

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.006

丁炔二醇乙氧基化合物对镍锰镀层的影响

韦秀洁, 陈宇湘, 杨雪嘉, 潘秉锁*

(中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 为了获得平整的镍锰合金镀层, 在瓦特型镀液中研究了糖精存在下丁炔二醇乙氧基化合物(BEO)对Ni-Mn镀层性能的影响规律。通过线性扫描伏安法探究了BEO对阴极极化的影响, 并对电沉积Ni-Mn镀层的表面形貌、晶体结构和显微硬度进行了表征, 讨论了Ni-Mn镀层结构和性能变化的可能机制。结果表明: BEO的加入使阴极极化电位向更负的方向偏移, 显著抑制金属离子的阴极还原反应, 细化了晶粒, 有助于获得平整、高显微硬度的镀层。对比经300℃退火后Ni-Mn镀层的硬度和结构发现, 从含BEO镀液中获得的镀层的晶粒粗化趋势较小, 退火硬化更为明显。

关键词: 镍锰镀层; 丁炔二醇乙氧基化合物; 直流电镀; 退火硬化

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Effect of butynediol ethoxylate on Ni-Mn coating

Wei Xiujie, Chen Yuxiang, Yang Xuejia, Pan Bingsuo*

(College of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to obtain a smooth Ni-Mn coating, the effect of butynediol ethoxylate (BEO) on the performance of Ni-Mn coating was studied in a Watts-type plating solution with saccharin. The effect of BEO on cathodic polarization was investigated through linear scanning voltammetry, and the surface morphology, crystal structure and microhardness of the electrodeposited Ni-Mn coatings were characterized. The possible mechanisms of structure and performance changes of the electrodeposited Ni-Mn coatings were discussed. The results indicated that the addition of BEO shifted the cathodic polarization potential towards a more negative direction, significantly inhibited the cathodic reduction reaction of metal ions, which refined the grain size and favored the formation of a smooth and high microhardness coating. Comparing with the structure and microhardness of Ni-Mn coatings that annealed at 300 °C, it was found that the grain coarsening trend of the coating obtained from the bath containing BEO was smaller, and the annealing hardening was more obvious.

Keywords: nickel manganese coating; butynediol ethoxylate; direct-current electroplating; annealing hardening

Ni-Mn 镀层因具有较高的机械强度^[1]和热稳定性^[2], 在薄壁零件、电铸、电催化活性材料、微机电系

统、电镀金刚石钻头等领域得到了广泛的应用^[3-8]。目前用于沉积Ni-Mn镀层的镀液主要有氨基磺酸盐

收稿日期: 2023-11-15

修回日期: 2023-12-28

作者简介: 韦秀洁(1998—), 女, 硕士研究生, email: weixiujie@cug.edu.cn

*通信作者: 潘秉锁, email: diamondtools@cug.edu.cn

基金项目: 国家重点研发项目(2022YFB3706604)

镀液和瓦特型镀液^[9]。通过增加镀液中的氯化锰含量^[10]、增大电流密度、调节镀液 pH 等手段,可提高 Ni-Mn 镀层的性能,但提高程度有限,还可能造成 Ni-Mn 镀层内应力过大而使镀层出现裂纹的情况^[11]。为了获得性能更优异的镀层,可以在镀液中添加适量的糖精、1,4-丁炔二醇(BD)等有机添加剂。糖精的加入会改变镀层的晶体结构,细化晶粒,并降低镀层的内应力;但也容易形成节瘤,增大镀层的表面粗糙度^[11-12]。同时添加 1,4-丁炔二醇和糖精能使镀层形貌平整均匀^[11],但 BD 在阴极的吸附会促进氢离子的还原,使阴极附近的 pH 增大并形成氢氧化镍胶质分散体,这不仅降低了电流效率,还容易使镀液处于不稳定的状态^[13-15]。将 BD 的两个羟基替换成乙氧基,可得到丁炔二醇乙氧基化合物(BEO)。它与金属表面具有更强的结合能力,因而在金属表面上具有更稳定的吸附能力,对 Ni 的电沉积抑制作用更强^[16-17]。但目前关于 BEO 对电沉积

Ni-Mn 镀层性能的影响少有研究。

本文的目的是在含有糖精的瓦特型镀液中研究添加剂 BEO 对 Ni-Mn 镀层的表面形貌、晶体结构、显微硬度的影响规律。为了进一步获得显微硬度更佳的镀层,还探究了在 300 ℃退火条件下 BEO 的存在对镀层性能的影响。此外,为了进一步了解 BEO 的微观作用,通过线性扫描伏安法研究镍锰沉积的阴极行为,结合镀层的晶体结构分析,对 Ni-Mn 镀层硬度变化的可能机制进行了探讨。

1 实验

本文所用的镀液配方如表 1 所示。加入了糖精、十二烷基硫酸钠(SDS)及 BEO 作为添加剂。所用试剂均为分析纯,配制镀液的蒸馏水为实验室自制。研究了镀液中 BEO 的浓度(0、0.05、0.10、0.15、0.20 g/L)对镀层性能的影响。

表 1 电沉积 Ni-Mn 合金镀液配方

Tab.1 Formula of electrodeposited Ni-Mn alloy plating solution

试剂	用量/(g·L ⁻¹)	试剂	用量/(g·L ⁻¹)
NiSO ₄ ·6H ₂ O	200	糖精	1
NaCl	15	SDS	0.08
H ₃ BO ₃	35	BEO	0、0.05、0.10、0.15、0.20
MnSO ₄	6	—	—

试样制备:以尺寸为 20.0 mm×20.0 mm×0.2 mm 的抛光铜片为基体,除直径为 10 mm 的圆形区域外,基体的其余部分均被聚氯乙烯掩膜覆盖。电镀时,镀液温度保持在 36 ℃,镀液 pH 为 4,电流密度为 1.6 A/dm²,电镀时间为 6 h。镀层的退火处理在 XMT-8000 温度程序控制仪中进行。

表征方法:为了了解 BEO 对 Ni-Mn 沉积过程的影响,采用连接到电化学工作站(CS310H)的三电极体系进行阴极极化曲线测试,电位扫描速率为 20 mV/s,扫描电位范围为-0.4~-1.4 V;对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极是直径为 3 mm 的玻璃碳电极。镀层的硬度采用 HVS-1000A 自动转塔显微维氏硬度计测定,根据试样的厚度及材料的性能,选用压入荷载为 100 g,试验力保持时间为 10 s,每个样品取 5 个试验点的平均值。采用高分辨率场发射扫描电子显微镜(SU8010)观察了试样的表面形貌。通过 X 射线衍射仪(Bruker

D8 Advance)测定试样的晶体结构,扫描速率为 2 °/min,广角 X 射线衍射 20~100 °,根据测定数据的峰值信息,由 Scherrer 公式计算出其晶粒尺寸。

2 结果与分析

2.1 阴极极化

图 1 显示了 Ni-Mn 镀层在玻碳电极上电沉积的阴极极化曲线。对比在不同 BEO 浓度下 Ni-Mn 电沉积的电化学行为可以知道,在不含 BEO 的镀液中,初始析出电位为-0.93 V;随着 BEO 浓度的从 0.05 g/L 增加到 0.20 g/L,初始析出电位明显向更负的方向偏移,分别为-1.10、-1.19、-1.21、-1.23 V。而且可以看出,在当 BEO 浓度小于 0.10 g/L 时,BEO 的浓度对金属离子还原反应的抑制作用影响比较明显;随着其浓度的进一步增大,阴极极化负移的幅度显著变小。Ni-Mn 电沉积阴极极化的增大,应该与 BEO 在阴极表面的吸附有关。

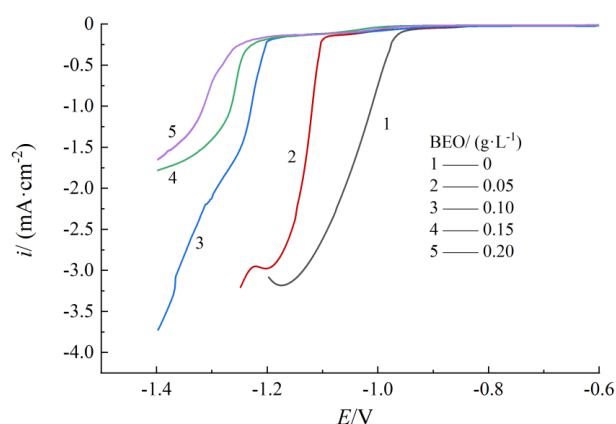


图1 不同BEO浓度下镀液的阴极极化曲线对比图

Fig.1 Comparison of cathodic polarization curves of plating solutions under different BEO concentrations

由于BEO拥有的碳碳三键^[18]和复杂官能团(乙氧基),使其具有较强的得失电子能力而可以近似平行地吸附在镀层表面^[17]。BEO在镀层表面的稳定吸附,减缓了离子还原速度而抑制电沉积过程^[17]。

BEO在阴极表面的高覆盖率,能有效降低镀层生长速率的差异从而有助于得到平整的表面结构。随着添加剂在镀液中含量的升高,添加剂在阴极表面的吸附量逐渐增大,最终达到饱和吸附状态^[11]。本文中,当镀液里BEO浓度超过0.10 g/L后,BEO在镀层表面的吸附数目可能没有随着浓度的增大而线性增加,从而导致阴极极化的增大幅度变小。

2.2 镀层的表面形貌

不同BEO浓度下得到的Ni-Mn镀层的表面形貌如图2所示。通过图2可以看出,在BEO浓度为0 g/L时,Ni-Mn镀层的表面粗糙,整体呈条纹状。当BEO浓度为0.05 g/L时,存在许多灰色麻点凸起,镀层还较为粗糙;但随着BEO浓度的进一步增加,镀层整体变得越来越平整。在加入BEO后,图2(b)~(e)明显比图2(a)要平整。结合前面BEO对极化曲线的影响,这符合阴极极化电位向更负方向发展有助于获得平整镀层表面的规律^[16]。

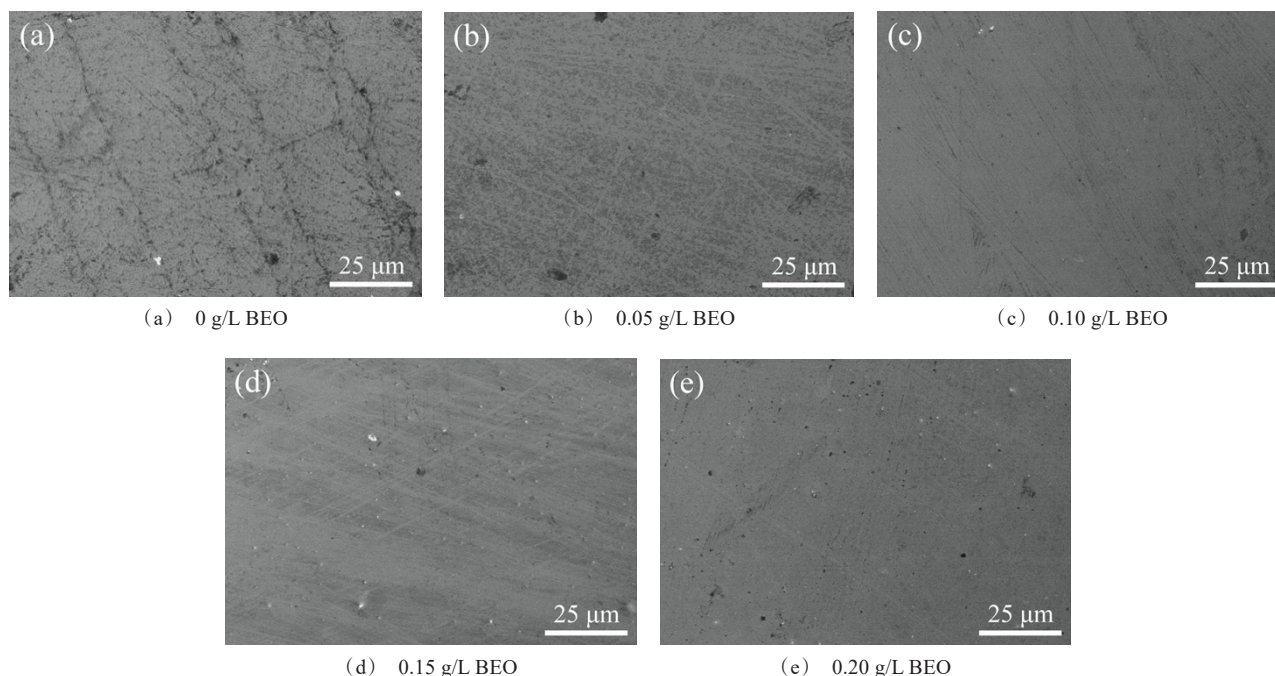


图2 不同BEO浓度下沉积镀层的扫描电镜图

Fig.2 Scanning electron microscopy images of deposited coatings with different concentrations of BEO

2.3 镀层的晶体结构

采用X射线衍射仪测得的Ni-Mn镀层的XRD曲线如图3所示。由XRD曲线可以看出,所获得的镀层呈FCC结构,且具有(111)、(200)面的择优取向。

随着BEO浓度的增大,(111)面相对(200)面的强度逐渐增大,两个面的峰宽都得到了增强。在电沉积过程中,BEO的作用可能与1,4-丁炔二醇的作用类似^[11],在Ni-Mn镀层表面更倾向于吸附在(111)

面上,使(111)面的晶粒生长速度变慢;同时,BEO在(200)面上的吸附量较少,此晶面的生成速度相对较快,从而表现出(111)面与(200)面峰值强度的比值逐渐增大的现象。此外,根据前面BEO对阴极极化曲线的影响得知,随着BEO浓度的增大阴极极化负移。阴极极化电位向更负方向的偏移会提高电结晶的成核速率,起到细化晶粒的作用^[19],从而导致衍射峰宽逐渐增大。

根据XRD曲线的峰值信息得到对应的 2θ 值和半峰宽,由Scherrer公式计算得到的镀层的晶粒大小如图4所示。可以看出,随着镀液中BEO浓度的增加,镀层晶粒尺寸逐渐减小。当BEO浓度达到0.10 g/L时晶粒尺寸的变化速率明显增加,BEO浓度大于0.15 g/L后趋于平缓。这与前面的BEO对阴极极化的影响结果相符。BEO对镀层晶粒尺寸的影响,与它在阴极表面的吸附直接相关。添加剂的吸附能阻断镀层表面的活性生长位点^[20],生长位点受阻后会提高电结晶的成核速率,导致晶粒细化。

2.4 镀层的显微硬度

从不同BEO浓度镀液中电沉积得到的Ni-Mn镀层的显微硬度如图4(a)所示。由图4(a)可知,BEO的加入显著提高了镀层的显微硬度。随着镀

液中BEO浓度的增大,镀层的显微硬度逐渐增大;当BEO浓度达到0.10 g/L时,显微硬度的增大速率明显增加,并在BEO浓度为0.15 g/L时达到最大。

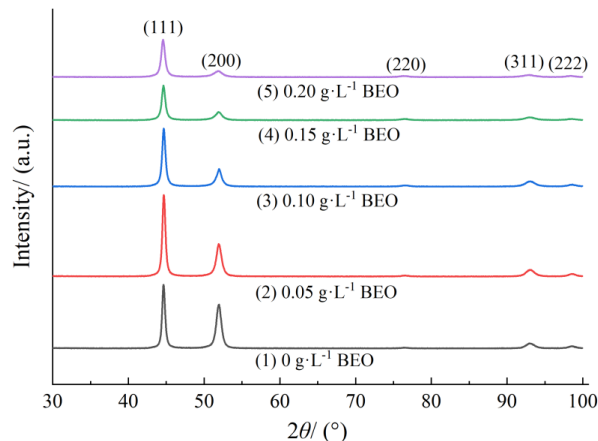
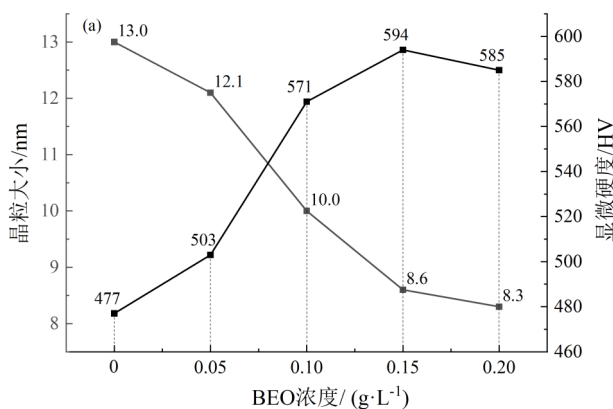


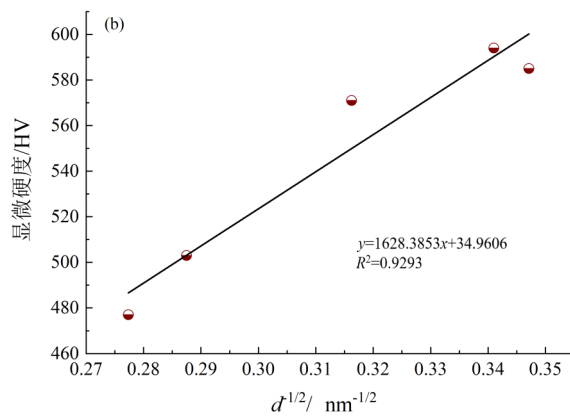
图3 不同BEO浓度下Ni-Mn镀层的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of Ni-Mn coatings under different BEO concentrations

由此可见,BEO浓度对镀层显微硬度的影响与它对晶粒尺寸的影响两者的规律刚好相反。从图4(b)也可以看出,镀层的显微硬度与晶粒尺寸平方根的倒数近似呈线性关系,说明镀层显微硬度随晶粒大小的变化规律符合Hall-Petch关系。



(a) BEO浓度对Ni-Mn镀层晶粒尺寸及硬度的影响



(b) Hall-Petch关系图

图4 BEO浓度对Ni-Mn镀层晶粒尺寸、硬度的影响以及晶粒尺寸和硬度之间的Hall-Petch关系图

Fig.4 Effects of BEO concentrations on the grain size and hardness of Ni-Mn coatings, as well as the Hall Petch relationship between grain size and hardness

2.5 退火对Ni-Mn镀层的影响

为了了解退火处理对Ni-Mn镀层硬度的影响,对从不加BEO镀液中获得镀层和从含有0.15 g/L BEO的镀液中获得镀层进行了300 °C退火处理。

退火后测得的镀层的显微硬度如图5所示。从图5(a)可以看出,在300 °C退火处理温度下,不加BEO和BEO浓度为0.15 g/L的镀层的硬度都得到了提高,但添加BEO的镀层硬度受退火处理的影响更

大,硬度增加了近17%,而不添加BEO的镀层的硬度仅增加了10%左右。

同时从图5(b)可以发现,在300℃退火处理后,两种Ni-Mn镀层的晶粒尺寸都变大了。普通镍锰镀层的晶粒尺寸由13.0 nm增大到了15.7 nm,而从含BEO镀液中获得的镀层的晶粒尺寸从8.6 nm增大到了10.0 nm。由此可见,经退火处理,两种镍锰镀层的硬度和晶粒都发生了明显的增大,此时晶粒尺寸和显微硬度变化显然不符合Hall-Petch关系,因此考虑是其他因素导致了镀层显微硬度的变化。这种退火硬化可能与Ni-Mn镀层的纳米结构对位错-位错和位错-界面反应的基本机理的影响有关^[21]。一种可能是,在晶粒尺寸没有显著增大的情况下,低温退火导致晶粒内部位错密度降低,而要发生相同的应变则需要额外的应力来激活新的位错,

导致晶界位错产生的难度增加了,进而显微硬度得到了提高^[22]。另一方面,在退火过程中会形成许多的孪晶,镀层显微硬度的提高也可能与孪晶强化有关^[23]。孪晶与周围基体形成的孪晶边界能够很好地阻止位错运动^[24]、降低裂纹扩展速率^[25],从而有效提高镀层的强度,因此可以将退火硬化归因于孪晶的形成。镀液中的添加剂有助于在镀层中形成孪晶,比如BD通过提高成核速率,形成新晶界而增加了系统的能量,这有利于形成更多的低能量孪晶边界和位错^[26]。因此,在BEO浓度为0.15 g/L时,镍锰镀层退火硬化显微硬度增大的幅度更大。还有,位错的存在导致退火处理时晶粒长大需要更多的能量,所以在BEO影响下的镀层晶粒尺寸变化幅度相对较小。

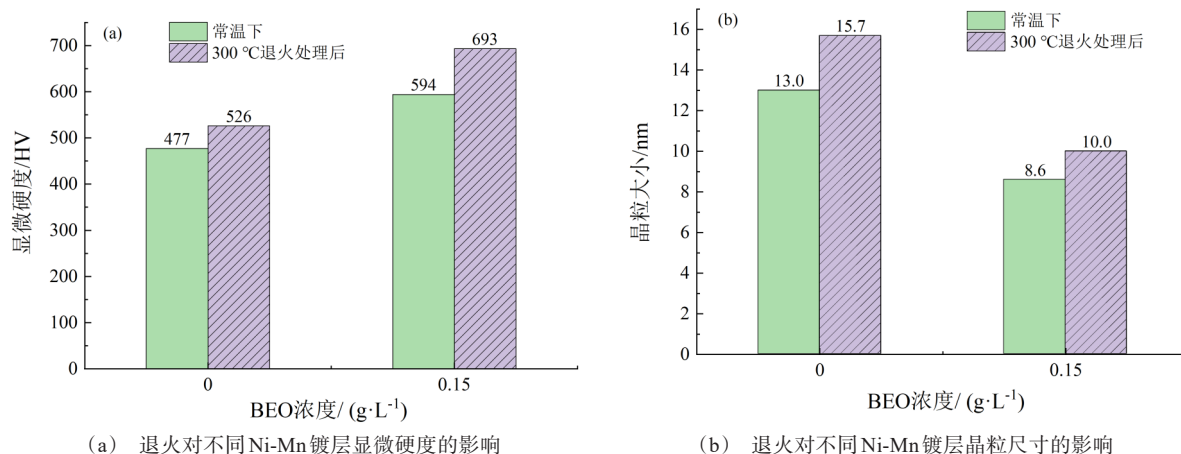


图5 退火对不同Ni-Mn镀层显微硬度及晶粒尺寸的影响

Fig.5 Effect of annealing on the microhardness and crystallite size of different Ni-Mn coatings

3 结论

通过对糖精存在下添加剂BEO对Ni-Mn镀层的阴极极化、镀层表面形貌、晶体结构、显微硬度的影响规律的探究以及对比在300℃退火条件下BEO的存在对镀层硬度的影响研究,得到的主要结论如下:

(1)随着镀液中BEO的加入,Ni-Mn沉积的阴极极化电位向更负的方向变化,BEO在阴极表面的吸附对Ni-Mn的电沉积具有明显的抑制作用。

(2)添加剂BEO能有效整平Ni-Mn镀层,增大

显微硬度,降低晶粒尺寸。

(3)300℃退火处理下,镀液中BEO的存在能使镀层维持一定的晶粒尺寸,并明显增强镀层的退火硬化能力。

参考文献

- [1] Cheng K H, Chen F J, Lee C Y, et al. Fabrication of Ni-Mn microprobe structure with low internal stress and high hardness by employing DC electrodeposition[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2014, 12: 1-6.
- [2] 陈宏. 电沉积法制备Mn-Ni合金层的组织结构及高温

- 氧化行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [3] 杨建明, 朱荻, 薛玉君. 脉冲电铸镍锰合金及其微观组织结构分析[J]. 航空精密制造技术, 2004, 40(6): 22-24.
- [4] 李超群. 电镀镍锰胎体金刚石钻头的应用[J]. 探矿工程, 1998(2): 36-38.
- [5] Lee C Y, Cheng K H, Wu M W. The mechanical and electrochemical properties of DC-electrodeposited Ni-Mn alloy coating with low internal stress[J]. International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering, 2015, 9(7): 1336-1340.
- [6] Tunaboylu B, Theppakuttai S. Characterisation of electroplated NiMn films for wafer probing[J]. Micro & Nano Letters, 2012, 7(1): 45-48.
- [7] Aaboubi O, Ali-Omar A Y, Doyem E, et al. Ni-Mn based alloys as versatile catalyst for different electrochemical reactions[J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 597-607.
- [8] Yang J M, Zhu D. Research on Ni-Mn alloy electroforming process for revolving parts[J]. Surface Engineering, 2009, 25(8): 597-602.
- [9] Marquis E A, Albert Alec Talin, Kelly J J, et al. Effects of current density on the structure of Ni and Ni-Mn electrodeposits[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(6): 669-676.
- [10] 孙淑萍, 李晓博. 锰元素对镍镀层影响的研究[J]. 电镀与环保, 2008, 28(6): 5-7.
- [11] 兰晔峰, 李富斌, 赵文军, 等. 糖精和1,4-丁炔二醇对镀镍层形貌的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(6): 10-22.
- [12] 唐振, 谭俊, 叶雄, 等. 糖精钠对Co-Ni合金镀层组织和性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(9): 7-12.
- [13] Mirkova L, Maurin G, Monev M, et al. Hydrogen coevolution and permeation in nickel electroplating[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33: 93-100.
- [14] Wu Y, Chang D Y, Kim D S, et al. Effects of 2-butyne-1, 4-diol on structures and morphologies of electroplating Ni-W alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(2-3): 269-275.
- [15] Macheras J, Vouros D, Kollia C, et al. Nickel electro-crystallization: Influence of unsaturated organic additives on the mechanism of oriented crystal growth[J]. The International Journal of Surface Engineering and Coatings, 1996, 74(2): 55-58.
- [16] Belkis U, Esma S, Ramazan K. The investigation of electrochemical effect of diol compounds in nickel electroplating bath[J]. Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology, 2013, 8(2): 55-68.
- [17] Deng J, Zhang J, Tu Y, et al. Effect of BEO in the electro-deposition process of Ni/diamond composite coatings for preparation of ultra-thin dicing blades: Experiments and theoretical calculations[J]. Ceramics International, 2018, 44(14): 16828-16836.
- [18] Nakamura Y, Kaneko N, Watanabe M, et al. Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1994, 24(3): 227-232.
- [19] 桑付明, 黄明湖, 程瑾宁. 糖精钠对直流电沉积纳米镍层性能及组织的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(9): 4-12.
- [20] Mimani T, Mayanna S M. Thermodynamics of adsorption of brighteners on polarized nickel from wafts bath solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(4): 984-988.
- [21] Huang X, Hansen N, Tsuji N. Hardening by annealing and softening by deformation in nanostructured metals[J]. Science, 2006, 312(5771): 249-251.
- [22] Yang X, Liu S, Wei X, et al. Effects of annealing on the structure and microhardness of nanocrystalline Ni-Mn electrodeposits[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170732.
- [23] Rohatgi A, Vecchio K S, Gray G T. The influence of stacking fault energy on the mechanical behavior of Cu and Cu-Al alloys: Deformation twinning, work hardening, and dynamic recovery[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(1): 135-145.
- [24] Lu K, Lu L, Suresh S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale[J]. Science, 2009, 324(5925): 349-352.
- [25] Lehockey E M, Palumbo G, Lin P. Improving the weldability and service performance of nickel-and iron-based superalloys by grain boundary engineering[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(12): 3069-3079.
- [26] Alimadadi H, Fanta A B, Somers M A J, et al. Crystallographic orientations and twinning of electrodeposited nickel-a study with complementary characterization methods[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 254: 207-216.