

电刷镀 Cu/Ni 纳米多层膜镀液的研究*

谭俊¹, 杨红军², 郭文才²

(1.装备再制造技术国防科技重点实验室 北京 100072; 2.装甲兵工程学院 装备再制造工程系 北京 100072)

摘要:应用扫描电子显微镜 (SEM) 对电刷镀 Cu、Ni 薄膜表面形貌进行了观察, 并对膜层进行了能谱 (EDS) 成分分析。结果表明: 改变镀液配比和沉积电压, 镀层的成分和沉积速率都有明显的变化; 在适当的镀液配比下, 控制沉积电位, 可以分别刷镀出 Cu 镀层和 Ni 镀层; 控制沉积时间, 可以实现纳米多层膜的制备; 镀层的生长方式以沿晶外延生长为主, 当沉积电压增高时, 还伴随有新的晶核的形成和取向择优生长。

关键词: 纳米多层膜; 电刷镀; 镀液

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)04-0027-04

The Investigation of Solution For Brush Plating of Cu/Ni Nano-Multilayer Films

TAN Jun, YANG Hong-jun, GUO Wen-cai

(1.National Key Laboratory For Remanufacturing, Beijing 100072; 2.Faculty of Remanufacture Engineering, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The morphologies of brush plating Cu and Ni films were observed by scanning electron microscope (SEM) and the film composition was examined by energy dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that the film composition is related with the ions ratio of the Cu^{2+} : Ni^{2+} in the solution and the voltage of deposition. Smooth and dense Cu and Ni films can be obtained at the appropriate voltage and ions ratio in the solution. Nano-multilayer film can be prepared by controlling the depositing duration. The main growth mechanism of the films is intercrystalline epitaxy, which accompanied the growth of nucleation and orientation when the voltage increases to a certain value.

Key words: nano-multilayer film; electro-brush plating; plating solution

0 引言

Cu/Ni 纳米多层膜具有独特的力学、磁学、光学及电化学性能, 已经成为当今材料学研究中的热门课题。在纳米多层膜的电化学制备方法中, 主要有单槽法和双槽法两种。单槽法是将两种活性不同的金属离子以合适的配比加入同一电解液中, 控制沉积电位, 使其在一定范围内周期性变化, 从而得到成分和结构周期性变化的多层膜的方法。与双槽法相比, 单槽法具有操作简单、制备时间短、造成的污染少等优点。电镀单槽法电沉积制备 Cu/Ni 多层膜的研究, 主要集中在对多层膜的沉积机理和镀层的

性能^[1-7], 对镀液研究的报道较少。与电镀相比, 电刷镀具有沉积速度快, 镀层晶粒细小, 镀层表面组织更为致密等特点。利用电刷镀单槽法制备多层膜, 有望获得均匀、致密的复合镀层。控制脉冲时间, 使相邻两层金属的厚度之和为纳米尺寸, 可以实现纳米多层膜的制备。电刷镀单槽法制备 Cu/Ni 纳米多层复合镀层, 是一个新的尝试。文中对电刷镀单槽法制备 Cu/Ni 纳米多层复合镀层的镀液进行了研究。

1 试验方法

1.1 复合镀液的配制

制备纳米多层复合镀层的电刷镀镀液, 主要由含沉积金属离子的电解质溶液和添加剂(络合剂、pH 值调节剂、光亮剂等)组成。试验采用的 Cu/Ni 复合镀液的主要成分见表 1。调整镀液中硫酸铜的

收稿日期: 2005-05-27; 修回日期: 2005-06-13

基金项目: *国家自然科学基金重点项目 (50235030); 装备再制造技术国防科技重点实验室基金项目 (51489020104JS9102)。

作者简介: 谭俊(1961-), 男(汉), 湖北宜昌市人, 教授, 硕士。

含量, 分别获得 $\text{Cu}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ 配比为 1:60、1:80、1:100 和 1:120 的复合镀液。

1.2 复合镀层的制备

为反映出沉积电压及镀液配比对镀层成分的影响, 在各个镀液配比条件下, 采用的电压 1.4、1.6、2.0、2.4、2.8 和 4.0 V 分别在 45 钢基体上制得厚度相等(约为 1 μm)的复合镀层。

表 1 Cu/Ni 复合镀液配方

Table 1 Composition of Cu/Ni composite plating solution

组 分	含 量
硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/(\text{g/L})$	254
硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/(\text{g/L})$	2.0~4.0
氨水 $(\text{NH}_3)/(\text{ml/L})$	150
络合剂 (g/L)	56
添加剂 (g/L)	23

1.3 镀层的成分分析及组织形貌观察

采用 GENESIS 型 X 射线能谱仪对镀层进行成分分析。采用 Quanta200 型扫描电子显微镜对镀层的表面进行观察。观察镀层表面的晶粒分布和生长形貌, 结合能谱分析结果, 对镀层进行整体的评价。

2 结果与讨论

2.1 镀液配比对镀层成分的影响

电刷镀单槽法制备 Cu/Ni 多层膜, 首先要制备 Cu、Ni 单一镀层。通过初步试验, 测得不同配比镀液的镀层均为 Cu-Ni 合金镀层。在 2.0 V 以下, 镀层的主要成分是 Cu; 而在 2.0 V 以上, 镀层的主要成分是 Ni。

图 1 为 1.4~2.0 V 电压下铜镀层的含铜量随镀液配比的变化曲线图。可以看出, 在相同刷镀电压下, 镀层中的含铜量随镀液中的 Cu^{2+} 含量的增加呈上升趋势。这是因为镀液中的 Cu^{2+} 浓度越高, 在相同沉积电压下, 受扩散控制的 Cu^{2+} 沉积速率就越大。因此, 提高镀液中的 Cu^{2+} 浓度, 有利于提高镀层的含铜量。在相同 $\text{Cu}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ 条件下, 电压越低, 镀层含铜量越高。这与 Cu^{2+} 的沉积电位较低有关, 电压越低, Cu^{2+} 沉积的几率越大, 因此, 低的电压有利于 Cu^{2+} 的沉积。所以, 要获得含铜量高的镀层, 应提高镀液中的 Cu^{2+} 浓度, 降低沉积电压。

图 2 为 2.4~4.0 V 电压下镍镀层中的镍含量随

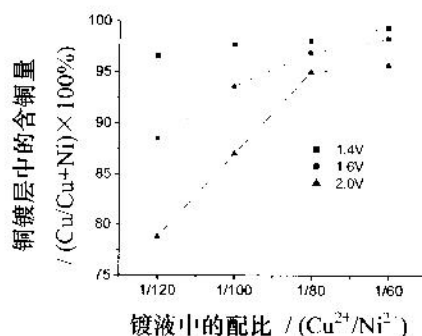


图 1 铜镀层中的含铜量随镀液配比的变化曲线图

Fig.1 The variation of Cu concentration in the coatings with composition of plating solution

镀液配比的变化曲线。可以看出, 在相同刷镀电压下, 镀层中的镍含量随 $\text{Cu}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ 增大而减小。这显然是由镀液中 Cu^{2+} 的增加使镀层中 Cu 的含量增加引起的。原因是同一沉积电压下, Ni 的沉积速率基本保持不变, 而 Cu 的沉积速率则随着 Cu^{2+} 浓度的增大而增大。从而, 镀层中 Cu 含量增高, Ni 含量减少。在相同 $\text{Cu}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ 的镀液中, 改变刷镀的电压, 镀层中的含镍量变化也很明显。表现为电压越高, 镀层中的含镍量越高。电压同时高于 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的沉积电位, 随着电压的增高, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 沉积速度加快, 但由于镀液中 Cu^{2+} 浓度远小于 Ni^{2+} 的浓度, Cu 的沉积是受其浓度限制的扩散控制的电极过程, Ni 的沉积速率增幅远远大于 Cu^{2+} 的沉积速率。

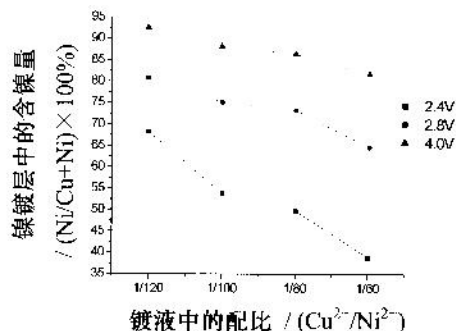


图 2 镍镀层中的含镍量随镀液配比的变化曲线图

Fig.2 The variation of Ni concentration in the coatings with composition of plating solution

所以, 要获得含镍量高的镀层, 应降低镀液中的 Cu^{2+} 浓度, 升高沉积电压。

2.2 沉积速率分析

在电刷镀的过程中,还必须考虑镀液配比对刷镀层的沉积速率的影响。图3和图4分别是铜镀层(电压较低时)和镍镀层(电压较高时)的沉积速率随镀液配比的变化曲线图。

由图3可以看出,在同一电压条件下,Cu镀层的沉积速率随镀液中 Cu^{2+} 浓度的增加而增加。这

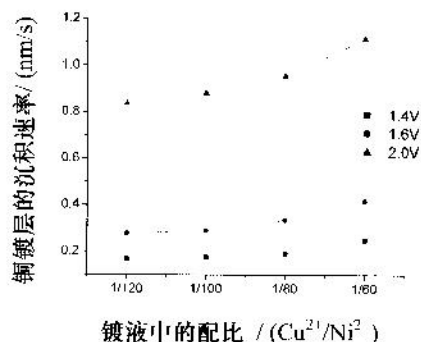


图3 铜镀层的沉积速率随镀液配比变化曲线图

Fig.3 The variation of deposition rate of Cu coatings with composition of plating solution

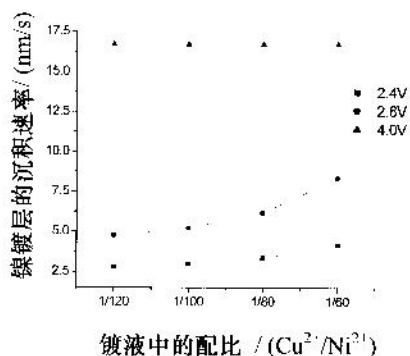


图4 镍镀层的沉积速率随镀液配比变化曲线图

Fig.4 The variation of deposition rate of Ni coatings with composition of plating solution

是因为当电压低于2.0 V时,低于Ni的沉积电压,以金属Cu的沉积为主。此时 Cu^{2+} 的沉积是扩散控制的电极过程,控制Cu沉积速率的是镀液中 Cu^{2+} 的扩散,浓度梯度决定了 Cu^{2+} 的沉积速度。由于镀液中的 Cu^{2+} 浓度很小,所以电流密度很小。根据菲克第一定律,随着镀液中 Cu^{2+} 浓度的增加,铜的沉积速率增加。对于同种镀液配比,电压越高,镀液中的 Cu^{2+} 受到的电场力越大,镀液中 Cu^{2+} 的浓度梯度越大,铜的沉积速率也明显地增大。

电压升高,镍与铜将产生共沉积。由于镀液中的 Ni^{2+} 浓度远远大于 Cu^{2+} 浓度,决定沉积速率的主要因素是镀液中的 Ni^{2+} 浓度。由于各种镀液配比中的 Ni^{2+} 浓度一样,因此,在同一电压条件下的镍镀层的沉积速率变化并不明显,如图4所示。镀层的沉积速率随电压变化明显。电压4 V时镍镀层沉积速率为16.7 nm/s,是电压2 V时铜镀层沉积速率0.95 nm/s的17.6倍。要实现单层厚度为10 nm的多层膜的制备,则需控制镀镍和镀铜的时间分别为0.6 s和10.5 s。

2.3 镀层的显微组织形貌

图5出示了电压为2.0 V,各镀液配比下镀层的表面显微组织形貌。可以看出,镀液中 $\text{Cu}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ 浓度比为1:120时,镀层平整光滑,致密;随着镀液中 Cu^{2+} 浓度的增加,镀层的晶粒稍有变大,且晶粒呈沿晶外延生长的典型形貌。这可以从镀层的沉积速率方面予以解释,镀液中的含铜量越低,铜镀层的沉积速率越小,镀层生长越慢,镀层越平整。图6出示了同一镀液配比,不同沉积电压下各镀层的组织形貌。可以看出镀层生长结构随沉积电压的变化关系。电压越高,镀层的沉积速率越快,镀层越粗糙。当沉积电压4.0 V时,镀层的晶界处有明

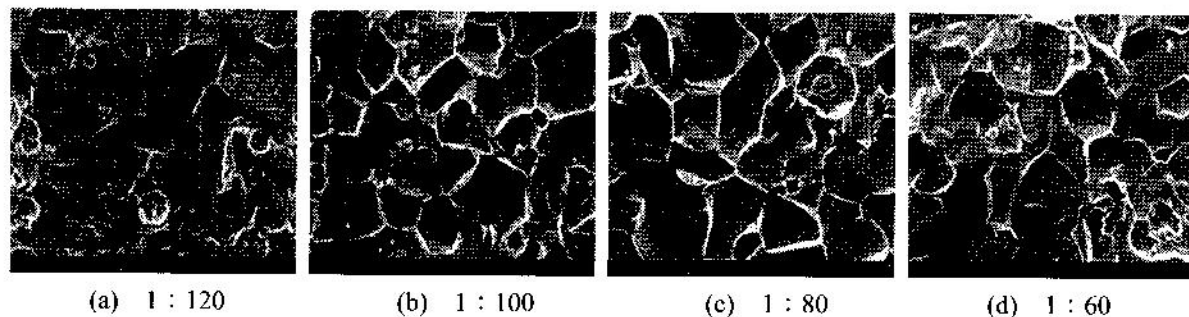


图5 电压2.0 V时各种镀液($\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$)下铜镀层的SEM照片

Fig.5 Morphologies of coatings from different solutions under voltage of 2.0 V, the concentration ratio of $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ is (a) 1:120 (b) 1:100 (c) 1:80 (d) 1:60

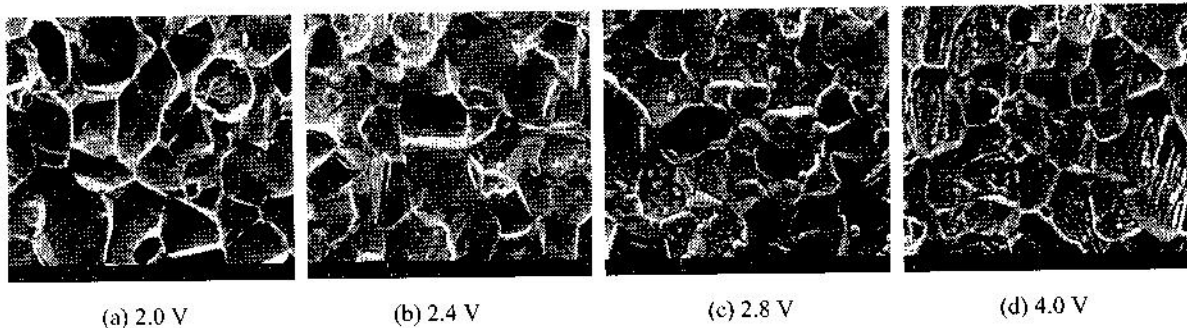


图6 相同镀液配比($\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}=1:80$), 不同沉积电压下镀层的 SEM 照片

Fig.6 Morphologies of coatings from the same solution under deposited voltage of (a)2.0 V (b)2.4 V (c)2.8 V (d)4.0 V

显的柱状晶结构, 镀层择优取向生长趋势明显, 影响以其作为基体的叠层膜的生长, 不利于多层复合镀层的制备。所以在多层复合镀层的制备过程中, 镍镀层沉积电位的选择在考虑沉积速率的同时, 还必须考虑镀层的质量, 沉积电压并不是越高越好。

3 结 论

(1) 利用电刷镀的方法可以实现同种镀液中, 通过改变沉积电压, 分别制备出铜镀层和镍镀层。

(2) 控制铜和镍镀层的沉积时间, 可实现电刷镀单槽法制备纳米多层膜。

(3) 镀液的配比和沉积电压直接影响到镀层的沉积效率和镀层的成分。应综合考虑镀层的成分和沉积速率, 来确定镀液的 $\text{Cu}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ 和沉积电位。

(4) 镀层的生长方式以沿晶外延生长为主, 当沉积电压增高, 还伴随有新的晶核的形成和择优生长。

参考文献:

- [1] 薛江云, 等. 电沉积铜镍纳米多层膜的机理 [J]. 北京科技大学学报, 1996, 18(10):46-49.
- [2] Zhang W, Xue Q J. Fretting wear characteristics of Ni/Cu multilayers electrodeposited on beryllium bronze substrate. Wear 1998,214:23-29.
- [3] Lassri H, Ouahmane H El Fanity H. Ferromagnetic resonance studies of electrodeposited Ni/Cu multilayers [J]. Thin Solid Films 2001,389:245-249.
- [4] Troyon M, Wang L. Influence of saccharin on the structure and corrosion resistance of electrodeposited Cu/Ni multilayers [J]. Applied Surface Science, 1996,

103:517-523.

- [5] Takeshi miyke, Michi yuke Kume. Electro-deposition of Cu/ Ni-P multilayers by a single bath technique [J]. Thin Solid Films, 2001,397:83-89.
- [6] 游阳明, 等. 电沉积制备纳米迭层薄膜材料 [J]. 电镀与精饰, 1995, 17(4):20.
- [7] Wang L, Fricoteaux P. Growth mechanics and structure of electrodeposited Cu/Ni multilayers [J]. Thin Solid Films, 1995,261:160-167.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072

装甲兵工程学院装备再制造工程系

Tel: (010)66719215

Fax: (010)66718475

E-mail: tanjuncn@sina.com

*****8

· 学术动态 ·

工程机械维修与再制造技术研讨会将在上海召开

为促进我国工程机械维修和再制造新技术的交流, 推动新技术在维修企业中的应用, 提高工程机械维修与再制造的技术水平和效能, 中国工程机械学会维修工程分会维修技术专业委员会、再制造专业委员会和维修信息专业委员会共同研究决定, 于 2005 年 8 月 24~26 日在上海召开“工程机械维修与再制造技术研讨会”。

会议主题: 提高维修技术水平、推动再制造技术发展、加快维修信息化建设。

会议内容: 维修技术与再制造新技术交流; 维修技术与再制造技术应用实例; 维修信息网络建设及管理; 工程机械维修企业诚信公约联署; 维修工程分会团体会员颁发标识试点; 研讨建立维修应急抢险队伍。

联系方式: (010) 68365248 王 敏