

电沉积纳米合金

第一节纳米晶材料概述

一、纳米概念

纳米微粒通常是指 1nm—100nm 范围内的固体粒子，可以是非晶体、微晶聚合体或微单晶(纳米晶是指在纳米范围内的单晶固体粒子)，微粒尺寸上的变化和限制将会产生新的物理和化学现象。纳米材料微粒正好处于从单个原子到块体材料的过渡区。当纳米材料微粒接近 10nm 或更小时，其形状可为球形、椭球形或多面体形状，从而具有不同的高对称性，通常被称为纳米颗粒；而纳米材料的尺寸在一个或两个方向逐渐增大时，它可能变为一维的棒或线，或者是二维的圆盘或平面，具有对称性，它们分别被称为纳米线、纳米管或纳米薄膜。

纳米薄膜，是指由尺寸在纳米量级的晶粒构成的薄膜或将纳米晶粒镶嵌于薄膜中，构成的复合膜或共沉积形成的复合镀层，或者每层厚度在纳米量级的单层或多层膜，有时也称为纳米晶粒薄膜和纳米多层膜。其性能强烈依赖于晶粒的尺寸、膜的厚度、表面粗糙度以及多层膜的结构。与普通薄膜相比，纳米薄膜具有许多独特的性能，如具有巨电导、巨磁电阻效应、巨霍尔效应、催化效应、光敏效应、高密磁效应等，因而越来越受到人们的重视。

纳米薄膜的应用类型，可分为以下几种：纳米磁性膜、光学膜、气敏膜、润滑膜、耐蚀膜、耐高温膜以及纳米多孔膜等。

二、纳米技术

纳米技术是基础科学的一部分。我们知道化学是研究原子和分子的，它研究物质的尺寸普遍小于 1nm(<1nm) 领域，而凝聚态物理是研究原子或分子排列的尺寸，通常大于 100nm(>100nm) 的物质，那么在以上两个领域之间存在一个断层，这个断层是研究 1nm 至 100nm(1nm—100nm) 之间的粒子。这就是纳米技术研究的范围，也就是研究大约每个由 10^{-10} 个原子或分子构成的粒子形成的领域。

纳米晶材料的制备方法

纳米材料的组成一般分为两种类型：一类是由纳米粒子组成的，另一类纳米材料是在纳米粒子间有较多的孔隙或无序原子或另一种材料。或者纳米粒子镶嵌在另一种基质材料中，就属于第二类称为复合材料，由于纳米材料在光学、电学、催化、敏感等方面具有很多特殊性能，因此得到广阔的应用。

(一) 纳米材料的制备方法

目前，约有 200 多种方法能制取不同形式的纳米结构材料，最基本的可归纳为以下五种类型：

- (1) 气相法(如物理或化学气相沉积、惰性气体凝聚等)；
- (2) 液相法(如快速固化、雾化等)；
- (3) 固相法(如机械研磨、非晶态初始晶化等)；
- (4) 化学法(如溶胶、凝胶法、沉积法等)；
- (5) 电化学法(如电沉积法、复合电沉积法、化学镀法等)。

(二) 电化学法制备纳米材料的优点

(1) 电沉积层具有独特的高密度和低孔隙率，结晶组织取决于电沉积参数。通过控制电流、电压、电解液组分和工艺参数，就能精确地控制膜层的厚度、化学组分、晶粒组织、晶粒大小和孔隙率等；

(2) 适合于制备纯金属纳米晶膜、合金膜及复合材料膜等各种类型膜层；

(3) 电沉积过程，过电势是主要推动力，容易实现、工艺灵活、易转化；

- (4)可在常温常压下操作，节约了能源，避免了高温引入的热应力；
- (5)电沉积易使沉积原子在单晶基质上外延生长，易得到较好的外延生长层；
- (6)有很好的经济性和较高的生产率，初始投资低。

四、纳米材料的特性

当超微米粒子尺寸不断减小，在一定条件下，会引起材料宏观物理、化学、机械等性质上的变化，通常称为小尺寸效应。另外，由于纳米微粒尺寸小，表面能高，这称为纳米微粒的表面效应，它是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比，随着纳米粒子尺寸的减小，而大幅度的增加，于是粒子的表面能和表面张力也随着增加，从而引起纳米粒子的性质变化。

由于纳米晶材料组成和结构的特殊性，其性能比传统材料有明显的改善和提高，尤其是具有超硬度、超模量效应等的特殊性。

(一)纳米材料的力学性能

目前对力学性能研究较多的是纳米材料的硬度、韧性和耐磨性等。

1. 硬度

材料的硬度对于材料系统的粒度和成分有比较强烈的依赖性，另一影响因素是组分材料的相对含量，见图 4—9—1。

2. 韧性

膜层结构对材料的韧性影响较大，膜层材料的组分含量是影响的主要因素。多层膜也可以提高材料的韧性，明显改善其性能。

3. 耐磨性

纳米膜材料的耐磨性比通常的材料要高，这与晶粒的大小、晶体结构、晶粒界面以及纳米多层膜邻层界面上的位错、滑移障碍比传统材料大得多。因此，滑移阻力比传统材料大。

(二)纳米晶材料的光学性能

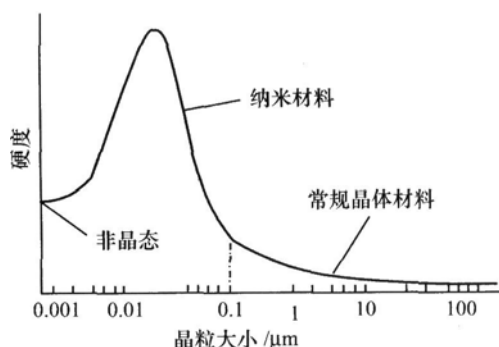


图 4—9—1 晶粒尺寸变化对硬度的影响

纳米超微粒膜具有特殊的紫外-可见光吸收光谱。当黄金(Au)被细分到小于光波之长的尺寸时(即为几百纳米)，会失去原有的光泽而呈现为黑色，实际上所有金属呈超微粒子时均为黑色，尺寸越小，色泽越黑。银白色的白金(Pt)变为铂黑，银变为银黑，镍变为镍黑等。这表明金属超微粒对光的反射率很低，一般低于 1%。大约有几百纳米的厚度即可消光，利用此特性可制作高效光热、光电转换材料，可高效地将太阳能转化为热、电能。此外，又可作红外敏感元件、红外隐身材料等。

(三)纳米材料的电学性能

常规的导体(如金属)，当尺寸减小到纳米数量级时，其电学性能发生很大变化。研究表明，材料的导电性与材料颗粒的临界尺寸有关，当材料颗粒大于临界尺寸，将遵守常规电阻与温度的关系，当材料尺寸小于临界尺寸时，它可能失掉材料原本的电性能。

(四)纳米材料的磁学特性

人们发现蝴蝶、蜜蜂和鸽子等生物中存在超微磁性颗粒，这些动物在磁场中能辨别方向，

具有回归的本领。磁性微粒就像是一个生物罗盘，生活在水中的超微细菌依靠它可游向营养丰富的水底。研究表明这些生物体内的磁颗粒是大小为 20nm 的磁性氧化物，小尺寸超微粒子的磁性比大块材料要强许多倍，20nm 的纯铁粒子的矫顽力是大块铁的 1000 倍，但当尺寸在减少到 6nm 时，其矫顽力反而又下降到零，表现出所谓超顺磁性。利用超微粒子具有高矫顽力的性质，已做成高储存密度的磁记录粉，用于磁带、磁盘、磁卡及磁性钥匙等，利用超顺磁性人们已研究出应用广泛的磁流体，用于密封等。

第二节 电沉积纳米材料的方法及原理

电沉积是一种电化学过程，它研究的重点是“阴极沉积”。电沉积是在含有被镀金属离子的水溶液中通以电流，使带正电荷的阳离子在阴极上放电，于是得到金属膜层。电沉积过程通常是在水溶液中进行，但也可在非水溶液中进行，如极性有机化合物等。电沉积的方法有直流电沉积、交流电沉积、脉冲电沉积、复合电沉积、喷射电沉积和电刷镀电沉积等。在电沉积的溶液中，通常加入适宜的结晶细化表面活性剂是非常必要的，这有利于得到晶粒细化的纳米晶结构。

一、直流电沉积法及原理

电沉积过程中，阴极附近溶液中的金属离子放电，并通过电结晶而沉积到阴极上。沉积层的晶粒大小与电结晶时晶体的形核和晶粒的生长速度有关，如果在沉积表面形成大量的晶核，且晶核和晶粒的生长得到较大的抑制，就有可能得到纳米晶。研究表明，高的阴极过电势、高的吸附原子总数和低的吸附原子表面迁移率，将是形核和减少晶粒生长的必要条件。

为了使电沉积得到纳米晶，工艺上常采取以下措施：

(1) 采用适当高的电流密度。随着电流密度的增加，电极上的过电势升高，使形核的驱动力增加，沉积层的晶粒尺寸减少。不过，如果电流密度增大而阴极附近电解液中消耗的沉积离子来不及得到补充，则反而会使晶粒尺寸增大。

(2) 采用有机添加剂。一方面，添加剂分子吸附在沉积表面的活性部位，可抑制晶体的生长。另一方面，析出原子的扩散也被吸附的有机添加剂分子所抑制，较少到达生长点，从而优先形成新的晶核。此外，有机添加剂还能提高电沉积的过电势。以上这些作用都可细化沉积层的晶粒。

直流电沉积纳米晶的原理：

电镀过程中，当金属离子传递到阴极，由于电荷传递反应形成吸附原子，最后形成晶格。电沉积过程中非常关键的步骤是新晶核的生成和晶体的成长，以上两个步骤的竞争直接影响到镀层中生成晶粒的大小，起决定性作用的因素是由于吸附表面的扩散速率和电荷传递反应速率不一致造成的。如果在阴极表面具有高的表面扩散速率和由于较慢的电荷传递反应引起的吸附原子数目聚集以及低的过电位将有利于晶体的成长；相反，低的表面扩散速率和高的吸附原子聚集以及高的过电势，都将有利于增加成核速率。

成核速率用 J 表示，则

$$J = K_1 \exp \left[\frac{-bs\varepsilon^2}{zekT\eta} \right] \quad (1)$$

式中 K_1 为速率常数； b 为几何指数； s 为一个原子在晶格上占的面积； ε 为边界能量； K 为波茨曼 (Boltzmann) 常数； e 为电子电荷； 2 为离子电荷； T 为绝对温度； η 为过电势。

根据塔菲尔 (Ta) 公式：

$$\eta = \alpha + \beta \log i \quad (2)$$

式中 α 和 β 为常数； i 为电流密度。

由式 (1) 和式 (2) 可知：影响成核速率的电化学因素主要是过电势，而影响过电势的主要

总之,电沉积金属的平均晶粒尺寸取决于过电势,在高的沉积过电势下,也就是在较高的电流密度下,就可得到平均晶粒较小尺寸的晶体或纳米晶镀层。

脉冲电沉积是将电镀槽和脉冲电源连接构成的电镀体系,脉冲电源有各种波形,通常多采用方波。脉冲电沉积过程中,除可以选择不同的电流波形外,还有三个独立的参数可调,即脉冲电流密度 i_p 、脉冲导通时间 t_{on} 和脉冲关断时间 t_{off} 。各参数间的关系可按下列公式进行换算。脉冲周期 $T=t_{on}+t_{off}$,以,脉冲频率 $f=1/T$,平均电流密度为 i_a ,则峰值电流密度 $i_p=i_a/(t_{on}/T)$,占空比(导通时间与周期之比) $\alpha=(t_{on}/T)\times 100\%$ 。

脉冲电沉积与直流电沉积相比,更容易得到纳米晶镀层。脉冲电沉积可分为恒电流和恒电势控制两种形式,按脉冲性质又可分为单脉冲、双脉冲及换向脉冲等。脉冲电沉积可通过控制波形、频率、通断比及平均电流密度等参数,从而可以获得具有特殊性能的纳米镀层。

可由 Kelvin 电化公式来表示:

公式表明：高的过电势可形成小的晶核，也就是当给出高的电流密度时，就可得到高的过电势，于是相应得到高的形成晶核速率。但是在脉冲电沉积时，高沉积速率的导通时间 t_{on} 仅能保持几毫秒，因受扩散控制，在阴极附近金属离子的浓度会迅速降低。因此，脉冲电流转换为关断时间以保持 $20\text{ms} \sim 100\text{ms}$ ，在 t_{off} 时金属离子从电解液中扩散到阴极表面，以补偿金属离子的消耗，于是连续反复进行，从而控制了微晶的大小和成长。进行脉冲电沉积纳米晶时，要注意以下几点：

- 为了保证阴极-溶液界面处的沉积离子能得到及时的补充,采用峰值电流密度高的脉冲电流时,应结合短的脉冲导通时间(θ_1)和适当大的脉冲关断时间(θ_2),或增加电解液与阴极的相对流速,如采用高速冲液或增加阴极旋转速度等措施也是有效的。

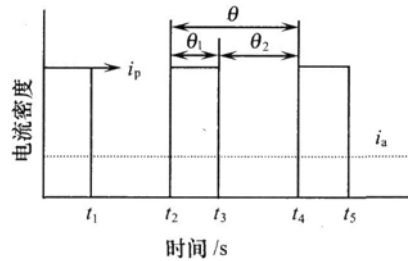


图 4—9—2 脉冲周期和占空比的关系

三、复合电沉积法及原理

纳米复合镀技术是将纳米微粒嵌镶于金属镀层中，使纳米微粒与金属离子共沉积的过程。将纳米微粒独特的物理及化学性能赋予金属镀层，而形成的纳米复合镀技术，是纳米材料技术和复合镀技术完美的结合，也是复合镀技术发展中的一次飞跃。纳米复合镀层的特点：

(1) 由纳米量级纳米微粒与基质金属组成的复合镀层，具有多相结构，并具有两者的优点，使镀层性能发生巨变。

(2) 纳米微粒与基质金属共沉积过程中，纳米微粒的存在将影响电结晶过程，使基质金属的晶粒大为细化，使基质金属的晶粒成为纳米晶。纳米复合镀层通常表现出很多优异性能，如硬度、耐磨性、耐腐蚀性和润湿性等，其影响因素主要有微粒表面的有效电流密度、微粒的尺寸和形状、电流密度、搅拌强度、镀液类型、添加剂、工艺参数、极化度等。

第三节 电沉积纳米合金工艺及特性

目前，已经对电沉积纳米合金技术进行了很多研究，并得到大量的应用。至今，已经制备了很多纳米合金，纳米合金的性能与通常的合金相比具有很多优异的特性。例如：Zn—Ni 纳米合金、Zn—Co 纳米合金、Ni—P 纳米合金、Co—P 纳米合金、Co—Ni 纳米合金、Ni—Fe 纳米合金、Ni—W 纳米合金、Ni—Mo 纳米合金、Ni—Co 纳米合金、Ni—Cu 纳米合金、Ti—Ni 纳米合金、Pb—Se 纳米合金、Ag, Te. 纳米合金、Co—Ni—Fe 纳米合金、Co—Ni—P 纳米合金等。

一、电沉积 Zn—Ni 纳米合金工艺及特性

在目前使用的碱性镀液中，采用直流和脉冲法都可得到纳米锌镍合金镀层。适当的控制镀液中锌和镍的浓度和工艺参数，就能得到不同比例的纳米合金镀层。

Popov 等人用脉冲电沉积法制备了高镍含量的 Zn—Ni 纳米合金，用 SEM 观测了表面形貌，还用 EDX 研究了镀层的组成，又用线性极化法测定了镀层的耐蚀性。

电沉积工艺：

试验材料为冷压低轧碳钢薄片，0.5mm×25mm×25mm。先用精细金刚砂进行机械抛光，然后用醇去油，去离子水清洗—10%硫酸浸 1 min—去离子水清洗，最后得到干净的平滑表面。镀液采用

碱性硫酸盐镀液，加入适量的配合剂，以避免锌和镍在碱性液中沉淀。改变镀液中硫酸锌的含量来控制 Zn—Ni 合金的组成。镀液的 pH 值保持在 10.5 (用 NaOH 调)，所用化学药品都是分析纯的，用水为三次蒸馏水，电镀时间根据所需镀层厚度来调定。(经抛光、除油、水洗、酸浸、水洗后，得到洁净的平滑表面。采用碱性硫酸盐体系，电镀时间根据所需的镀层厚度确定。改变镀液中硫酸锌的含量来控制 Zn—Ni 合金的组成。)

电沉积采用脉冲技术，脉冲参数可调，脉冲有三个独立的参数，即导通时间 t_{on} 、断开时间 t_{off} 和峰

日

值电流密度 i_p ，占空比 $D = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100$ 。由试验得知，脉冲极限电流密度总是高于直流电沉

积，因此可

$$\eta = \eta_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i$$

通过降低脉冲周期或降低占空比来选用高电流密度电沉积。(在原理部分介绍)根据 Tafel 公式可知，大的电流密度，就可得到高的过电势。

$$\eta = \eta_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i$$

式中： η 为过电势； η_0 和 α 为常数； i 为电流密度。高的过电势，有利于晶核生成速度的增加，有利于细晶的生成，容易得到纳米晶。

在相同占空比的条件下，脉冲电流密度与沉积 Zn—Ni 合金组成的关系见图 4—9—3。由图可知：随峰值电流密度的增加，占空比减小，合金镀层中含镍量随峰值电流密度的增加而增加。

当峰值电流密度为 300A / dm² 时，Zn—Ni 合金的 SEM 图像，见图 4—9—4。

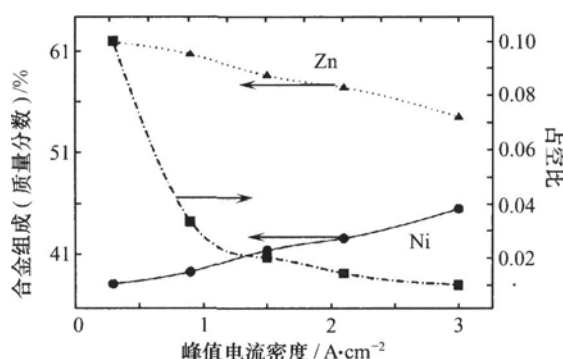


图 4—9—3 脉冲电流密度对 Zn—Ni 合金组成的影响(平均电流密度恒定)

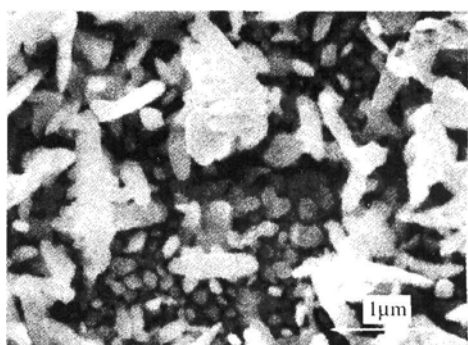


图 4—9—4 Zn—Ni 合金的 SEM 图像($i_p=300\text{A} / \text{dm}^2$ ，占空比=0.1)

由图 4—9—4 可看出，在表面出现了树枝晶的生长，这说明沉积表面缺少了电活性离子。由于增加了平均电流密度，很容易引起树枝晶的生长。(这是由于平均电流密度较高致使阴极表面缺乏电活性离子。)

图 4—9—5 表示在电流密度为 300A / dm² 时，Zn—Ni 合金的场发射 SEM 图像。沉积层晶体粒度约为 70nm~80nm。在高电流密度沉积的合金中含镍达到 50%，镍含量的增加归结于占空比的降低和断开时间的增加。

Zn—Ni 纳米合金的耐蚀性：线性极化研究了 Cd、Zn、Zn—Ni 和 Zn—Ni 纳米合金的极化电阻，电势扫描范围从 +10mV~—10mV 相对于腐蚀电势 E_{oc} ，扫描速度为 0.5mV / s，见图 4—9—6。曲线的斜度表明了极化电阻，Zn 的极化电阻 $R_p=160\Omega\text{cm}^2$ ，Cd 的极化电阻 $R_p=450\Omega\text{cm}^2$ ，Zn—Ni(常规)的极化电阻 $R_p=300\Omega\text{cm}^2$ ，Zn—Ni 纳米合金的极化电阻 $R_p=16881\Omega\text{cm}^2$ 。纳米合金的极化电阻最大，是 Zn 的 10 倍，是常规 Zn—Ni 的 5 倍，是 Cd 的三倍以上，这说明纳米 Zn—Ni 合金具有相对最高的耐蚀性。几种牺牲性镀层腐蚀速率的影响，比较见

图 4—9—7。

426

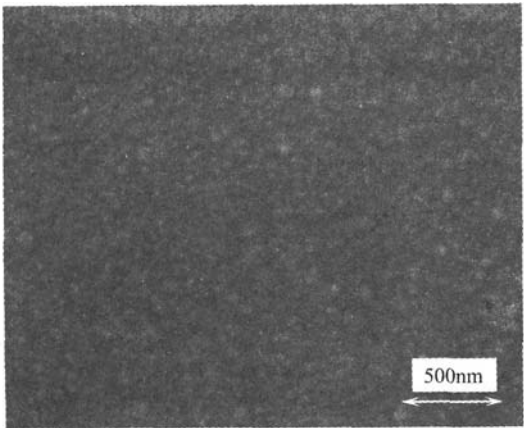


图 4—9—5 Zn—Ni 合金高分辨率的 SEM 表面形貌($i_0=300\text{A} / \text{din}2$, 占空比=0. 01)

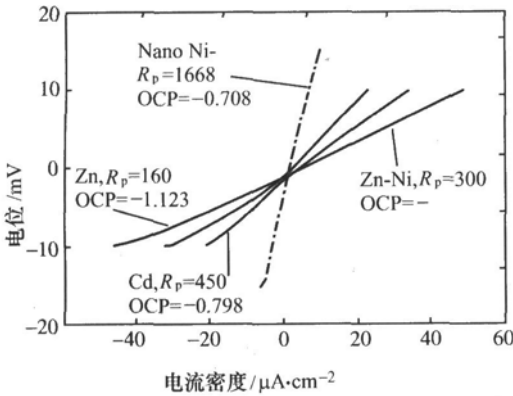


图 4—9—6 不同牺牲性镀层的线性极化曲线’ (R。为极化电阻, OCP 为开路电压)

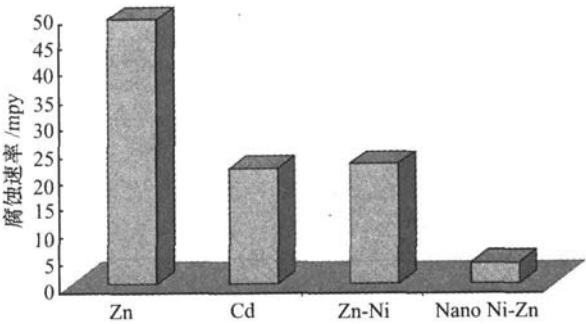


图 4—9—7 不同牺牲性镀层腐蚀速率的比较

从图 4—9—6 可以看出, zn—Ni 纳米结构的 (zn 质量分数含量 28%) 合金镀层的腐蚀速率还不到 Cd 镀层腐蚀速率的 1 / 5, 说明纳米结构的合金具有最优异的耐蚀性, 因而可以认为纳米 zn—Ni 合金是最理想的代镉镀层。

二、电沉积 Ni—W 纳米合金工艺及特性

Yamasaki 等人用电沉积法制备了高强度的 Ni—w 纳米合金镀层。在该工艺条件下制得的纳米晶 Ni—w 合金具有高的应力强度, 大致为 23000MPa, 并有良好的韧性。镀层试片可弯曲 180。而未破坏。

镀液组成及工艺条件: 硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.06mol / L, 柠檬酸($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.5mob / L, 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.14moyL, 氯化铵(NH_4Cl) 0.5mol / L, 溴化钠

(NaBr)0.15mol / L，工作温度 75℃，电流密度 0.05A / cm²~0.2A / cm²，pH 值=7.5。

柠檬酸和氯化铵是镀液中镍和钨的配合剂，加入溴化钠以改善镀液的导电性。镀层基体是经抛光的铜片，高纯铂板作阳极。镀槽是 600mL 的烧杯，内含镀液 500mL，药品：为分析纯，沉积速度用称量法得到。为了将 Ni—w 电沉积层从铜片上的剥离，可将试片浸在含有 CrO₃ (2509 / L) 和 H₂SO₄ (15mL / L) 的溶液中。

用 x—射线衍射法(XRD)分析 Ni—w 纳米合金镀层的结构，见图 4—9—8。

在图 4—9—8 中所有的 Ni—w 合金镀层都有较好的延展性，试片弯曲 1800 未断裂。随着电流密度的增加，合金的衍射峰加宽，且镀层中 w 含量增加，当 w 含量增加到大于原子分数 20% 出现非晶态。

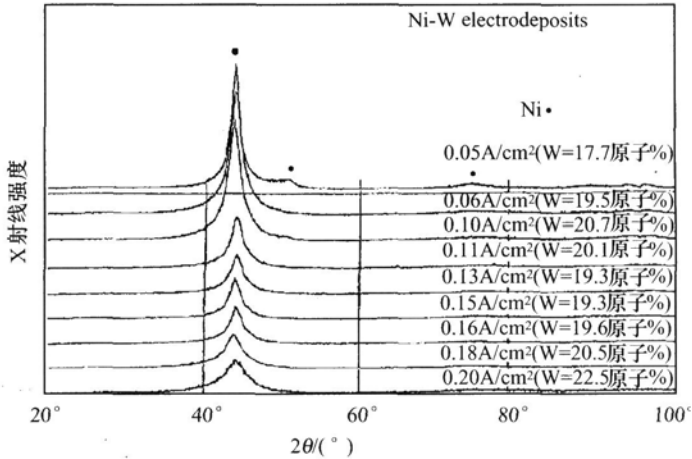


图 4—9—8 在不同电流密度 T(0.05A / cm². 0.2A / cm²)Ni—w 合金的衍射图(温度 75℃)

在不同电流密度下(0.05A / dm²~0.2A / dm²)制得的电沉积 Ni—w 合金的晶粒尺寸和显微硬

度的关系，见表 4—9—1。

表 4—9—1 不同电流密度经热处理(450℃，24h)后的平均晶粒尺寸及维氏(Viker)硬度的关系(电沉积 Ni—W 合金镀液温度为 75. C)

电流密度 /A · cm ⁻²	W 含量 (原子分数)/%	沉积晶粒大小 /nm	沉积层硬度 /HV	晶粒尺寸大小 (450℃,24h)/nm	HV 450℃,24h
0.05	17.7	6.8(7.0) *	558	9.5	919
0.10	20.7	4.7(3.0) *	635	9.0(10) *	962
0.15	19.3	4.7	678	8.9	992
0.20	22.5	2.5	685	8.2	997

注：* 为 TEM 观察结果

由表 4—9—1 可知，随电沉积时电流密度的增加，镀层中钨含量增加，晶粒尺寸减小；当电流密度为 0.20A / cm² 时，晶粒尺寸为 2.5nm。合金层的硬度也随电流密度的增加而增加，当电流密度为 0.20A / cm² 时，合金镀层的硬度为 HV685，此时仍有较好的韧性，弯曲 1800 未发生脆裂(以上镀层是在镀液温度为 75℃ 时得到的)。但其他温度得到的电沉积 Ni—w 合金镀层，则有明显的脆性。

lwasaki 等人也用电沉积法制备了 Ni—w 纳米合金，并研究镀层的应力变形和结构。其镀液组成及工艺条件，基本与 Yamaski 等人的工艺差不多，仅是增加了糖精(0.69 / L)和十二烷基硫酸钠(0.69 / L)，所用 pH 值为 7.6。

高分辨率 Ni—w 纳米合金微结构图像(电流密度为 0.10A / cm²)，晶粒尺寸大致为

4. 5nm~6. 2nm, 晶粒间边界约为 0. 5nm~1nm 宽, 但存在有纳米孔, 孔径约为 1nm~2nm, 主要分布在晶粒边界上。

三、电沉积 Fe—Ni 纳米合金工艺及特性

纳米微晶磁性材料具有十分优异的特性, 如高磁导率, 低损耗, 高饱和磁化强度等, 现在已用于 428

开关电源、传感器和变压器等。纳米微晶磁性材料有利于实现小型化、轻量化及多功能化, 故发展迅速。以铁为基的 Fe—Ni 纳米合金, 能进一步改善高温磁性。有研究表明, 降低晶体材料的平均晶粒尺寸, 使其达到 20nm 以下, 就可较大的减少磁性损失。

Michel 等人用脉冲电沉积法制备了 Fe—Ni 纳米合金磁性材料, 具有高饱和磁矩和软磁性。Mi—chel 等人制备的是富铁 Fe—Ni 纳米磁性材料, 其工艺如下:

氨基磺酸镍 0. 75mol / L, 氯化铁 0. 25mol / L, 硼酸 0. 5mol / L, 十二烷基硫酸钠 0. 59 / L, 糖精 19 / L, pH 值=2~3, 工作温度 22℃~65%, 用 Ni 和 Ni—Fe 合金做阳极, 钛板做阴极, 电镀过程中不用搅拌。加入糖精的目的是为了降低电沉积的晶粒尺寸, 它是晶粒细化剂。

使用的脉冲参数: 导通时间 t_{on} , $t_{on}=10\sim40ms$, 断开时间 t_{off} , $t_{off}=100ms\sim360ms$, 峰值电流密度 $I_p=0. 2A / cm^2\sim1. 2A / cm^2$ 。

对三种电沉积的 Fe—Ni 纳米合金进行了测试, 其 x 射线图谱见图 4—9—9。从图可以看出试样(a)合金中 Fe 晶体结构为面心立方晶系(fcc), 含 Fe 量大致在 55%左右; 而试样(b)中 Fe 含量约为 65%, 晶体结构形式为 fcc 和 bcc 的混合体; 在试样(C)中 Fe 含量约为 75%, 其晶体结构为体心立方晶系(bcc)。

当其他条件相同时, 在室温下容易形成 bcc 晶体结构和高 Fe 含量的 Fe—Ni 合金; 若电沉积温度为 50℃时, 则容易形成 fcc 相结构 Fe—Ni 合金。

采用高峰值电流密度是得到纳米结构合金的必要条件。用脉冲电沉积得到的两种 Fe—Ni 合金试样, 其晶体结构相为 fcc 和 bcc, 晶粒尺寸约为 10nm。

随 Fe 含量由 fcc 到 bcc 相的变化, B_s 增加, 还可看出其矫顽磁场相当低, 特别是 fcc 合金。在没有进行热处理的条件下, bcc 相的以约为 40e, 而 fcc 相约为 0. 50e。

纳米结构的高 Fe 软磁性材料具有很多技术上的优点, 这是因为它们有低的矫顽力和高

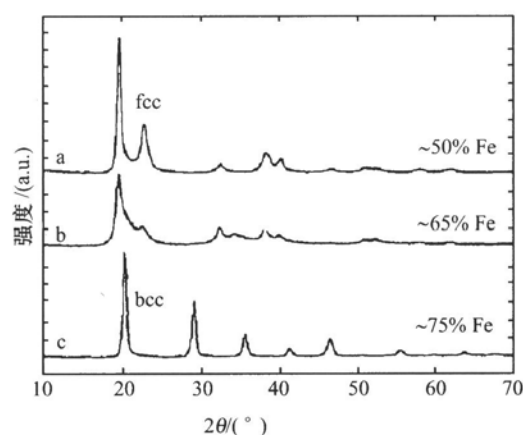


图 4—9—9 用脉冲电沉积法得到的三种 Fe—Ni 纳米合金 x 射线图谱

的饱和磁矩。为了得到这类材料, 常需要制取晶粒尺寸低于 20nm 的微晶, 甚至要低于 10nm。利用脉冲技术电沉积的方法, 可以比较容易的制备这种材料, 而且最便宜, 其他的合成技术常以粉体为基础, 则较难得到没有晶粒成长或杂质夹杂的全致密材料。

四、电沉积 Co—Ni 纳米合金工艺及特性

CO—Ni 合金是应用比较广泛的一种合金，多用于装饰性、耐蚀性和磁|生材料，如磁性记录装置等。

Qia0 和 Jin9 等人采用高速喷射电沉积的方法制备了 CO—Ni 纳米合金，并用 XRD 和 TEM 等测定了镀液及镀层的性能。试验表明：当增加镀液中 c02+离子的含量 i 增加喷射速度和提高阴极电流密度以及降低镀液的温度，都能提高合金镀层中的钴含量。喷射电沉积具有高的沉积速度，并能细化晶粒，这是由于喷射电沉积可以使用高的电流密度，在阴极上能得到高的过电势。

喷射电沉积使用的阴极为纯铜 99. 9%，面积为 20mm X20mm×0. 5mm；用蒸馏水和乙醇清洗；阳极为高纯度镍板 99. 9%和钴板 99. 9%，喷嘴直径为 5mm，喷射电沉积的时间为 10min~15min。

电解液组成及工艺条件，见表 4—9—2。

429

表 4—9—2 电解液组成及工艺条件

类型	电解液组成	含 量		工 艺 条 件
		mol/dm ³	g/cm ³	
1	CoSO ₄ · 7H ₂ O	从 0.031 到 0.213	从 8.8 到 60	阴极电流密度:318A/dm ² 电解液喷射速度:356m/min 电解液温度:40℃
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.841	200	
	H ₃ BO ₃	0.486	30	
2	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.213	60	阴极电流密度:159A/dm ² ~ 477A/dm ² 电解液喷射速度:356m/min 电解液温度:40℃
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.841	200	
	H ₃ BO ₃	0.486	30	
3	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.213	60	阴极电流密度:159A/dm ² ~ 477A/dm ² 电解液喷射速度:356m/min 电解液温度:40℃
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.841	200	
	H ₃ BO ₃	0.486	30	
	添加剂	0.01	2.5	
4	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.213	60	阴极电流密度:318A/dm ² 电解液喷射速度:254m/min ~ 510m/min 电解液温度:40℃
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.841	200	
	H ₃ BO ₃	0.486	30	
5	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.213	60	阴极电流密度:318A/dm ² 电解液喷射速度:254m/min 电解液温度:30℃ ~ 50℃
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.841	200	
	H ₃ BO ₃	0.486	30	
	添加剂	0.01	2.5	

当电解液中镍离子浓度一定时，钴离子浓度变化对镀层成分含量的影响，随电解液中 CO “ / Ni “ 比的增加，合金镀层中钴含量增加。

阴极电流密度对合金组成也有一定影响，表 4—9—2 中的 2 号和 3 号电解液，随阴极电流密度的增加，合金镀层中的钴含量降低。

电沉积过程中电解液温度对合金镀层中钴含量的影响，随电解液温度的升高，合金镀层中的钴含量下降。

在电解液中 CO2+ / Ni2+比对形成晶粒尺寸的影响，见图 4—9—10。随电解液中 CO “ / Ni “ 比的增加，电沉积的晶粒尺寸减小，从 24nm 降至 14nm。

阴极电流密度对电沉积晶粒大小的影响，随阴极电流密度的增加，晶粒尺寸减小，但阴极电流密度对 3 号电解液的影响比 2 号电解液要明显得多，当阴极电流密度增大至 480A / dm2 左右时，在 3 号电解液中可得到晶粒尺寸约 5nm 的 CO—Ni 合金。

电解液喷射速度对晶粒尺寸的影响，随喷射速度的增加，晶粒尺寸减小。

在不同 Co^{2+} 含量条件下, Co-Ni 合金镀层的 XRD 图谱, 见图 4—9—11, 使用的电流密度为 $318 \text{ A} / \text{dm}^2$, 工作温度为 40°C , 喷射速度为 $390 \text{ dm}^3 / \text{h}$ 。

由图 4—9—11 可以看出: 当 Co^{2+} 的浓度低于 $0.09 \text{ mol} / \text{L}$ ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: $0.259 \text{ g} / \text{L}$) 时, 沉积层是单相 fcc 相, 如图 4—9—11(a)。随钴含量的增加, 逐渐出现六方紧密晶系(hcp), 而 fcc 相大量减少。例如: 当沉积层组成增加到质量分数 $60.39\% \pm 1.58\%$ ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0) 时, 沉积层的晶体结构从 fcc 相变化到混相($\text{fcc}+\text{hcp}$)。当 Co^{2+} 含量继续增加, 则 hcp 相逐渐出现, fcc 相逐渐减少(见图 4—9—11(C))。比较图 4—9—11 的(c)和(d)的 XRD 图谱, 可以看出(d)的峰明显变宽((d)中加入 $59 \text{ g} / \text{L}$ 糖精), 这也说明电解液中加入糖精会明显降低晶粒尺寸的细度。

430

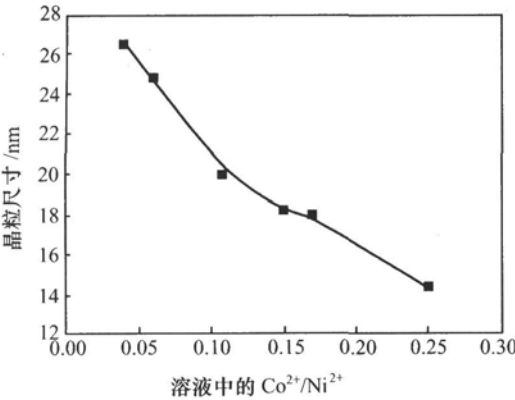


图 4—9—10 电解液中 $\text{Co}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ 比与形成晶粒尺寸的关系
(电解液组成见表 4—9—2, 1 号)

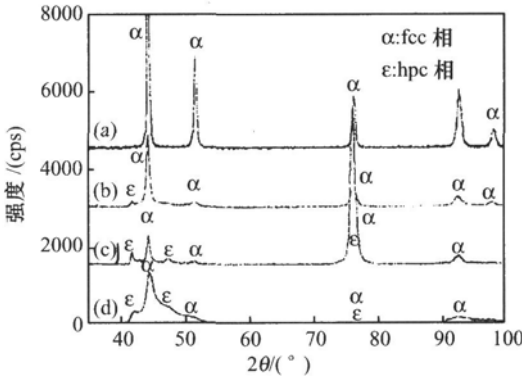


图 4—9—11 不同 Co^{2+} 含量的 Co-Ni 合金沉积层的 XRD 图谱

(a) $0.09 \text{ mol} / \text{L}$; (b) $0.12 \text{ mol} / \text{L}$; (c) 0.21 ; (d) 0.21 ; 添加剂 $59 \text{ g} / \text{L}$ 。

总之: ①由试验得知, 随阴极电流密度增加、 Co^{2+} 浓度增加和喷射速度增加时, 镀层中钴含量也增加; 当降低电解液温度也使钴含量增加; ②通过喷射电沉积得到的 Co-Ni 合金层, XRD 图谱表明: 含 Co 量低的 Co-Ni 合金晶体结构为 fcc 相, 若 Co 含量超过 60.39% , 则合金晶体结构包含两种, 即面心立方晶体相 fcc 和六方紧密相 hcp ; ③增加电解液中 Co^{2+} 浓度和提高阴极电流密度时, 都有利于细晶的形成。

五、电沉积 Ni-Cu 纳米合金工艺及特性

过去 Ni—cu 合金主要用作装饰性镀层，最近研究发现它具有良好的机械性、耐蚀性、电性能和催化性能，特别是含 cu 质量分数 30% 的 Ni—cu 合金，它在海水中、酸、碱介质和一些氧化性及还原性环境中都有很高的稳定性。

由于 Ni 和 Cu 的还原电势相差较大，要达到共沉积需加入适当的配合剂，研究发现柠檬酸或柠檬酸盐是很好的配合剂，毒性小，较便宜，且能得到质量好的合金镀层。但用直流电镀时间较长时，会出现镀层表面粗糙。采用脉冲技术，可降低孔隙率、内应力、杂质和氢含量，也容易控制电解液的组成。Ghosh 等人用脉冲电沉积制备了 Ni—cu 纳米合金，并测定了镀层性能。其工艺如下：

硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.475mol/L，硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.125mol/L，柠檬酸钠 0.20mol/L，pH 值=9.0(用氨水调)，电解液较稳定，但温度高于 40.℃ 时，电镀两批镀件后，电解液变得不够稳定。阳极用镍网，阴极是钛上镀铂，使用方波脉冲电镀。镀层组成测定用化学法(碘量法)，断面用原子吸收光谱法(AAS)测定，镀层硬度测定的试样厚度为 151 μm ~201 μm ，硬度计载荷为 509。脉冲参数：峰值电流密度 i_p ，平均电流密度 i_a ，导通时间 t_{on} ，断开时间 t_{off} ，占空比(t_{on}/t_{off})%，脉冲频率 f

(1) 脉冲频率对合金镀层中 cu 含量及电流效率的影响，随脉冲频率的增加，合金镀层中 cu 含量下降，而电流效率上升。

(2) 脉冲峰值电流密度对电流效率和镀层中 Cu 含量的影响，随峰值电流密度增加，电流效率增加，但镀层中 cu 含量下降。

(3) 脉冲导通时间对电流效率和镀层中 cu 含量的影响，导通时间延长，使镀层中 cu 含量降低，也使电流效率降低。

43】

(4) 脉冲断开时间对电流效率和镀层中 cu 含量的影响，随断开时间的增加，镀层中 Cu 含量上升，而电流效率下降。

(5) 电镀过程中工作温度变化对电流效率和镀层中 cu 含量的影响，随工作温度增加，电流效率有所上升至 60℃ 时平稳，而镀层中 Cu 含量开始增加很快，至 40℃ 以后，上升较平稳。

(6) 电解液中 pH 值对电流效率和镀层中 cu 含量的影响，随 pH 值的增加，镀层中 cu 含量上升，而对电流效率影响较小。

用扫描电镜 SEM 观察 Ni—cu 合金表面形貌，见图 4—9—12。

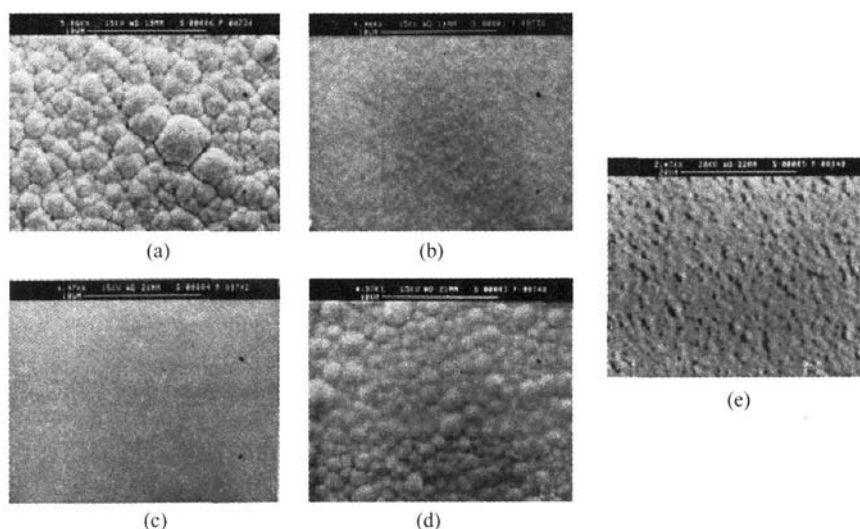


图 4—9—12 电沉积 Ni—cu 合金的 SEM 图像

(a) 直流镀，电流密度=2A / dm²，pH 值=9.0；(b) 脉冲镀， i_p =20A / dm²， i_a =2A

/ dm² τ = 100Hz;

(c) 脉冲镀, $i_p = 20A / dm^2$, $i_a = 4A / dm^2$, $f = 100Hz$, pH 值 = 9.0; (d) 脉冲镀, $i_p = 20A / dm^2$, $i_a = 4A / dm^2$, $f = 50Hz$, pH 值 = 9.0; (e) 脉冲镀, $i_p = 20A / dm^2$, $i_a = 2A / dm^2$, $f = 100Hz$, pH 值 = 9.5。适当的调整脉冲参数就可以得到表面光亮的银白色 Ni—Cu 合金镀层, 但采用直流镀 ($i_a = 2A /$

dm²) 得到的镀层表面为多瘤状, 如图 4—9—12(a)。若采用脉冲镀, 平均电流密度和直流相同 ($2A / dm^2$) 时, 则得到的镀层平整光亮, 如图 4—9—12(b), 即使在较高的电流密度 ($4A / dm^2$) 下如图 4—9—12(c), 表面形态也没有明显的变化; 当 $i_a = 4A / dm^2$ 和 $f = 50Hz$ 时, 开始有球状物生长, 如图 4—9—12(d), 当 pH 值更高等于 9.5 时表面较粗糙, 但仍比直流好。

六、电沉积纳米 Co—Ni—Fe 合金工艺及特性

随着电子工业的迅速发展。对磁记录密度的要求也越来越高, 磁芯头材料是当前最急需的。Co—Ni—Fe 合金具有很高的饱和磁化通密度 (B_s) 和低的矫顽力 (H_c), Co 富 Ni。Fe, 对发展软磁性材料, 具有很大的吸引力, 该膜的饱和磁通密度为 $B_s = 2.1T$, 矫顽力为 $H_c = 1.20e$, 这种特性对磁记录头来说是非常需要的。最近研究用电沉积法可得到 Co—Ni—Fe 软磁膜, 其平均晶粒尺寸接近 10nm, 晶体结构为面心立方晶系和体心立方晶系 (fcc—bcc) 混相组成。

Nakanishi 等人用脉冲电沉积法在旋转圆盘电极上制得了 Co—Ni—Fe 纳米晶软磁薄膜, 膜厚

1 μm 。基体采用 Cu 片, 直径 10mm, 厚 8 μm 。对电极用 Pt 线, 参比电极为 Ag / AgCl。

电解液组成: 硫酸钴 0.063mol / dm³, 硫酸镍 0.2mol / dm³, 硫酸亚铁 0.012mol / dm³, 氯化铵 0.28mol / dm³,

硼酸 0.41mol / dm³, 十二烷基硫酸钠 0.019 / dm³, 化学药品为试剂级。工作温度为室温, pH 值 = 2.8。

脉冲参数: 圆盘电极转速 1000r / min, 脉冲周期 ($t_p + t_{off}$) = 0.1s。

Co—Ni—Fe 纳米膜特性研究: 采用 x 射线荧光分析 (XRF) 膜的组成, 结构特性用 X 射线衍射 (XRD) 分析、透射电镜 (TEM) 分析和高能投射电子衍射 (HED) 分析。平均电流密度对电沉积 Co—Ni—Fe 合金膜的组成的影响, 见图 4—9—13。当占空比为 0.3~1.0 时 i 得到的 Co—Ni—Fe 合金中随平均电流密度增加, Fe 含量有所降低, Co 含量有所上升, 膜的组成基本不变, 为 Co—Ni—Fe 系, 其结构组成是面心立方晶系和体心立方晶系 (fcc—bcc) 的混合相。

在不同占空比时, 脉冲电沉积薄膜的 XRD 图谱, 见图 4—9—14, 由图可看出: 膜组成仍保持不变为 Co_{0.3}Ni_{0.7}Fe_{0.2}, 其相对峰强度 bcc(110) 和 fcc(111), 随工艺条件变化而变化, 当 i 在 54. 至 60. 范围内, bcc(110) 和 fcc(111) 两峰部分重叠和 bcc(110) 和 fcc(111) 优先取向比较明显。

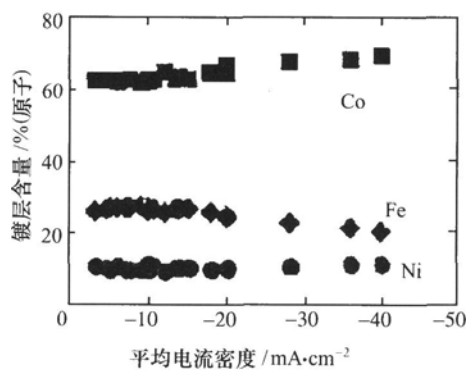


图 4—9—13 平均电流密度对膜组成的影响(方块，菱形和黑圈分别表示 Co，Fe，Ni 的含量、

占空比=0.3 — I. 0, i. = -40mA / cm² — -40mA / cm²)

脉冲电沉积 Co—Ni—Fe 合金薄膜的 TEM 图像，见图 4—9—15，表明在薄膜中的晶粒大小基本

相同为<10nm。

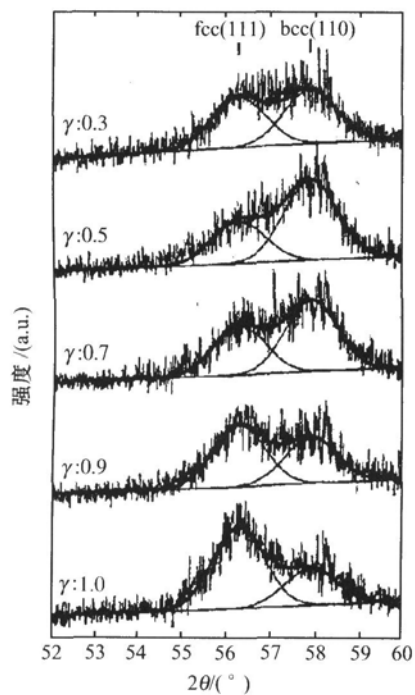


图 4—9—14 不同占空比条件下，Co—Ni—Fe 合金膜的 XRD 图谱(i. = -20mA / cm², 从 Cu 基体行上去掉的峰值)

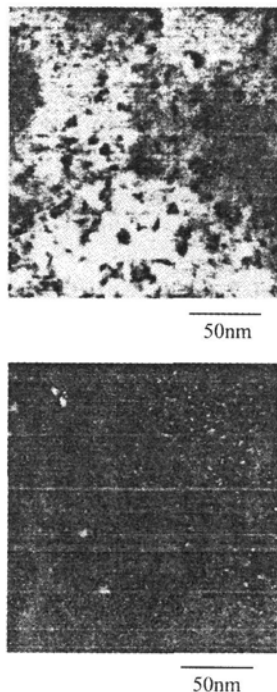


图 4—9—15 电沉积 Co—Ni—Fe 合金薄膜的 TEM 图像
(占空比—40.5, $i_c = 10 \text{ mA} / \text{cm}^2$)

433

第四节 电沉积纳米复合材料工艺及特性

复合电沉积技术是采用电沉积的方法,将一种或几种不溶性微粒均匀地共沉积在基质金属的沉积层中,从而使复合镀层兼有基质金属和镶嵌微粒的性能。所以复合镀层具有硬度高、耐磨性好、强度大、抗高温氧化性和耐蚀性优良等特性。随着纳米技术的发展,以纳米级不溶性微粒来代替微米级微粒,使沉积层具有纳米材料的特性,则沉积层具有更加优异的性能。

一、电沉积 Ni—Al₂O₃ 纳米复合镀层

在镀镍溶液中加入三氧化二铝纳米粉,使 Ni 与 Al₂O₃ 共沉积。采用瓦特镀镍液:硫酸镍(NiSO₄·6H₂O)280g/L,氯化镍(NiCl₂·6H₂O)40g/L,硼酸(H₃BO₃)30g/L,十二烷基硫酸钠(c.2H₂SO₄·Na)0.19g/L。镀液中加入的 Al₂O₃ 平均粒径为 40nm,纯度大于 99.9%。

镀液中还加入不同的分散剂,在烧杯中分散静置 10h 后,混合液因颗粒沉淀而分层,用原子力显微镜观察悬浮情况,以此来选择适宜的分散剂。由于纳米微粒表积极大,非常容易产生团聚,为保证复合镀层中的微粒以纳米形式存在,非常关键的问题是如何保证 Al₂O₃ 微粒在溶液中不团聚。其先决条件是配制均匀、稳定分散的纳米悬浮液,因此选择适宜的分散剂很重要。通过试验在镀液中添加聚羧酸铵、柠檬酸铵、十六烷基三甲基溴化铵具有稳定分散效果。试验还表明,镀液中如果不加入分散剂时,0.5h 内纳米微粒将出现明显沉淀,阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠可使纳米微粒产生团聚,添加本身较黏稠的分散剂聚丙烯酰胺则使镀液呈絮凝状;非离子表面活性剂聚乙二醇 2000 效果也不太理想。

pH 值对复合镀液稳定分散的影响,从工艺要求考虑,镀液的 pH 值不宜超过 6.0,在基础镀液中加入 5g/L 的 Al₂O₃ 微粒和 5g/L 的柠檬酸铵,并加入适量的稀盐酸或氢氧化钠溶液调整复合镀液的 pH 值 1.0—6.0,经超声分散 20min 后静置 10h,测量其稳定性,

随着 pH 值升高, 镀液稳定分散性下降。

由于 Al: 0。的等电点 pH 值为 8. 1, 随着镀液 pH 值的增加, 将使 Al。 0, 的 ‘电势趋近于零, 降低了纳米微粒的稳定性, 从而可以看出复合镀液的 pH 值是影响 Al: 0, 稳定悬浮的主要因素。另外, 由试验得知采用超声分散法比磁力搅拌法分散效果要好。

总之, 复合镀液中加入柠檬酸铵, 并结合超声分散, 可以制备出稳定悬浮的 Ni — 纳米 Al: 0, 复合镀液, 且大部分的纳米微粒在复合镀液中能实现高度分散。

Vidrich 等人采用氨基磺酸镍镀液也制备了 Ni—Al: 0, 纳米复合镀层。镀液组成: 氨基磺酸镍 $[\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)]$: 5009 / L, 硼酸 (H3BO3): 269 / L, 氯化镍 (NiCl_2): 8. 59 / L, pH 值=3. 1。

Al: 0, 纳米微粒直径为 25nm, 每升中含有纳米微粒为 159, 工作电流密度为 25mA / cm^2 。Al: 0, 纳米微粒的分散特性: Al: 0, 能水解使其表面带电荷, 在不同 pH 值条件下其平均聚集直径和 Zeta (‘) 电势的关系见图 4—9—16。

本文还研究了镀液中不同离子浓度的溶液中, pH 值对微粒分散性的影响, 见图 4—9—17 和图 4—9—18。

由图可以看出, 随着离子浓度的增加, Zeta (‘) 电势下降, 而 Al: 0, 微粒聚集直径上升, 这种结果可以用 Delaguin—Landan 理论来解释。当 pH 值 37 或更大时, 溶液中的分散微粒聚集, 而产生沉淀, 为白色固体和很难溶解的氢氧化物, 上层为绿色清澈透明的溶液。

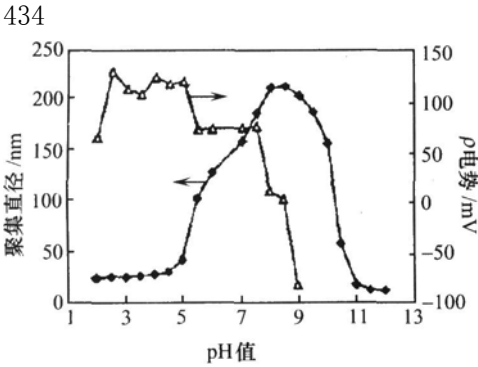


图 4—9—16 镀液中 pH 值的变化与 ‘电势及平均聚集直径的关系 (镀液中 Al₂O₃ 含量为 0. 59 / L)

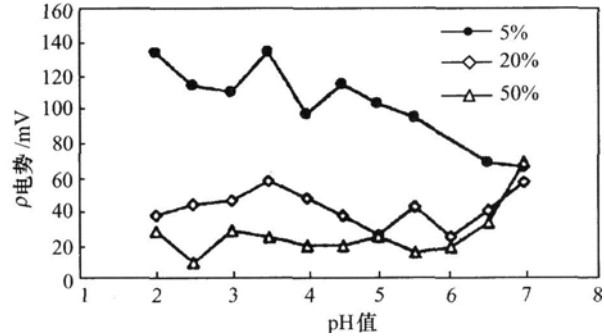


图 4—9—17 在不同含量的溶液中 ‘电势与 pH 值的关系

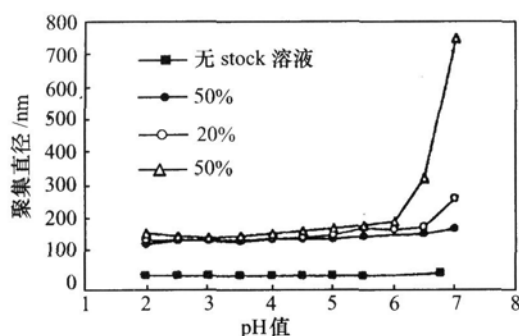


图 4—9—18 pH 值与平均聚集直径及不同溶液浓度的关系

二、电沉积 Ni—SiO₂ 纳米复合镀层

Vidrich 等人采用氨基磺酸镍镀液制备了 Ni—SiO₂ 纳米复合镀层。镀液组成为：氨基磺酸镍 [Ni(SO₃NH₂)₂] 5009 / L，硼酸 (H₃BO₃) 269 / L，氯化镍 (NiCl₂) 8.59 / L，pH 值=3.1。SiO₂ 纳米微粒直径为 7nm，每升中含有纳米微粒为 159，工作电流密度为 25mA / cm²。

SiO₂ 纳米微粒的分散特性，见图 4—9—19。

图 4—9—19 中的几条曲线很相似，其等电点都在 pH 值=4 左右，从而可以看出 SiO₂ 纳米微

粒在 pH 值=4 时，SiO₂ 在阴极上不可能与镍共沉积。

在同一溶液中 SiO₂ 纳米微粒的聚集与 pH 值有密切的关系，见图 4—9—20。

在氨基磺酸盐镀液中得到的 Ni—SiO₂ 纳米复合镀层，采用透射电子显微镜 (TEM) 得到的图像见图 4—9—21。

三、电沉积 A9—SiO₂ 纳米复合镀

成且红等人采用脉冲电沉积的方法制备了 A9—SiO₂ 纳米复合镀层，获得了性能良好的复合镀层，并进行了性能测试。

其工艺流程：

化学除油—水洗—化学除锈—水洗—预镀镍—活化—水洗—脉冲镀银—水洗—钝化处理—干燥

1. 复合电镀工艺

复合电镀工艺条件：硝酸银 40 // L — 609 / L，硫代硫酸钠 20019 / L ~ 3009 / L，焦亚硫酸钠 609 / L — 435

849 / L，硫酸钠 109 / L — 209 / L，硼酸 229 / L ~ 35 // L，pH 值=4.2 ~ 4.8，工作温度 10. C ~ 40. C，电镀时间 10min。

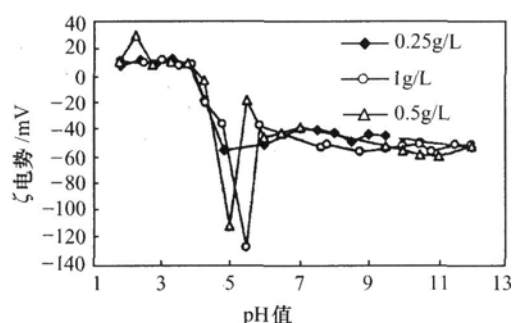


图 4—9—19 SiO₂ 纳米微粒在不同含量的水溶液中的 Zeta (‘) 电势与 pH 值的关系

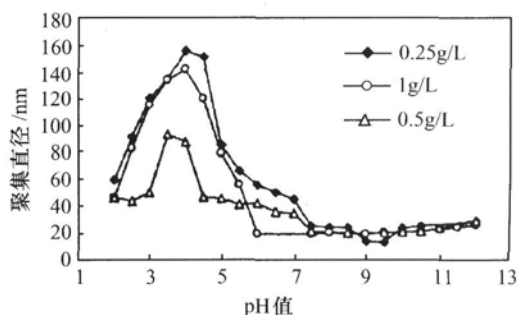


图 4—9—20 不同含量的 SiO₂: 纳米微粒在水中分散, 平均聚集直径的情况

镀液中 SiO₂: 含量在 19 / L~229 / L 之间, 纳米微粒直径为 10nm 4-5nm。先用少量水润湿, 用超声波分散 10min, 加入阳离子表面活性剂再超声分散 1h 后加到镀银溶液中超声分散 3h。研究表明: 空气搅拌比机械搅拌更有利于纳米微粒在镀层中的分布。

脉冲参数为: 导通时间 0. 1ms — 2ms, 占空比 5%~40%, 平

均电流密度 0. 6A / dm²。

2. 纳米 SiO₂, 含量对镀层性能的影响

(1) 纳米 SiO₂. 含量对镀层硬度的影响, 纳米 SiO₂: 含量在 159 / L 时, 复合镀层硬度最大, 为 HV225. 3。可见复合镀层的硬度比纯银的硬度高。另外, 当 SiO₂: 含量小于 159 / L 时, 镀层的显微硬度随微粒含量增加而增加; 当大于 159 / L 时, 则随含量增加而下降。

(2) 平均电流密度对镀层硬度的影响, 硬度随平均电流密度的增大, 先增大后减小。电流密度小时, 纳米微粒沉积速度比较慢, 有利于纳米微粒共沉积。但随电流密度增大到某一临界



图 4—9—21 在氨基磺酸镍溶液中镀得的 Ni—SiO₂: 纳米复合镀层的 TEM 图像(含纳米微粒 15 // “

值时, 电流密度的增加, 银的沉积速度增大, 镀层中纳米微粒的沉积速度相对降低, 含量减少, 故硬度下降。

(3) 脉冲占空比对镀层硬度的影响, 占空比为 40% 时, 镀层的硬度较大。总的来说, 随占空比的增加, 硬度增大。

3. 复合镀层的表面形貌及结构

复合镀层经腐蚀后的表面形貌 (SEM) 见图 4—9—22。由图可看出, 在 10% 硫化钾和 10% 硫酸钾溶液中复合镀层的耐蚀能力比纯银强。

镀层的 x 射线衍射 (XRD) 图像, 见图 4—9—23。结果表明: 复合镀层中确有 SiO₂: 存在, 但并未改变镀层的择优取向, 这说明并未改变银的电结晶过程。但 (222) 峰明显增强, 因此复合镀层的结晶更致密, 耐蚀性更高。

通过优选可得到以下结果：①空气搅拌比机械搅拌更有利于纳米微粒的均匀分布；
②复合电沉 436

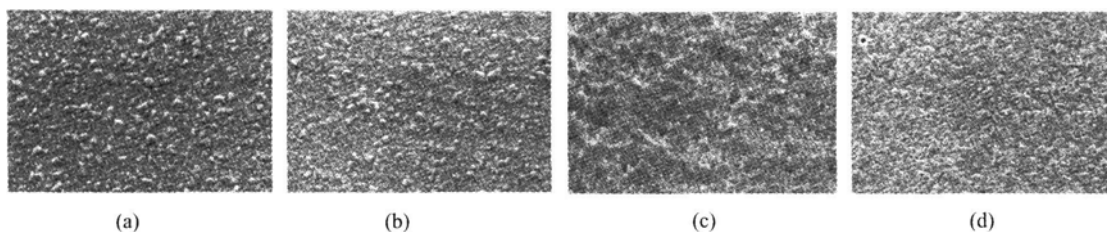


图 4—9—22 复合镀层腐蚀后的表面形貌

(a)复合镀层在 10%K₂S 腐蚀 72h；(b)复合镀层在 10%K₂SO₄ 腐蚀 72h；(c)纯银层在 10%K₂S 腐蚀 72h；(d)纯银层在 10%K₂SO₄ 腐蚀 72h。

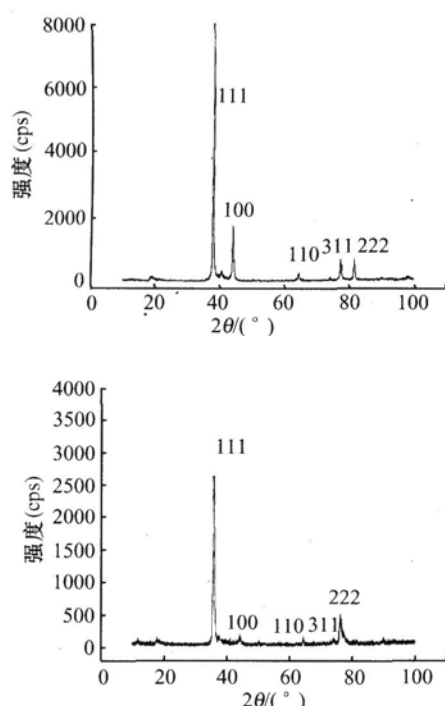


图 4—9—23 镀层的 X 射线衍射 (XRD) 图 (a) 纯银镀层；(b) A₉—SiO₂ 纳米复合镀层。
积的最佳脉冲参数为，导通时间为 0.5 ms，占空比为 40%，脉冲电流密度为 0.8 A / dm²～1.1 A / dm²；

③纳米微粒 159 / L，镀液中加入阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂共 100mg / L；
④复合镀层有良好的钎焊性；⑤复合镀层的结晶致密，耐蚀性提高。

第五节 电沉积纳米材料的应用及展望

一、电沉积纳米材料的应用

在 20 世纪 80 年代，“纳米材料热”刚刚开始涌现的时候，科学家们就预言，最先得到应用的将是纳米超微粒子和薄膜。由于纳米微粒具有特殊的性能，它在国民经济各领域中具有广阔的应用前景。

电沉积纳米晶与普通晶体相比还具有很多优异特性，如耐蚀性、硬度、耐磨性、延展性、电阻、电化学性能以及催化活性等，因而它在科学技术和工业上有着广泛的应用前景。电沉积纳米晶材料的具体应用见表 4—9—3 所列。

二、纳米材料的发展

纳米材料和纳米技术是原子物理、凝聚态物理、胶体化学、固体化学、配位化学、电化学、化学反应动力学和表面科学、界面科学等多种学科交叉汇合而出现的新学科。纳米材料研究的进展势必把物理、化学领域的学科推向一个新台阶。

目前世界各国都在积极发展纳米材料的研究和应用，并投入了大量人力和物力，以美国为例：到 437

2015 年投入资金超过一万亿美元，主要有以下 8 个方面：

表 4—9—3 电沉积纳米晶的应用

电沉积的具体应用	电沉积的材料	电沉积的具体应用	电沉积的材料
电池板栅	Pb	硬饰面层	Ni, Ni - SiC, Ni - Al ₂ O ₃ , Co, Co - P, Co - Fe - P
催化析氢反应	Ni, Ni - Mo	热交换补偿层	Ni - P
代六价铬镀层	Co, Co - P, Co - Fe, Co - Fe - P	磁记录头	Ni - Fe
抗蚀镀层	Ni, Zn - Ni, Co, Co - P, Co - Ni, Ni - Fe, Ni - SiC	微机械系统 (MEMS)	Ni
电子连接件镀层	Ni	自润滑镀层	Ni - MoS ₂
印制线路板箔	Cu	阻抗层	Ni, Ni - SiC, Ni - P, Co
软磁箔	Ni, Co, Co - Ni - Fe	压电衬垫	Cu

- (1) 材料 3400 亿美元 (5) 航天 700 亿美元
- (2) 电子 3000 亿美元 (6) 持续能力(支撑能力) 450 亿美元
- (3) 制药 1800 亿美元
- (7) 健康卫生 300 亿美元
- (4) 化学药品 1000 亿美元 (8) 纳米技术工具 200 亿美元

根据商业通讯公司统计全世界需要的纳米技术产品(材料、工具和装置)2003 年估计为 76 亿美元，而后几年平均每年增长 30%，到 2008 年，达到 300 亿美元。见图 4—9—24。

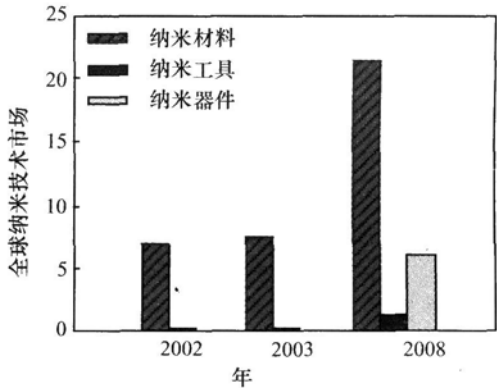


图 4—9—24 世界纳米技术年经费概算

目前，在纳米晶材料研究中主要进行两方面的工作：一是用电沉积法开发新材料，制取高性能、

微型、环保型产品；二是改善及取代传统材料，提高及改善产品质量和性能。

总之，纳米技术和纳米晶材料有着极其广泛的应用前景，它将会对 21 世纪的科学技术和工业的发展带来新的飞跃。