

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180402003

钴含量对电铸镍钴合金模芯微纳结构复制质量的影响

强 军, 蒋炳炎, 董彦灼, 翁 灿

(中南大学 机电工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 为探明电铸液中钴含量对仿荷叶表面镍钴合金模芯微纳结构复制质量的影响, 采用阴极垂直旋转的微电铸技术, 制备不同钴含量的仿荷叶表面镍钴合金模芯, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 分析仿荷叶表面镍钴合金模芯表面的复制质量及成分。结果表明: 由于铸层表面内应力的影响, 在常规镍电铸中添加钴以后, 仿荷叶镍钴合金模芯表面出现了波纹型的褶皱; 观测模芯微观形貌发现其表面微米级的孔洞沿特定方向出现不同程度的拉伸, 随着电铸液中钴含量 (体积分数) 的增加, 拉伸程度先增加后降低 (拉伸程度: 钴含量 0 g/L < 钴含量 40 g/L < 钴含量 10~30 g/L); 铸层中添加元素钴有利于晶粒细化, 随电铸液中钴含量的增加, 模芯表面微纳结构越细小, 复制质量越高。

关键词: 仿荷叶表面; 镍钴合金; 电铸; 复制质量; 微观形貌

中图分类号: O647.5; TQ153.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)05-0118-07

Effects of Cobalt Content on Replication Quality for Micro/nano-structural Morphology of Electroformed Nickel Cobalt Alloy Mold Insert

QIANG Jun, JIANG Bingyan, DONG Yanzhuo, WENG Can

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To study the influence of cobalt additions on the replication quality about micro/nano-structures of lotus-leaf-like nickel-cobalt alloy insert, the vertical rotating cathode micro electroforming technology was used to manufacture various inserts. Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to analyze the replication quality and composition. Results show that the influence of the internal stress on the electroforming surface causes the corrugation on the surface of lotus-leaf-like nickel-cobalt alloy insert after adding some cobalt in the normal electroforming. Additionally, the microstructure of the insert is affected by tensile stress according to the analysis of the microcosmic morphology of the insert, and the micro-level holes are stretched in a specific direction of different degrees. With the increase of the cobalt content in electrolyte, the level of stretch tends to increase and then decrease (level of stretch: cobalt addition 0 g/L < cobalt addition 40 g/L < cobalt addition 10~30 g/L). Moreover, the addition of cobalt in the electroforming layer is propitious to grain refinement. Meanwhile, the replication quality becomes higher and nanostructures of the insert surface become smaller with the addition of the cobalt in electrolyte.

Keywords: lotus-leaf-like; Ni-Co alloy; electroforming; replication quality; micromorphology

收稿日期: 2018-04-02; 修回日期: 2018-08-02

网络出版日期: 2018-09-18 10:19; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180918.1019.004.html>

通信作者: 蒋炳炎 (1963—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 微结构零件精密电铸, 聚合物微注射成型等; **E-mail:** jby@csu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51775562, 91123012)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51775562, 91123012)

引用格式: 强军, 蒋炳炎, 董彦灼, 等. 钴含量对电铸镍钴合金模芯微纳结构复制质量的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 118-124.

QIANG J, JIANG B Y, DONG Y Z, et al. Effects of cobalt content on replication quality for micro/nano-structural morphology of electroformed nickel cobalt alloy mold insert[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 118-124.

0 引言

自然界中荷叶因其表面具有超疏水和自清洁的特性,引起了广泛的关注。有研究表明,荷叶表面的接触角高达 $161.0^\circ \pm 2.7^\circ$, 具有较大的超疏水性能,究其原因,其表面具有的微纳复合结构(表面均匀密布着 $5 \sim 9 \mu\text{m}$ 乳突结构,且每个乳突结构上又有 $(124.3 \pm 3.2) \text{ nm}$ 左右的绒毛结构)是产生这一特性的关键因素^[1]。人们想将这一特性运用于自清洁、抗腐蚀、油水分离等产品,从而开始研究制备具有这种特殊性能的表面。经过长时间的大量研究,常用的制备超疏水表面的方法有等离子体法^[2]、刻蚀法^[3-4]、溶胶-凝胶法^[5]、沉积法^[6]、模板法^[7]和层-层自组合法^[8]。

从商业应用及工业生产角度来说,模板法具有高效、低成本、可批量化生产等特点,而目前较普遍使用的软膜模芯力学性能较差,容易出现坍塌变形^[9],采用模板法的关键在于制备可重复使用及具备高质量超疏水微纳结构的模芯。大连理工大学的黄志平^[10]采用微电铸技术复制出较高精度的仿鲨鱼皮结构,并通过真空浇筑法制备了硅胶鲨鱼皮,将接触角只有 68.4° 的硅胶表面提升到 103.0° 。韩国浦项科技大学的 S.M.Lee 和 T.H.Kwon 等^[11]采用电铸法成功制备了竹叶、银枫树叶、郁金香花瓣和画眉草等植物的压印镍模板,并通过纳米压印得到了疏水压印薄膜,且制备的压印薄膜均表现出了良好的超疏水性,接触角只比原植物叶片低 $3^\circ \sim 5^\circ$ 。中南大学的吕辉等^[12]采用浸润前处理和阴极水平旋转运动提高了微电铸的复制质量,成功制备具有较高复制质量的仿竹叶微纳结构模芯。

近年来,研究者已将微电铸技术应用于超疏水表面制备,并在制备天然动植物超疏水表面电铸模芯上取得一些成功,但所成型的电铸模芯微纳结构复制质量与模芯性能欠佳,且合金电铸在超疏水表面制备方面的研究较少^[13]。镍钴合金电铸模芯相比于纯镍电铸具有更好的物理、化学及力学性能,其铸层晶粒更细小、硬度更高。汪哲能等^[14]研究了电铸液中钴含量(体积分数)不同时,电铸镍钴合金的力学性能及显微组织变化。研究发现镍钴合金的硬度随着钴含量的增加而增大,耐磨性增加。杜爱华等^[15]研究了电铸镍钴合金中内应力的影响因素,发现内应力随钴含量的

增加而增大,但随温度的提升而降低,添加适当的添加剂可有效消除内应力。

文中以荷叶表面为母板,采用阴极竖直旋转的微电铸技术制备了不同钴含量的镍钴合金模芯,并对镍钴合金模芯的形貌及成分进行分析,研究电铸液中不同钴含量对仿荷叶表面镍钴合金模芯微纳结构的复制质量影响。

1 试验

1.1 试验原理

电铸是一种基于离子沉积的电化学加工技术,通过金属离子的还原堆积形成所需的零件形态,因而可以实现非常高精度的阴极形状和微纳结构复制。电铸过程中,在电场作用下,阳极金属失去电子发生氧化反应产生金属离子,阴极表面金属离子得到电子,发生还原反应产生金属原子,沉积在阴极表面,逐渐堆积形成了电铸制件,电铸的基本原理如图 1。

为了实现微纳结构模芯电铸成型,采用自主设计的第二代智能精密电铸设备,如图 2 所示。

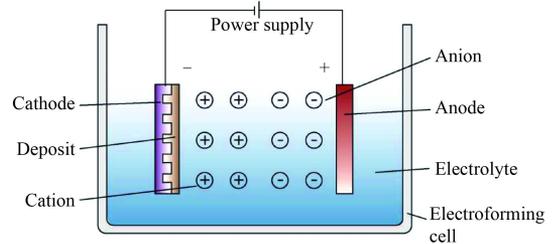


图 1 电铸基本原理

Fig.1 Basic principle of electroforming

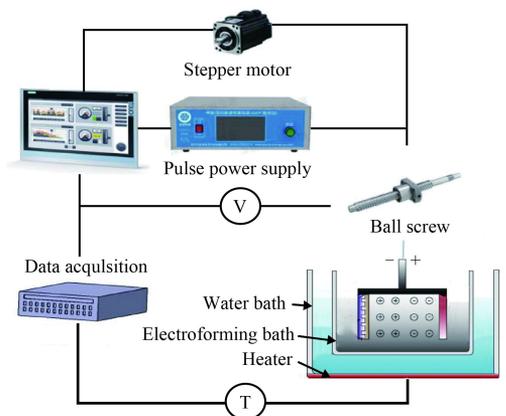


图 2 第二代智能精密电铸设备示意图

Fig.2 Diagrammatic sketch of the second-generation equipment for intelligent precision electroforming

结构上采用阴阳极垂直同步旋转,控制上采用PLC实现智能化控制。设备可实现阴阳极同步旋转、空气搅拌、电铸液温度控制、可调脉冲电源和阴阳极可控升降及旋转,提高了电铸的可控性、稳定性及可靠性。

1.2 条件及参数

电铸母模采用导电化处理的荷叶表面,由于文中仅进行少量电铸模芯的制备,且采用较低含量的镍钴合金工艺,故采用可溶性纯镍阳极。为了减小镍钴合金电铸内应力,试验采用氨基磺酸镍型电铸液,其配方如表1所示。为了对比不同钴含量对镍钴合金模芯电铸成型性能的影响,电铸液温度保持在45℃左右,电铸液pH值控制在3.5~4.5,在其他配方不变的条件下,进行5组氨基磺酸钴含量分别为0、10、20、30和40 g/L的单因素试验。(注:电铸液中钴含量为体积分数,铸层中钴含量为质量分数)

表1 电铸液主要成分及其含量

Table 1 Main components and contents of electrolyte

Components	Contents
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O / (g·L ⁻¹)	400
Co(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O / (g·L ⁻¹)	0~40
NiCl ₂ / (g·L ⁻¹)	10
H ₃ BO ₃ / (g·L ⁻¹)	20
NaC ₈ H ₁₇ SO ₄ / (mL·L ⁻¹)	5

脉冲电源可增加阴极的电化学极化,并降低阴极的浓差极化,有利于提高阴极电流密度,通过改变脉冲参数来改善铸层的结构和物理化学性能,对常用的镍、铜等电铸,常采用矩形脉冲,如图3所示。

矩形脉冲总周期为:

$$T_0 = 1/f \quad (1)$$

正向脉冲周期为 T_1 , 反向脉冲周期为 T_2 。其中,正向脉冲占空比:

$$R_1 = 3T_1/T_0 \quad (2)$$

负向脉冲占空比:

$$R_2 = T_2/T_0 \quad (3)$$

试验采用的脉冲电源工艺参数如表2所示。电铸采用自行设计的阴阳极同步旋转夹具,阴阳极间距为20 mm,垂直同步旋转速率为90 r/min。

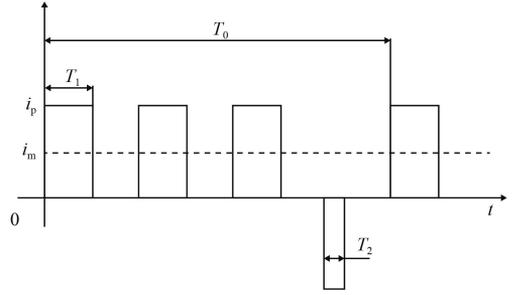


图3 矩形脉冲电源波形图

Fig.3 Waveform diagram of the rectangular pulse power supply

表2 矩形脉冲电源工艺参数

Table 2 Process parameters of rectangular pulse power supply

Parameters	Values
Current density / (A·dm ⁻²)	4
Wave shape	Rectangular
Positive pulse duty ratio	75%
Negative pulse duty ratio	3%
Frequency / Hz	800

1.3 试验方法

选择结构完整的荷叶表面,用蒸馏水清洗表面,晾干至表面无明显水分,裁剪为30 mm×30 mm,并粘贴在相同大小的多孔塑料基板上。采用徕卡高真空溅射镀膜仪LeicaEMSCD500对荷叶进行喷金处理,喷金时间为240 s,喷金层厚度约为30 nm。由于荷叶表面优异的超疏水性能,喷金处理的荷叶母模需采用润湿剂乙基己基硫酸钠进行润湿处理,以降低母模与电铸液间表面张力。之后,将荷叶母模安装在阴阳极同步旋转夹具上,电铸24 h,铸层约为(1.20±0.40) mm。分离荷叶母模和铸件,对残留在铸件的荷叶,采用一定压力的水进行冲洗,再进行超声清洗。

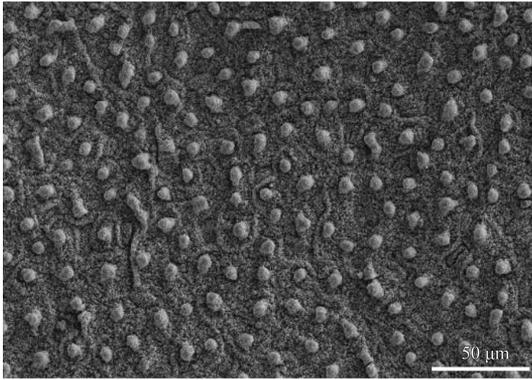
1.4 试验表征

采用MIRA TESCAN3场发射扫描电子显微镜(SEM)对导电化处理的荷叶进行观测,采用Attension光学接触角测量仪对荷叶表面进行接触角测量,采用Oxford X-Max20能谱仪对仿荷叶表面进行镍钴成分分析。

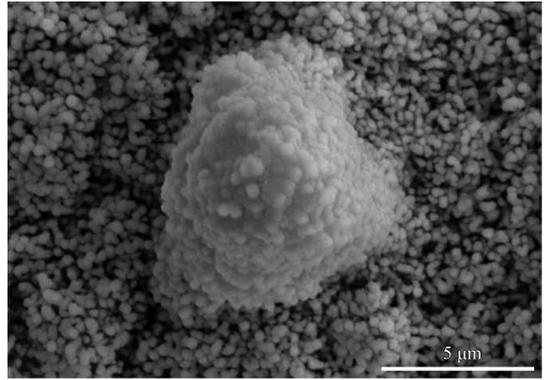
2 结果与讨论

2.1 荷叶表面形貌

荷叶表面微观形貌及静态接触角分别如图4和图5所示。荷叶表面均匀分布着微米级凸起(5~



(a) Low magnification



(b) High magnification

图 4 荷叶表面 SEM 微观形貌

Fig.4 SEM images of the lotus leaf surface

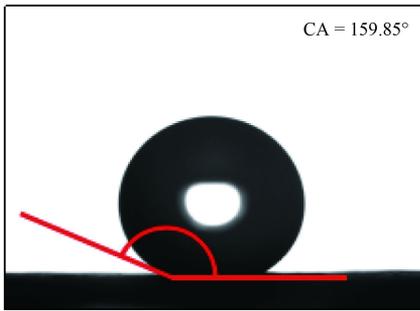


图 5 荷叶表面静态接触角

Fig.5 Static contact angle of the lotus leaf surface

10 μm), 每个凸起之间的间距为 10~30 μm, 同时整个基底及微米级的凸起上都密布着纳米级的凸起 (200~500 nm)。正是荷叶表面这种微纳复合结构, 使荷叶表面的接触角高达 159.85°, 如图 5 所示。

2.2 电铸液钴含量对镍钴合金铸层钴含量的影响

在所述的合金电铸工艺条件下, 得到了电铸液中不同钴含量的仿荷叶表面模芯, 对其进行镍钴成分分析, 具体含量见表 3。仿荷叶表面镍钴合金模芯表面钴质量分数随电铸液中钴含量变化如图 6 所示。对比电铸液中钴含量及铸层表面钴质量分数, 可发现铸层表面的钴质量分数远高于电铸液中钴含量, 这是由于镍钴合金电铸属于异常共沉积, 电铸液中 Co^{2+} 会优先于 Ni^{2+} 沉积。从

表 3 镍钴合金铸层的元素含量

Table 3 Element content in the deposit of Ni-Co alloy (w/%)

Element	Co content in electrolyte/(g·L ⁻¹)			
	10	20	30	40
Co	22.41	39.69	49.80	51.49
Ni	77.59	60.31	50.20	48.51

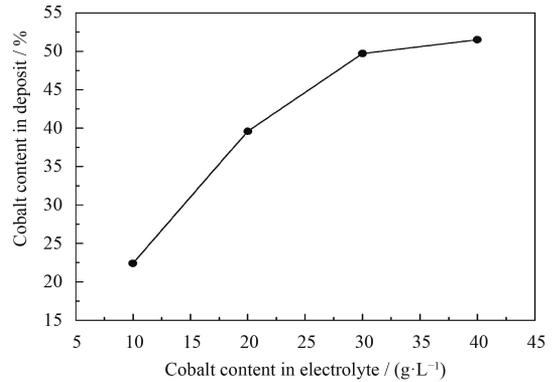


图 6 镍钴合金铸层钴含量随电铸液中钴含量变化

Fig.6 Cobalt content in the deposit of Ni-Co alloy varied with the content of cobalt in electrolyte

铸层表面钴质量分数随电铸液中钴含量的增加变化可以看出, 在电铸液中钴含量较低时, 铸层表面的钴质量分数增加较快; 当电铸液中钴含量达到 30 g/L, 铸层表面钴质量分数接近 50% 时, 其增长开始放缓, 说明在这种情况下, 电铸液中钴含量的增加对铸层表面钴质量分数增加的影响降低。值得注意的是, 在电铸液中钴含量达到 40 g/L 时, 铸层表面钴质量分数依然小于 60%。大量研究表明^[16-17], 钴质量分数低于 60%, 镍钴合金铸层晶体结构为单一的面心立方相结构, 结晶过程为 Co 原子以置换固溶的方式进入 Ni 原子的面心立方中。

2.3 电铸液钴含量对镍钴合金模芯表面微纳结构复制质量的影响

不同钴含量的仿荷叶表面模芯宏观形貌如图 7 所示。随着电铸液中钴含量的增加, 模芯表面单位面积的褶皱数量明显增多, 即褶皱密度增大, 粗糙度增大, 纯镍模芯相比于镍钴合金模芯

更为光滑平整。通过分析认为,产生这种现象的原因是荷叶本身的属性,其表面结构复杂且材质较软,在电铸过程中,随着镍钴合金内应力的释放,会导致荷叶表面产生不同程度的褶皱。

分别对不同钴含量仿荷叶镍钴合金模芯进行观测,放大500倍时,模芯表面微结构形貌如图8所示。仿荷叶镍钴合金表面密布着许多细小

的黑色孔洞,这是由于在复制时,荷叶表面微米级的凸起会形成对应的孔洞。由图8(a)可知,纯镍模芯表面复制的微米级孔洞,较为规整,分布较为均匀,同时形状较为圆润,无明显拉伸或挤压现象。由图8(b)~(d)所示,当电铸液中钴含量为10 g/L时,模芯表面出现明显隆起,隆起呈现一定的方向性,而沿着隆起的方向,微米级孔洞

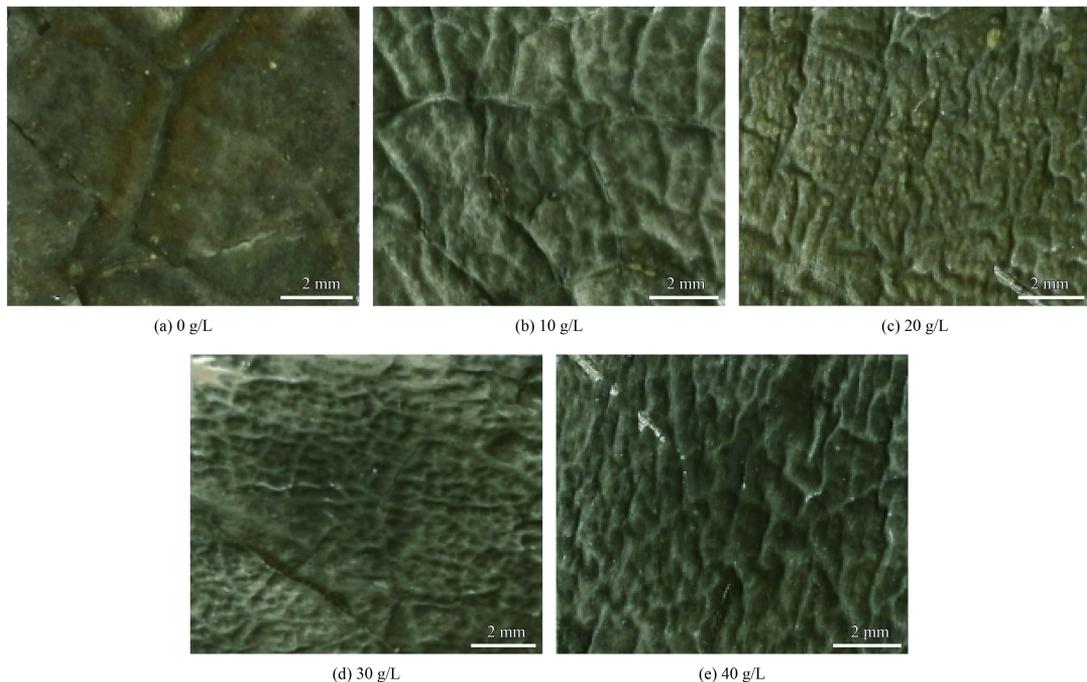


图7 不同钴含量镍钴合金模芯宏观形貌

Fig.7 Macroscopic images of Ni-Co alloy mold inserts with different cobalt content

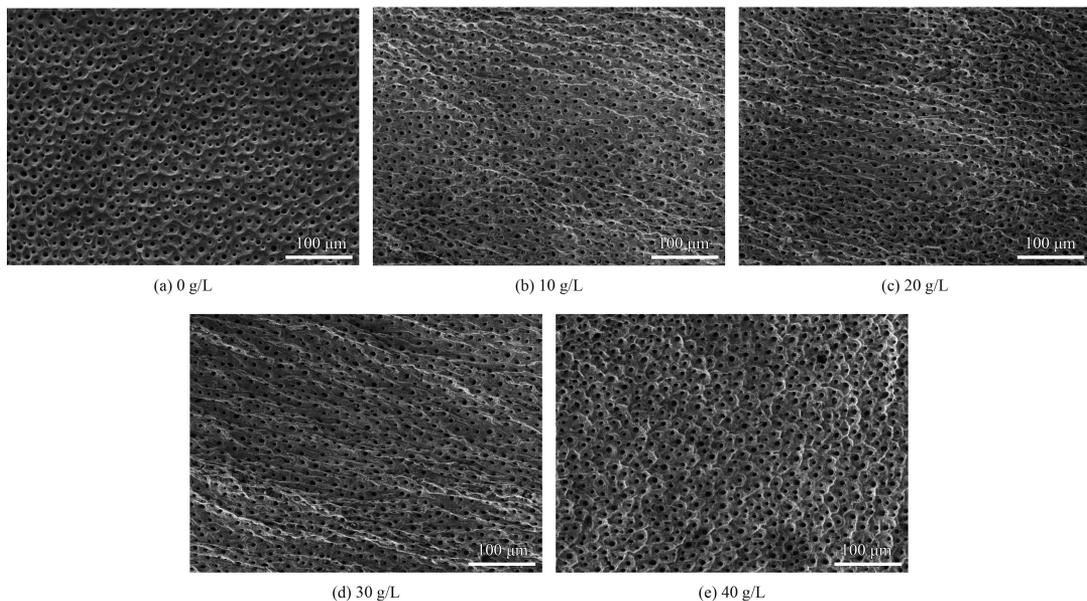


图8 不同钴含量镍钴合金模芯 SEM 微观形貌 (500×)

Fig.8 SEM images of Ni-Co alloy mold inserts with different cobalt content (500×)

被拉伸;且随着钴含量的增加,钴含量为 20 g/L 及 30 g/L 的模芯中隆起逐渐增多,导致微米级孔洞分布不均;而当钴含量增加到 40 g/L 时,方向性的隆起明显减少,孔洞分布也较均匀,微米孔的拉伸也有明显降低,但隆起及变形仍未消失。由此可见,在进行荷叶表面复制的电铸过程中,钴离子的存在会影响电铸过程中铸层内应力的大小。

电铸层的点阵与基体材料点阵间常存在错配现象,因而电铸层的点阵易于发生畸变,从而给电铸层引入应力,镍的晶格常数为 3.5236 Å。钴含量为 15% 时, Ni-Co 合金的晶体常数为 3.5315 Å, 而 Au 的晶格常数为 4.08 Å。由于荷叶表面采用喷金导电化处理,所以在金层表面沉积的 Ni-Co 合金,为了与金的晶格常数相适应,就要在界面上伸张,而 Ni-Co 合金的晶格为了抵抗这种伸张,就会企图收缩。因此,如果没有其他内应力的干扰, Ni-Co 合金铸层就会明显地表现出拉应力。同时,电铸过程中的析氢作用,也会导致铸层收缩,从而形成拉应力。由于采用阴极垂直旋转,电铸液对阴极有切向作用,同时由于荷叶材质较软,在切向作用下,水平方向会隆起增多。

从晶格失配角度来说,随钴含量增加,较多的钴原子进入晶格,晶格常数会增大,与 Au 的

晶格常数的失配度减小,应力会随之减小。从晶格畸变角度来说,由于引入钴原子,镍原子与钴原子形成单相固溶体,引起晶格畸变,产生应力。随钴含量的增加,其晶格畸变不断变大,应力也随之增大,但增长速度有所下降。通过分析认为,镍钴合金电铸层内应力由晶格失配引起的应力与由晶格畸变引起的应力共同作用产生。当钴含量为 0 g/L 时,主要由晶格失配产生内应力,引入钴原子后,镍原子与钴原子形成置换固溶体,产生晶格畸变,由晶格失配引起的应力虽有所降低,但引入晶格畸变使铸层应力增加;当钴添加量为 10~30 g/L,晶格畸变引起的应力增加速度大于晶格失配引起的应力减小速度,铸层应力逐渐增大;当钴添加量为 40 g/L 时,晶格畸变引起的应力增加量小于晶格失配引起的应力减小量,铸层应力有所降低,但仍大于纯镍铸层应力。

放大 10 000 倍时,模芯表面纳结构形貌如图 9 所示。纯镍及钴含量为 10 g/L 时,可观测到模芯上致密的纳米级花纹,孔隙较少;随着钴含量增加,致密的纳米级花纹消失,可明显看出其表面的孔隙增多,这正好对应于荷叶表面的纳米级凸起,说明电铸液中钴含量的增加有利于荷叶表面纳米级凸起的复制。

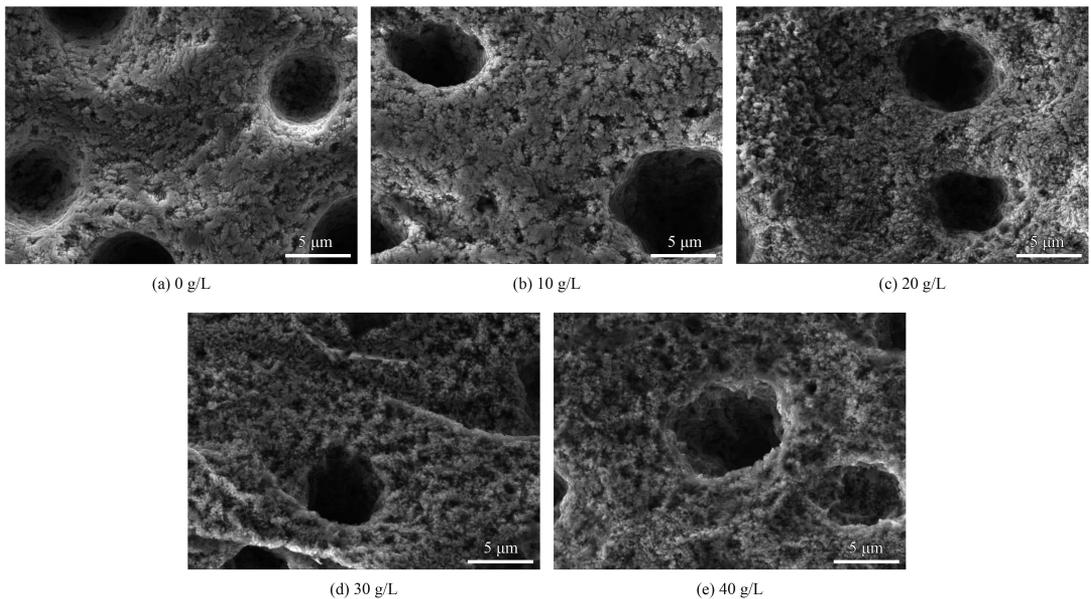


图 9 不同钴含量镍钴合金模芯 SEM 微观形貌 (10 000×)

Fig.9 SEM images of Ni-Co alloy mold inserts with different cobalt content (10 000×)

3 结论

(1) 采用阴极垂直旋转的微电铸技术成功制备

了仿荷叶表面镍钴合金模芯。纯镍模芯的宏观形貌比镍钴合金模芯平整,随着电铸液中钴含量的

增加,模芯宏观表面的褶皱越显著。

(2) 电铸液中钴含量对模芯微结构复制质量有影响。纯镍模芯表面微米级孔洞复制较为完整,无明显拉伸或挤压,钴含量为 10~30 g/L 时,随着钴含量的增加,模芯表面隆起增多,微结构受拉应力的作用,变形逐渐增大,当电铸液中钴含量达到 40 g/L 时,模芯表面隆起减少,且微结构变形减少。

(3) 电铸液中钴含量对模芯纳结构复制质量有影响。随着钴含量的增加,仿荷叶模芯表面纳结构越来越细小。

(4) 综合考虑,电铸液中钴含量大于 40 g/L,有利于提高模芯表面微、纳结构复制质量,但仍需进一步减小镍钴合金电铸时产生的内应力。

参考文献

- [1] FENG L, SHUHONG L, YINGSHUN L, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [2] 夏秋,刘峰,宋弘清,等.环氧底漆表面合成超疏水涂层减阻性能研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2015(04): 508-513.
XIA Q, LIU F, SONG H F, et al. Characterization of super-hydrophobic and drag reduction coatings on corrosion-resist epoxy painting[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Rechnology*, 2015(04): 508-513 (in Chinese).
- [3] WANG X, LIU X, ZHOU F, et al. Self-healing super-amphiphobicity[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(8): 2324-2326.
- [4] BALDACCHINI T, CAREY J E, ZHOU M, et al. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser[J]. *Langmuir*, 2006, 22(11): 4917-4919.
- [5] GURAV A B, LATTHE S S, CHARLES K, et al. Porous water repellent silica coatings on glass by sol-gel method[J]. *Journal of Porous Materials*, 2011, 18(3): 361-367.
- [6] Yu Q, Zeng Z, Zhao W, et al. Fabrication of adhesive superhydrophobic Ni-Cu-P alloy coatings with high mechanical strength by one step electrodeposition[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 427(24): 1-6.
- [7] CHANG K C, HSU M H, LU H I, et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel[J]. *Carbon*, 2014, 66: 144-153.
- [8] LIU Y, WANG X, FEI B, et al. Bioinspired, stimuli-responsive, multifunctional superhydrophobic surface with directional wetting, adhesion, and transport of water[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(31): 5047-5056.
- [9] 赵晓非,杨明全,章磊,等.仿生超疏水表面的制备与应用的研究进展[J]. *化工进展*, 2016(09): 2818-2829.
ZHAO X F, YANG M Q, ZHANG L, et al. Research progress in fabrication and application of bioinspired superhydrophobic surface[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016(09): 2818-2829 (in Chinese).
- [10] 黄志平.基于结构仿生的鲨鱼皮微沟槽复制技术基础研究[D].大连:大连理工大学,2012.
HUANG Z P. Basic study on replication technology of micro-riblets of shark skin based on structural bionics[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [11] LEE S M, KWON T H. Mass-producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(13): 3189-3196.
- [12] 吕辉.微纳结构镍模芯电铸工艺及复制精度研究[D].长沙:中南大学,2015.
LV H. Research on process technology and precision of electroformed mold insert with micro-nano structure[D]. Changsha: Central South University, 2015 (in Chinese).
- [13] 黎醒.仿生超疏水表面模芯的电铸成型及性能研究[D].长沙:中南大学,2017.
LI X. Research on the process and properties of electroformed insert with biomimetic super hydrophobic structure[D]. Changsha: Central South University, 2017 (in Chinese).
- [14] 汪哲能,邱锡荣,杨博伟.电铸液中钴含量对镍钴合金电铸模芯性能的影响[J]. *材料保护*, 2016, 49(1): 59-62.
WANG N Z, QIU X R, YANG B W. Effect of cobalt content in electroforming electrolyte on the properties of Ni-Co alloy electroforming inserts[J]. *Materials Protection*, 2016, 49(1): 59-62 (in Chinese).
- [15] 杜爱华,龙晋明,裴和中,等.电铸镍钴合金中内应力的影响因素[J]. *电镀与装饰*, 2008, 27(6): 15-17.
DU A H, LONG J M, PEI H Z, et al. Influential factors of inner stress in electroformed nickel-cobalt alloy[J]. *Electroplating and Finishing*, 2008, 27(6): 15-17 (in Chinese).
- [16] 许伟长,戴品强,郑耀东.钴含量对电沉积纳米晶镍钴合金组织与力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(1): 92-99.
XU W C, DAI P Q, ZHENG Y D. Effect of Co content on structures and mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(1): 92-99 (in Chinese).
- [17] GAO J C, JIN H M, ZHANG J Q, et al. Influence of depositing parameters on microstructure of Ni-Co pulse plating[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2011, 84-85: 86-90.