

## 电流密度对镍镀层结构和性能的影响<sup>\*</sup>

吕 鏢<sup>1,2a</sup>, 胡振峰<sup>2b</sup>, 汪笑鹤<sup>2a</sup>, 徐滨士<sup>2a</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819; 2. 装甲兵工程学院 a. 再制造技术重点实验室 b. 机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072)

**摘 要:** 采用阴极移动电镀技术在电流密度为 1~13 A/dm<sup>2</sup> 时制备镍镀层。利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线应力衍射仪以及硬度计等手段, 研究电流密度对镍镀层的表面形貌、结晶取向、孔隙率、内应力和硬度的影响。结果表明: 镍镀层的织构和性能随电流密度的变化而改变。当电流密度低于 7 A/dm<sup>2</sup> 时, 镀层表面球形颗粒较为粗大、孔隙率较高, 在为 4 A/dm<sup>2</sup> 时, 镀层具有最低的拉应力约 110 MPa; 当电流密度为 7 A/dm<sup>2</sup> 时, 镀层表面球形颗粒均匀细小, 具有最小的表面粗糙度  $R_a$  0.69  $\mu\text{m}$ , 最小的孔隙率 0.08 个/cm<sup>2</sup> 以及最高的硬度 330 HV<sub>0.1</sub>; 当电流密度大于 7 A/dm<sup>2</sup> 时, 镀层的表面粗糙度增加, 择优取向由 (200) 晶面向 (220) 晶面发生转变, 电流密度达到 13 A/dm<sup>2</sup> 时, (220) 晶面的织构系数达到了 85.4%。

**关键词:** 电镀镍; 电流密度; 阴极移动; 结构; 性能

**中图分类号:** TG174.441; TQ153.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)04-0066-06

### Effect of Current Density on the Microstructure and Properties of Plated Nickel Coating

LV Biao<sup>1,2a</sup>, HU Zhen-feng<sup>2b</sup>, WANG Xiao-he<sup>2a</sup>, XU Bin-shi<sup>2a</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819; 2a. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, 2b. National Engineering Research Center for Mechanical Products Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

**Abstract:** At the current density of 1-13 A/dm<sup>2</sup>, Ni coatings were prepared by moving-cathode electroplating technology. The effects of current density on surface morphology, crystallization orientation, porosity, internal stress and microhardness of Ni electroplating were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray stress tester, micro hardness tester, etc. The results show that Ni coatings have different texture and properties at different current densities. When the current density is below 7 A/dm<sup>2</sup>, the coatings show coarser surface with spherical particles and higher porosity. However, at the current density of 4 A/dm<sup>2</sup>, Ni electroplating has the lowest tensile stress about 110 MPa. At the current density of 7 A/dm<sup>2</sup>, the coatings shows uniformity and fine surface spherical particles, and has the lowest surface roughness of  $R_a$  0.69  $\mu\text{m}$ , lowest porosity of 0.08 dot/cm<sup>2</sup> and highest microhardness of 330 HV<sub>0.1</sub>. When the current density is above 7 A/dm<sup>2</sup>, the surface roughness of Ni coatings increases, and preferred orientation changes from (200) crystal face to (220) crystal face. When the current density attains 13 A/dm<sup>2</sup>, and the texture coefficient of (220) crystal face reaches 85.4%.

**Key words:** Ni electroplating; current density; moving-cathode; microstructure; property

**收稿日期:** 2013-03-16; **修回日期:** 2013-05-26; **基金项目:** \* 国家自然科学基金(51005244); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB013403); 武器装备预研基金(9140C850201110C8501)

**作者简介:** 吕鏢(1986-), 男(汉), 辽宁辽阳人, 博士生; **研究方向:** 电沉积理论与技术应用

**网络出版日期:** 2013-07-01 13:22; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130701.1322.005.html>

**引文格式:** 吕鏢, 胡振峰, 汪笑鹤, 等. 电流密度对镍镀层结构和性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 66-71.

## 0 引言

电镀镍是一种重要的工业多用途表面精饰工艺,作为防护装饰性镀层、镀银或镀金的扩散阻挡层、镀铬的底层以及尺寸修理层等,广泛应用于汽车、机械、化工、兵器、仪表以及日用工业品等领域<sup>[1-5]</sup>。但传统的电镀镍允许使用的电流密度一般小于  $5 \text{ A/dm}^2$ ,电沉积速度较慢,生产周期较长;若加大电流密度,阴极析氢严重,镀液的浓差极化加剧,镀层容易产生针孔、麻点、结瘤以及粗晶等缺陷。通过阴极移动、阴极旋转、压缩空气和超声搅拌等方式可以改善液相传质过程<sup>[6]</sup>,降低扩散层的厚度并加速离子的传输过程,从而提高极限电流密度和允许使用电流密度的上限。

目前,国内外多采用阴极移动进行电镀镍生产,移动速度多为  $15 \sim 25 \text{ 次/min}$ (相当于移动  $3 \sim 5 \text{ m/min}$ )<sup>[7]</sup>,阴极移动速度相对较慢,搅拌强度相对较弱,因而阴极/镀液界面扩散层厚度降低很少,极限电流密度和电沉积速度提高程度不高。研究表明,提高阴极移动速度可以加速液相传质过程,使阴极扩散层镍离子得到充分补充,减少浓差极化和提高电流密度,同时也有利于氢气泡的逸出,使镍镀层表面的针孔减少<sup>[8]</sup>。为此,文中在  $12 \text{ m/min}$  较快的水平阴极移动速度下,研究了电流密度对镍镀层结构和性能的影响规律,以期进一步提高电镀镍的沉积速度和沉积质量。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料与方法

基体为 A3 钢,尺寸为  $50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ,镀覆面积为  $0.3 \text{ dm}^2$ ,余面用绝缘材料密封。阳极为镍板。采用 HP6012B 电源和 Watts 镀液,镀液组成为:硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $260 \sim 280 \text{ g/L}$ ,氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $40 \sim 50 \text{ g/L}$ ,硼酸  $40 \text{ g/L}$ ,不含任何添加剂。工艺条件为:室温,阴极移动速度为  $12 \text{ m/min}$ ,电镀时间  $30 \text{ min}$ 。电镀工艺流程为:电化学除油→强活化→弱活化→电镀镍,每道工序之间用蒸馏水冲洗干净。

### 1.2 检测方法

采用 Philips Quanta200 型扫描电镜观察镍镀层的表面形貌;用奥林巴斯 LEXT OLS4000 3D 测量激光共焦显微镜非接触测量镀层的表面粗糙度,测试条件为物镜放大 1 倍,目镜放大 100 倍,

$\lambda_c$  为  $80 \mu\text{m}$ ,每个试样测量 3 次,取其平均值;采用贴滤纸法( $10 \text{ g/L}$  铁氰化钾和  $20 \text{ g/L}$  氯化钠)测试镀层的孔隙率,时间  $5 \text{ min}$ ,将划有方格的玻璃板(方格面积为  $1 \text{ cm}^2$ )放在印有孔隙斑痕的滤纸上,分别数出每个方格内包含蓝色斑点的数目,然后按下式计算出镀层的孔隙率<sup>[9]</sup>。

$$\text{孔隙率} = \frac{n}{S} \quad (1)$$

式中, $n$  为蓝色孔隙斑点数; $S$  为被测镀层面积,  $\text{cm}^2$ 。测定 3 次,取平均值作为测定结果。在计算孔隙数目时,对斑点直径的大小作如下规定:斑点直径小于  $1 \text{ mm}$ ,一个点按一个孔隙计算;斑点直径在  $1 \sim 3 \text{ mm}$  内,一个点按 3 个孔隙计算;斑点直径在  $3 \sim 5 \text{ mm}$  内,一个点按 10 个孔隙计算。

采用 D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪分析镀层的择优取向。试验采用 Cu 靶,入射波长  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ,管电压为  $40 \text{ kV}$ ,管电流为  $40 \text{ mA}$ 。晶面择优取向的程度用晶面  $(hkl)$  织构系数  $TC_{(hkl)}$  来表征<sup>[10]</sup>。

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $I_{(hkl)}$  和  $I_{0(hkl)}$  分别为电镀试样和标准 Ni 粉末的  $(hkl)$  晶面的 X 射线衍射强度, $n$  为衍射峰个数, $n=4$ 。当各衍射面的  $TC$  值相同时,晶面取向是无序的。如果某个  $(hkl)$  面的  $TC$  值大于平均值( $25\%$ ),则该晶面呈择优取向。 $TC$  值越大,说明择优取向程度越强。

采用 X-350A 型 X 射线应力衍射分析仪测试镀层内应力的。测量方法为侧倾固定  $\Psi$  法, $\Psi$  角依次取为  $0^\circ$ 、 $25^\circ$ 、 $35^\circ$  和  $45^\circ$ ,衍射晶面为  $(220)$  晶面,应力常数  $-710 \text{ MPa}/(^\circ)$ , $2\theta$  扫描起始角  $139^\circ$ ,终止角  $128^\circ$ 。

采用 HVS-1000 数显显微硬度计测定镀层的显微硬度,载荷  $100 \text{ g}$ ,加载时间  $15 \text{ s}$ 。每个试样测量 6 个数据,取其平均值作为最终结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流密度对镀层表面形貌的影响

图 1 为不同电流密度条件下制备镍镀层的表面形貌。不同电流密度下镍镀层的表面粗糙度和表面球形颗粒的大小、分布并不相同。在电流密度为  $1 \sim 7 \text{ A/dm}^2$  时,随着电流密度的增大,镍镀层的表面球形颗粒尺寸和粗糙度逐渐降低,镀层

致密性提高;当电流密度大于 7 A/dm<sup>2</sup> 时,阴极析氢加剧,镀液浓差极化增加,导致镀层表面粗糙

度的增加,当电流密度达到 13 A/dm<sup>2</sup> 时,这种现象更甚,此时镀层的表面粗糙度达到最大。

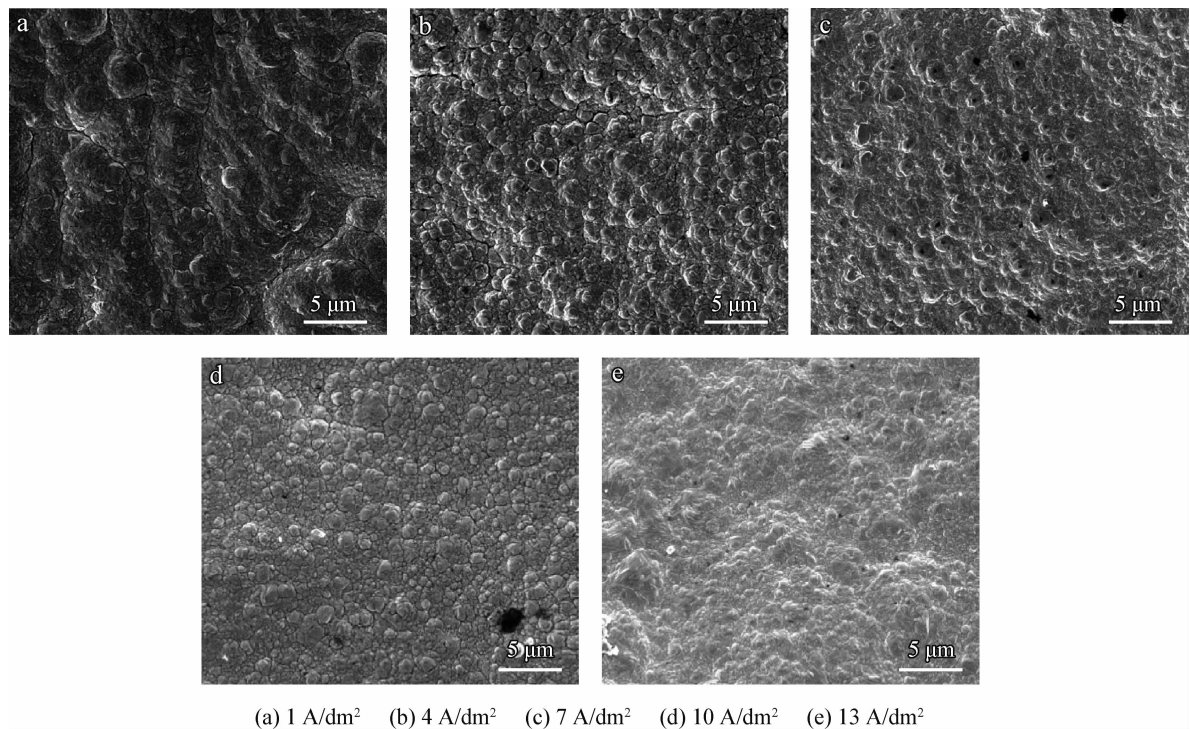


图 1 电流密度对镍镀层表面形貌的影响  
Fig. 1 Effect of current density on the surface morphologies of Ni coatings

图 2 为电流密度对镍镀层表面粗糙度的影响。由图可见,随着电流密度增大,镀层的表面粗糙度先降低后增加,7 A/dm<sup>2</sup> 时达到最小值 Ra 0.69 μm,13 A/dm<sup>2</sup> 时达到最大值 Ra 0.92 μm,这种变化与表面形貌的观察结果相一致(图 1)。在 1 A/dm<sup>2</sup> 的较低电流密度下,阴极反应过电位较低,晶体的形核率也较低,镀层的晶粒尺寸较大,晶粒较大的镀层表面一般以倾斜的结晶平面为界,表面上的台阶相当高,同时晶粒边界形成“深谷”<sup>[11]</sup>,从而镀层的表面粗糙度较高。随着电流密度的增大,电化学极化增大,阴极反应过电位增高,晶核临界半径尺寸变小,晶体的形核率增加,使晶体的形核速度大于生长速度,因而镀层的晶粒尺寸变细,镀层表面粗糙度降低,当电流密度大于 7 A/dm<sup>2</sup>,阴极析氢变得较为严重,阴极/溶液界面处镍离子的反应消耗变快,镀液的浓差极化开始加剧,尽管较快的阴极移动具有一定的搅拌作用,但除氢和去极化效果有限,因而导致镀层结晶粗大和表面粗糙度的增加,当电流密度达到 13 A/dm<sup>2</sup>,这种现象变得更加严重,因此镀层的表面粗糙度继续增加并达到最大。

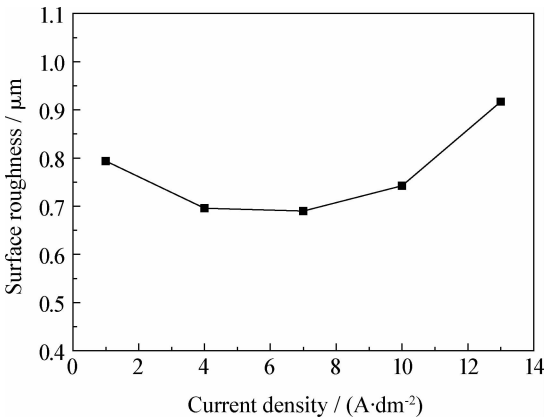


图 2 电流密度对镍镀层表面粗糙度的影响  
Fig. 2 Effect of current density on the surface roughness of Ni coatings

2.2 电流密度对镀层孔隙率的影响

图 3 为电流密度对镍镀层孔隙率的影响。由图可见,当电流密度不超过 7 A/dm<sup>2</sup> 时,镍镀层的孔隙率随着电流密度的增加而降低,从 1 A/dm<sup>2</sup> 时孔隙率为 0.48 个/cm<sup>2</sup> 降低到 7 A/dm<sup>2</sup> 时孔隙率最小值 0.08 个/cm<sup>2</sup>;当电流密度高于 7 A/dm<sup>2</sup>

时,孔隙率又开始升高,在  $13\text{ A/dm}^2$  时孔隙率达到  $0.36\text{ 个/cm}^2$ 。当电流密度为  $1\text{ A/dm}^2$  时,镍镀层的晶粒尺寸粗大,同时镀层的厚度因沉积速度很慢而很薄,因而镀层的孔隙率最高;随着电流密度增大到  $7\text{ A/dm}^2$  时,镍镀层的晶粒尺寸很细小,同时镀层的厚度也因沉积速度的加快而增加,因而镀层的孔隙率最低;随着电流密度的继续增大,阴极表面吸附了大量的氢原子和氢气泡,阴极析氢变得更加严重,大大增加了镀层中的渗氢量和镀层中的孔隙,因而使镀层表现出很高的孔隙率。

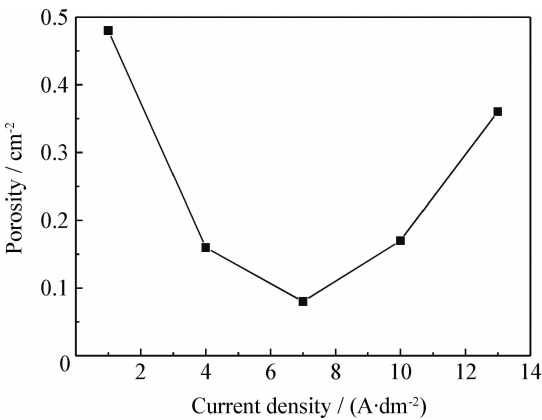
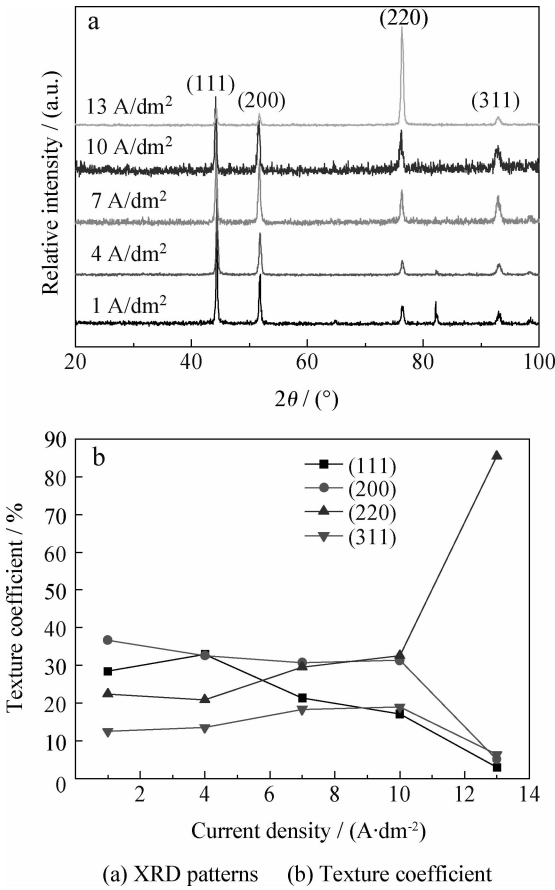


图 3 电流密度对镍镀层孔隙率的影响  
Fig. 3 Effect of current density on the porosity of Ni coatings

2.3 电流密度对镀层结构的影响

图 4 为不同电流密度条件下制备镍镀层的 XRD 谱图及织构系数。从图 4(a)可以看出,镍镀层的 XRD 谱图与金属镍粉的衍射标准卡片峰位相一致,证明镍镀层具有面心立方结构。将不同电流密度下镍镀层各个晶面的衍射强度与标准镍粉相应晶面的衍射强度代入公式(2),计算出其织构系数见图 4(b)。图 4(b)可以用来解释镍镀层生长织构随电流密度的变化。当电流密度较小、镀层较薄不超过  $7\text{ A/dm}^2$  时,镀层(111)和(200)晶面具有较强的衍射强度,  $82.3^\circ$  左右出现的是基体铁的衍射峰,随着镀层的加厚,铁峰的衍射强度逐渐变弱,直至消失;当电流密度大于  $7\text{ A/dm}^2$  时,(111)和(200)晶面的衍射强度逐渐降低,镀层的择优取向发生改变,从以(200)晶面择优取向为主向以(220)晶面为主转变;电流密度为  $10\text{ A/dm}^2$  时,(220)织构系数为  $32.6\%$ ;当电流密度为  $13\text{ A/dm}^2$  时,镀层变成(220)晶面的强择优取向,其织构系数达到了  $85.4\%$ 。这表明电流密度对

晶体的生长取向具有重要的影响,促使镀层择优取向发生了相应的变化,而这种变化与阴极析氢密切相关。由于各个晶面的表面能不同,对氢原子的吸附能力不同,导致各个晶面生长速度的差异,(220)晶面具有很高的氢原子吸附能力,对镍并入其晶格生长的阻碍程度最大,从而使其晶面成为慢生长面。因而在高电流密度下,镍镀层表现为沿(220)晶面的强择优取向。



(a) XRD patterns (b) Texture coefficient  
图 4 不同电流密度下镍镀层的 XRD 谱及其织构系数  
Fig. 4 XRD patterns and texture coefficient of Ni electroplating at different current density

2.4 电流密度对镀层内应力的影响

图 5 为电流密度对镍镀层内应力的影响。从图看出,不管电流密度大小,在不含添加剂的 Watts 镀液中得到的镍镀层均表现为拉应力。当电流密度为  $1\text{ A/dm}^2$  时,镀层具有很高的拉应力,这是由于基体为体心立方结构,镍镀层为面心立方结构,基体金属与镀层晶格不匹配,最初镀层沿基体外延生长,使其适应基体金属晶格,导致界面处高的外延拉应力的产生;当电流密度为  $4\text{ A/dm}^2$  时,镀层的厚度增加,不再受基体金属结构和外延

应力的影响,镀层表现为本征应力,主要受工艺条件(电流密度、镀液温度等)的影响,此时,镀层的结晶颗粒尺寸较为粗大,表面并不致密,应力通过颗粒间隙得到释放(见图 1(b)),因而具有最低的拉应力,为 110 MPa 左右;当电流密度在  $7\sim 10\text{ A/dm}^2$  时,阴极反应过电位提高,晶体的形核率增加,镀层的平均晶粒尺寸降低,导致晶格畸变加剧,使镍镀层拉应力增加到 220 MPa 左右;当电流密度为  $13\text{ A/dm}^2$  时,阴极的析氢反应极其剧烈,镀层中的渗氢量大大增加,镀层的致密性也大大降低,从而使镀层的晶格畸变继续加剧,因而镀层的拉应力增至约 390 MPa。镀层中的内应力与镀层的电结晶机制、晶粒度和孔隙率等有内在联系,其产生机制也极其复杂,但晶粒尺寸适中、晶格畸变较小、渗氢量较低且组织致密的镀层通常具有较小的内应力。

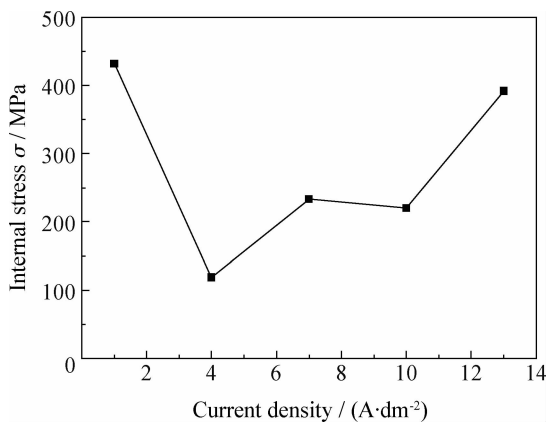


图 5 电流密度对镍镀层内应力的影响

Fig.5 Effect of current density on internal stress of Ni coatings

## 2.5 电流密度对镀层硬度的影响

图 6 为电流密度对镍镀层硬度的影响。当电流密度不超过  $7\text{ A/dm}^2$  时,镍镀层的硬度随着电流密度的增加而增大;当电流密度为  $7\text{ A/dm}^2$  时达到最大值  $330\text{ HV}_{0.1}$ ;当电流密度大于  $7\text{ A/dm}^2$  时,镍镀层的硬度逐渐降低。晶体材料的显微硬度主要受晶粒尺寸、内应力以及可动位错密度的影响,也与材料的致密度、纯度等因素有关。通常而言,晶粒尺寸的增大和孔隙率的增高使镀层的硬度降低,而镀层中渗氢量和内应力的增加使镀层硬度增加。当电流密度小于  $7\text{ A/dm}^2$  时,镀层的结晶颗粒尺寸较为粗大,孔隙率也较高,因而镀层的硬度相对较低;而电流密度为  $7\text{ A/dm}^2$  时,

镀液的浓差极化并不严重,阴极氢气析出量与渗入量相对较少,镀层的晶粒尺寸细小、孔隙率很低且镀层的内应力相对适中,因而镀层具有最高的硬度;当电流密度为  $10\text{ A/dm}^2$  时,镀层的平均晶粒尺寸和内应力稍有变化,但变化不大,而镀层的致密性下降较多,导致镀层的硬度降低;当电流密度增大至  $13\text{ A/dm}^2$  时,阴极析氢反应加剧,镀液浓差极化增大,镀层的晶粒尺寸和渗氢量大大增加,同时镀层的致密性也降低,最终导致镀层硬度继续下降。

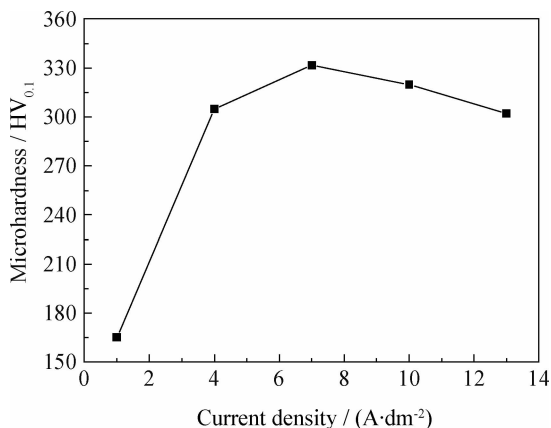


图 6 电流密度对镍镀层硬度的影响

Fig.6 Effect of current density on the microhardness of Ni coatings

## 3 结 论

(1) 镍镀层的表面形貌和性能随电流密度的改变而变化。当电流密度为  $7\text{ A/dm}^2$  时,镍镀层表面的球形颗粒均匀、细小,表面粗糙度和孔隙率最低,因而镀层表面平整、致密,此时镍镀层具有最高的硬度以及适当的拉应力;当电流密度小于或大于  $7\text{ A/dm}^2$  时,镍镀层结晶粗大,表面球形颗粒尺寸变大,表面粗糙度和孔隙率增加,导致镀层表面平整性和致密程度下降,同时镀层硬度下降,但电流密度为  $4\text{ A/dm}^2$  时,镀层具有最低的拉应力。

(2) 不同电流密度下镍镀层均为面心立方结构,但电流密度对镍镀层生长织构的影响却不相同。当电流密度不超过  $7\text{ A/dm}^2$  时,阴极移动驱氢效果显著,镍镀层的择优取向始终以(200)晶面为主;当电流密度大于  $7\text{ A/dm}^2$  时,阴极析氢严重,阴极移动驱氢作用减弱,镀层的择优取向转变为沿(220)晶面;当电流密度为  $13\text{ A/dm}^2$  时,阴

极析氢更加严重,镀层表现为沿(220)晶面的强择优取向,其织构系数达到了 85.4%。

参考文献

[1] Schlesinger M, Paunovic M. Modern electroplating (5th ed.) [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2010: 79.

[2] 陈天玉. 镀镍工艺基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 53-54.

[3] Toru M, Yasuo U, Kazutoshi K. Nickel electroplating [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(5): 1122-4.

[4] 冯拉俊, 樊菊红, 雷阿利. 电镀镍组合添加剂研究 [J]. 贵金属, 2006, 27 (3): 30-34.

[5] 胡振峰, 汪笑鹤, 吕镖, 等. 自动化电刷镀技术在发动机缸体再制造中的应用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 27-30.

[6] Vogelaere M D, Sommer V, Springborn H, et al. High-

speed plating for electronic applications [J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(1/2): 109-116.

[7] 张允诚, 胡如南. 电镀手册(第 2 版) [M]. 北京: 国防工业出版社, 1997: 317.

[8] 金鑫, 方小红, 段隆臣. 阴极移动速度对金刚石钻头电镀镍层的影响 [J]. 材料保护, 2010, 43(6): 52-54.

[9] 张景双, 石金声, 石磊, 等. 电镀溶液与镀层性能测试 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 58-60.

[10] 辜敏, 杨防祖, 黄令, 等. 高择优取向铜镀层的电化形成及其表面形貌 [J]. 物理化学学报, 2002, 18(11): 973-977.

[11] 周绍民. 金属电沉积—原理与研究方法 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 290.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072  
装甲兵工程学院再制造技术重点实验室  
Tel: (010) 6671 7351  
E-mail: lb594287163@126.com

\*\*\*\*\*

• 学术动态 •

2013 年全国青年摩擦学学术会议圆满召开

2013 年 6 月 3~4 日,由中国机械工程学会摩擦学分会青年工作委员会主办、青岛理工大学承办的 2013 年全国青年摩擦学学术会议在山东青岛胜利召开。来自全国高等院校、研究机构、企事业单位从事摩擦学研究和工业应用的 360 余名专家、学者参加了会议。

会议期间由摩擦学分会副理事长兼总干事李健宣读青工委换届批复,刘维民理事长为新一届青工委的主任委员、副主任委员颁发聘书。大会的 3 个主旨报告和 10 个特邀报告从摩擦学的思维创新、科技资助、前沿基础理论、工程实践等多方面给参会代表以启迪和思考,展示了摩擦学在国家发展及经济建设等方面的广阔前景,引起了代表的强烈共鸣,现场互动热烈,学术气氛浓厚。

此次会议围绕摩擦磨损、润滑、表面工程、摩擦化学与界面等主题,与会人员开展了深入的研讨与交流。会议评选出优秀论文 16 篇,并为会议提供支持的装甲兵工程学院颁发了“优秀组织奖”。会议同期召开了第十届摩擦学青年工作委员会第一次全体会议,并开展了摩擦学测试与分析仪器的展览与交流,讨论了 2014 年全国青年摩擦学会议的召开事宜。

(摘自中国摩擦学信息网)