



王桂峰

温度对电沉积中枝晶分形生长的影响

王桂峰^{1,2}, 黄因慧¹, 田宗军¹, 刘志东¹, 高雪松¹

(¹ 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016;

² 南京航空航天大学 金城学院, 南京 210016)

摘要: 将分形几何与电化学原理相结合, 编程模拟了点阴极和点阳极电沉积中枝晶的分形生长。采用圆形电解池点阴极电沉积和点阳极射流电沉积的方法分别制备了不同温度下的金属镍枝晶, 并与模拟结果相比较。结果表明: 点阴极电沉积和点阳极射流电沉积中的枝晶均是分形生长的, 温度的变化对枝晶生长形态的影响与模拟的结果具有极好的相似性。模拟的结果是可以对点阴极和点阳极电沉积中枝晶的生长机理进行正确表述的, 同时发现, 气泡对枝晶的生长形貌影响显著。

关键词: 镍; 射流电沉积; 分形; 枝晶

中图分类号: TG622

文献标识码: A

文章编号: 1003-8728(2009)10-1303-05

Fractal Growth of Ni Dendrite in Electrodeposition under Various Temperatures

Wang Guifeng^{1,2}, Huang Yinhui¹, Tian Zongjun¹, Liu Zhidong¹, Gao Xuesong¹

(¹ College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016;

² Jincheng College, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: With the combination of fractal and electrodeposition, fractal growth processes of dendrite with point cathode and point anode were successfully simulated. Two-dimensional dendrites of Ni were manufactured under various temperatures by electrodeposition with point cathode and jet-electrodeposition with point anode in a ring-shaped electrolysis tank, and all results of experiments were compared with the simulation results. Comparison shows that dendrites of Ni obtained by electrodeposition with point cathode and those by jet-electrodeposition with point anode all have the character of fractal. Dendrites obtained under various temperatures of electrolyte are similar to the results of simulation. The simulated results can make a correct description of dendrite fractal growth. The research also shows that the bubble has great influence on dendrite growth.

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

金属电沉积或凝固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, 并且这一非线性的生长问题用传统的欧氏几何来处理是十分困难的, 甚至于无法获得数值解。分形几何学的建立为这一研究提供了新的思路^[1], 尤其是分形研究可以利用计算机进行模拟、计算, 这样把电极理论中的实验与理论同现代最先进的科学技术结合在一

起, 通过模拟, 推导出一些理论上的计算公式, 解决了一些经典电化学未能顾及的问题, 使人们从另一个角度来了解电极过程动力学^[2], 以最终实现电沉积产物形态的可控生长, 这无疑有利于错综复杂的工业过程的顺利进行以及得到优质的产品。

自1984年Matsushita等^[3]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以后, 国内外大量研究人员利用该模型来模拟单个凝聚体的分形生长, 并利用圆形电解池点阴极电沉积的方法成功制备了各种金属的二维枝晶来加以验证^[4], 但迄今为止, 还未有人研究过圆形电解池点阳极电沉积

收稿日期: 2008-11-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50575104)资助

作者简介: 王桂峰(1982-), 博士研究生, 研究方向为特种加工新技术, wgfwtg@nuaa.edu.cn; 黄因慧(联系人), 教授, 博士生导师, hyhlib@nuaa.edu.cn

时枝晶的生长机理。

笔者基于 DLA 模型的思想,分别模拟了点阴极和点阳极电沉积中枝晶的分形生长,并采用圆形电解池点阴极电沉积和点阳极射流电沉积的方法分别研究了温度对电沉积中金属镍枝晶二维分形生长行为特性的影响,并从分形维数的角度对其进行分析,从而为枝晶电沉积的研究提供了一种很好的试验和分析方法。

1 模拟方法和试验手段

1.1 电沉积中枝晶分形生长的模拟方法

DLA 模型是 T. A. Witten 和 L. M. Sander^[5]于 1981 提出的,用于描述分形生长的机制。该模型是用来模拟单个凝聚体的分形生长。按照 DLA 模型,通过简单的运动学和动力学方程就可以产生出具有标度不变性的自相似的分形结构,从而可以把分形理论和试验观察联系起来,在一定程度上揭示出实际体系中分形生长的机理^[6]。

笔者基于 Microsoft Visual C++6.0 编程,实现了圆形电解池点阴极和点阳极电沉积中枝晶二维生长的模拟。考虑到实际的电沉积过程存在各种非常复杂的因素,简单的 DLA 模型难以正确表述金属离子在阴极的沉积过程^[7],为了能恰当表述圆形电解池点阴极和点阳极电沉积过程中金属离子在阴极的还原情况。笔者利用改进的 DLA 模型实现了圆形电解池点阴极电沉积枝晶的模拟,并基于 DLA 模型的思想提出了圆形电解池点阳极电沉积中枝晶分形生长的模型,模拟中同时考虑了金属离子在电场力作用下的移动、电解液射流以及在阴极发生还原反应几率的不同等方面因素。

1.2 点阴极和点阳极电沉积的试验方法

点阴极电沉积的试验装置如图 1 所示。用培养皿为容器,以环绕培养皿边缘的环形金属镍板作为阳极,培养皿中央悬挂的石墨芯作为阴极,中间为两块同样大小正方形的有机玻璃和普通玻璃相配合,在中间用一定层数的纸张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 0.6 mm 的小孔,以从中悬挂直径为 0.5 mm 的石墨芯。

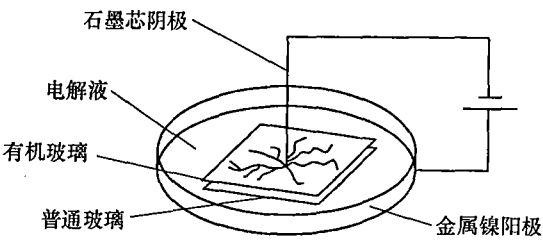


图 1 点阴极电沉积的试验装置

制备二维镍枝晶所采用的点阳极射流电沉积的装置如图 2 所示,由喷嘴将电解液以高速射流的方式喷射到圆形普通玻璃板,随后超薄液层的形式向外放射状喷向环状石墨阴极,环状镍阳极通过玻璃板上的小孔固定在液柱中间,阳极底部通过导线接电源正极,环状石墨接电源负极。

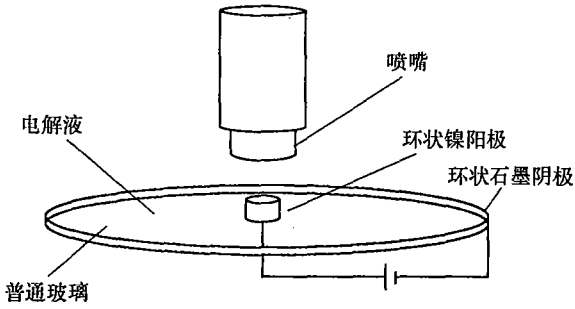


图 2 点阳极射流电沉积的试验装置

1.3 镀液配方和工艺条件

电沉积中所用的镀液配方和工艺条件如表 1 所示,其中硫酸镍是主盐,氯化镍是阳极活化剂,硼酸是缓冲剂。试验中所用的试剂均为分析纯。

表 1 电镀液配方和工艺条件

电解液成分	浓度
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200 g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 g/L
Boric acid	38 g/L
pH	3.8 ~ 4.3
温度	50 ℃ ~ 60 ℃

因前人在点阴极电沉积枝晶的试验研究中常采用石墨芯作为阴极^[8],同时考虑到石墨电极的良好导电性以及沉积层金属在石墨基体上较强的附着力,点阳极电沉积时采用环状石墨作为阴极,试验前对石墨进行表面打磨,使表面光洁。

2 结果与讨论

2.1 模拟结果与试验所得枝晶的比较

图 3 为通过改进的 DLA 模型模拟的结果与圆形电解池点阴极电沉积制备枝晶的比较,可以看出,两者具有很好的相似性,都得到了分形的枝晶结构。表明电沉积中枝晶的凝聚过程是可以使用此模型进行正确表述的^[9]。

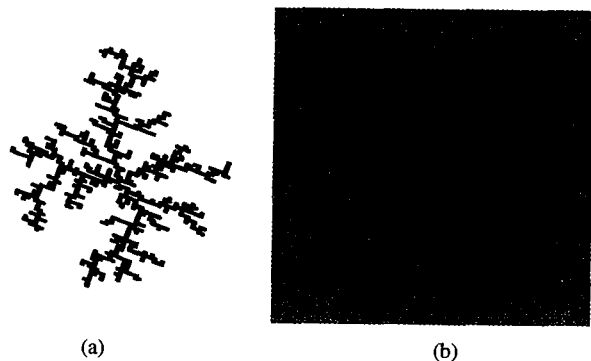


图3 点阴极电沉积模拟与试验结果的比较

图4为基于DLA模型的思想模拟的结果与圆形电解池点阳极射流电沉积制备枝晶的比较。可见通过该模型模拟的结果与点阳极射流电沉积制备的枝晶是极为相近的,二者均表现明显的分形生长形态,表明本文建立的分形生长模型是可以对点阳极射流电沉积中枝晶的生长机理进行正确表述的。

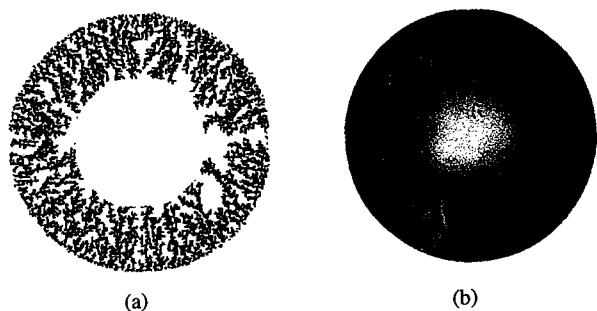


图4 点阳极电沉积模拟与试验结果的比较

图5为图4(b)中枝晶的显微照片,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,表明点阳极射流电沉积中的枝晶也是分形生长的。

2.2 温度对点阴极电沉积影响的研究

在电沉积中,温度的高低,会影响金属离子沉积速度,而金属离子沉积速度的不同,对沉积产物的组态、形貌以及性质都有一定的影响^[10]。因此,笔者

通过改变粒子速度(对应着电沉积中离子沉积速度)这一参数,模拟获得了温度不同时点阴极电沉积的沉积产物。该程序是通过改变粒子每一步移动的像素点的多少来模拟离子沉积速度的不同。

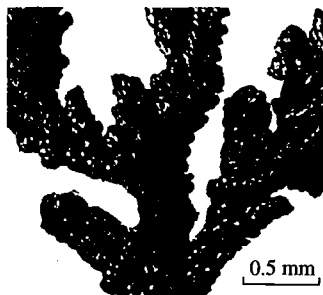


图5 点阳极射流电沉积镍枝晶的显微图

图6为释放粒子数为800,粒子移动速度分别为:1,2,3个像素点时,得到的粒子簇形貌图。

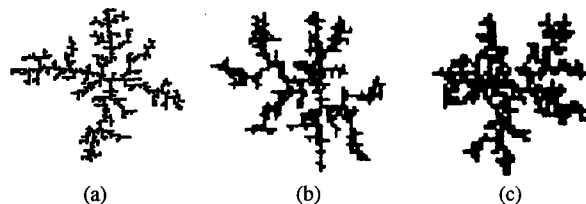


图6 点阴极电沉积时不同离子沉积速度的模拟结果

可以看出,随着粒子移动速度的加快,所得粒子簇形貌呈现由疏松结构逐步发展为致密结构的趋势,同时枝干变得粗大,并且所得粒子簇在各个方向上的生长也趋于均匀。分析认为,粒子移动速度越快,团簇外层生长粒子对内层生长点的屏蔽作用越小,移动粒子越容易克服屏蔽作用而进入内层生长点^[11],因而粒子移动速度加大时,粒子簇由疏松分枝结构发展为致密的结构,并且分枝变得粗大。

笔者基于计盒维数的原理^[12],编程对电沉积产物的分形维数进行了计算,以进一步分析粒子移动速度对粒子簇形貌的影响。图6中粒子簇的分形维数分别为1.412;1.423;1.431。可以看出,随着粒子移动速度的加大,粒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7为外加电压为7 V,温度变化时,点阴极电沉积90 min,得到的枝晶形貌图。可以看出,随着温度的增加,分枝增多,形貌向致密型转变,这与模拟的结果具有很好的相似性,分析认为,电沉积温度的升高,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,因而有利于得到形貌较为致密的沉积产物形貌^[13]。

图8为外加电压21 V,温度变化时,电沉积得到的枝晶形貌图,此时气泡大量析出,沉积速度极快,由于试验装置的限制,沉积时间控制为15 min。

可以看出,图中各枝晶的形貌明显比低电压电沉积时较为致密,表明大量气泡的析出有利于产生分枝,使枝晶形貌呈现出较为致密的结构^[14]。

图7和图8中枝晶的分形维数分别为1.415,1.456,1.481和1.620,1.627,1.638。可以看出,在两种电位下,随着电解液温度的增加,枝晶的分形维数均随之增大,这是由于枝晶的形貌向致密型转变而引起的。同时发现,在大电压电沉积时,气泡的大量析出使枝晶的分形维数变化并不明显。

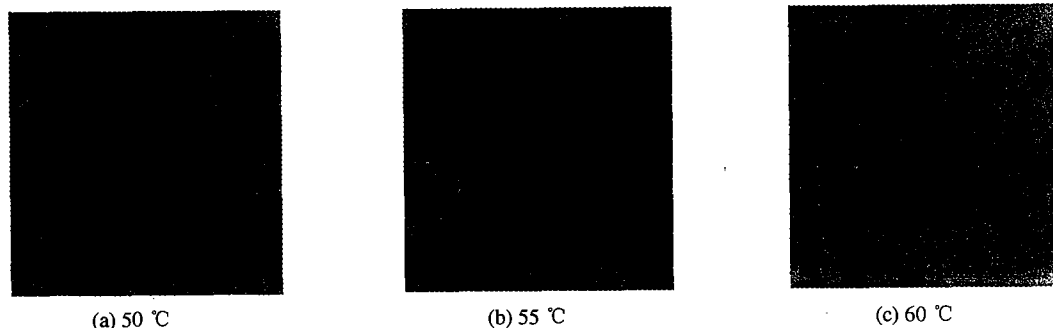


图7 低电位(7 V)、不同温度点阴极电沉积的枝晶

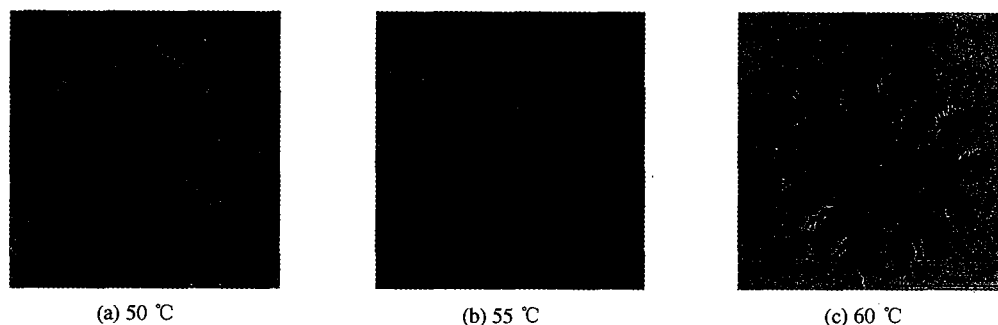


图8 高电位(21 V)、不同温度点阴极电沉积的枝晶

2.3 温度对点阳极电沉积影响的研究

笔者通过改变粒子速度,模拟获得了温度不同时点阳极射流电沉积的枝晶簇。图9为粒子个数为50000,阳极环尺寸为20像素,粒子每一步的移动分别为1,2,3个像素点的情况下,得到的粒子簇形貌图。

从获得的粒子簇形貌可以看出,随着粒子移动速度的加快,所得粒子簇的形貌由疏松分枝逐步发展为致密结构,同时粒子簇的高度减小,这也是由于粒子移动速度越快时,越容易克服屏蔽作用而进入内层生长点,使粒子簇由疏松分枝发展为致密结构。

不同粒子速度下模拟所得粒子簇的分形维数分别为1.748,1.769,1.782,可以看出,随着粒子移动速度的加快,粒子簇的分形维数几乎成线性增加。

在点阳极射流电沉积时发现,枝晶簇的生长需要很高的电流,此时必然要析出大量的气泡。图10为保持通过试验装置的电流恒定(3.5 A),不同温度时,点阳极射流电沉积20 min,得到的金属镍枝晶簇。可以看出,随着温度的增加,分枝增多,枝晶簇形貌向致密型转变明显,且在相同的沉积时间内,枝晶簇的生长高度逐渐降低,这与模拟的结果是极为相似的。

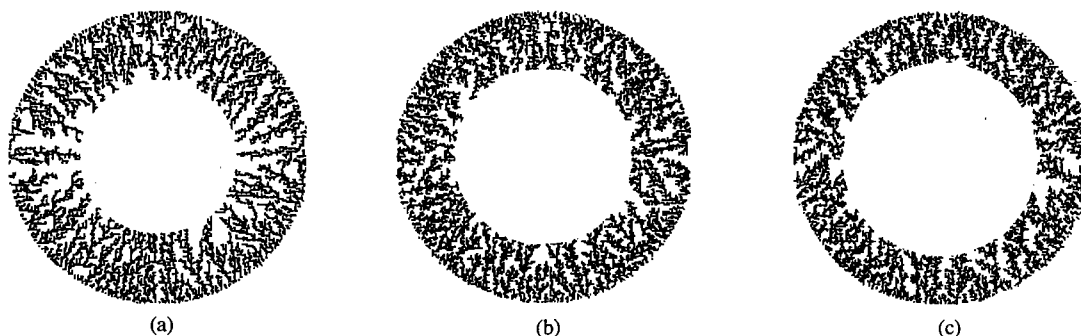


图9 点阳极电沉积时不同离子沉积速度的模拟结果

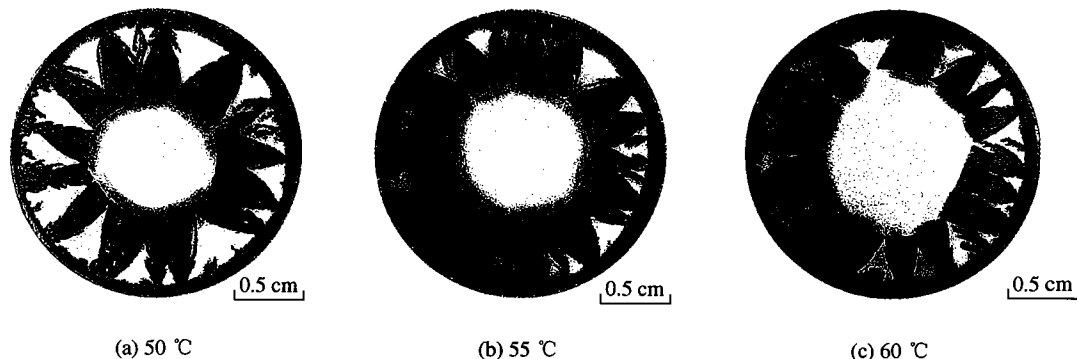


图 10 不同温度点阳极射流电沉积的枝晶簇

分析认为,温度的升高使镍离子更容易进入内部生长点,使枝晶簇形貌趋于致密,生长高度降低。在上文研究点阴极电沉积时发现,大量气泡的析出更加有利于产生分枝。在点阳极电沉积时,温度的升高有利于气泡的析出,所以也会使此时枝晶簇的形貌较为致密。

图 10 中各枝晶簇的分形维数分别为 1.726, 1.752, 1.761。可以看出,随着电解液中温度的增加,枝晶簇的分形维数随之增加,这主要由于枝晶簇形貌向致密型转变而引起的。

3 结论

(1) 点阴极电沉积和点阳极射流电沉积制备的枝晶簇均与模拟结果具有极好的相似性,并表现明显的分形生长形态,表明本文基于 DLA 思想的分形生长模型是可以对点阴极和点阳极电沉积中枝晶的生长机理进行正确表述的,从而有力地促进枝晶电沉积的分形研究。

(2) 在点阴极电沉积中,随着温度的提高,在低电压电沉积时,枝晶的形貌由开放型向致密型转变,分枝增多,其分形维数逐渐增加,这与模拟的结果相对应。在大电压电沉积,气泡大量析出的情况下,枝晶的分枝明显增多,形貌比低电压电沉积时较为致密,表明大量气泡的析出有利于得到致密的枝晶形貌。

(3) 在点阳极射流电沉积金属镍枝晶簇时发现,枝晶簇的形貌随温度的升高向致密型转变,同时枝晶簇的分形维数逐渐增加,试验结果与模拟结果具有很好的相似性。

[参考文献]

- [1] Eshel Ben-Jacob, Garik P. The formation of patterns in non-equilibrium growth [J]. *Nature*, 1990, 343(8): 523 ~ 530
- [2] Brady R M, Ball R C. Fractal growth of copper electrodeposits [J]. *Nature*, 1984, 309(5): 225 ~ 229
- [3] Matsushita M, *et al.* Fractal structures of zinc metal leaves grown by electro-deposition [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(3): 286 ~ 289
- [4] 骆桂蓬等. 金属银膜生长过程中的分形现象及动力学模型 [J]. *科学通报*, 1993, 38(13): 1191 ~ 1193
- [5] Witten T A, Sander L M. Effective harmonic-fluid approach to low-energy properties of one-dimensional quantum fluids [J]. *Physical Review Letters*, 1981, 47(25): 1400 ~ 1408
- [6] Sawada Y, *et al.* Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits [J]. *Physical Review Letters*, 1986, 56(12): 1260 ~ 1263
- [7] 王桂峰等. 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*, 2008, 36(4): 35 ~ 39
- [8] 胡卫华等. 二维锌枝晶生长行为研究 [J]. *武汉大学学报*, 2004, 50(4): 431 ~ 435
- [9] Grier D, *et al.* Morphology and microstructure in electrochemical deposition of zinc [J]. *Physical Review Letters*, 1986, 56(12): 1264 ~ 1267
- [10] 杨兵初等. 锌电解沉积物生长形态转变的研究 [J]. *长沙理工大学学报*, 2005, 2(3): 85 ~ 88
- [11] 谢刚等. 点阴极下金属电沉积过程枝晶二维生长的计算机模拟 [J]. *科学技术与工程*, 2003, 3(4): 343 ~ 346
- [12] 陈书荣等. 金属铜电沉积过程中分形研究 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 2(4): 846 ~ 850
- [13] Chen C P, Jorne J. Fractal analysis of zinc electrodeposition [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(7): 2047 ~ 2051
- [14] 王桂峰等. 不同条件下金属镍电沉积中枝晶生长的分形维数 [J]. *机械工程材料*, 2008, 32(8): 16 ~ 19