

阴极等离子体电解沉积工艺参数对放电与沉积过程的影响^{*}

杨建明¹, 陈 田², 陈劲松³, 张迪涅¹, 马 超²

(1. 淮海工学院 机械工程学院, 江苏 连云港 222005; 2. 中国矿业大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116; 3. 江苏省海洋资源开发研究院 绿色过程与工程研发中心, 江苏 连云港 222005)

摘 要: 为进一步认识和控制阴极等离子体电解沉积过程, 研究了工艺条件对锌沉积时放电和沉积过程的影响, 用扫描电镜和金相显微镜分别观察沉积层的表面和截面形貌, 用能谱仪和 X 射线衍射仪进行沉积层元素和物相分析。结果表明, 极间电压增大到约 200 V 以上的某一电压值时阴极上发生等离子放电, 初始放电电压与电解槽中的溶剂种类、氯化钠添加量有关, 随乙醇和氯化钠添加量的增大而降低。要在阴极上实现锌的沉积, 就应控制工艺条件使初始放电电压尽量低, 且极间电压宜维持在初始放电电压以上 10~20 V。采用水和乙醇混合作溶剂比只用水作溶剂容易实现稳定的阴极沉积, 沉积层厚度明显大, 但沉积物表面的颗粒较粗大, 致密性要差。

关键词: 阴极等离子体; 电解沉积; 液相放电; 初始放电电压

中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2016)01-0073-07

Effects of Parameters of Cathodic Plasma Electrolytic Deposition on the Process of Discharge and Deposition

YANG Jian-ming¹, CHEN Tian², CHEN Jin-song³, ZHANG Di-sheng¹, MA Chao²

(1. School of Mechanical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, Jiangsu; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu; 3. Development Center of Green Process and Engineering, Jiangsu Province R&D Institute of Marine Resources, Lianyungang 222005, Jiangsu)

Abstract: To have a better understanding and controlling of the process of cathodic plasma electrolytic deposition, the effect of technological condition on the process of discharge and deposition during zinc deposition was studied. Surface morphology and cross section morphology of the deposition layer were observed by SEM and metallographic microscope, respectively, and components and phase of the layer were tested by EDS and XRD, respectively. The results show that plasma discharge occurs on the cathode when the interelectrode voltage increases to a certain value of about more than 200 V. The initial discharge voltage is related to solvent types and additive amount of the sodium chloride in the electrolytic cell, and decreases with increasing additive amount of ethanol and sodium chloride. To realize zinc deposition on the cathode, the initial discharge voltage should be as low as possible by controlling technological condition, and the interelectrode voltage is required to be 10-20 V higher than the initial discharge voltage. By using water and ethanol rather than only water as the solvent, the cathode deposition is likely to be stable, and the deposition layers are obviously thicker; however, the deposition surface is relatively bulky and less compact.

Keywords: cathodic plasma; electrolytic deposition; liquid phase discharge; initial discharge voltage

收稿日期: 2015-09-05; **修回日期:** 2015-12-24; **基金项目:** * 国家自然科学基金(51105162); 江苏省博士后研究基金(1302084C)

通讯作者: 杨建明(1965-), 男(汉), 教授, 博士; **研究方向:** 特种加工技术; **Tel:** (0518) 8589 5330; **E-mail:** yangjm@hhit.edu.cn

网络出版日期: 2016-01-30 17:50; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160130.1750.022.html>

引文格式: 杨建明, 陈田, 陈劲松, 等. 阴极等离子体电解沉积工艺参数对放电与沉积过程的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 73-79. YANG J M, CHEN T, CHEN J S, et al. Effects of parameters of cathodic plasma electrolytic deposition on the process of discharge and deposition[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 73-79.

0 引言

传统的电沉积中两电极之间施加的电压较低,沉积电流与电压之间呈线性关系,对应于法拉第区。如果升高电极上施加的电压超过一定值后,就进入非法拉第区,阳极表面或阴极表面将发生放电、产生等离子体而形成一种有等离子体参与的电解过程,即等离子体电解^[1-3]。其应用形式中,有一类是阳极等离子体电解氧化,它通过击穿阳极上的固体钝化膜而在阳极上沉积出氧化物涂层,主要应用在铝合金、钛合金、镁合金等轻金属表面制备陶瓷层^[4-5];另一类是阴极等离子体电解沉积,它通过击穿包裹在阴极周围的气体膜层、产生等离子体放电而在阴极上进行沉积。

目前,人们用阴极等离子体电解沉积获得了不同的材料,主要有 Ni^[1, 6-10]、Zn^[1, 11-12]、Co^[13]、Cr^[13]、Ni-Cr^[13]、Co-Cr^[13]、Zn-Ni^[1, 12]、Zn-Al^[11]、Ni-P^[14]、Ni-P-ZrO₂^[14]和 Ni-Al₂O₃^[10],以及常规在水溶液中电沉积很难或无法直接得到的材料如 Mo^[15]、C^[16-17]、Ti^[16]、Si^[16]和 ZrO₂-Al₂O₃-Pt^[18]、Y₂O₃-ZrO₂-Pt^[19]热障涂层,并开展了电流参数、电解液成分等工艺条件对沉积层表面形貌、组织及性能影响的研究。沉积效率方面的研究表明,沉积速度大多在 1 440 μm/h 以上^[11-12],明显高于传统的电沉积。沉积机理方面,Gupta 等^[1]提出,由于等离子场的建立,原来阴极周围绝缘的气体层因等离子导通而实现电迁移,待沉积离子在等离子场中获得高的能量而被加速带到阴极表面,实现电沉积,其传质的主要模式不再依赖于边界层的扩散。易泉秀等^[10]、王伟泽等^[18]和邓舜杰等^[19]在分析沉积层中氧化物的形成机理时认为,阴极附近的 Al³⁺、Zr⁴⁺、Y³⁺等与因析氢而浓度得到升高的 OH⁻反应生成氢氧化物,氢氧化物在高能等离子微弧作用下发生热解反应而形成相应的氧化物。

为了进一步认识和控制阴极等离子体电解沉积过程,文中采用阴极等离子体电解沉积的方法制备金属锌,试验研究了工艺条件对等离子放电和沉积过程的影响,对沉积层进行了分析测试。

1 材料及方法

阴极等离子体电解沉积试验装置如图 1 所

示,主要由电解槽、主盐溶液供给系统、磁力加热搅拌器、电极、电源等几部分组成。电解槽内一开始为溶剂、导电剂和添加剂组成的起始溶液,而待沉积金属对应的主盐溶液放在主盐溶液槽内,当电极上通电并逐渐升高电压、阴极上达到放电以后再向电解槽内添加,用流量阀控制主盐溶液加入电解槽的速度。主盐在达到等离子放电后逐渐加入电解槽,可避免放电前在电压升高过程中所产生的电流过大,以及避免放电前阴极上产生传统的电沉积而对研究阴极等离子体电解沉积形成干扰。磁力加热搅拌器对电解槽内的溶液进行加热和搅拌。高压直流电源的最大输出电压 600 V,最大输出电流 100 A。阳极采用铝板,阴极为细铜棒并在其上缠绕薄铜片,这样的圆柱形阴极可避免棱边造成的电流集中,又便于被气泡包裹。完成沉积后取下带有沉积层的薄铜片并展开,对铜片上的沉积层进行分析测试。试验装置的有关参数如表 1 所示。

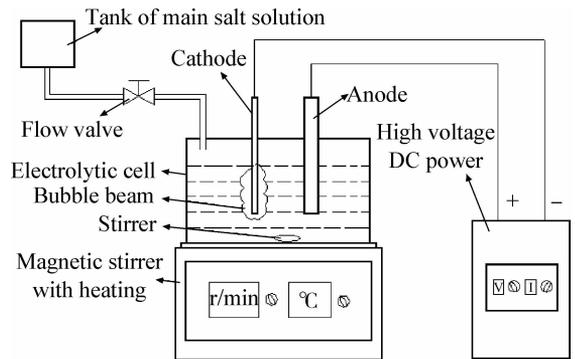


图 1 阴极等离子体电解沉积试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the cathodic plasma electrolytic deposition device

表 1 阴极等离子体电解沉积试验参数

Table 1 Parameters of the cathodic plasma electrolytic deposition

Parameters	Values
Dimension of anode/mm	200×50×3
Dimension of cathode/mm	Φ 2.5×175
Electrode interval/mm	50
Rotating speed of stirrer/ (r · min ⁻¹)	60
Adding speed of the main salt solution/ (mL · min ⁻¹)	3-8

主盐溶液采用硫酸锌水溶液,电解槽内的起始溶液采用水、水+乙醇(C₂H₅OH)两种溶剂体系,添加氯化钠(NaCl)作为导电剂,添加柠檬酸(C₆H₈O₇)作为 pH 值平衡剂。电解液配方及含量如表 2 所示。

表 2 电解液配方及含量

Table 2 Components and concentrates of the electrolyte

Concentration	Values
C _{ZnSO₄ · 7H₂O} / (g · L ⁻¹)	200
C _{C₂H₅OH} / (mL · L ⁻¹)	0-700
C _{NaCl} / (g · L ⁻¹)	2.0-7.5
C _{C₆H₈O₇} / (g · L ⁻¹)	12

采用 FEI Quanta 250 环境扫描电子显微镜观察沉积层的表面形貌,用 Axio vert. A1 研究级倒置数字材料显微镜观察沉积层的截面形貌,用能量色散谱仪检测沉积层中各元素的含量,用 X 射线衍射仪进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 电压-电流曲线及阴极现象

两电极上通电,缓慢增加电压,电流随之发生变化。图 2 是阴极等离子体电解沉积锌试验中典型的伏安特性曲线。电压较低时,电流随

电压的增加近似呈线性增加;当电压较高时,随电压的继续升高,电流波动并呈下降的趋势。

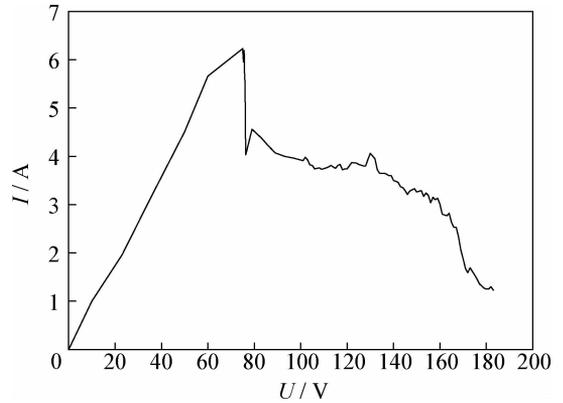


图 2 阴极等离子体电解沉积锌的电压-电流曲线
Fig. 2 Voltage - current curve in process of cathodic plasma electrolytic deposition of zinc

图 3 所示为阴极上随着电压的升高而产生的不同现象。极间电压较低时,阴极上有少量的电解气泡;随着电压的不断升高,溶液温度逐渐升高至达到沸腾而出现沸腾气泡,随后形成密集包裹阴极的较大气泡束;此时,由于气泡的阻隔作用,出现电流下降;继续升高电压,气泡束被击穿,开始形成放电,此时的电压称为初始放电电压;如果再增加极间电压,则放电变得更剧烈。

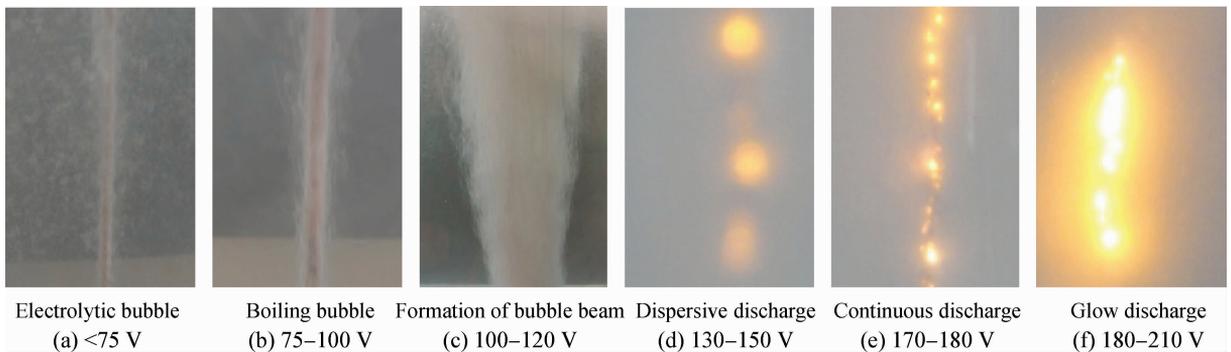


图 3 阴极上随着电压的升高而产生的不同现象
Fig. 3 Phenomena on the cathode as the voltage increases

2.2 电解液成分对阴极放电的影响

2.2.1 溶剂对初始放电电压的影响

当电解槽中乙醇的添加量为 0,即仅以水作溶剂时,由于其沸点为 100 ℃,相对高于乙醇的沸点(约 78.5 ℃),因而需要较长的时间才能使

溶液升温至沸腾,产生足够的气泡包裹阴极,使得初始放电电压较高。较高的初始放电电压导致放电所形成的气泡鞘层内的温度较高,易使阴极温度过高而烧红,甚至达到熔化、爆裂。这样,即使阴极上能顺利放电,但加入主盐溶液后,溶

液的导电性大幅提升,电流会在较大的区间内波动,气泡束剧烈波动,沉积几乎无法正常进行。因此,采用水溶剂体系时沉积过程较难控制,相同时间内沉积物的量明显较少。

而以水和乙醇作溶剂时,由于沸点降低,使得溶液可以提早沸腾,在电压较低的情况下就已出现大量气泡。再提高电压,气泡逐渐紧紧贴近阴极,形成包裹阴极的气泡束。当达到气泡的击穿电压后,气泡被击穿放电、破裂,形成动态连续的整体气泡束。因此,乙醇的加入可以降低初始放电电压,从而容易实现稳定的阴极沉积,相同时间内沉积物的厚度大。

图4为氯化钠含量为3 g/L,乙醇添加量对初始放电电压的影响。可以看出,随着乙醇添加量的增大,初始放电电压不断降低。但当添加量超过500 mL/L后继续增大添加量,初始放电电压的下降变得不明显,这是因为溶液的沸点已趋近乙醇的沸点。

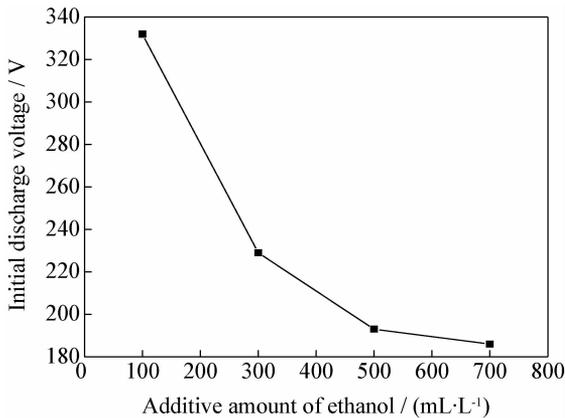


图4 乙醇添加量对初始放电电压的影响

Fig. 4 Influence of the additive amount of ethanol on initial discharge voltage

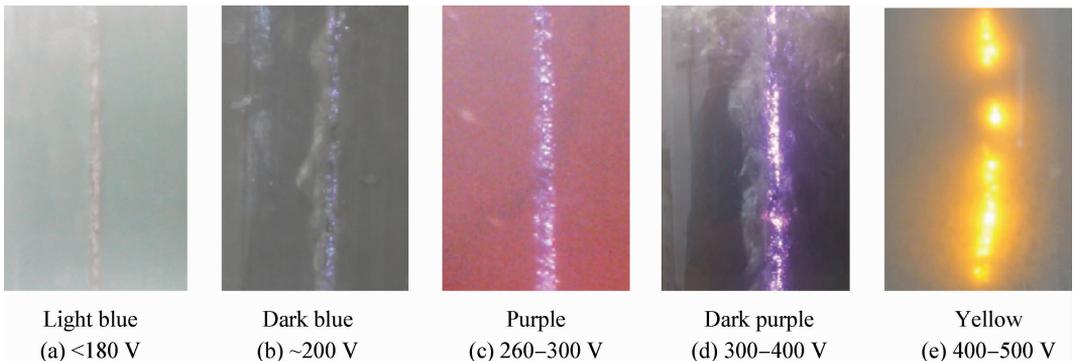


图6 不同初始放电电压下阴极上的放电状态

Fig. 6 Discharge states on cathode under different initial discharge voltages

2.2.2 氯化钠添加量对初始放电电压的影响

改变电解槽中导电剂氯化钠的添加量,记录初始放电电压,乙醇含量为300 mL/L,结果如图5所示。可见,随着氯化钠添加量的增大,初始放电电压降低。其原因在于提高电解槽中氯化钠的浓度,增强了溶液的导电能力,电压升高时电流的增大更快,更容易产生沸腾气泡。

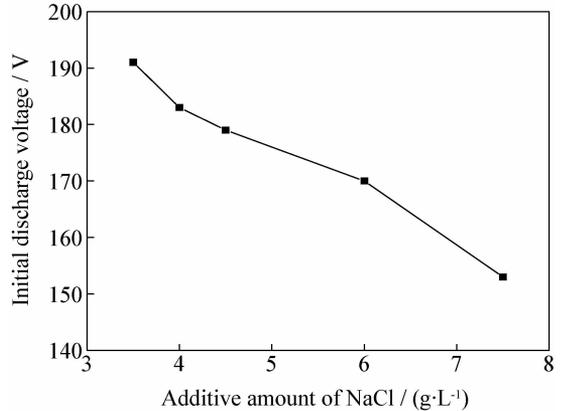


图5 氯化钠添加量对初始放电电压的影响

Fig. 5 Influence of the additive amount of sodium chloride on initial discharge voltage

2.3 初始放电电压对放电状态的影响

试验中观察到,不同初始放电电压时阴极上的放电剧烈程度和火花颜色不同。图6为不同初始放电电压下阴极上的放电状态,可见发生放电时的电压越高,放电的强度越大。

当初始放电电压超过400 V时,阴极温度很高,接近熔化状态。取出阴极后发现其变得很柔软,有的出现变形,且观察不到上面有明显的沉积物。因此,初始放电电压不宜过高。

2.4 极间电压对沉积的影响

阴极上发生放电后继续升高极间电压, 如果将极间电压维持在稍高于初始放电电压值, 此时开始向电解槽中加入主盐溶液, 则阴极上可以进行沉积, 但主盐溶液加入的速率稍快, 就会导致溶液整体温度下降较多, 沸腾气泡减少或停止产生, 使沉积中断。因此, 极间电压略高于初始放电电压时, 主盐溶液只能缓慢加入, 从而使得沉积效率较低。

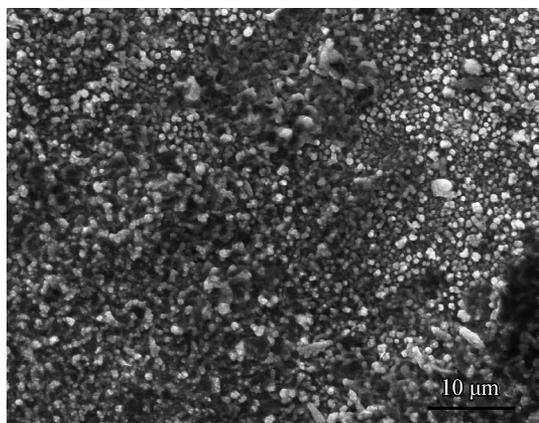
如果将极间电压升到远高于初始放电电压, 则气泡束剧烈摆动, 阴极表面密布大量火花。电

压越高, 阴极的温度越高。在这种情况下加入主盐溶液, 阴极表面没有明显的沉积物, 阴极变得很柔软。

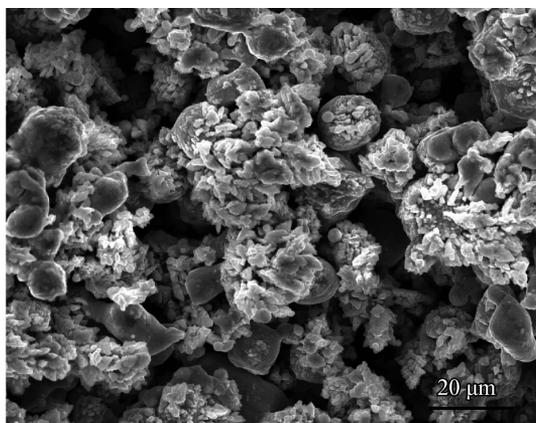
试验表明, 极间电压维持在初始放电电压以上 10~20 V 最为理想, 此时阴极温度不至于过高, 气泡束也很稳定, 有利于金属的沉积。

2.5 沉积层测试结果

图 7 分别为水、水和乙醇作溶剂时阴极等离子体电解沉积得到的沉积层表面形貌。对比可知, 水作溶剂时得到的沉积物细小致密, 而水和乙醇作溶剂时沉积物的形貌较粗大, 致密性要差。



(a) Water as the solvents ($C_{NaCl}=3 \text{ g/L}$)



(b) Water-ethanol as the solvents ($C_{C_2H_5OH}=300 \text{ mL/L}$, $C_{NaCl}=4 \text{ g/L}$)

图 7 阴极等离子体电解沉积锌的表面形貌

Fig. 7 Surface morphologies of Zn formed by cathodic plasma electrolytic deposition

图 8 为图 7(b) 对应沉积试样的截面形貌, 可以看到沉积层与基体的结合较好, 但致密性较差。沉积层的厚度约为 104 μm, 由于沉积时间为 6 min, 故沉积速度约为 17.3 μm/min。

图 9 为图 7(b) 对应的沉积试样能谱图及元素含量测试结果。可知, 沉积物含有 Zn、C、O、Cu

共 4 种元素, 其中绝大部分为 Zn, 质量分数为 96.09%, 它是阴极等离子体电解沉积获得的主要产物。C、O 可能来自于电解液成分被放电分解的产物, 其中 C 的质量分数有 2.51%。极少量的 Cu 则来自于阴极基体。

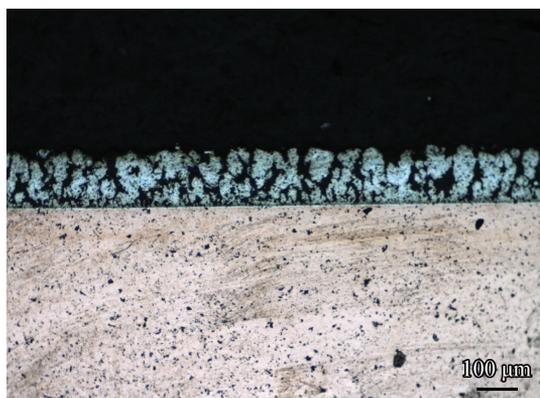


图 8 沉积层的截面形貌

Fig. 8 Cross section morphology of the deposition layer

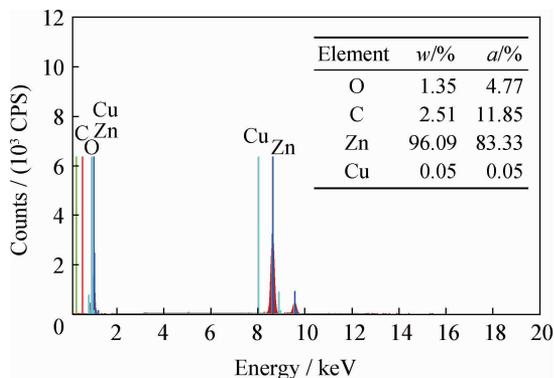


图 9 沉积试样能谱图及元素含量

Fig. 9 Energy spectrum and contents of the elements of the deposition specimen

图 10 为利用 XRD 对图 7(b) 对应的沉积试样进行物相分析的结果。可知, 沉积层的主要物相为金属单质 Zn。其它元素因含量较少, 没有在图谱上显示其它的衍射峰。

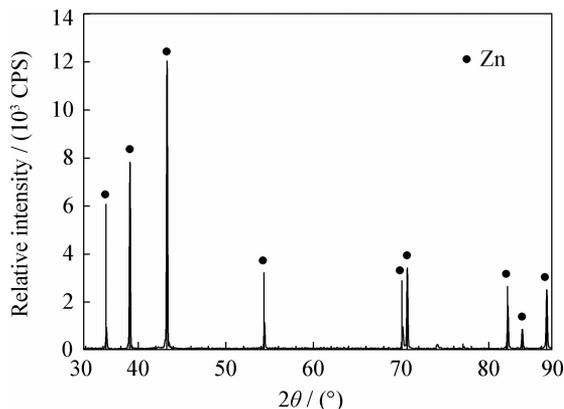


图 10 沉积试样的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD pattern of the deposition specimen

3 结论

(1) 初始放电电压较高时, 阴极温度很高, 不能得到明显的沉积物。为了实现锌的阴极等离子体电解沉积, 应控制工艺条件, 尽量降低初始放电电压。

(2) 电解槽中的起始溶液采用水和乙醇作溶剂时, 初始放电电压低于只采用水作溶剂的情况, 容易实现稳定的阴极沉积, 初始放电电压随乙醇添加量的增加而降低, 但趋势逐渐平缓。电解槽中添加氯化钠可以降低初始放电电压。

(3) 正常沉积时, 极间电压宜维持在初始放电电压以上 10~20 V。极间电压如果仅稍高于初始放电电压, 放电易中断; 当极间电压远高于初始放电电压时, 阴极温度过高而难以沉积。

(4) 以水和乙醇作溶剂时, 沉积物表面的颗粒较粗大, 致密性要差。沉积物的主要成分是 Zn, 此外含有少量的 C、O 和 Cu。沉积物的主要物相为金属单质 Zn。

参考文献

[1] GUPTA P, TENHUNDFELD G, DAIGLE E O, et al. Electrolytic plasma technology: science and engineering - An overview[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8746-8760.

[2] 关永军, 夏原. 等离子体电解沉积的研究现状[J]. 力学进展, 2004, 34(2): 237-250.

GUAN Y J, XIA Y. Review on plasma electrolytic deposition[J]. Advances in Mechanics, 2004, 34(2): 237-250 (in Chinese).

[3] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122: 73-93.

[4] WANG Y, JIANG Z, LIU X, et al. Influence of treating frequency on microstructure and properties of Al₂O₃ coating on 304 stainless steel by cathodic plasma electrolytic deposition[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(21): 8836-8840.

[5] 顾伟超, 沈德久, 王玉林, 等. 电解等离子体法制备 Al₂O₃ 陶瓷层及其特性研究[J]. 物理学报, 2005, 54(7): 3263-3267.

GU W C, SHEN D J, WANG Y L, et al. Preparation of Al₂O₃ ceramic coating by electrolytic plasma processing and its properties[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(7): 3263-3267 (in Chinese).

[6] ZHAO G H, HE Y D. Plasma electroplating Ni coating on pure copper sheet - the effects of H₂SO₄ concentration on the microstructure and mechanical properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206: 4411-4416.

[7] 赵广宏, 何业东. 镀液成分对等离子电沉积镍镀层的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(9): 95-100.

ZHAO G H, HE Y D. Effects of composition in plating solution on Ni coatings prepared by plasma electrodeposition [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(9): 95-100 (in Chinese).

[8] 赵广宏, 何业东. 脉冲参数对等离子电沉积镍镀层结构和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(8): 115-120.

ZHAO G H, HE Y D. Influences of pulse parameters on microstructure and properties of Ni-coatings prepared by plasma electrodeposition[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(8): 115-120 (in Chinese).

[9] 杨建明, 马超, 陈劲松, 等. 乙醇环境下阴极等离子体电解沉积镍[J]. 有色金属工程, 2014, 4(3): 41-44.

YANG J M, MA C, CHEN J S, et al. Preparation of Ni by cathodic plasma electrolytic deposition with ethanol medium [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2014, 4(3): 41-44 (in Chinese).

[10] 易泉秀, 何业东. 阴极等离子体电解沉积 Ni 和 Ni-Al₂O₃ 纳米涂层[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(6): 191-196.

YI Q X, HE Y D. Ni and Ni-Al₂O₃ nano-coatings prepared by the cathodic plasma electrolytic deposition [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(6): 191-196 (in Chinese).

[11] MELETIS E I, NIE X, WANG F, et al. Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 150(2/3): 246-256.

[12] GUPTA P, TENHUNDFELD G, DAIGLE E O. Surface modification of brass-coated steel cord by electro plasma tech-

- nology[J]. *Wire Journal International*, 2005, 38: 50-56.
- [13] 权成, 何业东. 阴极等离子体电解沉积 Co、Cr 金属涂层及 Ni-Cr、Co-Cr 合金涂层[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(6): 185-190.
- QUAN C, HE Y D. Preparation of Co and Cr metal coatings, and Ni-Cr and Co-Cr alloy coatings by cathode plasma electrolytic deposition[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(6): 185-190 (in Chinese).
- [14] GUPTA P, TENHUNDFELD G, DAIGLE E O, et al. Synthesis and characterization of hard metal coatings by electro-plasma technology[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200: 1587-1594.
- [15] 易泉秀, 何业东. 阴极等离子体电解沉积 Ni-P 和 Ni-P-ZrO₂ 纳米晶涂层[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(5): 198-204.
- YI Q X, HE Y D. Ni-P and Ni-P-ZrO₂ nano-crystallized coatings prepared by cathode plasma electrolytic deposition [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(5): 198-204 (in Chinese).
- [16] 陈祝平. 特种电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 219-262.
- CHEN Z P. *Special electroplating technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 219-262 (in Chinese).
- [17] PAULMIER T, BELL J M, FREDERICKS P M. Deposition of nano-crystalline graphite films by cathodic plasma electrolysis[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(5): 2926-2934.
- [18] 王伟泽, 何业东, 王鹏, 等. 阴极等离子体电解沉积 ZrO₂-Al₂O₃-Pt 复合热障涂层组织及特性[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(9): 173-179.
- WANG W Z, HE Y D, WANG P, et al. Microstructure and properties of ZrO₂-Al₂O₃-Pt composite TBCs prepared by cathodic plasma electrolytic deposition[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(9): 173-179 (in Chinese).
- [19] 邓舜杰, 何业东, 王鹏, 等. 阴极等离子体电解大面积沉积弥散 Pt 微粒增韧 8YSZ 热障涂层[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(5): 191-197.
- DENG S J, HE Y D, WANG P, et al. 8YSZ thermal barrier coating toughened by Pt particles prepared by cathodic plasma electrolysis deposition[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(5): 191-197 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)