

文章编号: 1009-038X(1999)04-0064-04

Co /SiC 复合电沉积过程

刘松琴, 郑秋容, 张革新, 张景尧

(无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 研究了普通镀钴溶液中碳化硅微粒与基质金属钴形成复合镀层的电沉积过程. 结果表明, 在小的微粒载荷量下, 复合电沉积过程由微粒向阴极的传输所控制. 而在大的微粒载荷量下, 小电流密度时复合电沉积过程由微粒的强吸附所控制, 大电流密度时复合电沉积过程由微粒向阴极的传输所控制.

关键词: 复合电沉积; 共析量; 载荷量; 阴极电流密度

中图分类号: Q 646.54 文献标识码: A

近年来, 复合电沉积技术作为一种获得具有特殊功能的复合镀层的方法在工程中得到较多应用. 根据基质金属及选用微粒的种类不同, 所得复合镀层具有各种不同功能. 如以镍、镍基合金、铬为基质金属, 以硬固体微粒如碳化硅、碳化钨、氧化铝等为分散相所得的复合镀层具有高的硬度及耐磨性能; 而以钴为基质金属, 加入碳化铬或碳化硅等硬质微粒所得的复合镀层则具有很好的高温耐磨性能, 能应用于飞机发动机零件、活塞环、制动器等制造, 具有很好的应用前景^[1].

随着复合电沉积技术的发展及相关理论的逐步完善, 人们对复合电沉积机理的研究也日趋深入, 提出了一些相关的机理. 如流体动力等因素起控制作用的机械截留或力学机理^[2]; 阴极与溶液界面间的电场起控制作用的电化学机理. Guglielmi 从电化学机理出发提出了基质金属与微粒共沉积的两步吸附模型^[3], 即第一步为吸附有金属离子及溶剂分子膜的微粒与阴极发生弱吸附, 这是物理吸附, 被吸附的微粒与悬浮于镀液中的微粒处于吸附平衡状态; 第二步为强吸附, 这是化学吸附, 处于弱吸附的微粒脱去所吸附的离子和溶剂化膜与阴极发生强吸附, 并在阴极上被电沉积的金属所掩埋, 进入镀层. Guglielmi 的两步吸附机理能解释很多电沉积过程, 如 Ni /SiC, Ni /TiO₂, Ni /WC 等系统^[3,4]. 但该模型未考虑搅拌等流体动力因素对复合电沉积的影响. Yeh S H 等考察搅拌作用对 Watts 型镀镍液中 Ni /SiC 复合电沉积的影响, 认为在高电流密度下, 金属电沉积的速度加快, 微粒在阴极上的共析量与微粒在阴极上的强吸附数量有关, 从而与阴极附近溶液中悬浮的微粒数量及微粒在阴极上发生弱吸附的数量有关, 即与微粒向阴极的传输有关^[5]. 此时可认为微粒向阴极的传输为

收稿日期: 1999-05-12; 修订日期: 1999-09-10

作者简介: 刘松琴 (1965 年 3 月生), 男, 江苏靖江人, 工学硕士, 讲师.

速度控制步骤,提出了相应的数学模型

$$\frac{T}{1-T} = \frac{n F d f k}{a D_K M} C_v \tag{1}$$

式中 α_v 为复合镀层中微粒的体积分数, h 为微粒在镀液中的载荷量(体积分数), n F d M 分别为金属离子被还原的电子数, 法拉第常数及被沉积金属的密度、相对原子质量. k 为搅拌速度 (r/min), f 为搅拌速度与微粒向阴极的传输速度之间的转换因子, a 为电流效率, D_K 为阴极电流密度.

作者研究了 Co/SiC 复合电沉积时, 镀液中不同微粒载荷量下, 电流密度 D_K 对微粒在镀层中共析量的影响, 并对电沉积过程进行了探讨.

1 实 验

实验采用普通镀钴溶液, 镀液组成及操作条件为: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 250 g/L, $NaCl$ 20 g/L, H_3BO_3 30 g/L; pH 4.5, 温度 $45^\circ C$, 所用试剂均为分析纯, $NaCl$ 为两次重结晶产物, 用去离子水配制镀液, 镀液体积 200 mL, 搅拌参数: 转速 400 r/min, 阳极为钛板, 阴极为不锈钢平板, 采用恒电流电镀. SiC 的平均粒度为 $4\sim 5\mu m$. 镀液中微粒载荷量体积分数分别为 0.5‰, 1.43‰, 5.71‰, 1.43%, 2.28%, 4.28%.

镀层中 SiC 微粒的共析量按称量法测定. 将电沉积前后的试样在相同的工作条件下分别称重, 得到镀层的质量, 然后用稀硝酸溶液溶解镀层, 过滤所得悬浊液, 用去离子水反复清洗沉淀, 再用 EDTA 滴定滤液中 Co 离子, 确定镀层中 Co 的含量, 进而求出 SiC 微粒的含量. 取 Co 和 SiC 平均密度分别为 $8.9 g/cm^3$ 和 $3.2 g/cm^3$, 即可算出微粒在镀层中的体积分数即共析量 α_v .

2 结果与讨论

2.1 实验结果

电沉积过程中, 保持阴极电流密度 D_K 不变, 改变镀液中 SiC 微粒的悬浮量 h , 分别沉积 $20\sim 30\mu m$ 厚的镀层, 分析测得复合镀层中 SiC 微粒的含量, 求出共析量 α_v (体积分数). 然后保持镀液中 SiC 微粒载荷量不变, 改变阴极电流密度, 分别沉积 $20\sim 30\mu m$ 厚的镀层. 经分析测定镀层中 SiC 微粒的含量, 从而算出 SiC 微粒的共析量, 结果见图 1. 可见, 随着镀液中 SiC 微粒载荷量的增加, 镀层中 SiC 微粒的共析量增加, 且在含量较小及较大时, 共析量随阴极电流密度的变化出现不同的变化规律. 即当 h 较小时, α_v 随 D_K 的增加而减少; 而当 h 较大时, α_v 先是增加, 在 D_K 较大时, α_v 随 D_K 的增加而减少.

2.2 结果讨论

在不同的载荷量下, 电流密度对共析量的不同影响是由其电沉积过程决定的. 当采用相同的搅拌条件 (方式, 速度相同), 在镀液中微粒载荷量较小时, 通过搅拌产生的对流作用而到达阴极表面的微粒相对较少, 产生弱吸附 (截留) 的微粒数也少, 因此即使在小的电流密度

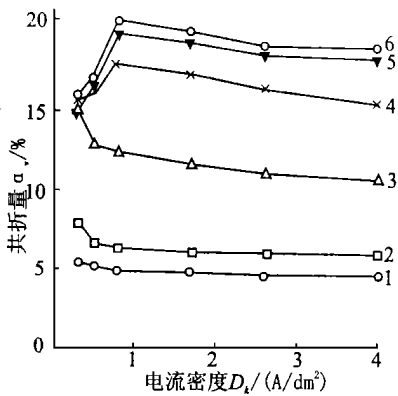


图 1 不同载荷量下共析量与电流密度的关系

下,这些弱吸附的微粒也能发生强吸附而进入镀层.由于微粒在阴极表面上的强吸附速率取决于微粒表面吸附的金属离子在阴极上被还原的量^[6].因此随着电流密度的增加,金属在阴极上还原速率增加,微粒在阴极上的强吸附速率及微粒进入镀层的速率也加快.但在搅拌条件相同条件下,通过对流作用传输到阴极表面的微粒数并未增加,从而发生强吸附的微粒数以及进入镀层的微粒数也未相应增加,而随电流密度增加,金属原子沉积速度加快,即随镀层中金属原子的含量增加,导致微粒在镀层中的共析量下降.此时微粒向阴极的传输是复合电沉积的控制步骤.根据 Yeh S H模型在恒搅拌速度及恒电流密度下,若电流效率不变, h 与 $T/(1-T)$ 应成线性关系.图 2中良好的线性关系说明在较小载荷量下,整个 D_k 范围内,复合电沉积均由微粒向阴极的传输所控制.

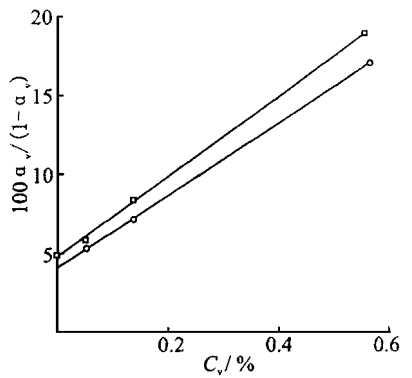


图 2 $100\alpha_v/(1-\alpha_v)$ 与 φ_v 的关系

当镀液中微粒载荷量较大时,在相同搅拌条件下,通过对流作用传输到阴极表面的微粒相对较多,因而产生弱吸附的微粒数较多,在阴极电流密度相对较小时(本实验发现在 $D_k < 0.8$ 时),由于微粒表面吸附的金属离子在阴极上还原速度慢导致微粒进入镀层的速度慢.而随着电流密度的增加,被微粒吸附的金属离子的沉积速率加快,微粒进入镀层的速率加快,共析量增加.由于此时在阴极表面上弱吸附的微粒数较多,因而随着电流密度的增加,微粒进入镀层的速率取决于微粒在阴极上强吸附的速率,此时强吸附为整个复合电沉积的控制步骤. Guglielmi 根据其所提出的两步吸附模型,在假设强吸附步骤为复合电沉积的控制步骤的条件下,通过理论推导,得出了如下数学模型:

$$\frac{(1-T_v)h_v}{T_v} = \frac{W i_0}{n F d v_0} e^{(A-B)\eta} \left[\frac{1}{k} + h \right] \quad (2)$$

式中 W 为金属原子量, i_0 为金属电沉积的交换电流密度, η 为阴极过电位 (V), v_0 为微粒弱吸附覆盖度为 100% 且阴极过电位为 0 V 时的微粒强吸附速率, A B 分别表示反映电极与溶液界面间电场对金属电沉积和对微粒强吸附影响程度的常数, k 为微粒弱吸附速率常数, n F d h T_v 同式 (1). 由 (2) 式看出, 一个符合两步吸附机理且强吸附步骤为速度控制步骤的电沉积过程, 其特征是 $(1-T_v)h_v/T_v$ 与 h 呈线性关系, 若以 $(1-T_v)h_v/T_v$ 与 h 作图, 应得一直线. 在不同过电位即不同 D_k 下, 如此作图将得一组具有不同斜率的直线. 图 3 为 Co/SiC 体系在大载荷量, 较低电流密度时得到的 $(1-T_v)h_v/T_v$ 对 h 的关系图, 由图 3 看出, 在每一电流密度下均得到一条直线, 表明 SiC 微粒与 Co 共沉积过程在大载荷量, 低电流密度时符合 Guglielmi 的两步吸附机理. 且强吸附过程为速度控制步骤.

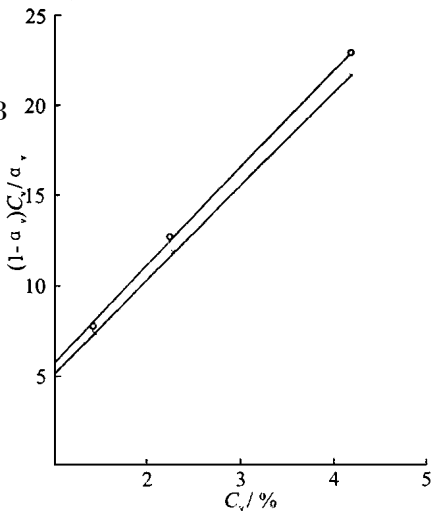
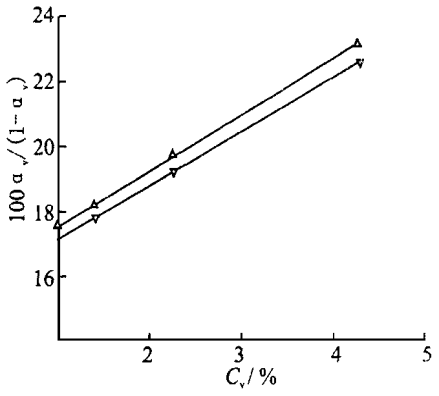


图 3 $(1-T_v)h_v$ 与 h 的关系

由图 1 还可看出, 在镀液中微粒载荷量较大且当电流密度增大到一定值时, 微粒在镀层

中的共析量达到一最大值,继续加大电流密度,共析量会逐渐降低.这是因为在搅拌条件相同的情况下,由于电流密度加大,金属离子电沉积速度加快,而通过对流作用向阴极表面传输微粒的速度并未加快,即微粒在阴极表面上发生弱吸附的速率并未加快.因而微粒在镀层中的共析量下降,此时与小载荷量时情形一样,微粒向阴极的传输是复合电沉积的控制步骤.图 4 中良好的线性关系证明了这一点.



3 结 论

Co/SiC体系电沉积过程随镀液中 SiC微粒载荷量不同而不同.在大的载荷量下,小电流密度区,复合电沉积过程受微粒的强吸附步骤控制,而在大载荷量,大电流密度及在小载荷量时,复合电沉积过程受微粒向阴极的传输所控制.

参考文献:

- [1] 郭鹤桐.复合镀层——复合材料中的一支新军 [J].材料保护, 1990, 23(1, 2): 55~ 59
- [2] KARIAPPER A M J, FOSTER J, Further studies on the mechanism of electrodeposited composite coatings[J]. Trans Inst Met Finish, 1974, 52 87~ 91
- [3] GUGLIELMIN. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths [J]. J Electrochem Soc, 1972, 11(8): 1009~ 1012
- [4] 覃奇贤,朱龙章,刘淑兰等.镍-碳化钨微粒复合电沉积机理的研究 [J].物理化学学报, 1994, 10(10): 892~ 896
- [5] YEH S H, WAN C C. A study of Ni/SiC composite plating in the watts bath [J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 84(3): 54~ 58
- [6] CELIS J P, ROOS J R, BUELENS C. Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with a metal matrix [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(6): 1402~ 1406

The Mechanism of Co/SiC Composite Electrodeposition

LIU Song-qing, ZHENG Qiu-rong, ZHANG Ge-xin, ZHANG Jing-yao

(School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract Codeposition process of particles SiC with matrix metal Co from Co plating bath was studied. The experimental results show that the composite electrodeposition is controlled by the transfer of particles to the cathode when the dispersion amount is small. With large amount dispersion, the codeposition is first controlled by the strong adsorption of particles on the cathode at low current density and at high current density it is again controlled by the transfer of particles to the cathode.

Key words composite plating; codeposition amount; dispersion amount; cathodic current density