

ZFS 促进剂在复合电沉积过程中的作用机理¹

范云鹰¹, 张英杰^{1,2}, 杨显万¹, 董鹏¹, 闫磊¹

1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 (650093)

2. 曲靖师范学院, 云南曲靖 (650011)

E-mail: yunyingfan7739@sina.com

摘要: 将阳离子型 ZFS 促进剂与 SiO₂ 微粒加入到 Zn-Fe 合金镀液中, 成功制备了 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层, 研究了 ZFS 共沉积促进剂对镀层中 SiO₂ 微粒沉积量的影响, 并分析了促进剂的作用机理, 结果表明: ZFS 共沉积促进剂可以明显提高 SiO₂ 微粒在镀层中的沉积量, 并且无需对 SiO₂ 微粒进行镀前特殊处理, 其原因是该促进剂吸附在 SiO₂ 微粒表面使微粒表面呈正电性, 在电场引力的作用下, SiO₂ 微粒容易吸附在阴极表面并与还原金属实现复合共沉积。

关键词: 复合电沉积; ZFS 促进剂; 机理; 吸附

中图分类号: TG178

0. 前言

复合电沉积是通过金属电沉积的方法, 将一种或数种不溶于镀液的固体颗粒, 在阴极与单金属或合金实现共沉积的工艺过程, 由于复合镀层的性能具有相当宽的自由度, 因此在近 30 年来得到了高速发展^[1~4]。

微粒共沉积促进剂是一种能对微粒进入镀层起促进作用的添加剂。某些复合电镀体系, 如果不向镀液中添加微粒促进剂, 即使对镀液进行强烈搅拌, 也不能使微粒掺入镀层。另外有些体系微粒在镀层中的含量较低, 满足不了需要, 也需要向镀液中加入微粒促进剂, 以提高镀层中微粒的含量。共沉积促进剂之所以能促进悬浮于镀液中的微粒进入复合镀层, 一般与镀液中微粒对促进剂的吸附有密切关系^[5~8]。

SiO₂ 微粒是复合电沉积常用的陶瓷颗粒, 对金属镀层有着很好的改性效果^[9,10], 但是由于其非导电性与较差的润湿性, 它很难在阴极与金属共沉积, 需要相当繁琐的镀前处理工序^[11~14]。本文从 SiO₂ 微粒的吸附特性出发, 将自主开发的阳离子型 ZFS 促进剂与未经镀前处理的 SiO₂ 微粒加入到 Zn-Fe 合金镀液中, 成功制备了 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层, 并深入讨论了 ZFS 促进剂在复合电沉积过程中的作用机理。

1. 实验方法

1.1 Zn-Fe-SiO₂ 复合镀层的制备

试验采用 40 mm×50 mm 铜片为阴极, 相同面积的 0# 锌板为阳极, 在 150 ml 矩形槽中进行单面电镀。药品使用化学纯或分析纯试剂, 镀液用蒸馏水配制, 溶液 pH 值用 PHS-29A 型数字酸度计进行测定。由 YH-3010 型直流稳压稳流电源提供稳定电流。SiO₂ 微粒直接从市场购买, 平均粒径为 0.76 μm, 纯度大于 99%, 按工艺规范量取后直接加入镀液, 边倒入边机械搅拌, 搅拌 20~40 min 待微粒达到充分悬浮即可施镀。施镀过程中采用压缩空气对镀液进行间歇搅拌。

镀液配制: FeSO₄·7H₂O 30 g/L, ZnSO₄·7H₂O 50 g/L, (NH₄)₂SO₄ 60 g/L, C₆H₈O₇·H₂O 30 g/L, 抗坏血酸 2 g/L, SiO₂ 30 g/L, ZFS 促进剂 0~25 mL/L。

¹ 本课题得到教育部博士点基金项目 (20050674007) 的资助。

工艺条件: pH 2.5~3, 电流密度 2.5 A/dm^2 , 温度 $20\sim 30^\circ\text{C}$

1.2 镀层中 SiO_2 含量的测定

镀层中 SiO_2 的含量用重量法进行测定, 具体方法为:

1) 将 Zn-Fe- SiO_2 复合镀层施镀在铜片上, 然后将镀层洗净, 烘干, 冷却后称重, 记为 W_1 ;

2) 将镀层完全溶解于热盐酸中, 镀层中的金属锌和铁成为 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} , SiO_2 微粒成为盐酸中的悬浮颗粒, 然后将铜片取出, 洗净, 烘干, 冷却后称重, 记为 W_2 ;

3) 将盐酸中的 SiO_2 微粒过滤, 洗净, 烘干, 冷却后称重, 记为 G ;

4) 计算出镀层中 SiO_2 的质量百分含量, 计算公式为:

$$\text{SiO}_2\% = \frac{G}{W_1 - W_2} \times 100\%$$

2. 结果与讨论

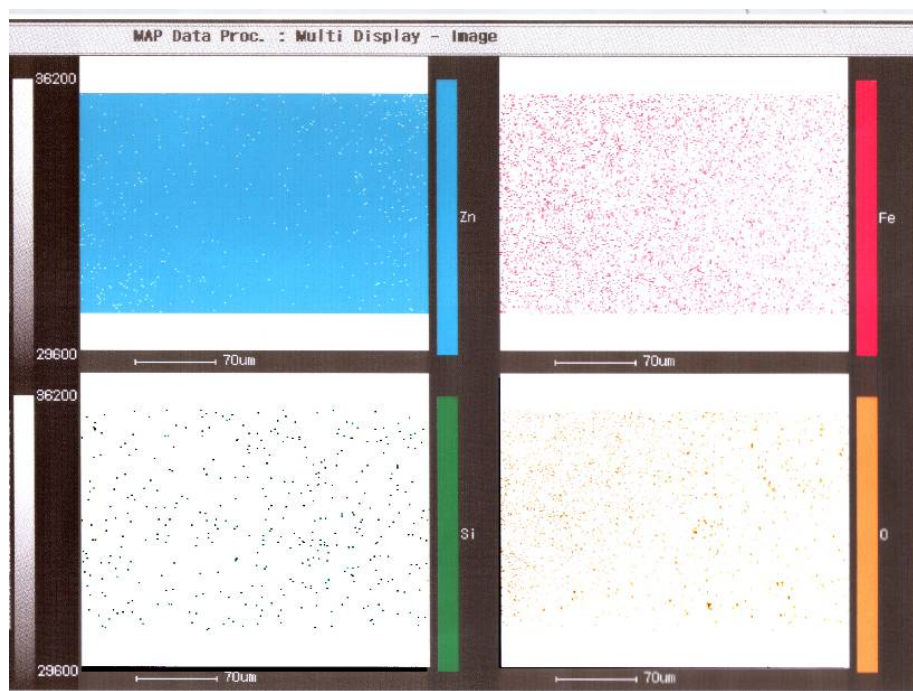
2.1 促进剂 ZFS 对 SiO_2 共沉积量的影响

表 1 列出了促进剂 ZFS 对 SiO_2 在复合镀层中共沉积量的影响。由表 1 可以看出, 促进剂 ZFS 对 SiO_2 微粒与 Zn-Fe 合金共沉积的影响是十分明显的, 如果镀液中没有加入促进剂 ZFS, 则镀层中就没有 SiO_2 微粒, 当镀液中促进剂 ZFS 添加量逐渐提高时, 镀层中 SiO_2 含量也逐渐上升, 最后趋于平缓。

表 1 促进剂 ZFS 对 SiO_2 在镀层中共沉积量的影响
Table 1 Effect of additive ZFS on SiO_2 content in the coating

[ZFS]/(mL·L ⁻¹)	0	5	10	15	20	25
$\text{SiO}_2\%$ (wt)	0	0.1	0.36	0.47	0.5	0.51

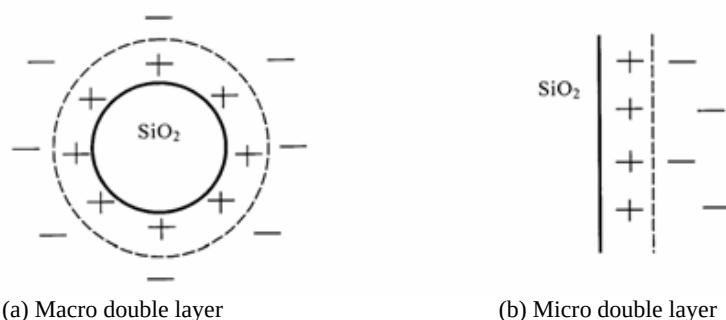
采用日本 EPMA-1600 型电子探针测试了镀液中促进剂 ZFS 加入量为 15 mL/L 时所制备 Zn-Fe- SiO_2 复合镀层的元素分布, 如图 1 所示。

图1 Zn-Fe-SiO₂复合镀层元素分布Fig. 1 Elementary distribution of Zn-Fe-SiO₂ composite coating

由图1可知,镀层中存在分布均匀的Zn、Fe、Si、O等元素,也证实了促进剂ZFS对于形成Zn-Fe-SiO₂复合镀层有促进作用。

2.2 促进剂ZFS在复合电沉积过程中的作用机理

促进剂ZFS属于阳离子型添加剂,容易吸附在SiO₂微粒表面,从而微粒与镀液界面间就会形成双电层。从宏观上来看, SiO₂微粒表面的双电层不同于一般的电极双电层,而是球形的,如图2(a)所示;从微观上来看,因为本研究所使用SiO₂的粒径为0.76μm即 $0.76 \times 10^{-6} \text{m}$,而一般阳离子的半径为 $30 \sim 170 \times 10^{-12} \text{m}$ [15], 所以对于每一小部分阳离子来说, SiO₂微粒的表面可以看作是一个平面,这部分双电层的构造应该与金属电极的双电层相似,也由紧密层和扩散层构成,笔者定义其为微双电层,如图2(b)所示。



(a) Macro double layer

(b) Micro double layer

图2 SiO₂微粒与镀液界面间的双电层示意图Fig.2 Double layer forming between the surface of SiO₂ particle and electrolyte

根据电化学理论^[16], 如果溶液较稀, 溶液中各物质的热运动较强, 则吸附离子的扩散层较厚, 微双电层的构造及静电电位如图3(a)所示; 如果溶液稍浓一些, 溶液中各物质的热运动相对减弱, 则吸附离子的扩散层变薄, 微双电层的构造及静电电位如图3(b)所

示；如果溶液很浓并且溶液中的阴离子发生特性吸附，则阴离子的排布很紧密，这时静电电位可以达到负值，微双电层的构造及静电电位如图 3 (c) 所示。

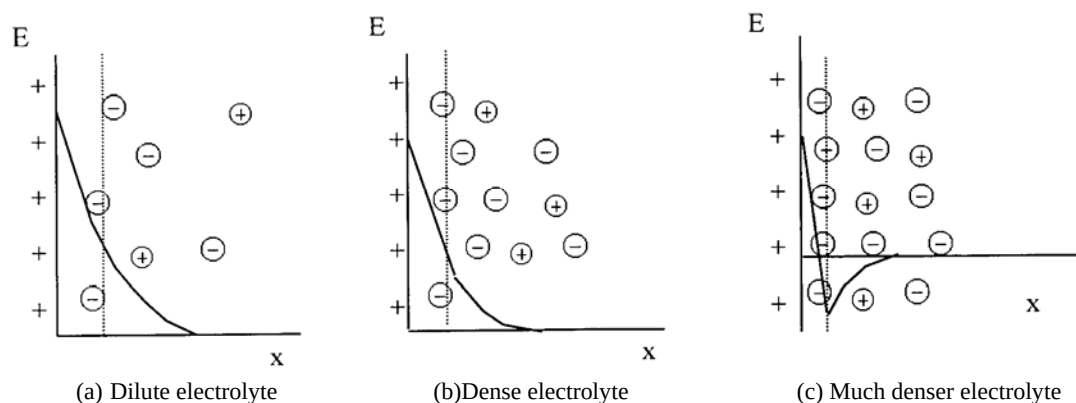


图 3 SiO_2 微粒与镀液界面间的微双电层及静电电位示意图

Fig. 3 Structure and distribution of static potential of micro double layer forming between the surface of particle and electrolyte

在本项研究中，镀液中的阴离子主要是 SO_4^{2-} 、 OH^- 离子等，由于 SO_4^{2-} 离子的吸附能力很弱，很难发生特性吸附^[16]，而 OH^- 离子的浓度小于 $1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ （因为镀液的 pH 值在 2~3 之间），浓度很低，所以 SiO_2 微粒表面的微双电层不可能是图 3 中的 (c) 情况。在图 3 (a) 或图 3 (b) 的情况下， SiO_2 微粒表面微双电层中正负离子间的场强较弱，当 SiO_2 微粒与基质金属在阴极共沉积时，微双电层中容易介入 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属阳离子或者其他物质，所以 SiO_2 微粒容易在阴极被还原金属包覆，从而实现复合共沉积。

进一步分析可知，当 SiO_2 微粒在阴极表面与基质金属共沉积时，会受到镀液的冲击力 F 及基质金属的结晶压力 f ，这两种力的存在都促使 SiO_2 微粒离开阴极，不利于共沉积。但由于 SiO_2 微粒吸附了阳离子型促进剂 ZFS 而显正电性，所以它在阴极表面同时会受到阴极的吸引力 N ，电场引力 N 又会促使 SiO_2 微粒在阴极表面停留并被不断发生沉积的基质金属包裹到镀层中，如图 4 (a) 所示；如果 SiO_2 微粒没有吸附一定量的阳离子，那么即使它由于搅拌的作用被输送到阴极表面，但因为它在阴极表面既受到镀液的冲击力，又受到基质金属的结晶压力，如图 4 (b) 所示，这两种力合在一起很容易就将吸附在阴极表面的 SiO_2 微粒挤走，很难形成复合共沉积。

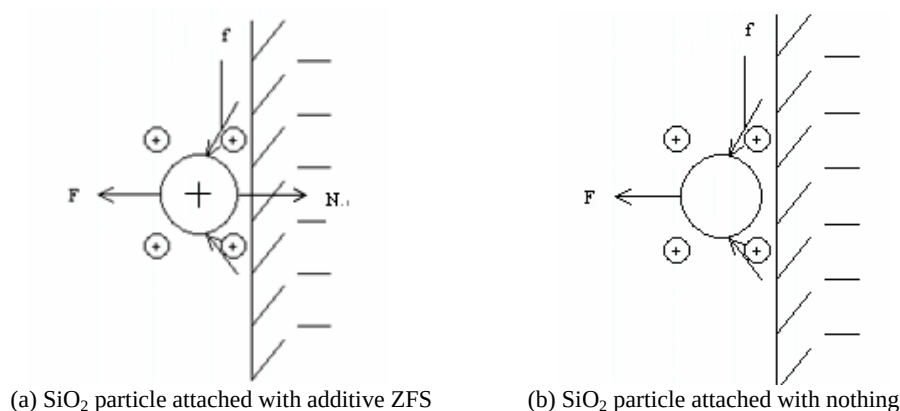


图 4 SiO_2 微粒在阴极附近的受力

Fig. 4 Received force of SiO_2 particles near the cathode

3. 结论

(1) ZFS 共沉积促进剂可以明显提高 SiO_2 微粒在镀层中的沉积量, 并且无需对 SiO_2 微粒进行镀前特殊处理。

(2) 促进剂 ZFS 可以吸附在 SiO_2 微粒表面使微粒显正电性, 在电场引力的作用下, SiO_2 微粒容易吸附在阴极表面并与还原金属实现复合共沉积。

参考文献

- [1] 郭鹤桐,张三元.复合镀层[M].天津:天津大学出版社,1991
GUO Hetong, ZHANG Sanyuan. Composite Coatings[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1991
- [2] 常立民,安茂忠,石淑云.复合镀研究的新进展[J].吉林师范大学学报(自然科学版),2005,(2):13-16
CHANG Limin, AN Maozhong, SHI Shuyun. Progress in Studies of Composite Coatings[J]. Jilin Normal University Journal:Natural Science Edition, 2005,(2):13-16
- [3] 王周成,倪永金,唐毅.电化学方法制备金属基复合材料研究进展[J].材料导报,2006,20(7):51-53,57
WANG Zhoucheng, NI Yongjin, TANG Yi. Research Progress in the Fabrication of Metal Matrix Composites by Electrochemical Methods[J]. Materials Review, 2006,20(7):51-53,57
- [4] 周海飞,杜楠,赵晴.复合电沉积工艺研究现状[J].电镀与涂饰,2005,24(6):41-46
ZHOU Haifei, DU Nan, ZHAO Qing. Status of Composite Electrodeposition Techniques[J]. Electroplating & Finishing, 2005,24(6):41-46
- [5] Celis J P, Roos J R. Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulphate Plating Baths[J]. J.Electrochem.Soc.,1977,124:1508~1511
- [6] Berkh O, Bodnevas A, Zahavi J. Effect of Additives on Electrodeposition of Composite Chromium Coatings[J]. Plating and Surface Finishing, 1994(3):62-64
- [7] White C, Foster J. A Study of Particle-Cathode Adhesion during the Formation of Electrodeposited Composite Coatings[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1978,56:92-96
- [8] 范云鹰,张英杰,董鹏,罗少林.复合电沉积的影响因素[J].电镀与涂饰,2007,26(10):4-7
FAN Yunying, ZHANG Yingjie, DONG Peng, LUO Shaolin. Influencing Factors of Composite Plating[J]. Electroplating & Finishing, 2007,26(10):4-7
- [9] Tolumoye J, Tuaweri, Wilcox G D. Behaviour of Zn-SiO₂ electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine[J].Surface and Coatings Technology, 2006, 200:5921-5930
- [10] FAN Yunying, ZHANG Yingjie,DONG Peng.Preparation and Application of Electrodeposited Zn-Fe-SiO₂ Composite Coatings [J].Key Engineering Materials,2008, 373-374:pp212-215
- [11] 郭会清,方红,禹建鹰.复合镀中分散微粒共沉积的若干问题探讨[J].中原工学院学院,2002,13(1):29-31
GUO Huiqing, FANG Hong, YU Jianying. Problems in Coexisted Deposition of Dispersing Particles in Composite Plating[J]. Journal of Zhongyuan Institute of Technology, 2002,13(1):29-31
- [12] Tomaszewski T W, Tomaszewski L C, Brown H. Codeposition of Finely Dispersed Particles with Metals[J]. Plating, 1969,56(10):1234-1239
- [13] 陈亚,李士嘉,王春林,蔡建宏.现代实用电镀技术[M].北京:国防工业出版社,2003
CHEN Ya, LI Shijia, WANG Chunlin, CAI Jianhong. Modern Applied Plating Technology [M]. Beijing:National Defence Industry Press, 2003
- [14] White C, Foster J. Factors Affecting the Entrapment of Alumina Particles During the Electrodeposition of Copper[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1981,59:8-12
- [15] 王致勇,董松琦,张庆芳.简明无机化学教程[M].北京:高等教育出版社,1988
WANG Zhiyong, DONG Songqi, ZHANG Qingfang. Compendious Textbook of Abiochemistry [M]. Beijing:Higher Education Press, 1988
- [16] 李荻.电化学原理[M].北京:北京航空航天大学出版社,1999
LI Di. Electrochemical Theory [M]. Beijing:Beihang University Press, 1999

Action Mechanism of Cation-additive ZFS During Composite Electrodepositing

Fan Yunying¹, Zhang Yingjie^{1,2}, Yang Xianwan¹, Dong Peng¹, Yan Lei¹

1.Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan (650093)

2.Qujing Normal University, Qujing, Yunnan (650011)

Abstract

Cation-additive ZFS and SiO₂ particle were added into Zn-Fe alloy electrolyte, and Zn-Fe-SiO₂ composite coatings were obtained. Effect of additive ZFS on SiO₂ content in the coating was studied, and the action mechanism of additive ZFS during composite electrodepositing was analyzed. The result shows that additive ZFS can markedly improve the SiO₂ content in the composite coating with no pre-treatment on SiO₂ particles because SiO₂ particles attached with additive ZFS show positive electricity and the electric field gravitation between the particle and cathode makes SiO₂ particle absorbing onto the cathode and depositing with reductive metal easily.

Keywords: Composite Electrodepositing, Additive ZFS, Mechanism, Adsorption