

## 超重力条件下电沉积金属镍的结构与性能

刘 婷<sup>1,2</sup>, 郭占成<sup>1,3</sup>, 王 志<sup>1</sup>, 王明涌<sup>1</sup>

- (1. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049;
3. 北京科技大学 循环与生态冶金教育部重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 在超重力垂直于电极表面的情况下, 研究超重力场对水溶液金属电沉积镍箔的组织结构和性能的影响, 利用原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射仪(XRD)对沉积镍箔的表面形貌和晶体结构进行观察。结果表明: 超重力场下的镍箔晶粒细化, 表面更平整, 当重力系数为 354 时, 表面粗糙度由常重力下的 20.9 nm 降低到 4.9 nm; 并且随着重力系数的增加, 沉积镍箔的晶体结构从有择优取向结构转变为无特定的择优取向结构。力学性能测试表明, 当重力系数为 354 时, 沉积镍箔的硬度和抗拉强度分别达到 HV 898 和 944 MPa, 比常重力下分别提高了 HV 604 和 646 MPa。

**关键词:** 镍箔; 超重力场; 重力系数; 电沉积; 结构; 性能

**中图分类号:** O 646 **文献标识码:** A

## Structure and properties of electrochemically deposited nickel under high gravity field

LIU Ting<sup>1,2</sup>, GUO Zhan-cheng<sup>1,3</sup>, WANG Zhi<sup>1</sup>, WANG Ming-yong<sup>1</sup>

- (1. State Key Laboratory of Mutiphase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Laboratory of Ecological and Recycle Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In a high gravity field vertical to electrode surface, the effects of high gravity on the microstructure and properties of Ni film deposited electrochemically were investigated. With atomic force microscopy (AFM) and X-Ray diffraction. The results reveal that the surface structure of nickel film deposited under high gravity condition was more uniform and smoother compared with that in normal gravity condition; under  $G = 354$ , the roughness decreased sharply from 20.9 nm to 4.9 nm, and crystal grains diminished with the increasing of gravity coefficient. Furthermore, its crystal structure transforms from tropism to non-tropism with gravity coefficient. The hardness and tensile stress of nickel film are raised markedly to HV898 and 944 MPa when the gravity coefficient was up to 354 g, higher than those in normal gravity condition by HV604 and 646 MPa, respectively.

**Key words:** nickel film; high gravity field; gravity coefficient; electro-deposition; structure; property

电化学科学已广泛地应用于金属材料制备领域。近年来, 随着电沉积技术从以侧重装饰性和防护性为目的到以制备各种功能镀层为目的的转变, 各种新型

电沉积技术如脉冲电沉积<sup>[1]</sup>、超声波辅助电沉积<sup>[2]</sup>和喷射电沉积<sup>[3]</sup>等得到迅速发展, 这些新技术的主要作用在于通过增加相际传质提高极限电流密度, 改善材

料的组织结构。

在超重力条件下, 由于重力加速度很大, 两相接触过程的动力因素即浮力因子 $\Delta(\rho g)$ 很大, 流体相对滑移速度也越大, 巨大的剪切应力克服了表面张力, 可使液体伸展出巨大的相际接触表面, 从而极大地强化传质过程。因此, 超重力必然会对电化学沉积过程以及材料的组织结构和性能有很大的影响。

近年来, 在超重力条件下利用电化学反应来制备各种功能材料受到了越来越多的重视。HONG<sup>[4]</sup>报道了超重力使离心管底部产生高的过饱和度和大的压力; MAHITO等<sup>[5]</sup>指出超重力对电沉积聚苯胺膜的形成速度及性能有显著的影响, 并且这个影响随着离心力作用于电极表面方向的不同而不同; ALI<sup>[6]</sup>报道了Si表面超重力电沉积Cu膜沉积速度和导电性能都显著提高, 且膜表面更平整; MAHITO等<sup>[7]</sup>报道了超重力电沉积芳香族聚合物具有优良的性能, 并且提出离心力作用于电极表面的影响是各向异性的; GONG等<sup>[8]</sup>在超重力场中进行了镍基体化学镀Cu, 发现其生长速度显著提高, 颗粒尺寸变大; MAKOTO等<sup>[9]</sup>发现超重力作用下, 铁腐蚀速度加快。

本文作者在离心力场超重力条件下, 进行了电沉积金属镍箔的研究, 以期认识超重力场对水溶液电沉积金属的结构和性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 超重力反应器

本文利用离心机的高速旋转产生超重力环境, 实验装置如图 1 所示。当离心力远大于地球重力时, 地球重力可以忽略不计, 重力系数可表示为

$$G = \frac{\omega^2 r}{g} = \frac{N^2 \pi^2 r}{900 g} \quad (1)$$

式中  $\omega$  为角速度, rad/s;  $N$  为离心机转速, r/min;  $r$  为阴极极板距转轴的距离, 图 1(a)中  $r = 0.22$  m;  $g$  为重力加速度, 在常重力下, 重力系数  $G = 0$ 。

电解槽装置如图 1(b)所示, 实验采用水浴加热, 利用热电偶(Cu 50 型)控温。实验使用钛板为阴极, 镍板为可溶性阳极, 两极板表面均匀涂覆一层室温硫化橡胶以保持电绝缘, 只露出中心部分(35 mm×10 mm)做为沉积表面, 两极板大小相同, 平行相对放置于电解液中, 阴阳极极距为 20 mm。

### 1.2 电解液组成及实验条件

实验用电解液的组成为:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  300 g/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30 g/L,  $\text{CoSO}_4$  0.25 g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_4$  40 g/L,

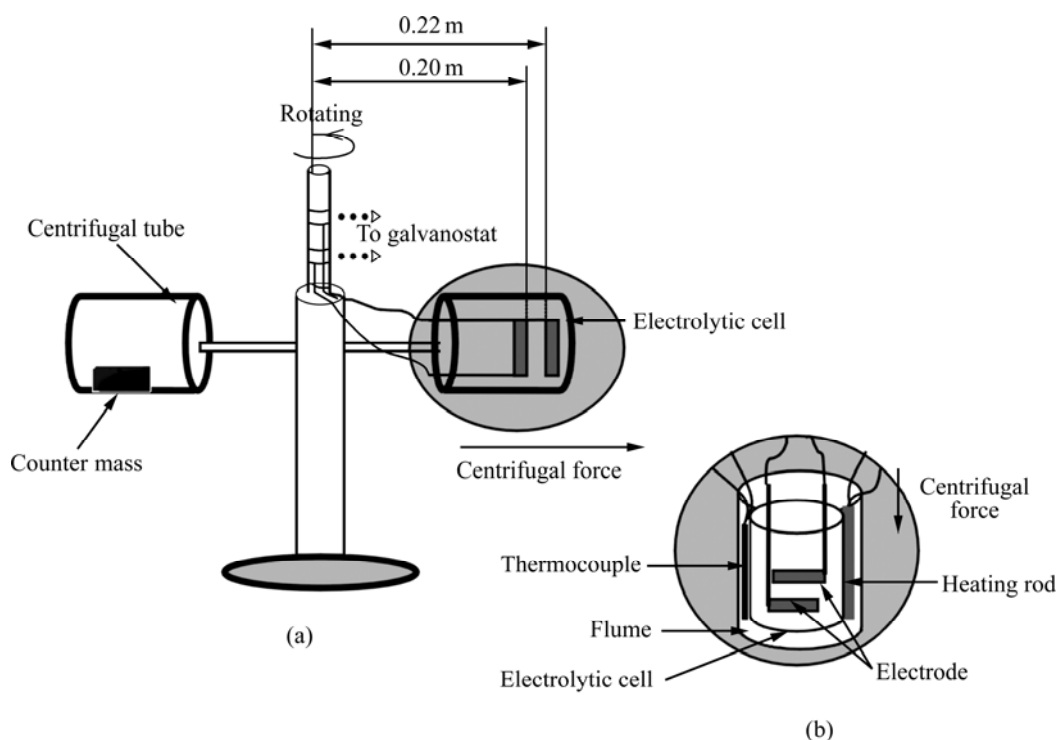


图 1 超重力电沉积实验装置示意图

Fig.1 Schematic configuration of electrochemical deposition experiment in high gravity field: (a) Centrifugal facility; (b) Electrolytic cell

NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 g/L, 糖精钠 0.25 g/L, pH 3.0, 温度 65 °C。所用试剂均为分析纯, 以去离子水配制, 用笔型酸度计(pH<sub>DZ</sub>-01)测量电解液的pH值, 并用稀硫酸调节pH值在 3.0±0.1 范围内变化。通以直流电进行沉积镍箔实验, 电流密度 $J_0 = 0.1 \text{ A/cm}^2$ , 沉积时间为 40 min。

### 1.3 测试方法

对沉积镍箔称量质量, 计算电沉积过程的阴极电流效率。采用 Di MultiMode 型原子力显微镜(AFM)对沉积镍箔表面形貌进行观察, 并用 PW3040/60 X'Pert PRO Console 型 X 射线衍射仪分析镍箔晶体结构。用 WDW3020 型电子万能试验机和 nMT-3 型显微硬度计分别对镍箔的抗拉强度和硬度进行力学性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 测试

图 2(a)所示为不同重力系数下, 沉积镍箔晶体结

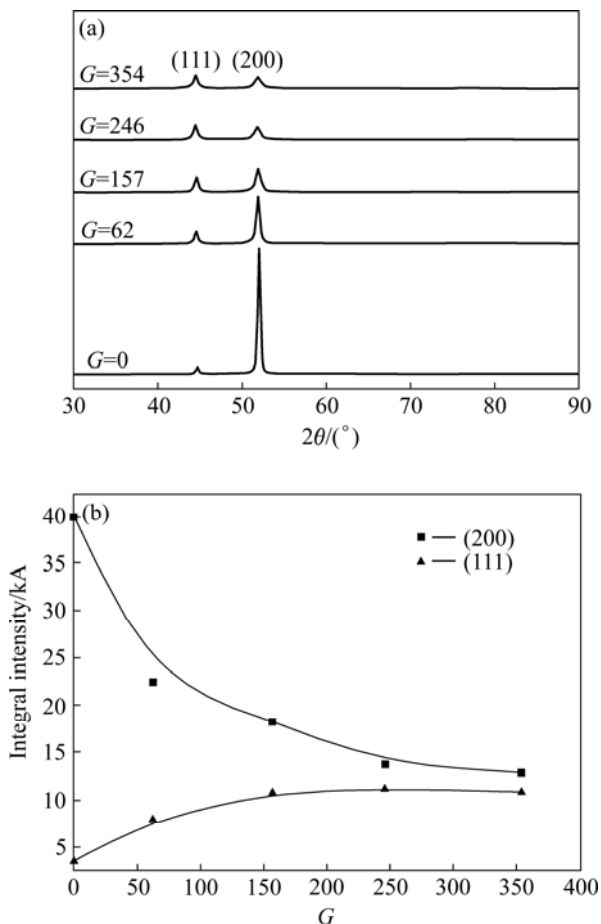


图 2 超重力系数沉积镍箔晶体结构的影响

Fig.2 Effects of gravity coefficient on deposited nickel crystal structure: (a) XRD patterns of deposited nickel; (b) Analysis to diffraction peaks in Fig.2(a)

构的XRD谱。电沉积的镍晶体呈面立方结构, 并且随着重力系数的增大, 晶面衍射峰变宽, 这意味着一次晶粒大小随重力系数的增大而减小。据Scherrer公式可以粗略估算一次晶粒的大小<sup>[10]</sup>, 以垂直于晶面(200)方向的晶粒尺度为例, 当重力系数分别为 0, 62, 157, 246 和 354 时, 对应的一次晶粒尺寸分别为: 10.47, 4.9, 3.08, 2.55, 2.05 nm。虽然用Scherrer公式估算的晶粒尺寸大小并不十分准确, 但仍可说明超重力场有细化晶粒的作用<sup>[11]</sup>。

通过衍射峰的积分强度可以进行定量分析<sup>[12]</sup>, 本文采用积分面积法计算图 2(a)中不同重力系数下晶体的(111), (200)晶面衍射峰的积分强度, 结果如图 2(b)所示。从图 2(b)中可看出, 随着重力系数的增大, (111)晶面和(200)晶面的衍射峰强度趋于一致。这意味着, 随着重力系数的增大, 沉积镍由较强的(200)择优取向(即织构)转变为无特定的结晶结构<sup>[13-14]</sup>。

电镀层中的织构与电结晶过程中某个晶面的优先生长密切相关, 当该优先生长的晶面大部分平行于基体的表面时, 镀层中就会表现出较强的该种织构<sup>[15]</sup>。PANGAROV等<sup>[15]</sup>指出电沉积时晶粒的择优取向实质上取决于阴极过电位。他们的计算结果表明, 对于镍, 在低的过电位下最容易形成的是(111)织构; 随着过电位的增高, 会出现(200)织构。据图 2(b)中(111)、(200)晶面衍射峰积分强度的变化规律, 可以推测阴极过电位随着重力系数的增大而降低。

同时, 测得恒电流密度电沉积金属镍的槽电压与重力系数之间的关系如图 3 所示。可见, 随着重力系数的增大, 槽电压是逐渐降低的, 由于超重力对阴极平衡电位, 阳极平衡电位, 溶液压降, 以及阳极过电位的影响很小, 可以忽略不计, 因而可以间接说明阴极过电位随着重力系数的增大而降低。因此随着重力

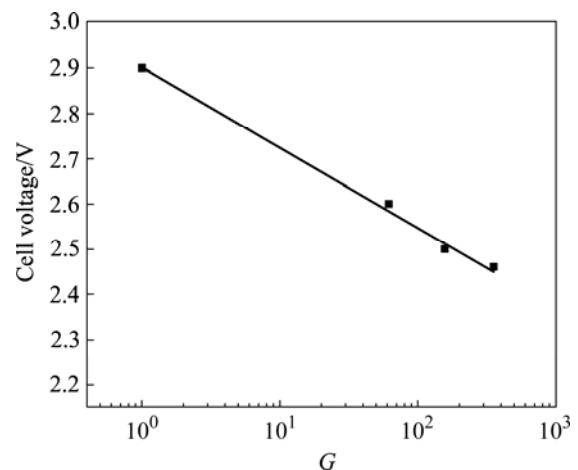


图 3 重力系数对槽电压的影响

Fig.3 Effect of gravity coefficient on cell voltage

系数的增大, 过电位逐渐降低, 使得电沉积镍(111)晶面的衍射峰强度逐渐升高, 而(200)晶面的衍射峰强度逐渐降低。

### 2.2 沉积镍箔的表面形貌

图 4 所示为扫描面积为  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  下, 沉积镍箔的 AFM 像, 亮处表示粒子较高, 暗处表示粒子较低。从图中可以清楚地观察到, 常重力和超重力下沉积镍箔的微观结构具有明显的差异, 常重力条件电沉

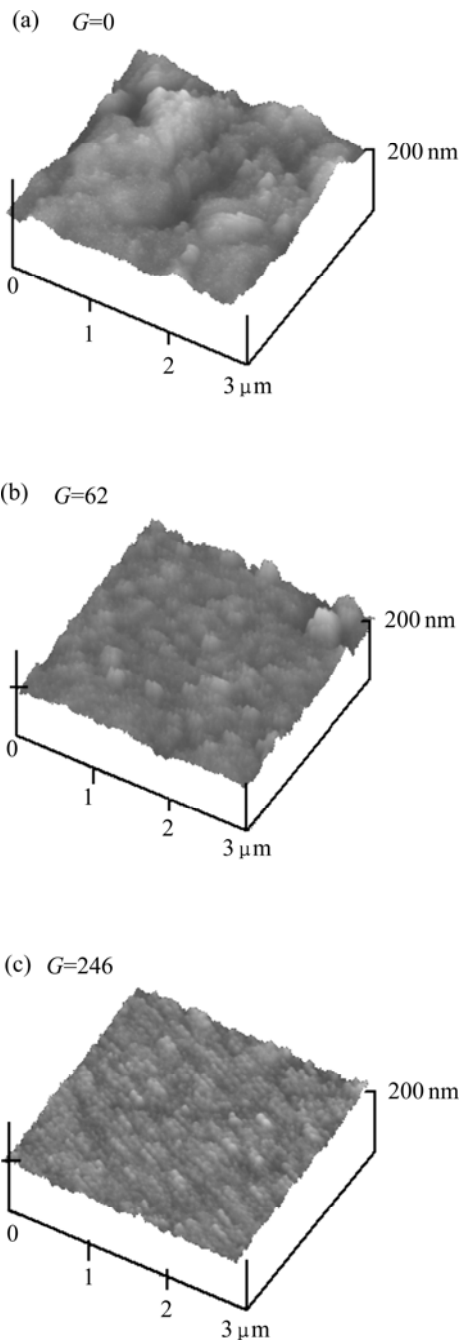


图 4 不同重力系数下沉积镍箔的 AFM 像  
**Fig.4** AFM images of deposited nickel film at different gravity coefficients: (a)  $G=0$ ; (b)  $G=62$ ; (c)  $G=246$

积的镍箔表面粒子高低起伏比较大; 而超重力条件下整个镍箔表面相对平整, 且随着重力系数的增大, 粒子的直径逐渐变小, 镍箔表面也越来越平整。

AFM测试的粗糙度数值可以采用式(2)计算<sup>[16]</sup>:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{xy} (h(x, y) - \bar{h})^2} \quad (2)$$

式中  $N^2$  为图像中像素的数目,  $h(x, y)$  为每一个点的高度,  $\bar{h}$  为平均高度。在扫描面积为  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  时, 沉积镍箔的粗糙度数值如图 5 所示。在常重力条件下, 沉积镍箔的粗糙度为 20.9 nm, 而在超重力环境下, 镍箔的粗糙度明显降低, 且重力系数越大, 沉积镍箔的粗糙度越小, 当重力系数为 354 时, 沉积镍箔的粗糙度为 4.9 nm。

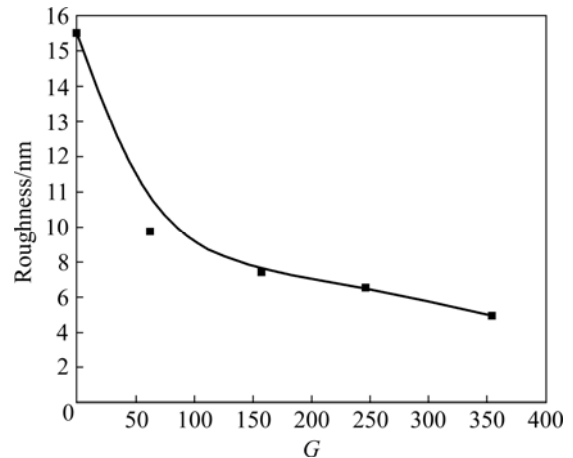


图 5 超重力环境下沉积镍箔的粗糙度数值  
**Fig.5** Roughness of deposited nickel under high gravity fields

在超重力垂直于电极表面的情况下, 随着反应的进行, 电极表面将形成无数个微小的对流单元<sup>[17-18]</sup>, 电极表面的这些对流单元强烈地抑制了枝晶的生长, 因此在超重力场下, 沉积镍箔的晶粒细化, 表面更平整。

对溶液中的非均匀成核, 临界晶核大小为<sup>[19]</sup>

$$r_c = \frac{2V\sigma}{RT \ln S} \quad (3)$$

式中  $r_c$  为临界晶核半径;  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为绝对温度;  $V$  为摩尔体积;  $\sigma$  为比表面能;  $S$  为过饱和度;

根据恒电流下测得的  $\eta(t)-t$  曲线, 将  $\lg[\eta(t)-\eta(\infty)]$  对  $t$  作图是一直线(图略), 由直线的斜率和截距可求得电极表面吸附原子的浓度, 进一步可求出溶液中的过饱和度<sup>[13]</sup>。重力系数对溶液中过饱和度的影响如图 6 所示, 在超重力条件下, 电解槽底部溶液中会产生较大的过饱和度。根据式(3), 相对于常重力, 超重力下

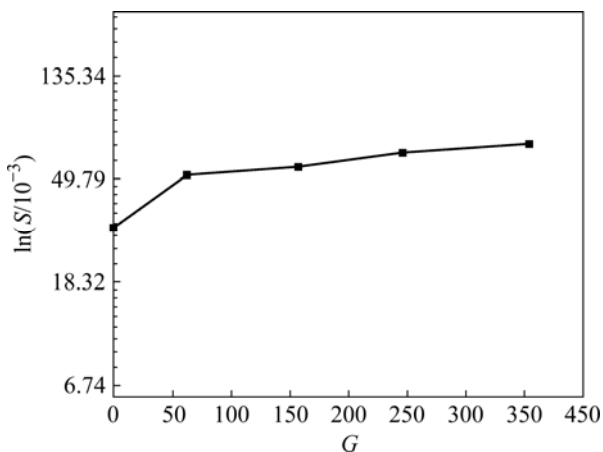


图6 重力系数对溶液中过饱和度的影响

Fig.6 Effect of gravity coefficient on super-saturation

临界晶核半径有很大的降低,即在超重力条件下晶核的形成几率增加。

根据电结晶理论,电沉积层的晶粒大小取决于两个因素:一是新晶核的生成速度,即成核速率;二是已有晶核和晶粒的生长速度,即生长速率。若晶核形成速度相对于晶粒生长的速度较大,则生成细小的晶粒;反之,若晶核形成速度相对于晶粒生长的速度较小,则形成粗大的晶粒<sup>[20]</sup>。因此,在超重力下电沉积能够得到细小的晶粒。

### 2.3 沉积镍箔的硬度和抗拉强度

图7所示为沉积镍箔的维氏显微硬度和抗拉强度的测试结果。从图中可以看出,超重力下镍箔的力学性能得到明显改善,随着重力系数的增加,镍箔的硬度和抗拉强度均逐渐增大。这是因为在常重力下,沉

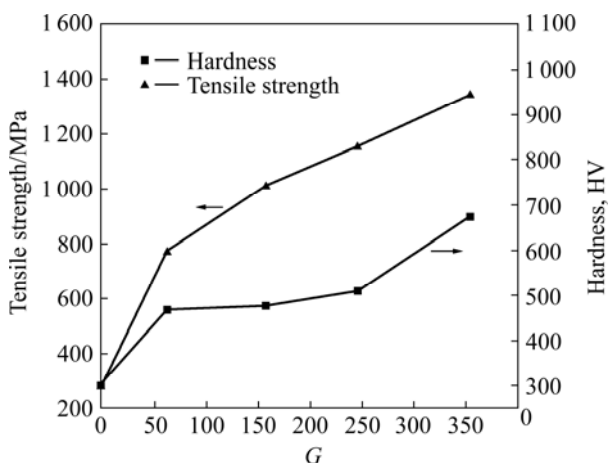


图7 重力系数对沉积镍箔力学性能的影响

Fig.7 Effects of gravity coefficient on mechanical properties of deposited nickel film

积镍箔的微观结构中晶粒较大,并且杂乱分布、排列疏松,因而导致镍箔硬度和抗拉强度低。而在超重力条件下,通过AFM像和XRD分析可知沉积镍箔的晶粒细小,排列整齐,结构致密,因此,超重力下沉积镍箔的硬度和抗拉强度增大。

抗拉强度和颗粒尺寸有紧密的关系,由Hall-Petch公式<sup>[21]</sup>:

$$\sigma_y = \sigma_{y,0} + k_y d^{-1/2} \quad (4)$$

式中  $d$  为平均颗粒直径,  $\sigma_{y,0}$  和  $k_y$  为与材料有关的常数,  $\sigma(\text{Ni}, 0) = 110 \text{ MPa}$ ,  $k(\text{Ni}) = 158$ <sup>[22]</sup>, 根据实验测得的抗拉强度值可算出相应的平均颗粒直径, 计算结果如表1所列。超重力条件下, 沉积镍箔的平均颗粒直径明显变小, 进一步说明了在超重力条件下电沉积镍箔的晶粒细化, 这与XRD和AFM的测试结果相一致。

表1 超重力条件与沉积镍平均颗粒直径的关系

Table 1 Average diameter of nickel grains in high gravity fields

$G$	$d/\text{nm}$
0	312.6
62	105.3
157	62.3
246	48.2
354	35.9

## 3 结论

1) 沉积镍箔的晶粒尺寸随重力系数的增大而减小, 表面粗糙度随重力系数的增大显著的降低。随着重力系数的增大, 沉积镍箔的晶体结构从有择优取向结构向无特定的择优取向结构转变。

2) 超重力场中电沉积镍箔的力学性能得到明显改善, 材料的硬度和抗拉强度随着重力系数的增大而增大。

## REFERENCES

- [1] 乔桂英, 荆天辅, 肖福仁, 高聿为. 脉冲电沉积块体纳米晶Co-Ni合金微观组织结构的研究[J]. 金属学报, 2001, 37(8): 815-819.  
QIAO Gui-ying, JING Tian-fu, XIAO Fu-ren, GAO Yu-wei. Study on microstructure of pulse electro-plated buck nanocrystalline Co-Ni alloy[J]. Acta Metall Sin, 2001, 37(8): 815-819.

- [2] 杨艳玲, 申勇峰, 陈进耿, 王沿东. 超声波搅拌-脉冲电沉积法制备纳米镍[J]. 金属学报, 2007, 43, (8): 883-888.  
YANG Yan-ling, SHEN Yong-feng, CHEN Jin-geng, WANG Yan-dong. Nanocrystalline nickel coating prepared by pulsed electrodeposition combined with ultrasonic agitation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(8): 883-888.
- [3] PAN Yong, ZHOU Yi-chun, ZHOU Zhao-feng, HUANG Yong-li, LIAO Yan-guo, SUN Chang-qing. Fabrication, lattice strain, corrosion resistance and mechanical strength of nanocrystalline nickel films[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007(17): 1225-1229.
- [4] HONG J. Crystal growth in high gravity[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 181: 459-460.
- [5] MAHITO A, SHINGO H, TSUTOMU N. Chemistry in centrifugal fields (Part 1): Electrooxidative polymetization of aniline[J]. Electrochemistry Communications, 1999, 1: 278-281.
- [6] ALI E. Improving Cu metallization of Si by electrodeposition under centrifugal fields[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 69: 17-25.
- [7] MAHITO A, ATSUSHI M, SHINGO H, YUICHI S, MICHIKO S, TOSHIO F, Al-Nakib C, TSUTOMU N. Anodic polymerization of aromatic compounds in centrifugal fields[J]. Electrochim Acta, 2004, 50: 977-984.
- [8] GONG Y P, GUO Z C, LU W C. Electroless copper coating on nickel foils in super-gravity field[J]. Materials Letters, 2005, 59: 667-670.
- [9] MAKOTO S, YOSHINOBU O, AKIFUMI Y, RYOICHI A. Application of gravity electrode to the analysis of iron-pitting corrosion under vertical gravity field[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 4477-4486.
- [10] 万小波, 张林, 周兰, 肖江. 镍钨合金镀层结构的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(5): 8-10.  
WAN Xiao-bo, ZHANG Lin, ZHOU Lan, XIAO Jiang. A study on the structure of Ni-W alloy electrodeposits[J]. Materials Protection, 2005, 38(5): 8-10.
- [11] 嵇罡, 高泰瑞, TIDU A, 邹建新, 董闯. 热喷涂 FeAl 涂层中纳米晶结构的 XRD 分析[J]. 金属学报, 2005, 41(10): 1013-1019.  
JI Gang, GROSDIDIER T, TIDU A, ZOU Jian-xin, DONG Chuang. XRD analysis of nanostructures in FeAl based coatings prepared by thermal spraying[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(10): 1013-1019.
- [12] 冶金工业部钢铁研究总院. 钢和铁、镍基合金的物理化学相分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.  
Metallurgical Industry Ministry of Steel Institution. Physical and chemical phase analysis of steel and iron, nickel base alloys[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981.
- [13] 周绍民. 金属电沉积原理及研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.  
ZHOU Shao-min. Principle and research technology of metal electro-deposition[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.
- [14] 江山, 潘勇, 唐甜, 周益春. 喷射电沉积纳米晶镍镀层的制备与表征[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2004, 26(3): 61-65.  
JIANG Shan, PAN Yong, TANG Tian, ZHOU Yi-chun. Preparation and characterization of Jet-Electrodeposited Nanocrystalline Nickel coatings[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2004, 26(3): 61-65.
- [15] KARAKUS C, CHIN D T. Metal distribution in jet plating[J]. Electrochem Soc, 1994, 141(3): 691-697.
- [16] TONG H, KONG L B, WANG C M. Electroless deposition of Ag onto p-Si(100) surface under the condition of the centrifugal fields[J]. Thin Solid Films, 2006, 496: 360-363.
- [17] MAKOTO S, AKIFUMI Y, RYOICHI A. Electrochemical reaction in a high gravity field vertical to an electrode surface-analysis of diffusion process with a gravity electrode[J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42: 4520-4528.
- [18] YOSHINOBU O, MAKOTO S, AKIFUMI Y, RYOICHI A. Electrochemical reaction in a high gravity field vertical to electrode surface- analysis of electron transfer process by gravity electrode[J]. Electrochemistry, 2004, 72: 246-251.
- [19] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995.  
YAO Lian-zeng. Foundation of crystal growth[M]. Hefei: China Science and Technology University Press, 1995.
- [20] GUO Z C, LU W C, GONG Y P. Electrochemical studies of nickel deposition from aqueous solution in super-gravity field[J]. Science China Seeries, 2007, 50(1): 39-50.
- [21] JENS A D J, PER O A P, KAREN P, MAGNUS O, LARS H, MARCEL A J S. Electrochemically deposited nickel membranes: process-microstructure-property relationships[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 172: 79-89.
- [22] HUGHES D A, HANSEN N. Microstructure and strength of nickel at large strains[J]. Acta Mater, 2000, 48(11): 2985-3004.

(编辑 陈爱华)