

1995-08-28

## Effect of Symmetric Alternating Current on Cathode Surface Before Iron Deposition

Xintan Hu

---

### Recommended Citation

Xintan Hu. Effect of Symmetric Alternating Current on Cathode Surface Before Iron Deposition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(3): 353-356.

DOI: 10.61558/2993-074X.1305

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss3/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 电沉积铁前对称交流电对阴极表面的影响<sup>①</sup>

扈心坦

(大连海事大学镀铁研究所, 大连 116026)

**摘要** 研究了低碳钢在镀铁溶液内经对称交流电处理后在表面形成活化膜的组成及厚度, 观察了镀铁层与基体界面的形貌, 结果发现, 活化膜的厚度随活化电流密度而变化, 当电流密度为  $7 \text{ Adm}^{-2}$  时, 在表面形成了一个厚度为  $20 \sim 25 \text{ nm}$  的洁净活化膜, 镀铁层与基体结合牢固. 探讨了对称交流电对阴极表面的作用机理.

**关键词** 无刻蚀镀铁, 对称交流电, 活化

无刻蚀镀铁技术是一项用于因磨损等原因造成尺寸超差的机器零件的修复再生的技术, 它具有高实用可靠性等优点, 已被列为国家重点出口项目和九五国家重点技术推广项目. 无刻蚀镀铁的实质是在镀液中利用对称交流电活化待镀表面后进行镀铁<sup>[1]</sup>, 过去对于镀铁层结合强度这一关键问题的研究, 只是集中在镀层结构及工艺参数的优选方面<sup>[2-3]</sup>. 实际上, 除镀液组成、镀层结构和电源外, 镀件在施镀前表面的状况对于镀层能否取得牢固的结合也是至关重要的, 为此本文用 XPS 和 TEM 技术, 对低碳钢试件在镀槽内进行对称交流电活化处理后的表面状况加以研究, 以此来分析镀铁层与基体之间的结合强度.

## 1 实验过程

### 1.1 样品制备

实验用施镀基体材料为 A3 镇静钢, 镀前研磨并抛光, 表面粗糙度  $R_a = 0.1 \mu\text{m}$ . 将试件除油酸洗后放入镀铁槽中按无刻蚀镀铁工艺过程活化并施镀<sup>[1]</sup>, 具体工艺条件为: 主盐浓度  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \ 450 \text{ gL}^{-1}$ , pH  $0.5 \sim 0.7$ , 温度  $45 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 阳极为 A3 镇静钢, 用对称交流电活化基体表面, 活化电流密度为  $4 \sim 15 \text{ Adm}^{-2}$ . 以不对称交流电起镀, 经过渡镀后转入直流镀, 其电流密度为  $15 \text{ Adm}^{-2}$ . 施镀  $50 \text{ min}$  后将样品取出并冲洗.

### 1.2 XPS 和 TEM 测试

使用 VG ESCALAB MK II 型 X 射线光电子能谱仪测定活化样品表面在氩离子溅射前后的 XPS 谱, 溅射时采用 AG21 型冷阴极离子枪. X 射线采用 Mg 靶产生的  $K_\alpha$  线, 激发源电压  $9.6 \text{ kV}$ , 电流  $30 \text{ mA}$ , 基压  $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ , 工作压强  $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ . 结合能分别以  $\text{Au}4f_{7/2} = 83.8 \text{ eV}$ ,  $\text{Ag}3d_{5/2} = 367.9 \text{ eV}$ ,  $\text{Cu}2p_{3/2} = 932.4 \text{ eV}$  为标准, 分辨率 FWHM  $\text{Ag}3d_{5/2} = 1.00 \text{ eV}$  (对 Ag 金属而言). 表面相对原子浓度用 Boudevilie 等提出的近似公式<sup>[4]</sup>和由 Scofield 提供的数据<sup>[5]</sup>进行计算. 用线切割

① 本文1995-04-14收到

机将镀铁样品沿其横截面切下,经机械研磨后放入双喷电解抛光盒中进行穿孔,完毕后放入离子薄化器中减薄,最终制成TEM 样品,用H-800型透射电镜观察镀铁层与基体结合界面的形貌.

## 2 结果与讨论

在对称交流电的作用下,阴极表面交替发生着氧化还原反应,在正半波时,与铁沉积的同时,伴随有大量氢气的析出,氢对于表面氧化物具有强烈的还原作用,又有机械剥离的作用;在负半波时,氧化物的去除主要是靠铁的溶解及化学反应来实现的,同时表面亦会有少量的氧析出,新生态氧有一定的机械剥离氧化物的作用,但它又会与铁结合,生成新的氧化物.从阴极活化表面在氩离子溅射前后的表面元素谱图(图略)可知,未经溅射的表面除Fe,C,O外,还出现了Na,Zn,Ca 等元素,Na,Zn,Ca 等可能是来自清洗水.由表1可知,经过5 nm 的溅射后,表面仅有Fe,O,C 三个峰,未出现其它元素的XPS 谱,对照A3钢溅射5 nm 后的结果,说明经溅射5 nm 后,最外表面的污染物已被除尽.溅射深度增加,活化膜中的氧、碳浓度均下降,当超过20 nm 后,氧浓度已接近基体内部,碳浓度则已低于内部(图1),由此可认为活化膜的厚度在20~25 nm 以内.

由于氢的析出量远大于氧,同时铁的阳极效率高于阴极效率,导致阴极表面的铁的溶解量略大于其沉积量,如此反复作用的结果,在数分钟内就可以基本剥离掉附着在表面的氧化物及其它微观杂质.表2为阴极表面在活化前后及起镀阶段的

Fe,C,O 各峰结合能的实测数据.由此可知,在溅射前,表面的铁主要是以氧化态的形式存在的,溅射5 nm 后,对于A3钢,铁是以金属态的形式存在的,同时有少量的FeC<sub>x</sub> 存在.而对于A3钢的活化表面,除金属态的铁外,还有少量的FeO<sub>x</sub> 和FeC<sub>x</sub>.当铁开始沉积后,镀铁层中的FeO<sub>x</sub> 数量明显减少.

表1 A3钢活化及起镀表面经氩离子溅射5 nm 前后原子相对浓度

Tab. 1 Relative atomic concentration on the surface of A3 steel at different stages after etching 5 nm by Ar<sup>+</sup> ion

表面状态	氩离子溅射前			氩离子溅射后		
	C	O	Fe	C	O	Fe
活化前	9.35	6.92	1.00	0.59	0.17	1.00
活化后	21.3	39.4	1.00	0.76	1.17	1.00
镀铁层	9.11	7.31	1.00	0.52	0.08	1.00

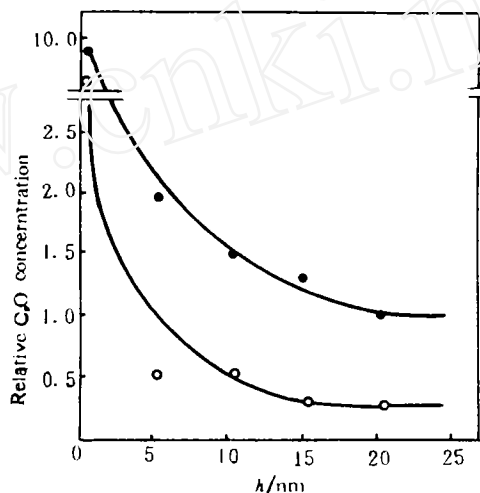


图1 活化膜中碳、氧相对浓度沿溅射深度分布 (C:○O:●)

Fig. 1 Distribution of relative carbon and oxygen concentration in the active film

表2 阴极表面在不同阶段的Fe、C、O各峰结合能的实测值

Tab. 2 Binding energy data of Fe, O, C elements on cathode surface at different stages

元素线	活化前结合能		活化后结合能 (eV)		起镀层结合能	
	溅射前	溅射后	溅射前	溅射后	溅射前	溅射后
Fe2p <sub>1/2</sub>	723.7	719.8	722.7	717.8	720.1	
Fe2p <sub>3/2</sub>	709.7	706.7	709.3	705.6	706.9	
C <sub>1s</sub>	284.6	283.4	284.2	282.8	285.3	
O <sub>1s</sub>	530.2	530.1	530.6	529.5	530.6	

在氧化物等杂质被溶解的同时,阴极表面微观粗糙度进一步降低,此时基体的金属光泽明显减弱,金属晶格裸露,即表面处于微融活化状态。与此同时,基体表面的铁素体由于其电极电位远低于渗碳体而优先溶解,而渗碳体在某一瞬间在适宜的电位下亦会发生部分分解,造成此微区碳浓度的显著下降,当降至铁素体的平衡碳浓度时,就有可能通过晶格的重组而在此微区形成铁素体,因而使渗碳体在界面变得不连续(见图2),这为镀层原子能有更多的机会延续基体中铁素体的

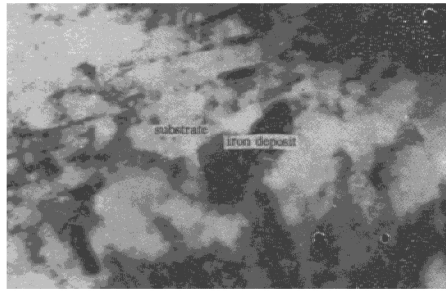


图2 镀铁层与基体界面的TEM形貌×30 000

Fig. 2 TEM micrograph of the interface between iron deposit and the substrate. ×30 000

结构提供了有利条件。通过正确选用工艺规范,使两个原子形成了结合牢固的金属键,镀铁层应力分布合理,起镀层塑性好而应力和硬度均低,直流镀层硬度高且耐磨,这就为无刻蚀镀铁工艺的高可靠性提供了有力的保证。活化电流密度较低或时间短,则表面去除氧化物的效果不好,达不到微融活化的效果;而电流密度过大,所得活化膜就越厚,在相同时间内活化表面的氢和氧浓度相应都较高,这将对结合强度产生不利影响;时间过长,将影响生产效率,因此对不同的材料,都有一最佳的活化电流密度和活化时间。试验表明,对于低碳钢类材料,最佳活化电流密度在7 A/dm<sup>2</sup>左右,活化时间3~5 min。

### 3 结 论

采用对称交流电活化处理,可以有效地消除待镀表面的氧化膜以及其它微观杂质,形成了一个厚度约为20~25 nm的洁净活化膜,并促使基体表面上部分渗碳体片转变成铁素体,从而为镀铁层原子与基体之间取得良好的结合创造了有利条件.对于不同的基体材料,都有最佳的活化电流密度和活化时间.在适宜的工艺条件下,镀铁层原子与基体原子以金属键的形式结合成一体,这是无刻蚀镀铁工艺实用可靠的关键.

## Effect of Symmetric Alternating Current on Cathode Surface Before Iron Deposition

Hu Xintan

(*Institute of Iron Plating, Dalian Maritime University*)

**Abstract** The composition and thickness of active film formed on the surface of cathode made of low carbon steel after treated by symmetric alternating current (SAC) in ferris chloride bath is studied, and the interfacial morphology of the iron deposit and the substrate is also examined. The results show that the active film, which a thickness of 20~25 nm can be obtained under SAC density of about  $7\text{ A dm}^{-2}$ , so that the adherent iron deposit can be achieved on the active film. The effect of SAC on cathode surface is discussed in detail.

**Key words** Iron plating without anodic etching, Symmetric alternating current, Activation

### References

- 1 董玉华等. 无刻蚀镀铁新工艺及实用可靠性的研究. 电镀与环保, 1986, 6(4):6
- 2 付文范等. 低温镀铁前处理方法的研究. 第三届全国机械维修学术会论文集, 北京: 科技文献出版社, 1981
- 3 仪洁等. 低温镀铁层结合强度的初步探讨. 北京农业机械化学院学报, 1982(3):81
- 4 Boudevilie Y et al. *J. Catal.*, 1979, 58:52
- 5 Scofield J H. *J. Elec. Spec.*, 1976, 8:129