

Ni-B-SiC 化学复合镀液中基体金属的催化活性^①

于欣伟

赵国鹏

(鞍山钢铁学院硅化合物研究所, 鞍山 114002)

(北京科技大学腐蚀系, 北京 100083)

王逢尹 王国斌

(东北大学, 沈阳 110006)

摘 要

以 Ni-B-SiC 化学复合镀液为体系, 通过测定 Cu 等多种基体金属的稳定电位和电位-时间曲线, 并结合电子探针微区分析及触发行为, 研究了基体金属在 Ni-B-SiC 化学镀液中的催化活性, 并探讨了在基体金属表面进行的化学镀初期过程机理。实验结果表明: 基体金属在化学镀液中的稳定电位及镀液温度尚不能成为基体金属具有催化活性的充分条件, 表面状态变化, 如钝化, 也是决定基体金属有无催化活性的因素。过渡时间可帮助判断基体金属催化活性的大小。只要基体金属具有催化活性, 镀层的沉积速度几乎相等。

关键词: 化学镀 基体金属 稳定电位 催化活性 钝化

化学镀镀液本身是一个热力学不稳定体系, 有自发进行氧化还原反应的趋势。但是, 某种意义上讲该体系是一种亚稳态体系。氧化还原反应能否发生取决于固相反应面(基体金属表面)是否具有催化活性。在有催化活性的表面上, 化学镀过程发生并开始自催化过程, 使镀覆持续进行。因此, 化学镀具有镀覆的选择性和镀液的不稳定性等特点。

化学镀工艺中, 镀液的稳定性一直是比较棘手的问题。为避免镀液分解, 镀覆过程中借助过滤除去固体微粒常常是必要的手段。然而, 化学复合镀恰恰必须加入大量的固体微粒, 这必然给镀液的稳定性带来很大威胁^[1]。

在普通化学镀沉积机理的研究中, 有人提出基体金属的稳定电位值及镀液温度是评价基体金属有无催化活性的充分条件^[2, 3], 并由此探讨化学镀的诱发机理。

在化学复合镀过程中, 基体金属的稳定电位如何变化, 稳定电位及镀液温度是否仍是评

价基体金属催化活性具有充分性的判据, 尚未见有关文献报道。本文以 Ni-B-SiC 化学复合镀液为体系, 研究 Cu 等五种金属或合金的稳定电位及其变化以及触发行为, 发现了与普通化学镀不完全相同的结果。

1 实验方法

(1) Ni-B-SiC 化学复合镀液的组成及镀覆条件^[1]

NiCl₂ · 6H₂O: 30 g/L; KBH₄: 1.0 g/L;

NaOH: 40 g/L; PbCl₂: 0.02 g/L;

NH₂CH₂CH₂NH₂: 36 g/L; 温度: 75 ± 1 °C;

O/V: 0.5 ~ 4.0 dm²/L; SiC 添加量: 4.0 g/L; SiC 粒度: W1.5(直径 1.0~1.5 μm)

(2) 稳定电位的测定

作为研究电极的各种基体金属, 均经常规前处理。用饱和甘汞电极作参比电极, 在恒温

① 于 1992 年 9 月 25 日收到初稿

条件下用 PZ-36 积分式数字电压表测定稳定电位, 用 LZ3-204 型 X-Y 函数记录仪测量电位-时间曲线。所用不锈钢为 1Cr18Ni9Ti。

(3) 触发方式

将诱发金属活性处理后浸入镀液与基体金属接触。

(4) 电子探针微区分析

采用岛津 810Q 型电子探针微区分析仪观察分析经有效触发后不锈钢表面的化学复合镀层的形核状况。

2 结果与讨论

2.1 稳定电位的测定

75±1 °C 下实验测定了 Cu、黄铜、Fe、Ni-P 镀层、不锈钢、Ni-B 镀层、Ni-B-SiC 复合镀层在 Ni-B-SiC 化学复合镀液中的稳定电位值。实验发现, 各种金属或合金的稳定电位是随时间变化的, 这个变化过程包含了由基体金属过渡到复合镀层的各种变化。有理由认为, 可以衡量基体金属自身活性的参量是初始稳定电位值, 故此, 本文中的稳定电位均是指初始稳定电位。实验结果如表 1 所示。

表 1 基体金属(合金)的稳定电位值 V(vs. SCE)

Cu	黄铜	Fe	Ni-P	不锈钢	Ni-B	Ni-B-SiC
-1.12	-1.08	-1.01	-0.96	-0.97	-1.21	-1.21

若用稳定电位大小来判定基体金属的催化活性, 上述基体金属在 Ni-B-SiC 化学复合镀液中的催化活性顺序为 Ni-B-SiC(Ni-B) > Cu > 黄铜 > Fe > 不锈钢 > Ni-P。

实验发现, Cu、黄铜、Fe、Ni-P、Ni-B 等金属或合金在 Ni-B-SiC 化学复合镀液中无需触发就可以镀覆 Ni-B-SiC 化学复合镀层, 说明它们有自发的催化活性。不锈钢则不同, 如果没有诱发金属的触发它就不能发生化学镀反应。从稳定电位看, 不锈钢比 Ni-P 合金还要负, 这说明, 稳定电位的大小并不能肯定基体金属的催化活性, 表面膜的生成及生成速度同样决定

基体金属的催化活性。这一点与普通化学镀的实验结果^[2]不同。另外, Ni-B 合金及 Ni-B-SiC 复合镀层的稳定电位均为 -1.21V, 这说明分散相 SiC 微粒在 Ni-B 基质合金中的嵌入并不影响 Ni-B 合金的稳定电位。

2.2 自催化基体金属稳定电位的变化

75 °C 下 Cu、Fe 等基体金属的稳定电位-时间变化曲线如图 1 所示。它表明, 将自催化基体金属即可以自发施镀的金属插入镀液后, 其电位变化将经历以下三个阶段, 见图 2。

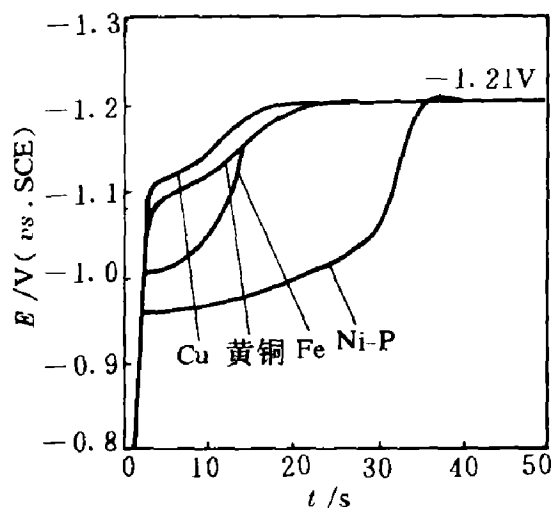


图 1 四种基体金属的电位 (E)-时间 (t) 曲线

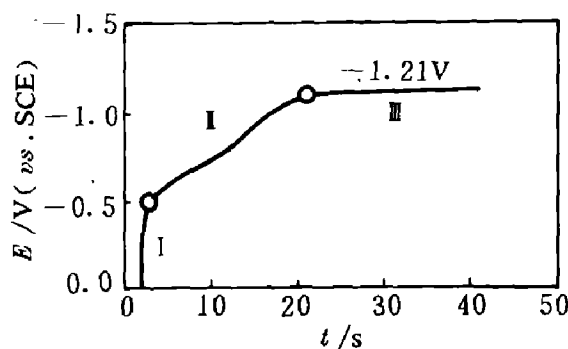


图 2 电位 (E)-时间 (t) 曲线示意图

阶段 I, 在不到 2 s 的时间里迅速达到稳定电位值, 此值反映了基体金属洁净表面的表面活性大小。当然, 此时的金属表面实际上已形成一层表面吸附层。该吸附层主要由溶剂化的离子和溶剂分子构成^[5], 它的存在可能影响表面膜的生成或复合镀层的形成。

阶段 II, 各种基体金属的电位均已达到了 -1.21 V, 并可恒定不变。实验观察到此时各

金属上均已均匀地镀上了一层复合镀层。此后,各种基体实质上已变为 Ni-B-SiC 复合镀层,而与原来的基体无关。Ni-B-SiC 化学复合镀层的稳定电位为 -1.21V 。

阶段Ⅱ为过渡变化过程。在此过程中发生了表面状态由基体金属向复合镀层的变化;存在着原表面吸附层的脱附、表面钝化及化学镀层形核的混合过程。各种因素的综合贡献决定了基体金属稳定电位负移到 Ni-B-SiC 化学镀层稳定电位的时间及斜率。这个阶段所经历的时间我们称之为过渡时间。

Cu 等四种金属或合金的过渡时间如表 2 所示。由此可见,在实验范围内金属或合金的稳定电位越负,过渡时间越短,基体金属的催化活性越大。

表 2 基体金属的过渡时间

基体金属	Cu	黄铜	Fe	Ni-P
过渡时间/s	18	22	27	38

另外,由图 1 中各曲线的斜率还可看出,过渡阶段的初期,化学镀覆的速度比较慢。这可能是由于化学镀层生成的初期,首先经历了排除基体金属表面吸附物和同时形核的过程,而且此过程的活化能比较高;但当基体金属表面有了一些 Ni-B 合金活性质点以后,化学复合镀层的沉积活化能降低,沉积速度加快,电位很快达到复合镀层的稳定电位值。而 SiC 分散相的嵌入,则是由于先发生吸附再由 Ni-B 合金包夹、覆盖的结果^[6]。

2.3 基体金属的催化活性对沉积速度的影响

实验发现,具有自催化活性的各种基体金属的沉积速度几乎相等而与基体金属的种类关系不大(表 3),这是因为过渡时间相差甚小。

从理论上讲,若金属表面不能在反应初期生成具有足够毒化作用的钝化膜,则稳定电位越负,化学镀的活化能越小,反应速度越快。但实验上由于过渡时间差很小(实验范围内的最大过渡时间差只有 20 s),且与整个施镀时间(3 600 s)相比,几乎可以忽略不计,以至决定整体平均沉积速度的时间实质上是镀覆上一

层化学镀层之后的时间。所以无论何种基体金属只要有自催化活性,其沉积速度几乎相同。

表 3 不同 SiC 添加量下的沉积速度/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

金属基体	SiC 添加量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$				
	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
Cu	6.08	5.21	4.54	3.82	3.34
Fe	6.19	5.23	4.44	3.87	3.35

从表 3 还可看出,沉积速度随分散相 SiC 的增加而降低。这是因为 SiC 微粒表面不具催化活性,当其吸附在 Ni-B 合金表面以后,减小了有效反应面积,从而使反应速度降低。

2.4 基体金属催化活性的相对性

某种基体金属是否具有催化活性不是绝对的,而是与相处的镀液体系及条件密切相关。即在某些镀液中表现催化活性的某种金属,在另外的镀液中不一定具有催化活性。从表 4 所列举的 Cu 等基体金属分别在化学镀 Ni-P 液中和化学复合镀 Ni-B-SiC 液中的稳定电位及催化活性分析,基体金属的稳定电位和镀液温度还不能决定基体金属是否具有催化活性。

表 4 几种金属的稳定电位和催化活性

金属	镀液种类	稳定电位/V	催化活性
铜	HEDP 化学 Ni-P 液	-0.22	无
	Ni-B-SiC 化学镀液	-1.12	有
黄铜	HEDP 化学 Ni-P 液	-0.22	无
	Ni-B-SiC 化学镀液	-1.08	有
铁	HEDP 化学 Ni-P 液	-0.75	有
	Ni-B-SiC 化学镀液	-1.01	有
镍-磷	HEDP 化学 Ni-P 液	-0.72	有
	Ni-B-SiC 化学镀液	-0.96	有
不锈钢	HEDP 化学 Ni-P 液	-0.33	无
	Ni-B-SiC 化学镀液	-0.97	无

注:1. Ni-P 镀液温度 80°C , Ni-B-SiC 镀液温度 75°C

2. 无催化活性指不能自发施镀

2.5 决定基体金属有无催化活性的因素

对 Ni-P 化学镀液中金属催化活性的研究^[2]表明,若同时满足稳定电位达到一定负值(-0.7V)和反应达到一定温度(50°C)这两个

条件,化学镀就能顺利进行。但本实验研究发现,不锈钢在 Ni-B-SiC 化学复合镀液中尽管同时满足上述两个条件,仍无自催化活性,因此还存在影响基体金属催化活性的其它因素。

考虑到不锈钢表面的特殊性,实验测定了不锈钢在 Ni-B-SiC 化学复合镀液中的电位-时间曲线,并适时施加了 Cu 的触发过程。结果如图 3 所示。该图表明不锈钢在该镀液中的电位经历了五个不同的变化过程。

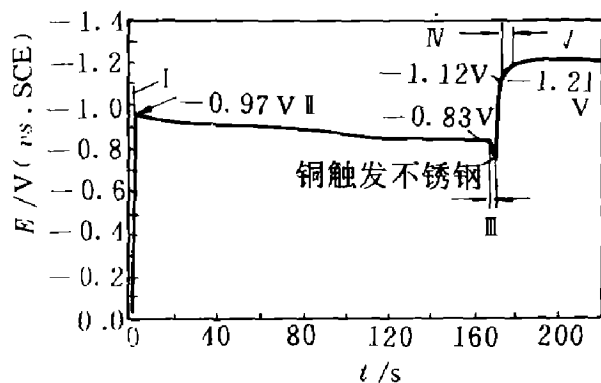
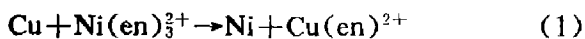


图3 不锈钢被铜触发前后的电位(E)变化

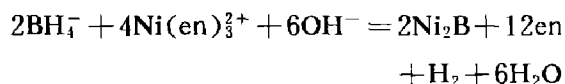
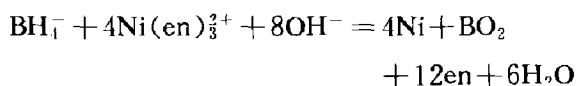
过程 I, 不锈钢经前处理后立即插入镀液中, 电位瞬间达到 -0.97V , 这意味着经常规表面处理的不锈钢在该复合镀液中的稳定电位为 -0.97V 。

过程 II, 不锈钢的电位由 -0.97V 不断正移至 -0.83V , 这表明不锈钢可能正在生成钝化膜, 最后达到其钝化膜在该化学复合镀液中的稳定电位 -0.83V 。在不触发条件下, 电极表面不发生其它反应, 故其电位不再变化。

过程 III, 不锈钢被 Cu 触发后的电位变化, 即不锈钢电位由 -0.83V 经短暂正移后迅速负移到 -1.12V , 达到 Cu 在该镀液中的稳定电位值。按照电化学理论, 造成这一现象的原因是^[7]: Cu 连同不锈钢与镀液中的 $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ 形成短路的化学电池, (在此 en 代表乙二胺), 在 Cu 上发生如下反应。



Cu 的氧化反应失去的电子同时也会流到不锈钢上, 在不锈钢表面, 镍络离子也会得到电子发生还原反应, 反应生成的 Ni 层具有催化活性, 因而开始进行 Ni-B 的化学镀反应:



造成电子向不锈钢表面的转移, 使不锈钢电极电位负移到 -1.12V 。

另外, 在 Cu 触发不锈钢的瞬间, 不锈钢的电位突然正移到 -0.70V , 然后又迅速负移到 -1.12V 。这种正移的原因, 可能与接触瞬间的表面反应有关, 详细原因尚待研究。

过程 IV 为前已述及的由基体金属向复合镀层的过渡阶段。此时基体金属实质上为 Cu。

过程 V 为 Ni-B-SiC 化学复合镀层的稳定电位, 为该复合镀层的持续镀覆过程。

综合上述实验结果可知, 除了稳定电位须达到一定负值、镀液要有一定的温度外, 钝化膜表面状态的变化也是决定基体金属催化活性的重要因素之一。

3 结 论

(1) 化学镀液中基体金属的催化活性除了与自身的稳定电位及镀液温度有关外, 还决定于基体金属的钝化行为。

(2) 过渡时间的大小和斜率可以用来帮助判断基体金属的催化活性。

(3) 具有催化活性的金属或合金, 在镀液中沉积速度基本一致, 与材料本身几乎无关。

参考文献

- 1 姜晓霞, 见: 全国首届化学镀论文集, 南京, 1992.
- 2 方景礼, 化学学报, 1983, 41(2): 129.
- 3 方景礼, 化学学报, 1983, 41(6): 505.
- 4 王逢尹, 赵国鹏, 电镀与环保, 1987, (3): 1.
- 5 巴德 A J, 福克纳 L R. 电化学方法—原理及应用. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- 6 赵国鹏, 于欣伟, 表面技术杂志, 1991, 130: 76.
- 7 黄子勋, 吴纯素, 电镀理论, 北京: 农业机械出版社, 1982.