

电镀工艺对氨基磺酸盐体系镍镀层内应力的影响

蔡磊¹, 马泽贤², 刘新宽², 盛荣生¹, 雷雪松¹, 方峰³

(1.盛利维尔(中国)新材料技术有限公司, 江苏 常州 213200; 2.上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093; 3.东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘要: **目的** 在氨基磺酸盐电镀体系中, 探索出各电镀工艺参数对镀层内应力的影响规律。**方法** 采用一种改良的双阳极-阴极弯曲的办法测试镀层应力。通过 X 射线衍射实验(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)以及 KEYENCE 数码显微系统, 分别分析应力状态下镀层织构、微观畸变以及镀层形貌。**结果** 电流密度越大, 镀层的张应力越大, 当电流密度达到 15 A/dm^2 时, 继续增加电流密度, 镀层张应力值不变。电镀时间越长, 镀层越厚, 张应力值越大, 电镀 15 min 后, 镀层应力保持不变。 Cl^- 浓度越高, 镀层的张应力值越大。电流密度对张应力的影响程度比电镀时间显著。X 射线衍射全谱拟合表明, 磁场的加入会抑制 Ni(111)织构的形成, 对 Ni(200)有择优取向, 同时使晶粒的微观畸变变小, 磁场强度越强, 应力越小。超声空化作用对镀层织构影响不明显, 但会降低晶粒的微观畸变, 并减小镀层张应力。**结论** 在氨基磺酸盐体系中, 电流密度、电镀时间以及 Cl^- 浓度的增大都会显著增大张应力。磁场和超声的加入在细化晶粒的同时, 减小了镀层张应力。

关键词: 镀镍; 双阳极-阴极弯曲; 内应力; 氨基磺酸盐; 磁场; 超声波

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0347-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.037

Influence of Electroplating Process on Internal Stress of Nickel Coating in Sulfamate System

CAI Lei¹, MA Ze-xian², LIU Xin-kuan², SHENG Rong-sheng¹, LEI Xue-song¹, FANG Feng³

(1.Sunnywell (China) New Material Technology Co., Ltd, Changzhou 213200, China; 2.School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 3.School of Science and Technology, Southeast University, Nanjing 211189, China)

ABSTRACT: In order to explore the influence of various electroplating process parameters on the internal stress of the coating in the sulfamate electroplating system, a modified double anode-cathode bending method is used to test the coating stress. X-ray diffraction experiment (XRD), scanning electron microscope (SEM) and KEYENCE digital microscope system were used to analyze the coating texture, micro distortion and coating morphology under stress. The results show that the greater the current density, the greater the tensile stress of the coating. When the current density reaches 15 A/dm^2 , the tensile stress value of the

收稿日期: 2020-08-12; 修订日期: 2021-01-07

Received: 2020-08-12; Revised: 2021-01-07

作者简介: 蔡磊 (1974—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为金属线材拉拔成形及镀层工艺。

Biography: CAI Lei (1974—), Female, Master, Senior engineer, Research focus: wire drawing and coating process.

通讯作者: 方峰 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能金属材料、薄膜与涂层材料。邮箱: fangfeng@seu.edu.cn

Corresponding author: FANG Feng (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high-performance metal materials, films and coating materials. E-mail: fangfeng@seu.edu.cn

引文格式: 蔡磊, 马泽贤, 刘新宽, 等. 电镀工艺对氨基磺酸盐体系镍镀层内应力的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 347-354.

CAI Lei, MA Ze-xian, LIU Xin-kuan, et al. Influence of electroplating process on internal stress of nickel coating in sulfamate system[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 347-354.

coating remains unchanged with the increase the current density. The longer the electroplating time, the thicker the coating and the greater the tensile stress value. After 15 minutes of electroplating, the coating stress remains unchanged. The higher the Cl^- is, The larger the tensile stress of the coating is. The influence of current density on tensile stress is more significant than the length of plating time. Full spectrum fitting of X-ray diffraction shows that the addition of a magnetic field will inhibit the formation of Ni(111) texture, have a preferential orientation to Ni(200), and at the same time make the microscopic distortion of crystal grains smaller. The stronger the magnetic field, the smaller the stress. Ultrasonic cavitation has no obvious effect on the texture, but it will reduce the microscopic distortion of the crystal grains and reduce the tensile stress of the coating. In conclusion, in the nickel sulfamate system, the increase in current density, electroplating time and Cl^- concentration will significantly increase the tensile stress. The addition of magnetic field and ultrasound reduces the internal stress of the coating while refining the crystal grains.

KEY WORDS: nickel plating, double anode-cathode bending, internal stress, nickel sulfamate, magnetic field, ultrasonic

电镀是一种成本较低、设备简单并且用途广泛的工艺^[1]。氨基磺酸盐镀镍具有电沉积速率快、电流效率高的特点,同时镀层应力低,极限强度高,孔隙率少^[2],但是在电镀时,不同电镀工艺通常会导致镀层内部应力严重^[3]。应力的分布,特别是对镀层性质(例如应力腐蚀、耐疲劳响应、粘附性、韧性等)产生不利影响,引起镀层失效^[4]。20 世纪初,Stoney^[5]提出了阴极弯曲的办法,通过宏观变形表征微观应力,并提出了著名的 Stoney 公式沿用至今。Jaccodine^[6]对 Stoney 公式进行了修正,由 Stoney 的单轴应力发展到双轴应力,计算结果更加契合实验结果。在镀层应力形成机理方面,Sean^[7]研究了电流密度以及镀层厚度对内应力的影响,结果表明,镀层厚度在大于 500 nm 时,低电流密度下的镀层应力会由拉应力变为压应力。Hoffman^[8]通过分析镀层晶粒以及织构变化,提出了晶粒团聚的观点,认为晶粒生长过程中晶粒表面自由能的变化会导致镀层产生应力。Savall^[9]采用脉冲电镀的形式,通过一系列表征手段,研究了晶粒尺寸对镀层应力以及微观结构的影响。国内学者也研究了不同镀镍体系下的内应力。林西华等^[10]研究了工艺参数对氨基磺酸盐镀镍层内应力的影响,结果发现,电流密度、温度、pH 等工艺参数以及添加剂对镀层形貌以及内应力产生较大影响。胡维等^[11]研究了镀液杂质以及工艺参数对瓦特镍镀层的内应力的影响,结果表明,随着镀液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 含量的增加,镀层内应力均增加。

目前,对于氨基磺酸盐体系下,工艺参数是如何影响应力大小的报道并不太多。本文通过改良传统的单阴极弯曲办法,采用双阳极-阴极弯曲检测镀层应力,克服了单阴极弯曲时,镀层面起偏距离难测的缺点,通过双阴极两脚分叉放大了起偏距离,如图 1 所示。同时,在氨基磺酸体系镀镍中探寻出各工艺参数对镀层应力形成的类型以及对应力大小的影响规律,并通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜等技术手段,探究应力形成的机理。

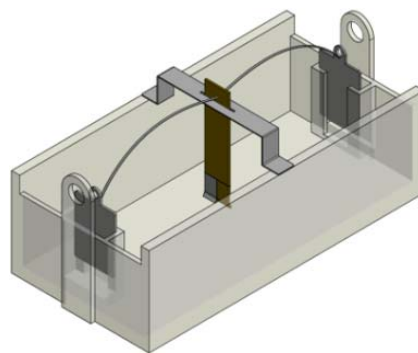


图 1 电镀槽

Fig.1 Electroplating bath

1 实验

1.1 实验材料与预处理

基材采用黄铜片,试样规格为 100 mm×20 mm×0.2 mm,之后用线切割加工成如图 2 所示的样式。加工好的黄铜片分开两脚处分别单面绝缘,作为阴极弯曲试样。

镀前,首先采用 25%磷酸钠、15%氢氧化钠、5%硅酸钠、5%焦磷酸钾(均为质量分数)复配而成的

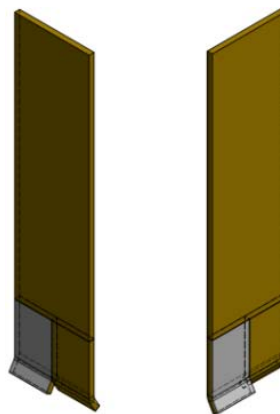


图 2 阴极弯曲试验片

Fig.2 Cathode bending test piece

碱洗液进行碱性除油，碱洗时间 1 min，碱洗温度 55 ℃。碱洗后，用去离子水冲洗。之后，用 85%硫酸氢钠、6%氟氢化钠（均为质量分数）复配而成的酸洗液进行酸洗，酸洗时间为 1 min，酸洗温度为 40 ℃。酸洗后，用去离子水冲洗，最后烘干、备用。酸洗和碱洗分别在超声环境下进行，以便彻底清除表面油渍和氧化皮。

1.2 电镀镍基础镀液

电镀镍采用氨基磺酸镍基础镀液，成分如表 1 所示。

表 1 基础镀液成分
Tab.1 Composition of basic plating solution

Compositions	Experimental conditions
Nickel sulfamate $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	500~550
Basic nickel carbonate $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	200
Boric acid $\text{H}_3\text{BO}_3/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	40~50
pH	4.4~4.7

1.3 应力检测

通过改良原来单阴极片弯曲的方法，在电镀中采用两个阳极，阴极放在镀槽中间，试样片两脚分别单面绝缘，如图 2 所示。在电镀过程中，镀层一面受内应力而弯曲，两脚分叉，通过观察镀层面和绝缘面张开方向，可判断内应力类型。通过测量分叉距离，代入推导的公式（式(1)）计算应力大小。相对于传统的阴极弯曲方法，将弯曲的距离放大，从而更容易测量，得到的结果更准确。

$$F = \frac{4Ed^2\Delta d}{3l^2\Delta l} \tag{1}$$

式中， E 为基材弹性模量（GPa）； d 是基板厚度（mm）； Δd 是试样片双脚分开距离的一半（mm）； Δl 为镀层厚度（mm）， $\Delta l < d$ ； l 是镀层长度（mm）。

1.4 性能表征

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析镀层微观结构。采用 COXEM 公司生产的 EM-30Plus 扫描电子显微镜（SEM）观察镀层显微形貌。采用 KEYENCE 数码显微系统观察镀层表面形貌。

2 结果与分析

2.1 电流密度对内应力的影响

大量研究表明，电镀材料的晶粒尺寸高度依赖阴极超电势，随着阴极超电势的增加，可以观察到晶粒细化^[12]。电流密度的变化会影响镀层结晶的大小。晶

粒粗大，晶格常数变化较小，产生的晶格畸变就较小，内应力就较小；反之，晶粒越细，晶粒的合并引起镀层体积收缩严重，镀层表现出张应力变大。当晶粒变小时，在阴极表面还原的任何金属离子的数量都会增加，因此晶粒边界的数量增加，并且还增加了结构中的应力累积^[13]。镀层张应力随电流密度的变化如图 3 所示。由图可知，随着电流密度的升高，镀层宏观表现为张应力增大。当电流密度大于 15 A/dm² 时，镀层应力基本不会发生变化了，因为此时已经超过该浓度镀液下的极限电流密度，镀层已经部分“烧焦”，且镀层起皮、开裂，释放了部分应力。

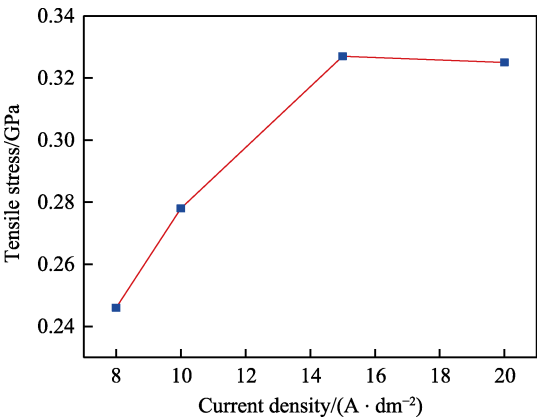


图 3 电流密度对应力的影响
Fig.3 The influence of current density on stress

图 4 为扫描电子显微镜观察到的 4 种电流密度下的镀层形貌及晶粒大小情况。当电流密度为 8 A/dm² 时，晶粒较为粗大，晶粒形状为多边形，同时表面呈现棱锥状（图 4a）^[14]，符合低电流密度下得到的镀层状态^[13]。这种圆锥形的结构是电场定向纹理的典型图案，即在电场方向上优先生长^[15]。随着电流密度增大，棱锥体密度增大，尺寸减小，结晶细致并逐渐朝层状发展，应力不断增大，如图 4b。当达到 20 A/dm² 时，虽然晶粒变得很小，但是边缘处起皮、开裂严重。

在 KEYENCE 数码显微系统下观察的镀层情况如图 5 所示。电结晶、长大受两个过程控制：结晶核心的形成和晶体的长大。两个过程的速度快慢决定了结晶的细致与否。低电流密度时，成核速度较慢，小于晶体长大速度，所以结晶粗大。随着电流密度的加大，晶核形成速度加快，并且彼此连接聚集形成大晶体。此时晶粒边界和其他缺陷随着聚集过程，逐渐从沉积物中迁移出去，造成镀层收缩，产生张应力^[16]，并且随着电流密度的增大，张应力会越来越大。但当电流密度超过了该主盐浓度下的极限电流密度时，由于没有足够的 Ni²⁺被还原，导致枝状晶的出现，同时氢氧化物夹杂其中，镀层起皮开裂。

2.2 电镀时间对内应力的影响

在电流密度为 10 A/dm² 的情况下，选取 4 个时间梯度进行电镀，得到镀层应力与时间的关系如图 6 所示。

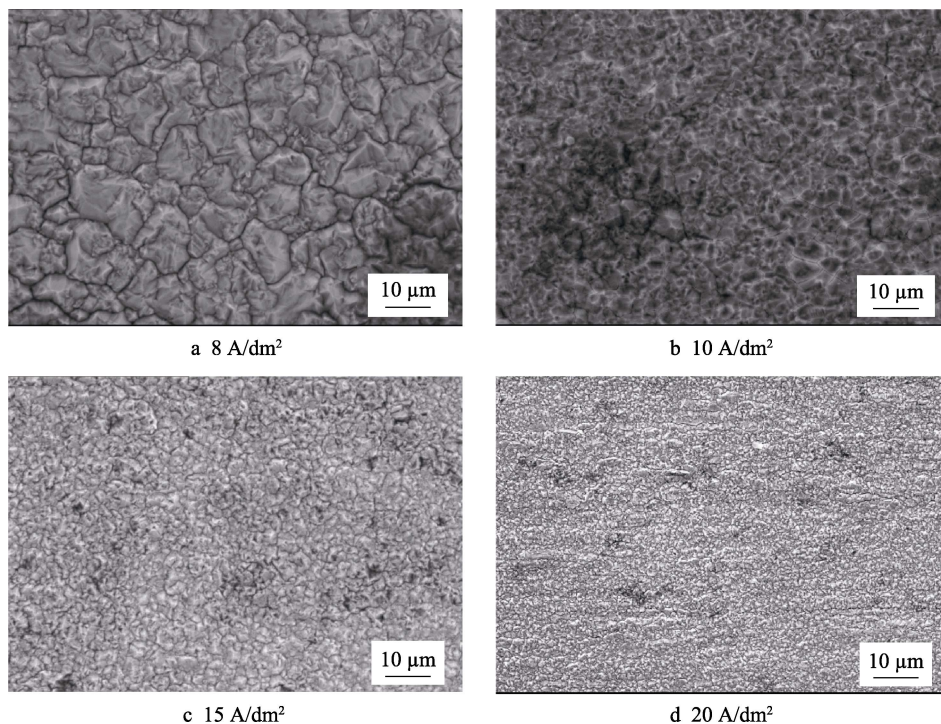


图4 不同电流密度下镀层的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of the coating under different current densities



图5 镀层起皮

Fig.5 Coating peeling

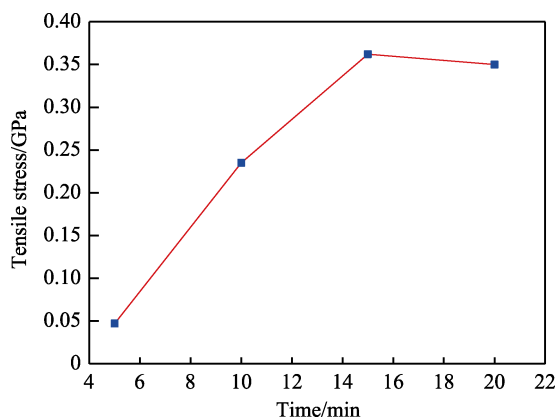


图6 电镀时间对内应力的影响

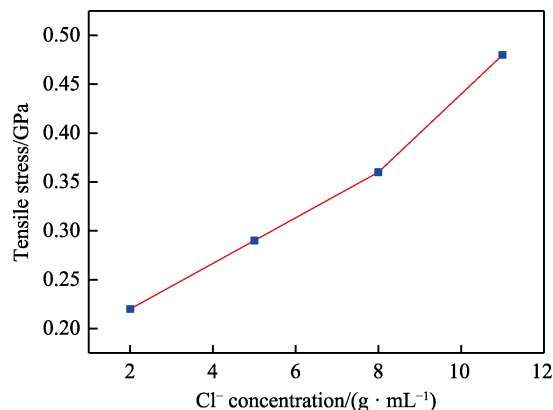
Fig.6 The influence of plating time on internal stress

在电镀 5~15 min 时, 镀层越厚, 应力越大。超过 15 min, 镀层内应力基本不发生变化。在电镀初期,

镀层的位错密度较小, 同时缺陷较少, 随着时间的推移, 缺陷与位错增多, 电镀过程中析出的氢原子在缺陷处结合成氢分子, 之后逸出镀层, 造成镀层体积收缩严重, 宏观表现为张应力的增大。电镀到 15 min 后, 由于基材的束缚以及应力过大, 致使镀层开裂, 应力部分释放出来。所以镀层继续加厚, 应力也不会变化。

2.3 Cl⁻浓度对内应力的影响

在电流密度 10 A/dm² 的情况下, 向镀液中添加 NiCl₂·6H₂O 作为阳极活化剂。选取 4 个 Cl⁻ 浓度梯度进行电镀, 得到镀层应力与 Cl⁻ 浓度的关系, 如图 7 所示。张应力大小与 Cl⁻ 浓度近似呈现线性关系, Cl⁻ 浓度越高, 张应力越大。在电镀过程中加入 Cl⁻, 一

图7 Cl⁻质量浓度对内应力的影响Fig.7 The effect of Cl⁻ concentration on internal stress

方面可以增强溶液的导电性; 另一方面, 可以作为阳极活化剂, 防止阳极钝化, 促进阳极溶解。Cl⁻的这一性质大大提高了阴极和阳极效率, 使得电流效率也大大提高。同时, Cl⁻会阻滞氨基磺酸根水解生成

SO₃²⁻, 使得镀层硫含量减少, 张应力增加^[17]。但是, 由于加速了阳极的溶解, 单位时间内, 阴极结晶成核速度也大大加快, 晶粒变细, 伴随而来的就是镀层的张应力大大增加。镀层形貌如图 8 所示。

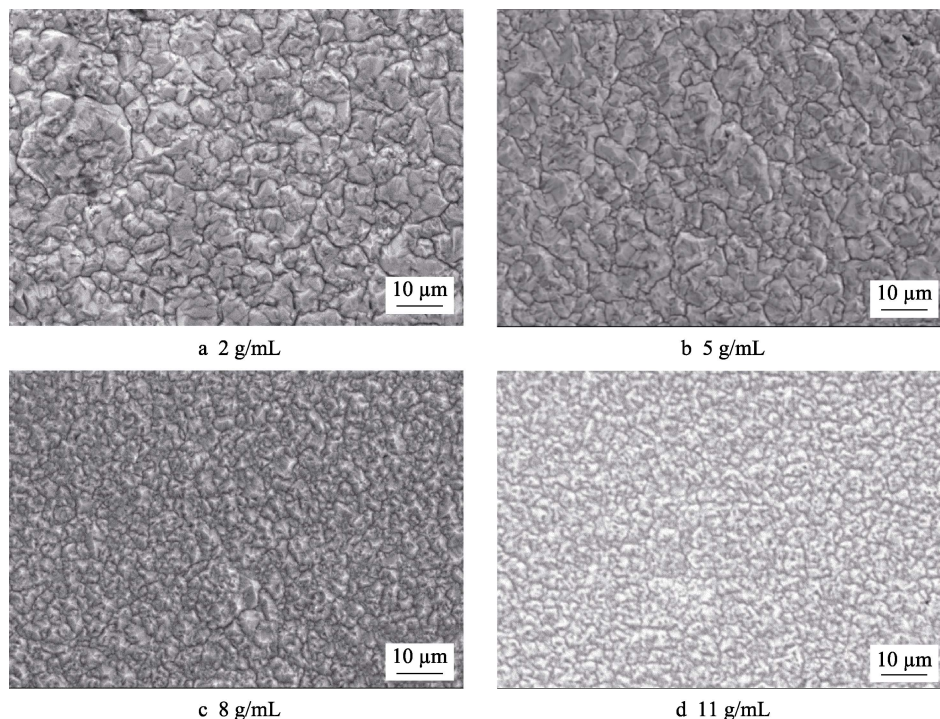


图 8 不同 Cl⁻ 质量浓度下的镀层形貌

Fig.8 Coating morphology under different Cl⁻ concentrations

图 8a 与图 8b 相比, Cl⁻ 浓度较低时, 结晶细化不太明显, 局部存在粗大的柱状晶, 镀层凹凸不平。Cl⁻ 浓度继续升高, 可以明显看出结晶变得细致, 由棱锥状逐渐向层状过渡, 晶粒变小, 镀层变得较为平整。

2.4 电流密度和时间共同作用对镀层应力的影响

在镀层厚度一定的情况下, 通过改变电流密度和时间, 研究其共同作用对镀层内应力的影响。镀层厚度与时间以及电流密度有如下关系:

$$\delta = \frac{J_k \cdot t \cdot \eta_k \cdot k}{1000\rho} \quad (2)$$

式中: δ 是镀层厚度 (mm); J_k 是电流密度 (A/dm²), ρ 是 Ni 的密度 8.8 g/cm³; η_k 是电流效率 95%; k 是 Ni 电化学当量, 为 1.095 g/(A·h); t 是电镀时间 (h)。

从式(2)可以看出, 镀层厚度只与时间以及电流密度有关。设定镀层厚度为 0.02 mm, 带入常数得到式(3):

$$J_k \cdot t = 1.69 \quad (3)$$

取电流密度与时间的比值作为参数, 得到与应力的关系如图 9 所示。从图中可以看出, 两者比值增大的过程, 也是镀层内应力增大的过程, 电流密度对于

内应力的影响显然要比时间大, 占据主导地位。电流密度在物理层面上, 通过直接影响镀层的晶粒大小, 影响镀层应力, 时间的长短只会通过随机性的位错与缺陷的数量变化影响镀层应力。

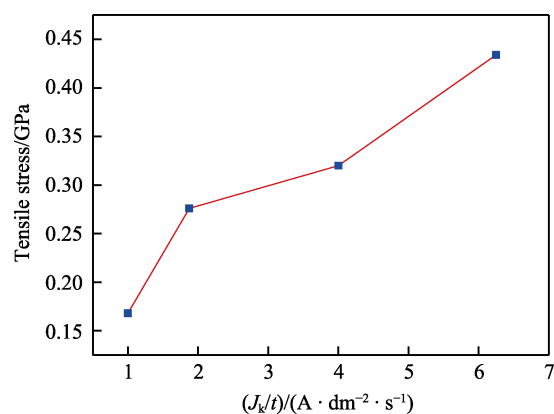


图 9 电流密度与时间的比值对镀层应力的影响

Fig.9 The effect of the ratio of current density to time on the coating stress

2.5 磁场强度对镀层应力的影响

在电镀槽上施加垂直于电场方向的磁场, 设置电流密度为 10 A/dm², 电镀时间为 10 min, 选取两个磁场强度梯度进行电镀, 同时与未加磁场电镀时的张应

力大小进行比较,如图 10 所示。

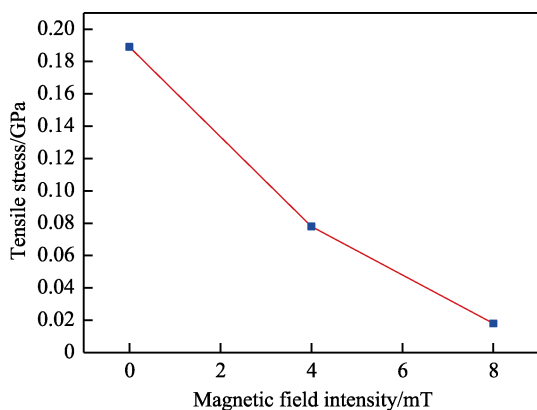


图 10 磁场强度对镀层应力的影响

Fig.10 The influence of magnetic field strength on coating stress

与正常电镀工艺比较,施加 4 mT 的磁场显然降低了镀层内应力,同时磁场强度的增加,使镀层内应

力继续减小。磁场强度对降低镀层内应力效果明显。三者表面形貌如图 11 所示。

从三种镀层表面形貌可以明显看出,与未加磁场相比,加入磁场后,结晶细化,且磁场强度越高,细化程度越强。原因是,一方面垂直于电场方向的磁场,会对溶液中的带电粒子施加洛伦兹力,形成较强的 MHD 效应(磁流体力学效应)。MHD 效应会在溶液中形成微搅拌,显著改善阴极部位的传质过程,降低阴极表面扩散层厚度^[18],从而加快晶核的生成,起到细晶的作用。另一方面,由于洛伦兹力的作用, Ni^{2+} 原来的直线运动变为复杂的螺旋线运动,改变了正常的沉积状态,使得 Ni^{2+} 不断冲击正在长大的晶核,达到晶粒细化的效果,也使原来小晶粒之间相互合并以减小总的表面能,形成大晶粒这一过程的速率变慢,削弱了这种作用。所以从宏观上,镀层收缩趋势变弱,表现出张应力降低。

通过 X 射线衍射图谱,分析磁场状态下镀层结构,如图 12 所示。

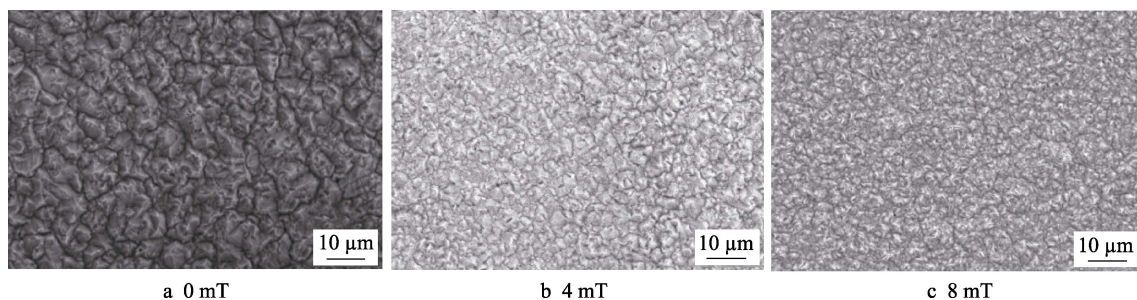


图 11 不同磁场强度下镀层形貌

Fig.11 Coating morphology under different magnetic field strengths

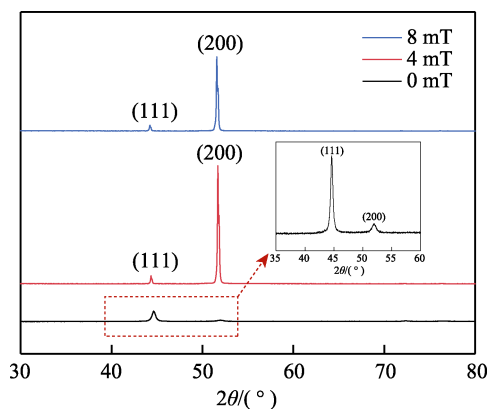


图 12 不同磁场强度下 XRD 图谱

Fig.12 X-ray diffraction patterns under different magnetic field strengths

未加磁场时,镀层表现出较强的(111)织构;加入磁场后,(111)织构基本被抑制,表现出较强的(200)织构,随着磁场强度的增加,(200)织构强度略微降低。通过 X 射线衍射得到数据并进行全谱拟合,得出晶粒的微观畸变。用应变量与晶面间距的比值表征微观畸变,其表示垂直于衍射方向的晶面间距 d 的相对变

化量,数值见表 2。

磁场强度的增加有助于减少晶粒的微观畸变,这与镀层内应力降低结论一致。在立方体系中,杨氏模量不是各向同性的,具有(111)纤维织构的沉积物的平均面内杨氏模量高于(200)织构的沉积物。因此,在相同变形下,具有较高模量的镀层应力较高。较强的(111)晶体取向可提供较高的面内杨氏模量,因此 Ni 镀层的内部应力较高^[19]。Ni(111)晶面的应变能密度大于 Ni(200),这都将导致(111)织构内应力要大于(200)织构^[20-21]。所以,加入磁场后,在晶粒细化的同时,也降低了镀层的内应力。

表 2 不同磁场强度下晶粒微观畸变

Tab.2 Grain microscopic distortion under different magnetic field strengths

Magnetic field strength/mT	0	4	8
Micro distortion/%	0.68	0.083	0.075

2.6 超声波对镀层应力的影响

在电镀过程中引入超声波,能够营造出良好的环

境条件，有助于性能的改善^[23]。将频率为 28 kHz 的超声波探头伸入镀槽内进行电镀(电流密度为 10 A/dm²，电镀时间为 10 min)，并测得超声加入前后试样的应力变化，如图 13 所示。

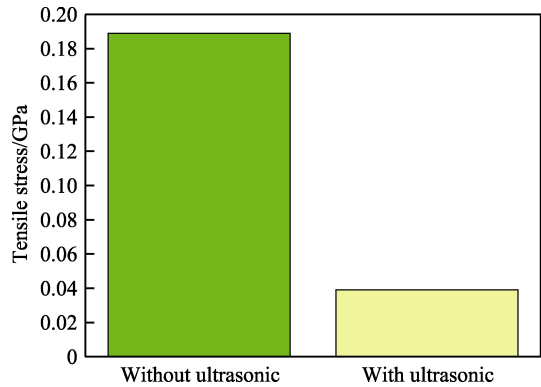
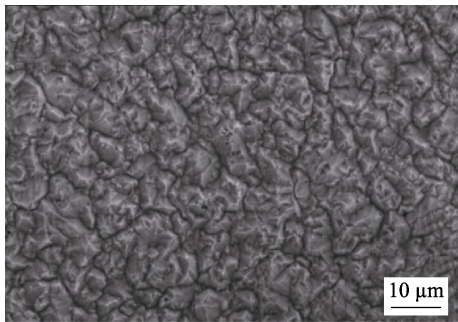


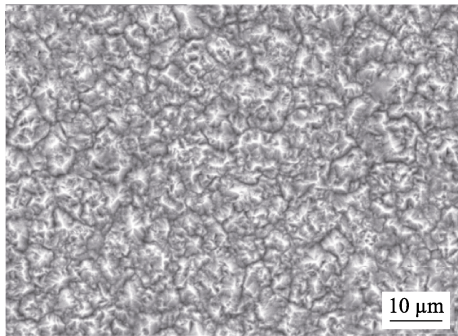
图 13 超声加入前后应力变化

Fig.13 Stress changes before and after ultrasonic addition

从图 13 可以看出，加入超声和未加超声相比，镀层应力明显下降。两者表面形貌如图 14 所示。在静态未加超声时(图 14a)，电沉积的 Ni 涂层表现出特征性的柱状结构，主要由大晶体组成^[22]。加入超声后，晶粒得到细化，在晶粒表面出现许多“坑”(图 14b)，像晶粒破碎后留下的坑洞，晶界淡化许多。超声参数的改变对晶粒细化的作用在过去的电镀过程中被广泛提出^[24]。在电镀过程中，超声波在液体中会出现“空化现象”，即液体在声场作用下振动，纵波传播，形成负压区的产生、生长，在正压区迅速闭合、崩溃，



a 未加超声



b 加超声后

图 14 超声前后镀层形貌

Fig.14 Coating morphology before (a) and after (b) ultrasound

产生一种局部热点的现象^[25]。在晶粒生长期间，由于超声波的空化作用，气泡迅速爆破，产生局部强烈微射流、冲击波以及高压，这些会直接作用在生长的晶粒上，打断晶粒生长过程，破碎已经生长好的晶粒，形成更为细小的晶粒，起到和磁场相同的作用。同时，由于超声产生的微射流，会加快传质过程，大大降低浓差极化，有利于晶核的形成，也起到细化晶粒的作用。另一方面，空化作用同样也会使在电镀过程中形成的氢气泡迅速从镀液中析出，同时，对于电镀过程中出现的杂质掺杂，空化作用也能有效去除，减少由于杂质掺杂形成的晶格畸变，使得镀层内应力大大降低。

通过 X 射线衍射图谱，分析超声状态下镀层组织结构以及织构变化，如图 15。超声并不会对氨基磺酸镍体系电镀结晶织构影响太大。与未加超声相比，Ni(111)织构强度只是略微下降。

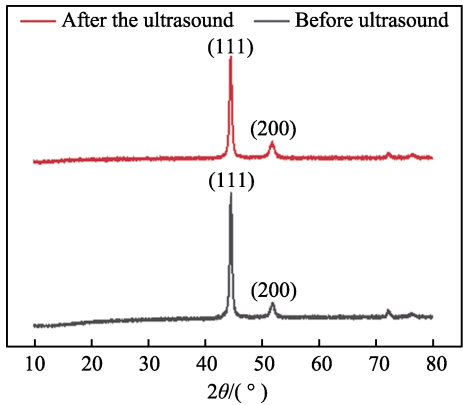


图 15 超声前后 X 衍射图谱

Fig.15 X-ray diffraction pattern before and after ultrasound

通过 X 射线衍射得到数据并进行全谱拟合，得出晶粒的微观畸变，数值如表 3 所示。加入超声后，晶粒的微观畸变大大降低，这与宏观情况下计算的张应力值减小一致。

表 3 超声加入前后的晶粒微观畸变

Tab.3 Microscopic distortion of grains before and after ultrasonic addition

	Without ultrasound	Ultrasound
Micro distortion/%	0.68	0.173

3 结论

1) 电流密度增大，Cl⁻浓度升高，镀层晶粒得到细化，张应力增大。电镀时间越长，电镀张应力越大。电流密度对镀层张应力的影响程度要高于时间。

2) X 射线衍射全谱拟合分析表明，磁场的加入会抑制 Ni(111)织构的形成，对 Ni(200)有择优取向，同时晶粒的微观畸变变小，磁场强度越强，应力越小。超声对织构影响不明显，但会降低晶粒的微观畸变和镀层张应力大小。

参考文献:

- [1] MOHAMED G E H. The MEMS handbook[M]. Boca Raton: [s. n.], 2006: 7-5.
- [2] KANIA B, INDYKA P, TARKOWSKI L, et al. X-ray diffraction grazing incidence methods applied for gradient-free residual stress profile measurements in electrodeposited Ni coatings[J]. J appl crystallogr, 2015, 48: 71-78.
- [3] SHERIK A M E, SHIROKOFF J, ERB U. Stress measurements in nanocrystalline Ni electrodeposits[J]. Alloys compd, 2005, 389: 140-143.
- [4] WANG L, GAO Y, XUE Q, et al. Graded composition and structure in nanocrystalline Ni-Co alloys for decreasing internal stress and improving tribological properties[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2005, 38: 1318-1324.
- [5] STONEY G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1909, 82(309): 40-43.
- [6] JACCODINE R J, SCHLEGEL W A. Measurement of strains at Si-SiO₂ interface[J]. Journal of applied physics, 1966, 37(6): 2429-2434.
- [7] HEARNE S J, FLORO J A. Mechanisms inducing compressive stress during electrodeposition of Ni[J]. Journal of applied physics, 2005, 97: 014901.
- [8] HOFFMAN R W. Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities[J]. Thin solid films, 1976, 34: 185-190.
- [9] SAVALL C, GODON A, CREUS J, et al. Influence of deposition parameters on microstructure and contamination of electrodeposited nickel coatings from additive-free sulphamate bath[J]. Surface and coatings technology, 2012, 206(21): 4394-4402.
- [10] 林西华, 费敬银, 骆立立, 等. 甲基磺酸盐快速镀镍工艺参数对镀层内应力的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(8): 10-14.
- [11] LIN Xi-hua, FEI Jing-yin, LUO Li-li, et al. The influence of process parameters of rapid nickel plating with methanesulfonate on the internal stress of the coating[J]. Material protection, 2014, 47(8): 10-14.
- [12] 胡维, 王春霞, 周佑明, 等. 工艺条件及镀液杂质对瓦特镍镀层内应力的影响[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(4): 26-28.
- [13] HU Wei, WANG Chun-xia, ZHOU You-ming, et al. The influence on the watt nickel internal stress by process conditions and impurities in plating solution[J]. Plating & finishing, 2016, 38(4): 26-28.
- [14] BUDEVSKI E, STAIKOV G, LORENZ W J. Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena[J]. Electrochim acta, 2000, 45: 2559-2574.
- [15] QU N S, ZHU D, CHAN K C, et al. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density[J]. Surface and coatings technology, 2003, 168(2-3): 123-128.
- [16] CHANG T F M, SONE M, SHIBATA A, et al. Higo bright nickel film deposited by supercritical carbon dioxide emulsion using additive-free watts bath[J]. Electrochim acta, 2010, 55: 6469-6475.
- [17] 张允诚. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- [18] ZHANG Yun-cheng. Electroplating manual[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- [19] 张昕. 对电镀层内应力形成机理的研究[J]. 中小企业管理与科技(上旬刊), 2014(9): 308.
- [20] ZHANG Xin. Research on the formation mechanism of the internal stress of the electroplating layer[J]. Management and technology of small and medium-sized enterprises (1st issue), 2014(9): 308.
- [21] 李延伟, 姚金环, 杨哲龙. 氨基磺酸盐镀镍过程中内应力产生及变化的因素与机理[J]. 材料保护, 2008(10): 34-36.
- [22] LI Yan-wei, YAO Jin-huan, YANG Zhe-long. Factors and mechanism of internal stress generation and change during sulfamate nickel plating process[J]. Material protection, 2008(10): 34-36.
- [23] 龙琼, 路坊海, 罗勋, 等. 磁场作用下的电沉积技术研究现状[J]. 湿法冶金, 2018, 37(3): 179-185.
- [24] LONG Qiong, LU Fang-hai, LUO Xun, et al. Research status of electrodeposition technology in magnetic field[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(3): 179-185.
- [25] CHANG L, CHEN C H, FANG H. Electrodeposition of Ni-P alloys from a sulfamate electrolyte: Relationship between bath pH and structural characteristics[J]. Journal of the electrochemical society, 2008, 155(1): 20-28.
- [26] MEYERS M A, CHAWLA K K. Mechanical behavior of materials[M]. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [27] THOMPSON C V. Structure evolution during processing of polycrystalline films[J]. Annual review of materials science, 2000, 30: 159.
- [28] TUDELA I, ZHANG Y, PAL M, et al. Ultrasound-assisted electrodeposition of nickel: Effect of ultrasonic power on the characteristics of thin coatings[J]. Surface and coatings technology, 2015, 264: 49-59.
- [29] 周言敏, 李建芳. 超声条件下脉冲电镀 Ni-纳米 Al₂O₃ 复合镀层及其显微硬度研究[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 53-57.
- [30] ZHOU Yan-min, LI Jian-fang. Research on microhardness of Ni-nano Al₂O₃ composite coatings prepared by pulse electroplating under ultrasound condition[J]. Surface technology, 2015, 44(5): 53-57.
- [31] WALKER C T, WALKER R. Effect of ultrasonic agitation on some properties of electrodeposits[J]. Surf treat, 1973, 1: 457-469.
- [32] 刘国洪, 匡同春, 胡松青, 等. 超声波电镀的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2006(3): 47-50.
- [33] LIU Guo-hong, KUANG Tong-chun, HU Song-qing, et al. Development of electroplating in ultrasonic field[J]. Electroplating & finishing, 2006(3): 47-50.