

电沉积 Ni-Mo 和 Ni-Mo-P 合金的热力学分析^①

文明芬

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

杨显万 郭忠诚

(昆明理工大学冶金系, 昆明 650093)

摘 要 利用热力学数据计算并绘制了 Ni-P-H₂O 系电位-pH 图, 根据电位-pH 图分析了电沉积 Ni-Mo 和 Ni-Mo-P 合金镀层的电化学反应; 利用 X 射线衍射测试了 Ni-Mo 和 Ni-Mo-P 镀层在镀态下的物相组成。热力学分析表明: Mo 和 P 都难以单金属的形式沉积, 它们必须和其它金属以诱导共沉积的方式才能沉积出来; P, Ni 能以金属间化合物 Ni₃P 的形式在阴极上沉积; Mo 以两种形式进入阴极, 一种为以 MoO₃ 固体颗粒复合电镀进入镀层, 另一种为以金属间化合物的形态沉积。X 射线衍射分析表明, P 以 Ni₃P, Mo 以 MoO₃ 与 MoC 的形式存在于镀层中, 这一结果与热力学分析结论相一致。

关键词 镀层 热力学 电化学反应 Ni-Mo Ni-Mo-P

中图法分类号 O642.11

迄今为止, 人们对单金属的电沉积和电结晶还不能说了解得很好。由于金属共沉积需考虑两种或两种以上金属的电沉积规律, 因而对金属共沉积规律和理论的研究更加困难。对于合金电沉积的应用和研究, 目前局限在二元合金和少数三元合金方面。其沉积条件可概括为: 首先, 合金中两种金属至少有一种金属能单独从水溶液中沉积出来; 其次, 金属共沉积的基本条件是两种金属的析出电位要十分接近或相等^[1], 即 $\varphi_{\text{析}1} = \varphi_{\text{析}2}$; 此外, 若两种金属能形成金属间化合物, 它们往往以这种化合物的形态在阴极上沉积出来。

一般来说, 金属的析出电位与标准电位差别较大, 由于离子的络合状态、过电位以及金属离子放电时的相互影响等都会对其产生影响, 因此, 仅从标准电位来预测金属能否共沉积是有很局限性的。

钼属于不能单独从水溶液中进行电沉积的金属^[2], 但它可以和铁、钴、镍等金属进行共沉积^[3], 这就是诱导共沉积。通常把能促使难沉积金属共沉积的铁族金属称之为诱导金属。

本文从热力学的角度探讨电沉积 Ni-Mo

和 Ni-Mo-P 合金的可能性以及难易程度, 为得到理想的合金镀层提供理论依据。

1 Ni-Mo 和 Ni-Mo-P 合金电沉积的热力学分析

图 1 是 25 °C 时 Mo-H₂O 系的电位-pH 图^[4]。电镀时钼常以 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 的形式加入, Mo₇O₂₄⁶⁻ 在水溶液中可能发生以下两种水解:



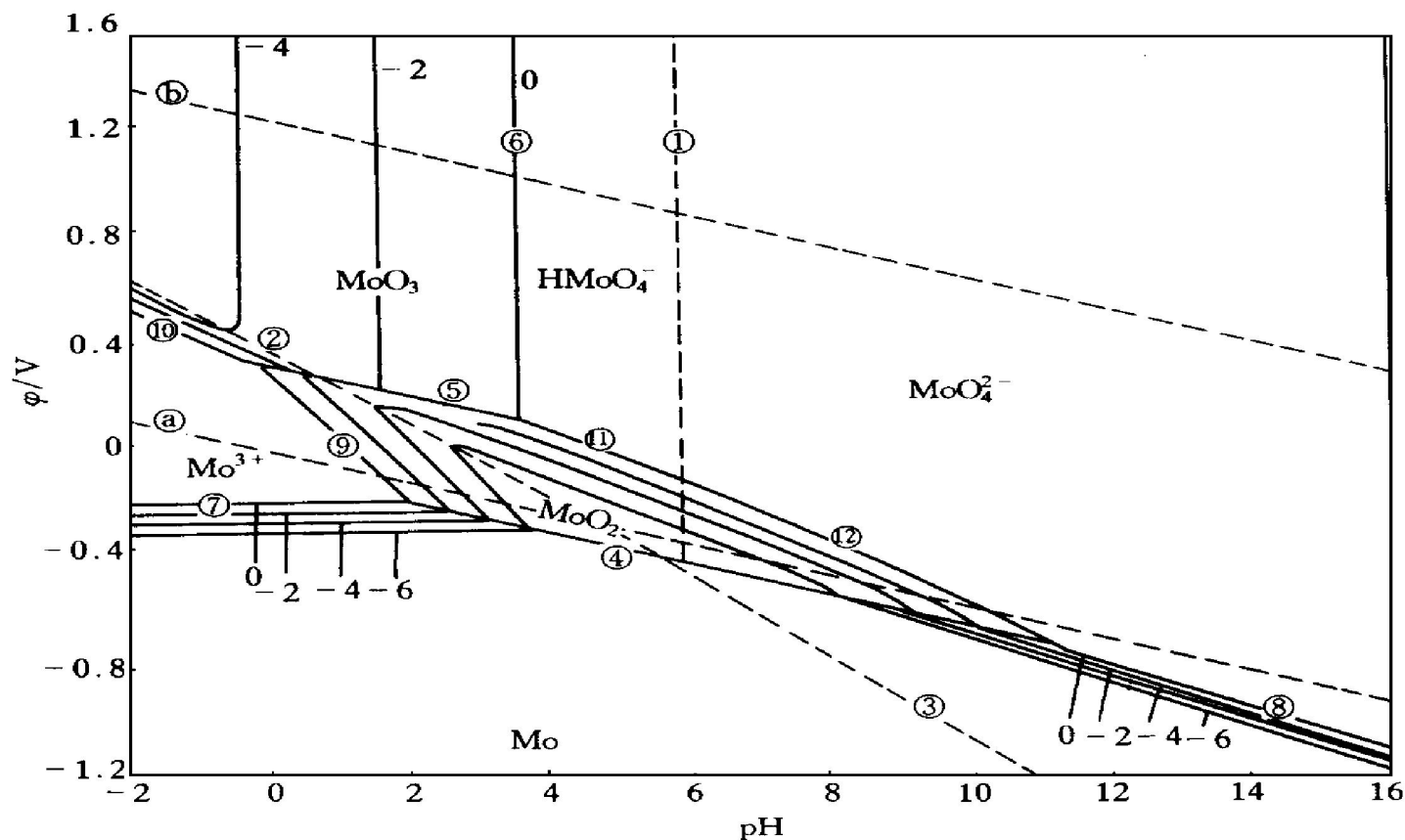
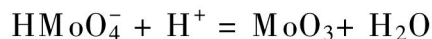
从图 1 可以看出, MoO₄²⁻ 又有下面的平衡(图 1 上的 ①线):



$$\lg([\text{MoO}_4^{2-}]/[\text{HMoO}_4^-]) = -6.00 + \text{pH} \quad (3)$$

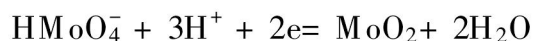
从式(3)可知, 当 [MoO₄²⁻]/[HMoO₄⁻] = 1 时, 则 pH = 6.0, 图中线 ①左侧为 HMoO₄⁻ 的优势区。在电镀时, 电镀液的 pH 为 3.5~5.0, 在此范围内 HMoO₄⁻ 水解生成 MoO₃, 反应为

① 收稿日期: 1998-02-24; 修回日期: 1998-05-23 文明芬, 女, 27 岁, 博士研究生

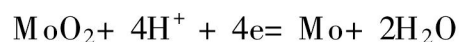
图1 $\text{Mo-H}_2\text{O}$ 系电位—pH 图(25 °C)Fig. 1 ϕ -pH pattern of $\text{Mo-H}_2\text{O}$ system at 25 °C

$$\lg[\text{HMoO}_4^-] = -3.70 + \text{pH} \quad (4)$$

当溶液中 HMoO_4^- 的活度为 1 时, 其水解平衡的 pH 值为 3.7, 正处于电镀液的 pH 值范围内; 因而钼以 MoO_3 固体颗粒形态存在于电镀液中, 而悬浮于电镀液中的 MoO_3 微粒能以复合电镀的机理进入镀层。也有人认为在该 pH 值范围内, 6 价钼(HMoO_4^-) 也能被还原形成低价氧化物(MoO_2), 继而被吸附在诱导金属镍上的原子氢进一步还原成零价钼^[5], 即



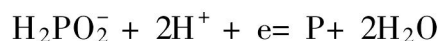
$$\phi = 0.429 - 0.0886\text{pH} + 0.0295\lg[\text{HMoO}_4^-] \quad (5)$$



$$\phi = -0.072 - 0.0591\text{pH} \quad (6)$$

图 2 是 $\text{P-H}_2\text{O}$ 系在 25 °C 下的电位—pH 图^[6]。镀层中的 P 主要来源于 H_2PO_2^- , 要想从 H_2PO_2^- 直接还原生成 P 是非常困难的。从下

式:

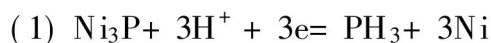


$$\phi = -0.391 - 0.1182\text{pH} + 0.0591\lg[\text{H}_2\text{PO}_2^-] \quad (7)$$

可以看出, 当 H_2PO_2^- 的活度为 1 时, $\phi = -0.391 - 0.1182\text{pH}$, 而在电镀条件下 ($\text{pH} = 3.5 \sim 5.0$), $\phi = -0.8 \sim -0.9$ 大大低于 H_2 的析出电位, 因而 P 单独沉积出来几乎是不可能的。但当水溶液中 P 与 Ni 共存时情形就大不一样了。

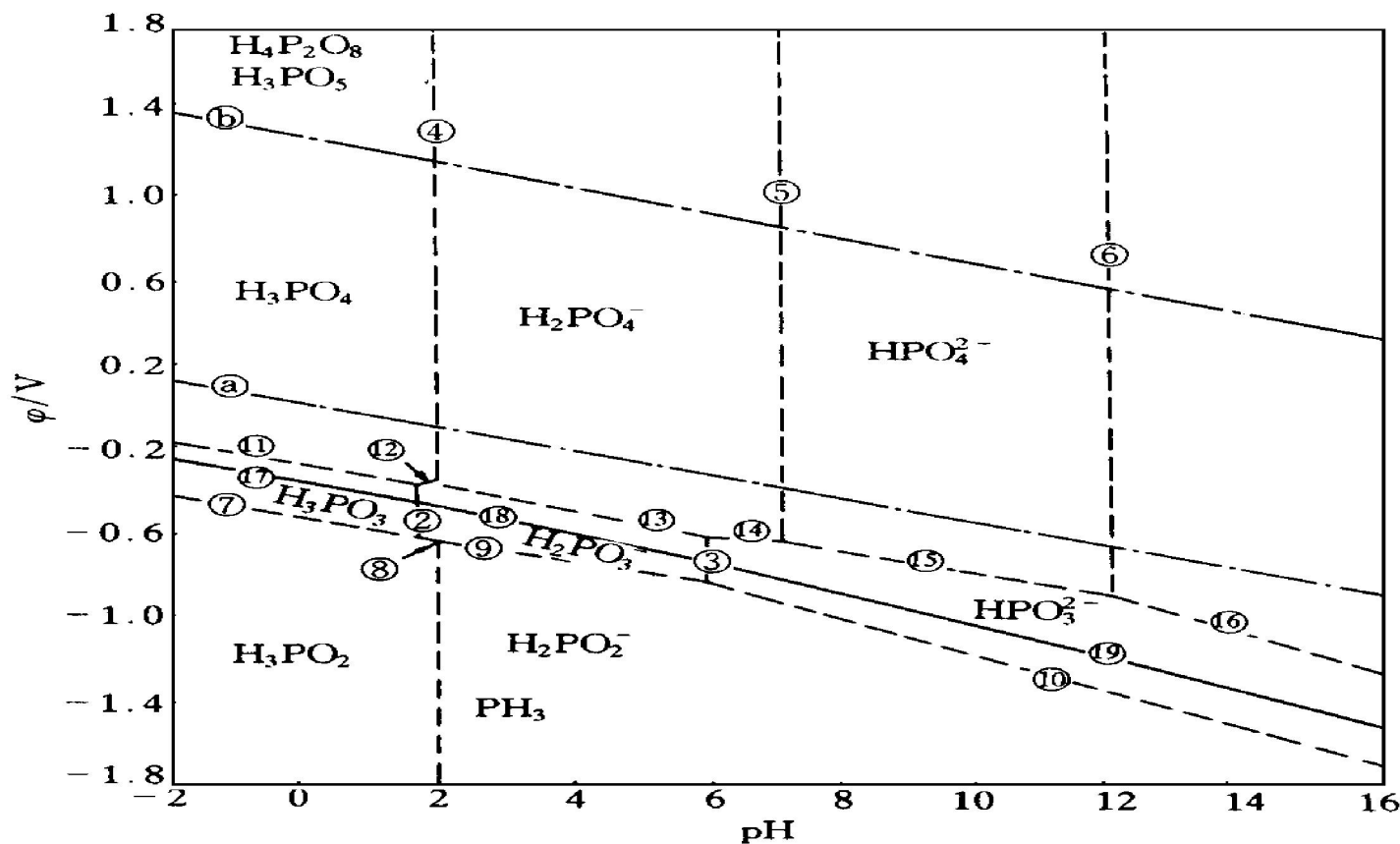
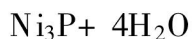
为了探讨 P 的沉积机理, 本文作者计算并绘制了 $\text{Ni-P-H}_2\text{O}$ 系电位—pH 图, 示于图 3。计算所用的热力学数据取自文献[7]与[8]。

在该体系中存在以下平衡:



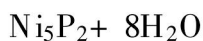
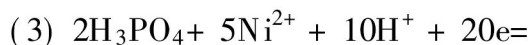
$$\phi = -0.78 - 0.0591\text{pH} - 0.0197\lg[\text{PH}_3/\text{P}]$$



图2 P-H₂O 系电位—pH 图(25 °C, $a=1$)Fig. 2 ϕ -pH pattern of P-H₂O system at 25 °C ($a=1$)

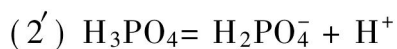
$$\phi = -0.123 - 0.0268\text{pH} +$$

$$0.0054 \lg([\text{Ni}^{2+}]^3 \times [\text{H}_3\text{PO}_4])$$



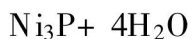
$$\phi = -0.112 - 0.0296\text{pH} +$$

$$0.00296 \lg([\text{Ni}^{2+}]^5 \times [\text{H}_3\text{PO}_4]^2)$$



$$\lg([\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{H}_3\text{PO}_4])$$

$$= -2.03 + \text{pH}$$

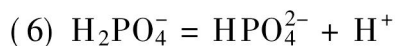


$$\phi = -0.111 - 0.032\text{pH} +$$

$$0.0054 \lg([\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times [\text{Ni}^{2+}]^3)$$

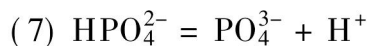


$$\lg[\text{Ni}^{2+}] = 12.18 + 2\text{pH}$$



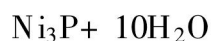
$$\lg([\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-])$$

$$= -7.19 + \text{pH}$$



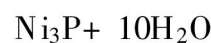
$$\lg([\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}])$$

$$= -12.03 + \text{pH}$$



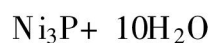
$$\phi = 0.085 + 0.0054 \lg[\text{H}_2\text{PO}_4^-] -$$

$$0.0645\text{pH}$$



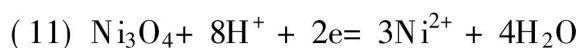
$$\phi = 0.123 + 0.0054 \lg[\text{HPO}_4^{2-}] -$$

$$0.0702\text{pH}$$



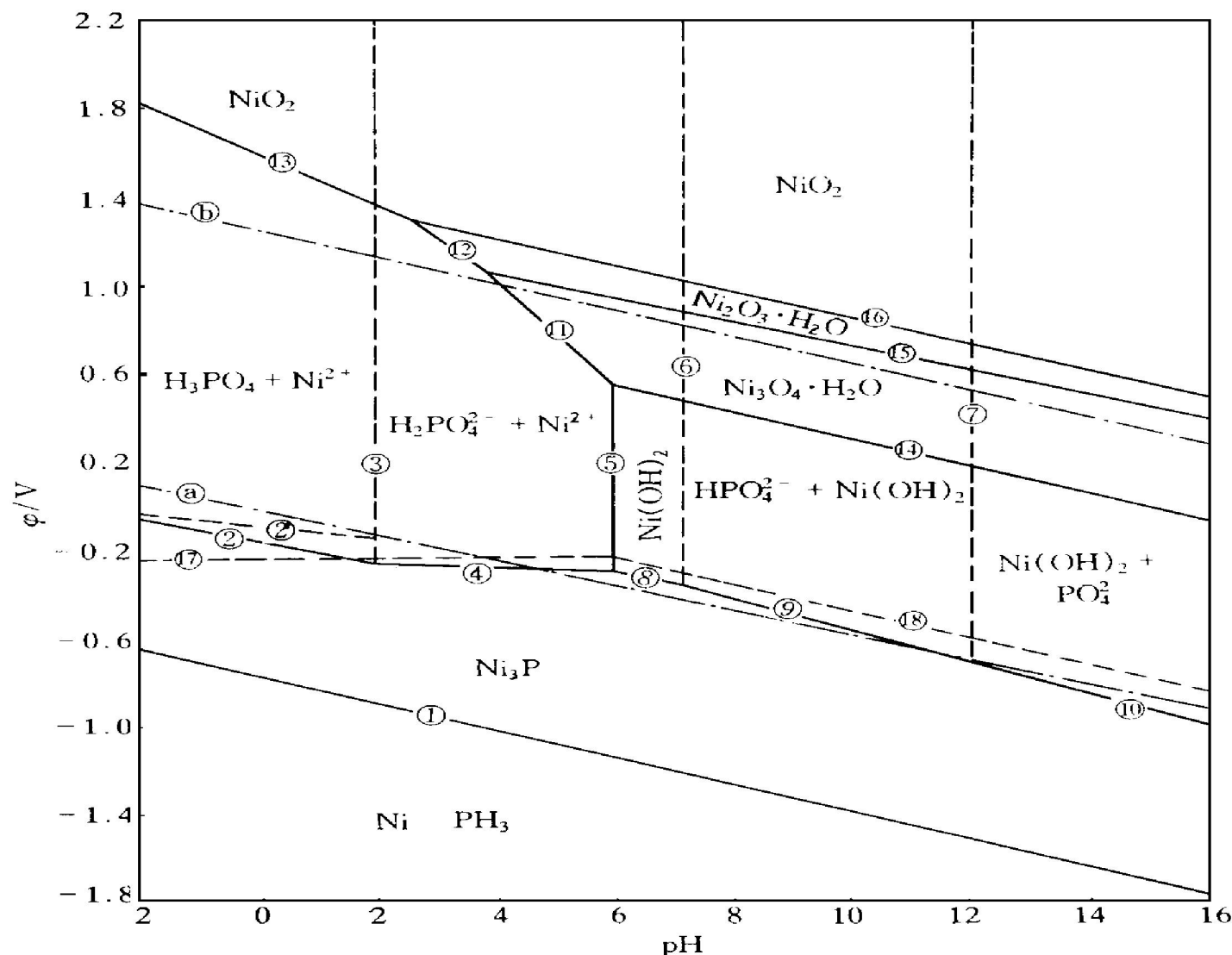
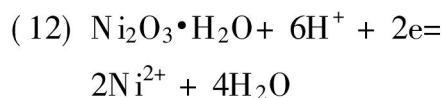
$$\phi = 0.188 - 0.0756\text{pH} +$$

$$0.0054 \lg[\text{PO}_4^{3-}]$$

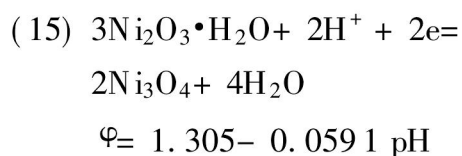
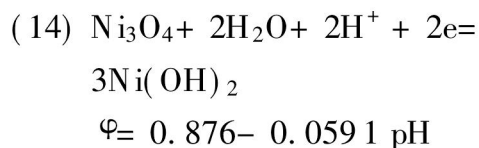
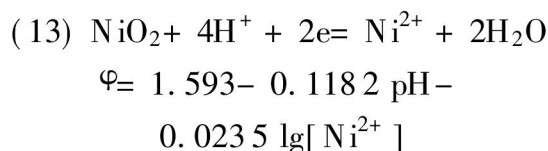


$$\phi = 1.977 - 0.2364\text{pH} -$$

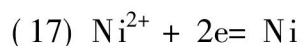
$$0.0886 \lg[\text{Ni}^{2+}]^3$$

图3 Ni-P-H₂O系电位—pH图(25 °C, $a = 1$)Fig. 3 φ —pH pattern of Ni-P-H₂O system at 25 °C ($a = 1$)

$$\varphi = 1.753 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \lg[\text{Ni}^{2+}]^2$$



$$\varphi = 1.434 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$\varphi = -0.250 + 0.0295 \lg[\text{Ni}^{2+}]$$



$$\varphi = 0.110 - 0.0591 \text{ pH}$$

前已论及, 磷在水溶液中单独沉积出来是不可能的。从图3可以看出Ni-P-H₂O系中P能以金属间化合物Ni₃P的形态在阴极上沉积, 其沉积条件与金属镍相近。图3中Ni₃P的平衡线②、④、⑧、⑨、⑩与Ni的平衡线①、⑧相近, Ni₃P的平衡电位比P的平衡电位正得多, 因而其阴极沉积较易实现。

2 Ni-Mo, Ni-Mo-P 镀层物相分析

Ni-Mo, Ni-Mo-P 镀层的物相分析见图 4, 图 5。从图 4, 图 5 可以看出, Ni 以 Ni_3P , Mo 以 MoO_3 与 MoC 的形式存在, 这与上述热力学的分析结论相一致。镀层中的 C 来自加入镀液中的有机添加剂, 它们在电镀过程中分解并在阴极上还原与 Mo 以金属间化合物 MoC 的形式析出。

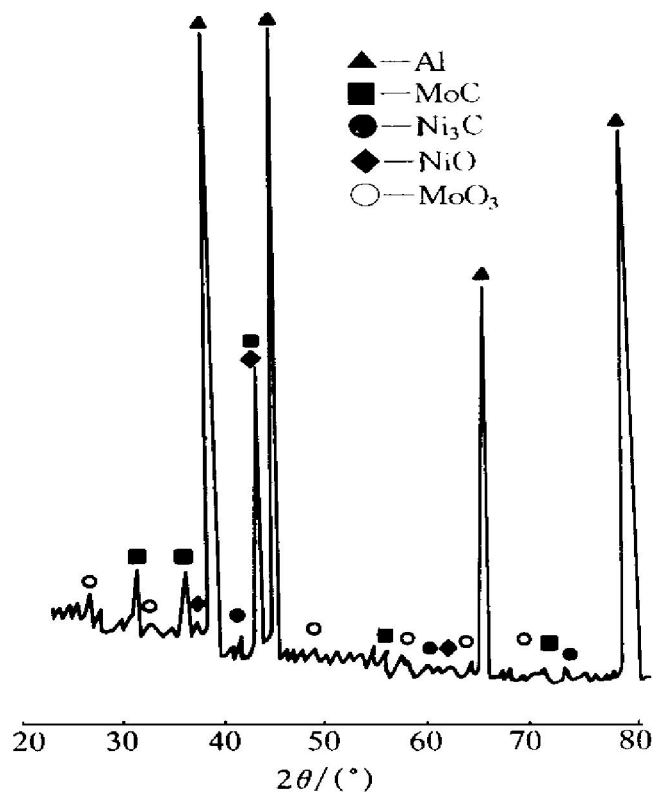


图 4 Ni-Mo 镀层在镀态时的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern of Ni-Mo coating as deposited

3 结论

(1) 计算并绘制了 298K 标准状态下, Ni-P-H₂O 系电位-pH 图。

(2) 根据电位-pH 图分析了电沉积 Ni-Mo 和 Ni-Mo-P 合金镀层形成的难易程度与电化学行为。

(3) 根据热力学分析, Ni 与 P 能以 Ni_3P 的形式在阴极上沉积; Mo 能以两种机理进入

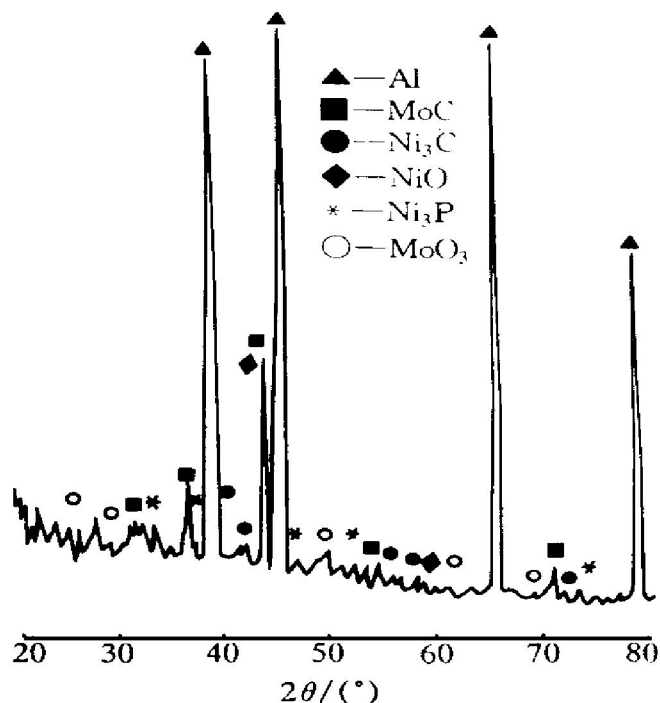


图 5 Ni-Mo-P 镀层在镀态时的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD pattern of Ni-Mo-P coating as deposited

阴极, 一为以 MoO_3 固体颗粒镶嵌在阴极中, 另一为以金属间化合物的形态沉积。这与镀层的物相分析结果相吻合。

REFERENCES

- 1 Tu Zhenmi(屠振密). Theory and Technology of Electroplating Alloy(电镀合金原理与工艺). Beijing: Defence Industry Press, 1993: 50.
- 2 Zeng Yue(曾跃) and Yao Suwei(姚素薇). Materials Protection(材料保护), 1993, 26(9): 4.
- 3 Brenner A. Electrodeposition of Alloys. New York & London: Academic Press, 1963, 2: 429.
- 4 Yang Xizhen(杨熙珍) and Yang Wu(杨武). The Potential-pH Diagram and Its Applying of Metal Corrosion Electrochemistry and Thermodynamics(金属腐蚀电化学热力学电位-pH 图及其应用). Beijing: Chemistry Industry Press, 1991: 232.
- 5 Du Nan(杜楠), Zhao Qing(赵晴) and Sadana Y N. Materials Protection(材料保护), 1994, 27(11): 8.
- 6 Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Oxford, Pergamon, 1966.
- 7 Barner H E et al. Handbook of Thermchemical Data

- for Compounds and Aqueous Species. New York: A Wiley-Inerscience Publication, 1978.
- 8 Barin I, Knacke O and Knbaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances Supplement. New York: Spring-Verlin Berlin Heidelberg, 1977.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF ELECTRODEPOSITED Ni-Mo AND Ni-Mo-P ALLOYS

Wen Mingfen, Yang Xianwan[†] and Guo Zhongcheng[†]

School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

[†] Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China

ABSTRACT The potential-pH diagram of Ni-P-H₂O system was drawn by thermodynamical data, the electrochemical actions of electroplating Ni-Mo and Ni-Mo-P alloys were analyzed. The phases of Ni-Mo and Ni-Mo-P coatings were studied by means of XRD. The results showed that it is difficult to deposit Mo and P as single metal but they can be co-deposited by inducing deposition with other metals, P and Ni are deposited in the form of intermetallic compound; Mo is deposited in the cathode by two forms, one is the form of MoO₃ solid particles and the other is the form of intermetallic compound. The XRD analysis is in agree with the thermodynamic analysis.

Key words deposit thermodynamic electrochemical action Ni-Mo, Ni-Mo-P

(编辑 袁赛前)