

文章编号: 1006-3471(2003)01-0036-05

化学镀非晶态Ni-P和Ni-B合金在 H₂SO₄溶液中的电化学行为

王徐承, 王卫江, 柳厚田, 郁祖湛*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要: 应用极化曲线, 交流阻抗等电化学测量方法分别研究了化学镀Ni-P和Ni-B合金电极在0.5 mol/L 硫酸溶液中的电化学行为, 分析探讨了Ni-P和Ni-B合金三者在上述H₂SO₄溶液中其开路电位和阳极溶解特性差异的可能原因

关键词: Ni-P; Ni-B; 化学镀; 非晶态合金; 电化学行为

中图分类号: TQ 153.1

文献标识码: A

化学镀Ni-P和Ni-B非晶态合金由于具有良好的耐蚀性, 耐磨性, 高硬度以及其它优良的物理化学性能, 已经越来越广泛地应用于航空航天以及计算机等各种高科技产业中。以Ni-P非晶态合金作为防腐蚀保护层很早就已经在工业中使用, 一般认为非晶态Ni-P的耐蚀性原因主要是其内部消除了晶态合金中的晶界、位错、孪晶等缺陷, 形成非常均匀的Ni-P固溶体组织, 而其镀层表面的钝化膜也因为受到基体的影响, 具有高度均匀的非晶结构^[1]。通常认为, 与Ni-P合金相比, Ni-B合金在酸性溶液中耐蚀性不高, 且相关的报道亦较为少见^[2, 3]。化学镀非晶态Ni-B合金在防腐蚀方面的应用并不广泛, 文献中甚至有不建议此镀层用于一般酸性介质建议的报道^[4]。同样是晶态结构, 为何Ni-B合金在酸性溶液中的耐蚀性较之Ni-P合金有如此大的差别, 看来除结构因素外, 还有其它的原因在起作用。本文应用极化曲线和交流阻抗法对比研究了纯Ni, 化学镀Ni-P和Ni-B合金电极在0.5 mol/L 硫酸中的电化学行为, 并就相应的耐蚀机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 镀层的获得

将纯镍块电极四周用环氧树脂密封, 留出1 cm²工作面积, 应用化学镀方法分别于其上施镀Ni-P或Ni-B镀层备作电极, 镀液组成依次如下:

化学镀Ni-P: NiSO₄ · 6H₂O, 27 g/L; NaH₂PO₂ · H₂O, 30 g/L; 乳酸(85%), 25 mL/L;

收稿日期: 2002-08-19

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 65643974 E-mail: zzyu@fudan.edu.cn

国家自然科学基金(29973007)资助

NaAc · 3H₂O, 15 g/L; Pb²⁺, 2 mg/L; 温度 90 ± 1 °C, pH 4.9, 施镀 1 h

化学镀Ni-B: NiSO₄ · 6H₂O, 30 g/L; C₂H₄(NH₂)₂, 60 ml/L; NaOH, 40 g/L; NaBH₄, 0.5 g/L; PbCl₂, 0.06 g/L; 温度 90 ± 1 °C, pH 13, 施镀 3 h

以上试剂均为分析纯

1.2 测试方法

电化学测量在 EG&G Potentiostat/Galvanostat M 273A 工作站上进行, 三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 镀铂钛网作对电极, 极化曲线测量扫描速率 20 mV/s, 交流阻抗测量频率范围 100 kHz~ 10 MHz; Ni-P 镀层的 P 含量由 SEA 5120X 荧光涂层厚度及元素分析仪测定(日本精工), Ni-B 镀层的 B 含量用 TJA IRIS Advantage ICP 光谱仪测定; XRD 数据由 D8 ADVANCE X-RAY DIFFRACTOMETER 得到; 实验温度为室温, 以上测量结果表明: 所得Ni-P和Ni-B镀层均为非晶态的结构; 前者的P含量为10 wt%; 后者的B含量为1.6 wt%.

电化学测试之前, 先将电极于溶液中静置 15 min, 然后在相对于开路电位(OCP) - 100 mV 的电位下极化 15 min, 以除去电极表面可能存在的氧化膜

2 结果与讨论

2.1 极化曲线

图1示出Ni基体Ni-P和Ni-B镀层在0.5 mol/L 硫酸中的阳极极化曲线。如图可见, 相对于纯Ni基体, Ni-P镀层明显呈钝化状态, 其阳极电流仅随阳极过电位的增加而缓慢增大, 过程中不出现任何表征镍的阳极溶解峰。而对Ni-B镀层, 其阳极溶解起先随极化电位正移增加很快, 这与文献^[2,5,6]报道一致, 但当极化电位大于0.3 V以后则开始钝化, 说明Ni-B镀层中的Ni活性较高; 至于纯Ni, 其阳极溶解速度初始时随电位升高而较快增加, 在0.15 V下出

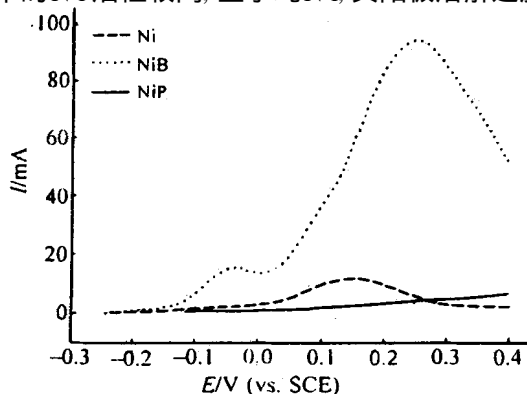


图1 Ni、Ni-P与Ni-B合金在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的阳极极化曲线

Fig. 1 The anodic polarization curves of Ni, Ni-P and Ni-B alloys in 0.5 mol/L H₂SO₄

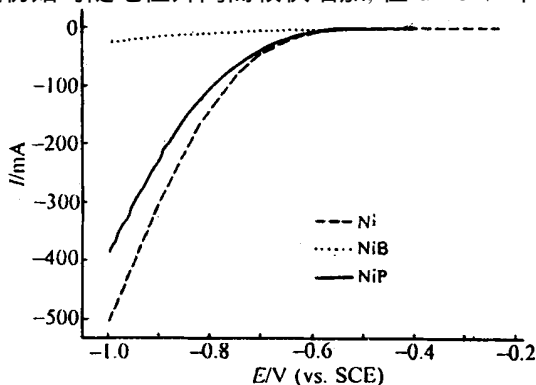


图2 Ni、Ni-P与Ni-B合金在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中的阴极极化曲线

Fig. 2 The cathodic polarization curves of Ni, Ni-P and Ni-B alloys in 0.5 mol/L H₂SO₄

现了钝化, 随后钝化膜进一步生成, 阳极溶解速度反而低于 Ni-P, 这说明酸性溶液中非晶态 Ni-P 合金中的 P 元素的确可以阻碍 Ni 钝化膜的形成^[6], 并形成含 Ni, P, O 3 元素的钝化膜^[7]. 由于酸性溶液中 Ni 的自溶解速度还取决于与其共轭的阴极过程—析氢速率, 于是本文又在相同条件下, 测定了上述 3 种电极在 0.5 mol/L 硫酸中的阴极极化曲线 即如图 2 所示, 在 Ni 和 Ni-P 电极上氢都很容易逸出, 而在 Ni-B 电极上氢的阴极过电位很高, 其难易顺序恰与阳极过程相反

2.2 开路电位

在 0.5 mol/L 硫酸溶液中分别测得 Ni-P, Ni 和 Ni-B 的开路电位依次为: -190 mV, -240 mV 和 -335 mV. 此三者开路电位之差别可以从 Evans 图上得到解释: 在 Ni-B 电极上氢有较高的析出过电位, 同时由于其阳极溶解过程的过电位比纯 Ni 小, 此两因素综合作用的结果使得 Ni-B 的开路电位相对于 Ni 发生了比较明显的负移; 而对 Ni-P 电极则因其阳极过程极化很大, 且氢过电位较小, 从而导致 Ni-P 的开路电位(相对于 Ni)发生正移.

2.3 交流阻抗

图 3 是在 0.5 mol/L 硫酸溶液中, Ni, Ni-P 和 Ni-B 等 3 种电极于其开路电位下的交流阻抗谱 图中明显显示出 Ni-B 镀层的电化学反应电阻最小, 纯 Ni 其次, Ni-P 镀层的极化电阻最大. 由此可知, 在硫酸溶液中 Ni-P 的溶解速度将比 Ni 慢, 而 Ni-B 镀层溶解速度将比 Ni 快

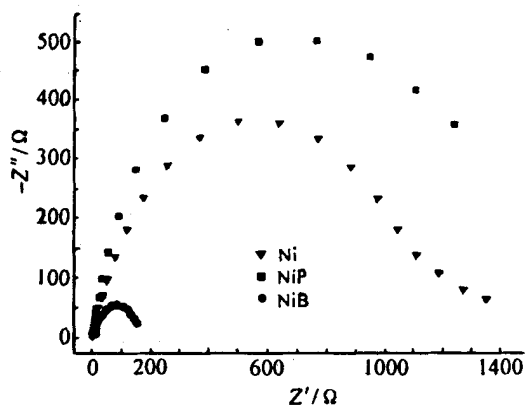


图 3 Ni, Ni-P 与 Ni-B 合金在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的交流阻抗谱

Fig. 3 Impedance spectra of Ni, Ni-P and Ni-B alloys in 0.5 mol/L H_2SO_4

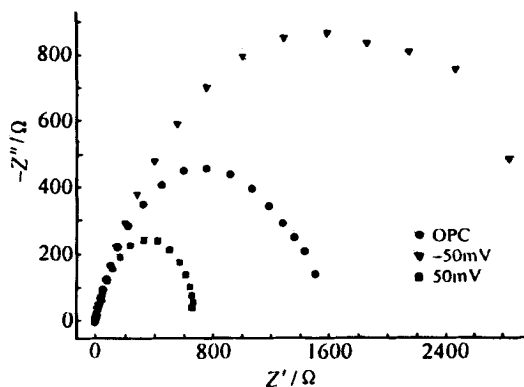


图 4 Ni-P 镀层在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中在不同电位下的交流阻抗谱

Fig. 4 Impedance spectra of Ni-P alloys in 0.5 mol/L H_2SO_4 at various potentials

图 4 给出化学镀 Ni-P 镀层于不同极化电位下的交流阻抗谱 图中表明 Ni-P 镀层的阻抗值随着电位的负移而增加, 电位的正移而减少. 此处阻抗随电位正移而减小的现象虽与 A. Krolkowski 等人的报道一致^[8], 但 A. Krolkowski 却认为, 该电极于开路电位下的交流阻抗值最大, 电位负移和正移都会导致阻抗值的降低, 只不过电位正移阻抗值下降的更为显著而已

2.4 XRD

图5示出Ni-P合金与Ni-B合金的XRD图谱,从图中可清楚看到,不论是Ni-P合金或Ni-B合金,全都是非晶态的结构

2.5 讨论

由于在0.5 mol/L 硫酸溶液中测量Ni-P或Ni-B合金阳极行为时,其镀层均为非晶态结构,因而阳极极化的不同不能从晶体结构的差别来说明,而应考虑P元素和B元素对金属Ni电子分布的影响。作者认为,非晶态的Ni-P和Ni-B合金在硫酸溶液中阳极过程的差别与P元素和B元素本身的性质有关: P是第5主族的元素,有孤对电子,在与镍形成非晶态合金的时候,必然会和镍发生相互作用,使镍的电子云分布发生变化。若假设这种变化将导致镍的电子云密度增加,从而导致镍原子被氧化变成离子的可能性相应降低,并表现为

Ni-P合金的阳极溶解被抑制;同时由于镍的电子云密度增加,使得氢离子容易在镍电极表面吸附并发生还原,结果是Ni-P合金的析氢过电位降低。渡边澈等认为,在非晶态的Ni-P合金中发生P的3s, 3p电子向Ni的3d能带转移,并填充该3d能带的空穴,从而降低了合金的表面活性^[9]。同样由于B是第3主族的元素,有空轨道,在与镍形成合金的时候可能会导致镍原子的电子云密度下降,从而使镍更容易失去电子变成离子,表现为Ni-B合金阳极溶解容易;也正是由于低的电子云密度,氢离子在镍电极表面发生还原反应变得困难,于是造成在硫酸溶液中Ni-B合金的析氢过电位相对较高。应该指出,Ni-P,Ni-B非晶镀层本身的电阻率也有很大差别,Ni-P的电阻率大于Ni-B,这亦将有利于提高其耐腐蚀性。

3 结 论

1) 非晶态Ni-P和Ni-B镀层在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中具有明显不同的阴阳极极化行为,Ni-P镀层具有高阳极极化,低的析氢过电位,而Ni-B镀层则相反,具有低的阳极极化和高的析氢过电位。两者电化学性能的差别可能与P,B两元素的电子亲和力有关。

2) 在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中Ni-P,纯Ni和Ni-B的开路电位依次为: -190 mV, -240 mV 和-335 mV,三者的这一顺序可以用Evans图得到解释。

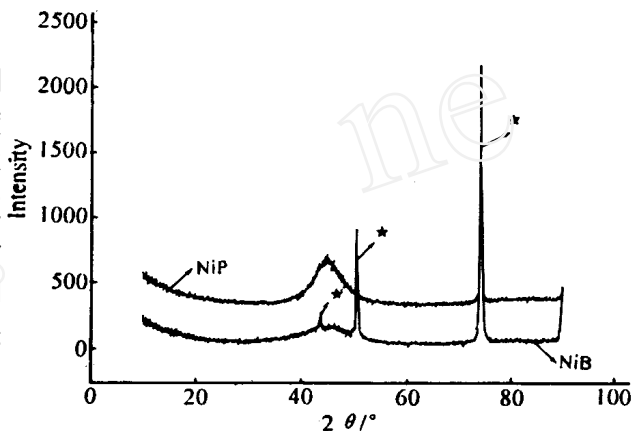


图5 Ni-P合金与Ni-B合金的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of Ni-P and Ni-B alloys

(* 注: 图中标有箭头处的峰为基体Cu的衍射峰)

The Electrochemical Behavior of Amorphous Ni-P and Ni-B Alloys in 0.5 mol/L H₂SO₄

WANG Xu-cheng, WANG Wei-jiang, LU Hou-tian, YU Zu-zhan *

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Polarization curves and impedance spectra were used to investigate the electrochemical behavior of amorphous Ni-P and Ni-B alloys in 0.5 mol/L H₂SO₄ solutions. The possible reason about the remarkable difference in the electrochemical behavior between amorphous Ni-P and Ni-B alloys was discussed.

Key words: Ni-P, Ni-B, Electroless plating, Amorphous alloys, Electrochemical behavior

References:

- [1] JIANG Xiaoxia, SHEN Wei. The Fundamental and Practice of Electroless Plating[M]. Beijing: Industry of National Defence press, 2000. 124~126.
- [2] Gaevskaya T V, Rakovich E V. Corrosion-electrochemical behavior of electroless deposited nickel-boron films[J]. Zashch. Met., 1994, 30(6), 575~577.
- [3] Shvets I B, Levin D M, Erusalinchik I G. Corrosion properties of nickel-boron electropates[J]. Zashch. Met., 1987, 23(1): 150~152.
- [4] Wolfgang Riedel. Electroless Nickel Plating (translated by LUO Shoufu) [M]. Shanghai: Shanghai Jiao-tong University Press, 1996. 137~139.
- [5] Diegle R B, Sorensen N R, Nelson G C. Dissolution of glassy Ni-P alloys in H₂SO₄ and HCl electrolytes [J]. J. Electrochem. Soc., 1986, 133, 1769~1776.
- [6] Diegle R B, Sorensen N R, Clayton C R, et al. An XPS investigation into the passivity of an amorphous Ni-20P alloys[J]. J. electrochem. Soc., 1988, 135, 1085~1092.
- [7] Marcus P, Oda O. Effect of phosphorus on the dissolution and passivation of nickel in an acid medium [J]. Mem. Sci. Rev. Metall., 1979, 715.
- [8] Krolkowski A, Butkiewicz P. Anodic behavior of Ni-P alloys studied by impedance spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(14), 1979~1983.
- [9] Tohru Watanabe. Amorphous Plating and its Applications (translated by YU Weiping and Li Di) [M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics press, 1992. 121~128.