

# 电沉积条件对锌镀层织构的影响<sup>①</sup>

许书楷\* 杨防祖 周绍民

(厦门大学物化所 化学系, 厦门 361005)

**摘要** 采用XRD方法研究添加剂、络合剂,以及电流密度对锌酸盐镀锌层的织构和晶粒尺寸的影响。结果表明,添加剂AA-1的存在有利于(101)晶面取向;而DIE则使镀层转变为(110)择优;两种添加剂同时存在下,可在一定的电流密度范围内获得高择优取向的锌镀层,而当又有络合剂TEA和EDTA同时存在时,则可在更宽广的电流密度范围内制得晶粒细密、表面光亮,择优系数 $TC_{(110)}$ 在98%以上的高择优取向锌沉积层。

**关键词** 锌沉积物, 织构, 择优取向

有关锌电沉积层的织构研究早有报道<sup>[1,2]</sup>。我们曾对几种典型锌镀层的织构及某些添加剂的作用进行过探索<sup>[3,4]</sup>。研究并提高电沉积层的择优取向度,不仅对揭示金属沉积层的微观结构形成机理,探索微观结构与镀层物理化学机械性能的关系,而且对寻找具有某些特殊功能的电沉积材料,都具有重要的理论和实际意义,已引起电镀界的广泛关注。本课题组曾先后研究过从含高锰酸钾的硫酸盐体系中制备高择优取向的锌沉积层<sup>[5,6]</sup>,由碱性镀液中获得高择优取向的锌-镍合金沉积层<sup>[7,8]</sup>。本工作采用X-射线衍射法,探索在锌酸盐体系中获得高择优取向锌沉积层的条件,研究添加剂,络合剂和电流密度对锌镀层织构和晶粒尺寸的影响。

## 1 实验部分

镀液组成(mol/L): ZnO 0.148, NaOH 3.50, 若加络合剂则为三乙醇胺(TEA) 0.335, 乙二胺四乙酸二钠(EDTA) 0.0215, 若加添加剂, 则为AA-1 0.5 mL/L 和/或DIE 2.5 mL/L。镀液由化学纯试剂和蒸馏水配制。

沉积条件: 阳极为纯锌片(99.95%), 阴极为铜片, 温度均 $30 \pm 1$  °C, 电流密度除另有说明外, 均为 $2.0 \text{ Adm}^{-2}$ , 沉积时间60 min。

测试设备和条件: 日本理学公司D/max-RC多晶转靶X-射线衍射仪用于XRD实验, 使用CuK $\alpha$ 靶, 管压40 kV, 管流30 mA, 狭缝系统1°Ds-1°SS-0.15 mm RS, 扫描速度4°/min, 以石墨单色器滤波。

$TC_{(hkl)}$  计算式: 沉积层(hkl)晶面的择优取向度 $TC_{(hkl)}$ (也称织构系数)由下式定义:

$$TC_{(hkl)} = [I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}] / [\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}] \times 100\%$$

$I_{(hkl)}$  和  $I_{0(hkl)}$  分别为具有择优取向的和无择优取向的沉积层(hkl)晶面的X射线衍射相对强度。

① 本文1994-12-22收到, 1995-06-02收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

$I_{0(hkl)}$  取自 ASTM 卡无择优取向标准金属 Zn 粉末的值。

晶粒尺寸  $D_{(110)} = K\lambda / (\beta \cos\theta)$

$K$  为 Scherrer 常数, 本文取值为 1;  $\lambda$  为 X 射线波长, 对 Cu 靶,  $\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$ ;  $\theta$  为 Bragg 角;  $\beta$  为衍射峰的半峰宽化程度, 以弧度为单位。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加剂和络合剂的影响

表 1 列出在不含(a)和含(b)络合剂的锌酸盐镀液中, 添加剂 AA-1 或/和 DIE 对锌沉积层择优取向, 织构系数(TC)和晶粒尺寸( $D_{(110)}$ )的影响, 图 1 示出从不同组成的镀液得到的锌沉积层的 XRD 图。

表 1 在不含(a)和含(b)络合剂镀液中添加剂对锌沉积层织构和  $D_{(110)}$  的影响

Tab. 1 Effect of the additives on the texture and  $D_{(110)}$  in bath without (a) and with (b) complex agents (2.0  $\text{Adm}^{-2}$ )

Additive	0.148M ZnO+3.50M NaOH (a)			0.148M ZnO+3.50N NaOH (b) +0.0215M EDTA+0.335M TEA		
	preferred orientation(hkl)	$D_{(110)}$ (nm)	TC (%)	preferred orientation(hkl)	$D_{(110)}$ (nm)	TC (%)
—	(002)/(101)	62.084	34.0/20.7	(101)	44.683	42.6
AA-1	(101)	53.522	32.5	(101)	57.784	58.1
DIE	(110)	19.792	85.3	(110)	23.186	96.6
AA-1+DIE	(110)	20.824	99.3	(110)	23.134	98.1

如表 1(a), 对 ZnO 和 NaOH 组成的锌酸盐镀液, 锌沉积层有(002)和(101)两个择优取向晶面, 其择优系数分别是  $TC_{(002)} = 34.0\%$  和  $TC_{(101)} = 20.7\%$ 。此两晶面的择优程度并不高, 况且在六方锌晶体中, 其原子面堆积密度分别是几个主要晶面中之最紧密的((002) 16.3 原子/ $\text{nm}^2$ )和最疏松的((101) 6.9 原子/ $\text{nm}^2$ )。若纯粹从结晶学因素考虑, 则面密度最大的(002)晶面, 其生长速度最慢, 当成为保留面。然而, 在本实验条件下尚应考虑某些电化学因素, 例如阴极上可能有氢离子或氢原子或氢氧化物等品种的存在, 尽管它们的吸附性不太强, 但仍有可能优先在面密度疏松的(101)晶面上吸附, 致使该晶面的生长速度减慢, 部分成为保留面。当锌酸盐镀液中仅含添加剂 AA-1 时, 锌沉积层(101)面的择优度由  $TC_{(101)}$  为 20.7% 提高至 32.5%, 而(002)面则不成为择优面。AA-1 在 NaOH 溶液中于滴汞电极上的微分电容实验表明<sup>[8]</sup>, 其在较 -1.20 V (Hg/HgO, 1.0 mol/L KOH) 正的电位下有较强的吸附性, 但过此电位之后就很快脱附, 并在 -1.40 V 左右发生还原, 在本实验条件下可能正是由于它的这些特性, 而表现出对(101)晶面有一定的吸附力, 且该晶面的生长模式采取斜向生长。在六方晶系锌的各个晶面中, 斜向生长对(101)晶面最为有利<sup>[9]</sup>, 因此, 该晶面可成为择优取向面, 但其择优度并不太高, 说明其吸附性不太强, 这一点从添加剂对晶粒尺寸  $D_{(110)}$  的影响(表 1(a))也可以看出, 即 AA-1 的存在

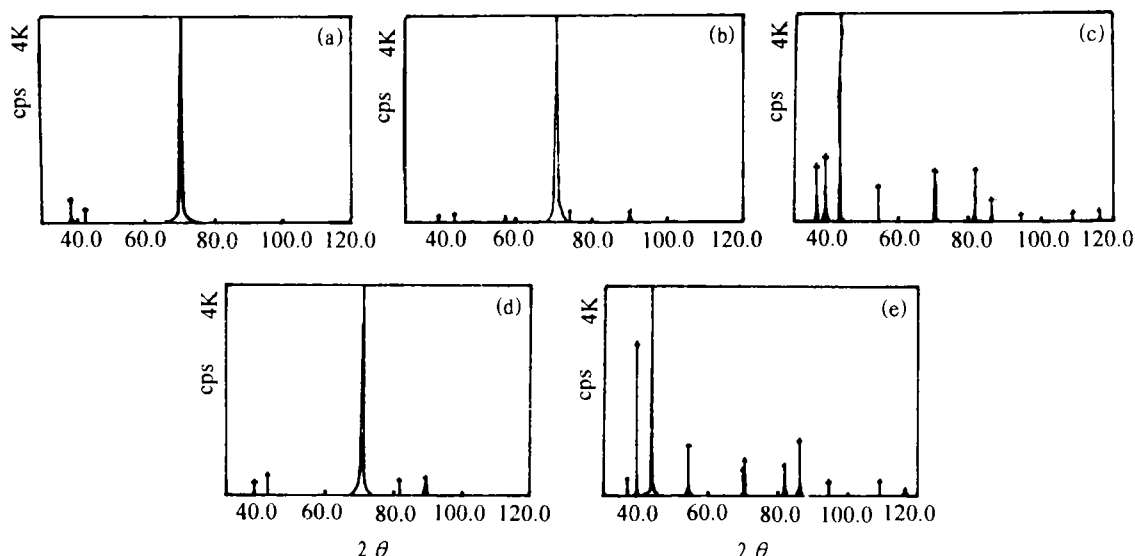


图1 添加剂对锌沉积层结构影响的XRD图

镀液组成(mol/L): (c) — ZnO 0.148, NaOH 3.50, TEA 0.335, EDTA 0.0215;

(a) — (c) + AA-1 0.5 ml/L, DIE 2.5 ml/L;

(b) — 同(a)但不含TEA和EDTA;

(d) — (c) + DIE 2.5 ml/L;

(e) — (c) + AA-1 0.5 ml/L.

Fig. 1 XRD of zinc deposits showing the effect of the additives on the texture

使 $D_{(110)}$ 略有降低,但不明显.而当DIE在锌酸盐镀液中单独存在时,锌沉积层的择优取向则变为(110)晶面,且其择优系数 $TC_{(110)}$ 高达85.3%,同时晶粒尺寸 $D_{(110)}$ 也显著降低(表1(a)).文献[8]表明,在滴汞电极上DIE在较负的电位下表现出很强的吸附,至 $-1.70\text{ V}$  (Hg/HgO, 1.0 ml/L KOH)附近方开始脱附,其脱附电位约比AA-1负移500 mV;在1.0 mol/L NaOH溶液中, DIE在玻碳电极上表现出比AA-1大得多极化性.由于DIE的这些电化学行为,使其对锌沉积层结构的影响与AA-1不同.在本实验条件下,DIE因其强吸附性,相应的覆盖度也足够大,在镀层晶体采取向外的生长模式情况下<sup>[9]</sup>,原子面堆积密度最疏松的(101)晶面生长速度最慢,从而成为保留面.并垂直于基体.由六方锌各晶面关系可知,与(101)保留面相垂直的晶面—(110)平行于基体,故当成为择优取向面.作为表面活性添加剂DIE所发挥的形态效应在于抑制基体表面的台阶扩展,覆盖生长层的活性边缘或生长层的非活性表面,从而生成新晶核所需的活化能比旧晶层生长的活化能小.新晶核增多,结晶体可能达到的尺寸也小,此即表现为晶粒细化.表1(a)表明,当AA-1和DIE两种添加剂同时存在时,锌沉积层的(110)晶面的高择优取向系数 $TC_{(110)}$ 竟达99.3% (图1, b),但晶粒尺寸 $D_{(110)}$ 却同DIE单独存在时相差不多.由此可见,利用此两种具有不同特性的添加剂的协同作用便可制得具有很高择优取向的沉积层.

在只含络合剂TEA和EDTA而不含添加剂的锌酸盐镀液中,锌沉积层的择优晶面为

(101),其 $TC_{(101)}$ 仅42.6%(表1(b),图1(c)),此说明TEA和EDTA对锌镀层的组织亦有一定影响;当加入AA-1时,沉积层择优晶面(101)的 $TC_{(101)}$ 大为提高(图1(e)),且比不存在络合剂时的还高,可见络合剂和AA-1之同时存在对锌沉积层的(101)晶面有利,或言之由于它们的存在有利于晶核的斜向生长.当于含络合剂TEA和EDTA镀液中加入DIE时,沉积层的择优取向面同样发生变化,即由(101)变为(110),其 $TC_{(110)}$ 高达96.6%(图1,(d)),此值比无络合剂时高约10%,显然络合剂TEA和EDTA与DIE之同时存在有利于晶体的向外生长.在含有络合剂的锌酸盐镀液中同时存在AA-1和DIE时,(110)晶面的择优度继续提高( $TC_{(110)}$ 为98.1%,图1,(a)),此值虽较无络合剂时略低,但沉积层仍表现为高择优取向.况且,就本实验体系而言上述两种络合剂和两种添加剂之协同组合是制备具有高择优取向、光亮细密沉积层的最佳选择.

综上,在所研究的锌酸盐镀液中,添加剂AA-1和DIE的作用明显不同,前者有利于晶体按斜向模式生长,从而产生(101)择优晶面,对晶粒尺寸影响不大;而后者则使晶体以向外方式生长,从而(110)晶面成为锌沉积层的高择优取向面;同时,沉积层晶粒明显细化.其间差异乃因添加剂的类型以及它们在电极表面的吸附和电化学行为之不同所致.然而,一旦两种添加剂按一定配比组合或同时有络合剂TEA及EDTA存在时,即可获得择优系数 $TC_{(110)}$ 高达98%以上,晶粒细致、表面光亮的锌沉积层.

## 2.2 电流密度的影响

表2列出在添加剂AA-1和DIE同时存在,且锌酸盐镀液含(b)和不含(a)络合剂TEA和EDTA时,电流密度对锌沉积层组织、 $TC_{(110)}$ 和 $D_{(110)}$ 的影响.

表2 在不含(a)和含(b)络合剂镀液中电流密度对锌沉积层组织和 $D_{(110)}$ 的影响

Tab. 2 Effect of the current densities on the texture and  $D_{(110)}$  of zinc deposits in bath without (a) and with (b) complex agents

current (A/dm <sup>2</sup> )	0.148M ZnO+3.50M NaOH +2.5 mL/L DIE+0.5 mL/L AA-1 (a)			0.148M ZnO+3.50M NaOH+2.5 mL/L DIE+0.5 mL/L AA-1+0.0215 EDTA+0.335M TEA (b)		
	preferred orientation(hkl)	$D_{(110)}$ (nm)	TC (%)	preferred orientation(hkl)	$D_{(110)}$ (nm)	TC (%)
1.0	(110)	20.646	52.3	(110)	23.348	79.3
2.0	(110)	20.824	99.3	(110)	23.134	98.1
4.0	(110)	21.955	93.1	(110)	23.882	98.8
6.0	(110)	24.322	35.5	(110)	26.062	99.0

如表2,不管是否存在络合剂,锌沉积层的择优取向晶面都是(110),其晶粒尺寸 $D_{(110)}$ 随电流密度变化不大,再次表明对锌镀层的组织和晶粒尺寸DIE的影响起主导作用.但电流密度变化对锌沉积层的择优系数 $TC_{(110)}$ 有着较明显的影响,尤其是当镀液中不存在络合剂时更为显著(图2).图3示出含络合剂时,不同电流密度下沉积的锌镀层的XRD谱.可以看出,仅当电流密度为2.0~4.0 A/dm<sup>2</sup>时,才能获得 $TC_{(110)}$ 为90%以上的高择优取向锌沉积层;倘如镀液中存

在络合剂TEA和EDTA时,除在较低的电流密度( $1.0 \text{ A/dm}^2$ )下,锌沉积层的 $TC_{(110)}$ 小于80%外,在宽广的电流密度范围内( $2.0 \sim 6.0 \text{ A/dm}^2$ )均可获得 $TC_{(110)}$ 均高于98%的沉积物,(表2(b)和图4)。电流密度和络合剂对沉积物的织构都能产生影响。其原因可能是,电密度实际上是通过超电势来影响左右晶体生长的各种因素,如晶面上吸附原子浓度,成核频率,生长过程的活性台阶数目以及表面活性物质的吸附等等。通常认为在低电流密度下晶体取向有利于最密堆积的原子平面平行于基体,即有利晶体采用“侧向生长”模式,尽管在本实验条件下DIE和AA-1之组合乃是决定沉积层择优取向及其程度的主要因素,但电流密度有可能大大影响DIE的吸附性,故在较低电流密度下;或在很高的电流密度( $6.0 \text{ A/dm}^2$ )下且当镀液中不存在络合剂时,均使 $TC_{(110)}$ 值不同程度地下降;但如存在络合剂时,不仅可大大提高沉积过程的极化,同时也使添加剂在较负的电势下发挥作用,从而在较宽广的电流密度范围内仍然可制得高择优取向的锌沉积物。

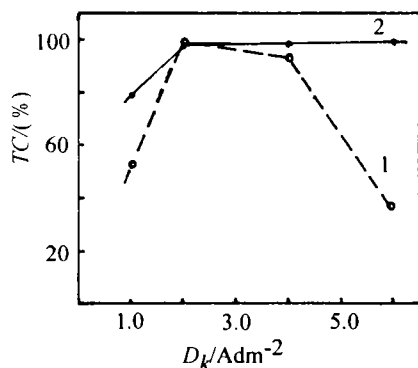


图2 锌沉积层的择优系数 $TC_{(110)}$ 随电流密度 $D_k$ 的变化  
1—不含络合剂;2—含络合剂TEA和EDTA

Fig. 2 Variation of preferred coefficient  $TC_{(110)}$  of zinc deposits with current densities.

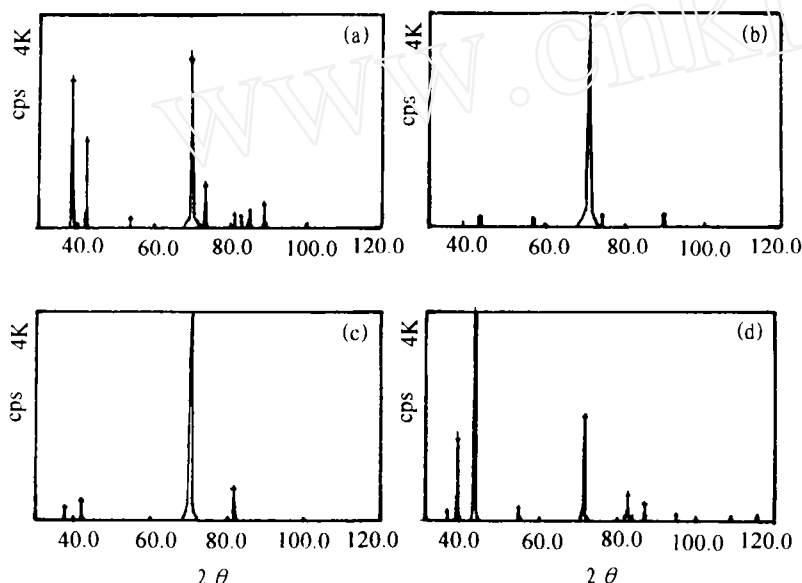


图3 不同电流密度下在不含络合剂镀液中得到的锌沉积层织构的XRD图  
镀液组成 (mol/L):  $\text{ZnO}$  0.148,  $\text{NaOH}$  3.50, AA-1 0.5 ml/L, DIE 2.5 ml/L.  
电流密度 ( $\text{A/dm}^2$ ): a-1.0; b-2.0; c-4.0; d-6.0

Fig. 3 XRD of zinc deposits obtained from bath without complex agents at different current densities.

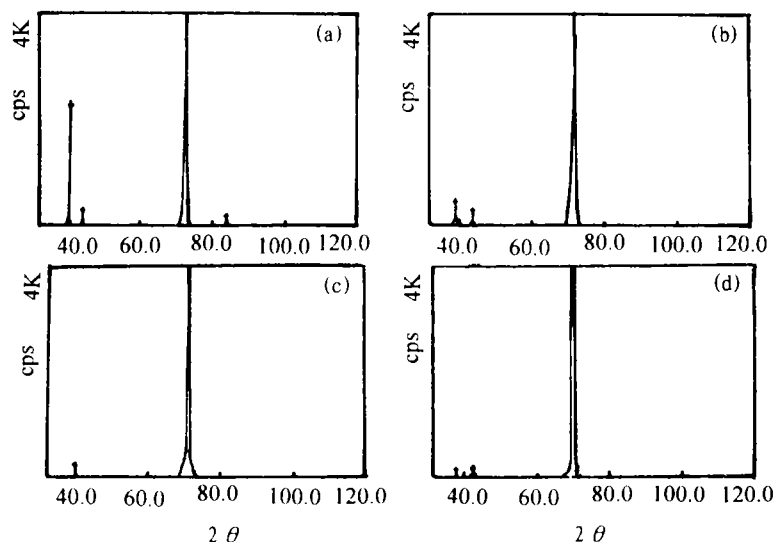


图4 不同电流密度下在含络合剂镀液中得到的锌沉积层组织的XRD图

镀液组成 (mol/L): ZnO 0.148, NaOH 3.50, TEA 0.335, EDTA 0.0215, AA-1 0.5 mL/L, DIE 2.5 mL/L. 电流密度 ( $A/dm^2$ ): a-1.0; b-2.0; c-4.0; d-6.0

Fig. 4 XRD of zinc deposits obtained from bath with complex agents at different current densities.

## Effect of Deposition Conditions on the Texture of Zinc Deposits

Xu Shukai Yang Fangzu Zhou Shaomin

(Inst. of Phys. Chem. Dept. of Chem. Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** In this paper, the effects of additives, complex agents and current densities on the texture and grain size of the zinc deposits from zincate baths are studied by means of X ray diffraction. The results show that the existence of additive AA-1 causes the preferential orientation of (101) face; when DIE is added alone, the preferential orientation changes to (110) face; with additives both DIE and AA-1, Zn deposits with highly preferential orientation of (110) are obtained in a certain range of current densities, and if complex agents TEA and EDTA are simultaneously existed, fine granular and bright Zn deposits with highly preferential orientation can be obtained in the wider range of current densities.

**Key words** Zn deposits, Texture, Preferential orientation

## References

- 1 Finch G I, Wilman H, Yang L. Crystal growth at the cathode. *Discussions Faraday Soc.*, 1947, 1:144~158
- 2 Sato R. Crystal growth of electrodeposited zinc, A electron diffraction and electron microscopic study. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106:206
- 3 Xu S, Huang T, Zhou S. Studies on the Texture of Zinc Electrodeposits by means of X-Ray Diffraction. International Society of Electrochem. Extended Abstracts. 34th Meeting Eriangen, 1983;1 101
- 4 许书楷,黄泰山,周绍民. 电镀层织构的X-射线研究. 高等学校化学学报,1985,6(5):441~446
- 5 张瀛洲,王发扬,周绍民. 季胺盐对锌电结晶的影响. 第六届全国电化学会议,天津,1991,G23
- 6 葛福云,张瀛洲,姚士冰等. 电沉积高择优取向的锌沉积层. 高等学校化学学报,1995,16(1):87~90
- 7 杨防祖,许书楷,周绍民. 锌镍合金镀层的组成与相结构的关系. 厦门大学学报(自然科学版),1994,33(1):63~67
- 8 杨防祖,许书楷,周绍民. 添加剂的吸附行为及其对锌镍合金镀层结构的影响. 厦门大学学报(自然科学版),1995,34(4):572~576
- 9 葛福云. 金属电沉积层结构与性能关系研究. 厦门大学理学博士论文,1991,11:44

www.cnki.net