

金属镍电沉积中枝晶的分形生长

田宗军^{1,2}, 王桂峰², 黄因慧^{1,2}, 刘志东^{1,2}, 陈劲松²

(1. 南京航空航天大学 江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 南京 210016;

2. 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘 要: 分别采用点电极电沉积和平行板电极喷射电沉积制备二维的镍枝晶, 研究外加电压、电解质浓度、温度等对金属镍枝晶二维电沉积生长行为特性的影响, 并从分形维数的角度对其进行分析。结果表明, 在点电极电沉积时, 枝晶的分形维数随外加电压的变化而波动, 随 NiSO_4 浓度和试验温度的升高而增大; 气泡的析出使上述试验条件对枝晶生长特性的影响变得不明显。在喷射电沉积时, 增大 NiSO_4 浓度使气泡析出量减少, 枝晶簇的分形维数随之减小, 说明在大电流密度下, 气泡对枝晶簇生长形貌的影响起主导作用; 试验温度从 55 °C 升高到 60 °C 时分形维数先增加后减小。

关键词: 镍; 分形; 喷射电沉积

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

Fractal growth of Ni dendrite in electrodeposition

TIAN Zong-jun^{1,2}, WANG Gui-feng², HUANG Yin-hui^{1,2}, LIU Zhi-dong^{1,2}, CHEN Jin-song²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: Two-dimensional dendrites of Ni were fabricated by electrodeposition with point electrode and jet-electrodeposition with a parallel plate electrode, respectively. The influences of voltage, concentration of electrolyte and experimental temperature on the growth property and fractal dimension of dendrite were investigated. The results show that the fractal dimension of dendrite increases with the increase of concentration of NiSO_4 and experimental temperature, and fluctuates with the variety of applied voltage in electrodeposition with a point electrode. The occurrence of bubble reduces the effects of those test conditions mentioned above; when the concentration of NiSO_4 in jet-electrodeposition increases, the fractal dimension of dendrite cluster decreases gradually, which shows that the bubble takes a leading role in dendrite growth at a high current. An increase of experimental temperature from 55 °C to 60 °C makes the fractal dimension first increase and then decrease.

Key words: Ni; fractal; jet-electrodeposition

自 1984 年 MATSUSHITA 等^[1]把有限扩散凝聚模型(DLA)成功地应用到金属锌二维电化学沉积过程和

分形结构以来, 已有很多研究人员对不同金属枝晶的分形生长情况进行了研究^[2-3], 但关于高电压、大电流

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50575104)

收稿日期: 2008-03-06; 修订日期: 2008-10-28

通讯作者: 田宗军, 副教授; 电话: 025-84892520, 13814073345; E-mail: tianzjmee@163.com

密度以及气泡析出对枝晶生长特性影响的研究较少。

在以电解法生产金属时, 往往会因为枝晶的生长而影响生产正常进行, 但有时会要求有特殊形态枝晶的形成, 所以, 对枝晶生长动力学进行研究, 深入了解这一生长现象, 实现电沉积产物形态的可控生长, 有利于工业过程的顺利进行及得到优质的产品^[4]。喷射电沉积就是将含有金属离子的电解液以高速喷射的形式, 有选择地喷向阴极进行金属电铸^[5]。对喷射电沉积中枝晶的生长特性进行研究具有重要的应用价值。直到现在, 还没有将分形生长模型应用到喷射电沉积中的相关报道。

为此, 本文作者首先利用恒电压点电极电沉积的方法, 得到在不同外加电压、电解质浓度和温度时, 金属镍枝晶二维分形生长的形貌图, 然后采用恒电流的方法, 利用平行板电极喷射电沉积制备不同试验条件下二维的金属镍枝晶簇, 最后从分形维数的角度对枝晶进行分析, 研究气泡的析出对枝晶分形生长的影响, 了解二维金属镍枝晶的电沉积生长行为特性。

1 实验

1.1 点电极电沉积的实验原理和方法

图 1 所示为圆形电解池点电极电沉积的试验装置示意图^[6]。以培养皿为容器, 环绕培养皿边缘的环形金属镍板作为阳极, 中间放置 2 块同样大小的正方形有机玻璃和普通玻璃, 其间填充几张纸以使两块玻璃之间保持一定的间隙, 有机玻璃的正中间穿有一个直径为 0.6 mm 的小孔, 在孔中悬挂直径为 0.5 mm 的石墨芯作为阴极。

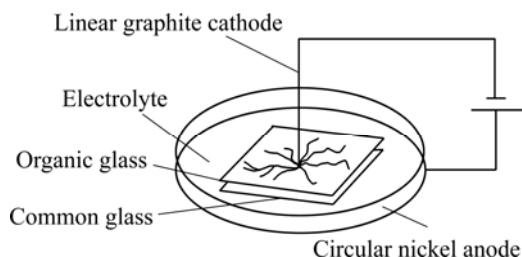


图 1 点电极电沉积的试验装置

Fig.1 Schematic diagram of Ni electrodeposition with point electrode

图 2 所示为通过 DLA 模型模拟的结果和点电极电沉积制备的枝晶。可以看出, 两者具有很好的相似性, 都有分形的枝晶结构。表明点电极电沉积枝晶的

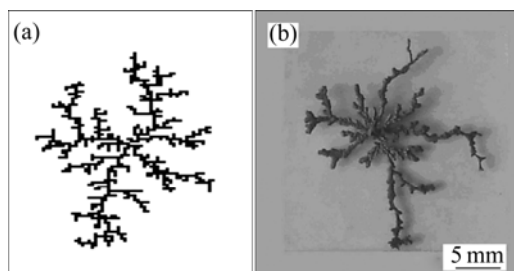


图 2 点电极电沉积模拟结果与试验结果的比较

Fig.2 Comparison of simulation(a) and dendrite electro-deposited with point electrode(b)

凝聚过程可以使用此模型进行正确表述^[7-8]。

1.2 平行板电极喷射电沉积的试验原理和方法

平行板电极喷射电沉积的装置如图 3 所示。以烧杯为容器, 采用恒温加热仪保持温度, 通过放置在烧杯底部的潜水泵把电解液经过窄缝喷嘴(2 mm×20 mm)喷出, 最后通过电解槽底部的回流口回到烧杯, 从而构成电镀液循环系统^[9]。

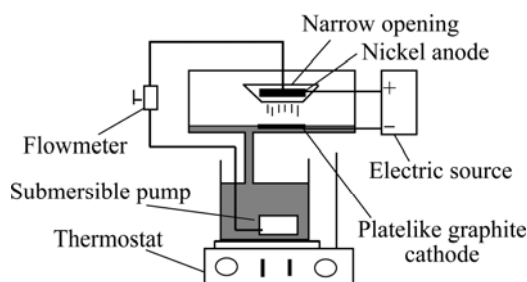


图 3 平行板电极喷射电沉积的试验装置

Fig.3 Schematic diagram of Ni jet-electrodeposition with a parallel plate anode

图 4 所示为通过基于 DLA 的平行板电极喷射电沉积的模型模拟的结果与试验制备的枝晶簇的比较^[10]。图 5 所示为图 4(b)中枝晶簇的显微照片。可以看出, 在枝晶的分枝上又生长出很多小的分枝, 属于具有明显分形结构的枝晶, 表明喷射电沉积中枝晶簇也是分形生长的。

1.3 电沉积的镀液配方和工艺条件

电沉积使用的镀液配方和工艺条件如表 1 所示。试验中所用试剂均为分析纯, 并用去离子水配制。考虑到石墨电极有良好的导电性以及沉积层金属在石墨基体上有较强的附着力, 在喷射电沉积中采用石墨板作为阴极, 试验前进行表面打磨。

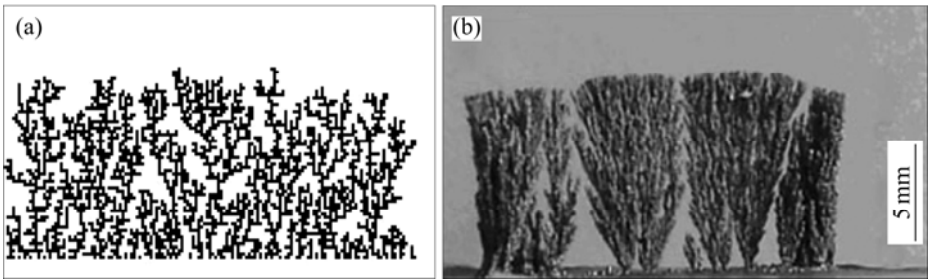


图 4 喷射电沉积模拟结果与试验制备枝晶簇的比较

Fig.4 Comparison of simulation(a) and dendrite cluster in jet-electrodeposited with parallel electrode(b)

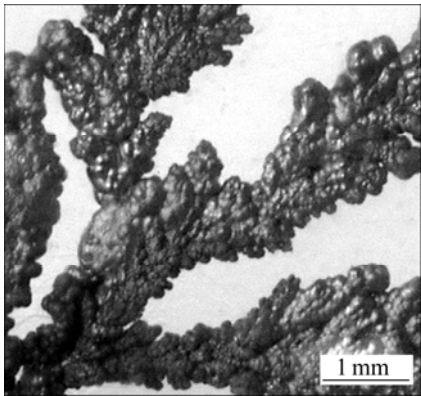


图 5 镍沉积物的显微图

Fig.5 Surface morphology of Ni dendrite cluster

表 1 电镀液配方和工艺条件

Table 1 Composition of electrolyte and process parameters				
$\rho(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Boric acid})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$
150	—	—	3.8–4.3	50–60
250	40	38	3.8–4.3	50–60
350	—	—	3.8–4.3	50–60

2 结果与讨论

2.1 点电极电沉积的试验研究

2.1.1 外加电压对点电极电沉积产物的影响

图 6 所示为 NiSO_4 浓度为 250 g/L，外加电压分别为 3、5 和 7 V 时，电沉积 90 min 得到的金属镍枝晶。图 7 所示为外加电压分别为 15、18 和 21 V，相同的 NiSO_4 浓度下得到的金属镍枝晶。由于析出大量气泡，枝晶生长速度非常快，受到试验装置尺寸的限制，这里取电沉积时间为 15 min。

从图 6 可以看出，枝晶的分枝有减少的倾向，特别是图 6(c)，其分枝很长，且分枝上的侧枝较少，表现出明显的屏蔽效应^[11–12]。在试验的电压范围内，随着电压的增大，阴极尖端对沉积物缝隙的屏蔽作用可能随之增大，使镍离子较难进入缝隙放电沉积，所以，不易形成分枝。同时，其分枝变得较细，其形貌向疏松分枝的结构发展。

与图 6 相比，图 7 中枝晶的分枝明显增多，但其形貌向疏松分枝的结构发展的趋势并不明显，所以，大量气泡的析出更加有利于产生分枝，此时，电压对枝晶形貌的影响已不明显。

利用计盒维数原理，采用计算机编程求得枝晶的分形维数^[13]。在低电位(3~7 V)时，分形维数为 1.512 832、1.578 135 和 1.456 387；在高电位(15~21 V)时，分形维数为 1.632 855、1.704 525 和 1.626 677。可以看出，在试验的电压范围内，沉积产物形貌的分形维数随外加电压的增高先增大后减小，存在着波动。CHEN 等^[14]和 MATSUSHITA 等^[1]在其各自对金属电沉积产物的分形研究中，发现金属沉积产物形貌的分形维数随外加电压的变化出现波动的现象。

2.1.2 电解质浓度对点电极电沉积产物的影响

图 8 所示为外加电压为 7 V，在不同电解质浓度时，电沉积 90 min 得到的金属镍枝晶。图 9 所示为外加电压为 21 V，其它条件相同时，电沉积 15 min 得到的枝晶形貌图。

在图 8 中，随着 NiSO_4 浓度的增加，分枝增多，沉积产物的形貌有由开放型向致密型转变的趋势。在电沉积过程中，镍离子浓度的增加，加速了镍离子在阴极的析出，随着金属镍沉积速度的加快，减弱了屏蔽效应的影响，增加了粒子到达团簇内部的几率，从而使分枝增多^[15–16]。而在图 9 中，这种转变不是很明显，在浓度低的时候也出现很多的分枝。在高电压时，

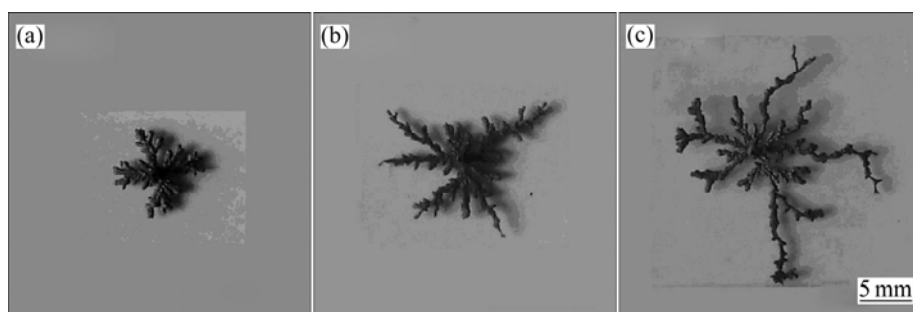


图 6 点电极下外加电压(3~7 V)时的沉积产物

Fig.6 Morphologies of Ni dendrite electrodeposited with point electrode under different potentials: (a) 3 V; (b) 5 V; (c) 7 V

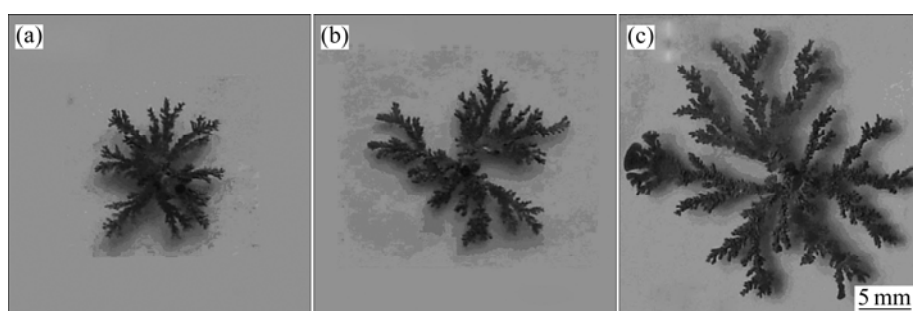


图 7 点电极下外加电压(15~21 V)的沉积产物

Fig.7 Morphologies of Ni dendrite electrodeposited with point electrode under different potentials: (a) 15 V; (b) 18 V; (c) 21 V

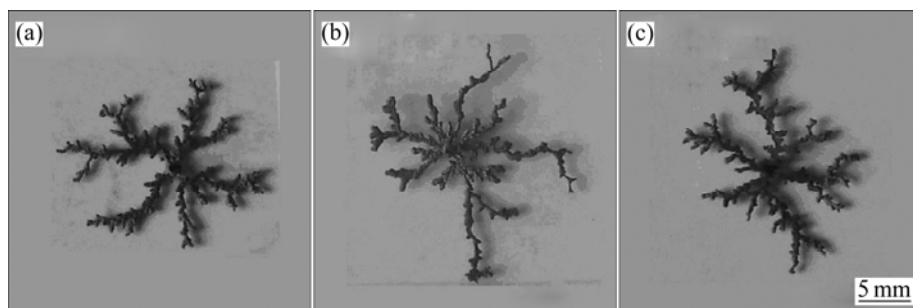


图 8 在低电压(7 V)时采用不同浓度 NiSO_4 时点电极电沉积得到的枝晶形貌

Fig.8 Morphologies of Ni dendrite electrodeposited with point electrode at 7 V and different concentrations of NiSO_4 : (a) 150 g/L; (b) 250 g/L; (c) 350 g/L

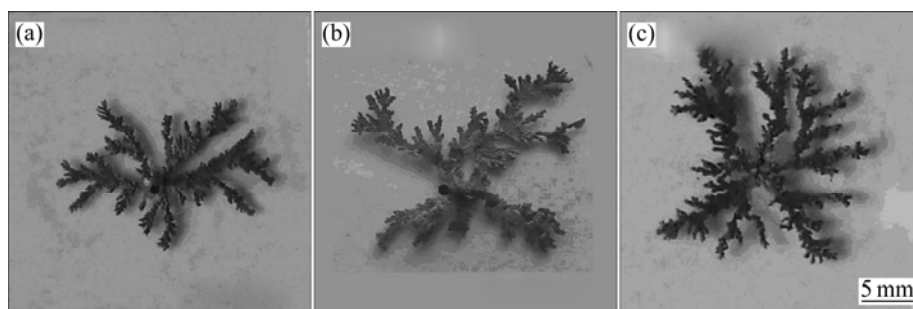


图 9 在高电位(21 V)时采用不同浓度 NiSO_4 时点电极电沉积得到的枝晶形貌图

Fig.9 Morphologies of Ni dendrite electrodeposited with point electrode at 21 V and different concentrations of NiSO_4 : (a) 150 g/L; (b) 250 g/L; (c) 350 g/L

析出大量气泡, 使气泡对各枝晶形貌的影响占主导作用, 最终使图 9 所示的枝晶的形貌变化不大。

图 8 和图 9 所示的枝晶的分形维数分别为 1.422 812、1.456 387 和 1.547 129 以及 1.521 316、1.626 677 和 1.653 333。明显可以看出, 当施加不同的外加电压时, 随着 NiSO_4 浓度的增加, 电沉积产物的分形维数均增多。同时发现, 在高电压时的分形维数增加得较慢。

2.1.3 温度对点电极电沉积产物的影响

图 10 所示是在 NiSO_4 浓度为 250 g/L, 外加电压为 7 V, 改变温度变化时, 电沉积 90 min, 得到的枝晶簇的形貌图。图 11 所示为在其它条件相同, 外加电压 21 V, 改变温度变化时, 电沉积 15 min, 得到的枝晶簇形貌。

由图 10 可以看出, 随着温度的增加, 分枝增多, 分枝同时变得粗大, 但温度为 55 °C 和 60 °C 的沉积物形貌差不多。

在图 11 中, 温度低的时候也出现很多的分枝。升高电沉积温度, 加速了金属镍离子在电解质溶液中的扩散速度, 使金属镍离子更容易进入内部生长点, 因而, 有利于得到较为致密的沉积产物, 但在图 11 中,

气泡的析出使这种转变不明显。

图 10 和图 11 所示的枝晶的分形维数分别为 1.414 471、1.456 387 和 1.480 906 以及 1.612 792、1.626 677 和 1.641 560。可以看出, 在这 2 种电压下, 随着电解液温度的升高, 枝晶的分形维数均随之增多, 这不仅由于其形貌向致密型转变, 还因为升高温度使起始电流增大, 在相同时间内实际沉积的离子数增加, 从而使分形维数增加。

2.2 平行板电极喷射电沉积的试验研究

2.2.1 电解质浓度对喷射电沉积产物的影响

在平行板电极喷射电沉积时发现, 枝晶簇的生长需要很高的电流。图 12 所示为保持通过试验装置的电流恒定(1 A), 喷射电沉积 55 min 得到的金属镍枝晶簇的形貌图。可以看出, 随着 NiSO_4 浓度的增加, 分枝减少, 沉积产物形貌由致密型结构向开放型结构转变, 且在相同的沉积时间内, 枝晶簇的生长高度逐渐增加。在前面研究点电极电沉积金属时发现, 大量气泡的析出更加有利于产生分枝, 在恒电流喷射电沉积且电解液浓度比较小时, 气泡的析出量较多, 所以, 此时沉积产物的形貌比较致密。

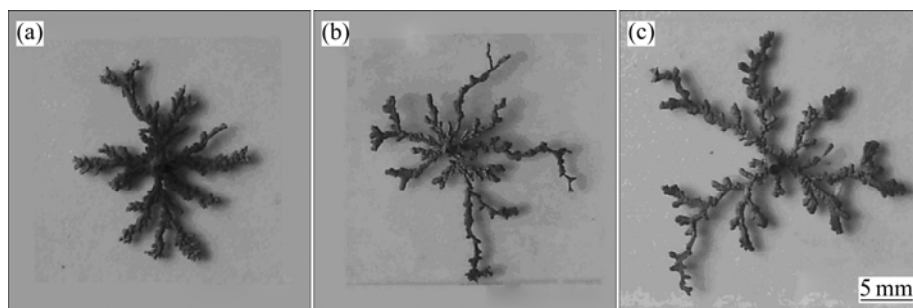


图 10 在低电位(7 V)时改变温度点电极电沉积得到的枝晶形貌

Fig.10 Morphologies of Ni dendrite electrodeposited with point electrode at 7 V and different temperatures: (a) 50 °C; (b) 55 °C; (c) 60 °C

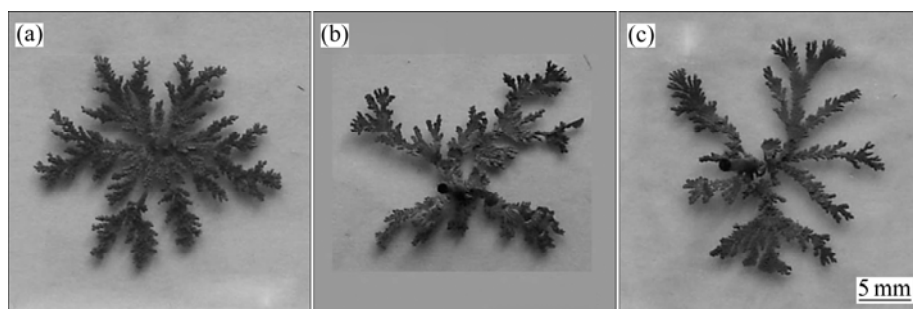


图 11 在高电位(21 V)时改变温度点电极电沉积得到的枝晶形貌

Fig.11 Morphologies of Ni dendrite electrodeposited with point electrode at 21 V and different temperatures: (a) 50 °C; (b) 55 °C; (c) 60 °C

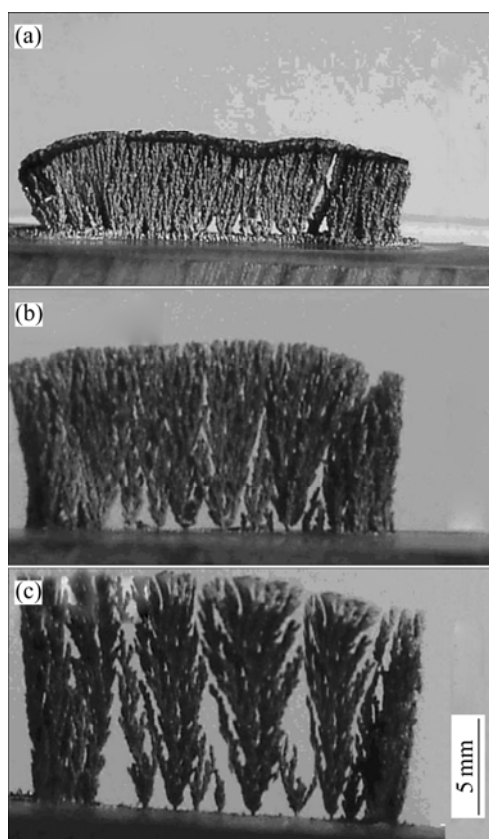


图 12 平行板电极电沉积时 NiSO_4 浓度变化得到的枝晶簇
Fig.12 Morphologies of Ni dendrite cluster jet-electrodeposited with parallel plate anode at different concentrations of NiSO_4 : (a) 150 g/L; (b) 250 g/L; (c) 350 g/L

图 12 所示的各枝晶簇的分形维数为 1.865 496, 1.851 065 和 1.828 039。可以看出,随着电解液中 NiSO_4 浓度的增加,枝晶簇的分形维数随之减少。这主要因为枝晶簇的形貌向开放型生长形态转变明显,而使分形维数减小,说明气泡对沉积产物的形貌有显著的影响。

2.2.2 温度对喷射电沉积产物的影响

图 13 所示为在通过试验装置的电流一定(1 A)的情况下,温度变化时,喷射电沉积 55 min 得到的枝晶簇。可以看出,随着温度的增加,分枝增多,其形貌向致密型结构转变明显。这是因为升高温度使镍离子更容易进入内部生长点,同时气泡析出量的增加也使枝晶簇形貌更趋于致密。图 13 所示的枝晶簇的分形维数为 1.753 856、1.851 065 和 1.798 540。可以看出,随着升高电解液的温度,枝晶簇的分形维数先增加后减少。在开始时分形维数增加是因为枝晶簇的形貌向致密型转变,但当温度升高到一定程度时,在通过试验装置的电流一定的条件下,析出大量气泡,实际沉积的镍离子数减少,使分形维数减少。

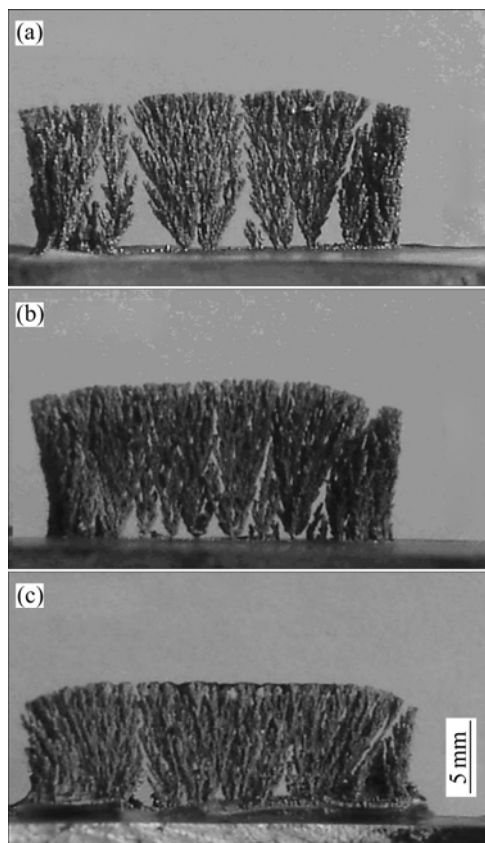


图 13 平行板电极电沉积时温度变化得到的枝晶簇
Fig.13 Morphologies of Ni dendrite cluster jet-electrodeposited with parallel plate anode at different temperatures: (a) 50 °C; (b) 55 °C; (c) 60 °C

3 结论

1) 在点电极电沉积时,电压在 1~7 V 范围内变化,枝晶的形貌向开放型的分枝结构转变,表现出越来越明显的屏蔽效用;在高电压(15~21 V)时,气泡的析出更加有利于产生分枝。在这 2 种电压下,分形维数的增多均存在波动。

2) 在低电压(7 V)点电极电沉积时,随着 NiSO_4 浓度的增加,枝晶的形貌有由开放型向致密型转变的趋势,沉积产物的分形维数明显增多。而在高电压(21 V)时,由于气泡的影响,枝晶的形貌变化不大,其分形维数增加较缓慢。

3) 升高点电极电沉积的温度,有利于得到形貌较为致密的沉积产物形貌,但在高电压(21 V)时,由于析出大量气泡,这种转变不明显。在 7 V 和 21 V 这 2 种电压时沉积产物的分形维数都呈现增多的趋势。

4) 在平行板电极喷射电沉积时,随着 NiSO_4 浓度

的增加,枝晶簇的生长形貌向开放型转变明显。说明在大电流密度下,气泡的大量析出,对沉积产物形貌的影响起主导作用,电沉积产物的分形维数逐渐减少。

5) 温度的升高使喷射电沉积枝晶簇的形貌向致密型转变,枝晶簇的分形维数先增多后减少。

REFERENCES

- [1] MATSUSHITA M, SANO M, HAYAKAWA Y, HONJO H, SAWADA Y. Fractal structures of zinc metal leaves grown by electrodeposition[J]. *Phys Rev Lett*, 1984, 53(3): 286–289.
- [2] 陈书荣, 谢刚, 崔衡, 马文会. 金属铜电沉积过程中分形研究[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(4): 846–850.
CHEN Shu-rong, XIE Gang, CUI Heng, MA Wen-hui. Fractal study on copper electrodeposition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(4): 846–850.
- [3] BRADY R M, BALL R C. Fractal growth of copper electrodeposits[J]. *Nature*, 1984, 309(5): 225–229.
- [4] 王桂峰, 黄因慧, 田宗军, 刘志东, 陈劲松, 高雪松. 平行板电极喷射电沉积中的枝晶分形生长[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 36(4): 35–39.
WANG Gui-feng, HUANG Yin-hui, TIAN Zong-jun, LIU Zhi-dong, CHEN Jin-song, GAO Xue-song. Fractal growth of dendrites in jet electrodeposition with parallel plate electrode[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2008, 36(4): 35–39.
- [5] 陈劲松, 黄因慧, 刘志东, 田宗军, 赵剑锋, 赵阳培. 喷射电沉积快速成形的定域性试验研究[J]. *中国机械工程*, 2006, 17(13): 1408–1411.
CHEN Jin-song, HUANG Yin-hui, LIU Zhi-dong, TIAN Zong-jun, ZHAO Jian-feng, ZHAO Yang-pei. Experimental research on rapid prototyping based on jet electrodeposition[J]. *China Mechanical Engineering*, 2006, 17(13): 1408–1411.
- [6] 王桂峰, 黄因慧, 刘志东, 田宗军, 陈劲松, 高雪松. 金属镍电沉积中枝晶分形生长的研究[J]. *电镀与环保*, 2007, 27(3): 14–16.
WANG Gui-feng, HUANG Yin-hui, LIU Zhi-dong, TIAN Zong-jun, CHEN Jin-song, GAO Xue-song. Dendrite growth of nickel in electrodeposition[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2007, 27(3): 14–16.
- [7] 杨兵初, 罗成林. 霍尔效应对磁场作用下电化学分形沉积物形貌的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(4): 587–590.
YANG Bing-chu, LUO Cheng-lin. Influence of Hall effect on fractal morphology of electrodeposits under magnetic field[J]. *Journal of Central South University: Natural Science*, 2004, 35(4): 587–590.
- [8] SAWADA Y, DOUGHERTY A, GOLLUB J P. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits[J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 56(12): 1260–1263.
- [9] 王东生, 黄因慧, 田宗军, 刘志东, 朱军. 脉冲喷射电沉积纳米结构镍涂层研究[J]. *纳米科技*, 2007, 4(3): 29–32.
WANG Dong-sheng, HUANG Yin-hui, TIAN Zong-jun, LIU Zhi-dong, ZHU Jun. Research on pulse jet electrodeposited nanocrystalline nickel coating[J]. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 4(3): 29–32.
- [10] 张皓东, 谢刚, 李荣兴, 陈书荣. 平行板阴极金属电沉积过程枝晶二维生长的计算机模拟[J]. *昆明理工大学学报: 理工版*, 2005, 30(3): 31–34.
ZHANG Hao-dong, XIE Gang, LI Rong-xing, CHEN Shu-rong. Computer simulation of two-dimensional dendritic crystal growth in metal electrodeposition with parallel plate as cathode[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology*, 2005, 30(3): 31–34.
- [11] GRIER D, BEN-JACOB E, CLARKE R, SANDER L M. Morphology and microstructure in electrochemical deposition of zinc[J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 56(12): 1264–1267.
- [12] 杨兵初, 戎茂华, 罗成林. 锌电解沉积物生长形态转变的研究[J]. *长沙理工大学学报: 自然科学版*, 2005, 2(3): 85–88.
YANG Bing-chu, RONG Mao-hua, LUO Cheng-lin. Transformation of growth morphology in the zinc electro-deposition[J]. *Journal of Changsha University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2005, 2(3): 85–88.
- [13] 张皓东, 谢刚, 李荣兴, 陈书荣. 金属锌电沉积过程的分形研究[J]. *化学研究*, 2005, 16(1): 52–54.
ZHANG Hao-dong, XIE Gang, LI Rong-xing, CHEN Shu-rong. Dendrite growth of metal zinc in electrodeposition process[J]. *Chemical Research*, 2005, 16(1): 52–54.
- [14] CHEN C P, JORNE J. Fractal analysis of zinc electrodeposition[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(7): 2047–2051.
- [15] 胡卫华, 喻敬贤, 杨汉西, 左正忠. 二维锌枝晶生长行为研究[J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2004, 50(4): 431–435.
HU Wei-hua, YU Jing-xian, YANG Han-xi, ZUO Zheng-zhong. Dendrite growth of zinc in quasi-two-dimensional electrodeposition[J]. *Journal of Wuhan University: Natural Science Edition*, 2004, 50(4): 431–435.
- [16] YANG Yu-fang, GONG Zhu-qing, DENG Li-yuan, LUO Bei-ping, MA Yu-tian, YANG Zhen-hui. Electrodeposition of Ni-Cr alloy on aluminum substrate[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2006, 13(3): 219–224.

(编辑 杨华)