

射流电沉积镍中晶体形态的可控生长

田宗军, 王桂峰, 刘志东, 沈理达, 黄因慧

(南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘 要: 利用分形理论编程模拟了射流电沉积中沉积几率较小时粒子簇的生长形貌。基于模拟的原理, 利用摆动射流电沉积改变了枝晶的树枝状分形生长特性, 制备不同电流密度、摆动速度、 NiSO_4 浓度和电解液温度时的二维多孔交织的金属镍枝晶簇。结果表明: 随着电流密度的增大, 枝晶簇开始由分形生长形态向多孔交织形态转变, 分形维数也随之增大。随着摆动速度的减小, 枝晶簇向致密、均匀的多孔交织形态转变明显, 分形维数逐渐增大。 NiSO_4 浓度较小时, 枝晶簇的分枝较多, 形貌较为致密; NiSO_4 浓度最大时, 气泡的析出量大大减少, 枝晶簇的分枝显著减少, 难以形成多孔交织的组织; 分形维数随 NiSO_4 浓度的变化先增大后减小; 电解液温度的升高使枝晶簇的形貌向致密型转变, 分形维数逐渐增大。

关键词: 镍; 枝晶; 射流电沉积; 分形

中图分类号: TQ153.12

文献标志码: A

Controllable growth of crystal morphology of Ni jet-electrodeposition

TIAN Zong-jun, WANG Gui-feng, LIU Zhi-dong, SHEN Li-da, HUANG Yin-hui

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

Abstract: The dendrite growth at smaller depositing probability was simulated in jet-electrodeposition with fractal theory. Based on the simulation, by swinging jet-electrodeposition, the branch-like fractal growth of dendrite was altered, the porous interlaced dendrites at different current densities, swinging steps, NiSO_4 concentrations and electrolyte temperatures were prepared. The results indicate that with increasing the current density, the morphology of dendrite becomes porous with an increased fractal dimension. With decreasing the swinging speed, the dendrite growth has an obvious change to dense and uniform structure, and the fractal dimension increases gradually. When the concentration of NiSO_4 is small, the dendrite has an obvious dense and uniform structure with volumes of branches. When the concentration of NiSO_4 is the highest, a decrease of the H_2 bubbles number leads to a large decrease of the branches number, and thus the porous interlaced dendrite cannot be prepared at this moment. The fractal dimension begins to increase and then decrease with the concentration of NiSO_4 increasing. As the temperature of the electrolyte increases, the dendrite growth has a change to dense structure with the fractal dimension increasing.

Key words: Ni; dendrite; jet-electrodeposition; fractal

金属电沉积过程中产生的枝状晶具有形式上的对称性和实质上难以理解的复杂性。将分形理论与电沉积相结合, 可以从另一个角度来了解枝晶生长动力学。从而为经典电极理论注入新的活力^[1]。形态控制是材

料制备过程中的一项重要内容。自 1984 年 MATSUSHITA 等^[2]把有限扩散凝聚模型(Diffusion-limited aggregation, DLA) 成功地应用到金属锌二维电化学沉积过程和分形结构后, 国内外学者普遍

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50575104); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2009375); 南京航空航天大学基本科研专项资助项目(NS2010135)

收稿日期: 2010-08-25; **修订日期:** 2010-11-22

通信作者: 田宗军, 教授, 博士; 电话: 025-84892520; E-mail: tianzjmee@163.com

利用该模型进行电沉积中晶体形态的研究,已取得的成果充分显示了这一模型在应用上的广阔前景。但目前仅局限在通过改变电沉积参数、加入添加剂及外加磁场等方式^[3-4]对不同条件下金属的生长规律和形态进行定量分析,还难以从真正意义上实现晶体形态的可控生长。

本文作者基于改进的 DLA 模型,通过添加沉积几率这一参数,模拟射流电沉积中枝晶的可控生长。在模拟的基础上,利用摆动射流电沉积,成功改变枝晶的树枝状分形生长特性,制备不同电流密度、扫描速度、 NiSO_4 浓度和电解液温度二维多孔交织的金属镍枝晶簇。该研究有利于促进枝晶生长动力学和形态控制理论的发展,并具有重要的科学探索和工程应用意义。作为对枝晶可控生长一种全新的探索,其相关研究至今未见报道。

1 实验

1.1 电沉积中枝晶的分形生长

国内外众多科学家普遍利用干扰技术去判断电沉

积形态的稳定性,研究表明:界面浓度梯度的增大、扩散层厚度的减小和阴极表面的阳离子浓度的降低都会增加界面的不稳定性^[5],而枝晶的形成是由于生长界面的稳定性遭到破坏而引起的。射流电沉积就是将含有金属离子的电解液以射流的形式高速喷射到阴极表面,从而可以大大减小扩散层厚度,有利于提高浓度梯度。同时,大电流密度会导致阴极表面阳离子极度匮乏。这些因素均加剧了射流电沉积中生长界面的不稳定性,并有利于枝晶的加速进化或繁衍,并且在射流电沉积较高的电解液交换速率下,枝晶一旦生成,就会以很高的速率快速生长。上述因素使射流电沉积更有利于进行枝晶生长动力学的研究。

本文作者基于 DLA 模型^[6],对电沉积中枝晶的分形生长进行了模拟。图 1 所示为圆形电解池点电极电沉积和窄缝喷嘴静止不动时射流电沉积的模拟与试验结果。

由图 1 可以看出,点电极电沉积和射流电沉积的模拟和试验结果均具有很好的相似性,并表现出明显的树枝状分形生长形态,分枝之间无相互交叉,内部留下了敞开的结构。因此,采用分形理论去研究金属电沉积中枝晶生长机理是切实可行的。

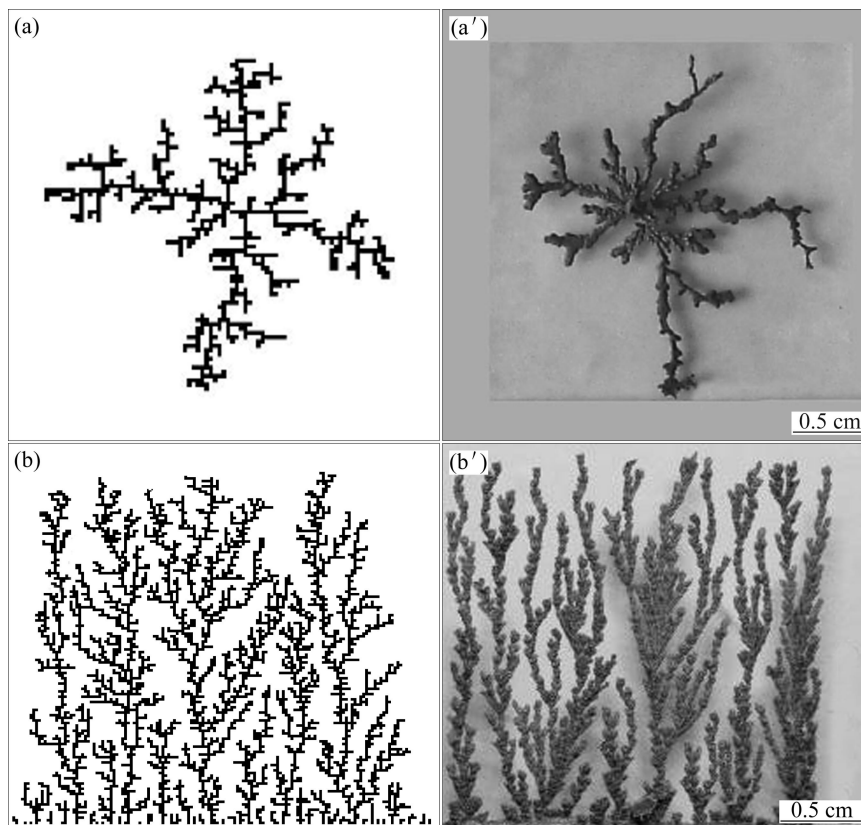


图 1 电沉积中枝晶树枝状分形生长的模拟与试验结果比较

Fig.1 Comparison of simulation and experimental results of branch-like fractal growth dendrite during electrodeposition: (a) Stimulation of point cathode electrodeposition; (a') Dendrite prepared by point cathode electrodeposition; (b) Stimulation of fixed point jet- electrodeposition; (b') Dendrite prepared by fixed point jet-electrodeposition

1.2 枝晶可控生长的试验原理和方法

图 2 所示为自行研制的射流电沉积系统, 由电源控制系统、电解液温度控制系统、电解液循环系统和步进电机控制系统几部分组成^[7]。四大系统由工控计算机通过研华公司 PCI839 控制卡控制。其中电解液循环系统使电解液获得较高的流速和压力, 经喷嘴喷射到阴极的表面, 以实现射流电沉积。试验中使用窄缝喷嘴的口径为 1 mm×20 mm。

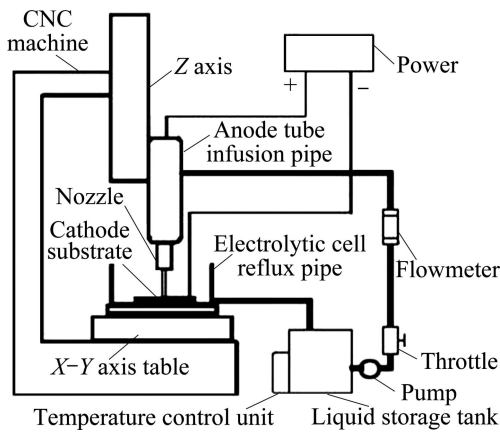


图 2 射流电沉积的试验装置

Fig.2 Experimental equipment used for jet-electrodeposition

1.3 镀液配方和工艺条件

射流电沉积使用的镀液配方和工艺条件如表 1 所列。考虑到石墨电极的良好导电性, 试验中采用石墨作为阴极。

表 1 电镀液配方和工艺条件

Electrolyte component	Value
$\rho(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	150, 250, 350
$\rho(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	40
Boric acid, $\rho(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	38
pH	3.8–4.3
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	50–60
Swinging step/mm	0.5

2 结果与讨论

2.1 沉积几率对枝晶生长特性影响的模拟

基于 DLA 模型的思想, 通过将沉积粒子设置较小的沉积几率(粒子与已沉积粒子簇吸附而沉积的概

率), 增加了粒子游走的机会, 使粒子更容易到达已沉积粒子簇的内部而沉积, 最终改变粒子簇的树枝状分形生长, 实现了其可控多孔交织生长的模拟^[8], 如图 3(a)所示。基于模拟的原理, 图 3(b)所示为利用数控系统带动窄缝喷嘴在已沉积枝晶簇的上方做微小摆动扫描射流电沉积, 摆动步长为 0.5 mm, 电沉积 30 min 后, 在石墨板上制备枝晶簇, 其显微组织如图 4 所示。

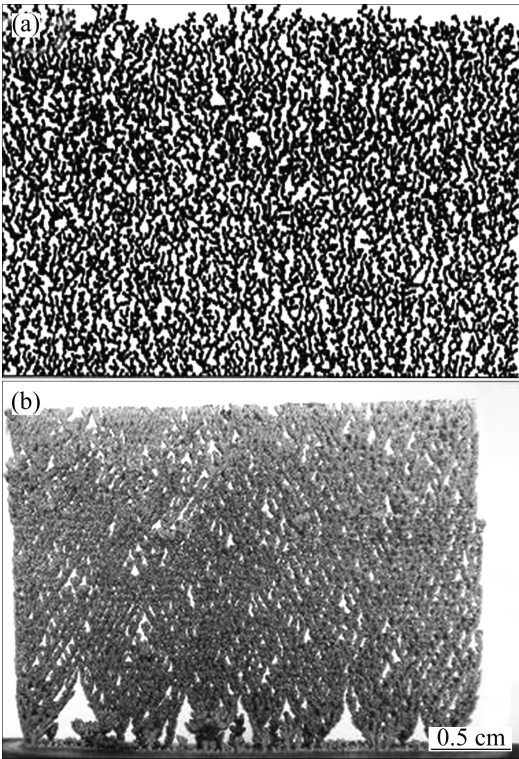


图 3 枝晶可控交织生长的模拟与试验结果

Fig.3 Stimulation(a) and experimental results (b) of dendrite prepared by swinging jet-electrodeposition

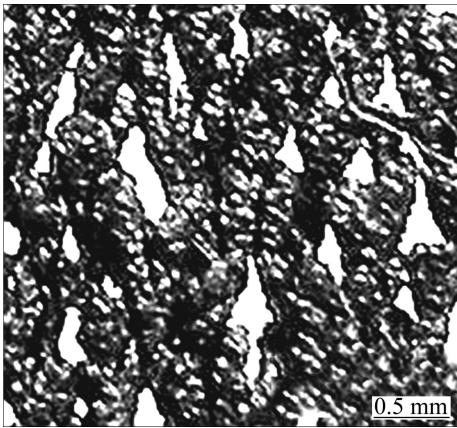


图 4 摆动射流电沉积制备多孔枝晶的显微组织

Fig.4 Micrograph of porous dendrite manufactured by swinging jet-electrodeposition

与图1相比,枝晶的树枝状生长特性已经改变,各分枝之间相互延伸、对接以及交织形成了多孔的金属组织。图3中模拟结果和试验结果极为相近,均表现为均匀的、密集交织的多孔形态。分析认为,在定点射流电沉积中,大电流密度导致整个体系的反应速度由溶质扩散的动力学因素决定,界面不稳定性大大加剧,沉积表面的一些微小突起更容易获得从喷嘴射流而出的金属离子,且在随后的沉积过程中优先生长,周围生长速度慢的生长点则很难获得金属离子,生长停滞甚至萎缩,最后形成具有明显分形形态、向上生长的树枝状枝晶^[9]。而在摆动射流电沉积中,窄缝喷嘴在已沉积枝晶簇上方微小摆动,使电解液中的部分离子可以避开已沉积枝晶簇的顶端分枝而从侧边进入到其内部生长点,使枝晶簇的内部分枝可以沿横向继续生长,分枝之间相互抵触、对接,形成多孔金属的组织。

2.2 电流密度对枝晶可控生长的影响

图5所示为不同电流密度时摆动喷射电沉积15 min得到的金属镍枝晶簇形貌。由图5可以看出,电流密度为350 A/dm²时,枝晶簇已经开始由分形生长形

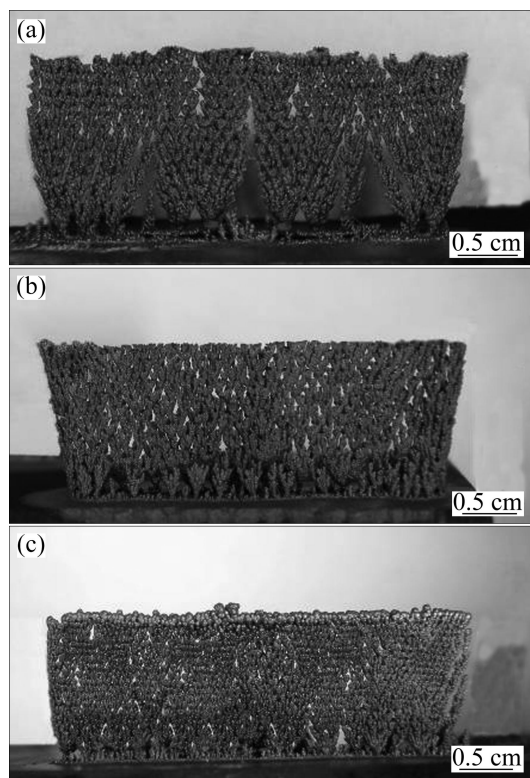


图5 不同电流密度下多孔枝晶的生长形态

Fig.5 Growth morphologies of porous dendrites jet-electrodeposited under different current densities: (a) 350 A/dm²; (b) 400 A/dm²; (c) 450 A/dm²

态向多孔交织形态转变。随着电流密度的增大,枝晶簇的分枝增多,其多孔交织的形态更加致密、均匀。

界面稳定性的研究表明,过电位 η 的增大增强了界面的不稳定性,增加了表面粗糙度生长的速率。空间频率 ω_0 代表了界面从稳定性到非稳定性的过渡。随着过电位 η 的增加,减小的临界波长($\lambda_0=2\pi/\omega_0$)表明:在较高的过电位下,不稳定性可以延伸到紧密相邻的表面突起上^[10]。分析认为,电流密度的增大导致过电位的增大,进而使更邻近的表面突起处于界面失稳状态,从而使表面突起数目增多,使枝晶簇的分枝细且多,分枝之间对接、交织,形成了多孔金属的组织。另外,如图5(c)所示,电流密度的增大使枝晶簇顶端消耗的离子数增大,导致从已沉积枝晶簇的侧边进入到其内部生长点而沉积的离子数减少,右半部分的枝晶又开始呈现出树枝状分形生长特性。

分析认为,在大电流密度下析出大量的氢气泡,在从界面生成、黏附、聚集、膨胀,最后脱离阴极,这一系列的连锁反应对电解液起搅拌的作用,使得阴极界面原来不均匀的结晶生长点变得相对均匀,在一定程度上改善了金属离子的沉积状况,较容易形成致密的紧凑形态^[11],从而也使得电流密度较大时的枝晶簇形貌更为致密。在点电极电沉积的研究中也发现,大量气泡的析出更加有利于产生分枝^[12]。

基于计盒维数的原理^[13],计算得到图5中枝晶簇的分形维数分别为1.927, 1.953和1.959。这是由其形貌向致密的多孔交织形貌转变而引起的。

2.3 摆动速度对枝晶可控生长的影响

图6所示为当电流密度恒为400 A/dm²、摆动射流电沉积15 min后,不同喷嘴摆动速度时在石墨板上制得的枝晶簇形貌。

由图6可以看出,喷嘴摆动速度为10 mm/s时,枝晶簇已经开始由树枝状分形生长形态向多孔交织形态转变。随着摆动速度的减小,分枝增多且组织趋于致密、均匀,多孔交织的形态更为明显。分析认为,在摆动射流电沉积中,喷嘴摆动速度的减小,使摆动过程中喷嘴在已沉积枝晶簇侧边的停留时间相对延长,导致更多的金属离子进入到已沉积枝晶簇的内部生长点而沉积,从而使多孔交织的枝晶簇的内部分枝增多,组织更为致密、均匀。

图6中各枝晶簇的分形维数为1.946, 1.953和1.956。可以看出,随着摆动速度的减小,枝晶簇的分形维数随之增大,这是由于枝晶簇向更为致密、均匀的多孔交织形貌转变而引起的。

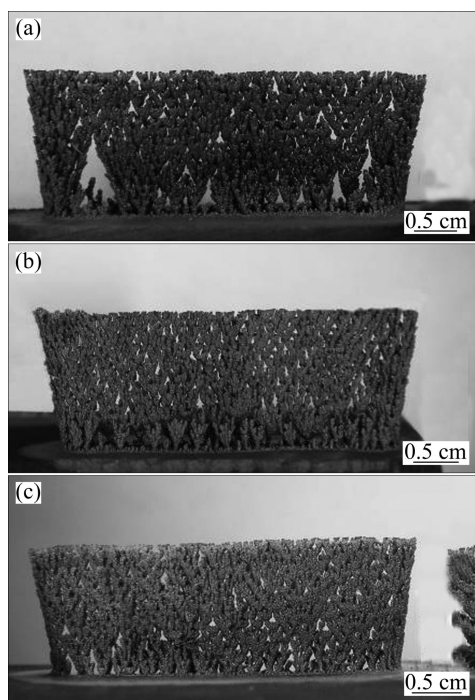


图 6 不同摆动速度下多孔枝晶的生长形态

Fig.6 Growth morphologies of porous dendrites jet-electrodeposited under different swinging speeds: (a) 10 mm/s; (b) 5 mm/s; (c) 1 mm/s

2.4 电解液浓度对枝晶可控生长的影响

图 7 所示为电流密度恒为 400 A/dm^2 、摆动射流电沉积 15 min 时不同 NiSO_4 浓度时制备得到的枝晶簇形貌。可以看出, NiSO_4 浓度较小时, 枝晶簇的分枝较多且组织致密、均匀, 多孔交织的形态较为明显。当 NiSO_4 浓度达到 350 g/L 时, 枝晶又开始呈现出树枝状分形生长的趋势。

分析认为, NiSO_4 浓度较小时, 在同样大电流密度下, 阴极氢气泡的析出量大大增加, 使枝晶簇产生的分枝较多, 如图 7(a)所示。但由于此时枝晶簇顶端对有限金属离子的消耗, 使从侧边进入到已沉积枝晶簇内部的金属离子减少, 内部分枝的横向生长受到抑制。随着 NiSO_4 浓度的增大, 图 7(b)所示, 从侧边进入到已沉积枝晶簇内部的金属离子增多, 横向生长的分枝增多, 分枝间相互抵触交织, 多孔交织的形态更为致密、均匀。图 7(c)中, NiSO_4 浓度最大时, 气泡的析出量大大减少, 枝晶簇分枝显著减少且较为粗大, 难以对接、交织, 形成致密的多孔组织。同时由于实际沉积的镍离子数相对增加, 其生长高度较大。

图 7 中各枝晶簇分形维数的计算值分别为 1.951, 1.953, 1.940。可以看出, 随着 NiSO_4 浓度的增加, 电沉积产物的分形维数先增大后减小, 这是由于其形貌

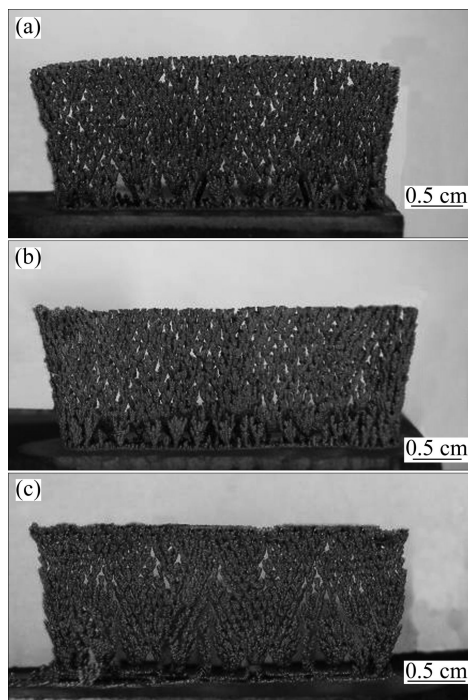


图 7 不同 NiSO_4 浓度时多孔枝晶的生长形态

Fig.7 Growth morphologies of porous dendrites jet-electrodeposited under different NiSO_4 concentrations: (a) 150 g/L; (b) 250 g/L; (c) 350 g/L

向致密型转变, 且在 NiSO_4 浓度最大时, 难以形成致密、均匀的多孔交织的组织而引起的。

2.5 电解液温度对枝晶可控生长的影响

电解液温度会影响离子沉积速度, 进而对沉积产物的组态、形貌及性质有一定的影响^[14]。图 8 所示为电解液温度分别为 50、55 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 、电流密度恒为 400 A/dm^2 时, 摆动射流电沉积 15 min 后, 制备得到的枝晶簇生长形态。由图 8 可以看出, 随着温度的增加, 分枝增多, 多孔交织的枝晶簇由疏松结构逐步发展为致密结构, 且在相同的沉积时间内, 枝晶簇的生长高度逐渐降低。

分析认为, 温度的升高使金属镍离子更容易进入到已沉积枝晶簇的内部生长点, 使枝晶簇形貌趋于致密, 生长高度降低, 同时温度的升高有利于气泡的析出, 也会使多孔交织枝晶簇的形貌较为致密^[15]。同时发现, 当温度达到 55 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 枝晶簇的形貌变化不大。

图 8 中的温度变化时, 枝晶簇的分形维数分别为 1.950、1.953 和 1.955。可以看出, 随着温度的增大, 离子簇的分形维数逐渐增加, 这主要由于其形貌向致密型转变而使分形维数增加。

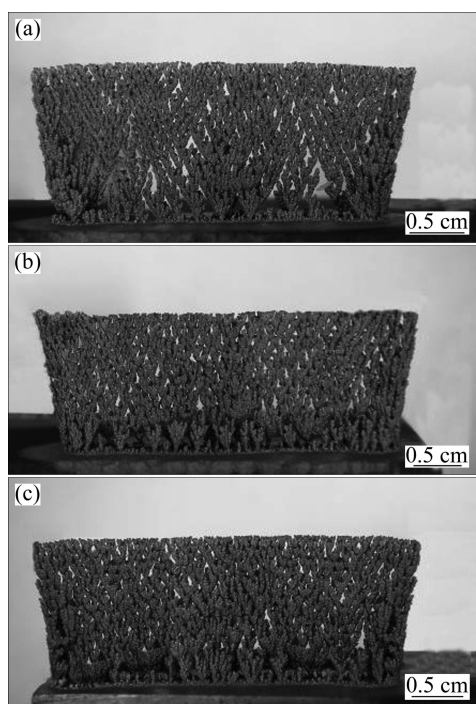


图8 不同电解液温度下多孔枝晶的生长形态

Fig.8 Growth morphologies of porous dendrites jet-electrodeposited under different electrolyte temperatures: (a) 50 °C; (b) 55 °C; (c) 60 °C

3 结论

1) 摆动射流电沉积使枝晶簇改变了树枝状分形生长特性, 呈现出与模拟结果相似的多孔交织的二维枝晶簇。随着电流密度的增大, 枝晶簇开始由分形生长形态向多孔交织形态转变, 分形维数也随之增大。

2) 随着摆动步长的增大, 内部分枝横向生长能力增强, 枝晶簇向致密型转变, 分形维数逐渐增大。

3) NiSO_4 浓度较小时, 多孔交织的枝晶簇形貌较为致密。 NiSO_4 浓度最大时, 气泡的析出量大大减少, 枝晶簇的分枝显著减少, 难以形成多孔交织的组织。分形维数随浓度的变化先增大后减小。

4) 随着电解液温度的提高, 枝晶簇的形貌向致密型转变, 分枝增多, 其分形维数逐渐增加。电解液温度达到 55°C 时, 其形貌变化不大。

REFERENCES

[1] SAWADA Y, DOUGHERTY A, GOLLUB J P. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits[J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 56(12): 1260–1263.
[2] 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.

- [3] MOGI I, OKUBO S, NAKAGAWA Y. Dense radical growth of silver metal leaves in a high magnetic field[J]. *J Phys Soc Jpn*, 1991, 60: 3200–3202.
[4] 尤红军, 方吉祥, 孔 鹏, 丁秉钧. 扩散限制和非扩散限制对电沉积银形貌的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(6): 1042–1045.
YOU Hong-jun, FANG Ji-xiang, KONG Peng, DING Bing-jun. Effects of diffusion limitation and non-diffusion limitation on the morphology of silver by electrodeposition[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(6): 1042–1045.
[5] BRADY R M, BALL R C. Fractal growth of copper electrodeposits[J]. *Nature*, 1984, 309(5): 225–229.
[6] HILL S C, ALEXANDER J I D. Modified diffusion-limited aggregation simulations of electrodeposition in two dimensions[J]. *Phys Rev E*, 1997, 56: 4317–4327.
[7] 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.
[8] 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.
[9] 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.
[10] CHAO-PENG C, JORNE J. Fractal analysis of zinc electrodeposition[J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(7): 2047–2051.
[11] HIBBERT D B, MELROSE J R. Copper electrodeposits in paper support[J]. *Phys Rev A*, 1988, 38(2): 1036–1048.
[12] 田宗军, 王桂峰, 黄因慧, 刘志东, 陈劲松. 金属镍电沉积中枝晶的分形生长[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(1): 167–173.
WANG Gui-feng, HUANG Yin-hui, TIAN Zong-jun, LIU Zhi-dong, CHEN Jin-song. Fractal growth of Ni dendrite in electrodeposition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 167–173.
[13] BEN-JACOB E, GARIK P. The formation of patterns in non-equilibrium growth[J]. *Nature*, 1990, 343: 523–530.
[14] 赵剑峰, 黄因慧, 吴安德. 射流电沉积快速成形技术基础试验研究[J]. *机械工程学报*, 2003, 39(4): 75–78.
ZHAO Jian-feng, HUANG Yin-hui, WU An-de. Fundamental experimental study on selective electro-deposition rapid prototyping with electrolyte jet[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2003, 39(4): 75–78.
[15] HEPEL T. Effect of surface diffusion in electro-deposition of fractal structures[J]. *J Electrochemical Science and Technology*, 1987, 134(11): 2685–2690.

(编辑 龙怀中)