

## 摘 要

钴硼合金作为集元件与材料为一体的新型薄膜,具有良好的机械性能、化学性能、物理性能,得到了广泛的应用,并引起了材料工作者的广泛关注。国内外在水溶液中制备钴硼合金,不断朝着显微结构非晶化、尺寸低维化的方向发展,以优化其各方面性能。我们率先采用电沉积方法在水溶液中制备出了钴硼非晶合金。

本文由六章组成。第一章主要阐述了非晶态合金的特点、类型、制备、历史、形成及价值;第二章简述了电沉积基本理论;第三章介绍了实验方法。

第四章、第五章是我们实验的主要工作。第四章设计了一套试验方案:首先采用试错法来确定镀液组成。然后,以镀速为评价指标,通过正交实验确定了电沉积钴硼合金镀层的基础镀液。最后使用单因素试验法,研究了镀液各组分浓度、pH 值变化、温度、电流密度对沉积速度的影响,并提出了最佳工艺参数。通过对工艺的一系列优化,沉积速率有了大幅度提高。而且镀层光亮,与基体结合能力好。

第五章,通过 X 射线(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、扫描隧道显微镜(STM)等方法对钴硼合金结构、表面形貌进行了表征。X 射线衍射实验证实,镀层的结构为非晶态,并且电沉积工艺参数的变化对镀层物相影响不大;扫描电镜研究表明,镀层均匀致密,为明显的胞状物;用扫描隧道显微镜对更微观尺度进一步研究,对镀层生长方式、成团结构等提出了一些个人见解,并与别人的类似研究结果

进行对比论证。

第六章，我们对本文的工作进行了总结和归纳，并对这一研究领域的发展前景作了简要的展望。

**关键词：** 钴硼合金；非晶；电沉积；正交设计法；XRD；SEM；STM

## ABSTRACT

CoB alloys have excellent mechanical, chemical and physical capabilities, which have been applied widely and paid much attention by material researchers in recent years. CoB alloys prepared from aqueous solution is developing to the amorphization of microstructure and low-dimenlization of size, in order to optimize their capabilities. In this thesis, CoB alloys were prepared by electrodeposition from aqueous solution.

The thesis consists of six chapters. In chapter one we briefly introduce the characteristics,types,preparations,history,formation and value of amorphous alloys. In chapter two we introduce the primary theory of electrodeposition. In chapter three the flow of experiment is given.

The contents of chapter four and chapter five are mainly our work. In chapter four a proposal was designed as follows. To begin with, trial and error method was used to decide the solution composition. In the second place, with deposition rate as evaluation criteria, the optimized process formula of CoB electrodeposit were ascertained by orthogonal test. In addition, the influences of change of each component's concentration, pH value, temperature, electric current density on deposition rate were discussed. After a series of experiments, the deposition rate reached  $10\text{mg}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ . The surface of the as-plated films

is bright. The adhesion of the films on the substrate is high.

In chapter five, the amorphous structure, surface morphology can be characterized by XRD, SEM, STM. The X-ray diffraction proves that the structure of deposit is amorphous. SEM study shows that the deposits are even, dense and cystiform cells. STM was applied to observe the more small scale. From the results, compared with the similar investigations of the others', the grow mode and conglomeration structure of the coating are discussed in my own way.

In chapter six, a summary of the work and a outlook of this topic are given.

**Key Words:** CoB alloy, amorphous alloy, electrodeposit, orthogonal design, XRD, SEM, STM

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

电沉积的主要目的是为零件或材料表面提供防护层或改变基底材料的表面特性,例如改变外观、提高耐腐蚀性能、抗磨损、易焊接,提供特殊的磁、电、光、热等表面性质。目前,电沉积已经成为一种不可缺少的生产工艺和工程科学的一个重要分支。从一个单纯的电化学习题脱胎而成综合多种学科和应用广泛手段的一个新的表面工程领域。

科学技术和现代化工业的迅猛发展对材料表面性能的要求越来越高。钴硼合金镀层作为一种功能性镀层,具有较高的硬度、耐磨性和致密性、较高的耐蚀性和耐高温特性、易钎焊性、键合性和良好的电学性能以及美丽的外观等。

电子元器件高频化、小型化对计算机与信息行业的发展有着重要的意义,随着对连续磁记录介质高质量高密度要求的提高,传统的磁头材料由整体型向薄膜型转化。具有良好性能的钴硼合金是软磁合金中的一种,是高密度、高容量的磁记录介质。它具有高的磁导率、低的矫顽力和低的铁芯损耗,可用作软磁功能材料,在制作高频通讯元件、开关态电源、传感器等器件方面也具有深厚的应用潜力。该镀层还可代替镀金和镀银,成为良好的弱电接点材料。

正是因为以上特点,使钴硼合金成为集元件与材料为一体的新型薄膜,具有良好的机械性能、化学性能、物理性能,可被广泛应用于石油、机械、化工、电子、计算机、航天等,逐渐吸引人们的注意力,具有广阔的发展前景<sup>[1-10]</sup>。

国内外在水溶液中制备钴硼合金,不断朝着显微结构非晶化、尺寸低维化的方向发展,以优化其各方面性能。

## 1.2 非晶态合金

### 1.2.1 非晶态的特点

非晶态合金由于原子结构长程无序、短程有序，具有结构的均匀性及成分的均匀性，避免了晶体合金的异相、偏析、成分的起伏等，因而具有极为优异的化学性能、物理性能和机械性能，成为材料学中重要的研究方向之一<sup>[11-15]</sup>。

### 1.2.2 非晶态的类型

目前，可以制作的非晶态材料大致可以分为以下四种类型<sup>[16]</sup>：

- 1) 金属—金属类，如 Co-Nb-Zr 系溅射薄膜等。
- 2) 金属—半（非）金属系，由 Fe、Co、Ni 等 3d 过渡族元素与 P、B、C、Si 等玻璃化元素所组成的合金。例如 Co-Fe-B-Si 非晶薄带（音频磁头等）、Fe-Si（磁芯材料）、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ （高磁致伸缩材料）。
- 3) 金属—稀土系，由 Gd、Tb、Dy、Ho 等稀土元素与 3d 过渡族元素所组成的合金。例如，GdTbFe、TbFeCo 等（光磁记录材料）。
- 4) 化合物系，如 SiC，氧化物等。

### 1.2.3 非晶态的制备

非晶态合金的制备方法不少，通常应用液态急冷法（包括激光加热）、气相沉积法（包括真空蒸镀、离子镀、溅射法、CVD 等）、溶液离子镀（电沉积、化学镀等）等方法制备，表 1-1 归纳了非晶态合金的各种制备方法及类型<sup>[17-18]</sup>。

### 1.2.4 非晶态的历史

一般认为，非晶态合金电镀的最早研究是关于电沉积 Ni-S 合金，可以追溯至 1930 年以前<sup>[19]</sup>。该研究出于对非晶态固体结构的兴趣，用电阻测定和 X 射线吸收谱法进行了结构分析。接着，Kramer 首次报道了用蒸发沉积法制备的非晶态合金。1950 年，Brenner 电沉积方法获得了 Ni-P<sup>[20]</sup>、Co-P 非晶态合金，并对其各种物理性能进行了测定，

表 1-1 非晶态合金的各种制备方法及类型

	方法	材料形状	实例
金属 气体	真空蒸镀法	极薄膜 (1~10nm)	Fe,Ni,Mo,W...
	离子镀法	薄膜 (10~100nm)	稀土-金属系
	溅射法: 低速	薄膜 (10~100nm)	金属-半金属系
	高速 (1 $\mu$ m/min)	厚膜 (~数 mm)	金属-金属系
	化学气相沉积法	厚膜 (~数 mm)	SiC,SiB,SiN...
金属 离子	电镀法		Ni-P,Co-P,Fe-P
	化学镀法	厚膜 (~数 mm)	Ni-B,Co-W,Fe-W
			Cr-W,Fe-Mo...
液体	液体急冷法		
	射出法	薄片 (数百毫克)	
	单滚筒法	薄带 (~100mm 宽)	金属-半金属系
	双滚筒法	薄带 (~10mm 宽)	金属-金属系
	喷雾法	粉末	金属-稀土系
	旋转液喷出法	粉末	
	水流中纺丝法	细线	
	旋转液中纺丝法	细线	

他们对非磁性的高磷合金进行 X 射线衍射分析时, 只观察到一个漫散的晕环。根据 Krohn 等人的综述, 1960 年以前就有关 80 于电沉积 Fe-P 合金的报道。现在铁组金属-半金属系非晶态合金作为硬的表面耐磨、耐蚀镀层已得到较广泛的应用。

化学镀镍可以追溯到 1844 年, Wurtz 在实验室首先发现了镍的还原反应<sup>[21]</sup>, 而非晶态合金的化学镀可说是始于 1946 年。当时美国国家标准局 (NBS) 的两位科学家 Brenner 和 Riddell 根据 1944 年试验中的偶然发现, 即在电镀 Ni-W 合金的研究中, 加入次亚磷酸盐添加剂

后,发现其电流效率达到 120% 的异常现象,从而确定了次亚磷酸盐对镍的自催化还原作用。在 1947 年美国电镀年会上报道了化学镀 1947 年美国电镀年会上报道了化学镀 Ni-P 合金和 Co-P 合金,他们描述了钢基体从碱性溶液中获取合金镀层的工艺条件。化学镀 Ni-B 合金是由美国的杜邦公司于 1953 年首次实现工业化应用,采用硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ ) 为还原剂,镀层硼含量 6%~8%,镀液为强碱性,镀液稳定性差,镀层结合力低<sup>[22]</sup>。随后,开发了弱酸性镀液,以二甲基胺硼烷 (DMAB) 为还原剂,使镀层的结合力等性能都有很大的提高。1974 年 Pearlstein 和 Weightman<sup>[23]</sup>以二甲基胺硼烷为还原剂,在酸性溶液中沉积出 Co-B 合金。

关于三元非晶态合金镀层,1959 年就有关于化学镀 Ni-Co-P 合金层的报道。化学沉积 Ni-Fe-P 合金可以说开始于 1966 年<sup>[24]</sup>,而获得非晶态 Ni-Fe-P 化学镀层的是 1970 年青木公等人的报告,镀层含铁量小于 20%。1967 年报道的 Co-Fe 化学镀层实际上是 Co-Fe-P 三元合金,当镀液含铁量较高时,镀层的 X 射线衍射显示出非晶态合金的特征。现在已有几种四元非晶态合金镀出现,如 Ni-Co-Fe-P, Ni-W-Sn-P, Ni-W-Sn-B, Fe-Mo-W-B<sup>[25-26]</sup>的化学镀层。电沉积三元非晶态合金镀层也已开发了不少,如 Ni-Co-P<sup>[27]</sup>和 Ni-Fe-P<sup>[28]</sup>等等。

直接将熔融金属急冷制备非晶态合金的方法最早见于 Duwez 的报告。这一发明大大促进了非晶态合金的研究。随后,涌现出多种制备非晶态合金的方法,例如:辉光放电法、激光快速加热法、离子注入法等等。因此,从非晶态合金镀的出现,迄今已有数十年的历史,而各方面研究取得较大发展,以及大量的开发应用却只是近二三十年间的事。现在,用镀覆方法制备的非晶态合金已多达几十种。

### 1.2.5 非晶态的形成

对于非晶态形成的原因和条件,各有看法。一些文献中阐述了如下看法:



Lashmore<sup>[29]</sup>认为, 主要是由于足够的磷原子进入镍的晶格, 阻碍了晶粒的成长, 导致非晶态产生。

庄瑞舫<sup>[30]</sup>认为电沉积镍磷合金时, 是靠阴极极化作用和析出过程中大量氢气的产生, 阻碍所析出金属原子的规则排列, 且随着磷的质量分数增加, 结晶形态按以下方向从晶态向非晶态连续变化。

微细晶粒→微细晶粒+非晶态→非晶态+微细晶粒→非晶态

高诚辉<sup>[31]</sup>从非晶态合金是微晶的极限观点出发, 推导出它的临界半径  $\rho_c \approx 2$ 。渡边澈<sup>[32]</sup>等从镍磷合金的平衡相图来讨论, 指出可能形成非晶态镍磷合金的组成(磷的质量分数大于 0.09, 最佳范围为 0.10~0.12), 是对应于相图上的共晶成份范围。

综上所述<sup>[33]</sup>, 关于非晶态合金镀层形成条件的说法目前主要集中在以下几种:

一种说法是基于电结晶理论而延伸出来的。认为, 高超电势时原子析出速率快, 成核速率大于晶核成长速率, 镀层成为微晶集合体, 极限状态下得到非晶态镀层。这种说法有些事实无法解释。例如, 高超电势下不一定得到非晶态镀层; 有时成核速率慢也能得到非晶态镀层; 在超高电势下至今未能得到纯金属的非晶态镀层。

第二种说法是非晶态的形成是靠阴极极化时析出大量的氢气阻碍了金属原子的有序排列, 故生成非晶态合金。但是, 很多阴极效率不高的阴极电镀过程, 大量析氢却并不产生非晶态。

第三种说法是目前大多数人的看法, 认为只有当电沉积时, 两种或者两种以上的元素达到特定的组成范围才能形成非晶态镀层。则电镀时的一些工艺参数, 如: 电流密度、pH 值、温度等是通过影响合金的组成来影响镀层结构特性的。例如: 对于镍钨镀层, 当镀层中钨的质量分数大于 44% 时, 可得非晶态镀层, 而镀层中质量分数小于 44% 时得到的是晶态镀层。原因是随着镀层中钨含量的增加对原来镍晶格排列的影响越来越大, 最终造成晶格畸变成长程无序的非晶态镀

层。

### 1.2.6 非晶态的价值

国内非晶材料研究始于 1976 年,国家科委从“六五”开始连续 5 个五年计划均将非晶、纳米晶合金研究开发和产业化列入重大科技攻关项目。利用各种非晶态合金的特殊性质,许多非晶态合金已经进入商业应用。如何进一步研究、开发和应用非晶态合金,已经越来越引起人们的高度重视。许多工业部门对应用非晶态合金的兴趣愈来愈大,非晶态合金的需求量日渐增多。非晶态材料也逐渐发展为材料科学的一个重要分支。近 30 多年来,非晶态合金的开发、理论研究及其应用都得到了迅速的发展。

非晶态合金镀层的应用愈来愈广,据报道,仅化学镀非晶态合金镀层,在 20 世纪 80 年代,在其他表面处理技术激烈竞争的形势下,仍然平均年净增 10%~15%,这在金属沉积史上是空前的。20 世纪 90 年代后期至 21 世纪初,仍以年均增率不低于 6% 的速度持续发展,并进入到成熟期。该项技术在各个工业中的应用比例大致如下:航空航天工业约 9%;汽车工业约 5%;电子计算机工业约 15%;食品工业约 5%;机械工业约 15%;核工业约 2%;石油化工约 10%;塑料工业约 5%;电力输送约 3%;泵制造业约 5%;阀门制造业 17%;其他 6%。高科技产业为其主要用户。

非晶态合金镀的研究不仅具有理论意义,而且还有重要的工程价值和良好的应用前景。目前,有关非晶态镀层的结构模型还不完善,非晶态镀层的形成机理研究才刚起步,镀覆工艺的控制,如镀层成分控制和镀液稳定性控制、镀层性能控制等还有待发展。今后,随着有关非晶态合金镀方法和理论研究的进展以及作为功能镀层的开发应用,可制备的非晶态合金的种类还会增多,非晶态合金镀也会向多元化、功能型、梯度层、实用化等方面发展。

### 1.3 选题意义和研究目的

溶液离子镀钴硼合金具有优异的软磁性能、较高的硬度和耐磨性等,并且制备方便、成本低廉、可连续生产,适用作为电子、计算机等行业的集元件与材料为一体的新型软磁薄膜。但是钴硼合金的电极电位较负,镀液的稳定性较差,难以形成合格的镀层,但化学镀钴硼合金以其良好的性能和广阔的应用前景始终引起人们的关注,Chang Y H等研究了钴硼合金的工艺条件、热稳定性和磁性等,得到了较为理想的络合剂,探讨了镀层结构与磁性的关系,获得了低矫顽力的钴硼合金镀层;Osaka等也设计了化学镀钴硼合金工艺,并研究了外加磁场对镀层磁性的影响,获得了较高饱和磁化强度、磁导率和较低矫顽力钴硼合金镀层;宣天鹏<sup>[8-9]</sup>等研究了化学镀钴硼合金的工艺、力学和磁学性能等,制备出显微硬度达 1073HV 的高耐磨、高饱和磁化强度的化学镀钴硼合金软磁镀层。但是以上研究都不同程度地存在镀液稳定性不够理想、工艺维护困难、镀层性能重现性差、难以形成合格镀层、沉积速率太慢等问题,难以在大规模工业化的条件下形成均匀一致的软磁镀层,制约了钴硼合金的实际应用。后来宣天鹏等人想利用稀土金属的改性作用等来解决上述现有技术所存在的不足<sup>[10]</sup>,通过掺入铈、镧、钕等稀土元素,沉积速率才从  $1.8\text{mg}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$  分别提高到了  $1.9\text{mg}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ 、 $2.81\text{mg}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ 、 $1.21\text{mg}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ ,本文通过一系列优化使沉积速率提高到了  $10\text{mg}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$  以上,其实用性大大提高。

本文从优化电沉积钴硼合金镀层工艺、提高沉积速度出发,通过设计试错法、正交试验法、单因素试验法等试验方案,试图解决化学镀钴基合金存在的工艺和性能不稳定的问题,在开发沉积速度更快的、镀层质量更佳的新型薄膜材料的同时,通过多种检测手段对物质的相结构、表面形貌进行表征分析,丰富和完善电沉积技术,开拓表面处理领域的新空间。

## 第二章 电沉积理论

### 2.1 电沉积基本原理

电沉积是一种用电化学方法在镀件表面上沉积具有所需形态的镀层的过程。它主要通过向在基体材料的晶面上施加过电位以促使参与沉积的粒子转化成吸附的原子后排列成相或形成无定形堆积的一种过程<sup>[34-36]</sup>。而各种沉积条件和参数便制约或促成了这种排列或堆积的过程。

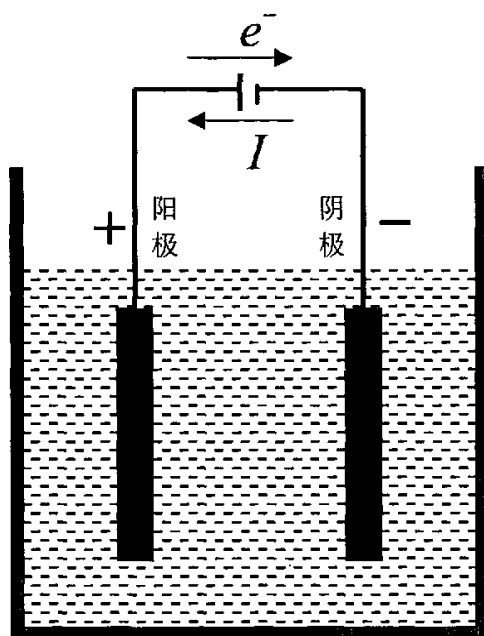
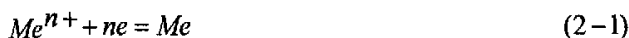


图 2-1 电沉积原理示意图

将直流电源的正极和负极，用金属导线分别连接到镀槽的阳极和阴极上，两个电极间就形成了电场，在这种电场的作用下，电镀液中的阴、阳离子立即发生定向移动：阳离子移向阴极，而阴离子移向阳极。几乎与此同时，金属阳离子在阴极上获得电子，发生还原反应：



而阳极板上的金属原子失去电子，进行氧化反应，生成金属离子：



由上述可见，电沉积过程是在外电源作用下，通过两类导体，在阳极和阴极两个电极上分别进行氧化、还原反应的过程，也就是将电能转变为化学能的过程。

## 2.2 电沉积优点

水溶液中电沉积具有以下优点：

- (1)可以大面积成膜；
- (2)可在凹凸不平曲面上成膜；
- (3)成膜容易；
- (4)成膜速度快；
- (5)膜厚度容易控制；
- (6)设备简单，操作方便，成本低，给生产带来极大的便利。

## 2.3 电沉积热力学基础

### 2.3.1 电极电位

当金属与含有该金属离子的溶液相接触时，由于金属离子在固、液相中的电化学位不相等，必然发生金属离子从电化学位较高的一相向电化学位低的一相转移，直至电化学位相等为止。结果导致界面两侧出现过剩的异号电荷，产生一定的电位差。

能斯特方程：

$$\varphi_{\text{平}} = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{\text{氧化态}}}{\alpha_{\text{还原态}}} \quad (2-3)$$

式中  $\varphi_{\text{平}}$  —平衡电位；

$\varphi^0$  —标准电极电位；

$R$  —气体常数，等于  $8.313 \text{ J/}^\circ$ ；

$T$ —绝对温度；

$Z$ —参加电极反应的电子数；

$F$ —法拉第常数；

$\alpha_{\text{氧化态}}$ —氧化态物质的平均活度；

$\alpha_{\text{还原态}}$ —还原态物质的平均活度。

对于纯金属,  $\alpha_{\text{还原态}} = 1$ , 因此能斯特方程式可简化为

$$\varphi_{\mp} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \alpha \quad (2-4)$$

式中  $\alpha$  —金属离子的平均活度

### 2.3.2 金属自水溶液中电沉积的可能性

并不是所有的金属离子都能从水溶液中沉积出来, 原则上讲, 只要电极电位足够负, 任何金属离子都有可能在电极上还原或电沉积; 但是, 若溶液中某一组分(例如溶剂本身)的还原电位比金属离子的还原电位更正, 则实际上不可能实现金属离子的还原。例如, 在近中性的水溶液中, 就是在氢的过电位很高的金属上, 当电位达到  $-1.8 \sim -2.0V$  时, 也会发生氢的猛烈析出, 因此, 凡是平衡电位比这个数值更负的一些金属离子就不可能被还原, 如钾、钠、铝离子等<sup>[37-38]</sup>。

在元素周期表中, 金属基本上是按照活泼性顺序排列的, 因此, 可以利用周期表来说明实现金属离子还原过程的可能性。一般说来, 若金属元素在周期表中的位置越靠近左边, 则其在电极上还原及沉积的可能性也越小; 反之, 金属在周期表中的位置越靠右边, 则这些金属的还原过程越容易实现。在水溶液中大致以铬分族为分界线, 铬分族左方的金属不能在阴极上电沉积。铬分族诸元素除铬能较容易地自水溶液中电沉积之外, 钼、钨的电沉积都极困难, 但还是可能的。位于铬分族右方的金属元素都能较容易地自水溶液中电沉积出来。

由表 2-1 可知, 能够从水溶液中电沉积的金属主要分布在铬分族

以右的第 4、5、6 周期中，大约有 30 种。铬分族本身的 Mo 及 W 虽可能沉积但比较困难。

表 2-1 金属自水溶液中电沉积的可能性

族 周期	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VI A	VII A	0	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
可自水溶      从水溶液      自水溶液中可      自络合物溶液中可以电沉积      非金属 液中获 得汞 齐沉 积      中难以或不 能获得纯态 沉积																		

应用表 2-1 时应该注意，如果电沉积过程不是简单金属水合离子在电极上以纯金属形式析出，则分界线的位置可能有很大变化。例如，可能出现下列几种情况：

1) 若阴极还原产物不是纯金属而是合金，则由于生成物中金属的活度比纯金属小，因而有利于还原反应的实现。最明显的例子是：若采用汞作阴极，则碱金属、碱土金属、稀土金属的离子都能自水溶液中还原而生成汞齐。

2) 若溶液中存在络合剂，金属离子以比水合离子更稳定的络离子形式存在，则金属电极体系的平衡电位变得更负，为了实现还原反应就必须由外界供给更多的能量，这显然不利于还原过程的实现。例如，在氰化物电解液中，只有铜分族及其右方的元素才能实现电沉积，即分界线位置向右移动了。在含有其他络合剂的溶液中，也可以观察到类似的现象。此外，同一种络合剂对不同元素的影响是有区别的，因此，在含有不同络合剂的溶液中，金属的活泼顺序也不会完全相同。一般来说，若金属离子的外电子层中存在空的  $(n-1)d$  轨道，而且在形成络离子时被用来组成杂化轨道，则所形成的络离子一般稳定性比较高，它们在电极上也比较不容易析出。这就说明了为什么过渡元素往往容易生成稳定性较高且不易在电极上析出的络离子。

3) 在非水溶剂中, 金属离子的溶剂化能可能与水化能相差很大, 同时各种溶剂的分解电压也不同, 因此, 在水溶液中不能在电极上析出的金属, 可能在适当的有机溶剂中电沉积出来。例如: 铝、镁等金属可以从醚溶液中电沉积出来。

IIIB 至 VIB 的所谓阀金属或难熔金属内, 其 d 轨道易于构成强的共价从而难于在水溶液内还原沉积。过渡金属的情况也类似, 但其共价略弱, 因而能够沉积出来, 但其难易程度仍由此而有差别。反之, 利用这种共价倾向有些情况可以利用离子在一定程度上锁住待沉积的元素从而改善镀层的结构。如果元素外部壳层上 d 轨道较满时, 水溶液和非水溶剂都能用于电沉积。反之, 电子从轨道中脱离的倾向很强从而形成离子键的金属便只能用非水溶液来沉积。采用络合或螯合以改善镀层的可能性实际上也与元素电子壳层的排布有关。

能否用水溶液电沉积, 反映金属元素的析出电位, 而这又取决于其电子壳层的排布。由于内 d 轨道不满, 很少的 d 电子使其能在溶剂环境中配位倾向强烈, 与氧也有强亲和力。配位时沿 d 向杂化构成很强的共价键, 以致要从杂化的氧中去除电子以使金属分离而能在电极上还原便极其困难。这种情况使阀金属不仅无法从水溶液内镀出来, 而且从有机物溶液中镀出也有困难。反之, 阀金属以外过渡金属, 如 d 轨道较满而不能形成十分强的共价键时, 仍能配位而又易于脱出。这样便使之能够在电极上比较容易地镀出, 而与此同时又可能利用配位来改善镀层的特性。

过渡金属在电沉积过程中实际上还易于部分地还原, 这是由于其多价性而在阴极表面上形成低价的还原产物。这类产物往往构成一层附加的阴极液膜, 并且具有一定程度的导电性, 使之形成一种双电极而将溶液本体与电极界面隔离并在电沉积过程处于动平衡。这种状态也使镀层易于形成化合物夹带, 而要完善地构成金属镀层须能满足进一步还原所需的条件。



## 2.4 电沉积动力学基础

### 2.4.1 电沉积反应过程

金属电沉积的反应属于还原反应，但由于固体金属与溶液接触，此反应并不是单纯在固体金属表面上进行，实际上电极表面附近的一层极薄液体层也参与进行反应，因此实际上是一种异相化学反应。外加电压、电极上电流密度、固体电极表面性质(如真实表面积、活性中心形成与毒化、表面吸附及表面化合物的形成等)、晶体新相生成的动力学、液体传质过程动力学(如反应粒子的迁移和扩散等)、电极表面双电层、电极电势、溶液组成、温度等因素都对此电极过程有影响<sup>[39-40]</sup>。

金属电沉积过程通常由下列几个步骤(又称分布步骤或单元步骤)串连组成：

- 1) 液相传质：反应离子向电极表面附近液层迁移；
- 2) 前置表面转化：反应离子在电极表面上吸附或在表面附近的液层发生化学变化。如简单金属离子的水化层重排或水化数下降；络离子的配位数下降或配位形式改变。转化使界面上放电的粒子的存在形态不同于本体溶液中的形态，这种转化是为了满足界面反应的需要；
- 3) 电化学反应：反应离子在电极表面得到电子，生成反应产物；
- 4) 后置表面转化：反应产物在电极表面上脱附或在表面附近液层中进行化学变化；
- 5) 新相生成：反应产物生成新相，如生成气体或是固相沉积。

在生成新相的过程中，放电的粒子可以聚集成核以形成生长点，也可能直接在表面的活性区放电。或者粒子先放电并被表面的力场俘获后仍沿表面运动（表面扩散），以便寻觅基材表面上可能提供的适

当位置（结点），或者沿着表面的结构顺序外延（外延生长）。在不少情况下，形成的镀层（新相）与原来的基材间视情况不同而可能稳定也可能并未最后稳定。新相的原子还有进一步深入基材内部（扩散或互扩），或者发生某种反应（转化），以及可能参与基材材料的相变等等情况发生。

任何电极过程必须包括 1、3、5，涉及扩散动力学、电化学动力学、均相化学反应动力学和多相吸附动力学。

单独来看，各个步骤的进行都需要一定的活化能，也就是说反应各步骤的速度不同，或者说难易程度不同，各个步骤进行快慢不一；但从整体过程来说，各个步骤必须串联进行。当整个过程的进行速度达到稳态时，各个分步骤就以相同的速度进行了，而这时整个电沉积过程的速度由其中最缓慢的那个“控制步骤”来决定。当然，控制步骤速度的变化规律也就成了整个电极过程速度的变化规律。只有提高控制步骤的速度，才有可能提高整个电极过程的速度。为此，应该首先了解各个单元步骤的动力学特征，然后通过实验测定该体系的动力学参数，综合得出该电极过程的动力学特征，随后再分析这些特征，如果与某个单元步骤的动力学特征相符，就可以判定该单元步骤为这个电极过程的速度控制步骤了。

#### 2.4.2 电结晶过程动力学

电沉积出来的镀层大多数情况下呈晶态，包括柱状或层状的晶态结构，同时也有微晶、纳米晶和非晶结构。

在形成晶体时又可分为同时进行的两个过程：晶核的形成和成长过程。这两个过程的速度决定着金属结晶的粗细程度。如果晶核的生成速度较快，而晶核生成后的成长速度慢，则生成晶核数目较多，晶粒越细。反之晶粒就越粗。也就是说，在电沉积过程中当晶核的生成速度大于晶核的成长速度时，就能获得结晶细致、排列紧密的镀层。晶核的生成速度大于晶核的成长速度的程度越大，镀层结晶越细致、

紧密。

目前普遍认为，晶体生长的机理是由生长界面的结构决定的，依生长界面的结构而异。电结晶理论尚未成熟，争论主要在于：（1）是否直接在生长点上放电（2）是否成核。归纳起来主要由以下三种生长机理：

### 1) 台阶生长机理

一是金属离子放电是否直接在晶面生长点上。

Volmer（沃尔默）的直接转移机理认为离子穿过双电层时，徘徊寻找适宜的放电位置，并直接转移到金属电极的晶面台阶处的生长点上，同时发生离子放电并结合进入晶格，放电步骤与结晶步骤合二为一。这种情况不存在额外的结晶步骤控制的问题。

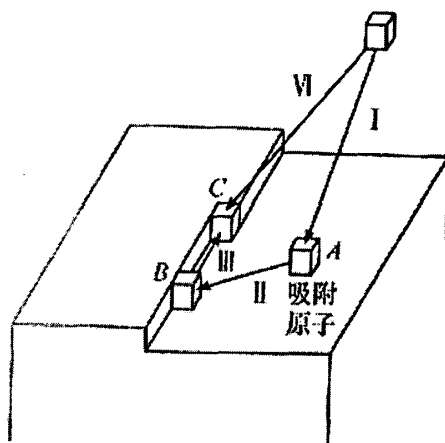


图 2-2 晶面阶梯生长示意图

Brandes（布兰德斯）的表面扩散机理则认为离子放电可以在晶面上的任何地点发生，形成晶面上的吸附原子 I，然后这些吸附原子通过晶面上的扩散过程转移到“生长线”和生长点 II、III 并结合进入晶格。显然吸附原子将倾向于占有能量最低的 C 点位置。这种情况下，放电步骤与结晶步骤是分别进行的，金属电极表面上总是存在一定浓度的吸附原子，其大小取决于吸附原子的形成速度和吸附原子的扩散速度，而扩散速度与台阶密度有关。实验已经证明，可能出现吸附原

子扩散到生长点这一表面扩散步骤的缓慢过程。

如果单位表面上的结晶速度比交换电流密度小得多,则阴极极化时在放电步骤中形成的吸附原子来不及扩散到生长点上来。这种情况下,金属离子主要是通过液相扩散到达晶面上的生长点附近,然后直接或通过很短的表面扩散途径进入晶格。这样,特别是当生长点表面浓度不大时,就显著增大了局部的电流密度并引起电极电位的极化,即出现了结晶过电位。这时吸附原子的表面浓度也将超过平衡时的数值。

通常导致结晶步骤缓慢的原因大概有:吸附离子的表面浓度很低,或者是生长点的表面密度很小,以致吸附离子的扩散途径比较长等等,也可能同时存在。

如果电极体系的交换电流密度较小,则往往由电化学步骤和表面扩散步骤联合控制。

## 2)形核生长机理

二是金属离子放电后形成金属晶体是否先形成晶核。一种认为离子放电后先形成晶核,然后在晶核基础上长大;另一种观点是离子放电按一定顺序进行,并不集结成晶核,只是在电极原有晶面的阶梯上沿阶梯生长。目前普遍认为:在实际金属电极表面主要通过表面扩散和沿位错生长形成晶格,并不需要形成二维晶核,因为在实际晶体中总是包含着大量的位错,若金属的晶面绕着位错线生长,特别是绕着螺旋位错生长,生长线就永远不会消失。或是在金属离子被还原后,形成晶核的速度小于金属离子的还原沉积速度,当镀层增加到一定厚度,就不受基体金属结晶的影响,金属粒子形成大量的微晶体系,其余的金属粒子来不及进行晶体生长,成为非晶态合金。有些人认为两种方式同时进行,而且与沉积条件有很大关系。

对两种金属的共沉积过程,不仅受单金属沉积结晶机理的决定,同时,各种其它条件以及两种金属之间的相互影响都使沉积机理变得

复杂。

过饱和溶液中形成结晶的过程，是一个典型的生成新相的过程。与电结晶过程有类似之处，可以借鉴。过饱和溶液与过冷熔体相同，是一个不稳定体系，它迟早要生成固体而析出晶体。晶体形成的过程大致是：首先从形成三维晶核开始，然后晶核继续长大成为晶体。晶核的产生，是由于一些运动着的原子相互接触，从而汇集成若干不太大的“聚合物”（新相）。按照它们尺寸的大小，这些聚合物后者重新分散为单个原子，或者继续长大。能够继续长大，就成为晶核。

为了使已经生成的聚合物长大成晶核，它们的大小必须达到一定的临界尺寸（指能使其在溶液中稳定下来，继之长大而不溶解到溶液中的新相的最小尺寸）。因此，对于结晶过程而言，这种具有临界尺寸的微晶就相当于“活化过渡态”，而形成这种微晶所需要的能量就相当于形成新晶粒过程的活化能，形成具有这种临界尺寸的微晶的速度也就是形成新晶粒的速度。在过饱和度较大的溶液中，或是在较负的电极电位下，由于微晶的临界尺寸较小，它们的形成功也较小，因此新晶粒的形成速度就要大一些。

### 3)位错生长机理

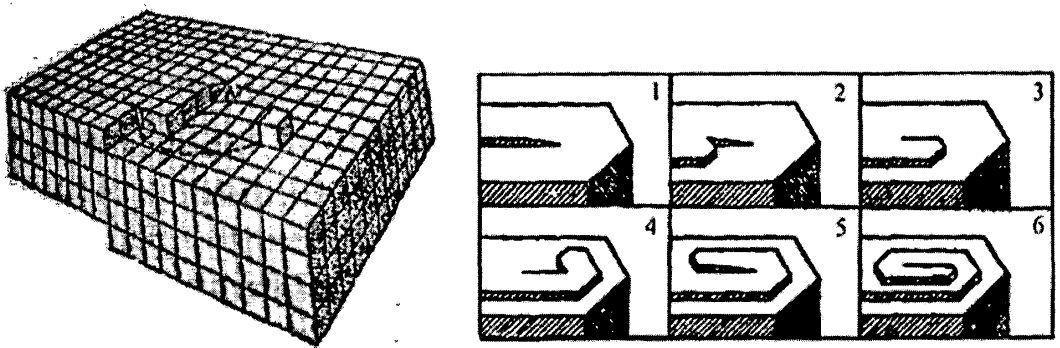


图 2-3 螺旋位错生长示意图

位错生长机理认为由于晶体中存在着大量的位错，如果生长面上存在这螺旋位错露头点，由其在晶面上引起的台阶可以直接作为晶体生长的台阶源。在生长过程中生长台阶绕着螺旋位错线回旋扩展，生

长线永远不消失。所以金属晶体中螺旋位错的存在提供了一种无需经历晶核形成过程,但又能持续生长的方式。这种沉积机理已有实验证实,在某些电沉积表面,甚至用低倍显微镜就可以观察到螺旋形的生长台阶。一些金字塔形的晶粒则可能是一对方向相反的螺旋位错所引起的。

螺旋位错生长机理与二维成核生长机理的差别在于前者无须形成二维晶核,晶体在一定条件下就可生长。由于不受二维晶核的限制,螺旋生长速度主要取决于金属吸附原子的表面扩散速度。

形核和螺旋位错生长在实际情况下都可能存在。在多数情况下,尤其在金属表面上,当超电势较小时,形成晶核主要通过表面扩散和螺旋位错方式生长,并不需要形成二维晶核。但如果位错很少或不存在位错,以及超电势较高时,有可能形成晶核并按二维的机理生长。

## 2.5 合金电镀

### 2.5.1 合金电镀定义

两种或两种以上金属(包括非金属)离子在阴极上共沉积形成均匀细致镀层的过程叫合金电镀。

一般说来,电沉积合金中最少组分含量应在 1%wt 以上,有些特殊的合金层如锌钛、锡铋、锡铈等,其中钛、铋、铈含量虽低于 1%但由于对合金沉积层的性能影响很大,通常也称为合金镀层。

两种或两种以上金属的共沉积,无论在实践上或理论上,都比单金属沉积更复杂。目前,关于金属共沉积的实验资料相当多,但理论上的难题却研究得少,很多金属共沉积规律的讨论,大部分还只能停留在一些实验结果的综合和某些定性的解释上,定量的规律和理论还不够完善。由于金属共沉积需要考虑两种或两种以上的金属同时沉积

的问题,因而对金属共沉积规律和理论的研究更加困难,在共沉积时,电极上发生两种以上金属的还原过程,所以出现竞相放电的现象、离子间相互影响、电结晶过程中合金元素对成相规律的影响问题。

我们以下对二元合金的共沉积进行初步的讨论。

### 2.5.2 合金电镀基本条件

两种金属离子共沉积除了电沉积单金属一些基本条件外,还应具有以下主要条件<sup>[41-43]</sup>:

(1) 两种金属中至少有一种金属能从其盐的水溶液中沉积出来。有些金属(例如钨、钼等)虽不能从其盐水溶液中沉积出来,但它可以与其它金属(例如铁族金属)一起共沉积,所以作为金属共沉积的必要条件(不是充分条件),无需提出各组分金属都能单独地从水溶液中沉积出来的要求。

(2) 两种金属的沉积电位必须比较接近,如果相差太大的话,电位较正的金属将优先沉积,甚至完全排斥较活泼金属的沉积析出,这样,要使较活泼的金属能同时析出,就必须满足在不高的电流密度下达到它的析出电位,而此条件也只有当两金属的析出电位十分接近才能做到,上述共沉积条件通常表达式:

$$\varphi_{\text{析}} = \varphi_{\text{平}} + \Delta\varphi = \varphi^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\alpha + \Delta\varphi \quad (2-5)$$

$$\varphi_{\text{析1}} \approx \varphi_{\text{析2}} \quad (2-6)$$

$$\text{即 } \varphi_1^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\alpha_1 + \Delta\varphi_1 \approx \varphi_2^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\alpha_2 + \Delta\varphi_2 \quad (2-7)$$

式中  $\varphi_1^{\circ}$ 、 $\varphi_2^{\circ}$ —沉积金属 1、2 的标准电极电位

$\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ —沉积金属 1、2 在镀液中的有效浓度

$\Delta\varphi_1$ 、 $\Delta\varphi_2$ —沉积金属 1、2 在不同电流密度下的阴极极化值

这个关系式(2-7)表明,两金属只在一个阴极电位下实现共沉积,

但是,在金属共沉积体系中,各种金属的极化值是无法测量和计算的,这个关系式只能提供指导性的方向。

只有少数几种金属能从金属电化学序表中粗略地预测两种金属能否从简单盐溶液中实现共沉积,例如铅(  $-0.126V$  )与锡(  $-0.136V$  );镍(  $-0.25V$  )与锡;铜(  $+0.35V$  )与铋(  $+0.32V$  );镍和钴(  $-0.117V$  ),它们的标准电位差很小,通常它们可以从简单盐溶液中实现共沉积,然而应当注意电化学序中所给出的数值是标准平衡电位,金属也是呈简单水化离子状态,与实际合金电镀有很大差别,这些差别表现在离子的络合、氢的过电位和通电时所产生的极化过电位等方面,所以该表的实用性是有限的。然而大多数金属标准电位相差比较大,这些金属从简单盐的溶液中是不可能共沉积的。

### 2.5.3 合金电镀实现途径

使两种标准电位相差大的金属发生电位移动,并使之接近于相等,这是实现金属共沉积的基本问题,首先必须使两金属的平衡电位彼此相近。否则,在有两种金属共存的溶液中,就会发生置换反应出现较活泼金属溶解而电位较正金属沉积的不可逆过程。欲使两金属平衡电位接近可采取如下方法:

1)降低电位较正金属离子的浓度使其电位变负;提高较负金属离子的浓度,使其电位变正。但是这一措施效果不明显,例如将他们的浓度改变 100 倍,对于二价金属离子还原为金属,它们的平衡电位只相差  $0.0592V$ ,所以这一措施只有在两种金属的沉积电位已经比较接近的情况下作为一种辅助措施。

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \alpha = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \alpha \quad (2-8)$$

2)适当的络合剂及浓度。要使电位较正金属沉积电位变负的幅度大于电位较负的金属。络合剂既能使金属的平衡电位变负,又能增大阴极极化。



金属络离子能降低离子的有效浓度,而且使平衡电位负移的数值(绝对值)通常是电位正的金属大于电位负的金属。这样就能使原电位相差大的两种金属的平衡电位接近,同时络合剂对极化电位也有很大影响,金属离子在络合物溶液中形成较稳定的络离子之后,一般在阴极上还原,析出所需活化能提高了,因而需要外界给予更高的能量才能在阴极上还原,所以阴极极化作用提高了。一般电位较正的金属络离子比较活泼的金属络离子更稳定,阴极极化作用更大,所以络合物实际上起着使两金属的平衡电位和极化电位都靠近的双重作用。

3)添加剂 针对其中某一种金属,使其阴极极化变化较大而使另一种金属的变化不大或不变。添加剂对平衡电位影响不大,而对金属沉积时的极化往往有较大的影响。由于添加剂在阴极表面可能被吸附或形成表面络合物,所以常具有明显的阻化作用,这种作用常常有一定的选择性,一种添加剂可能对一些金属电沉积有作用,而对另一些金属的电沉积却无效。添加剂可以单独加入,也可同时使用。由于添加剂用量不大,经济效果好,也是实现金属共沉积的方法,但所得镀层往往脆性较大。

#### 2.5.4 合金电镀类型

Brenner按照各个电沉积参数(包括镀液组成和工作条件的各个参数)对所得合金组成的影响的过程特征,将合金电沉积过程分为下列五种类型<sup>[44]</sup>:

(1) 正则共沉积:电沉积合金组成受离子扩散速度支配,在单盐电解液中常出现。在此情形下,电沉积参数通过对金属离子在阴极扩散层中的浓度变化的影响来影响合金沉积的组成。因此,常利用简单的扩散理论,来预测合金沉积的组成受电沉积参数变化影响的规律。还有两金属平衡电位相差较大且共沉积不形成固溶体时也容易发生正则共沉积。能够增加阴极扩散层中金属离子含量的措施,如增加镀液中金属总含量,降低电流密度,提高温度和加强搅拌等,都会增大

合金镀层中电位较正金属的含量。有的络合物电沉积液也能得到此类共沉积。如果各组分金属的平衡电位相差较大，且共沉积不能形成固溶体合金时，则易发生正则共沉积。

(2) 非正则共沉积：电沉积合金组成由阴极电位支配，常见于采用络合物电镀液的体系。在这种共沉积过程中，一些电沉积参数对合金沉积的组成的影响，往往是遵从扩散理论，而另外一些电沉积参数的影响却与扩散理论相矛盾。当络合剂浓度对某一组分金属的平衡电位有显著影响时，或两金属平衡电位相近且易形成固溶体时，更易出现非正则共沉积。电沉积工艺参数对共沉积层组成影响比正则共沉积小得多。如铜锌合金电镀。

(3) 平衡共沉积：在此电沉积液中以低电流密度电沉积时（阴极极化很小），电沉积合金的组成与溶液中金属离子比例相同。所谓两金属与含有此二金属离子的溶液处于化学平衡状态，是指当各组分金属浸入含有各组分金属离子的电沉积液中时，它们的平衡电位最终变得相等，电位差等于零。属于此类共沉积的不多，如铜铋或铅锡在酸性镀液中的共沉积。

以上三种类型可统称为正常共沉积，它们的共同特点是两金属在合金共沉积层中的相对含量可以定性地依据它们在对应溶液中的平衡电位来判断，而且电位较正的金属总是优先沉积，亦即镀液中电位正的金属在镀层中的比例超过它在溶液中所占比例。

(4) 异常共沉积：电位比较负的金属比电位比较正的金属优先析出，对于给定的镀液，只有在某些浓度和某些工艺参数下才会出现异常共沉积，也较少见。含有铁族金属中的一个或多个的合金沉积多属此类。

(5) 诱导共沉积：单一金属盐不能电沉积，但在另外一种或几种金属盐的作用下能发生共沉积现象，铁族金属离子经常能诱导一些难沉积的金属离子如钛、钼、钨、锆或者磷、硼、碳、硫等半金属，使

之发生共沉积。非晶态合金电镀大多属此类。

对诱导共沉积的本质目前认识不一。有的认为是通过形成多核络合物；有的认为是在电极表面附近形成中间体；小村照寿等人认为是通过生成难沉积金属的低级氧化物膜，然后被铁族元素催化还原为金属。总之，有关合金诱导共沉积机理的认识还有待深化。

这些不同的表现，实际上除了离子的沉积电位之外，还体现了溶液内离子间的互动、界面上的催化和阻滞等行为所作的贡献。

以上两种统称为非正常共沉积。

由于合金电析机理相当复杂，有些现象是目前无法解释的，很多机制都未脱离假说的范畴。Vagramyan 和 Gorlunova 等将反常类型的主要原因归纳如下：①电极表面合金的去极化作用；②表面活性物质在电极表面的吸附；③双电层中离子浓度的变化；④溶液中离子状态的变化。

## 2.6 沉积物形态

(1) 层状：常见结构。当其阶梯的平均高度达到 500 埃（50nm）左右时即易观察到，往往每层还包括许多小的显微阶梯；

(2) 金字塔状棱锥：往往在低电流密度下出现。锥体密度随过电位和电流的增大而增大，锥体尺寸随电流密度增大而减小；

(3) 块状：可以看作截头的锥体。往往因杂质或表面活性物质的吸附，垂直方向生长受抑而产生；

(4) 屋脊状：杂质或表面活性剂吸附于表面便易使层状结构转化成条形的屋脊状；

(5) 立方层状：属于块状和层状之间的过渡结构；

(6) 螺旋：螺旋形生长成金字塔形，成层排列地转上顶尖；

(7) 枝晶：俗称树枝状结晶。可以是二维或三维的，易于从单

盐特别是特性吸附的阴离子存在时产生。电流密度大或杂质夹带也易于形成类似矮枝或小的突疣；

（8）晶须：属于线状的单晶。往往在高电流密度和带有有机杂质时出现；

（9）粉状：过高的电流密度，接近或超过极限电流密度时易于使镀层呈粉状。

很高的电流密度会增强外向生长的趋势而减弱层状生长。局部电流密度不匀则电流密度过高处终将导致枝晶的出现。

在起镀的开始阶段，电结晶过程有维持基体上晶格原有取向的趋势，所以往往总有一定程度的外延生长。如在平行方向上晶格间距相差不超过 15% 的话，就会出现晶格取向的平行。过大时则易于出现位错。外延到一定程度，基体的影响逐渐减弱，便会形成一定数量的孪晶并最后转成多晶。多晶的生长常常会趋向于建立择优取向，也就是形成织构。织构的形成实际上也与过电位有关。

## 第三章 实验方法

### 3.1 实验装置

为了保证电沉积过程中镀液恒温并监视电流和电压的变化,必须设计出相应的装置,这些装置除了要达到设计目的外,还必须简便易行。以下是本人自行设计的电沉积装置:

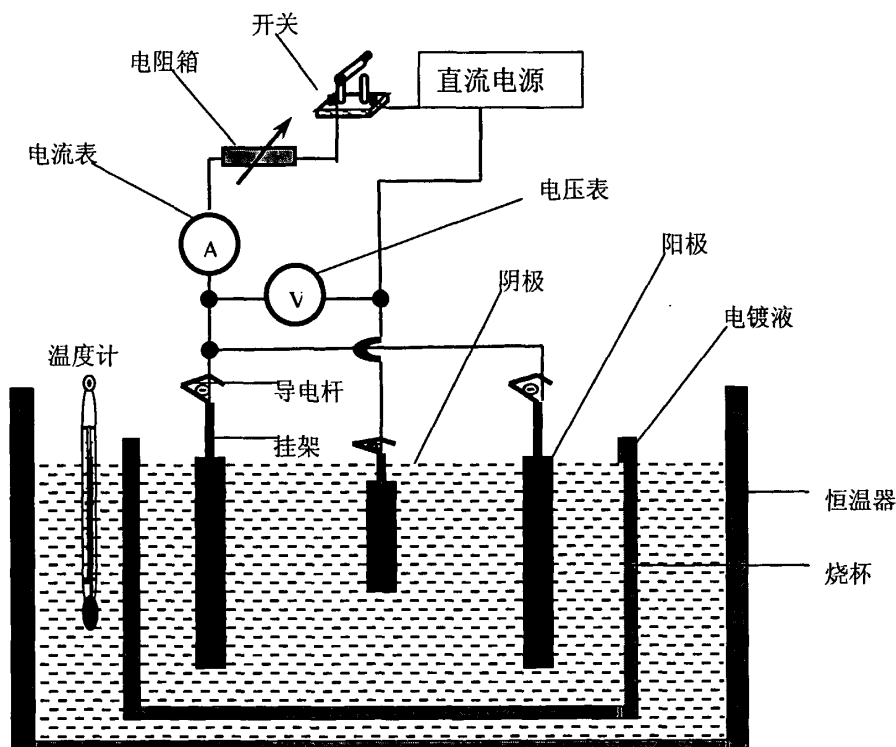


图 3-1 电沉积装置示意图

实验中采用 WYJ-S30V/ $\frac{1A}{3A}$  型直流稳压电源, 外接一个安培表显示精确电流读数, 可变电阻器采用 ZX38A/11 型直流电阻箱。镀槽采用普通烧杯, 501 型超级恒温器加热。镀液 pH 值采用 PHS-25 型精密酸度计测量。不溶性阳极采用石墨片。

## 3.2 基体选择

基体材料的本性以及它的表面状态对镀层质量有很重要的影响。本实验选用了分析纯99.98%的纯铜片，双面镀覆。因为铜片具有电导率高易导电、质较软易处理、电位较正易沉积等优点。

## 3.3 预处理

金属零件在进入镀液以前的一切加工处理何清理工序总称为镀前预处理<sup>[45-47]</sup>。

长期以来的生产实践与研究证明，电沉积层的质量受金属电极材料的前处理的直接影响，只有基体金属具有非常洁净的表面和明显暴露的表面结晶组织时，才能保证电化学反应的顺利进行，使沉积金属在基体晶体上成长并紧密结合，从而才能保证沉积层的质量要求并获得平滑的良好外观。如果前处理不良，基体金属表面存在氧化物、锈层、油脂及其它夹杂物，就会使金属和电解液接触不良，造成沉积层易出现脱皮、起泡、花斑、抗蚀力差、结合力不良等弊病，严重时沉积层根本不能在其表面上形成。所以镀前预处理是得到良好镀层的关键。

### 3.3.1 打磨

打磨可以去掉铜片表面毛刺、锈蚀、划痕、氧化层等各种宏观缺陷，降低表面的粗糙度，获得光亮的外观，以提高其平整度和电沉积质量。本实验采用金相砂纸打磨。

### 3.3.2 有机溶剂除油

有机溶剂除油，就是利用有机溶剂溶解油脂的物理作用的特点，将镀件表面油污除去。常用的有机溶剂有丙酮、汽油、煤油、酒精、苯类（苯、甲苯、二甲苯）、三氯乙烯、四氯乙烯、四氯化碳、氟利

昂 113 等。本实验采用丙酮。

### 3.3.3 化学除油

化学除油是利用热碱溶液对油脂的皂化和乳化作用，以除去皂化性油脂；利用表面活性剂的乳化作用，以除去非皂化性油脂。皂化，就是油脂与除油液中的碱起化学反应生成肥皂的过程；乳化，就是两种互不相溶的液体形成乳浊液的过程。经此处理以产生十分清洁的表面，能使电镀溶液完整地润湿被镀表面，而不致使镀层架在薄油膜上或者被局部绝缘。

表 3-1 铜的化学除油配方和工艺规范

氢氧化钠(g/L)	碳酸钠(g/L)	磷酸三钠(g/L)	硅酸钠(g/L)	温度 $^{\circ}\text{C}$
10~15	20~30	50~70	5~10	50~80

### 3.3.4 浸蚀

浸蚀包括一般浸蚀、光亮浸蚀和弱浸蚀。

一般浸蚀可除去金属表面上的氧化皮和锈蚀物。

光亮浸蚀可溶解金属表面的薄层氧化膜，除去浸蚀残渣，并使表面呈现出基体金属的结晶组织，以提高表面的光泽。

弱浸蚀可中和金属表面的残碱，除去表面预处理中产生的薄氧化膜，使表面活化，提高基体金属与镀层的结合强度。

本实验采用硫酸浸蚀。

### 3.3.5 化学抛光

化学抛光是金属在特定条件下的化学浸蚀。在这一浸蚀过程中，金属表面被溶液浸蚀和整平，从而获得比较光亮的表面。在化学抛光过程中，或由于金属微观表面形成了不均匀的钝化膜，或由于形成了稠性粘膜，从而使表面的微观凸出部分的溶解速度显著地大于微观凹入部分，因此降低了金属表面的显微粗糙程度，使金属表面比较光亮和平整。本实验采用的化学抛光液组成如下：

磷酸 550ml/L、硝酸 180ml/L、冰乙酸 270ml/L

### 3.4 分析与测试方法

#### 3.4.1 沉积速率

采用 FA2004N 型精密电子天平测量镀片质量。镀层的沉积速率由样品施镀前后单位时间、单位面积的增重表示，增重为施镀前后基片的质量差。表示式如下：

$$V = \Delta g / 2 \cdot S \cdot t \quad (3-1)$$

式中： $\Delta g$  为基片增重； $S$  为基片面积； $t$  为施镀时间。系数 2 为考虑基片上下两个面均被镀覆而引进的。

#### 3.4.2 X 射线衍射

用丹东射线仪器责任有限公司的 Y2000 自动 X 射线衍射系统测试镀层结构。主要实验参数和操作条件如下：

表 3-2 XRD 试验的仪器参数设置数据

辐射	CuK $\alpha$	管压	30kV
滤波	空	扫描方式	连续扫描
扫描速度	0.05 °/min	发射狭缝	1°
管流	25 $\mu V$	散射狭缝	1°
扫描范围	20° ~ 100°	接收狭缝	0.2mm
探测器	正比探测器	单色器	无

#### 3.4.3 扫描电子显微镜

用日本电子 JSM6360 型扫描电子显微镜（SEM）进行表面形貌分析。

#### 3.4.4 扫描隧道显微镜

用国产 AJ-I 型扫描隧道显微镜（STM）进行微观形貌分析。



## 第四章 实验设计与方案

科学实验与研究是花费大量人力、物力的工作，常常需要进行多次的多因素试验，以寻找最佳操作条件或最佳配方。因此如何用更科学的方法有效地安排多因素实验，对提高科研效率和获取满意的研究结果至关重要<sup>[48-49]</sup>。在试验设计之前，试验者首先应对所研究的问题有一个深入的认识，如试验目的、影响试验结果的因素、每个因素的变化范围等，然后才能选择合理的试验设计方法，达到科学安排试验的目的。在科学试验中，试验设计一方面可以减少试验过程的盲目性，使试验过程更有计划；另一方面还可以从众多的试验方案中，按一定的规律挑选出少数实验。本文的试验方案设计流程如图 4-1：

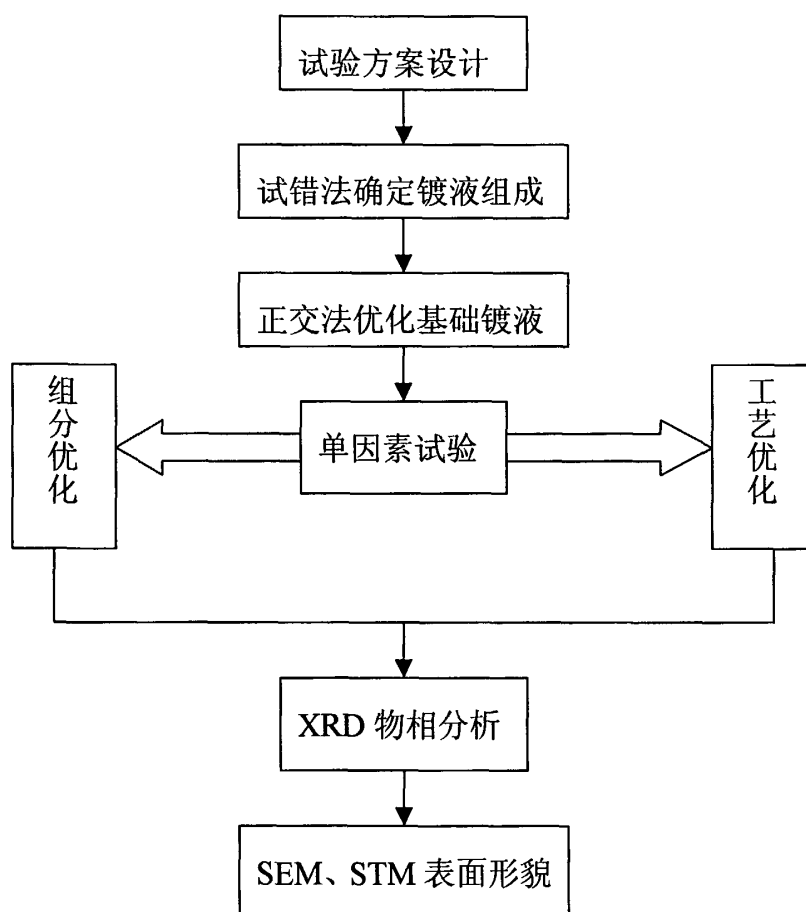


图 4-1 试验方案设计流程图

## 4.1 试错法确定镀液组成

通过查阅大量文献,提出初步设想,利用试错法进行大量试探性试验,筛选出符合实验要求的镀液体系,并结合文献对镀液主要组分及其功能进行初步分析,为进行下一步试验提供理论指导和方向预测[1-10]。

### 4.1.1 主盐

本实验选用硫酸钴做主盐,而不是氯化钴,是由于 $Cl^-$ 的存在不仅会降低镀层的耐蚀性,还会产生拉应力。在镀液中硫酸钴提供钴离子,钴离子与酒石酸根离子和缓冲剂共同形成络合离子,在基体表面发生氧化还原反应,共析出钴硼合金。

### 4.1.2 还原剂

还原剂可采用硼氢化钠体系或硼烷体系。

本实验采用硼氢化钠,作为一种强还原剂,在镀液中脱氢氧化,在催化表面析出电子,促使了金属离子在试样上还原吸附,形成了合金镀层。 $NaBH_4$ 是一种活泼的离子型化合物,在此作为CoB合金中硼的供给剂,与火接触容易燃烧,在 $25^{\circ}C$ 水中溶解度为 $55g/100g$ ,在冷水或碱性溶液中较稳定,而在热水或酸性溶液中极不稳定,水解趋势较大,会迅速水解放出氢气。因此,在试验时必须采用强碱溶液。

硼氢化钠是一种强还原剂,但是硼氢化钠在酸性溶液里极不稳定,水解趋势较大,会发生瞬间分解,所以通常是在碱性条件下使用。

$NaBH_4$ 的相对分子质量不大,但能用于还原的当量却很高。一般情况下, $NaBH_4$ 的还原当量比次磷酸盐高,1个硼氢化物分子相当于4个次磷酸盐分子,因此,以 $NaBH_4$ 为还原剂进行化学镀钴比较经济。

### 4.1.3 络合剂

本实验采用酒石酸钠作为络合剂。酒石酸根是有机酸根,有四个配位基,两只螯形手结构,在高pH值的条件下形成螯合环,能和镀

液中的 $\text{Co}^{2+}$ 形成牢固的螯合物。酒石酸钠可以作为桥联基同时与两个金属离子螯合,使之有许多独特的性能,并在镀液中起到很重要的作用:

1) 控制和维持自由钴离子的浓度,防止镀液析出沉淀,增加镀液稳定性并延长使用寿命。它可以使溶液中游离钴离子浓度大幅度降低,并对金属离子的激活起缓冲作用,所以明显提高钴离子的抗水解能力,否则,溶液中形成的自由金属离子会很快随其它化学成分析出,导致镀液失效。

2) 提高沉积速度。一方面酒石酸根离子与钴离子形成络合离子的有效浓度提高;另一方面络合离子吸附到基体表面上,增加了基体表面的活性,为释放活性氢原子提供了更多的激活能,从而增加了沉积反应速度。

3) 提高镀浴工作的 pH 值范围。

4) 改善镀层质量。因为酒石酸根是一种有机酸根离子,由于有机添加剂的吸附,使基体表面活性点增多,因此吸附和扩散阻力较小,沉积在表面趋向均匀化,因此镀层光亮。

#### 4.1.4 缓冲剂

本实验采用四硼酸钠作为缓冲剂。其功能有:

1) 缓冲作用:在钴基合金的电沉积过程中,由于氢离子是反应副产物,故随着沉积的进行,镀液 pH 值急剧下降进而导致沉积速度下降甚至沉积停止。它能有效维持镀液 pH 值在一定范围内,既保证了施镀的顺利进行,又保证了镀层硼含量的相对稳定,在较长的镀液寿命内保证镀层的优良性能。

2) 辅助络合作用:它本身也是弱离子络合剂,能与钴离子形成牢固的络合物,控制镀液里钴离子的浓度和提高镀液稳定性。

## 4.2 正交法优化基础镀液

为了使试验结果更科学,更具有代表性,运用正交设计整齐可比性及均衡分散性的特点对试验进行进一步优化。正交试验设计是一种以尽量少的试验次数反映出最显著的影响因素及水平的方法<sup>[50-51]</sup>。

一般来说,一个试验需要考察的指标(即试验结果)受很多因素的制约,而每个因素在实验中要对比各个具体条件,称为它的水平。如果对各因素的各个水平进行各种不同的搭配,特别是在因素数目较多,水平取得较多的情况下,就会产生大量的搭配方案。如果将这些搭配方案一一试验,不仅浪费人力、物力、时间,而且也没有必要。利用数理统计中的正交表可以很好地解决这一问题。通过正交表,可以从所有的搭配方案中挑选出较少的一组方案来进行试验,并且能够反映全部情况,从而以较高的工作效率达到预期目的。正交表,一般记为 $L_m(C^n)$ 。L表示它是一张正交表;L下方的数字m表示这个表有m行,也就是说它安排的方案要做m次试验;括号中的数字C表示表中只出现1,2,⋯,C这些数字,这张表能用于安排都是C水平的多因素对比试验;数字n表示这张表有n列,用它来安排实验最多可安排n个C水平因子的试验。用正交表安排的试验方案具有均衡搭配的特点,或者说,在这样的方案中因子间具有正交性。这样一来,虽然只做了部分试验,仍旧能够了解全面情况。

表 4-1 正交试验因素水平表

水平	因素				
	硫酸钴/(g/L)	硼氢化钠/(g/L)	酒石酸钠/(g/L)	pH 值	四硼酸钠/(g/L)
1	16	0.4	60	13.0	3
2	19	0.6	70	13.2	4
3	22	0.8	80	13.4	5
4	25	1.0	90	13.6	6

考虑到维持镀液稳定和镀层的外观性能,结合大量文献和前期实验的探索,将其它参数固定,选取镀液作为研究对象,以硫酸钴、硼氢化钠、酒石酸钠、四硼酸钠浓度和镀液 pH 值为因素,选定了它们的水平范围。选取了五因素四水平表如表 4-1。(其中固定因素为:温度  $60^{\circ}$ , 电流密度  $2A/dm^2$ , 电镀时间  $40min$ )

表 4-2 正交试验方案设计

试验号	因素					
	硫酸钴	硼氢化钠	酒石酸钠	pH 值	四硼酸钠	沉积速率
	(g/L)	(g/L)	(g/L)		(g/L)	(mg/h·cm <sup>2</sup> )
1	16	0.4	60	13.0	3	5.28
2	16	0.6	70	13.2	4	5.05
3	16	0.8	80	13.4	5	4.92
4	16	1.0	90	13.6	6	5.50
5	19	0.4	70	13.4	6	5.76
6	19	0.6	60	13.6	5	6.04
7	19	0.8	90	13.0	4	5.17
8	19	1.0	80	13.2	3	5.67
9	22	0.4	80	13.6	4	6.91
10	22	0.6	90	13.4	3	6.24
11	22	0.8	60	13.2	6	6.91
12	22	1.0	70	13.0	5	6.73
13	25	0.4	90	13.2	5	4.92
14	25	0.6	80	13.0	6	6.36
15	25	0.8	70	13.6	3	8.22
16	25	1.0	60	13.4	4	9.20

表 4-3 正交试验结果分析表

	硫酸钴(g/L)	硼氢化钠(g/L)	酒石酸钠(g/L)	pH 值	四硼酸钠(g/L)
均值 1	5.188	5.717	6.857	5.885	6.352
均值 2	5.660	5.922	6.440	5.637	6.582
均值 3	6.698	6.305	5.965	6.530	5.652
均值 4	7.175	6.775	5.457	6.668	6.133
极差	1.987	1.058	1.400	1.031	0.930
较优水平	A4	B4	C1	D4	E2

对数据进行直观分析，从极差大小来看，对镀速影响最大的是硫酸钴，依次是酒石酸钠、硼氢化钠、pH 值、四硼酸钠。而且硫酸钴较优水平为水平四，硼氢化钠为水平四，酒石酸钠为水平一，pH 值为水平四，四硼酸钠为水平二。

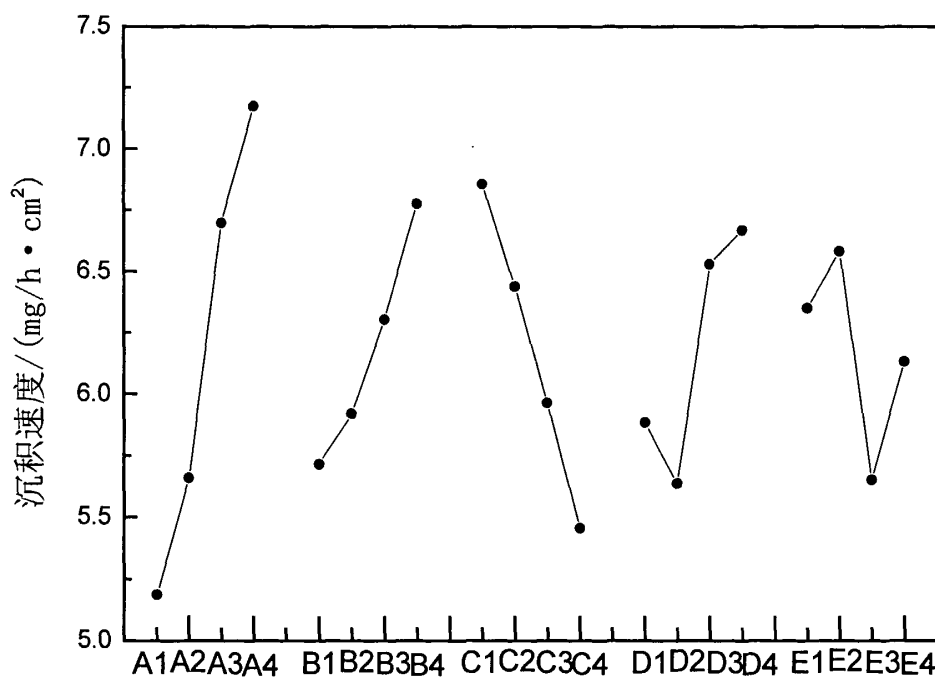


图 4-2 沉积速率与各因素水平的关系图

极差分析后，可对数据进一步处理，得到沉积速率与因素水平的关系图 4-2，从它可以看出各因素水平改变时，沉积速率改变的大概

趋势。

以沉积速率为正交试验指标进行极差分析,再综合考虑电沉积镀液稳定性、镀层结合力、表面质量以及生产成本等因素。优化基础镀液配方如下:

硫酸钴	25g/L
硼氢化钠	1g/L
酒石酸钠	60g/L
四硼酸钠	4g/L
pH 值	13.4

### 4.3 单因素试验优化工艺

通过正交试验优化基础镀液,从中得到一些定性结果的基础上,考虑到各个因素具有相关性,要将各因素对沉积速率的影响做更精确的分析,验证实验数据取值的可靠性,再次将最佳工艺条件中的其它因素作为定量,将其中某一因素作为变量,在其周围取点,研究各工艺参数对沉积速率的影响,做进一步的单因素试验。

在对镀液进一步优化的基础上,选取单因素试验基本条件如下:

硫酸钴	25g/L
硼氢化钠	1g/L
酒石酸钠	60g/L
四硼酸钠	4g/L
pH 值	13.4
温度	60°
电流密度	2A/dm <sup>2</sup>
沉积时间	1h

### 4.3.1 温度对沉积速率的影响

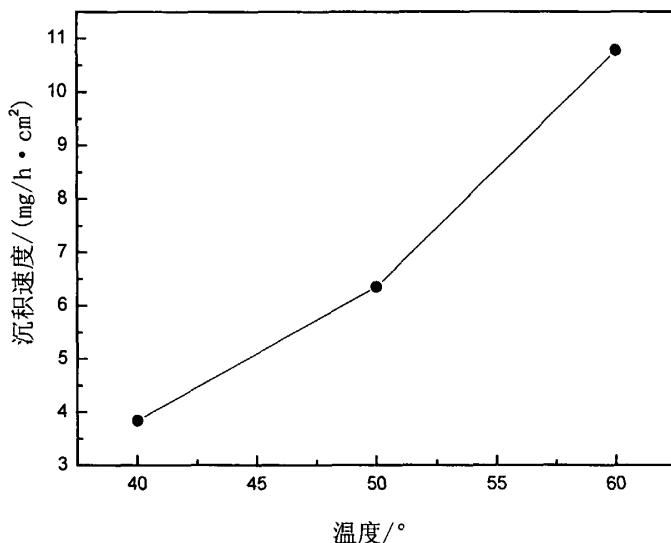


图 4-3 温度对沉积速率的影响

温度是影响化学反应动力学的重要参数，温度升高，反应的活化能降低，扩散系数增大。故可提高还原剂的氧化电位及主盐的还原电位，降低氧化—还原反应的过电位，因此可提高总的氧化—还原反应电位，使反应的自由能变化更趋向负值方向，从而加快沉积速率；另一方面，镀液粘度下降，扩散速度加快，反应离子传质过程所需时间短，所以沉积速率加快。而且适当提高温度还能提高电流密度上限；可以改变氢的超电势，使氢气易于在阴极逸出等。如图 4-3 所示，沉积速率随温度升高大幅上升。温度较低时，沉积速率很低，达不到预期目的甚至不能起镀；但温度过高会导致镀液蒸发、镀液稳定性下降、析氢加剧，使得镀层质量下降，甚至会引起镀液发生自发分解。

### 4.3.2 电流密度对沉积速率的影响

如图 4-4 所示，沉积速率随电流密度几乎呈直线上升。这是由于提高电流密度，必然增大阴极极化作用，这有利于提高合金的沉积速率。但是随着电流密度的提高，也导致氢气析出速度加快等副作用，从而妨碍合金的沉积，并且会由于大量析氢而形成针孔等不良影响，



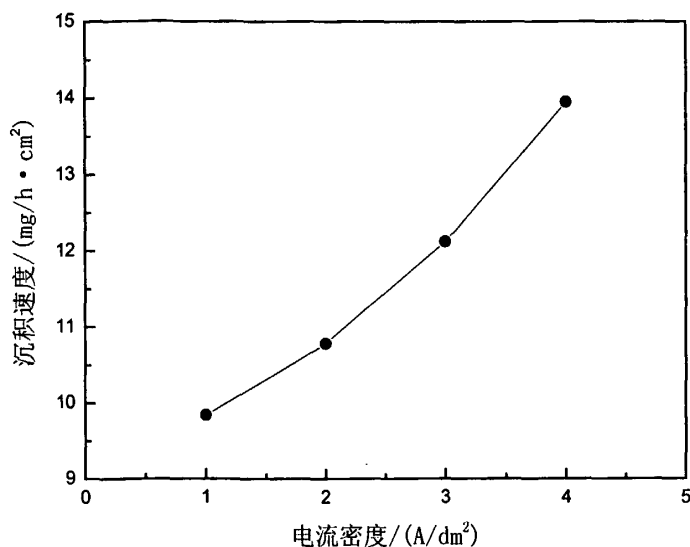


图 4-4 电流密度对沉积速率的影响

影响镀层质量。电流密度过大时，一方面会导致阴极附近镀液中消耗的沉积离子来不及得到补充，使得镀层出现严重分层，从而影响镀层结合力，甚至局部镀层脱落；另一方面会引起基体表面 pH 值上升剧烈，使得少量碱性沉积物生成，夹杂进入镀层使镀层粗糙疏松且容易脱落；还可能造成尖端效应的影响加剧，使得边缘镀层质量很差。

#### 4.3.3 硫酸钴对沉积速率的影响

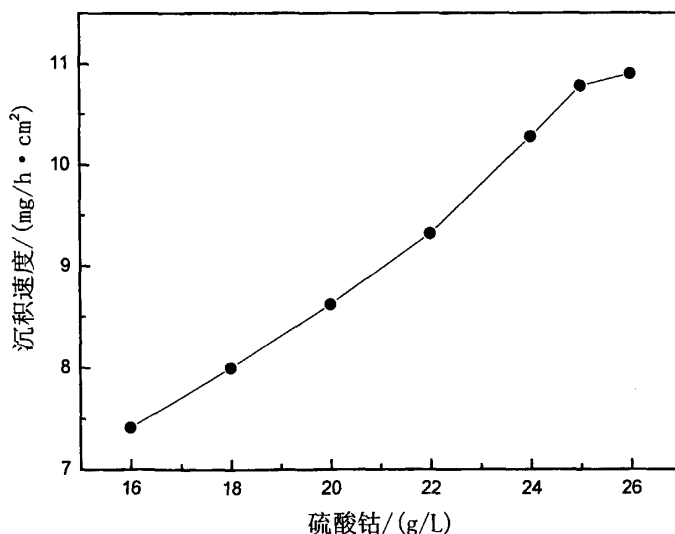


图 4-5 硫酸钴对沉积速率的影响

如图 4-5 所示，随着硫酸钴的浓度增加，由于反应物浓度增大，

反应自由能变化向负方向移动,从反应动力学上看,沉积速率因此增加;同时金属离子只需要经过短程扩散就可以到达基体的表面发生沉积,也会引起沉积速率上升。但当 $\text{Co}^{2+}$ 浓度过大时,其向基体表面的扩散速率加快,却在某种程度上阻碍了还原剂离子的传输,而此时表面吸附的钴离子渐渐趋于饱和,从而导致沉积速率上升幅度相对平缓。再加上 $\text{Co}^{2+}$ 浓度过大,络合剂不能完全络合 $\text{Co}^{2+}$ 而产生氢氧化物沉淀,沉积速度上升倾向于变缓。再使浓度升高,会使镀液稳定性下降,结果造成镀层出现麻点和槽壁上出现钴粉,镀层质量很差。当其含量相当高时,镀液会呈糊状,无法施镀。兼顾镀速与沉积速率的情况下,硫酸钴浓度不宜过高。

#### 4.3.4 硼氢化钠对沉积速率的影响

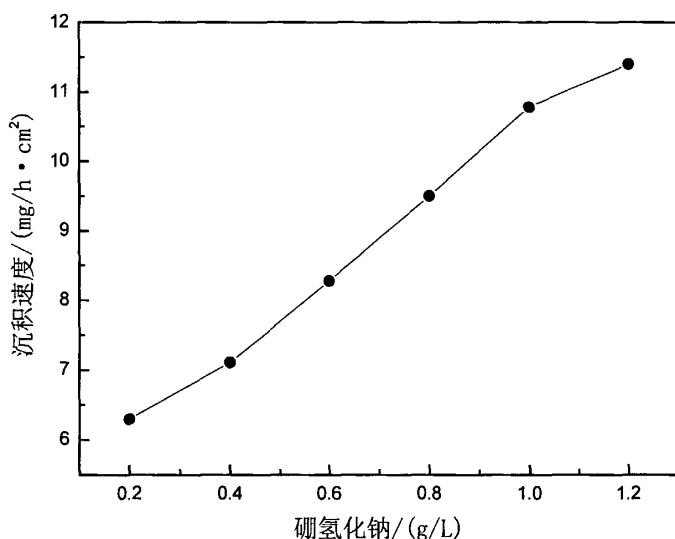


图 4-6 硼氢化钠对沉积速率的影响

如图 4-6 所示,镀速随硼氢化钠浓度增加而增大,但是硼氢化钠浓度太大时,镀液稳定性下降,会引起镀液局部分解,底部会出现黑色小颗粒,使得镀速上升趋于平缓。

#### 4.3.5 酒石酸钠对沉积速率的影响

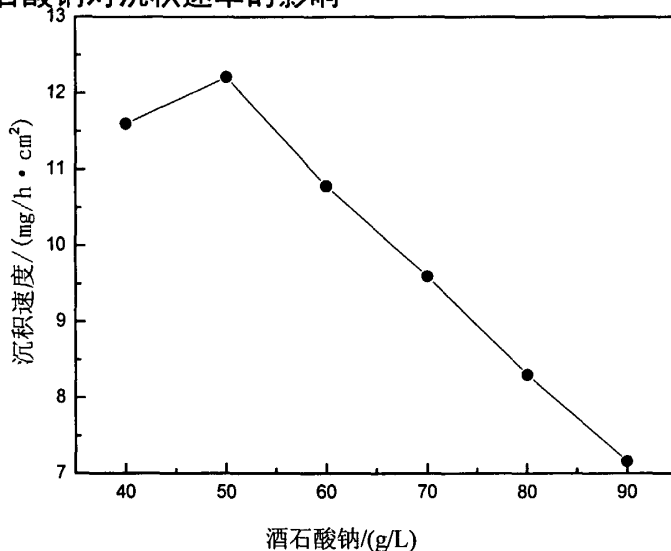


图 4-7 酒石酸钠对沉积速率的影响

如图 4-7 所示, 沉积速率随酒石酸钠浓度变化呈峰状, 前段部分沉积速率随酒石酸钠浓度的增加而提高, 一方面是因为它能够将钴离子包围, 起遮蔽作用, 降低钴离子的有效浓度, 防止钴离子的水解析出, 从而保证镀液稳定, 提高有效沉积速率; 另一方面可能是因为它作为一种有机添加剂吸附在基体表面后, 提高了吸附表面的活性, 减小吸附和扩散阻力, 为  $BH_4^-$  释放活性原子氢提供了更多的激活能, 从而沉积速度增加。后段部分由于酒石酸钠过量而导致镀液太稳定了, 束缚了钴离子的脱逸, 以致钴离子难以从络合剂中释放出来, 抑制了钴离子的还原, 导致沉积速率逐渐降低。

#### 4.3.6 pH 值对沉积速率的影响

pH 值对合金共沉积的影响并不在于它本身, 而在于它改变了离子的化学结合状态, 所以起决定作用的是金属化合物的性质。pH 值影响氢的放电电位, 碱性夹杂物的沉淀, 沉积金属的配合物或水化物的组成, 以及添加剂的吸附程度。对于络合物电解液, 不同的 pH 值, 络合物配位数也将会改变, 当然影响其阴极还原的难易, 从而影响到合金层的含量。所以 pH 值对镀液的影响相对来说比较复杂。从图 4-8

中可以看到沉积速率随 pH 值上升而加快, 本人认为可能是随着镀液 pH 值的增加, 一方面氢离子浓度降低, 因而反应自由能变化趋向于负值, 沉积速率加快; 另一方面使得酒石酸根离子与钴离子形成络合离子的有效浓度提高了, 从而提高了沉积速率。pH 值过低时, 由于  $\text{NaBH}_4$  容易分解析氢, 引起镀速下降; pH 值过高时, 容易生成氢氧化物沉淀, 夹杂入镀层使得镀层粗糙且容易脱落, 而且导致镀液稳定性下降。

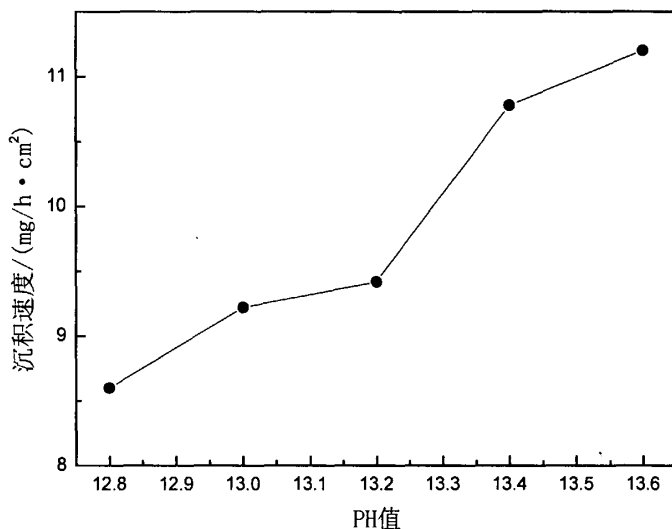


图 4.8 PH 值对沉积速率的影响

#### 4.3.7 四硼酸钠对沉积速率的影响

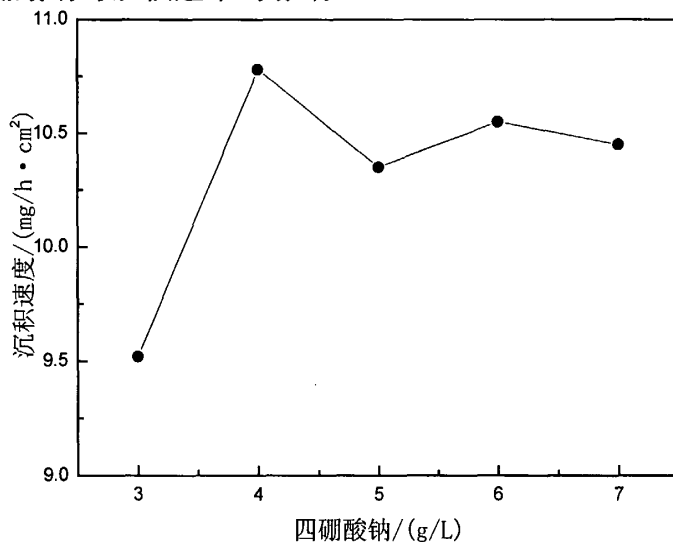


图 4.9 四硼酸钠对沉积速率的影响

如图 4-9 所示, 沉积速率在含 4g/L 四硼酸钠时达到最大值, 它含量低时, 抑制 pH 值下降的作用不明显, 镀液稳定性下降, 使得有效沉积速率下降。含量高时, 由于它本身也是弱离子络合剂, 其浓度过大, 必然阻碍钴离子的还原, 从而降低沉积速度。在这一点上, 它和酒石酸钠的作用有些相似。但总体上对沉积速率的影响相对较小。继续增加其含量, 沉积速率就在小幅度范围内波动。

综上所述, 通过一系列的试验设计, 以沉积速率为基本指标, 综合考虑镀液稳定性、镀层结合力、表面质量以及生产成本等因素。提出最佳工艺如下:

硫酸钴	25g/L
硼氢化钠	1g/L
酒石酸钠	60g/L
四硼酸钠	4g/L
pH 值	13.4
温度	60°
电流密度	3A/dm <sup>2</sup>
沉积时间	1h

通过对工艺的一系列优化, 镀速已经超过了 10mg/h·cm<sup>2</sup>, 有了大幅度提高。

## 第五章 结构和表面形貌分析

非晶态合金的研究史较短，难度也较晶体大得多。尽管近 30 多年来发展较快，但受其结构研究的影响，目前，人们对于非晶态合金镀层的生成机理的了解相当肤浅。非晶态合金镀层的实用价值在于它所具有的独特性能，这性能很大程度上取决于镀层的结构，更直接地说取决于镀层的生长方式，因此，本文采用XRD、SEM、STM对镀层物相和微观形貌进行表征<sup>[52-56]</sup>，并对结果进行分析，希望能起到抛砖引玉的作用。

### 5.1 X 射线结构分析

#### 5.1.1 X 射线结构分析基础

X射线衍射法是研究物质结构和晶粒大小的一种重要的物理方法。从 1895 年伦琴发现X射线，1912 年劳埃证实在三维空间做规则排列的物质晶体对X射线有衍射作用，同年布拉格父子导出了著名的布拉格定律，奠定了X射线的理论基础。到今天，XRD已经发展成为一个独立而完整的理论体系，成为研究物质结构和有关问题的最经典最权威的学科之一<sup>[57-58]</sup>。

X 射线衍射(XRD)常常用于电沉积层结构和物相的分析，其基本原理是当入射 X 射线照射晶体时，晶体中的每个原子将作为发射具有与入射 X 射线相同频率的 X 射线点发射源，产生的各球面散射波在满足 Bragg 方程  $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$  的条件下发生相干衍射，从而产生衍射图，根据衍射峰的位置和强度可对镀层的组成和结构进行分析。

因为 X 射线衍射主要是通过符合布拉格衍射角的晶面形成的，衍射强度与晶体结构、原子晶距中的位置等因素有关，由于非晶态不具备晶体的基本特征所以其衍射图像上没有明显尖锐的衍射峰。

非晶态短程有序区间 $r$ 由其弥散峰的半高宽近似获得,即近似用谢乐方程求出:

$$r = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-1)$$

式中,  $K$  为 Scherrer 常数, 这里取 0.89;  $\lambda$  为衍射线的波长;  $\beta$  为半峰宽或是积分宽;  $\theta$  为衍射峰的位置。

### 5.1.2 电沉积工艺参数对 XRD 影响

#### 5.1.2.1 温度对 XRD 的影响

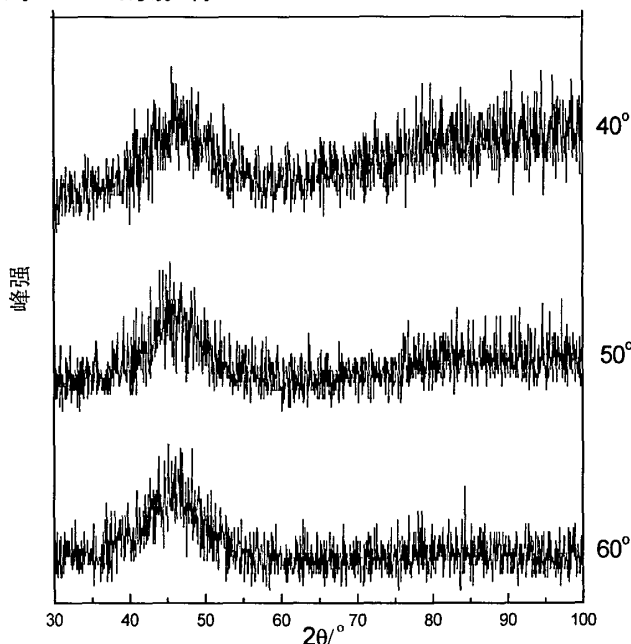


图 5-1 温度对 XRD 的影响

从图 5-1 中可以看出 XRD 衍射均只在  $2\theta \approx 46^\circ$  处呈现宽阔的最大衍射峰,而在峰的两侧衍射强度很宽的衍射角范围内缓慢减弱,整个曲线呈“馒头包”状,此弥散的宽化峰为典型的非晶态结构。而且从图中还可以观察到,温度为  $60^\circ$  的“馒头峰”相对  $40^\circ$  和  $50^\circ$  时的要平滑宽化,说明其非晶特征更加明显。

5.1.2.2 电流密度对 XRD 的影响

如图 5-2 所示，镀层保持非晶态特征结构，但是随着电流密度增大，“馒头峰”半高宽略有变窄的趋势。

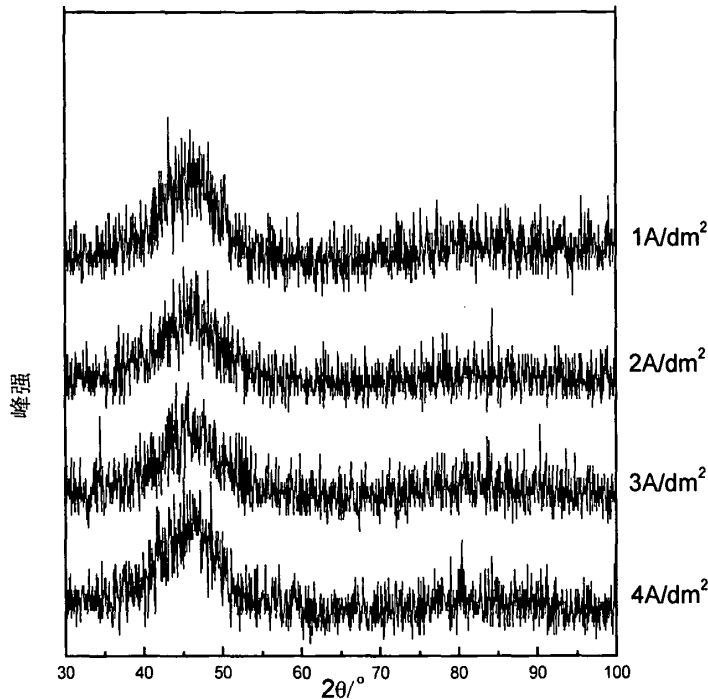


图 5-2 电流密度对 XRD 的影响

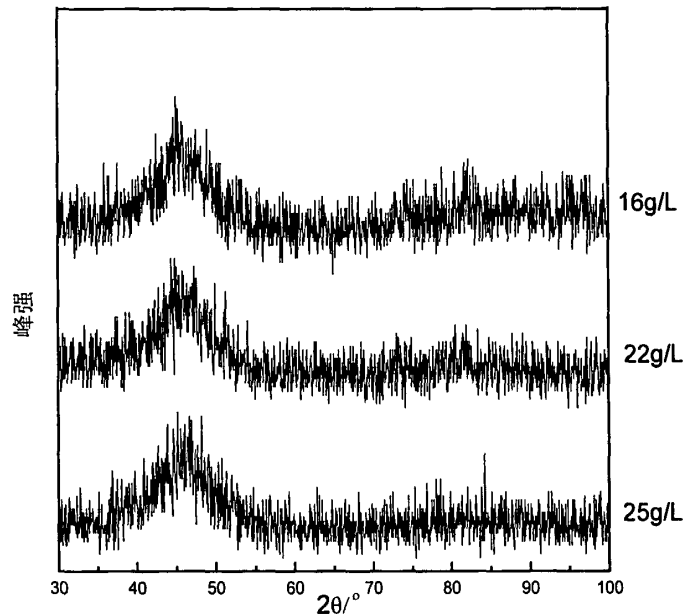


图 5-3 硫酸钴浓度对 XRD 的影响



### 5.1.2.3 硫酸钴对 XRD 的影响

如图 5-3 所示, 镀层保持非晶态特征结构, 并且无明显的变化。

### 5.1.2.4 硼氢化钠对 XRD 的影响

如图 5-4 所示, 镀层虽然没有改变非晶态特征结构, 但是硼氢化钠为 0.4g/L 的“馒头峰”相对 1g/L 要明显尖锐, 半高宽窄了约  $2^\circ$ , 呈现出晶化的趋势, 由谢乐公式可知, 半高宽变窄, 其短程有序范围变大。可见硼氢化钠的浓度对 XRD 影响相对较大。

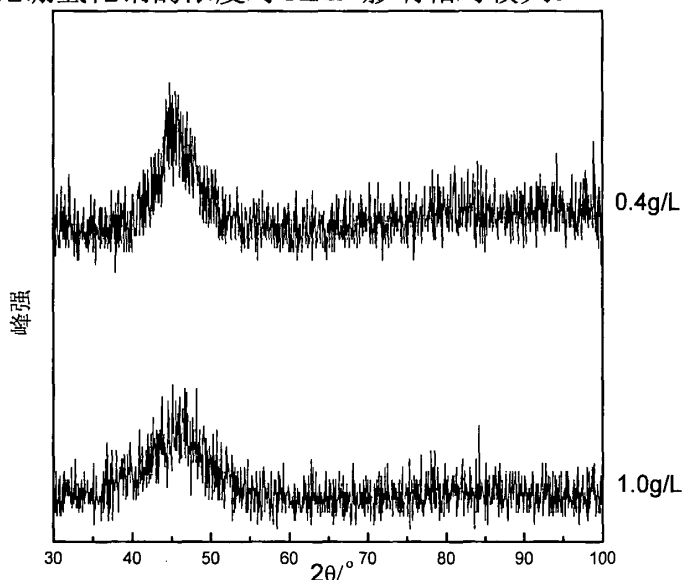


图 5-4 硼氢化钠浓度对 XRD 的影响

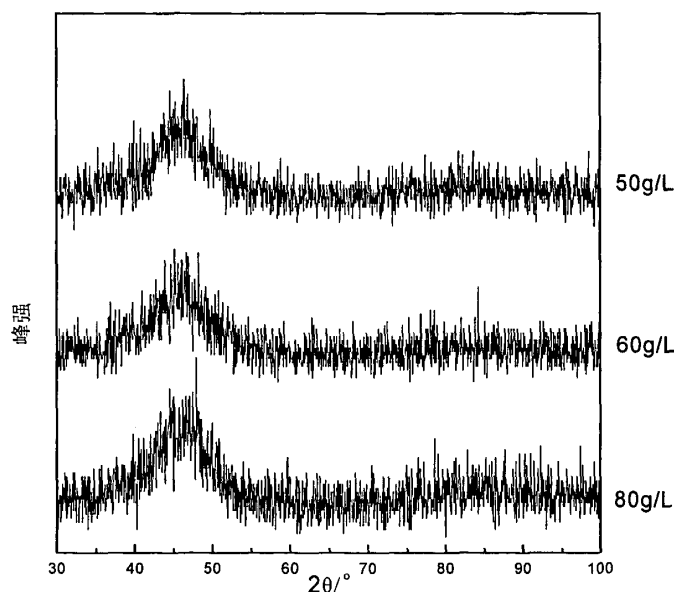


图 5-5 酒石酸钠浓度对 XRD 的影响

### 5.1.2.5 酒石酸钠对 XRD 的影响

如图 5-5 所示, 镀层保持非晶态特征结构, 并未发现明显规律。

### 5.1.2.6 pH 值对 XRD 的影响

如图 5-6 所示, 镀层保持非晶态特征结构, 在 pH 较高时“馒头峰”半高宽略微变窄。

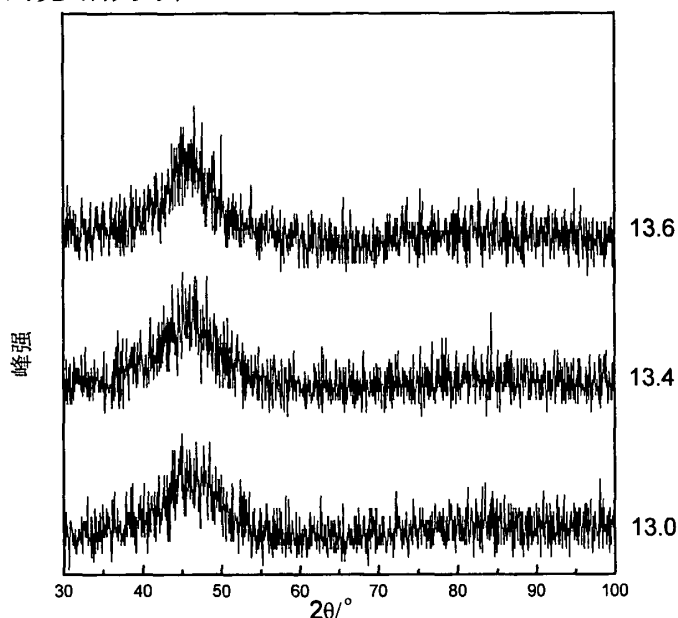


图 5-6 pH 值对 XRD 的影响

### 5.1.2.7 四硼酸钠对 XRD 的影响

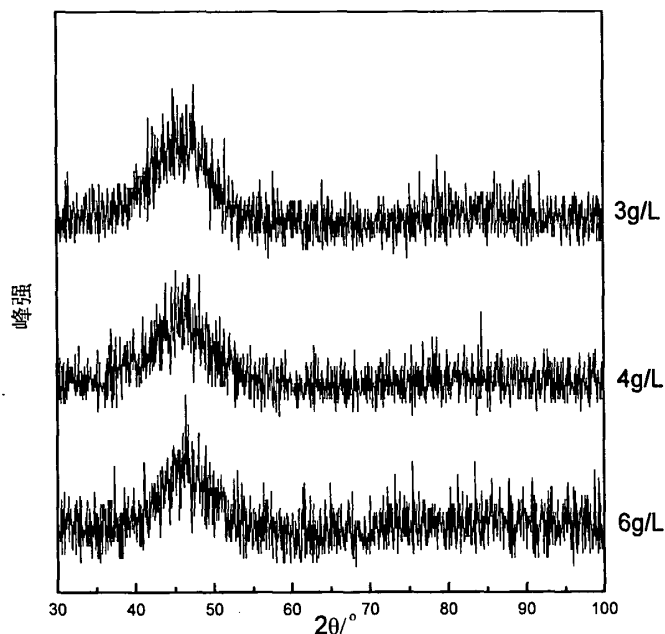


图 5-7 四硼酸钠浓度对 XRD 的影响

如图 5-7 所示, 镀层保持非晶态特征结构, 在四硼酸钠为  $6\text{g/L}$  时“馒头峰”半高宽略微变窄, 并未发现明显规律。

综上所述, 本实验中所采用的工艺范围内电沉积钴硼所形成的基本都是非晶态合金, XRD 均表现为弥散平滑宽化的“馒头峰”, 在该范围内改变工艺参数并不会使镀层结构有本质上的改变。只是有些峰形稍微尖锐一点, 半高宽略微减小, 呈现出晶化的趋势; 有些峰形趋于矮胖平滑宽化, 非晶态特征更加明显。究其原因, 本人认为, 有相关沉积硼基合金研究表明<sup>[59-60]</sup>: 各项工艺参数对镀层硼含量影响不大, 所以由现在大多数研究认为的“两种元素达到特定的组成范围才能形成非晶态镀层”, 宣天鹏等认为<sup>[61]</sup>“类金属硼的含量对镀层的晶体结构影响颇大, 过渡族元素钴与类金属硼的原子尺寸、电负性相差较大, 相互作用强, 在沉积时极容易形成非晶态, 而且类金属硼含量越高, 非晶态形成的几率和稳定性越大, 同时钴硼共沉积会增加原子的无序堆积程度, 也会加大非晶态形成的趋势”。所以有利于硼沉积的 XRD 峰相对平滑宽化, 不利于硼沉积的 XRD 峰相对尖锐窄化, 这是符合现行规律的。

## 5.2 表面形貌分析

### 5.2.1 表面形貌分析基础

#### 5.2.1.1 扫描电子显微镜基本原理

扫描电子显微镜(SEM)是用高度聚焦的电子束照射到样品上作二维扫描, 在样品表面激发出的二次电子经检测系统接受后变成电信号, 在通过放大后在显示屏上得到反映样品表面各点二次电子发射强弱的二维图像。其特点是放大倍数从几十到几十万倍连续可调、景深大, 样品制备简单, 表面不需特殊处理。SEM 已成为样品表面分析的常用手段。

### 5.2.2.1 扫描隧道显微镜基本原理

扫描隧道显微镜 (STM) 是根据量子力学中的隧道效应原理, 通过针尖—样品间的隧道电流来探测分析样品表面结构与性质的显微装置。在外加电场作用下, 当探针和样品表面非常接近时, 通常小于 10nm, 探针与样品之间会产生隧道电流, 电流大小与针尖—样品间距呈负指数关系。精确控制探针在样品表面作逐行式扫描, 检测的信号由计算机处理重构出样品的表面形貌。

### 5.2.2 表面形貌分析

由于钴硼原子的共沉积, 改变了合金膜沉积过程中原子的沉积行为和堆垛方式, 从而影响到合金的组织结构。所以本实验对其表面形貌进行了观察。

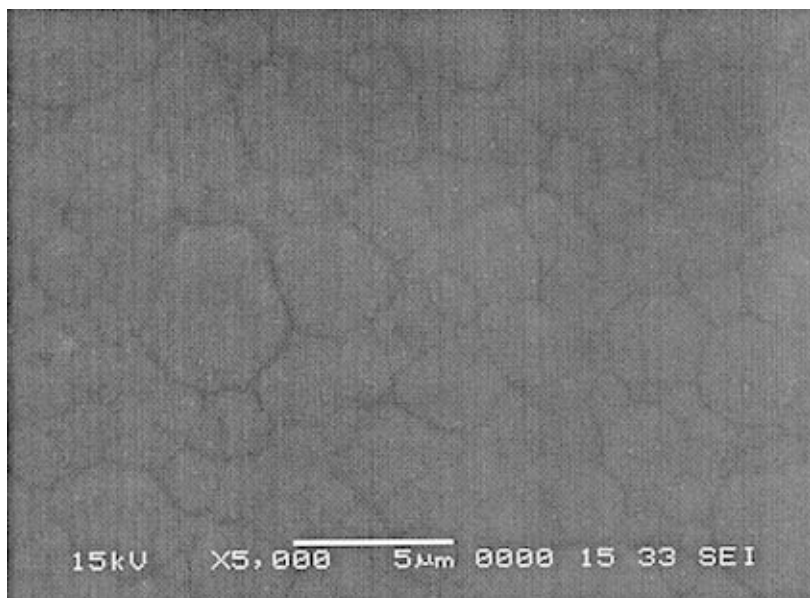


图 5-8 电流密度  $1A/dm^2$  时 SEM 形貌图 5000 $\times$

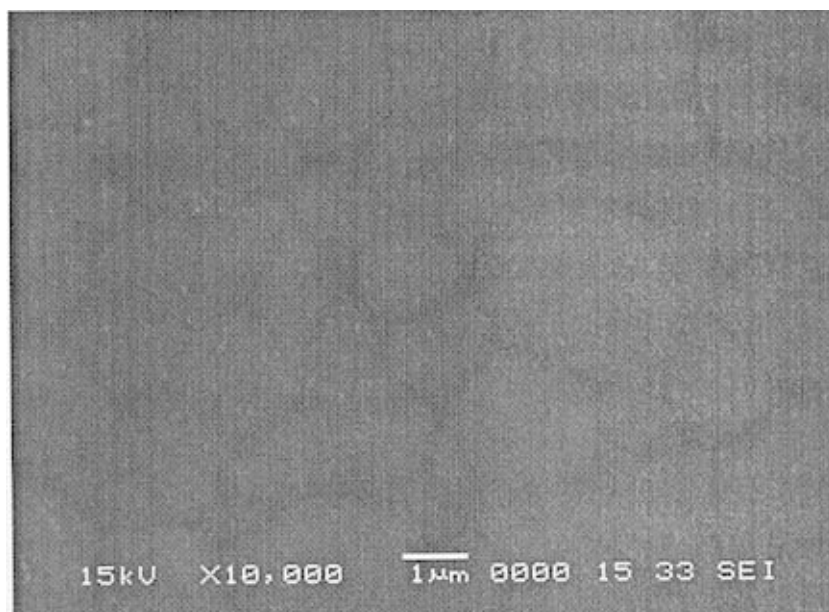


图 5-9 电流密度 $1A/dm^2$ 时 SEM 形貌图 10000 $\times$

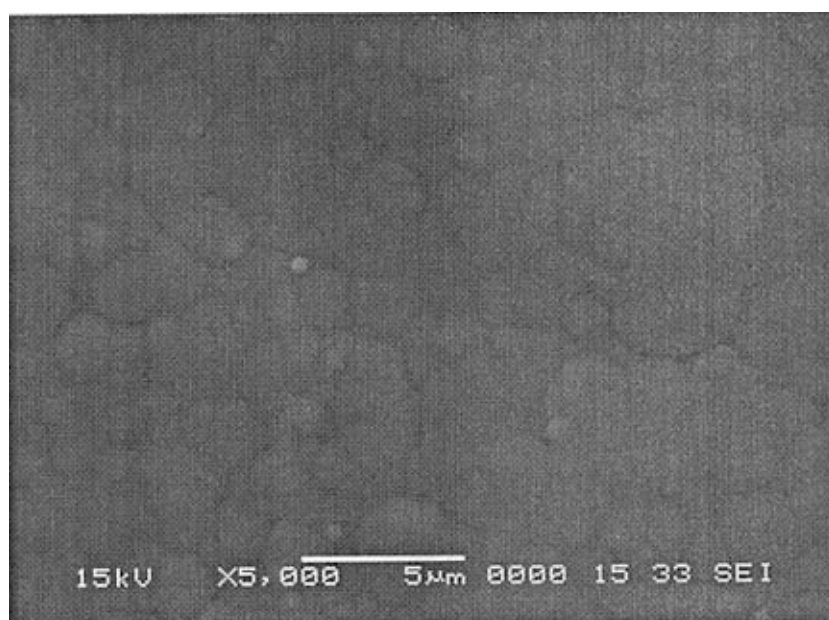


图 5-10 温度 $50^{\circ}$ 时 SEM 形貌图 5000 $\times$

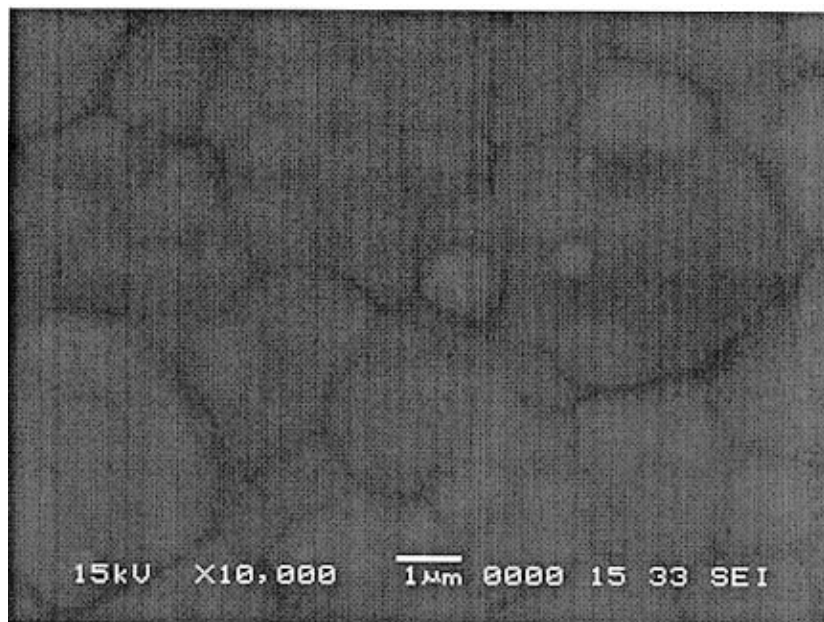


图 5-11 温度 $50^{\circ}$ 时 SEM 形貌图 10000 $\times$

从实验样品中选取基础条件下改变电流密度为 $1A/dm^2$ 和改变温度 $50^{\circ}$ 的两个样品，用 SEM 分别放大了 5000 倍和 10000 倍，观察其表面形貌。

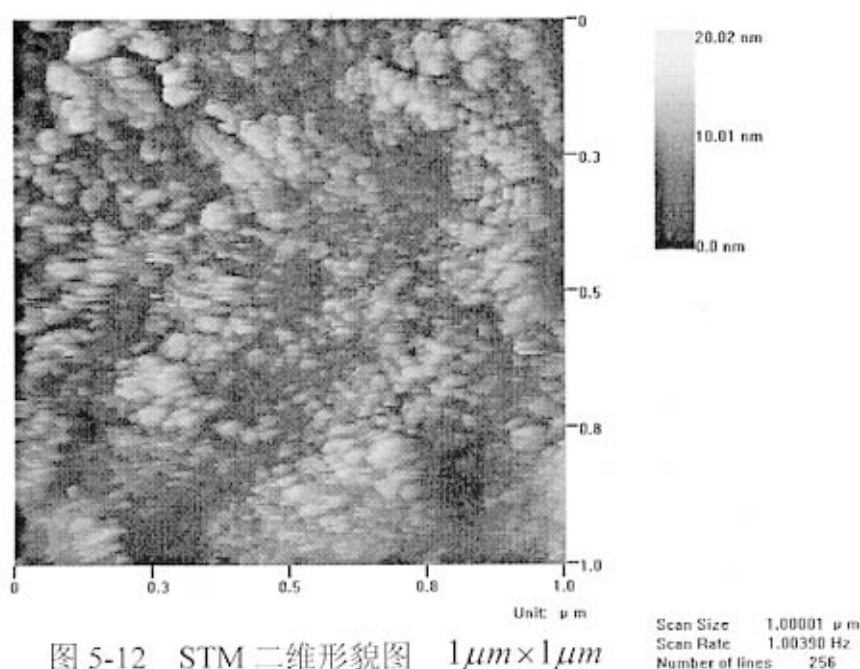
表面为堆砌致密的“胞状物”，没有明显的晶粒，这说明镀层为非晶态，这与X射线研究结果一致。宏观上起伏不大，比较光滑平整，“胞状物”大小在基本在 $0.5\mu m \sim 4\mu m$ 之间。对于该“胞状物”的形成原因，有人认为<sup>[62-63]</sup>钴基合金沉积过程是通过原子聚集三维外延生长形成的，在垂直表面的方向上，由于镀层的形成，其前沿镀液的金属离子浓度降低，还原反应减弱，生成速度变慢；同时，钴基合金与铜基体的结构不同，外延难以顺利进行，垂直外延生长过程会随着镀层厚度的增加而逐渐减弱，进而形成了大小不一的胞状凸起。

通过仔细观察后发现，有些较大“胞状物”上有 $0.5\mu m$ 左右的小“胞状物”存在，可能是某些活性高的部位金属离子率先还原形成的。而有些 $3\mu m$ 的“胞状物”并不是一块整体，表面有很弱的起伏，

可能是几个更小的“胞状物”相遇时融合，但是又还没有完全融合在一起所形成的。可见有些细小的胞状结构在沉积过程中会累积长大相互融合生成新的胞状结构，以岛式生成后以层式向外成长，这与电沉积的岛状生长理论是相符的<sup>[64-66]</sup>。由于非晶态合金中不存在晶体的位错等缺陷，此时沉积层的生长不可能按位错生长机理进行。根据非晶态合金是由许多短程有序团组成的结构特点，可以认为电沉积时吸附原子集聚成短程有序团，类似于电结晶时的“晶核”，而其生长长大又受到阻碍，只能靠不断形成新的有序团来沉积，使镀层全部由短程序团堆垛而成。

用 SEM 观察到的“胞状物”为微米量级，但是通过 XRD 实验数据和 Scherrer 公式计算出的短程有序范围却只有纳米级，它们似乎是矛盾的？

为了进一步弄清表面形貌的构成，用 STM 在更小的尺度  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  和  $500\text{nm}\times 500\text{nm}$  上分别对二维、三维的微观形貌进行观察。发现这些微米级胞状物表面并不光滑平整，而是有许多纳米级的小隆起或突起物。



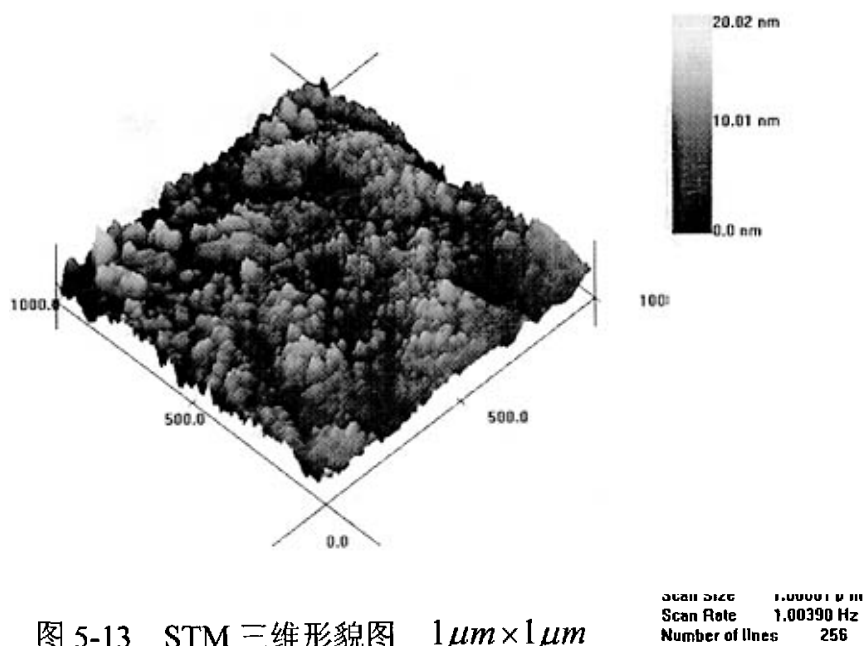


图 5-13 STM 三维形貌图  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

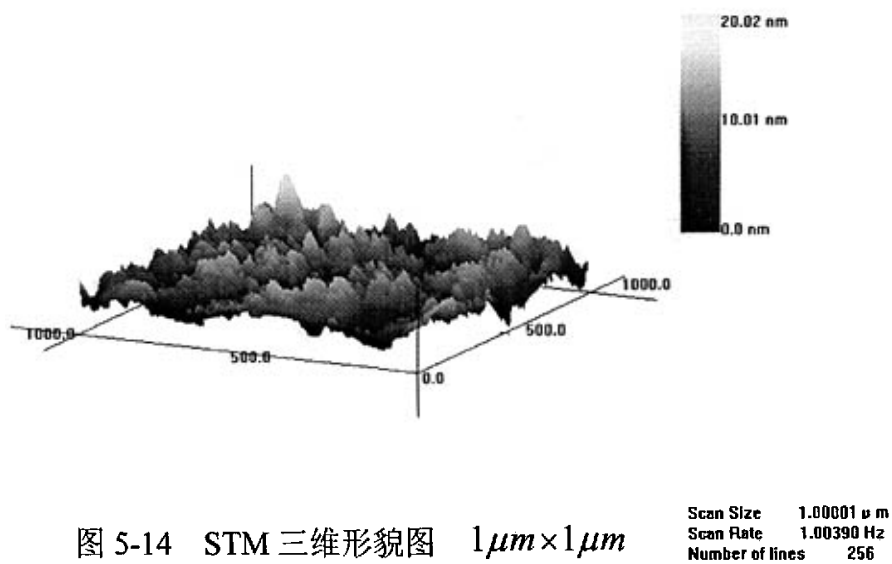


图 5-14 STM 三维形貌图  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$



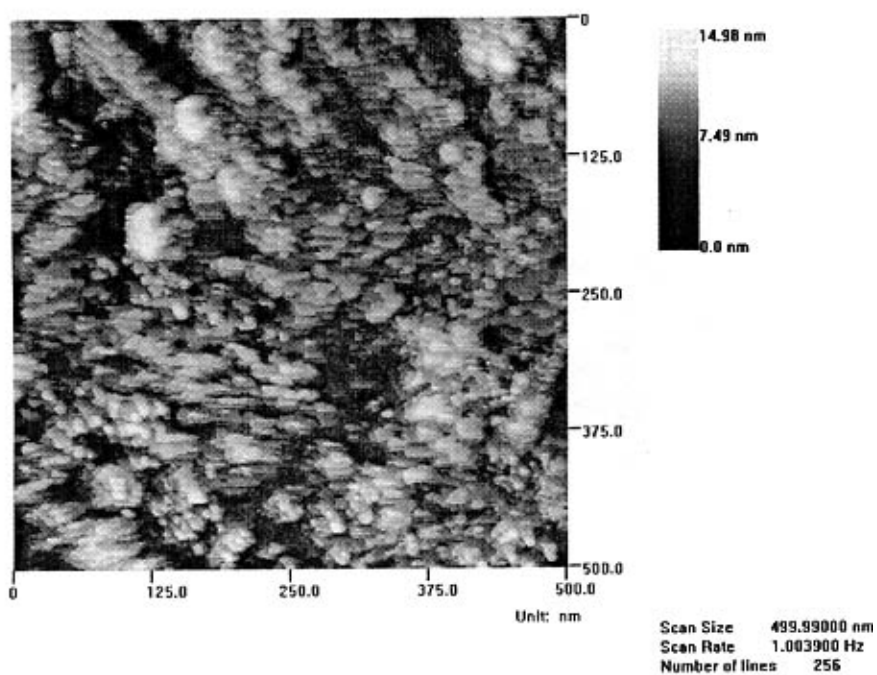


图 5-15 STM 二维形貌图  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$

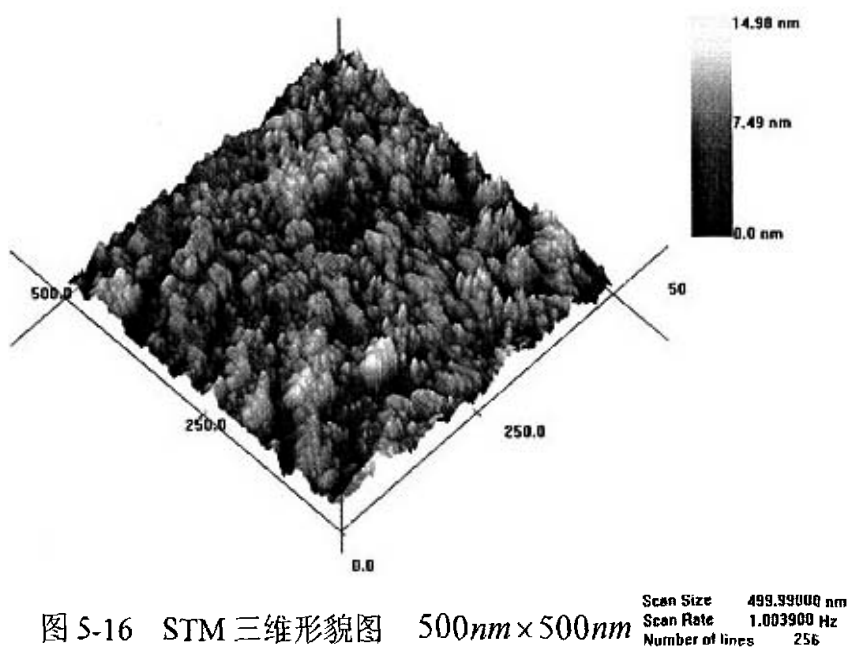


图 5-16 STM 三维形貌图  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$

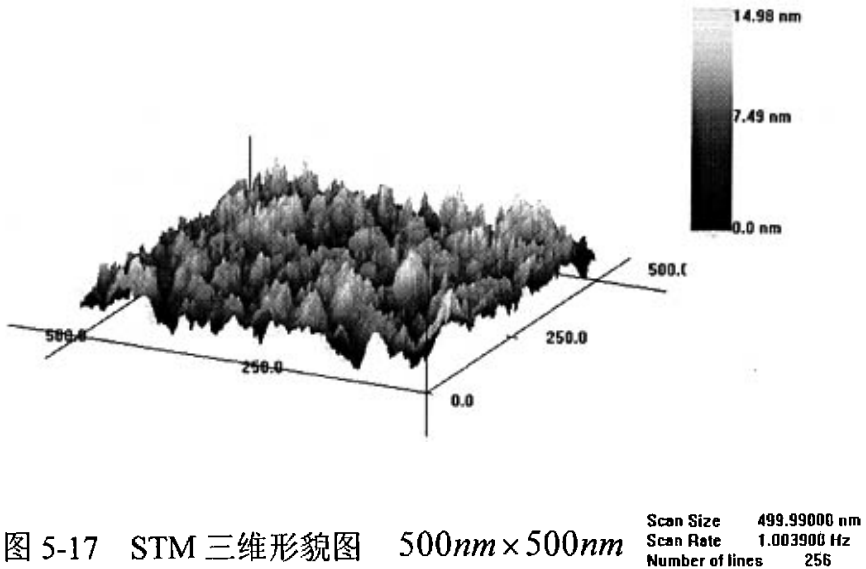


图 5-17 STM 三维形貌图  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$

于是我们可以得知，SEM所观察到的是二次颗粒，而XRD实验数据给出的则是一次微粒的平均粒径，前者是后者的团聚体。我们由STM在更微观的范围内得到的图像可以得到证实。在沉积材料的生长过程中，由一次颗粒团聚成二次颗粒并以二次颗粒的形式存在的现象，相关的实验结果和理论模型已被接受<sup>[67-68]</sup>。

因此我们得到结论：非晶钴硼合金薄膜是由纳米级微粒聚集成微米级颗粒组成。根据非晶合金结构的硬球无规密堆模型<sup>[69-70]</sup>，当任何两个球的间距大于其直径的5倍时，它们位置之间的相关性将变得很弱。亦即对于非晶合金而言，其微结构中的短程有序区范围只能在几个原子间距的尺度内，所以构成非晶合金材料的胚核的尺度应该不大于几个纳米。STM所观察到的这些微粒是组成非晶膜的纳米相结构单元，也就是薄膜生长时形成的胚核。SEM图像显示，由非晶纳米相微粒构成较大尺寸的颗粒，这些颗粒的大小在微米级，这些颗粒堆砌形成薄膜，这说明了非晶膜的生长机制是形成的大量非晶纳米相结构的聚集。

## 第六章 结论与展望

我们率先首次采用电沉积方法在水溶液中制备钴硼非晶合金,采用一系列试验(试错法、正交试验、单因素试验)进行优化。通过正交实验确定了电沉积钴硼合金镀层的基础镀液如下:硫酸钴  $25\text{g/L}$ 、硼氢化钠  $1\text{g/L}$ 、酒石酸钠  $60\text{g/L}$ 、四硼酸钠  $4\text{g/L}$ 、pH 值 13.4;并且通过级差分析得到镀液配方中各因素对沉积速率的影响次序为:硫酸钴、酒石酸钠、硼氢化钠、pH 值、四硼酸钠。通过单因素试验对各因素的影响进行了分析,并提出了最佳工艺。最后提高沉积速率达到了  $10\text{mg/h}\cdot\text{cm}^2$  以上,而且镀层呈银色,与基体结合力好。

用 X 射线对物相进行分析时,发现本实验中所采用的工艺范围内电沉积钴硼所形成的基本都是非晶态合金,XRD 均表现为弥散平滑宽化的“馒头峰”,在该范围内改变工艺参数并不会使镀层结构有本质上的改变。只是有些峰形稍微尖锐一点,半高宽略微减小,呈现出晶化的趋势;有些峰形趋于矮胖平滑宽化,非晶态特征更加明显。

分别用 SEM 和 STM 对表面形貌进行观察,证实了所形成的是非晶态镀层。进而对镀层生长方式、成团结构提出了个人的看法,并认为非晶态钴硼镀层是由纳米级微粒聚集成微米级“胞状物”组成。

随着新型非晶态合金电沉积的开发、研究和进展,电沉积非晶态合金种类还会增加,它们的性能也不断开发与完善,其活力很大。

## 参考文献

- [1] 张勇, 郑玉春, 刘玉, 黄新民, 吴玉程. 钴硼合金功能膜的制备与结构分析[J]. 金属功能材料, 1999, 6(4):173-176.
- [2] Osaka T, Homma T, Saito K, Take Koshi A. Co-Based Soft Magnetic Films Produced by Electroless Deposition[J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139:1311.
- [3] 邓波, 吴玉程, 张勇, 杨晔, 李广海. 钴硼合金化学镀工艺及其性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(1):12-15.
- [4] 舒霞, 吴玉程, 张勇, 郑玉春, 王文芳, 黄新民, 李广海. 化学沉积 Co-B 纳米晶合金工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2004, 24(4):27-29.
- [5] Cahn Rw. Materials Science Nanostructured Materials[J]. Nature, 1990, 348(6300):389-390.
- [6] 吴玉程, 舒霞, 张勇, 郑玉春, 王文芳, 黄新民, 李广海, 张立德. 化学沉积钴基纳米晶合金涂层工艺[J]. 材料保护, 2004, 37(1):38-40.
- [7] 王莉萍, 吴玉程, 李云, 张勇, 李广海. 化学镀 Co-B 合金[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(6):1-4.
- [8] 宣天鹏, 郑晓华, 刘玉, 邓宗钢. 化学镀 Co-B 合金层磁性的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(1):34-37.
- [9] 宣天鹏, 郑晓桦, 邓宗钢. 化学镀 Co-B 合金工艺及结构研究[J]. 电镀与环保, 1997, 17(2):9-11.
- [10] 黄芹华, 宣天鹏. 化学镀 Co-B 软磁合金工艺研究[J]. 材料保护, 34(8):29-30.
- [11] 何圣静, 高莉如. 非晶态材料及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 1987, 3-85.

- [12] 郭贻诚,王震西. 非晶态物理学[M]. 北京:科学出版社,1984,84-108.
- [13] 渡边澈. 非晶态电镀方法及应用[M]. 北京:航空航天大学出版社,1992,15-29.
- [14] 黄胜涛. 非晶态材料的结构和结构分析[M]. 北京:科技出版社,1987,134-309.
- [15] 高诚辉. 非晶态合金镀及其镀层性能[M]. 北京:科学出版社,2004,1-140.
- [16] 高诚辉. 铁组金属-半金属非晶合金镀[J]. 材料保护, 1991,24(1):7-11.
- [17] 庄瑞舫. 非晶态合金镀层[J]. 防腐包装, 1984,1(2):16-18.
- [18] 龚晓叁,陈鼎,吕洪,徐红梅. 非晶态材料的制备与应用[J]. 中国锰业, 2002,20(4):40-44.
- [19] Young Wm T, Kersten H. A Study of Electrodeposits Containing Nickel and Sulfur[J]. Trans. Electrochem. Soc., 1937,71:225-231.
- [20] Brenner A, Couch D E and Willianms E K. Electrodeposition of Alloy of Phosphorous with Nickel on Cobalt[J]. Research of National Bureau of Standard, 1950,44:109.
- [21] 黄子勋等. 化学镀镍[M]. 北京:北京航空学院出版社, 1987,1.
- [22] 许强龄. 现代表面处理新技术[M]. 上海:上海科学技术文献出版社, 1994,16.
- [23] Pearlstein F, Weightman R F. Electroless Cobalt Deposition from Acid Baths[J]. J. Electrochem. Soc., 1974,121(8):1023-1028.
- [24] Schmeckenbecher A F. Chemical Nickel-Iron Films[J]. J. Electrochem. Soc.,1966,113(8):778-782.
- [25] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京:国防工业出版社, 1993,359.

- [26] Wang L L, Zhao L H, Zhang B W, et al. Composition dependence of Some Physical Properties of Fe-TM-B(TM=Mo,W,Mo-W) Alloys Obtained by Electroless Plating[J]. Plating and Surface Finishing, 1998,85(12):96-97.
- [27] Cargill III G S, Gambino R J, Cuomo J. Strip & Cylindrical Domain in Amorphous Co-P and Co-Ni-P Films[J]. IEE Trans. Mag., 1974,10:803.
- [28] 高诚辉, 雷天觉, 赵源等. 铁-镍-磷合金电镀的研究[J]. 材料保护, 1990,23(7):4-8.
- [29] Lsshmore DS, Ratzker M, Pratt KW. Electrodeposition and corrosion performance of Ni-P amorphous alloys[J]. Plating and Surface Finishing 1986,9:74-82.
- [30] 庄瑞舫. 非晶态合金[J]. 防腐保装, 1984 2:16-21.
- [31] 高诚辉. 铁组金属-非金属非晶合金镀[J]. 材料保护, 1991, 24(1):7-11.
- [32] 渡边澈. 非晶态镍磷合金沉积特性的研究[J]. 金属表面技术, 1981,32(12):600-606.
- [33] 张忠诚. 水溶液沉积技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005,140-155.
- [34] 吴德海. 近代材料加工原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997: 10-21.
- [35] 程秀云, 张振华, 周国庆, 戴燕红. 电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-9.
- [36] 郭忠诚, 杨显万. 电沉积多功能复合材料的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 1-163.
- [37] 王鸿建. 电镀工艺学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业出版社, 1995: 2-30.

- [38] 李鸿年. 实用电镀工艺[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990: 1-6.
- [39] 陈亚, 李士嘉, 王春林, 蔡建宏, 张允诚, 张绍恭. 现代实用电镀技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 13-60.
- [40] 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: 20-63.
- [41] 天津大学化学系. 电镀[M]. 天津: 天津人民出版社, 1974: 163.
- [42] 黄子勋. 电镀理论[M]. 北京: 中国农业机械出版社出版社, 1982: 54-57.
- [43] 龚竹青. 理论电化学导论[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1987: 395-397.
- [44] Brenner A. Electrodeposition of Alloys[M]. Academic Press, 1963(2): 413-417.
- [45] 张胜涛, 丁尚林. 电镀工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 36-136.
- [46] 王士逵, 王建宇等. 实用电镀问题解答[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 1-188.
- [47] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997: 100-396.
- [48] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 79-107.
- [49] 黄华江等. 实用化工计算机模拟—Matlab 在化学工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 257-271.
- [50] 江西省科学技术情报研究所. 正交设计的应用[M]. 江西: 江西出版社, 1975: 304-318
- [51] 正交试验法编写组. 正交试验法[M]. 北京: 国防工业出版社, 1976: 1-100.
- [52] 常铁军, 祁欣, 刘喜军, 南云, 张静武, 宋润滨. 材料近代分析

- 测试方法[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999: 28-146.
- [53] 梁志德, 王福. 现代物理测试技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 1-224.
- [54] 刘维桥, 孙桂大. 固体催化剂实用研究方法[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 57-89.
- [55] 周玉, 漆璿, 范雄, 宋晓平, 孟庆昌, 饶建存, 刘文西. 材料分析方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 20-100.
- [56] 谈育煦, 胡志忠. 材料研究方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 63-250.
- [57] 刘粤惠, 刘平安. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 25-214.
- [58] 祁景玉, 陈全明. X 射线结构分析[M]. 上海: 同济大学出版社, 2003: 1-176.
- [59] 王昕, 张春丽. 电沉积 Ni-B 合金工艺研究[J]. 材料保护, 2003, 36 (8): 44-46.
- [60] 郭建华, 张蕴珊. 电镀法制取镍硼合金镀层的研究[J]. 东北大学学报, 1994, 15 (6): 628-631.
- [61] 宣天鹏, 章磊, 黄芹华. 磁场和稀土 Ce 介入下化学镀 Co-Ni-B 合金的晶化行为[J]. 应用化学, 2003, 20 (12): 1143.
- [62] 宣天鹏, 章磊, 黄芹华. 磁场下化学镀 Co-Ni-B-Ce 合金层微观形貌和耐磨性[J]. 应用化学, 2005, 22(3): 268-271.
- [63] 宣天鹏, 卑多慧, 刘玉. 化学镀 Co-Ni-P 合金镀层增厚过程中结构和形貌的改变 [J]. 稀有金属, 1999, 23(6): 405-408.
- [64] 于维平, 段淑贞. 电沉积 Ni-P 非晶态合金的初期结构及形成机理 [J]. 材料研究学报, 1996, 10(4): 419-422.
- [65] 李淑华, 李宝彦, 张久龙. 化学沉积镍磷非晶态合金沉积过程及耐腐蚀性的研究[J]. 材料科学与工艺, 1994, 1 (2): 39-43.



- [66] 卑多慧, 宣天鹏, 黄新民. 化学镀Co-Ni-P薄膜的组织结构和生长机理研究[J]. 材料保护, 1999,32(3):1-4.
- [67] 富笑男, 李新建. 一种自支撑金纳米薄膜的制备、结构和氮吸附特性[J]. 物理学报, 2005,54(11):5257-5261.
- [68] 饶群力, 王浩伟, 范小兰, 周尧和. 镍硼合金涂层表面的AFM分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2003,32(6):420-423.
- [69] 戴道生, 韩汝琪. 非晶态物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989.
- [70] 杨建树, 蔡群, 董树忠, 李和兴, 邓景发, 孙洁林, 李民乾. 非晶  $Ni_{88}P_{12}$  合金薄膜的表面形貌特征与晶化行为的研究[J]. 物理学报, 1997,46(3):490-498.

## 读研期间发表的论文

- 1、何晶，电沉积 Co-B 工艺初探，湖南师范大学 2006 年研究生优秀论文集（一），吉林科学技术出版社, 2006：555-556.

## 致 谢

本文是在廖树帜教授的悉心指导下完成的。廖老师对科学研究严谨求实的治学态度, 勤奋探索的精神以及崇高的品德将是我学习的楷模; 他严谨的治学态度和深邃的学术洞察力及其渊博的知识, 让我终生受益, 并将激励着我不断努力进取。在硕士期间, 廖老师不仅在学业上对我倾心教导、严格要求, 而且在生活上也给我无微不至的关怀。在此, 我对我的导师廖树帜教授致以衷心的感谢和诚挚的敬意。

在我对硕士学位期间, 我还有幸得到羊亿教授、唐东生教授、周光辉教授、海文华教授、匡乐满教授、方卯发教授、黄生训教授等老师对我循循教导和无私的帮助。此外, 科研办苏益娟老师也给我很多帮助。在此, 我向他们表示衷心的感谢! 同时, 还要感谢学校和物理系对我的培养和关怀! 在论文的完成过程中, 同窗好友喻向明、曹帅、黄岳文等, 室友廖文虎、刘根华、李华维等, 以及师弟师妹们都给过我很多帮助, 在此一并感谢。

最后, 我非常感谢我的父母、黄爷爷、郑奶奶、姐姐、姐夫和女友, 由衷感谢他们在生活上给予我的最温暖的关心, 以及在学习上的无私支持。没有他们的理解, 我无法取得今天的成就。

## 湖南师范大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：何晶 2006年6月1日

## 湖南师范大学学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南师范大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、保密 ☒，在---3---年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 ☐。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：何晶 日期：2006年6月1日

导师签名：[Signature] 日期：2006年6月1日