

磁场作用下电沉积镍层织构及表面形貌分析

苗斌, 贾卫平, 吴蒙华, 杨帆

(大连大学 机械工程学院, 大连 116622)

[摘要] 分别在垂直和平行磁场环境下电沉积镍, 利用 XRD 和 SEM 研究了电流密度、磁场强度、磁场方向、超声强度对镍晶镀层织构, 以及磁场强度对镀层表面形貌的影响作用, 并对其影响机理进行了分析。结果表明: 增大电流密度对(200)晶面取向具有促进作用, 随着电流密度的增大, 晶面织构由以(111)为主变为以(200)为主; 磁场强度增加会促使镀层织构(111)晶面取向增强, 平行磁场相较于垂直磁场更有利于晶粒生长; 超声作用会使晶粒由择优取向变为随机取向; 此外, 施加磁场作用后, 晶粒尺寸随磁感应强度增加而减小, 表面更加均匀。

[关键词] 磁场; 电沉积; 织构; 表面形貌

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0030-04

Texture and Surface Morphology of Nickel Layer by Electroplating under Magnetic Field

MIAO bin, JIA Wei-ping, WU Meng-hua, YANG Fan

(School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

[Abstract] Electrodeposited nickel under the perpendicular and parallel magnetic field environment, tested the effects of current density, magnetic field strength, direction of the magnetic field and ultrasonic intensity on the nickel crystal coating texture and the effect of the magnetic field strength on the coating surface morphology by using XRD and SEM, and analyzed the impact mechanism. Test results show that improving the current density will promote the (200) crystal orientation, as the increase of the current density, the texture orientation changes from (111) to (200); Magnetic field strength will enhance coating texture (111) crystal surface, parallel magnetic field compares more conducive to grain growth with the vertical magnetic field; Ultrasonic intensity will make grain from preferred orientation to random orientation; With the increase of the magnetic induction, the grain size decreases and the surface is more uniform.

[Key words] magnetic field; electrodeposition; texture; surface morphology

电化学沉积法在当前工业体系中, 是一门比较成熟和应用领域较广的材料制备方法。电化学沉积体系是一个多物理场耦合系统, 主要包括电、热、流体、电化学等^[1], 影响因素较多。电磁场具有能量密度高、可通过非接触性的形式提供能量、易于控制等优点, 近年来已经在工业生产中得到了广泛应用^[2-5]。将磁场引入金属(合金)薄膜的制备中, 达到细化金属材料晶粒、提高晶粒生长取向性、改变材料磁性能等目的, 已成为磁电化学领域的研究热点之一。电沉积过程可分为传质、表面转化、电化学步骤、新相生成等几个环节, 磁场对这些环节会产生影响, 从而改变晶粒的生长模式、沉积层表面形貌和织构, 且这些改变与磁场方向和电沉积

条件均密切相关。此外, 磁场还具有磁取向作用^[6]和梯度力作用。文中在磁场环境下电沉积镍层, 拟研究各工艺条件对镍镀层织构和表面形貌的影响, 并分析机理。

1 实验

1.1 电沉积镍

基材为覆铜板, 镀液成分^[7-8]为: 氨基磺酸镍 250~350 g/L, 氯化镍 50~75 g/L, 硼酸 30~40 g/L, 糖精 2~3 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1 g/L。所用药品及试剂均为分析纯, 镀液用去离子水配制。电沉积前, 将配好的镀液进行超声搅拌预处理, 以充分混合溶液。

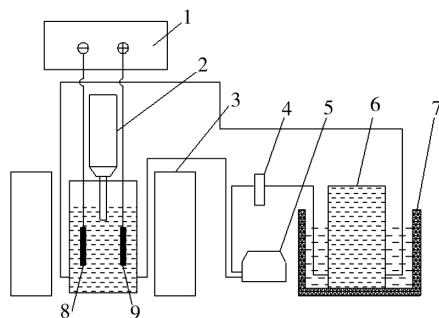
[收稿日期] 2012-06-18; **[修回日期]** 2012-08-31

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50975034); 辽宁省科技计划项目(2010223006)

[作者简介] 苗斌(1988—), 男, 江苏徐州人, 硕士, 主攻微细电加工技术。

[通信作者] 吴蒙华(1963—), 男, 广东潮阳人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为电化学加工技术。

电沉积工艺条件如下:镀液温度 50 ℃, pH 值 4.1, 电极间距 30 mm, 正向占空比 20%, 负向占空比 20%, 电流密度分别为 100, 200, 300 A/m², 电镀时间 2 h, 采用超声搅拌方式, 超声功率分别为 120, 240, 300 W, 外加磁场磁感应强度分别为 0, 0.2, 0.4, 0.6 T。电沉积装置示意图如图 1 所示, 其中电铸电源采用数控双脉冲电镀电源, 超声波发生器为 ZJS-1000-500 型, 磁场发生器采用 EMP-7 稳恒电磁铁。



1—脉冲电源;2—超声发生器;3—磁场发生设备;4—过滤器;
5—微型水泵;6—电铸液;7—水域加热器;8—阴极;9—阳极

图 1 电沉积反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of electrodeposition reaction

电沉积工艺流程为:试件除油→水洗→化学抛光→水洗→活化→水洗→超声振荡→电沉积→水洗→干燥。具体操作方法如下:将混合好的镀液倒入沉积槽, 开启循环过滤装置, 设置磁场磁感应强度, 打开水浴加热器, 将镀液温度设置为 50 ℃, 镀液加热 40 min 后开启超声波发生器。施镀 2 h 后, 将镀好的覆铜板取出, 清洗并干燥, 进行表征和性能测试。

1.2 检测装置

采用 DX-2700 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 6 (°)/min) 对镀镍层进行 XRD 分析, 采用 JSM-6460LV 扫描电镜观察表面形貌。为更清楚地分析各加工参数对镀镍层晶粒取向的影响, 引入晶向指数 M , 其计算公式为^[9]:

$$M = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}$$

式中: $I_{(hkl)}$ 是测试样品 (hkl) 面的 X 射线衍射峰强度; $I_{0(hkl)}$ 是标准粉末样品 (hkl) 面的 X 射线衍射峰强度; n 为晶面指数。 M 值越大, 表明择优取向的程度越大。

2 结果与讨论

2.1 织构取向分析

2.1.1 电流密度对织构取向的影响

不外加磁场, 固定超声功率 240 W, 在不同电流密

度下进行电沉积, 镍镀层的 XRD 图谱以及晶粒取向度随电流密度的变化趋势分别见图 2 和图 3。由于镀层较厚, 基底的影响作用可忽略。从图 2 可以看出, 沉积的镍层主要有 (111), (200) 和 (220) 三个衍射峰, 衍射峰的位置分别在 44°, 52° 和 75° 附近。当电流密度为 100 A/m² 时, (111) 峰占据主导, 通过图 3 也可以看出, 小电流密度条件下较为适合 (111) 织构生长。随着电流密度的增大, (200) 峰的强度不断增加, 并逐渐占据主导, 表明电流密度对 (200) 峰的促进作用较为明显, 与文献[10]的研究结论一致。这是由于随着电流密度的增大, 阴极处的还原反应速度加快, 还原成原子的晶粒来不及达到稳定状态就被随后还原的原子占据了扩散通道, 导致晶粒处在较高能量状态, 从而使得 (200) 晶面强度增加。电流密度对 (220) 峰起到先促进、后抑制的作用, 是因为阴极处还原反应进入到稳定阶段的时候, 大部分晶粒能量没有达到 (220) 面所需的能量所致。

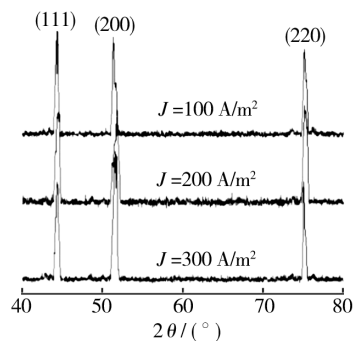


图 2 不同电流密度下所得镍镀层的 XRD 图
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of nickel plating under different current density

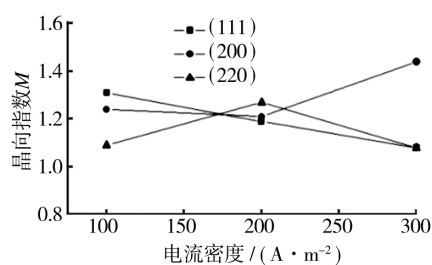


图 3 晶向指数随电流密度的变化

Fig. 3 Orientation index under different current densities

2.1.2 磁场强度和方向对织构取向的影响

固定电流密度 200 A/m², 超声功率 240 W, 在不同磁感应强度下进行电沉积, 平行磁场和垂直磁场作用下的镍镀层 XRD 图谱分别见图 4a 和图 4b, 晶粒取向度随磁感应强度的变化趋势分别见图 5a 和图 5b。

无磁场条件下, (220) 衍射峰占据主导, 当无外界干扰因素的影响时, 磁场对镍层 (111) 和 (200) 的织构取向有较为显著的影响。在平行磁场作用下, 随着磁

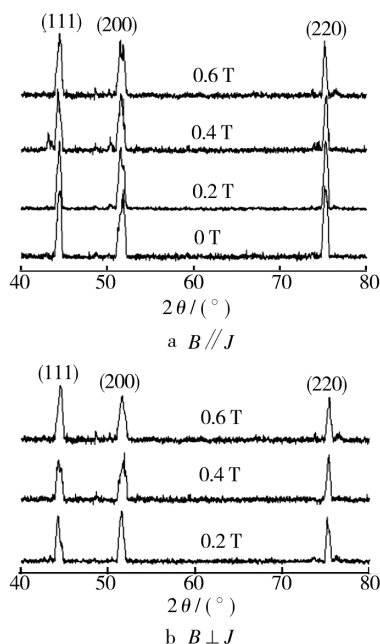


图4 不同磁感应强度下所得镍镀层的 XRD 图
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of nickel plating under different magnetic induction intensity

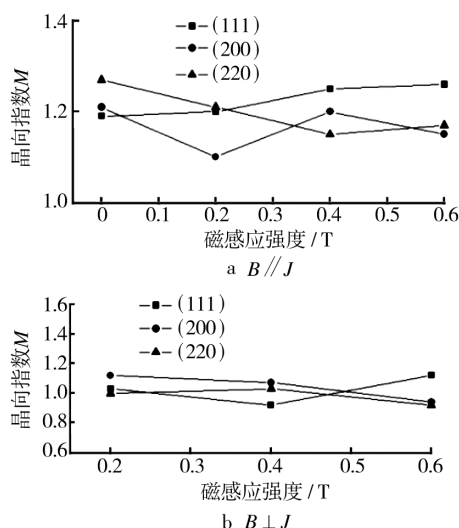


图5 晶向指数随磁感应强度的变化
Fig. 5 Orientation index under different magnetic induction intensity

场强度的增加,(111)晶面取向逐渐增强,(220)晶面取向受到抑制,(200)晶面取向则为先增强、后受到抑制,当磁场强度为 0.4 T 时,织构取向发生(200)方向到(111)方向的转变,衍射峰(111)晶面逐渐占据主导。而在垂直磁场作用下,磁场则不断抑制(200)和(220)的晶面取向。这是由于施加磁场作用后,镀液体系的自由能增加,更多的吸附原子从高能量的(220)晶面和(200)晶面向低能量的(111)晶面迁移,从而(200)晶面所占的比例减少;并且镍为面心立方结构的软磁材料,其易磁化轴为(111)方向,所以磁场强度对(111)晶面取向具有正向促进作用。通过对比垂直磁场和平行磁

场条件下的 XRD 图谱,可以看出平行磁场环境下(111)晶面、(200)晶面和(220)晶面的强度都相对增强,说明平行磁场相较于垂直磁场更有利于镍晶的生长。

2.1.3 超声强度对织构取向的影响

不外加磁场,固定电流密度 200 A/m^2 ,在不同超声功率下进行电沉积,镀镍层的 XRD 图和晶向指数变化见图 6 和图 7。从图 6 和图 7 可以看出,虽然超声功率不同,但(111)峰始终占据主导,随着超声功率的增加,峰宽逐渐增加,说明晶粒得到了细化,晶粒取向由择优取向变为随机取向。由此可见,超声功率对镍晶生长过程产生了很大影响。这是因为超声波的机械剪切作用能够使较大晶粒破碎,空化效应产生的高温、高压及微射流打断了晶粒的正常生长,使其生长方向由择优取向趋于随机取向,并进一步细化了晶粒。

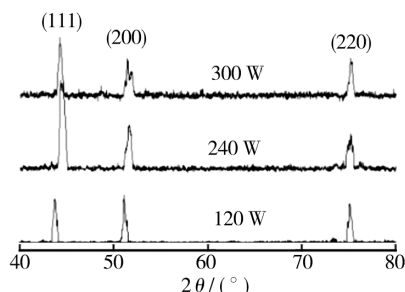


图6 不同超声波功率下所得镀镍层的 XRD 图
Fig. 6 X-ray diffraction patterns of nickel plating under different ultrasonic power

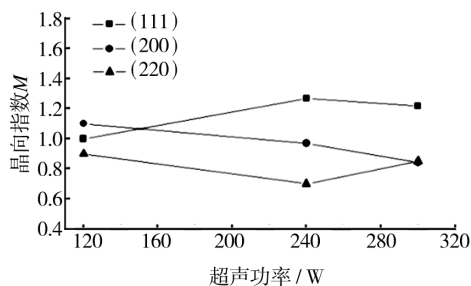


图7 晶向指数随超声波功率的变化
Fig. 7 Orientation index under different ultrasonic wave power

2.2 磁场强度对镀层表面形貌的影响

磁场能改变磁性材料的微观结构和形貌。图 8 是固定电流密度 200 A/m^2 、超声功率 240 W,在不同磁场强度下进行电沉积,所得镀镍层的 SEM 照片。无磁场时,镀镍层的晶粒粗大并且表面不平整,通过 Image Tool 软件测得平均晶粒尺寸为 $3.25 \mu\text{m}$,晶粒形状多为多边形胞状团簇。施加外磁场后,随磁感应强度增大,胞状团簇数目减少,尺寸减小。磁感应强度增加到 0.4 T 时,晶粒之间的晶界也更加明显,晶粒形状更加规则;增加到 0.6 T 时,表面以圆形晶粒均匀分布,平

均晶粒尺寸为 $0.89\ \mu\text{m}$ 。这主要是因为施加磁场后, 镀液的粘滞系数下降, 改善了粒子与镀液之间的润湿条件, 镀液的电导率提高; 另一方面, 磁场产生的磁流体学效应加速了镀液的整体对流, 促进了电极附近的传质, 增强了带电粒子的传输, 使得阴极表面的浓差极化降低, 扩散层减薄, 使电沉积在较高的过电位下进行, 晶核形成速度加快, 但是生长速度降低, 导致晶核较小, 表面晶粒细化。因此, 在 $0.6\ \text{T}$ 磁场强度下制备的镀层表面平整、致密。同时, 施加磁场还可以抑制电铸时枝晶的产生, 进而使微构件的表面更加平整、光滑。

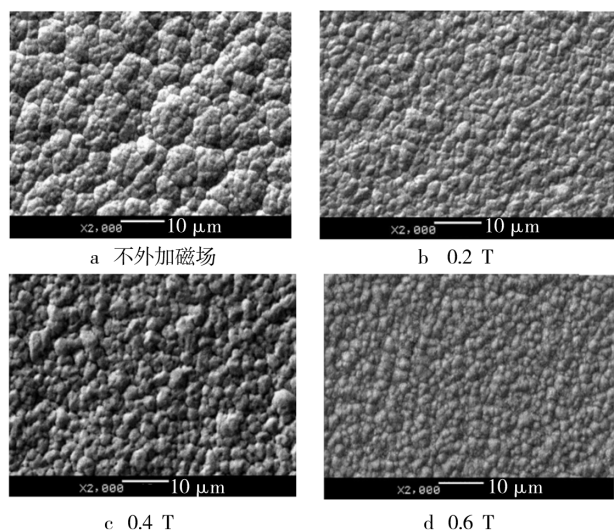


图 8 不同磁感应强度下所得镀镍层的表面形貌
Fig. 8 Surface morphology of nickel plating
under different magnetic induction intensity

3 结论

1) 电流密度会对镀镍层织构取向产生较为显著的影响。在低电流密度条件下, (111) 晶面强度占据主导; 随着电流密度的增大, (111) 和 (220) 晶面强度受到抑制, 织构取向由 (111) 逐渐转变为 (200)。

2) 施加磁场作用后, (111) 晶面取向和 (200) 晶面取向受到较大影响, 随着磁场增强, (111) 晶面强度逐渐增强, 在磁场强度为 $0.6\ \text{T}$ 时, (111) 晶面强度超越 (200) 晶面, 占据主导。平行磁场作用下的 (111) 晶面、(200) 晶面、(220) 晶面的强度要强于垂直磁场作用下的, 说明平行磁场更有利于镍晶的生长。

3) 超声作用下, (111) 晶面强度始终占据主导, 镀层的晶粒取向由择优取向变为随机取向, 晶粒随着超声强度的增加得到了细化。

4) 施加磁场, 由于镀液中带电粒子受到洛伦兹力作用, 产生磁流体学效应, 使得沉积层的表面晶粒得

到细化, 晶粒形状更加规则, 晶粒之间的晶界也更加明显。随着磁场强度的增大, 沉积层的质量不断优化。

[参 考 文 献]

- [1] 邵力耕, 杜立群, 刘冲, 等. 微电铸中电流-流体耦合的数值分析及实验[J]. 光学精密工程, 2009, 17(9): 2184—2190.
- [2] 孙秋霞, 钟云波, 任忠鸣, 等. 电磁场对金属凝固界面前沿颗粒行为及分布的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(3): 321—325.
- [3] 张志强, 乐启志, 崔建忠. 电磁场施加方式对半连续铸造镁合金锭坯组织与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(8): 1467—1471.
- [4] 张北江, 崔建忠, 路贵民, 等. 电磁场频率对电磁铸造 7075 铝合金微观组织的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 215—218.
- [5] MATSUSHIMA H, SPAS A, BUND A, et al. Magnetic Field Effects on the Initial Stages of Electro-deposition Processes [J]. Journal of Electro-analytical Chemistry, 2008, 615(2): 191—196.
- [6] 刘正方, 伍清萍, 陈爱喜. 磁场取向对 Sm-Co/ α -Fe 交换耦合双层膜矫顽力的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1669—1673.
- [7] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 120.
- [8] 夏法锋, 贾振元, 吴蒙华, 等. 脉冲电沉积纳米 Ni-TiN 复合镀层[J]. 材料科学与工艺, 2004, 15(6): 779—781.
- [9] MATSUSHIMA H, NOHIRA T, MOGI I, et al. Effects of Magnetic Fields on Iron Electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179: 245—251.
- [10] 刘志勇, 孙孟良, 范峰. 磁场下镍电沉积层结构及表面形貌[J]. 功能材料, 2010, 41(8): 1422—1426.