

文章编号:1006-3471(2001)03-0294-08

非晶态 Ni-Ce-P 合金的共沉积与耐蚀性能

刘江^{1*}, 蒋雄², 江琳才², 朱则善¹

(1. 福建师范大学化学系, 福建 福州 350007; 2. 华南师范大学化学系, 广东 广州 510631)

摘要: 采用恒电位沉积、循环伏安等方法研究了在水溶液中电沉积稀土合金的可能性, 首次含有 CeCl_3 的弱酸性 NaH_2PO_2 镀液中获得不同铈含量的 Ni-Ce-P 合金镀层, XPS、AES、XRD 和 SEM 等实验技术表征了镀层的组成和结构, 极化电阻和腐蚀电位的测试数据表明此镀层与 Ni-P 无定形合金相比, 具有更强的耐腐蚀能力, 同时, 讨论了沉积条件与镀层耐蚀性能的关系, 结论是: 镀层中铈含量越高, 其耐腐蚀性能越好, 此外还对 Ni-Ce-P 的共沉积机理进行了初步探讨, 指出在所研究的电沉积条件下, Ni-Ce-P 合金共沉积可以用“诱导共沉积理论”合理解释。

关键词: 镍铈磷合金; 非晶态; 诱导共沉积; 极化电阻; 腐蚀电位

中图分类号: TQ 152.1

文献标识码: A

稀土元素由于其独特的 4f 层电子结构, 使其金属或合金镀层具有优异的物理化学性能(如高磁性、超导性、光磁记忆、光电转化、高催化活性、高储氢量、耐蚀耐磨等), 被广泛地应用于制造各种特殊的功能材料。目前, 稀土金属和合金的薄膜制备主要是采用热分解、真空蒸镀、激光蒸发、离子溅射或熔盐电解还原以及非水溶液中电沉积等方法获得。上述方法存在设备复杂、制作条件严格、成本昂贵以及环保控制与操作安全等问题, 而在水溶液中电沉积则具有设备简单、操作方便、成本低、生产条件和工艺参数较易控制等一系列优点。由于稀土元素的标准平衡电极电位 (E^\ominus) 为 $-2.52 \sim -2.25 \text{ V}$, 一般难以从水溶液中进行电沉积, 但如选择合适的配体, 却可以与其它金属特别是铁族金属发生诱导共沉积, 本文探讨在水溶液中电沉积稀土的可能性, 首次弱酸性次亚磷酸钠镀液中获得不同金属铈含量的镍基稀土合金镀层, 同时研究了沉积条件对镀层耐蚀性能的影响并探讨了在所研究的条件下, Ni-Ce-P 共沉积的机理。

1 实验

电解池采用三电极体系装置, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂片 ($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) 为辅助电极, 工作电极是面积为 0.34 cm^2 的旋转圆盘铂电极(美国 Pin Instrument Company 公司), 电化学测试系统由美国 EG&G 公司 M273 恒电位/电流仪、M5208 锁相放大器组成, 恒电位沉积与循环伏安、极化曲线测定在 ModeL270 电化学分析软件上进行。

收稿日期: 2000-07-27; 收订日期: 2000-11-13

* 通讯联系人

基础镀液组成为: 200 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10 g/L NaCl , 30 g/L H_3BO_3 , 25 g/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 镀液 pH 值用 0.1 mol/L HCl 调节, 控制在 3.5 ± 0.2 范围, 实验所用药品皆为分析纯试剂, 溶液由二次重蒸水配制. 电沉积过程的温度为 $25 \sim 35^\circ\text{C}$, 实验前均通入高纯 N_2 20 min 除 O_2 , 工作电极为自制铜旋转电极 (面积 0.68 cm^2), 将纯铜棒嵌入聚四氟乙烯套筒中, 周围用环氧树脂固封, 露出 0.68 cm^2 的圆形端面, 经 6# 金相砂纸打磨至镜面, 乙醇去油, 二次蒸馏水清洗后作为阴极, 转速控制在 $500 \sim 2000 \text{ rpm}$, 沉积电位在 $-1.0 \sim -1.4 \text{ V (vs. SCE)}$ 区间.

镀层分析仪器分别为: D/max-AXRD (丹东射线仪表厂)、IMIX-C 型 X-射线能谱仪 (美国 PGT 公司)、XSAM900 型 XPS (美国 Physical Electronics 公司)、MICROLAB-310-F 型 AES (英国 V G Scientific) 和 S-550 型 SEM (日本日立公司).

镀层的耐蚀性能测试采用美国 EG&G 公司生产的测腐蚀的专用三室电解槽, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 通过一定的装置使工作电极的面积暴露 1 cm^2 , 极化电阻与腐蚀电位的测试在 Model352 电化学分析软件上进行, 电解液用 5 wt % 中性氯化钠溶液, 电位扫描速度 0.1 mV s^{-1} , 极化电位范围 $\pm 5 \text{ mV}$, 温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 镀液的循环伏安行为

图 1 为铂电极在镀液中的循环伏安图, 其中曲线 1 在 -1.0 V 和 -0.25 V 电位附近给出 Ni^{2+} 的阴极沉积和金属镍的阳极溶解峰; 曲线 2 为镍磷合金的沉积峰^[1], 由于次亚磷酸钠的加入而使沉积电位移前到 -0.9 V , 但此合金相应的溶解峰却在 0 V 以上才开始出现, 比单独镍的溶解峰正移约 0.4 V , 说明镍磷合金比镍有更强的耐蚀性; 曲线 3 是于曲线 2 的镀液中再加 8.262 g/L CeCl_3 后做的循环伏安图. 它的阴极沉积电位负移到 -1.2 V 左右, 曲线 3 同曲线 1 同为交叉形状, 具有金属电结晶的特征^[2], 且在本实验电位范围内几乎不出现阳极溶解峰, 表明由于铈与镍、磷

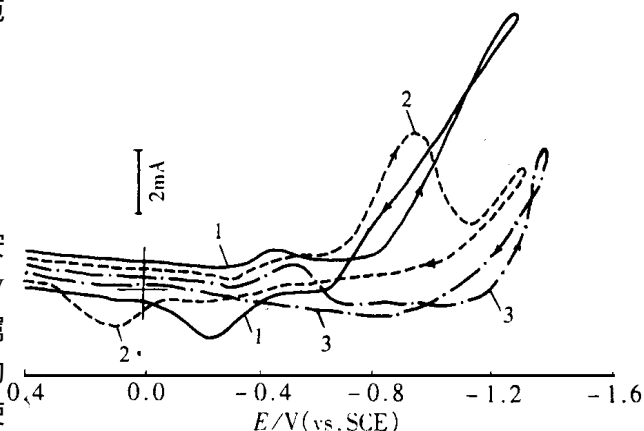


图 1 镀液在铂电极上的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Pt electrode in different solution with pH = 3.50 Scan rate: 10 mV s^{-1}
WE. rotating rate: 0 rpm
Scan potential range: $0.4 \sim -1.4 \text{ V (vs. SCE)}$
1: Fundamental solution;
2: Fundamental solution + $40.00 \text{ g/L NaH}_2\text{PO}_2$;
3: Fundamental solution + $40.00 \text{ g/L NaH}_2\text{PO}_2$ + 8.262 g/L CeCl_3

的共沉积, 大大增强了合金镀层的耐蚀性. 在以上的所有阴极扫描过程中, 在 -0.44 V 左右均会出现第一个还原小峰, 这是当 pH 值较低时 H^+ 的还原峰^[3], 对曲线 2 和曲线 3 中, 此峰高度逐渐降低, 但峰本身不会消失, 说明 NaH_2PO_2 与 CeCl_3 的先后加入对 H^+ 的还原峰电流有一定

抑制作用,但对还原峰电位影响并不大.从曲线 1 到曲线 3,其阴极极化大为增强,阳极溶解电位也大幅正移.

2.2 镀层阳极极化曲线

图 2 分别以 Ni、Ni-P 合金与 Ni-Ce-P 合金,为阳极的线性扫描曲线,阴极为自制铜圆盘电极(面积 0.68 cm^2)均在恒电位下进行电沉积,控制沉积时间使其镀层厚度均为 $20 \mu\text{m}$,对 Ni 层与 Ni-P 合金层的沉积,可在电极静止时进行,但 Ni-Ce-P 沉积时,需用旋转阴极,转速 $2\,000 \text{ rpm}$ 、沉积电位 -1.2 V (vs, SCE)、pH 3.50、 CeCl_3 浓度 33.5 mmol/L ,沉积时阳极均为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).图 2 结果表明,三种镀层的阳极溶解行为相差很大,其溶解电流以镍铈磷沉积层为最小,在 $+0.6 \text{ V}$ 才开始出现溶解电流,最大溶解电流只有 0.5 mA 左右,说明三种镀层的耐蚀性以镍铈磷为最强.

2.3 镍铈磷合金镀层的极化电阻与腐蚀电位

研究发现,影响镀层耐蚀性能的主要因素有沉积电位,电极转速,三氯化铈的浓度以及温度和镀液的 pH 值等,现将有关测试结果列于表 1.

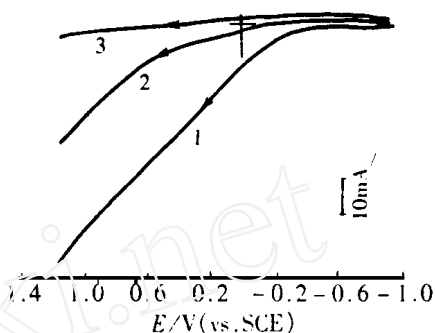


图 2 阳极在 5wt %氯化钠介质中的线性扫描

Fig. 2 Anodic linear sweep curves in 5wt % neutral sodium chloride solution

Scan rate: 10 mV s^{-1} ;

WE. rotating rate: 0 rpm

Scan potential range: $-1.0 \sim 1.4 \text{ V}$ (vs. SCE)

1: Ni; 2: Ni-P alloys; 3: Ni-Ce-P alloys

表 1 共沉积因素对镍铈磷镀层组成和耐蚀性影响

Tab. 1 The effect of codeposition condition on the corrosion resistance and component of coatings

Chemical Composition	CeCl ₃ concentration / mmol/L					WE. Rotating rate / rpm					Cathode potential / V(vs. SCE)				
R_p and E_{corr}	6.7	13.4	20.1	33.5	67.0	0	500	1 000	1 500	2 000	-1.0	-1.1	-1.2	-1.3	-1.4
Ni/ wt %	64.1	62.8	61.5	60.1	59.1	81.5	76.1	62.8	60.8	59.9	93.3	80.0	58.0	69.5	85.3
P/ wt %	9.5	9.7	1.0	10.9	11.2	15.1	13.0	11.7	11.1	10.6	4.6	7.0	12.1	11.8	9.6
Ce/ wt %	26.4	27.5	28.5	29.0	29.7	3.4	10.9	25.4	28.2	29.4	2.2	13.0	30.0	18.7	5.2
$R_p/k \text{ cm}^2$	16.9	18.1	20.9	25.7	26.8	8.1	15.0	23.0	25.6	27.9	10.9	23.5	26.8	23.6	16.7
$E_{corr}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	-0.147	-0.135	-0.114	-0.097	-0.084	-0.221	-0.174	-0.098	-0.085	-0.071	-0.147	-0.099	-0.079	-0.104	-0.128

从表 1 可知,在影响合金镀层耐蚀性能五个因素中,以沉积电位和阴极转速最为主要,镀层中铈含量越高,极化电阻值越大,腐蚀电位也更加正移,其耐蚀性也越好,获得最佳耐蚀镀层的条件是:阴极转速 $2\,000 \text{ rpm}$,沉积电位 -1.2 V ,镀液 pH 3.50,温度 30°C 左右,此时三氯化铈浓度以 33.5 mmol/L 为最合适.

2.4 镍铈磷共沉积镀层的晶形与形貌

由图3的X射线衍射图可看到金属镍的三个最强尖峰1, $\text{Ni}^{[111]}$ 、2, $\text{Ni}^{[200]}$ 和3, $\text{Ni}^{[220]}$ 在Ni-Ce-P合金都已不存在,只在衍射角 45° 附近出现一凸峰,说明此种镀层与Ni-P非晶态合金一样,都为无定形结构^[4]。

上述经恒电位沉积后的镍铈磷合金层表面呈镜面光亮,带有金属光泽,进一步进行扫描电镜观察其形貌(见图4)发现该层为超细微粒结构,可能是金属铈或铈的氧化物进入镀层,极大地改变了晶形分布,使镀层更加整齐、致密,晶粒也更为细小,这与上述镀液的阴极极化曲线行为是相符合的。

2.5 镍铈磷合金镀层的组成与含量分析

首先是镀层中各元素价态的检测,图5为

Ni-Ce-P合金镀层的X-射线光电子能谱图,由图中可知,镀层中各元素的电子结合能峰值分别为: Ni_{2p} : 854.7 eV, 853.6 eV; Ce_{3d} : 883.3 eV, 901.3 eV; Ce_{4f} : 110.6 eV; P_{2p} : 132.2 eV

此结合能数据涉及铈的4f电子,可在一定程度上证明了镀层中确有0价态的金属铈^[5]。

以上结论可由X-射线能谱实验(见图6)进一步证实,即通过确认Ce的最外层结构中的 $4f^1$ 电子与内层电子能级之间跃迁的特征X射线来判定Ni-Ce-P镀层中确实有0价态的铈,图6中a)的右边大小两峰分别对应于在Ni: KL (7.460 89 keV)、KL (7.478 15 keV) KM、(8.264 66 keV)和KM、(8.328 6 keV)能级之间跃迁的四条特征X射线;左边小峰对应于在P: KL (2.012 7 keV)和KL (2.013 7 keV)能级之间跃迁的二条特征X射线;b)的最靠左处又多了一个明显肩峰,它被指认为在Ce: M N (0.899 3 keV)、M N、V (0.880 7 keV)和M O、(0.862 keV)能级之间跃迁的三条特征X射线^[6],由于此跃迁涉及到Ce的 $4f^1$ 和 $5d^1$ 电子,结合前述XPS实验结果,当可进一步说明了在Ni-Ce-P共沉积层中确有0价的金属铈,同时由图6中各峰面积所对应的X射线光子数目可以准确测得镀层的各组分含量,并将此结果并列于表1中。

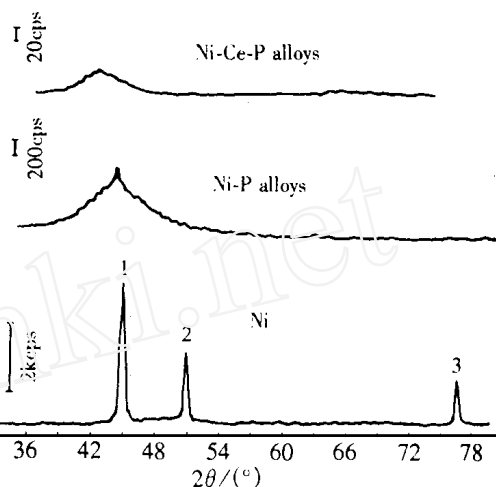


图3 镍、镍磷合金与镍铈磷合金的X-射线衍射图

Fig. 3 The X-ray diffraction patterns of Ni, Ni-P alloys and Ni-Ce-P alloys

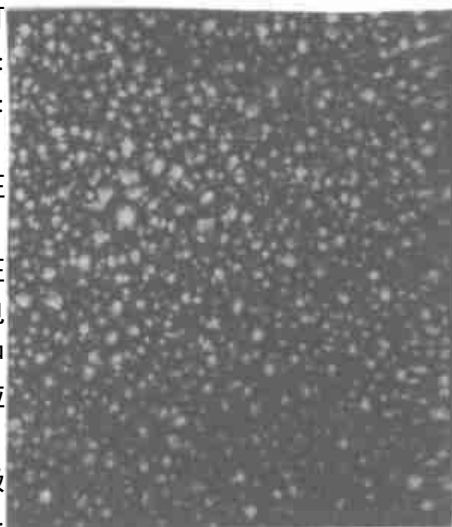


图4 镍铈磷合金的扫描电镜图

Fig. 4 The SEM Photograph of the Surface of Ni-Ce-P alloys

图 7 是在温度 30 °C、pH 3.5、沉积电位 - 1.2 V (vs. SCE) 和镀液中 CeCl_3 浓度为 0.034 mol/L 时, 于不同阴极转速下所测得的镀层俄歇电子能谱图, 测前经过溅射, 可基本排除空气成份的污染, 镀层中各主要元素的能谱峰和相对含量均在图下方标明^[7], 按图中所得原子百分比计算, 可以推知其中的铈除了以氧化物形式存在外, 还有大量的铈只能以原子形式存在于沉积层中, 这种沉积层的耐蚀性能得以提高可能是由于大量原子铈进入晶格, 改变了晶格分布, 如提高致密度, 结晶排列更整齐等, 使其有利于耐蚀性的提高。

2.6 镍铈磷共沉积机理的探讨

稀土元素 (RE) 的氧化还原电势较负, 虽然从非水溶液电沉积稀土合金不成问题, 而从水溶液中电沉积则较困难, 但也是可能的, 实验表明: 选用合适的配体可以使稀土元素的析出电位正移, 从而抑制了氢析出, 使稀土金属能从水溶液中电沉积出来^[8], Lokhand C D 等的研究进一步表明: 选择合适的配体和利用某些金属离子的诱导共沉积作用是实现从水溶液中电沉积稀土合金的重要方法^[9], 如单独的 Mo、W 两种金属在水溶液里无法沉积, 但可以和铁族元素 Ni 进行诱导共沉积得到合金, 它的诱导共沉积机理是由于以镍原子作为催化剂, 对于钼原子的沉积, 形成镍钼中间晶种^[10], 这种中间晶种的形成可能还是由于在传质控制区的多相反应和其他因素的影响下完成的, 然后由这种中间晶种导致合金化合物的形成, 但关于 Ni-Ce-P 合金在水溶液中电沉积还尚未见报道。

对于镍铈磷共沉积, 我们认为: 经以上检测确有金属铈存在于共沉积层中, 实验表明, 铈盐的加入, 大大增加了阴极极化, 已如图 2 当镀液中加入铈盐后, 阴极析出电位由 - 1.0 V 推到 - 1.2 V 以

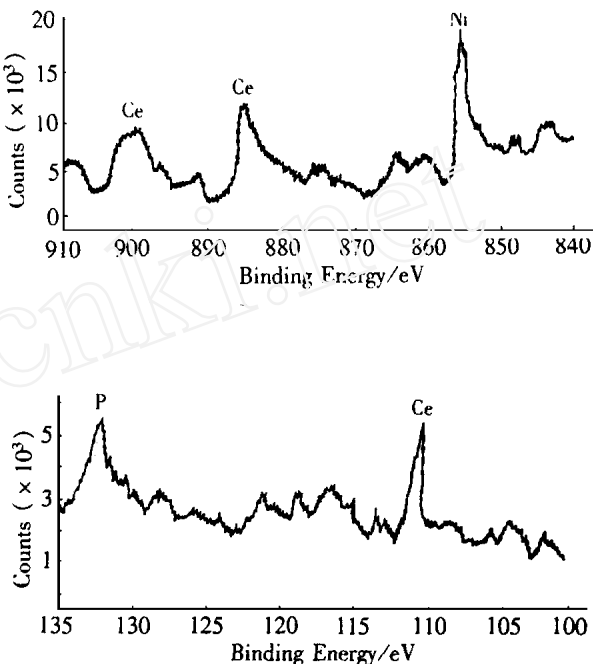


图 5 镍铈磷合金的 X-射线光电子能谱图

Fig. 5 The XPS spectras of Ni-Ce-P alloys

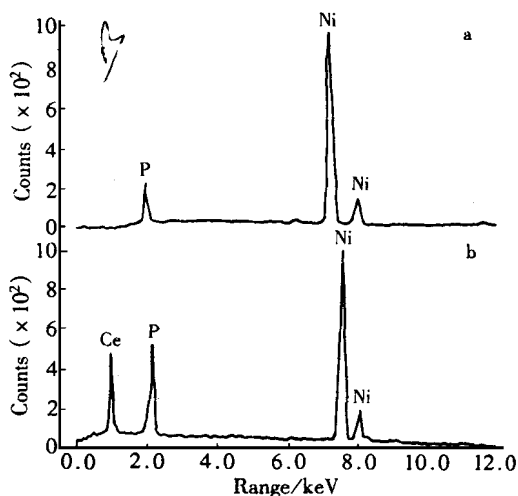
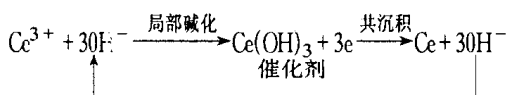


图 6 镍磷合金与镍铈磷合金的 X-射线能谱图

Fig. 6 The spectras of Ni-P alloys and Ni-Ce-P alloys X-ray energy dispersive

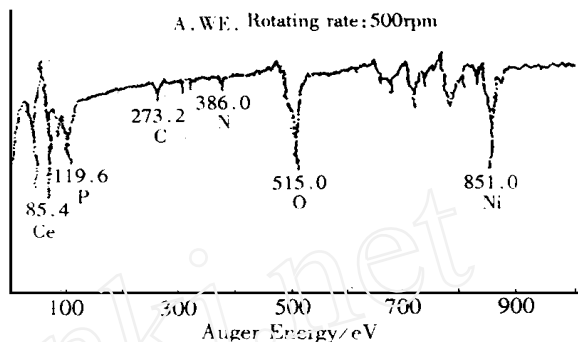
后,负移约 0.2 V 电位,SEM 表明沉积层细致、均匀,是金属晶体的特征,导致铈电沉积的因素可能是由于电极表面局部碱化,形成氢氧化铈沉淀,这些极少量的物质吸附在电极上阻碍了金属表面的活泼部分,使金属还原困难,但是阻化作用依金属种类而异,也就是说,共沉积的二种金属离子受阻化的程度不同,导致了镍与铈发生诱导共沉积,其中少量的氢氧化铈起了“催化剂”的作用,因此有人把诱导共沉积称为“催化共沉积”^[11],这种因铈的氢氧化物的吸附阻滞了 Ni^{2+} 的析出,使 Ni^{2+} 的极化作用增大,因而造成电位较负的 Ce^{3+} 和 Ni^{2+} 共同析出,其过程可以表示为:



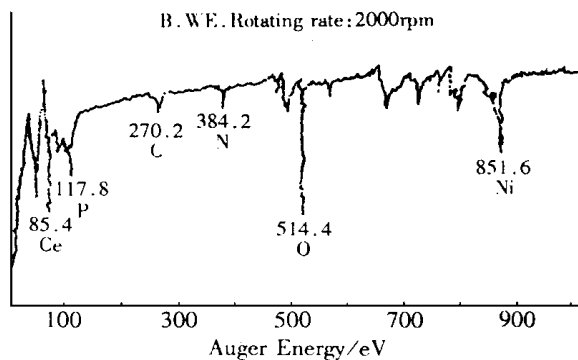
若假设放电活性物质是氢氧化铈膜,那么电极旋转即传质对铈沉积的巨大影响就可以得到一定程度的解释,实验表明,倘如电极静止不动,铈不沉积,传质的这种影响与 Ni-Mo 合金电沉积的情况相似^[12],Ni-Ce-P 共沉积伴随着强烈的析氢,当电极静止时,附着在电极上的氢气泡形成了阻挡层,铈的传质必然受阻,难以形成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 膜,只有在电极旋转足够快时,(如图 7 所示至少在 500 rpm 以上),才有可能在电极表面形成少量的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 膜,而正是由于这些 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 的催化作用,才可使 Ni^{2+} 沉积电位负移,并同 Ce^{3+} 一同电沉积,少量的 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 除了起上述催化作用外,也可以认为作为光亮剂而夹入沉积层中,因为电极旋转越快,氢气泡膜的阻挡作用就越小,越能得到光亮细致的沉积层,俄歇能谱表明,沉积层中含有一定的氧,这可能与铈的含氧化合物的夹入有关。

3 结 论

在弱酸性次亚磷酸钠镀液中加入适量三价铈盐,控制一定条件可得到不同铈含量的 Ni-



Symbol	Energy	Coeff	Quantity/ %
Ce	85.4	0.200	37.00
P	119.6	0.550	7.48
C	273.2	0.140	7.16
N	386.0	0.360	2.53
O	515.0	0.880	18.57
Ni	851.0	0.440	27.26



Symbol	Energy	Coeff	Quantity/ %
Ce	85.4	0.200	48.68
P	117.8	0.550	4.21
C	270.2	0.140	4.89
N	384.2	0.380	2.10
O	514.4	0.880	23.80
Ni	851.6	0.440	15.52

图 7 镍铈磷合金的俄歇电子能谱图

Fig. 7 The patterns of AES for Ni-Ce-P alloys

沉积层中含有一定的氧,这可能与铈的含氧化合物的夹入有关。

Ce-P 合金镀层;在 5 wt % NaCl 介质中,该镀层的耐腐蚀性能大大高于无定形 Ni-P 合金;镀层中铈含量越高,其耐腐蚀能力越强;同时在研究的电沉积条件下,Ni-Ce-P 合金电沉积的机理可能属于诱导共沉积。

Codeposition and Corrosion Resistance of Nickel-Cerium-Phosphorus Amorphous Alloys

LIU Jiang¹*, JIANG Xiong², JIANG Lin-cai², ZHU Ze-shan¹

(1. Dept. of Chem., Fujian Teachers' Univ., Fuzhou 350007, China;

2. Dept. of Chem., South China Normal Univ., Guangzhou 510631, China)

Abstract: The possibility of electrodeposition of rare-earth alloys from aqueous bath was investigated using various techniques such as linear potential sweeping, cyclic voltammetry, electrodeposition at constant potential etc. The Ni-Ce-P alloys with different cerium content were electrodeposited from a weakly acidic solution containing CeCl_3 , NaH_2PO_2 and so on the crystal structure and component were characterized by XPS, AES, XRD and SEM observation. The codeposits were found to be more highly corrosion resistant than that of Ni-P amorphous alloys by measuring polarization resistance and corrosion potential. The effects of codeposition conditions on the corrosion resistance were discussed. The conclusion is that the codeposition of cerium can significantly improve corrosion resistance of the Ni-Ce-P alloys, which increases with increasing the cerium content in the coatings. The codeposition mechanism of Ni-Ce-P was preliminarily explored; under the existing experimental conditions and based on the results obtained, it is suggested that the codeposition of Ni-Ce-P is likely to occur by an induced codeposition mechanism.

Key words: Ni-Ce-P alloys, Amorphous, Induced codeposition, Polarization resistance, Corrosion potential

References:

- [1] Bredael E, Blanp B, Celis J P, et al. The mechanism of P incorporation during the electrodeposition of Ni-P alloys [J]. J. Electrochem. Soc., 1993, 140: 81.
- [2] Southampton Electrochemistry Group. Instrumental Methods in Electrochemistry [M]. Shanghai: Fudan University Publishing House, 1992. 213-215.
- [3] Huang Qing' An, Deng Baihua, Cheng Yongyan. Electrochemical Behavior of NaH_2PO_2 on Pt Electrode [J]. Materials Protection (in Chinese), 1999, 2(32): 7.
- [4] Immel, W, Piecha H. Energy-dispersive X-ray analysis of electrodeposited Ni-P amorphous alloys [J]. Galvanotechnik, 1978, 78: 3 543.

- [5] Monlder J F,Stickle WF,Sobol P E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy[S]. New York-London: Perkin Elmer Corp.,1992. 15,28,58.
- [6] David R Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics[M]. New York-London: CRC Press,1995. 230-235.
- [7] McGuire G E. Auger Electron Spectroscopy[M]. New York-London: Plenum Press, 1979. 15,28,58.
- [8] Lokhande C D,Jadar M S,Pawar S H. Electrodeposition of Lanthanum from aqueous baths[J]. Metal Finishing,1998,11:53.
- [9] Jundale S B,Lokhande C D. Electrodeposition of samarium-tellurium alloys in tartaric acid system[J]. Materials Chemistry and Physics,1994,37:333.
- [10] Brenner A. Electrodeposition of Alloys[M]. Academic Press,1963,2:413.
- [11] Xu Duobao, Yao Tubing, Zhou Shaomin. The Advance study of Rare-earth Alloys Electrodeposition[J]. Materials Protection (in Chinese), 1995, 11:28.
- [12] Kinh V Q, Chassaing E, Saurat M. Electrodeposition of Ni-Mo alloys[J]. Surface Treat,1975,3:205.