

电沉积 Zn-Ni 合金镀层的阴极极化

董鹏, 张英杰, 范云鹰

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

[摘要] 为了研究 Zn-Ni 合金镀层的电沉积机理, 采用三电极体系下的动电位法测定了电沉积 Zn-Ni 合金镀层的阴极极化曲线, 并研究了添加剂浓度对阴极极化的影响。结果表明: 添加剂 DZN 的最佳用量是 15 mL/L。当电流密度在 $0.32 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 区间时, Zn-Ni 合金镀层的沉积属于异常共沉积, 添加剂通过复配, 效果好于单独添加, 这是由于 DZN 型添加剂具有良好的选择性吸附作用。

[关键词] 电沉积; 阴极极化; 合金镀层; 锌镍合金; 添加剂

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0010-02

The Cathodic Polarization of Electrodepositing Zn-Ni Alloy Coatings

DONG Peng, ZHANG Ying-jie, FAN Yun-ying

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

[Abstract] In order to study the mechanism of electrodepositing Zn-Ni alloy coatings, the curve of cathodic polarization of electrodepositing Zn-Ni alloy coatings was determined by changing potential in the system of three electrodes, and the influence of concentration of additive on the cathodic polarization was studied. The results show that the optimum addition of DZN additive is 15 mL/L. Zn-Ni alloy coatings' codeposition belongs to abnormal codeposition when the current density is between 0.32 A/dm^2 and 20 A/dm^2 . The effect of combination of additive is better than single addition, as a result of satisfactory selective adsorption of DZN additive.

[Key words] Electrodeposition; Cathodic polarization; Alloy coatings; Zn-Ni alloy; Additive

0 引言

有关 Zn-Ni 合金共沉积的机理研究, A. Brenner^[1] 认为析氢导致电极界面 pH 值升高, 产生 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉积层, 从而阻碍了 Ni 的沉积, 福岛久哲^[2] 通过测定阴极附近 pH 值的变化支持了 A. Brenner 提出的异常共沉积观点。虽然对于 Zn-Ni 合金是如何在阴极发生共沉积的, 国内外的专家学者们对此已作了大量的研究, 但是由于影响合金电沉积的因素较多, 而大家研究的体系也是千差万别, 所以目前还不能很确切合理地解释影响合金电沉积的各种因素, 也不能从理论上确定决定合金镀层成分及结构的参量^[3-5]。为了研究 Zn-Ni 合金镀层的电沉积机理, 作者采用三电极体系下的动电位法测定了电沉积 Zn-Ni 合金镀层的阴极极化曲线, 并研究了添加剂浓度对阴极极化的影响, 从电化学的角度对 Zn-Ni 合金镀层的电沉积机理进行了探讨。

1 试验方法

本项研究中使用的仪器为 HDV-7C 型恒电位仪、HD-1A 型信号发生器和 3086 型 X-Y 记录仪; 研究电极用低碳钢片, 裸露

面积为 1 cm^2 , 其他部分绝缘; 辅助电极为铂电极; 参比电极为饱和甘汞电极; 恒电位仪扫描速度为 5 mV/s ; 采用磁力搅拌。阴极极化曲线采用动电位法进行测定, 其电路图如图 1 所示。

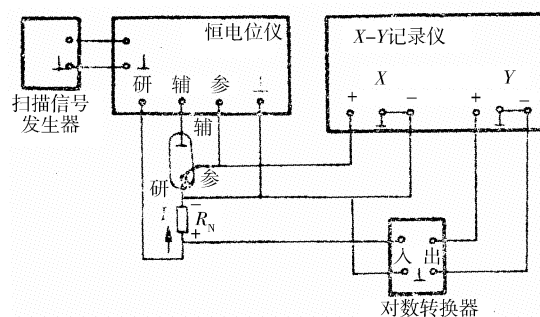


图1 三电极体系动电位法测定
阴极极化曲线的电路图

Figure 1 The circuit diagram of determining the curve of cathodic polarization by changing potential in the system of three electrodes

2 结果与讨论

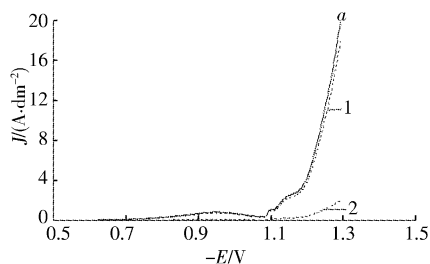
2.1 电沉积 Zn-Ni 合金镀层的阴极极化

在三电极体系下采用动电位法测定了电沉积 Zn-Ni 合金镀层的阴极极化曲线, 并采用分解法^[6] 计算绘制了 Zn、Ni 的分极化曲线, 如图 2 所示。测定阴极极化时的镀液组成及工艺条件

[收稿日期] 2006-11-11

[作者简介] 董鹏 (1980-), 男, 黑龙江鹤岗人, 博士研究生, 从事金属腐蚀与防护的研究。

为: 20g/L ZnCl_2 , 50g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100g/L NH_4Cl , 20g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 添加剂适量, pH 值为 2.8, 温度为 20℃。



a——电沉积 Zn-Ni 合金镀层的阴极极化曲线;
1——Zn 的分极化曲线; 2——Ni 的分极化曲线

图2 电沉积 Zn-Ni 合金镀层的
阴极极化曲线及 Zn、Ni 的分极化曲线

Figure 2 The curve of cathodic polarization of electrodepositing
Zn-Ni alloy coatings and the disaggregation curve of
cathodic polarization of zinc and nickel

一般情况下, Ni 的电极电位要正于 Zn, 但是由图 2 可知, 当电流密度在 $0.32 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 区间时, Zn 的分极化曲线(合金共沉积时 Zn 的真实极化曲线)要比 Ni 的分极化曲线(合金共沉积时 Ni 的真实极化曲线)靠左, 说明 Zn-Ni 合金镀层在阴极沉积时, 本来电位较负的 Zn 先于电位较正的 Ni 沉积, 因此在此区间 Zn-Ni 合金镀层的电沉积属于异常共沉积, K. Higashi^[7] 认为是由于阴极表面析氢, 使阴极表面附近的 H^+ 浓度下降, pH 值升高, 生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体膜, 吸附在阴极表面上, 抑制了镍元素的沉积, 而锌的沉积不受影响, 这就导致了异常共沉积; 当电流密度低于 0.32 A/dm^2 时, 镀层镍含量高于镀液中的镍含量, 表明镍优先沉积, 属于正常共沉积; 当电流密度大于 20 A/dm^2 时, 镀层中 Zn 的质量分数明显下降, 这是由于析出 Zn 的过程中产生浓差极化, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体膜被击穿引起的。

2.2 添加剂对阴极极化的影响

添加剂在电沉积的过程中起着相当重要的作用, 氯化物电镀 Zn-Ni 合金中使用的添加剂类型很多, 常用的有醛类, 如胡椒醛、氯苯甲醛和肉桂醛等; 有机羧酸类, 如抗坏血酸、氨基乙酸、苯甲酸和烟酸等; 磺酸类, 如木质素磺酸钠和萘酚二磺酸等; 酮类, 如苯亚甲基丙酮、芳香烯酮和苯乙基酮等; 杂环化合物等; 无机光亮剂有铈和钡的硫酸盐或碳酸盐等^[8]。为了研究添加剂对阴极极化的影响, 作者经过大量实验筛选出酮类和有机羧酸类两类添加剂, 并测定了其加入到基础溶液里的阴极极化曲线, 如图 3 所示。基础溶液组成及工艺条件为: 20g/L ZnCl_2 , 50g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100g/L NH_4Cl , 20g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 值为 2.8; 温度为 20℃。

由图 3 可以看出, 在基础溶液里分别加入 1 号、2 号添加剂时的沉积电位均要比没有加添加剂时的沉积电位负很多。为了得到更加光亮、细致的镀层, 作者对 1 号和 2 号添加剂进行了复配, 得到了 DZN 型添加剂, 如图 3 中曲线 d 所示, 其极化程度较 1 号、2 号单独添加时的极化又增大了许多, 这是由于 DZN 型添加剂具有良好的选择性吸附作用, 它对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 放电过程起抑制作用, 能提高阴极极化, 使 Zn-Ni 合金镀层晶粒细化。

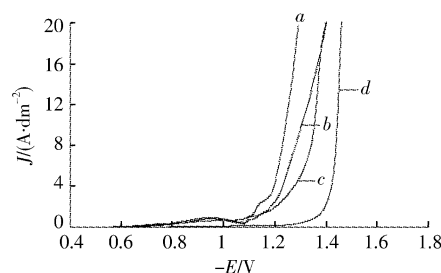


图3 加入添加剂时的阴极极化曲线

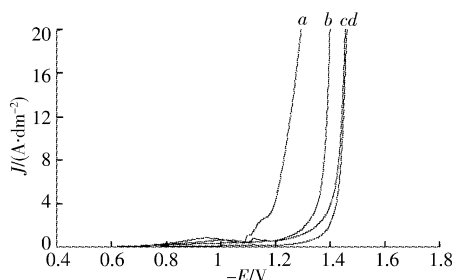
a——基础溶液; b——基础溶液 + 20mL/L 1 号添加剂;
c——基础溶液 + 20mL/L 2 号添加剂;
d——基础溶液 + 20mL/L DZN 添加剂

Figure 3 The curve of cathodic polarizations when adding additive

2.3 添加剂浓度对阴极极化的影响

为了更精确地确定添加剂 DZN 的用量, 本文考察了镀液中添加剂浓度对阴极极化的影响, 并测定了镀液中加入不同浓度的添加剂时阴极极化曲线, 如图 4 所示。测定阴极极化时的基础溶液组成及操作条件为: 20g/L ZnCl_2 , 50g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100g/L NH_4Cl , 20g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 值为 2.8, 温度为 20℃。

由图 4 可以看出, 电沉积 Zn-Ni 合金镀层时, 添加剂的浓度变化对合金电沉积的阴极极化曲线影响开始很大, 但随着添加剂的浓度不断增大, 它对合金电沉积时的阴极极化影响越来越小。添加剂通过复配使镀层更加光亮、细致, 当加入到 15mL/L 时即可达到镜面光泽。



a——基础溶液; b——基础溶液 + 10mL/L 添加剂;
c——基础溶液 + 15mL/L 添加剂; d——基础溶液 + 20mL/L 添加剂

图4 不同添加剂浓度时的阴极极化曲线

Figure 4 The curve of cathodic polarizations when adding different
concentration of additive

3 结 论

在本试验中, 由分解法绘出的 Zn、Ni 的分极化曲线可知, 当电流密度在 $0.32 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 区间时, Zn-Ni 合金镀层的电沉积属于异常共沉积; 当电流密度低于 0.32 A/dm^2 时, 镀层镍含量高于镀液中的镍含量, 表明镍优先沉积, 属于正常共沉积; 当电流密度大于 20 A/dm^2 时, 镀层中 Zn 的质量分数明显下降, 这是由于析出 Zn 的过程中产生浓差极化, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体膜被击穿引起的。添加剂的加入对 Zn-Ni 合金电沉积的阴极极化行为影响很大, 并且添加剂通过复配效果好于单独添加。这是由于 DZN 型添加剂具有良好的选择性吸附作用, 它对 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 放

(下转第 19 页)

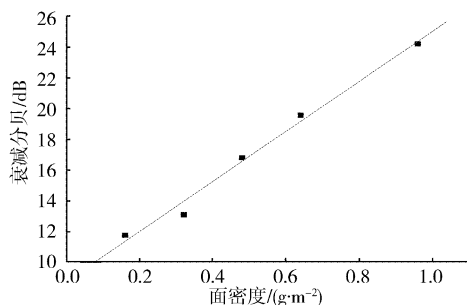


图3 装载量2g/L制备的镀镍竹纤维
在不同面密度下的8mm波衰减性能

Figure 3 The 8mm microwave attenuation capability
on condition of different test surface density of nickel
plating bamboo fibre prepared on plating loadage 2g/L

$I = I_0 \exp(-kCl)$ 描述,式(3)中:透过率 $T = I/I_0$, k 为由材料决定的系数, C 为干扰材料浓度, l 为吸收层厚度。将式(3) $I = I_0 \exp(-kCl)$ 与式(2) $A = -20\log T$ 联立,进行必要的数学处理,就可以看到 C 与 A 具线性关系。本试验的结果较好地证实了这一关系。

2.3 金属化竹纤维与其它吸波材料的性能对比

将金属化竹纤维的8mm波衰减性能数据膨胀石墨、铝箔条、镀铝玻璃纤维、PAN碳纤维的8mm波衰减性能数据进行对比(见表1),对比结果表明金属化竹纤维在密度与衰减性能方面均具有优势,是一种极具有发展潜力的新型8mm波干扰材料。

表1 金属化竹纤维与其它干扰材料的8mm波性能
Table 1 The 8mm microwave attenuation capability of
metallized bamboo fibre and other interfere materials

干扰材料	面密度/(g·m ⁻²)	8mm 衰减分贝/dB
膨胀石墨	9.88	18.0
铝箔条	—	13.2
镀铝玻璃丝	—	17.5
PAN 碳纤维	—	18.7
镀铜竹纤维	0.64	17.5
镀镍竹纤维	0.96	24.2

3 结 论

在试验采用的化学镀工艺条件下,竹纤维可形成外观类似金属粉的微型金属化纤维。金属化竹纤维因其金属镀层所具有的电磁学性能而通过吸收和散射的共同作用衰减8mm波。化学镀工艺参数对金属化竹纤维的衰减性能有一定影响。对于相同化学镀工艺制备的试样,随试样用量的增加,其衰减分贝数增加。实验所制备的金属化竹纤维对8mm波具有较好的衰减性能,表明通过金属化的方式对竹纤维进行表面改性所研制的新型微波干扰材料具有较好的研究前景。

[参 考 文 献]

- [1] 张振华,孟锦宏,曹晓晖. 空心玻璃微珠表面金属化及电磁性能[J]. 表面技术,2006,35(5):10-11
- [2] 葛凯勇,王群,毛倩瑾,等. 空心微珠表面改性及其吸波特性[J]. 功能材料与器件学报,2003,9(1):67-70
- [3] 郭伟凯,李家俊,赵乃勤,等. 纤维类雷达波吸收剂的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2003,(6):12-15,46
- [4] Terskaya I N, Budanov V V, Makarov S V, et al. Electroless nickel and copper plating of carbon fibers with the use of sulfur-containing reducing agents[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2004, 77(2):236-240
- [5] 刘海波. 镀铝玻璃纤维电磁屏蔽材料屏蔽性能的测试与研究[J]. 中国建材科技,2000,(4):38-40
- [6] 黄少强,邱文革. 玻璃微球表面化学镀银[J]. 电镀与涂饰,2004, 23(1):7-9
- [7] 肖友军. 玻璃纤维表面化学镀 Cu 及其催化脱氢性能研究[J]. 表面技术,2000,29(2):11-14
- [8] 牛继涛. 镀铝玻璃纤维工艺的探讨[J]. 光电对抗与无源干扰, 2002,(1):20-23
- [9] 肖加余,曾竟成,王春奇,等. 高性能天然纤维复合材料及其制品研究与开发现状[J]. 玻璃钢/复合材料,2000,(2):38-43
- [10] 关华,潘功配,周遵宁,等. 可膨胀石墨发烟剂对毫米波衰减性能的试验研究[J]. 火工品,2004,(2):1-3

(上接第11页)

电过程起抑制作用,能提高阴极极化,使 Zn-Ni 合金镀层晶粒细化。

[参 考 文 献]

- [1] Brenner A. Electrodeposition of Alloys [M]. New York and London: Academic press,1963.
- [2] Fukushima M, Akigama T. Mechanism of the electrodeposition of Zn with iron-group metals from sulfate baths[J]. 金属表面技术,1982,33(11):20-24
- [3] 何为. 锌镍合金的异常共沉积与正常共沉积的转变[J]. 表面技术,1998,27(2):22-24
- [4] 李华锋,周晓荣,柳立名,等. 弱酸性电镀光亮锌镍合金的研究[J]. 电镀与涂饰,1999,18(1):8-12
- [5] 肖作安,费锡明,邹勇进. 锌镍合金镀层耐腐蚀性的研究[J]. 材料保护,2005,38(3):15-17
- [6] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 1. 北京:国防工业出版社,1993.
- [7] Higashi K, Fukushima M, Urakawa T. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt[J]. J Electrochemical Society, 1981, 128(10):2081-2085
- [8] 屠振密,韩书梅,杨哲龙,等. 防护装饰性镀层[M]. 北京:化学工业出版社,2004.