

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.01.001

## 电沉积镍钨合金多层膜耐蚀性能研究

陈汉斌, 夏江冰, 龚政, 黄钰林, 杭弢\*

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 为满足微电子器件在极端环境中的服役要求,提升镍基合金薄膜镀层在工业应用中的耐蚀性,采用电沉积的方法得到单层及多层镍钨合金薄膜,研究了多层镀层对镍钨镀层耐蚀性能的影响。结果表明:在相同镀层厚度条件下,采用多层镍钨合金沉积方式能够提升镀层的耐蚀性能,为改善镀层耐蚀性能提供了一种方便而有效的途径。

**关键词:** 镍钨合金;耐蚀性能;多层结构;脉冲电沉积

**中图分类号:** TQ153.2      **文献标识码:** A

## Study on corrosion resistance of electrodeposited nickel-tungsten multilayer film

Chen Hanbin, Xia Jiangbing, Gong Zheng, Huang Yulin, Hang Tao\*

(School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** In order to meet the requirement of using micro-electronic device under extreme conditions, and to improve the corrosion resistance of nickel-based alloy thin film, mono-layered and multilayered nickel-tungsten thin films were fabricated by electrodeposition. The influence of the multilayer structure to the corrosion resistance of the film was investigated. The results show that the corrosion resistance of the deposited film in a certain thickness was enhanced with the increasing of the layers numbers. It indicates a convenient and effective way to modulate the corrosion resistance of deposited film.

**Keywords:** nickel-tungsten alloy; corrosion resistance; multilayer structure; pulsed current electrodeposition

表面修饰作为对器件进行保护性防护的重要方式,已经被许多研究者进行各类详尽的研究,涵盖材料种类及其特性<sup>[1]</sup>、结构调制及其影响<sup>[2-3]</sup>等诸多方面。对于众多器件防护来说,耐磨损<sup>[4-5]</sup>及耐腐蚀<sup>[6-7]</sup>作为两个关键特性被予以极大重视。目前,镍基合金(Nickel-Base Alloy)作为替代铬合金<sup>[8]</sup>的有力选择正被不断加强研究。许多研究人员专注对镍基合金力学性能及耐腐蚀性能的研究,就力学性能来说,

对于普遍单层镀层,其主要遵循细晶强化<sup>[9-10]</sup>、固溶强化<sup>[11-12]</sup>以及第二相粒子强化<sup>[13-14]</sup>的基本规律来对材料的力学性能进行突破,而以上的方式都在Ni-W合金中予以实现并成功,而目前也创造性地提出了采用多层的调制结构来实现对力学性能的强化<sup>[15-16]</sup>,这一创新性的想法也一定程度让材料的硬度得到较好的提升<sup>[17]</sup>。

力学性能提高及耐腐蚀性能改善的措施具有一

收稿日期: 2020-11-03

修回日期: 2020-12-22

作者简介: 陈汉斌(1995—),男,硕士研究生, email: victorchan@sjtu.edu.cn

\*通信作者: 杭弢, email: hangtao@sjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21972091)

定的相似性,因此也有研究者探究多层合金对于材料耐蚀性的影响,Elias等人<sup>[18]</sup>通过脉冲电沉积的方式获取多层的镍钨合金,并且在多层合金的基础上提出了相关的腐蚀机理。在文献中主要针对单层镀层与多层镀层的区别进行研究,但是并没有对多层合金的结构调制因素(如层数)的影响进行探索。

本文采用了电沉积的方式获取Ni-W合金镀层,通过直流电沉积以及脉冲电沉积分别获得单层及多层的镀层结构,通过改变电沉积参数,实现对于镀层层数的结构控制。结合扫描电子显微镜、X射线能谱及电化学等表征方式,对镀层的表面形貌、成分含量以及耐腐蚀性进行表征,从而探究调制多层结构对耐腐蚀性的影响情况,为控制镀层的耐腐蚀性提供有效手段。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

六水合氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),二水合钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),二水合柠檬酸钠( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),羟基乙叉二磷酸(HEDP),乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ),C194合金冷轧铜带。

### 1.2 工艺过程

#### 1.2.1 铜片预处理

铜片通过切割方式将铜片切割为70 mm×40 mm,将其中一面使用绝缘胶粘贴并保持整面绝缘,另一面预留20 mm×20 mm区域作为电镀区域,其余表面同样使用绝缘胶作绝缘处理。依次通过电解除

油及酸洗步骤对铜片进行表面清洁。

#### 1.2.2 电沉积获取镀层

将铜片作为阴极,铂网作为阳极置入电沉积溶液中,连接电源并使用表1中相应的电沉积模式,在预设的电沉积参数下进行电镀获得目标镀层。

#### 1.2.3 镀层后处理

电镀完成后取出镀层并使用去离子水清洗、干燥得到最终样品。

### 1.3 表征

采用台式扫描电子显微镜(SEM, Tabletop Microscope, TM3000)及分析型高分辨扫描电镜(HRSEM, MIRA3)进行表面及截面观察,观察其分层结构;使用X射线能谱仪(EDS, INCA X-Act)及X射线衍射仪(XRD, Ultima IV)对镀层成分含量及结构进行分析,使用电化学工作站(Electrochemical Station, CHI660E)对镀层的电化学性能进行表征,研究其耐蚀性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单层Ni-W合金

作为多层镀层的基础,首先需要探究单层镀层的性能结构,分别采用分别采用1 A/dm<sup>2</sup>(ASD)及5ASD的电流密度对镀层进行沉积并表征其成分和表面形貌。图1为电沉积单层Ni-W合金薄膜不同电沉积电流表面形貌图。从图1可见,镀层呈现致密且平整的形貌,同时1ASD表面形貌呈现较为粗糙且具有明显晶态形貌,而对于5ASD表面形貌则

表1 电沉积参数

Tab.1 Electrodeposition parameters

镀层类型	样品名称	周期数	电流密度/(A·dm <sup>-2</sup> )	电沉积时间/s
单层镀层	Ni-W(1)	1	1	3000
	Ni-W(5)	1	5	600
多层镀层	Ni-W(1/5)-2	1	1	1200
			5	100
	Ni-W(1/5)-4	2	1	600
			5	50
	Ni-W(1/5)-8	4	1	300
			5	25
	Ni-W(1/5)-16	8	1	150
			5	12.5
	Ni-W(1/5)-32	16	1	75
			5	6.25

呈现典型的镍基合金非晶态下的鼓包状。

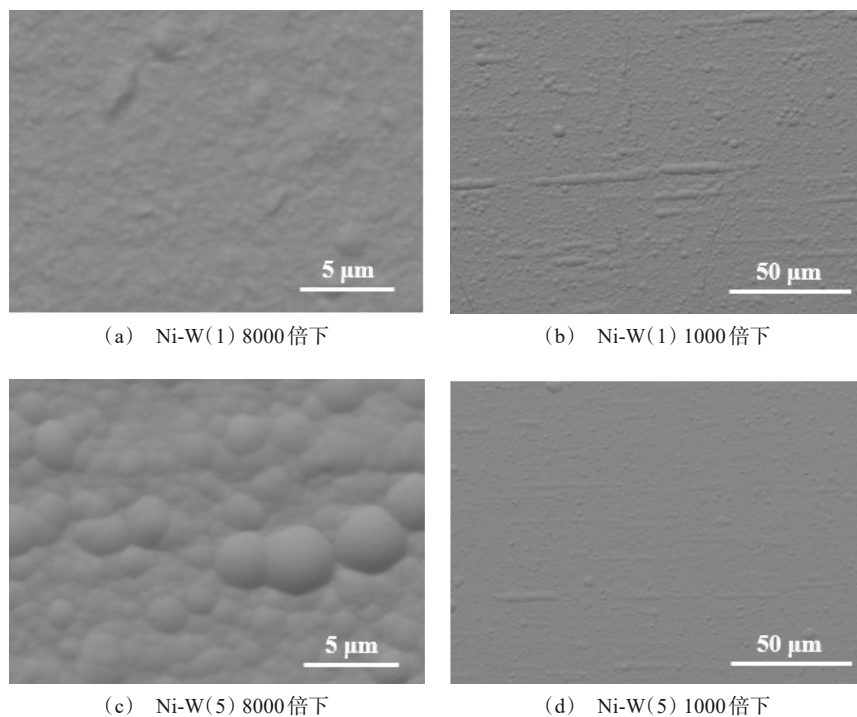


图 1 Ni-W(1)及 Ni-W(5)样品表面形貌图

Fig.1 Surface morphology of Ni-W(1) and Ni-W(5)

图 2 为镀层的 XRD 表征结果,能够发现,对于 Ni-W(1)镀层,其谱图有明显的 Ni-W 合金的峰,而对于 Ni-W(5)镀层,谱图基本呈现非晶宽化峰。同时结合表 2 中镀层 EDS 的结果能够发现其规律与其他研究基本一致,即当钨含量达到 20%时,镀层结构通常为非晶结构<sup>[19]</sup>。

主要原因是由于电流密度的增加提高了镀层中的钨含量,钨含量的增加破坏原子长程有序的结构从而使其变为非晶态。基于以上的实验结果,能够进行进一步的多层镀层的电沉积,实现晶态及非晶态镀层相互交替的结构。

## 2.2 多层 Ni-W 合金

基于单层镀层的实验结果,采取表 1 所示参数进行多层镀层的电沉积,通过控制总电量一定,实现不同层数多层镍钨镀层的沉积。图 3 为多层 Ni-W 合金镀层的截面形貌。从多层镀层的截面形貌可见,通过不同的电沉积循环周期的设置,能够按照预期得到对应层数的镀层,同时由于镀层钨含量的差异,导致出现亮暗循环交替的截面形貌,并且通过测

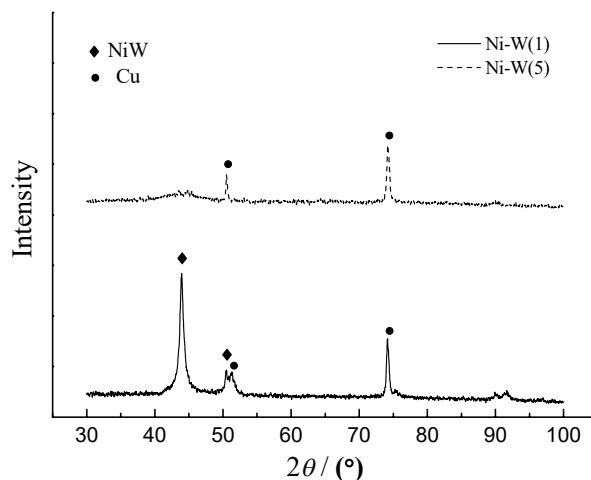


图 2 单层镀层的 XRD 谱图

Fig.2 XRD spectra of monolayer films

表 2 单层镀层元素成分含量表

Tab.2 Element content of monolayer films

样品名称	Ni 含量/(at.%)	W 含量/(at.%)
Ni-W(1)	88.92	11.08
Ni-W(5)	78.57	21.43

量发现镀层的总厚度基本保持一致,均在  $2\text{ }\mu\text{m}$  左右,对应分层镀层也按照设置的成倍减薄。

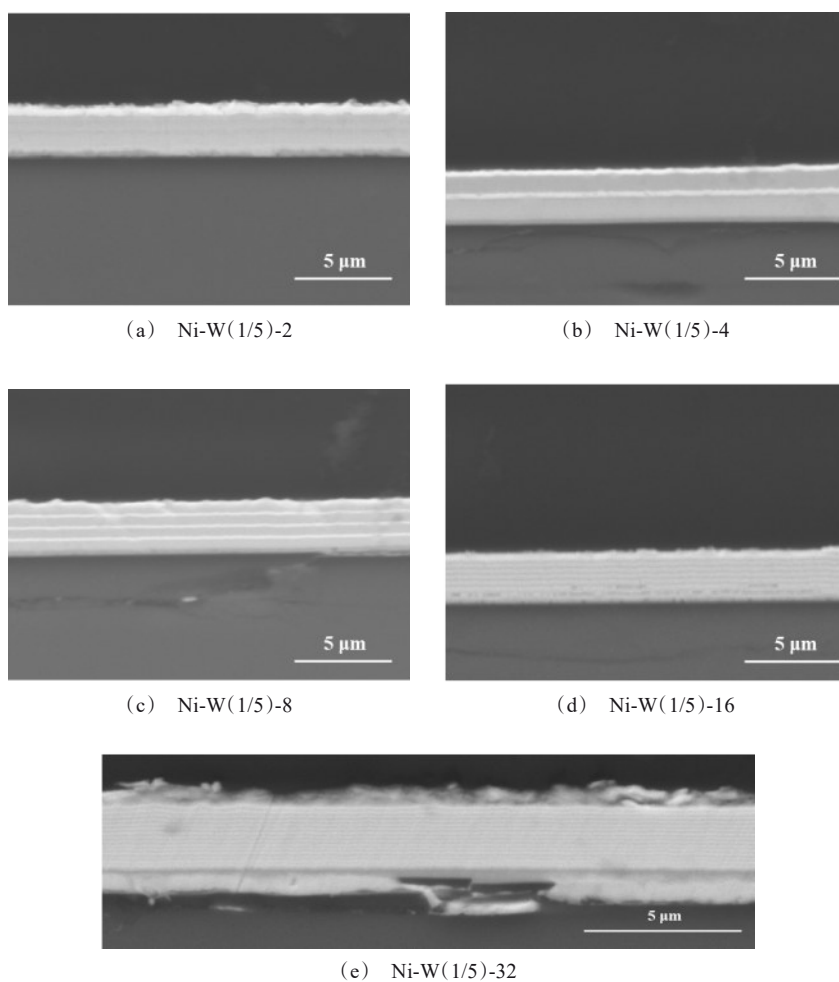


图3 多层镀层界面形貌图

Fig.3 Cross-sectional SEM of multilayer films

实际测量镀层的分层厚度结果如表3所示。

表3 多层镀层的分层厚度测量结果

Tab.3 Individual layer thickness of multilayer films

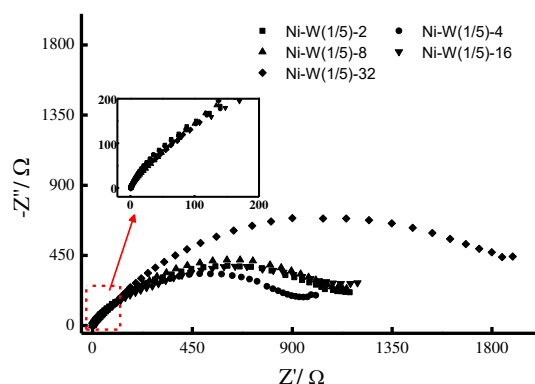
样品名称	层数	富钨层厚度/nm	贫钨层厚度/nm
Ni-W(1/5)-2	2	338.7	1687.4
Ni-W(1/5)-4	4	211.2	784.1
Ni-W(1/5)-8	8	127.0	369.3
Ni-W(1/5)-16	16	66.7	143.9
Ni-W(1/5)-32	32	32.3	82.2

该实验结果也说明了通过采用脉冲电沉积的方式,单纯调控电沉积参数即能够实现对于镀层较为准确的调控。

## 2.3 多层 Ni-W 合金的耐腐蚀性能

在获得层数各异的多层镀层后,对镀层进行了电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)及塔菲尔曲线(Tafel Plot)的测试,对其电化学性能进行表征。图4为镀层阻抗谱测试Nyquist结果图及Ni-W(1/5)-32样品Bode图。从Bode图中相位-频率图(图4(c))可见,该镀层在扫描过程中有两个极大值,表明该反应有两个时间常数。

从采用图5(b)所示等效电路模型进行模拟,与图5(a)单层等效电路不同,由于多层结构的层数增加,实际拟合等效电路引入了多组并联的元件来代表多层膜,同时结合实际Bode图(图4(c))中时间常数的个数确定等效电路模型,采用两组并联元件拟



(a) 多层镀层 Nyquist 图

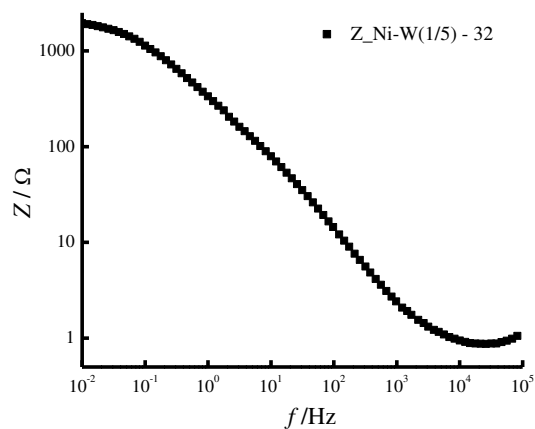
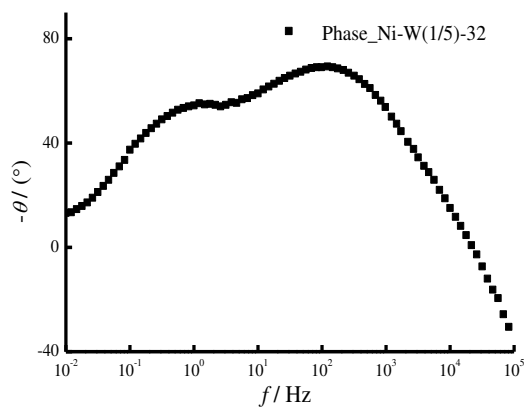
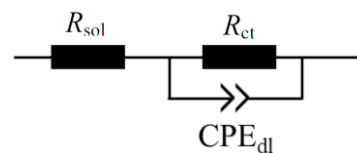
(b)  $Z \sim f$  关系图(c)  $-\theta \sim f$  关系图

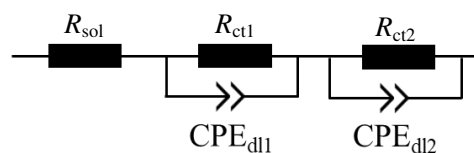
图 4 多层镀层 Nyquist 图及 Bode 图

Fig.4 Nyquist plot and Bode plot of multilayer films

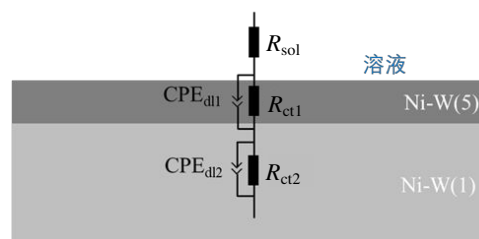
合镀层电阻,同时图 5(c)表示拟合电路模型与实际镀层对应情况,最终通过计算极化电阻阻值( $R_p$ )表征镀层的整体阻值。



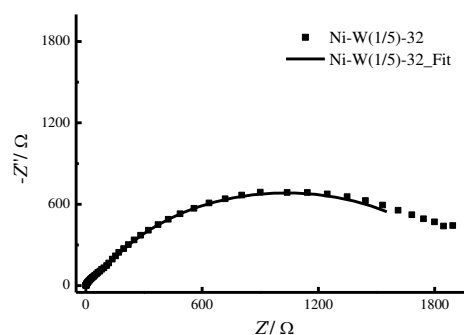
(a) 单层镀层等效电路图



(b) 多层镀层等效电路图



(c) 多层镀层结构对应图



(d) Ni-W(1/5)-32 拟合曲线图

图 5 镀层等效电路图及拟合曲线图

Fig.5 Equivalent circuit and fitting results of the films

表 4 为 Nyquist 图拟合结果,此处仅展现与电阻相关的阻抗拟合值。综合该拟合的结果,能够发现随着层数增加,阻抗呈现先下降后上升的趋势。当层数达到 32 层时阻值增大,其极化电阻阻值有较大的提升。

图 6 为测量的塔菲尔曲线结果,通过塔菲尔曲线拟合计算出对应的腐蚀电位及腐蚀电流值如表 5 所示。

分析结果能够发现,随着层数的增加,耐蚀性能也呈现先下降后上升的趋势——腐蚀电位先减小后



表4 多层镀层等效电路拟合结果表

Tab.4 Fitting result of multilayer films

样品名称	$R_{sol}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct1}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct2}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Ni-W(1/5)-2	1.04	163.10	966.3	1129.40
Ni-W(1/5)-4	0.71	121.40	825.8	947.20
Ni-W(1/5)-8	0.69	31.19	1121.0	1152.19
Ni-W(1/5)-16	0.69	217.10	955.2	1172.30
Ni-W(1/5)-32	0.84	58.97	1952.0	2010.97

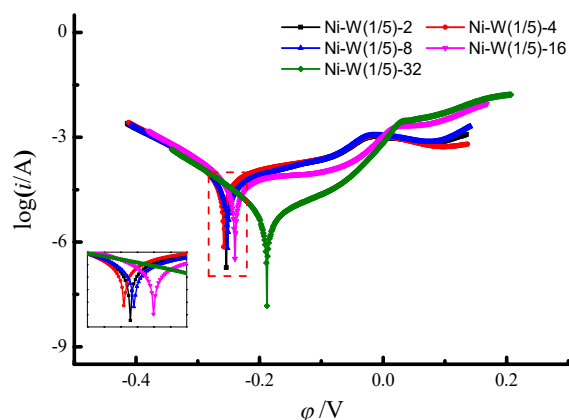


图6 多层镀层 Tafel 图

Fig.6 Tafel plot of multilayer films

表5 多层镀层腐蚀数据表

Tab.5 Corrosion data of multilayer films

样品名称	$E_{corr}/V$	$I_{corr}/(10^{-5} A)$
Ni-W(1/5)-2	-0.248	7.820
Ni-W(1/5)-4	-0.252	9.443
Ni-W(1/5)-8	-0.233	5.847
Ni-W(1/5)-16	-0.229	5.521
Ni-W(1/5)-32	-0.172	0.584

增大,腐蚀电流先增大后减小,与Nyquist图表征结果及电路拟合结果一致。图7为多层镀层耐蚀机理示意图。结合图7的腐蚀机理图分析,当镀层较少的情况下,表面高钨含量的单层非晶镀层起到主要的耐蚀作用<sup>[20-21]</sup>,而当表面镀层的厚度减小时,镀层的耐蚀性减小,且界面横向腐蚀扩展不显著导致耐蚀性能有一定程度下降;当镀层层数大于8层时,随着镀层层数增加,层与层的界面增加,使完全的纵向腐蚀变为纵向腐蚀及横向腐蚀的混合腐蚀模式——当纵向腐蚀推进过程中遇到界面时,腐蚀会往横向方向进行腐蚀扩展,进而使得镀层纵向腐蚀的速度减弱,从而提高镀层对于基底的保护作用,进而提升镀层的耐蚀性能。

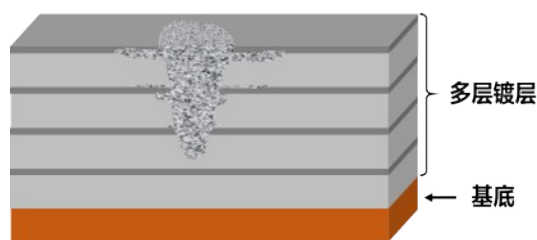


图7 多层镀层耐蚀机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of multilayer film's anti-corrosion mechanism

### 3 结语

本文通过采用电沉积的方式获取多层Ni-W合金镀层,以期探究层数对镀层耐蚀性的影响。在实现晶态及非晶单层镀层稳定沉积的基础上,通过脉冲电沉积的方式获得了多层镀层结构,并且进行了相应的电化学测试。实验结果论证了多层化的方式能够对镀层的电化学耐蚀性能进行改善,通过增加层数将腐蚀方式从单一的纵向腐蚀变为纵向及横向混合腐蚀,从而提高镀层的耐腐蚀性能。本文从实验结果及机制上论证了通过控制镀层层数的方式可以改善镀层的耐腐蚀性,进一步丰富了表面修饰的手段,提升了镀层的性能。

### 参考文献

- [1] Greene J E. Review article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017 [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2017, 35(5): 05C204.
- [2] Gu C, Lian J, Li G, et al. High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 197(1): 61-67.
- [3] 卢磊, 尤泽升. 纳米孪晶金属塑性变形机制[J]. 金属学报, 2014, 50(2): 129-36.
- [4] Schuh C A, Nieh T G, Iwasaki H. The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni [J]. Acta Materialia, 2003, 51(2): 431-443.
- [5] Aruna S T, William Grips V K, Rajam K S. Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 468(1-2): 546-552.
- [6] Hadipour A, Rahsepar M, Hayatdavoudi H. Fabrication and characterisation of functionally graded Ni-P coatings with improved wear and corrosion resistance [J]. Surface

- Engineering, 2018, 35(10): 883-890.
- [7] Druga J, Kašiarová M, Dobročka E, et al. Corrosion and tribological properties of nanocrystalline pulse electrodeposited Ni-W alloy coatings [J]. 2017, 95(1): 39-45.
- [8] Wasekar N P, Sundararajan G. Sliding wear behavior of electrodeposited Ni-W alloy and hard chrome coatings [J]. Wear, 2015, 342-343: 340-348.
- [9] Liu F, Kirchheim R. Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 264(1-3): 385-391.
- [10] Borgia C, Scharowsky T, Furrer A, et al. A combinatorial study on the influence of elemental composition and heat treatment on the phase composition, microstructure and mechanical properties of Ni-W alloy thin films[J]. Acta Materialia, 2011, 59(1): 386-399.
- [11] Miyamoto H, Ueda K, Uenoya T. Mechanical properties of electrodeposited Ni-SiO<sub>2</sub> nanocomposite[J]. Materials Science Forum, 2010, 654-656: 1162-1165.
- [12] Detor A, Schuh C. Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(1): 371-379.
- [13] Varmazyar A, Allahkaram S R, Mahdavi S. Deposition, characterization and evaluation of monolayer and multilayer Ni, Ni-P and Ni-P-Nano ZnOp coatings [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018, 71(6): 1301-1309.
- [14] Sassi W, Dhouibi L, Berçot P, et al. Study of the electroplating mechanism and physicochemical proprieties of deposited Ni-W-Silicate composite alloy [J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 443-452.
- [15] Lee S, Choi M, Park S, et al. Mechanical properties of electrodeposited Ni-W thin films with alternate W-rich and W-poor multilayers [J]. Electrochimica Acta, 2015, 153: 225-231.
- [16] Allahyarzadeh M H, Aliofkhazraei M, Rouhaghdam A R S, et al. Electrodeposition of Ni-W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coating with functionally graded microstructure [J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-State Chemistry and Physics, 2016, 666: 217-226.
- [17] Abadias G, Michel A, Tromas C, et al. Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4-7): 844-853.
- [18] Elias L, Chitharanjan Hegde A. Electrodeposition of laminar coatings of Ni-W alloy and their corrosion behaviour [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 283: 61-69.
- [19] Królikowski A, Płońska E, Ostrowski A, et al. Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 13(2): 263-275.
- [20] Wasekar N P, Hebalkar N, Jyothirmayi A, et al. Influence of pulse parameters on the mechanical properties and electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Ni-W alloy coatings with high tungsten content [J]. Corrosion Science, 2020, 165: 108409.
- [21] Liu X Y, Xiang Z, Niu J C, et al. The corrosion behaviors of amorphous, nanocrystalline and crystalline Ni-W alloys coating [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(11): 9042-9048.