

文章编号:1006-3471(2000)-02-0169-06

镍钨硼合金电沉积机理及镀层微晶尺寸

杨防祖*, 曹刚敏, 胡筱, 许书楷, 周绍民

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用循环伏安、恒电位阶跃和 X 射线衍射 (XRD) 等方法研究了 Ni-W-B 合金电沉积特点和镀层微晶尺寸。结果表明, 在以柠檬酸铵为络合剂的溶液中, Ni-W-B 合金沉积层较 Ni-W 合金有较低的电化学活性。电位阶跃 $i \sim t$ 曲线分析表明, 在玻碳电极上 Ni-W-B 合金电结晶过程遵循扩散控制瞬时成核三维成长模式, 且随过电位的增加, 电极表面晶核数增多。XRD 测试结果表明, 随沉积电流密度提高, 合金镀层微晶尺寸逐渐增大, 说明电流密度提高将更加有利于 Ni-W-B 合金电结晶过程中的晶核生长。

关键词: Ni-W-B 合金, 电沉积, 成核机理, 晶粒尺寸

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

钨及其合金镀层具有较高的熔点、硬度、耐蚀性和耐磨性。钨不能从水溶液中单独电沉积, 但可以与铁系元素如 Ni 通过诱导共析机理以合金的形式析出。在 Ni-W 合金镀液中加入含 B 物质, 则可电沉积出非晶态 Ni-W-B 合金镀层。该合金以其优良的性能而作为代铬镀层^[1~6], 在机械、船舶、石油、化学和国防工业中将有着广泛的应用前景。

我们已对镍钨合金电沉积伏安特性和初期行为进行了研究^[7~9]。主要结果为, 电沉积过程中, 钨酸根被还原成中间价态的氧化物。镀液中有 Ni^{2+} 存在时, WO_4^{2-} 才能被还原到以 Ni-W 合金形式存在的 W 金属态。Ni-W 合金共沉积电位比 WO_4^{2-} 和 Ni^{2+} 单独沉积时的电位更正, 其电结晶过程遵循扩散控制瞬时成核三维生长模式。本文在柠檬酸盐中性 Ni-W 合金镀液中加入二甲基胺硼烷, 探索 Ni-W-B 合金电沉积伏安特性及其电结晶行为; 以及提高过电位对电结晶过程中电极表面晶核数密度的影响和不同电流密度对 Ni-W-B 合金电沉积层的 X 射线衍射谱和镀层微晶尺寸的影响。

1 实验方法

循环伏安及恒电位阶跃实验: 采用美国 CH Instrument 公司的 CHI660 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 丝为辅助电极, 饱和甘汞电极 SCE 为参比电极 (文中电位数值均相对于此电极)。每次实

收稿日期: 1999-11-09; 修订日期: 2000-01-09

* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29773039)

验前,研究电极用 06 # 金相砂纸打磨抛光,用蒸馏水清洗干净.

镀液组成 (g/L) 和沉积条件: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 65, $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 100, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$ 6. 用化学纯试剂和去离子水配制溶液. 沉积条件: 温度 55 °C, pH 7.0 ~ 7.5 (用氨水或柠檬酸调节). 阳极为石墨板, 阴极为紫铜片, 工作面积为 2.0 cm × 3.0 cm. 镀液用磁力加热搅拌器中速搅拌. 沉积电流密度 (A/dm^2) 分别为 2.0, 4.0, 8.0 和 12.0, 沉积时间 (min) 相应分别为 135, 120, 90 和 70.

镀层微晶尺寸测定: 用日本理学公司 D/MAX-RC 多晶转靶 X 射线衍射仪 (CuK 靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 管流 30 mA, 管压 40 kV, 狭缝系统为 1 DS-1 SS-0.15 mmRS, 以石墨单色器滤波, 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$) 测定镀层结构, 并通过如下公式计算微晶尺寸 $D_{(hkl)}$:

$$D_{(hkl)} = k / (\cos \theta)$$

式中: k —Scherrer 常数, 取 1; λ —X 射线波长, 对 Cu 靶 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$; θ —Bragg 角, rad; h, k, l —晶面指数.

2 结果与讨论

2.1 玻碳电极在 Ni-W-B 溶液中的循环伏安特性

图 1 为在不含 (曲线 1) 和含 (曲线 2) 有二甲基胺硼烷的硫酸镍和钨酸钠溶液中 (分别称之为 Ni-W 和 Ni-W-B 溶液) 玻碳电极上的循环伏安行为, 扫描速度为 50 mV/s. 曲线 1 表明电位往负方向扫描至 -1.0 V 左右时, Ni-W 合金诱导共沉积开始发生, 阴极电流迅速提高; 反向扫描时, 在 -0.15 V 处有 Ni-W 合金的阳极溶出峰. 从曲线 2 可以看出, 在 Ni-W-B 溶液中, 玻碳电极上电位往负方向扫描至 -1.0 V 左右时, Ni-W-B 合金共沉积逐渐发生, 并在 -1.25 V 附近阴极电流迅速增大; 反向扫描时, 在 -0.75 V 左右出现阳极电流, 归因于还原性物质二甲基胺硼烷的氧化, 并在 -0.11 V 处有该合金沉积物的阳极氧化峰. 与 Ni-W 合金相似, Ni-W-B 合金在玻碳电极上的电极过程不可逆, 从其阴极过程也可以观察到具有金属光泽的沉积层并伴有较激烈的析氢. 值得注意的是, Ni-W-B 合金沉积物的阳极溶出峰电位较 Ni-W 合金的正移了 40 mV 左右, 说明该合金具有更低的电化学活性. 此外, 玻碳电极在 Ni-W-B 溶液中的循环伏安图上也出现有感抗性电流环, 与文献 [4] 相似, 表明它经历了成核过程 [10].

2.2 Ni-W-B 合金的电结晶机理

图 2 为玻碳电极上 Ni-W-B 合金分别在 -1.25 V, -1.30 V 和 -1.35 V 电沉积初期电

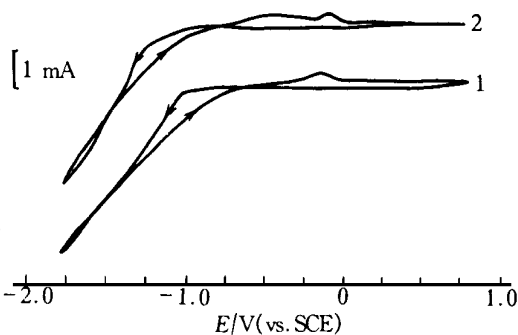


图 1 玻碳电极 ($d = 0.5 \text{ cm}$) 上 Ni-W-B 合金电沉积过程的循环伏安行为

Fig. 1 Voltammograms of electrodeposition of Ni-W-B alloy on the glassy carbon

curve 1: 0.050 mol/L $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + 0.020 mol/L Na_2WO_4 + 0.013 mol/L NiSO_4

curve 2: 0.050 mol/L $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + 0.020 mol/L Na_2WO_4 + 0.013 mol/L NiSO_4 + 0.008 5 mol/L $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$

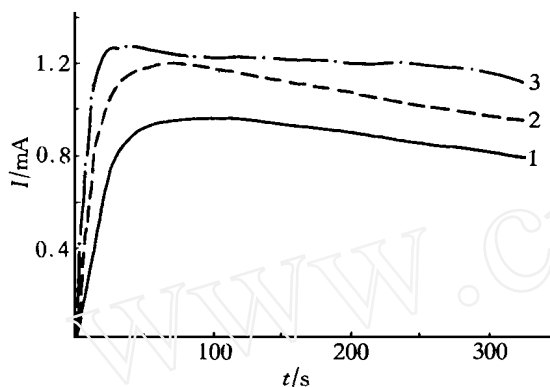


图2 玻碳电极上 Ni-W-B 合金恒电位暂态曲线
curve 1: - 1.25 V; 2: - 1.30 V; 3: - 1.35 V
Fig. 2 $I \sim t$ transient curve of Ni-W-B alloy
electrodeposition on glassy carbon electrode in
the solution of 0.050 mol/L $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ +
0.020 mol/L Na_2WO_4 + 0.013 mol/L NiSO_4
+ 0.0085 mol/L $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BN}$

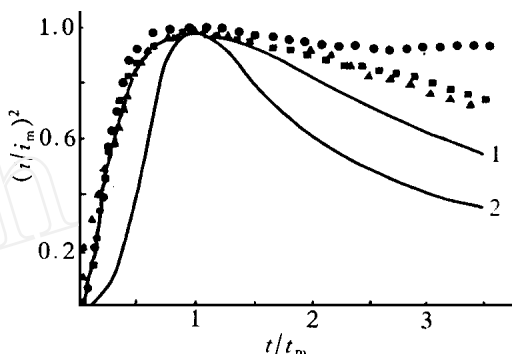


图3 对应于图2的无因次 $(i/i_m)^2 \sim t/t_m$ 曲线
Fig. 3 Non-dimensional $(i/i_m)^2$ vs t/t_m curve re-
lated to the data in Fig. 2
: - 1.25 V; : - 1.30 V;
: - 1.35 V

位阶跃的电流~时间暂态曲线,可以看出,各 $i \sim t$ 曲线均出现电流极大现象,再次说明 Ni-W-B 合金电沉积经历了成核过程.根据半球状晶核、扩散控制电结晶理论,其瞬时成核和连续成核的无因次 $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$ 关系式^[11]依次为.

$$\text{瞬时成核: } I^2/I_m^2 = 1.9542/(t/t_m) \cdot \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

$$\text{连续成核: } I^2/I_m^2 = 1.2254/(t/t_m) \cdot \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2)$$

式中 I 与 I_m 分别表示电流及电流的最大值, t 与 t_m 分别表示时间及电流达到 I_m 时的时间. 依据图2 $i \sim t$ 数据可得图3 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$

曲线,其中曲线1表示瞬时成核理论曲线,曲线2表示连续成核理论曲线.在不同的电位下, Ni-W-B 电结晶的 $(i/i_m)^2 \sim t/t_m$ 实验曲线如图3点线所示.与 Ni-W 合金的电结晶方式^[7-9]相似,各实验曲线均更靠近于瞬时成核理论曲线,表明 Ni-W-B 合金在玻碳电极上的电结晶初始过程遵循扩散控制瞬时成核和三维生长方式进行^[11,12].

从图3可以进一步注意到,实验曲线在 $t/t_m = 1$ 时 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 曲线与理论曲线贴近,而在 $t/t_m > 1$ 时, $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 实验曲线逐渐偏离理论曲线1,并随沉积电位

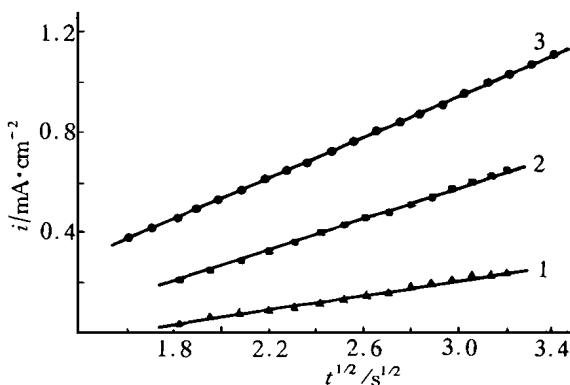


图4 对应于图2的 $I \sim t^{1/2}$ 曲线
Fig. 4 $I \sim t^{1/2}$ curves related to the data in Fig. 2
curve 1: - 1.25 V; 2: - 1.30 V; 3: - 1.35 V

负移偏离程度增大,说明随着电沉积的进行,由于电极表面析氢及玻碳表面逐渐被沉积层所代替,Ni-W-B合金的电沉积机理逐渐发生了变化.对电结晶瞬时成核初期(即 $t \ll t_m$),有近似式^[11]:

$$I = nFD^{3/2} t^{-1/2} N K C t^{1/2} \quad (3)$$

其中 $K = (8 CM /)^{1/2}$, I : 电流密度 ($A \cdot cm^{-2}$), F : 法拉第常数 ($C \cdot mol^{-1}$), n : 电荷数, D : 扩散系数 (cm^2 / s), N : 晶核数密度 (cm^{-2}), M : 分子摩尔质量 ($g \cdot mol^{-1}$), ρ : 密度 ($g \cdot cm^{-3}$), C : 摩尔浓度 ($mol \cdot cm^{-3}$).

取图 2 曲线上上升部份(初始阶段)的值作 $I \sim t^{1/2}$ 的关系图如图 4. 可见 I 与 $t^{1/2}$ 呈现较好的线性关系. 从式 (3) 可知, 如假定扩散系数 D 对电位的变化不显著, 则晶核数密度 N 与 $I \sim t^{1/2}$ 直线的斜率成正比, 斜率越大表明成核数目越多. 由图 4 计算, 在恒定电位为 -1.25 V, -1.30 V 和 -1.35 V, 其直线斜率分别为 1.5×10^{-4} , 3.1×10^{-4} 和 $4.1 \times 10^{-4} A \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1/2}$, 表明沉积电位负移, 即过电位提高, 电极表面上晶核数密度 N 增加.

2.3 Ni-W-B 合金电沉积层微晶尺寸

在规定的镍钨硼合金镀液组成和沉积条件下, 分别改变沉积电流密度 (A / dm^2) 为 2.0, 4.0, 8.0 和 12.0, 所得 Ni-W-B 合金镀层的 X 射线衍射 (XRD) 实验结果分别由图 5 曲线 1, 2, 3 和 4 表示. 该图表明, 在 2θ 为 43.5° 附近出现合金电沉积层的衍射峰, 其半峰宽的宽化程度都较大. 经计算, Ni-W-B 合金电沉积层的微晶尺寸均为纳米级尺寸. 当沉积电流密度从 $2.0 A / dm^2$ 增大至 $4.0, 8.0$ 和 $12.0 A / dm^2$ 时, 相应的微晶尺寸也从 $2.1 nm$ 增大至 $3.0 nm, 3.4 nm$ 和 $3.6 nm$.

在金属(或合金)的电结晶过程中, 都存在着离子于界面上放电形成吸附原子, 吸附原子扩散进入晶格聚集成核和生长等过程. 电沉积层的晶块尺寸大小取决于成核和生长的相对速度. 若忽略沉积电流效率等因素的影响, 在相同的沉积电流密度下, 于镀液中加入添加剂, 结果金属的电沉积速度相同, 而沉积过电位提高, 成核数增大, 即有利于电结晶过程中晶核的形成, 则所获得的沉积层微晶尺寸减小. 本实验中, 电位阶跃实验表明随沉积电位提高, Ni-W-B 合金电结晶的晶核数目增大, 即有利于晶核的形成. 而 XRD 实验结果进一步说明, Ni-W-B 合金沉积电流密度提高尽管导致沉积过电位的增大, 有利于晶核的形成, 但电流密度提高同时更加有利于晶核生长, 于是在本实验的镀液组成和沉积条件下所得合金沉积层的微晶尺寸即随电流密度增大而逐渐增大; 此外随着电沉积的不断进行, Ni-W-B 合金的沉积机理也逐渐发生了变化, 也许这将有利于

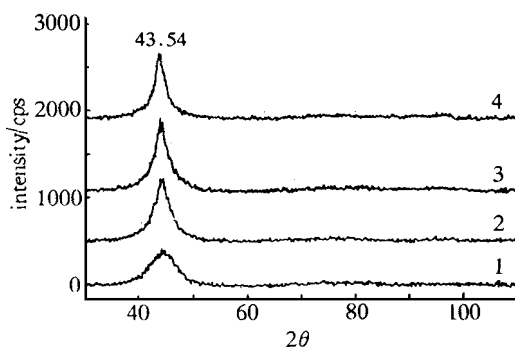


图 5 Ni-W-B 合金电沉积层的 X 射线衍射图沉积电流密度 (A / dm^2) : 1: 2; 2: 4; 3: 8; 4: 12

Fig. 5 XRD patterns of Ni-W-B alloy electrodeposited from different current densities (A / dm^2): curve 1) 2; 2) 4; 3) 8; 4) 12

晶核的生长,使微晶尺寸逐渐增大.

Electrocrystallization Mechanism and Grain Sizes of Ni-W-B Alloy Electrodeposits

YANG Fang-zu^{*}, CAO Gang-min, HU Xiao, XU Shu-kai, ZHOU Shao-min

(Chem. Dept., State Key Lab. For the Phys. Chem. of the Solid Surf.,
Insti. Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: The electrodeposition characteristics and grain sizes of Ni-W-B alloy have been studied by cyclic voltammetry, potentiostatic step and X-ray diffraction (XRD). The results showed that Ni-W-B alloy electrodeposit obtained from the solution containing ammonium citrate as a complexing agent was presented in the lower electrochemical activity compared with Ni-W alloy. Based upon the $i \sim t$ curves of potentiostatic step, it was revealed that electrocrystallization of Ni-W-B alloy on glassy carbon followed the mechanism of instantaneous nucleation and three dimensional growth with diffusion controlled. The crystal nucleus number on the surface of electrode was raised by the increase of overpotential. According to XRD experimental results, the grain sizes of the alloy deposits were gradually increased by the rising of deposition current densities, which elucidates that the increase of current density was more benefit to nucleus growing during the electrocrystallization of Ni-W-B alloy.

Key words: Ni-W-B alloy, Electrodeposition, Nucleation, Grain size

References:

- [1] Lindsay J. Advanced techniques for replacing chromium[J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 84(2): 24.
- [2] Sharif M E. Replacing hexavalent chromium in electroplating[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1997, 75(6): B143.
- [3] Croonick G A, Scruggs D M. A low environmental-risk replacement for chromium and electroless nickel[J]. Metal Finishing, 1994, 92(4): 13 - 16.
- [4] Isaev N, Osteryoung J G. Electrodeposition of Ni-W-B amorphous alloys[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(12): 1 091 - 1 097.
- [5] Scruggs David M, Croopnick Gerld A. Electrodeposition of nickel - tungsten amorphous and microcrystalline coatings[P]. U S Pat. 5389226 (14 Feb. 1995).
- [6] Onoda Motonovy, Tsucha Takeshi, Shimizu Kazuo, Watanabe Tooru. Method for electroplating nonferrous

- alloys[P]. JP Pat. 0559582 (09 Mar. 1993).
- [7] Zhenliang Li, Fangzu Yang, Shibing Yao, Shaomin Zhou. A study on the mechanism of Ni-W alloy electrocrystallization[J]. Journal of Xiamen University(Natural Science), 1999, 38(2): 230 ~ 234.
- [8] Ling Huang, Junxiu Dong, Fangzu Yang, Shukai Xu, Shaomin Zhou. Studies on cyclic voltammetry characteristics and initial behavior of nickel-tungsten electrodeposition[J]. Electroplating & Finishing, 1999, 18(1): 1 ~ 3.
- [9] Ling Huang, Junxiu Dong, Fangzu Yang etc. Studies on the mechanism, structure and microhardness of Ni-W alloy electrodeposits[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1999, 77(5): 185 - 187.
- [10] Fletcher S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation growth/collision[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 917 - 923.
- [11] Scharifker B, Hills G. Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879 - 889.
- [12] Greef R, Peat R, Peter L M et al. Instrumental methods in electrochemistry[J]. Ellis Horwood, Chichester, 1985: 304.