

镍镀层表面钼酸盐-磷酸盐阴极彩色配合物膜的光电子能谱表征

李道华

(内江师范学院化学与生命科学系, 四川 内江 641112)

[摘要] 为了赋予金属表面美观的外表,提高表面的光洁度和清洁度,增强金属的抗腐蚀性能,用含 Mo、P 的钼酸盐-磷酸盐着色液对镍镀层进行阴极着色处理,得到蓝紫色、金黄色、绿色和草绿色等多种不溶性的彩色配合物着色膜,膜层具有良好的装饰性能。光电子能谱(XPS 和 AES)分析结果表明,膜层的厚度分别为 300、175、80、120nm,膜层中 Mo 以 +6、+4 价共存,P 为 +5 价。从其 AES 深度剥蚀曲线的组成恒定区求得金黄色膜层的组成约为:26.6%Mo、11.8%P、5.3%Na、56.3%O。

[关键词] 镍镀层;阴极彩色配合物着色膜;钼酸盐-磷酸盐;光电子能谱;结构表征

[中图分类号] TG177;TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0026-02

Photoelectron Spectrometer Characterization on the Colored Coordination Compound Films of Molybdate-inorganic Phosphates on Nickel Plate

LI Dao-hua

(Department of Chemistry and Life Science, Neijiang Normal University, Neijiang 641112, China)

[Abstract] In order to give the appearance of the metal surface and improve the surface finish and cleanliness, reinforce metal corrosion resistance, by means of the interface reactions of nickel plate surface, insoluble coordination compound films were formed with a metallic luster of various colors changing in accordance with the reaction time. The films are functional finishing layers, possessing not only decorative properties, but also improving the brightness and cleanliness of the metal surface. The results of the photoelectron spectrometer (XPS and AES) analyses show that the thicknesses of the films are about 300, 175, 80 and 120 nm. Mo existed as +6, +4 in the film, and P existed as +5. The elemental compositions in golden-yellow film were calculated on the AES depth profile curves: Mo 26.6%, P 11.8%, Na 5.3%, O 56.3%.

[Key words] Nickel plate; Colored coordination compound films; Molybdate-inorganic phosphates; Photoelectron spectroscopy; Structure characterization

究和分析^[1-2]。

0 引言

金属表面功能性配合物膜的研究为金属精饰的新技术和新工艺的不断涌现创造了条件。金属的着色是金属精饰的重要内容,通过热处理、化学浸渍或电化学反应,可以在金属表面得到具有各种不同颜色的膜,这种膜层属于功能性修饰层,不仅赋予金属表面以美观的外表,而且提高表面的光洁度和清洁度,增强金属的抗腐蚀性能。本文用含 Mo、P 的钼酸盐-磷酸盐着色液对镍镀层进行阴极着色处理,得到蓝紫色、金黄色、绿色和草绿色等多种不溶性的彩色配合物着色膜,用光电子能谱(XPS 和 AES)对这些配合物膜的组成、结构、性能和成膜机理进行了研

1 试验部分

采用普通 A₃ 钢片材料,经除锈、除油,用稀 HNO₃ 溶液活化、去离子水反复洗涤,常规光亮镀镍后,用去离子水洗涤干净。将试片作为阴极,在给定的条件下,分别电解着色不同的时间后取出,依次用蒸馏水和丙酮洗涤,并用冷风干燥,得到了镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜样品^[3]。着色条件为:30~50g/L (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O、50~110g/L NaH₂PO₄·H₂O、15~30g/L NaOH,阳极为不锈钢,电流密度为 300mA/dm²,pH=6.5,温度为 50℃。

光电子能谱(XPS 和 AES)用美国 Perkin-Elmer PHI-550 ESCA/SAM 多功能电子能谱仪测试,以 Al Kα(1486.6eV)X 射线为激发源,靶电压 10kV,靶电流 40mA。XPS 全扫描和高分辨谱测定时通能分别为 50eV 和 25eV,分析室压力为 10⁻⁷Pa,AES 分析中电子束压为 3kV,束流为 8μA,Ar⁺束压和束流分别为 4kV 和 15mA,溅射面尺寸为 5mm×5mm,在此条件下,用 Ta₂O₅ 作标

[收稿日期] 2007-10-29

[基金项目] 四川省教育厅资助科研项目(2006B075);内江师范学院自然科学基金资助项目(200604)

[作者简介] 李道华(1966-),男,四川安岳人,教授,学士,主要从事金属表面配位化学研究。

准,其刻蚀速率约为 5nm/min,结合能用 C_{1s} (284.6 eV) 标定,测定误差为 ± 0.1 eV。

2 结果与讨论

2.1 镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜的颜色变化

随着电解着色时间的变化,形成的配合物膜的颜色也不相同,其颜色变化列于表 1。

表 1 镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜的颜色

Table 1 The colors of coordination compound films on nickel plate

电解着色时间/min	2	5	10	15
配合物着色膜颜色	蓝紫色	金黄色	绿色	草绿色

2.2 镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜的元素组成

用光电子能谱 XPS 和 AES 研究电解着色不同时间所得的镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜的元素组成。图 1 中曲线 *a* 和曲线 *b* 分别为金黄色膜在 Ar^+ 溅射前、 Ar^+ 溅射 5min 后的 XPS 全扫描图,其余膜层的 XPS 全扫描图相似。从图 1 可知, Ar^+ 溅射前膜层表面可检测到 Mo、P、Na、O、C 信号峰, Ar^+ 溅射 5min 后,C 信号峰基本消失,而 Mo、P、Na、O 信号峰仍然很强,说明 C 是膜层表面吸收或污染所致,膜由 Mo、P、Na 和 O 元素组成。Ni 峰在 Ar^+ 溅射前后都没有出现,所以膜中不含 Ni,Ni 没有参与成膜反应,因此膜层本身的颜色与金属基体无关。

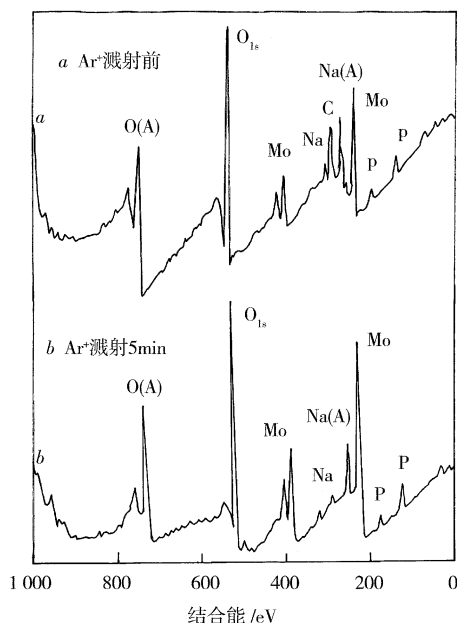


图 1 镍镀层表面金黄色配合物膜溅射前后的 XPS 全扫描图

Figure 1 Survey AES of the golden-yellow compounds films on nickel plate

在 Ar^+ 不断溅射膜层的同时,用 AES 结合深度剖析技术定量测定元素的相对原子质量分数,列于表 2 中,从表 2 可以看出,膜层中含有大量的 O、Mo 和 P,表明溶液中的钼酸盐和磷酸盐可以同时进入阴极着色膜^[4]。从其 AES 深度剥蚀曲线的组成恒定区可以求得膜层的组成,其中金黄色膜层的组成约为:26.6% Mo、11.8% P、5.3% Na、56.3% O (见表 2)。

2.3 镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜的厚度

图 2 和图 3 分别是蓝紫色和金黄色膜层元素组成的 AES

表 2 镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜的厚度和组成元素含量

Table 2 The thickness and composition of the elements in the compounds films on nickel plate

配合物膜层	元素含量 / %				膜层厚度 / nm
	Mo	P	Na	O	
蓝紫色	25.8	10.2	5.0	58.8	300
金黄色	26.6	11.8	5.3	56.3	175
绿色	25.8	9.7	4.8	59.5	80
草绿色	32.6	16.7	4.6	45.9	120

深度分布曲线,利用 Ta_2O_5 作为标准,在试验条件下的溅射速率为 5nm/min,由此计算出蓝紫色、金黄色、绿色和草绿色膜层的厚度分别约为 300、175、80、120nm (表 2)。从表 2 数据可知,成膜时间与膜的厚度之间不存在线性关系,这与阴极表面析氢有关,由于阴极上 H_2 的大量析出,导致阴极区溶液 pH 值升高,使部分在阴极上形成的钼酸和磷酸转变为更易溶的盐类,最后形成不同的颜色^[5]。

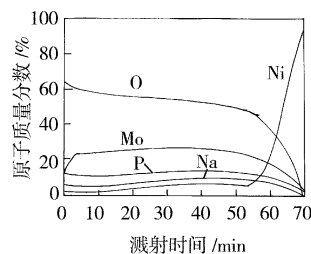


图 2 蓝紫色膜层的 AES 深度分布曲线

Figure 2 The AES depth profile curves of blue-purple films on nickel plate

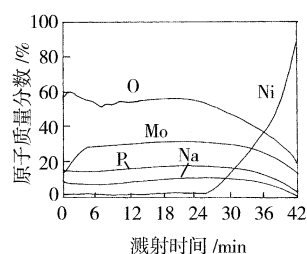


图 3 金黄色膜层的 AES 深度分布曲线

Figure 3 The AES depth profile curves of golden-yellow films on nickel plate

2.4 镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜的价态

为确定彩色配合物着色膜层中各元素的价态,在 Ar^+ 溅射前和溅射 5min 后元素组成基本恒定时分别测定了高分辨 XPS 谱,作为确定膜层中元素价态的依据,结果列于表 3 中。结果表明,在溅射前后,蓝紫色、金黄色、绿色和草绿色膜层中,Mo 结合能 231.8 ~ 232.8 eV,与 MoO_4^{2-} 中的 $Mo_{3d_{5/2}}$ (231.2 eV) 基本一致,Mo 结合能 229.1 ~ 229.6 eV,与 MoO_2 中的 $Mo_{3d_{5/2}}$ (229.3 eV) 接近,说明膜层中 Mo 呈 +6 和 +4 价^[6-8]。

表 3 镍镀层表面阴极彩色配合物着色膜层中元素 Mo 和 P 的结合能

Table 3 Binding energies of the elements in the compounds films on nickel plate

配合物膜层	溅射前 XPS 结合能/eV		溅射后 XPS 结合能/eV	
	$Mo_{3d_{5/2}}$	P_{2p}	$Mo_{3d_{5/2}}$	P_{2p}
蓝紫色	232.0, 229.1	133.4	232.2, 229.3	133.6
金黄色	231.9, 229.3	133.8	232.8, 229.6	133.5
绿色	232.2, 229.2	133.7	232.7, 229.2	134.0
草绿色	231.8, 229.3	133.6	232.2, 229.3	133.8

表 3 的结果还表明,溅射前后,在蓝紫色、金黄色、绿色和草绿色膜层中, P_{2p} 的结合能为 133.4 ~ 134.0 eV,与 PO_3^{3-} 中 P_{2p} 的 (下转第 36 页)

3 结 论

1) 将稀土氯化物 CeCl 加入镀铜液中,焊丝镀铜层质量明显提高。在基本镀铜液配方基础上,建议添加 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ g/L 的 CeCl。

2) 将 CeCl 添加到镀铜液中后,施镀工艺范围拓宽,施镀温度 30 ~ 50℃、施镀时间 5 ~ 15s 均可获得较佳镀铜层。

[参 考 文 献]

[1] 王惜宝. 化学镀铜各相关因素对焊丝镀铜层质量的影响[J]. 金属

(上接第 17 页)

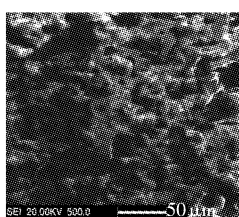


图 8 陶瓷层 SEM 表面形貌
Figure 8 The SEM micrograph
of the ceramic coating

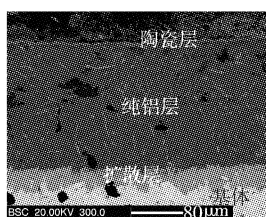


图 9 涂层 SEM 截面形貌
Figure 9 The SEM micrograph
of the coating

3 结 论

1) 浸镀温度越高,镀层厚度越厚,直到达到一峰值;浸镀时间越长,镀层厚度越大。通过本试验得出,在试验的浸镀参数范围内,适合球墨铸铁微弧氧化的浸镀工艺参数为浸镀温度 790℃,浸镀时间 12min。

2) 球墨铸铁浸镀后微弧氧化获得的涂层由涂层表面至基体依次为陶瓷层、纯铝层、扩散层、基体。

(上接第 27 页)

133.5eV 基本一致,说明膜层中 P 呈 +5 价,成膜过程中未被还原。

3 结 论

用含 Mo、P 的钼酸盐-磷酸盐着色液对镍镀层进行阴极着色处理,分别得到蓝紫、金黄、绿色和草绿色等多种不溶性的彩色配合物着色膜,膜层具有良好的装饰性能,表面配合物膜的形成使得镍镀层表面具有各种鲜艳的颜色。光电子能谱 XPS 和 AES 的分析结果表明,膜层的厚度分别为 300、175、80、120nm,膜层中 Mo 以 +6、+4 价共存,P 为 +5 价。从其 AES 深度剥蚀曲线的组成恒定区求得金黄色膜层的组成约为:26.6% Mo、11.8% P、5.3% Na、56.3% O。

[参 考 文 献]

[1] Ye X R, Xin F B, Xin X Q. LSV, XPS and AES investigations on

制品,1991,17(6):6-10

- [2] 李小泉. CO₂ 气体保护焊丝制造技术若干因素分析[J]. 焊接技术,1998,(2):41-43
- [3] 汤皎宁. 稀土元素对化学镀镍的影响[J]. 材料保护,1997,30(3):8-10
- [4] 赵占西,李铁熊. 镀铜 CO₂ 焊丝存在的缺陷及对策[J]. 焊接技术,2000,29(3):21-23
- [5] 谷新,王周成,林昌健. 络合剂和添加剂对化学镀铜影响的电化学研究[J]. 电化学,2004,10(1):14-19
- [6] 陈启武. 焊丝化学镀铜溶液的配制与维修[J]. 金属制品,2005,31(6):30-33

3) 热浸镀铝层分为表面富铝层及扩散层,扩散层晶体为柱状,与基体交错结合在一起,由 FeAl₃、Fe₂Al₃ 相组成;微弧氧化获得的陶瓷层主要为 α-Al₂O₃ 相和 γ-Al₂O₃ 相,陶瓷层是在浸镀的铝层上原位生长的。

[参 考 文 献]

- [1] 卢立红,沈德久,王玉林. Q235 钢热浸镀铝微弧氧化层的生长规律[J]. 电镀与涂饰,2002,21(6):5-7
- [2] 杜继红,李争显,慕伟意. 不锈钢-铝复合材料表面微弧氧化陶瓷膜的研究[J]. 表面技术,2004,33(1):35-37
- [3] 卢立红,沈德久,王玉林,等. Q235 钢热浸镀铝层的微弧氧化[J]. 腐蚀与防护,2001,22(2):58-60
- [4] 苗立贤,张新国,苗宇. 热浸镀铝工艺的应用[J]. 金属热处理,1997,(6):25,36
- [5] 华勤,戚飞鹏. 钢铁零件热浸镀铝技术的发展[J]. 机械工程材料,1995,19(1):32-34
- [6] Serra E, Glasbrenner H, Perujo A. Hot-dip aluminum deposit as a permeation barrier for MANET steel [J]. Fusion Engineering and Design, 1998,41(1-4):149-155

composite films (1-phenyl-5-mercaptopotrazole) with Mo(W)-S-Cu cluster compounds[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(6): 659-665

- [2] Boskris J, Conway B E, Yrager E. Comprehensive Treatise, Vol(V) [M]. New York: NY, Plenum Press, 1981. 266-272
- [3] 王建祺,吴文辉,冯大明. 电子能谱学引论[M]. 北京:国防工业出版社,1992. 559-560
- [4] Briggs D, Seah M P. Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy[M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1983. 186-192
- [5] 李道华. 光谱法研究钢铁表面彩色 Mo-S-Fe 簇合物膜[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(3): 350-352
- [6] 李道华,叶向荣,忻新泉. 钢表面彩色 Mo-S-Fe 簇合物膜的研究[J]. 无机化学学报, 1999, 15(2): 173-178
- [7] 李道华. 锌表面 Mo(W)-S 彩色簇合物膜的结构和性能[J]. 四川师范大学学报·自然科学版, 2004,27(5): 516-519
- [8] 李道华. 金属表面功能性 Mo(W)-S 彩色簇合物膜的结构与性能[J]. 表面技术, 2004,33(4):37-40