

铅锡合金准二维电沉积的微结构研究

孙 斌

(中原工学院材料与化学工程系, 河南 郑州 450007)

摘要: 铅锡合金的准二维电沉积物具有伪共晶 固溶体双层结构. 研究表明, 这种奇特的结构是由生长界面上电流密度自发变化引起的. 当生长界面处于整个沉积物前端时, 电流密度大, 铅和锡共同沉积形成伪共晶组织; 当生长界面处于整个沉积物后端时, 电流密度小, 铅沉积成为主要反应, 此时沉积物是含铅较多的固溶体组织.

关键词: 铅锡合金; 电沉积; 微结构

中图分类号: TQ 153. 2

文献标识码: A

近年来, 电沉积作为一种有效方便的技术在纳米材料、薄膜材料及自组装微结构领域被广泛应用. 除了价格低廉、手续简便外, 电沉积法制备新材料的最大优点是电沉积物通常具有非平衡态的、可控制的微结构^[1-2].

关于电沉积物微结构的研究以往多限于三维电沉积, 但有许多电化学过程其电化学反应区域是一个准二维的电化学系统, 例如应用模板电沉积制备纳米线^[3]、聚合物燃料电池^[4], 表面电化学腐蚀等. 这些系统的特点是: 电解液被限制在一个从几微米到几百微米厚的准二维空间, 离子的对流效应被抑制, 扩散和电迁移也受到边界效应的影响^[5]. 从而, 它的电化学传输过程 (包括扩散、电迁移和对流) 以及电极反应肯定与一般三维的有所不同.

本文报道了铅锡合金准二维电沉积形成的特殊微结构, 并分析该结构形成的原因.

1 实验方法

1.1 电沉积装置

准二维电沉积装置如图 1 所示, 在一直径为 15 cm 的培养皿中上下放置两块直径 10 cm 的圆玻璃板. 薄层溶液被夹在两玻璃板之间, 溶液层的厚度由调整夹在两玻璃板之间的云母垫片控制. 上

层玻璃板中心有一小孔, 孔径 2 mm, 一直径为 0.5 mm 的铂丝穿过小孔接触溶液, 用作阴极. 同时, 小孔可以排除电沉积产生的氢气. 阳极是一个石墨环, 石墨环包围住玻璃板.

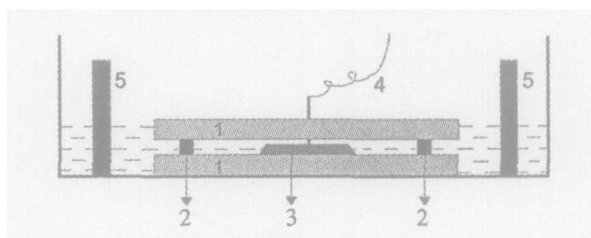


图 1 准二维电沉积装置示意

Fig 1 Schematic diagram of the experiment setup for quasi two-dimensional electrodeposition

- 1) glass plates, 2) spacers made of mica sheets, 3) deposit, 4) platinum cathode, 5) graphite anode

1.2 实验参数

电解质溶液为 0.35 mol/L $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ + 0.35 mol/L $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$, 沉积电压 -2 V, 两玻璃板间厚度 600 μm , 室温下实验.

1.3 电沉积生长

用滴定管取氟硼酸铅 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 和氟硼酸亚锡

$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 两种溶液滴入烧杯,去离子水稀释,配置成一定浓度和比例的混合溶液.然后将混合溶液倒入电解槽(见图 1),使液面刚好高过上玻璃板的下表面,而低于上表面.接通电源,电沉积开始.当沉积物生长到半径约 1 cm 时,关闭电源.

生成的沉积物既很薄、又松软,要把它从玻璃板中间取出,需有一套特殊的处理方法.本实验手续如下:当样品长成后,轻轻揭开上层玻璃板.然后把载有沉积物的下层玻璃板放入水槽,这时,由于水的表面张力,沉积的金属薄膜会漂浮在水表面,而玻璃板则沉落水下.水槽的底部预先放一块 2 cm

× 2 cm 的塑料板,轻轻拨动水面促使沉积物下沉,并落在预先放好的塑料板上.水槽连接两个水管,一个是进水管,另一个是排水管,槽中的水可以循环运转,不断对沉积物进行清洗.采用这种水漂浮法,就可以毫无损伤的分离玻璃板和沉积物.清洗 2 h 后,取出载有沉积物样品的塑料板,经去离子水清洗后于空气中晾干.

1.4 SEM 分析

SEM 的显微观察和 EDMA 的成分分析使用 JEOL JXA-8800R (Tokyo, Japan) 扫描电子探针微分析仪.沉积物金相试样制作:把一内径为 1.5 cm 的铝管放在上述载有沉积物的塑料板上,使沉积物正好位于铝管内,再将加有凝固剂的环氧树脂倒进铝管.5 h 后,环氧树脂凝固,沉积物样品被封装在铝管内,然后用不同粗细的砂纸依次打磨,直到刚好露出样品的剖面为止.打磨后,把样品放在酒精中清洗,不可以用水,因为铅非常容易氧化,用水会使样品表面氧化,影响微结构的观察.样品清洗后化学抛光,抛光剂为 1:1:1 的冰醋酸、双氧水和甘油混合液.抛光后用酒精清洗、晾干,然后用 SEM 观察样品的微结构.这里应强调的是,由于铅锡合金很软,在打磨过程中,样品的组织很容易变形,所以,打磨、抛光手续一般要反复进行 3~5 次,以便有效的去除变形层.

用电子探针测定样品成分时,则样品经上述打磨清洗后,不需再抛光就直接进行测量.因为抛光剂会和铅反应,影响成分的测定.

附带说明:铅锡合金在高温下或室温长时间放置时容易发生重结晶^[6],因此,样品制备必须在短时间内完成,本实验为 10 h

2 结果与讨论

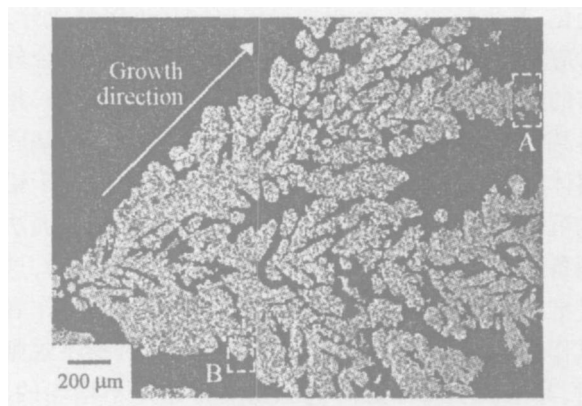


图 2 铅锡合金电沉积物的微结构

Fig 2 Microstructure of the deposit prepared from Pb-Sn electrodeposition

图 2 是电沉积铅锡合金微结构的 SEM 照片.可以看出,该沉积物呈枝晶状生长.图 3 是图 2 方框 A 以内部位的沉积物背散射电子像,其中白色部分是铅元素,灰色是锡元素,黑色的点是抛光过程中带入的氧化铝杂质,该部位位于沉积物生长的前端.从图可以看出,铅晶粒和锡晶粒混合分布.微区成分分析(EDMA)表明,该区域内铅锡比例各约占 50%,接近溶液比例.

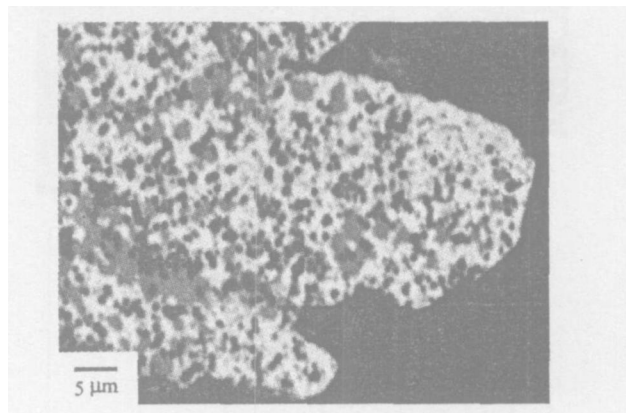


图 3 图 2 A 区域内沉积物微结构的背散射电子像

Fig 3 Back scattering electron image of the deposit microstructure situated in pane A of the Fig 2

图 4 示出图 2 内方框 B 区域内沉积物的微结构.该区域位于整个沉积物的后端,沉积物具有双层结构,这样的层状结构在以往有关合金电沉积研究中未见过报道.图 4b 是图 4a 不同位置的成分分布.可以看出,随着沉积物的生长,其成分也在不断

变化. 其生长初期, 沉积物铅锡比例接近溶液成分, 对应的微结构是伪共晶, 即铅晶粒和锡晶粒混合分布的组织. 随着沉积物的长大, 铅含量逐渐增加, 超过某一定值时 (约 90 %), 该组织就转变为铅基固溶体. 以上表明, 随着合金的生长, 越来越有利于铅的沉积. 一般来讲, 由电沉积制备的合金与凝固法制备的通常具有不一样的相组成^[7]. 作者认为, 这是准二维合金电沉积一种特有的现象. 对此, 作者试作如下理论解释: 当电沉积物的几何外形不规则时, 其生长端面各处的电流密度分布是不均匀的. 由于屏蔽效应和复杂的电场分布, 处在生长端面最前端部位的电流密度大, 而位于后端或两侧处的电流密度小. 电流密度大, 界面的极化也强, 铅和锡能够以相近的比例共同沉积. 电流密度小, 界面极化弱, 沉积电位更正的金属 (如铅的沉积电位比锡的正) 更有先行沉积的优势^[8].

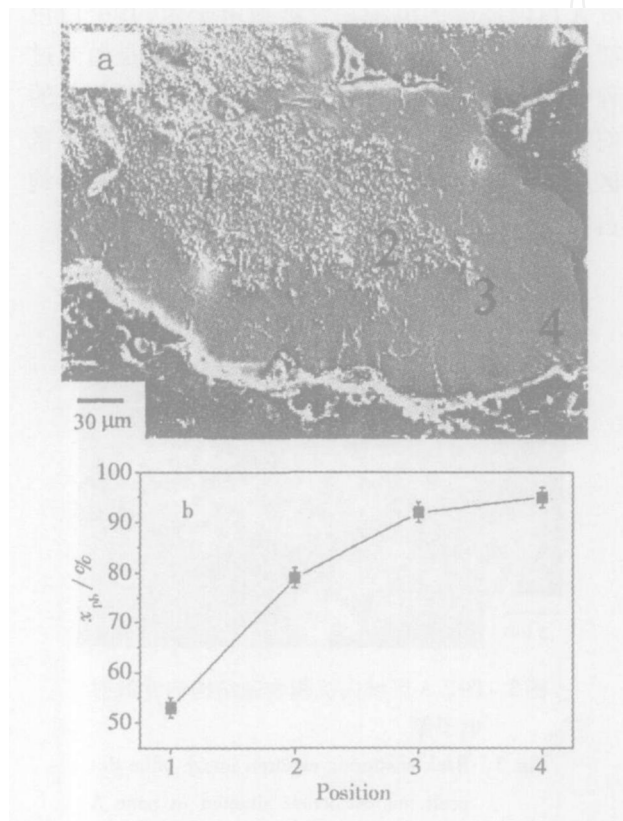


图 4 图 2 B 区域沉积物微结构的二次电子像 (a) 及其不同部位的铅含量 (b)

Fig 4 SEM image of the deposit microstructure situated in pane B of the Fig 2 (a) and which Pb content at the different positions marked by the numbers in a (b)

图 3 的沉积物位于生长端面的前端, 因界面上电流密度很大, 故沉积的铅和锡能够以相近的比例沉积, 形成铅晶粒和锡晶粒混合分布的伪共晶. 图 4 的沉积物乃位于生长端面的后端, 界面上电流密度随着生长的进行也不断变化. 在电沉积的最初阶段, 图中标 1 的部位位于的球状沉积物的芯部, 不难理解, 这里曾经是整个沉积物生长的前端, 界面上电流密度大, 形成了铅晶粒和锡晶粒混合分布的伪共晶. 随着沉积物的不断长大, 标 1 的部位逐渐落后于生长前端而变成了生长的后端, 界面上电流密度减小, 铅的沉积增多, 这就是标 2 部位逐渐形成的原因. 到生长末期, 该部位已经完全处于整个沉积物的后端, 电流密度非常小, 铅的沉积更具有优势, 当沉积物中锡的含量小于锡在铅中的固溶度时 (室温下, X_{Sn} 为 11.9 %), 该沉积物的组织就转变为铅基固溶体 (见图中 3、4 标示的区域).

3 结 论

铅锡合金的准二维电沉积物具有伪共晶 固溶体双层结构该沉积物铅的含量随沉积物生长逐渐增加. 这一奇特的结构是由生长界面上电流密度自发变化引起的. 当生长界面处于整个沉积物前端时, 电流密度大, 铅和锡共同沉积形成伪共晶组织; 当生长界面处于整个沉积物后端时, 电流密度小, 沉积电位更正的铅的沉积更具有优势, 此时沉积物是含铅较多的固溶体组织.

参考文献 (References):

- [1] Zach M P, Ng K H, Penner R M. Molybdenum nano-wires by electrodeposition [J]. Science, 2000, 290: 2120.
- [2] 卞 Fu Q, Jiu J T, Cai K, et al. Attempt to deposit carbon nitride films by electrodeposition from an organic liquid [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 1693.
- [3] Brune H, Romalnczyk C, Roder H, et al. Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregation [J]. Nature, 1994, 369: 469.
- [4] Wang M, Zhong S, Yin X B, et al. Nanostructured copper filaments in electrochemical deposition [J]. Phys Rev Lett, 2001, 86: 3827.
- [5] Sun B, Zou X W, Jin Z Z. Movement of the deposit segment in thin layer electrochemical cell- a conjugate dissolution/ deposition behavior [J]. Electrichim. Acta, 2004, 50: 1031.

- [6] Wahan Benicio de Castro, Manuel de Lucena Maia, Claudio Shyinti Kiminami, et al Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 304: 255.
- [7] Petersson I, Ahlberg E Kinetics of the electrodeposition of Pb-Sn alloys Part 1. At glassy carbon electrodes[J]. J. Electroanal Chem., 2000, 485: 166.
- [8] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Application [M]. New York: John Wiley and Sons, 1980.

Study on the Microstructure of Pb-Sn Alloy Obtained from Quasi-two-dimensional Electrodeposition

SUN Bin

(Department of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan
Institute of Technology, Zhengzhou 450007, Henan, China)

Abstract: A two-layered structure of eutectic-solid solution is formed in the microstructure of Pb-Sn alloy obtained from quasi-two-dimensional electrodeposition. It is showed that this unique structure is caused by the variation of the current density on the growth interface. When the interface is located in the front of the whole deposits, the current density is high. So the Pb and Sn can deposit together and the eutectic texture forms. When the interface is in the rear of the whole deposits, the current density is low. At this moment the electrodeposition of Pb is the dominant reaction, and the Pb-based solid solution appears.

Key words: Pb-Sn alloy, Electrodeposition, Microstructure