-Ni-P 合金电沉积机理

王森林, 陈志明

(华侨大学 材料工程与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用阴极极化技术和循环伏安技术, 研究 Fe-Ni-P 合金的电化学特性. 实验结果表明, Fe-Ni-P 合金较 Fe-Ni 合金有较负的沉积电位, 随着镀液 pH 值的增加, Fe-Ni-P 合金的阴极沉积反应速度变小. 采用恒电位阶跃技术研究 Fe-Ni-P 合金的电结晶行为, 结果表明, 在玻碳电极上, 该合金的电结晶过程遵循瞬时成核三维生长模式, 且随着过电位的增加, 电极表面晶核数增多.

关键词: Fe-Ni-P 合金; 电沉积; 成核机理; 沉积行为

中图分类号: O 743⁺. 2; O 646. 54

文献标识码: A

Fe-Ni-P 合金具有突出的磁性能, 可望应用于信息存储材料和磁屏蔽材料. 1964 年, Freitag 等^[1]电沉积该合金, 关联了矫顽力与膜厚的关系; Sridharam 等^[2]研究了电沉积非晶态 Fe-Ni-P 合金. 结果表明, 电沉积时该合金的组成变化幅度较大, 镀液 pH 值对合金中磷的浓度有显著影响, 随着阴极电流密度增加, 镀层中铁浓度也增加. 总之, 合金的组成取决于镀液组成和沉积条件. 文[3]还用电化学方法研究了该合金的共沉积行为, 指出磷的沉积抑制了铁的沉积, 但促进了镍的沉积, 镀液 pH 值的降低有利于磷的沉积. 高诚辉等^[4]研究了电沉积 Fe-Ni-P 合金的热稳定性、磁性和耐磨性, 结果表明, 随着镀层中铁浓度增大, 合金的硬度、耐磨性、晶化温度和磁性均增加. 本文拟在柠檬酸盐为络合剂的酸性镀液中, 探索 Fe-Ni-P 合金的电沉积伏安特性和电结晶行为, 以指导工艺研究.

1 实验方法

电化学实验采用美国 CH Instrument 公司的 CHF660B 型电化学综合测试系统. 实验在玻璃三室电解池中进行, 研究电极为嵌入聚四氟乙烯棒中直径为 0.5 cm 的玻碳电极, Pt 片 (2.8 cm²) 为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极. 每次实验前, 研究电极用 06# 金相砂纸打磨抛光, 然后用超声波碱性除油, 最后用蒸馏水清洗干净.

实验所用电沉积 Fe-Ni-P 合金镀液组成: 0.03 mol · L⁻¹ NiSO₄ · 6H₂O, 0.07 mol · L⁻¹ FeSO₄ · 7H₂O, 0.50 mol · L⁻¹ H₃BO₃, 0.20 mol · L⁻¹ Na₂C₆H₅O₇ · 2H₂O, 0.10 mol · L⁻¹ NaH₂PO₂ · H₂O. 镀液用分析纯试剂和蒸馏水配制, 镀液 pH 值取 3.0~4.0, 用质量分数为 10% 的 NaOH 调节.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安行为

次亚磷酸钠的硫酸镍和硫酸亚铁溶液在玻碳电极上的循环伏安行为, 如图 1 所示. 扫描速度为 2.0 mV · s⁻¹ 时, 从曲线 1 可知 Fe-Ni-P 合金开始沉积发生在 -0.646 V (vs. SCE, 下同) 左右; 反方向扫描时, 在 -0.121 V 处有一氧化峰. 根据文[5]的研究, 可知该峰为还原剂次亚磷酸钠的氧化峰. 在约 0.065 V 处的氧化峰为 Fe-Ni-P 合金阳极溶解产生的. 从图 1 中曲线 2 可看出, 在 -0.561 V 左右时 Fe-Ni

收稿日期: 2006-11-07

作者简介: 王森林 (1962-), 男, 教授, 博士, 主要从事应用电化学的研究. E-mail: slwang@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (E0210020)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

合金开始沉积. 反向扫描时, 在约- 0. 013 V 处的氧化峰可能是富铁相的 NiFe 合金溶解产生的; 在约 0. 520 V 处的氧化峰可能是贫铁相的 NiFe 合金阳极溶解产生的. 由此可见, FeNiP 合金的沉积电位较 FeNi 合金沉积电位更负.

2.2 阴极极化行为

扫描速度为 $1.0\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 在不同镀液 pH 值的玻碳电极上, FeNiP 合金的阴极极化曲线, 如图 2 所示. 随着 pH 值的升高, 沉积电位显著负移. 这是因为随着 pH 值增大, 溶液中非络合的镍和铁离子浓度下降导致. 由此可知, 随着 pH 值的增大, FeNiP 合金的阴极沉积反应速度变小.

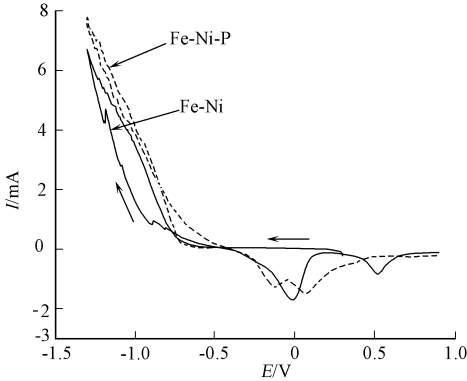


图 1 合金的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammety of alloys

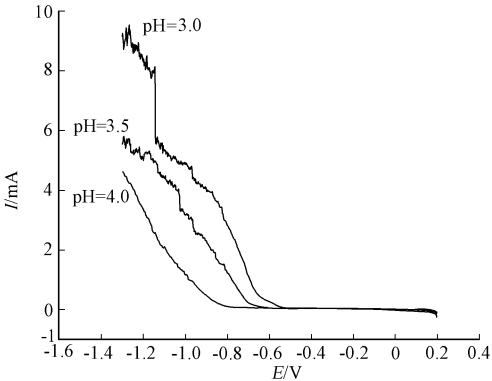


图 2 FeNiP 合金阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves of FeNiP

2.3 FeNiP 合金的电结晶机理

在玻碳电极上, FeNiP 合金在不同电位阶跃的电流 (I) 与时间 (t) 暂态曲线, 如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 各 $I \sim t$ 曲线均出现电流极大现象, 这再次说明 FeNiP 合金电沉积经历了成核过程. 当 $t < t_{\max}$ 时, 属于电化学控制过程; 而在 $t > t_{\max}$ 时, 属于扩散控制过程. 根据扩散控制电结晶理论, 其瞬时成核和连续成核的无因次 $I^2/I_{\max}^2 - t/t_{\max}$ 关系式依次为^[6]:

(1) 瞬时成核. $I^2/I_{\max}^2 = 1.954\ 2/(t/t_{\max}) \cdot \{1 - \exp(-1.256\ 4\ t/t_{\max})\}^2$.

(2) 连续成核. $I^2/I_{\max}^2 = 1.225\ 4/(t/t_{\max}) \cdot \{1 - \exp(-1.336\ 7\ t^2/t_{\max}^2)\}^2$. 其中, I 与 I_{\max} 分别表示电流及电流的最大值, t 与 t_{\max} 分别表示时间及电流达到 I_{\max} 时的时间. 作 $(I/I_{\max})^2 - t/t_{\max}$ 曲线, 如图 4 所示. 依据图 3 的 $I-t$ 数据, 在不同的阶跃电位下, FeNiP 电结晶的 $(I/I_{\max})^2 - t/t_{\max}$ 实验曲线也如图 4 所

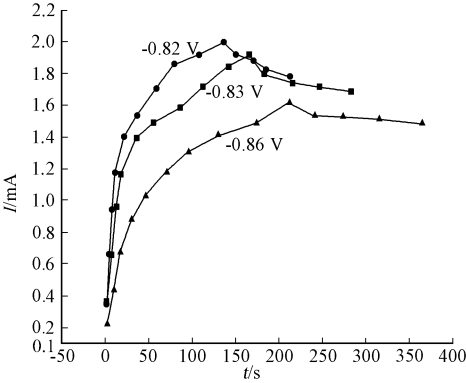


图 3 FeNiP 合金的恒电位 Ft 曲线

Fig. 3 Ft transient curves of electro deposition of FeNiP alloys

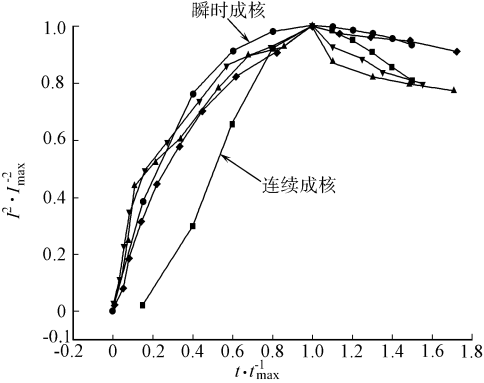


图 4 对应于图 3 的无因次 $I^2/I_{\max}^2 - t/t_{\max}$ 曲线

Fig. 4 Nonr dimensional I^2/I_{\max}^2 vs t/t_{\max} curves related to the data in Fig. 3

示. 显然, 各实验曲线均更靠近瞬时成核理论曲线. 这表明, FeNiP 合金在玻碳电极上的电结晶过程遵循瞬时成核和三维生长方式进行. 从图 4 还可看到, 实验曲线在 $t/t_{\max} \leq 1$ 时, $(I/I_{\max})^2 - t/t_{\max}$ 曲线与理论曲线贴近; 而在 $t/t_{\max} \geq 1$ 时, $(I/I_{\max})^2 - t/t_{\max}$ 实验曲线逐渐偏离理论曲线. 这说明随着电沉积过程的进行, 由于电极表面析氢及玻碳表面逐渐被沉积层所代替, FeNiP 合金的电沉积机理发生了变化. 电结晶瞬时成核初期, 即 $t < t_{\max}$, 其近似式为

$$J = nFD^{3/2} \cdot (\pi)^{1/2} NK Ct^{1/2}.$$

其中, $K = (8\pi CM/\rho)^{1/2}$, J 为电流密度 ($A \cdot cm^{-2}$), F 为法拉第常数 ($C \cdot mol^{-1}$), n 为电荷转移数, D 为扩散系数 ($cm^2 \cdot s^{-1}$), N 为晶核数密度 (cm^{-2}), M 为分子的摩尔质量 ($g \cdot mol^{-1}$), ρ 为密度 ($g \cdot m^{-3}$), C 为摩尔浓度 ($mol \cdot cm^{-3}$), t 为时间. 取图 3 曲线上升部分的数据作 $I-t^{1/2}$ 的关系曲线, 如图 5 所示. 从图 5 表明, 图中各曲线的线性较好. 从式(3)可知, 如假定扩散系数 D 对阶跃电位的变化不显著, 则晶核数密度 N 与 $I-t^{1/2}$ 直线的斜率成正比, 斜率越大表明成核数目越多. 由图 5 可知, 随着沉积电位负移, 曲线斜率增大, 表明随着沉积电位负移, 电极表面上晶核数密度 N 越多.

3 结束语

(1) Fe-Ni-P 合金较 Fe-Ni 合金有较负的沉积电位, 随着镀液 pH 值的增加, Fe-Ni-P 合金的阴极沉积反应速度变小. (2) 在玻碳电极上, 该合金的电结晶过程遵循瞬时成核三维生长模式, 且随着电位的增加, 电极表面晶核数增多.

参考文献:

- [1] FREITAG W O, MTHIAS J S, DIGU ILIO G. The electrodeposition of nickel iron phosphorus thin films for computer memory use[J]. J Electrochem Soc, 1964, 111(1): 35-39.
- [2] SRIDHARAN K, SHEPPARD K. The electrodeposition of amorphous iron nickel phosphorus alloy coating [J]. Trans IMF, 1994, 72(4): 153-158.
- [3] SRIDHARAN K, SHEPPARD K. Electrochemical characterization of Fe-Ni-P alloy electrodeposition [J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 1198-1206.
- [4] GAO Cheng hui, ZHOU Bai yang. The structure and properties of different composition of Ni-Fe-P deposit [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(3): 81-85.
- [5] WANG Sen ling, WU Hui huang. The electroless plating Ni-Fe-P alloy and its voltammetric behavior [J]. Electrochemistry, 2003, 9(3): 327-335.
- [6] SCHARIFLKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation [J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.

Mechanism of Electro-Deposition of Fe-Ni-P Alloy

WANG Sen-lin, CHEN Zhi-ming

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The electrochemical properties of Fe-Ni-P alloy were measured by cathodic polarization and cyclic voltammetry. The results show that the plating potential of Fe-Ni-P alloy is more negative than that of Ni-Fe alloy. The electrocrystallization of Fe-Ni-P alloy on vitreous carbon with methods of $I-t$ transient curve was studied. It's indicated that the electrocrystallization of Fe-Ni-P alloy follows the mechanism of instantaneous nucleation and three dimensional growth, and with the increase of plating potential the number of crystal nucleus increases.

Keywords: Fe-Ni-P alloy; electro deposition; mechanism of nucleation; behavior of deposition

(责任编辑: 黄仲一)

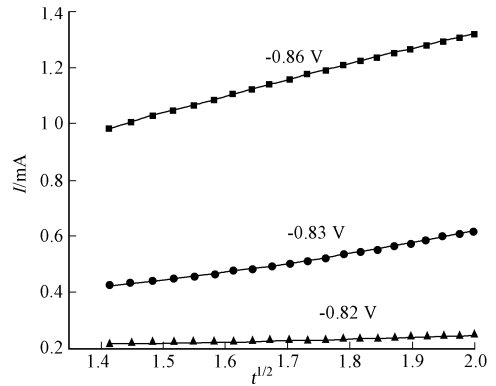


图 5 对应于图 3 的 $I-t^{1/2}$ 曲线

Fig. 5 $I-t^{1/2}$ curves related to the data in Fig. 3