

电子科技大学

硕士学位论文

石英光纤表面金属化

姓名：张声峰

申请学位级别：硕士

专业：微电子学与固体电子学

指导教师：迟兰洲;胡文成

19990101

# 摘 要

学科专业: 微电子学与固体电子学

论文题目: 石英光纤表面金属化

硕士生: 张声峰

导 师 迟兰洲 教授, 胡文成 副教授

本论文的工作是如何利用化学镀的方法在石英光纤的表面镀上一层导电性良好的镍磷合金, 然后以此为基底电镀上一层具有磁致伸缩性能的镍钴合金。通过大量的实验探索, 解决了在非活性基体——石英光纤的表面进行化学镀这一难题, 从而使电镀得以实现。

本论文主要包括以下工作

## 1. 光纤表面预处理

石英是非金属, 不具有化学镀镍所必需的催化活性, 因此必需对其进行预处理, 使之具有催化活性表面。实验对粗化液、敏化液和活化液的成分、浓度以及相应的处理时间进行筛选, 并于活化之后引入热处理, 较好的解决了活化成分——钯原子与基体石英达到良好结合的这一关键性问题。热处理过程直接关系到化学镀和电镀的成败与否, 实验对决定热处理效果的主要因素——时间和温度进行了大量的实验摸索出一套最优值。

## 2. 化学镀和电镀

在这两个主要步骤中对镀液的成分、工艺参数进行优化选择, 对镀层成分和性能作了一系列的测量与分析, 最终得到具有指导性、重复性好的工艺过程。被覆有镍钴合金镀层石英光纤的磁致伸缩性能已得到定性数据。初步说明本实验的方案可应用于制备微弱磁场光纤传感器所需的光纤。

关键词: 石英光纤/粗化/热处理/化学镀镍磷合金/电镀镍钴合金

## ABSTRACT

Majority : Material Science

Name : Zhang Sheng Feng

Instructor : Chi Lan Zhou     Hu Wen Cheng

Subject : Surface Metalization of Quartz Optical Fiber

The main purpose of this thesis is how to metalize the surface of quartz optical fiber, the key part of weak magnetic optical fiber sensor, by means of electroless plating and electrodepositing. The deposition should be magnetostrictive, and only composed of Ni and Co. Before electrodepositing Ni-Co alloy, the problem of electroless Ni-plating on the inactive substrate — quartz optical fiber was solved. Hence , the experiment involed three aspects: pre-treatment, electroless Ni-plating and electrodepositing Ni-Co alloy.

### 1.Pre-treatment on the fiber surface

During pre-treatment, the components of etching solution and etching time were considered. Heating treatment was introduced after the optical fiber had been activated by  $\text{PdCl}_2$ . Experiments demonstrated that without heating treatment, electroless Ni-plating can't be carried out successfully.

### 2.Electroless plating and electroplating

This aspect is electroless Ni-plating on the activated surface of optical fiber, and the deposition should be functioned as a conducting layer. The main work of this aspect was optimizing the electroless plating solution and technology parameters. At last, Ni-Co alloy deposition was acquired by electroplating. The relationships between electroplating conditions and the Co-content in deposition were found. The microstructure of the deposition was observed as well.

Key Words: quartz optical fiber/ roughing/ heating/ electroless Ni-plating/  
electroplating Ni-Co alloy

# 第一章 前 言

化学镀是非金属表面金属化最主要的技术之一，非金属的化学镀镍是化学镀镍应用的一大领域。由于非金属一般是非导体，因此直接电镀是行不通的。

虽然化学镀的设备简单，操作起来也不复杂，而且镀层的性能优良，但是作为非金属<sup>[3]</sup>，石英光纤的表面化学镀镍的工艺却未见报导。本实验正是用化学镀镍作基底，然后在用电镀镍钴合金的方法使石英光纤包裹一层磁致伸缩材料。该光纤可作为光纤微弱磁场传感器上 M-Z 干涉仪的信号臂<sup>[6]</sup>。

石英光纤的直径只有  $120\ \mu\text{m}$ ，它的主要成分是二氧化硅，这决定了具体实验操作上的难度一易折易损，不能机械打磨；由于实验的化学惰性，所以化学打磨也存在难度；不导电决定了它不能直接进行电镀；另外非金属与金属不浸润，所以光纤表面化学镀镍有一定难度。本文通过大量实验，在光纤活化之后引入了热处理。最终摸索出一套可行的工艺，成功地在光纤表面镀上一层镍磷合金，并以此为基底电镀上了具有磁致伸缩性能的镍钴合金，初步证明适用于 M-Z 干涉仪的信号臂。

用化学镀再电镀的方法获得的光纤作信号臂较其它方法所获得的光纤信号臂有很大优点。如图(1-1)所示，当信号臂置于外磁场中时，光纤

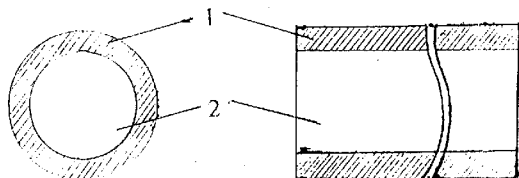


图 1-1 光纤 M-Z 信号臂示意图

1 磁致伸缩材料      2 光纤

外面的磁致伸缩材料线度尺寸会发生变化，从而带动光纤使之长度发生

变化,从而使通过光纤中的光的相位发生变化<sup>[6]</sup>:

$$\Phi = \alpha l e \quad (1-1)$$

$$e = \Delta l / l \quad (1-2)$$

$$\alpha = 2 n \pi \zeta \theta / \lambda \quad (1-3)$$

式中:  $l$  是传感光纤的长度

$\Delta l$  是光纤在磁场作用下改变的长度

$e$  是光纤的纵向应变

$n$  是光纤芯层的折射率

$\theta$  是应变转换系数(光纤应变与磁致伸缩材料的应变之比)

$\zeta$  是应变-光学校正系数

$\lambda$  是光波的波长

磁致伸缩材料与光纤的接触方式有多种,目前常用且在工艺上易于实现的是光纤光纤粘接在丝状磁性材料上、条形磁性材料上或者缠绕在圆柱形磁性材料上<sup>[8]</sup>。理论计算表明这些接触方式所得到的光纤纵向应变都没有直接在裸光纤上镀一层磁致伸缩材料所得到的纵向应变大,纵向应变值越大则传感器的灵敏度越高<sup>[6]</sup>。

目前已有多种弱磁测量技术,但现在技术最成熟的是高温 SQUID, 光纤弱磁测量刚开始发展,已有报导的较好结果是  $7 \times 10^{-10} \text{ Gauss}/\sqrt{\text{Hz}}$ 。<sup>[8]</sup>国内也有个别报导其研制的光纤弱磁场传感器在  $10^{-2} \sim 10^2 \text{ Oe}$  范围下相位干涉分辨率达  $0.3 \mu\text{m}$ 。<sup>[32]</sup>

现在玻璃、石英和水泥等无机非金属材料化学镀镍都已有报导,<sup>[13], [14]</sup>本课题在大量实验的基础上,解决了石英光纤化学镀镍的难题,石英光纤由于其形状和成分的特殊性决定了实验上的难度,目前国内外尚无文献公开报导。实验引进新的预处理工艺,优化了化学镀镍和电镀镍钴合金的工艺条件。实验获得的镀镍钴合金光纤在磁场作用下有一定伸缩性能,达到了预期的实验目的,初步说明化学镀和电镀的方法可应用于制备弱磁场传感器所需的光纤。

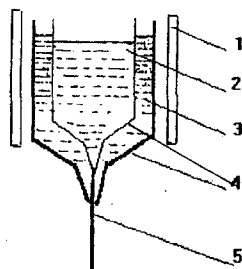
## 第二章 光纤表面的预处理

### 2.1 光纤的成分与构造

光纤是光导纤维的简称，它是传输光的导线。美国康宁公司首先于1970年研制出传输损耗为20db/KM的光纤后，光纤就开始应用于工程技术。同年美国贝尔实验室和日本的电报电话公司研制成功镓铝砷半导体激光器，更为光导纤维开创了高速发展的局面。二十多年来，人们已经研制出塑料，多组分玻璃，液芯等光纤。光纤被国际上认为是一种很有前途的通信手段，而且其应用领域逐渐延伸到各个检测技术领域。<sup>[7]</sup>

本实验所用光纤是石英系光纤，其主要成分是二氧化硅。为了获得必要的折射率，还添加少量 $\text{GeO}_2$ ， $\text{P}_2\text{O}_5$ ， $\text{TiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$ 等化合物。石英玻璃的软化温度很高，要求加工温度在2000℃以上。目前常用制备

石英光纤的方法是如图(2-1)所示的双坩埚拉丝法<sup>[5]</sup>。在拉制时，芯玻璃和



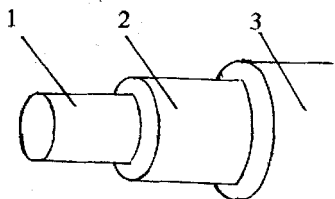
1 电炉 2 芯玻璃 3 被覆玻璃 4 铂坩埚 5 光纤

图 2-1 光纤双层坩埚拉丝法

包层玻璃接触后很短的时间里被冷却，不会引起两种玻璃成分的混合。紧接着在光纤的外面涂约10~100  $\mu\text{m}$  厚的聚胺酯—环氧树脂—硅氧烷树

脂作为保护层。

由以上所述可知光纤的基本结构如图(2-2)所示。<sup>[1]</sup>对于多模光纤，芯



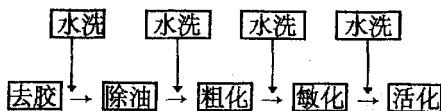
1 芯层 2 包层 3 树脂保护层

图 2-2 光纤基本结构

半径比较大，约为  $40\ \mu\text{m}$  左右；而单模光纤的芯半径只有  $5\ \mu\text{m}$  左右。芯子的折射率  $n_1$  大于包层的折射率  $n_2$  保护层的折射率  $n_3 > n_2$ ，这样的构造就保证了入射到光纤中的光波集中在芯层中传播。

## 2.2 石英光纤的预处理

对石英光纤预处理的目的是在其表面用化学镀的方法镀上一层作为导电基底的镍磷合金，然后电镀镍钴合金。石英光纤是非活性的，故不能直接化学镀镍，必需经过表面预处理后使其表面具有催化活性。预处理的工艺流程如下：



### 2.2.1 去胶和除油

为了保护光纤，制造光纤时常在其表面涂一层保护性的有机物质。其主要成分是聚胺脂，环氧树脂和作为偶联剂的硅氧烷树脂，厚度小于  $100\ \mu\text{m}$ 。利用浓硫酸的强氧化性和脱水性可将该保护层溶解：

$\text{C(聚胺脂, 环氧树脂, 硅氧烷树脂等)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C(无定形)}$

具体操作是把光纤浸入到浓硫酸中，室温下 10 分钟，为防止去除不干净，应取出水洗再浸入另一浓硫酸浸泡 5 分钟。

光纤去胶之后还要进行除油，这是因为光纤在生产中难免表面沾有油脂和其它污物，油脂和污物的存在会影响镀层的均匀性和结合力。所以要进行除油，本实验采用酸性除油液，其配方及工艺条件如下：

|      |                    |         |
|------|--------------------|---------|
| 重铬酸钾 | $K_2Cr_2O_7$       | 30g     |
| 硫酸   | $H_2SO_4$ (d=1.84) | 1000ml  |
| 温度   | 室温，                | 时间 5min |

操作时应注意光纤在去胶之后要经过水洗才进行除油。除油完全的光纤经水洗后是无色透明的，与水是浸润的，从水中取出其表面有一层均匀的水膜。

## 2.2.2 化学粗化

化学粗化的目的是将光纤表面微观打毛。前面已经提到光纤的成分主要是石英玻璃很脆，直径又很细，所以机械打毛是不现实的。石英玻璃是石英晶体在 2000 ℃ 熔化成的粘稠液体，内部结构变成无规则状态，冷却时因粘度大而形成的过冷液体。其中  $SiO_4$  四面体是杂乱排列的，故其结构是无定形的。结构和成分决定了它许多性质。如膨胀系数小，能经受温度剧烈变化，不溶于水以及抗酸(HF 除外)。

虽然多孔性二氧化硅易与碱反应，如硅胶( $xSiO_2 \cdot yH_2O$ )溶于碱：



但石英玻璃与碱的反应却极其缓慢<sup>[10]</sup>，所以本实验采用酸性含 F 的溶液作为粗化液， $SiO_2$  易溶于 HF 而被腐蚀，反应如下：



实验对粗化液的成分浓度及粗化时间进行了探索。光纤经不同的粗化液腐蚀不同的时间后，都经过相同的敏化和活化以及热处理再于相同

的条件下化学镀(镀液相同), 根据化学镀的效果确定出决定粗化主要因素。

实验安排如表 2-1 所以。表中所列粗化液①, ②, ③, ④ 的成分如下:

|       |                   |     |
|-------|-------------------|-----|
| ① 氢氟酸 | HF(40%)           | 5%  |
| 氟化铵   | NH <sub>4</sub> F | 20g |
| ② 氢氟酸 | HF(40%)           | 15% |
| 氟化铵   | NH <sub>4</sub> F | 20g |
| ③ 氢氟酸 | HF(40%)           | 25% |
| 氟化铵   | NH <sub>4</sub> F | 20g |
| ④ 氢氟酸 | HF(40%)           | 35% |
| 氟化铵   | NH <sub>4</sub> F | 20g |

实验中的敏化活化和化学镀的配方及工艺条件分别如下:

|        |      |                                       |          |
|--------|------|---------------------------------------|----------|
| (1)敏化: | 氯化亚锡 | SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O | 19g/l    |
|        | 盐酸   | HCl(37%)                              | 12ml/l   |
|        | 温度   | 室温                                    | 时间 10min |

|        |     |                   |         |
|--------|-----|-------------------|---------|
| (2)活化: | 氯化钯 | PdCl <sub>2</sub> | 0.3g/l  |
|        | 盐酸  | HCl(37%)          | 6ml/l   |
|        | 温度  | 室温                | 时间 3min |

(3)化学镀镍:

|      |                                                     |        |
|------|-----------------------------------------------------|--------|
| 硫酸镍  | NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O               | 32g/l  |
| 次磷酸钠 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O | 25g/l  |
| 乳酸   | CH <sub>3</sub> CHOHCOOH                            | 35ml/l |
| 丙酸   | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH                | 2ml/l  |
| 稳定剂  |                                                     | 适量     |
| 润湿剂  |                                                     | 适量     |
| PH 值 |                                                     | 5.0    |
| 温度   |                                                     | 90 ℃   |

表 2-1 各粗化因素多粗化效果的影响

| 粗化液 | 粗化时间<br>(分钟) | 敏化和活化<br>有无不同 | 有无热处理 | 化学镀镍       |
|-----|--------------|---------------|-------|------------|
| ①   | 10           | 无             | 无     | 无反应        |
| ①   | 10           | 无             | 有     | 无反应        |
| ①   | 20           | 无             | 无     | 无反应        |
| ①   | 20           | 无             | 有     | 少量岛状黑点     |
| ①   | 30           | 无             | 无     | 无反应        |
| ①   | 30           | 无             | 有     | 少量岛状黑点     |
| ②   | 10           | 无             | 无     | 无反应        |
| ②   | 10           | 无             | 有     | 局部镀上       |
| ②   | 20           | 无             | 无     | 无反应        |
| ②   | 20           | 无             | 有     | 无反应        |
| ②   | 30           | 无             | 无     | 无反应        |
| ②   | 30           | 无             | 有     | 镀层不连续      |
| ③   | 10           | 无             | 无     | 无反应        |
| ③   | 10           | 无             | 有     | 有极少量黑点     |
| ③   | 20           | 无             | 无     | 无反应        |
| ③   | 20           | 无             | 有     | 镀层不连续      |
| ③   | 30           | 无             | 无     | 无反应        |
| ③   | 30           | 无             | 有     | 镀层较光亮      |
| ④   | 10           | 无             | 无     | 无反应        |
| ④   | 10           | 无             | 有     | 光纤表面有不连续亮点 |
| ④   | 20           | 无             | 无     | 无反应        |
| ④   | 20           | 无             | 有     | 镀层半光亮      |
| ④   | 30           | 无             | 无     | 无反应        |
| ④   | 30           | 无             | 有     | 镀层光亮       |

注：上述实验的热处理过程都是在成都电烘箱厂生产的 DG-0.2 型电热恒温台式干燥箱中进行的，于 150 ℃ 下保温 10 分钟。

从实验结果可看出：

(1) 粗化液的浓度越大，相同时间内腐蚀效果越好；

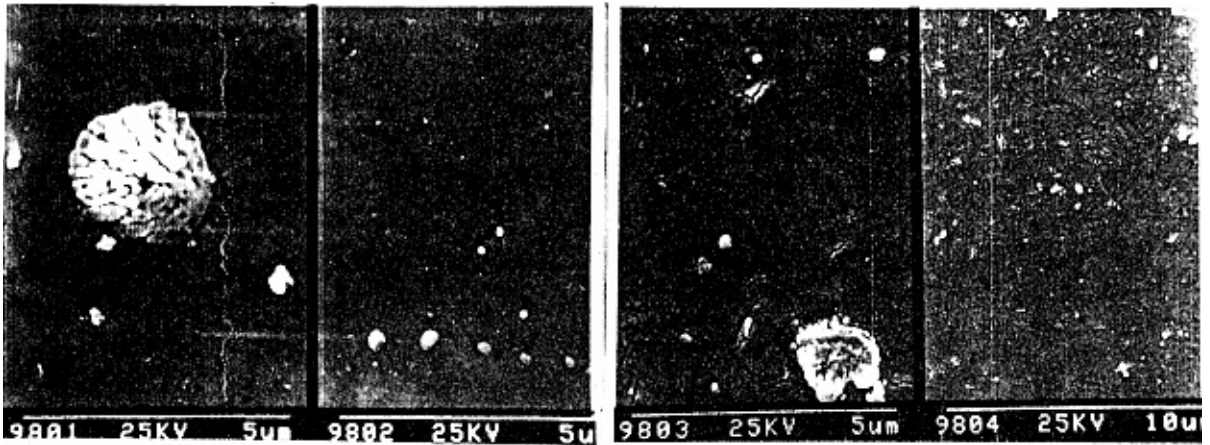


图 2-3a

右边为①号腐蚀液腐蚀 10 分钟  
左边为②号腐蚀液腐蚀 10 分钟

图 2-3b 腐蚀

③号腐蚀液腐蚀 20 分钟

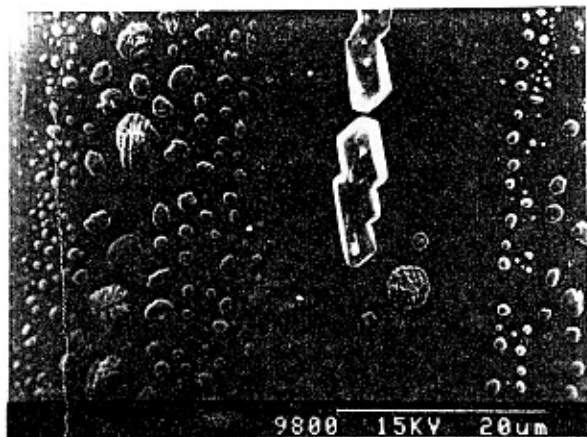


图 2-3c ④号腐蚀液腐蚀 30 分钟

图 2-3 裸光纤经腐蚀粗化后的表面形貌

(2) 相同的粗化液，腐蚀的时间越长，则腐蚀的效果越好。

显然，腐蚀液中的 F 浓度越高，腐蚀的时间越长，则腐蚀反应进行得越充分，光纤表面的  $\text{SiO}_2$  都被溶解，露出内部新鲜表面。这种表面有大量的悬挂键，表面能高，处于不稳定的非平衡状态，易于吸附其它离子、原子或分子，以满足价键要求。另一方面，石英光纤中含有杂质粒子，自身结构也无规则，故表面各处与 F 的反应速度也各不相同，腐蚀一定的时间后，光纤表面就达到微观不平，表面积增大，表面悬挂键增多，表面能增大，使得表面更易吸附外来粒子。所以腐蚀液的浓度增大，腐蚀时间延长，会使表面腐蚀完全，从而加强敏化和活化，改善镀层状况。图(2-3)是光纤光纤在不同的腐蚀液中经不同腐蚀时间所得到的表面形貌像。

### 2.2.3 敏化

光纤的成分是  $\text{SiO}_2$ ，它是非活性的，在它的表面是不可直接进行化学镀镍的反应。所以在化学镀镍之前必需使之活化成为能引发化学镀的高活性表面。<sup>[21]</sup>

实验选用  $\text{SnCl}_2$  作为敏化剂，这是因为  $\text{SnCl}_2$  具有如下特性：

(1)  $\text{Sn}^{2+}$  的电子层结构为  $5s^2 5p^0$ ，易于再失去 5s 电子被氧化，其氧化电极电位为  $\varphi^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = 0.15\text{V}$ 。<sup>[10]</sup>

而钯的电极电位为  $\varphi^{\circ}_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}} = 0.85\text{V}$ ，所以  $\text{Sn}^{2+}$  易将  $\text{Pd}^{2+}$  还原：<sup>[10]</sup>



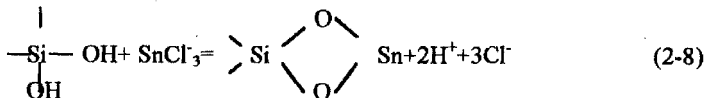
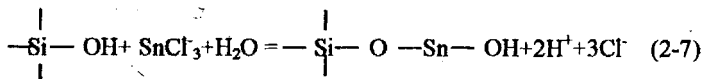
(2)  $\text{Sn}^{2+}$  的电子层结构属  $(18+2e)$  结构，有空轨道，离子半径只有 93A，所以易于水解成胶状沉淀：



敏化液的配方在(2-2-2)已经提到，其配制应该注意先把氯化亚锡溶于盐酸后，在加水稀释至规定体积，然后向溶液中加入几颗锡粒防止  $\text{Sn}^{2+}$  的氧化：



将经粗化水洗的光纤在敏化液中浸润 10 分钟, 此时  $\text{Sn}^{2+}$  在光纤表面发生物理吸附, 但近来有观点认为光纤表面发生如下反应:<sup>[28]</sup>



然后水洗, 水洗分两步。首先在弱碱性(PH 值在 8~10 之间)溶液中迅速浸洗, 此时光纤表面未水解的  $\text{SnCl}_2$  发生水解, 生成的  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$  吸附在光纤表面。虽然  $\text{Sn}^{2+}$  在光纤表面的存在形式不同, 但都有敏化作用, 都能还原  $\text{Pd}^{2+}$ 。然后在去离子水中浸洗即可。

## 2.2.4 活化

光纤敏化后要立即活化。活化时, 具有催化活性元素的离子被光纤表面的亚锡离子( $\text{Sn}^{+2}$ )还原成活性原子。目前已经发现的可能具有催化活性的单质元素有很多, 它们在周期表中的位置如表所列:

表 2-2 对化学镀具有催化活性的元素在周期表中的分布<sup>[28]</sup>

| 族别<br>周期 | V <sub>B</sub> | VI <sub>B</sub> | VII <sub>B</sub> | VIII <sub>B</sub> |    |    | I <sub>B</sub> |
|----------|----------------|-----------------|------------------|-------------------|----|----|----------------|
| 3        | V              | Cr              |                  | Fe                | Co | Ni | Cu             |
| 4        |                |                 |                  | Ru                | Rh | Pd | Ag             |
| 5        |                |                 |                  | Os                | Ir | Pt | Au             |

从上表可看出有催化活性的元素主要分布在 VIII<sub>B</sub> 和 I<sub>B</sub>, 这主要决定于它们的核外电子层结构。从过渡金属的态密度示意图(2-4)可看出它

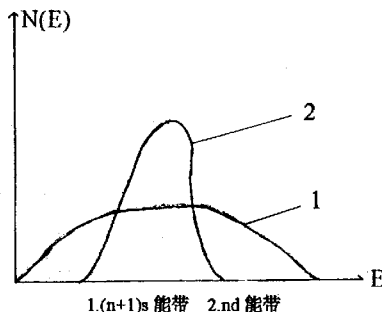


图 2-4 过渡金属态密度示意图

们的共同特征,即 $(n+1)s$ 和 $nd$ 两个能带是重叠的,这使价电子在两带之间运动非常自由。<sup>[27]</sup>这使得它们接受电子或给出电子时所需的能量很小,从而在化学反应中吸附反应物形成过渡态,改变反应路径而使反应在给定的条件下得以实现。反应位能曲线如图 2-5 所示。<sup>[27]</sup>

根据目前人们所做的实验结果看 Pd 的催化活性最好,所以本实验选用  $\text{PdCl}_2$  作为活化剂。

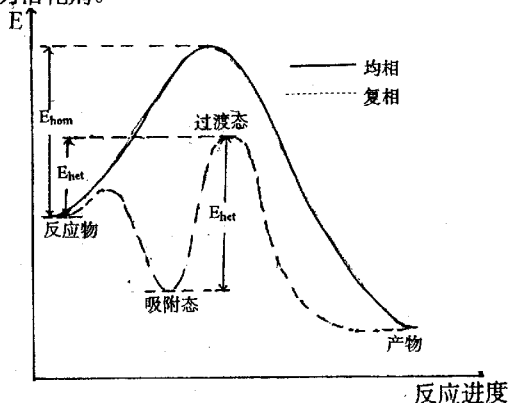


图 2-5 反应位能曲线图

## 2.2.5 热处理

非金属的化学镀之前都必需有预处理。预处理包含除油、粗化、敏化和活化，紧接着就可以进行化学镀。但是石英光纤经过这样的预处理再化学镀时却遇到了困难。实验中经过大量的尝试，引入了热处理工艺。热处理过程涉及两个因素，一个是时间，另一个是温度。实验对这两个因素作了选择。实验中所有去胶、除油、粗化、敏化、活化和化学镀等工艺过程都相同，分别如下：

### (1) 去胶：

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{d}=1.84)$ ，10 分钟  $\Rightarrow$  水洗  $\Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{d}=1.84)$ ，5min

### (2) 除油：

|      |                                        |        |
|------|----------------------------------------|--------|
| 重铬酸钾 | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$      | 30g    |
| 硫酸   | $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{d}=1.84)$ | 1000ml |
| 温度   |                                        | 室温     |
| 时间   |                                        | 5min   |

### (3) 粗化：

|     |                       |          |
|-----|-----------------------|----------|
| 氢氟酸 | $\text{HF}(40\%)$     | 35%(体积比) |
| 氟化铵 | $\text{NH}_4\text{F}$ | 20g/l    |
| 温度  |                       | 室温       |
| 时间  |                       | 30min    |

### (4) 敏化：

|      |                                           |        |
|------|-------------------------------------------|--------|
| 氯化亚锡 | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 19g/l  |
| 盐酸   | $\text{HCl}(37\%)$                        | 12ml/l |
| 温度   |                                           | 室温     |
| 时间   |                                           | 10min  |

### (2) 活化：

|     |                 |        |
|-----|-----------------|--------|
| 氯化钯 | $\text{PdCl}_2$ | 0.3g/l |
|-----|-----------------|--------|

|    |          |       |
|----|----------|-------|
| 盐酸 | HCl(37%) | 6ml/l |
| 温度 |          | 室温    |
| 时间 |          | 3min  |

## (4)化学镀镍:

|      |                                           |        |
|------|-------------------------------------------|--------|
| 硫酸镍  | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 32g/l  |
| 次磷酸钠 | $\text{NaH}_2\text{PO}_2$                 | 25g/l  |
| 乳酸   | $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$              | 35ml/l |
| 丙酸   | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$       | 2ml/l  |
| PH 值 |                                           | 5.0    |
| 温度   |                                           | 90 °C  |

实验结果如表(2-3)所示:

表(2-3)镀层状况与热处理温度和时间的关系

| 热处理温度(°C) | 热处理时间(min) | 镀层状况   |
|-----------|------------|--------|
| 100       | 5          | 无反应    |
| 100       | 10         | 少量岛状黑点 |
| 100       | 15         | 有极少量黑点 |
| 125       | 5          | 有极少量黑点 |
| 125       | 10         | 镀层不连续  |
| 125       | 15         | 局部镀上   |
| 150       | 5          | 镀层不光亮  |
| 150       | 10         | 镀层很光亮  |
| 150       | 15         | 镀层不光亮  |
| 175       | 5          | 镀层不连续  |
| 175       | 10         | 镀层半光亮  |
| 175       | 15         | 镀层不光亮  |

从表(2-2)和表(2-1)可以看出:

- (1)温度在 150 °C 热处理 10 分钟时所得的镀层最佳。
- (2)没有热处理时, 光纤表面几乎不能化学镀镍。

造成这一现象的原因可能是由于在一定温度下热处理适当时间可使吸附于光纤表面的原子钯(或原子钯)外层的水膜减薄,一方面恰好使钯与极性基体二氧化硅吸引力达到最佳;另一方面此时钯的催化能力最强,但当温度再提高或热处理时间过长时,钯原子吸附空气中的气体分子或被空气中的氧气氧化为  $\text{PdO}$  和  $\text{PdO}_2$  而减弱钯的催化能力;而温度太低不能有效地减薄吸附于钯表面的水膜,使钯与基体之间的吸引力和钯的催化能力受到影响。

## 2.3 小结

本节详细介绍了预处理的各个工艺过程，通过大量的实验优化各种处理液的配方及实施条件，并引进了热处理过程解决了光纤表面化学镀镍难的问题。但热处理的机理尚无实验证据，原打算把活化后经过热处理和没有经过热处理的光纤做一个光电子能谱(XPS)，以确定经过热处理的光纤表面的钇原子是否与基底部分形成化学键。但光纤表面的钇原子太少，无法测出。

## 第三章 光纤表面化学镀镍

本章主要探讨在石英光纤表面进行化学镀镍的工艺,对有关参数进行优化,并简单介绍了化学镀(镍)的原理和发展。

### 3.1 化学镀(镍)的历史和现状

#### 3.1.1 概述

化学镀是指没有外电流通过,而利用还原剂将溶液中的金属离子还原在具有催化活性的物体的表面,使之形成金属镀层。美国的材料试验协会(ASTM)推荐用自催化镀(Autocatalytic Plating)代替化学镀这一叫法,但由于习惯,国内一般称之为化学镀。化学镀不仅与电镀(需外电流作用下才能发生)不同,化学镀与浸镀也不同。浸镀是无需还原剂的一种置换反应,仅限于在金属基体的表面进行,且镀层很薄。现将化学镀,电镀,浸镀三者比较如表(3-1):

表 3-1 化学镀、电镀和浸镀的比较

|     | 主盐 | 还原剂 | 外电流 | 络合剂 | 添加剂 | 反应类别   |
|-----|----|-----|-----|-----|-----|--------|
| 化学镀 | 有  | 有   | 无   | 有   | 有   | 氧化还原反应 |
| 电镀  | 有  | 无   | 有   | 有   | 有   | 氧化还原反应 |
| 浸镀  | 有  | 无   | 无   | 有   | 有   | 氧化还原反应 |

#### 3.1.2 化学镀简史与现状

早在 1845 年, Wurtz 首先注意到了次磷酸盐具有还原作用。美国人 Roux 于 1916 年首次使用次磷酸盐作还原剂进行化学镀镍并取得了美国专利,但直到 1944 年以上这些发现才受到重视。同年美国国家标准局的

A.Brenner 和 G.Riddle 发现并于 1946 年和 1947 年发表了研究报告,才真正奠定了化学镀镍的基础。他们观察到,从含有次磷酸钠的溶液中进行电镀镍时,阴极电流效率大于 100%,后来他们和其他不少研究者开发出了以次磷酸钠作还原剂的许多化学镀镍液。到 1950 年化学镀镍工艺开始用于工业生产。<sup>[2]</sup>

六十年代,又开发出了硼氢化物和胺基硼烷为还原剂的镀镍液。虽然这两类还原剂虽比次磷酸钠显示出了更多的优点,但价格却贵得多。随后各种络合剂和添加剂也都投入了使用,提高了沉积速率,改善了镀液的稳定性及镀层性能。<sup>[3]</sup>

目前,化学镀镍是国内外发展速度最快的表面处理工艺技术之一。镍用于化学镀的消耗量以每年 15% 的速度增加,广泛应用于电子、计算机、汽车、航空航天和石油开采等高技术领域。化学镀镍工艺从镀液寿命到自动控制补加溶液都达到了相当高的水平。现在化学镀镍在多元合金镀和复合镀方向无论种类范围还是镀覆规模都在大力开发之中。虽然我国起步较晚,但也处于迅速发展阶段。<sup>[9], [26], [29]</sup>

### 3.2 化学镀镍的特点和用途

化学镀镍之所以近年来获得迅速发展和应用,是由于其自身优越性所决定的:

#### (1) 均镀能力强

不管零件形状如何复杂,由于化学镀液的分散能力都能接近 100%,无明显边缘效应,所以能使具有锐角、锐边的零件以及平板形零件上各点厚度基本一致。此外在深孔、盲孔件和腔体件的内表面,也能得到与外表面同样厚度的镀层。

#### (2) 镀层外观良好

化学镀镍层晶粒细、致密、无孔、呈半光亮或光亮的外观,因而比电镀层更耐磨耐蚀。

#### (3) 无需电解设备及附件

由于化学镀镍不在直流电场中进行,故不需要直流电流及有关设备。操作时只需把镀件浸入镀液内即可,同时无需复杂挂具。这给设计和工艺操作都带来了很大方便。

#### (4) 高耐蚀和高耐磨

镀层一般为非晶态合金,具有非磁性,耐蚀和耐磨性能良好等特点。

#### (5) 能在非金属上沉积

半导体(塑料,玻璃,陶瓷等)经特殊前处理使其表面具有催化活性后,都可直接进行化学镀。

由于化学镀镍的特性,使它在工业中获得广泛的应用,特别是电子工业的迅速发展,为化学镀镍开辟了广阔的市场。磁带磁鼓以及半导体接触件的制造都需要化学镀镍,另外电磁屏蔽封装与封接都需要化学镀镍。

### 3.3 化学镀镍的基本理论

化学镀镍的理论非常复杂,牵涉到方方面面的诸多因素以及技术上的困难,所以截至目前为止理论上的解释还是很不完备的,有待进一步的研究,这一局面尤其在反应动力学理论方面体现得更为明显。

#### 3.3.1 化学镀镍反应机理

化学镀镍中还原剂是必不可少的,而还原剂的种类又很多,仅对于不同的还原剂就有不同的理论来解释。本节就以次磷酸钠为还原剂来讨论化学镀镍的反应机理,目前主要有“原子氢态理论”、“混合电位理论”和“氢化物理论”<sup>[2]</sup>。

##### 1. 原子氢态理论(Absorbed Hydrogen Theory)<sup>[15]</sup>

该理论认为首先在基体表面有催化活性点处次磷酸根分解,同时析出初生态原子氢:



(1)式还原出的游离态的氢原子具有很强的还原性,可使  $\text{Ni}^{2+}$  在催化剂的表面还原成 Ni 原子:



有一小部分的原子态氢使次磷酸根还原成单质磷:



同时还有部分原子态氢两两结合成氢气逸出反应体系:



溶液体系中的  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  有相当一部分在催化剂表面被氧化并放出氢气:



故镀液中总的反应为:



##### 2. 混合电位理论(Mixed Potential Theory)

混合电位理论认为化学镀镍的主要反应是局部的阴极反应和阳极反应，即：



其中  $M^{n+}$  为镍离子。



式中 R 为还原剂次磷酸根离子。

镍离子的还原反应为控制步骤的混合电位与沉积速度；次磷酸根离子的氧化反应为控制步骤的混合电位。搅拌能使这两种状况的沉积速度都大大提高。化学镀镍的反应式如下：



### 3. 氢化物理论(Hydrite Theory)

氢化物理论认为次磷酸盐的分解是由于溶液中氧离子同次磷酸根作用生产还原能力更强的氢负离子：



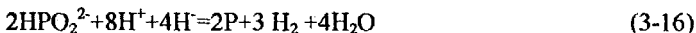
在催化剂表面上氢负离子使镍离子还原生成镍金属：



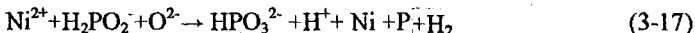
同时溶液中的氢正离子和氢负离子相互作用生成氢气：



其次在酸性的界面条件下溶液中有单质磷生成：



镍还原还原综合为：

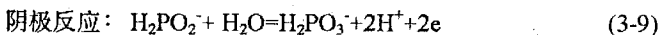


以上介绍了以次磷酸盐为还原剂的化学镀镍反应机理，最近有报导提出了新的理论解释认为联合原子氢态理论和混合电位理论能够较好的解释化学镀镍反应中的一些现象。<sup>[31]</sup>

对于以硼氢化物、肼和胺基硼烷为还原剂化学镀镍反应机理分别有各自的理论解释，由于本实验用次磷酸盐为还原剂，故不作说明。

### 3.3.2 化学镀镍热力学上的可行性

从化学反应热力学的角度看，任何一个化学反应能否进行，必需满足  $\Delta G < 0$  的条件。根据 3.3.1 节的混合电位理论，用次磷酸钠作还原剂的化学镀镍体系中主要反应如下：



阴阳两极的电极电位分别为：

$$E_{\text{氧化}} = -0.50 - 0.059\text{PH} \quad (3-18)$$

$$E_{\text{还原}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.257 \quad (3-19)$$

则反应前后自由能  $\Delta G$  的变化为：

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nF \varphi \\ &= -nF(E_{\text{还原}} - E_{\text{氧化}}) \\ &= -nF[(-0.257) - (-0.50 - 0.059\text{PH})] \\ &= -nF(0.243 + 0.059\text{PH}) \end{aligned} \quad (3-20)$$

无论是在碱性化学镀镍液中，还是在酸性化学镀镍液中，PH 值都是大于零的，所以(3-3)式中  $\Delta G < 0$  的条件总能满足。

因此根据热力学的理论，次磷酸钠能够从溶液中把  $\text{Ni}^{2+}$  还原出来。

### 3.3.3 化学镀镍的动力学理论

根据化学反应的动力学理论，化学反应速率的理论表达式是反应物和产物浓度的函数，其微分方程为：

$$\text{dc}_i/\text{dt} = f(\text{c}_A, \text{c}_B, \dots, \text{c}_N) \quad (3-21)$$

通常反应速率的方程具有如下的形式：

$$\text{dc}_A/\text{dt} = k \text{c}_A^\alpha \text{c}_B^\beta \text{c}_C^\gamma \dots \quad (3-22)$$

由 Arrhenius 理论:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (3-23)$$

式中:  $k$  为反应速率常数,  $k_0$  为一常数,  $E_a$  为反应活化能。

因此(3-5)可写成:

$$v = dc_A/dt = k | c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \cdots | \exp(-E_a/RT) \quad (3-24)$$

由化学镀镍反应的混合电位理论, 化学镀镍化学反应为:



由(3-7)式, 该反应的反应速率方程为:

$$v = dNi^0/dt = k [H_2PO_2^-]^\alpha [Ni^{2+}]^\beta [H^+]^\gamma \exp(-E_a/RT) \quad (3-25)$$

对上式两边取对数:

$$\lg v = \lg k + \alpha \lg [H_2PO_2^-] + \beta \lg [Ni^{2+}] + \gamma \lg [H^+] - E_a/RT \quad (3-26)$$

两边分别求导:

$$\frac{\partial \lg v}{\partial \lg [H_2PO_2^-]} = \alpha \quad (3-27)$$

$$\frac{\partial \lg v}{\partial \lg [Ni^{2+}]} = \beta \quad (3-28)$$

$$\frac{\partial \lg v}{\partial \lg [H^+]} = \gamma \quad (3-29)$$

$$\frac{\partial \lg v}{\partial \lg [-1/T]} = \frac{E_a}{R} \quad (3-30)$$

则以  $\lg v$  为纵坐标, 分别以  $\lg [H_2PO_2^-]$ ,  $\lg [Ni^{2+}]$ ,  $\lg [H^+]$ ,  $\lg [Ni_2P]$  和  $(-1/T)$  为横坐标作图, 根据各曲线的斜率可求出  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma$  和反应活化能  $E_a$ 。反应体系总的级数为  $(\alpha + \beta + \gamma)^{cat}$ 。对于酸性镀液, 反应起始阶段,  $Ni^{2+}$  和  $H^+$  的浓度较大且  $[Ni^{2+}] \gg [H^+]$ , 络合剂对两者同样具有亲和性, 两者的络合相互竞争, 结果使得在一定范围内  $[Ni^{2+}]$  的变化没有  $[H^+]$  明显, 导致总的反应对  $Ni^{2+}$  的反应级数为零。随着反应的进行, 总反应级数和对各物质的反应级数都有可能不断变化。

### 3.4 化学镀镍实验工艺研究

光纤化学镀镍的目的是为了在以活化的光纤表面镀上一层导电性良好的镍磷合金，作为电镀具有磁致伸缩性能的镍钴合金。

#### 3.4.1 化学镀镍液各组分的作用与选择：

##### 1. 主盐

化学镀液中主盐是镍盐，向溶液提供  $\text{Ni}^{2+}$  使化学镀能够连续进行。使用得最多的是硫酸镍，其次是氯化镍，但由于氯化镍价格高，而且易吸湿结块所以用得较少。本实验采用  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

##### 2. 还原剂

还原剂有次磷酸钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )、硼氢化物( $\text{NaBH}_4$  或  $\text{KBH}_4$ )及其衍生物(如胺基硼烷)，和胍( $\text{N}_2\text{H}_4$ )等，其中硼氢化物的还原能力最强，次磷酸盐次之，胍的还原能力最弱，但是胍作为还原剂时所获得的镀层的磷含量低，导电性和磁性能都接近纯镍，所以这种镀层适合于特殊用途。硼氢化物作还原剂的特点是镀层中含有一定量的硼，反应快。鉴于胍有致癌的毒性，硼氢化物价格昂贵，实验中采用了最常用的次磷酸钠作还原剂。它在镀液中通过催化脱氢，提供活泼的原子氢，把镍离子还原成金属，由于部分反应产物中有磷产生，故镀层中也含有磷的成分。

##### 3. 络合剂

络合剂的作用是使镍离子生成络合物，控制沉积速度，同时防止镍离子生成氢氧化物沉淀。络合剂的种类很多，主要根据镀液的酸碱性选择不同的络合剂。对酸性镀液，一般选用柠檬酸钠、丙酸和乳酸等等；碱性镀液则选择酒石酸钠或乙二胺等作络合剂。本实验用乳酸和丙酸。

##### 4. 添加剂

添加剂包括稳定剂、润湿剂和 PH 调整剂。

##### (1) 稳定剂

稳定剂的作用是掩蔽镀液中产生的活性晶核，从而防止镀液沉淀或

分解。稳定剂有硫脲、铅的氯化物和锡的硫化物等。稳定剂的特点是用量必需很小。本实验选用硫脲。

### (2) 润湿剂

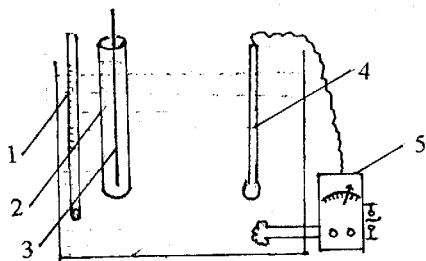
镀液中加入适量的润湿剂以降低镀液与镀件表面之间的张力，提高镀液对镀件的浸润能力，从而改善镀层与基体的结合力。润湿剂的种类繁多，一般使用阴离子表面活性剂。本实验使用十二烷基磷酸钠。

### (3) PH 调整剂

镀液中加入 PH 调整剂的目的是将 PH 值调整到所要求的范围内，通常使用的有酸类和碱类，该实验选用氨水。

## 3.4.2 实验装置

化学镀镍的实验装置如图(3-1)所示：



1 温度计 2 反应器 3 被镀光纤 4 温度传感器 5 温控仪

图 3-1 化学镀镍实验装置图

## 3.4.3 化学镀镍的工艺选择

本研究是用正交设计法研究镀液中各化学和物理变量间交互作用及其对沉积速度和镀层性能的影响，从而确定最适宜的配方和工艺条件。

### 1. 实验方案的设计

镀液的成分选择如前所述，实验选定硫酸镍次磷酸钠 PH 值乳酸(含

丙酸)十二烷基酸钠及其交互作用在 75℃~95℃ 之间对沉积速度和镀层性能的影响。每个因素取五个水平, 得到如表(3-2)的因素水平表。<sup>[7]</sup>

表 3-2 因素水平表

| 因素<br>水平 | A<br>硫酸镍<br>(g/l) | B<br>次磷酸钠<br>(g/l) | C<br>乳酸(含丙酸<br>2ml)(ml/l) | D<br>十二烷基磷酸钠<br>(5%)(ml/l) | E<br>PH 值 | F<br>温度<br>(℃) |
|----------|-------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|----------------|
| 1        | 15                | 10                 | 30                        | 1                          | 4.0       | 75             |
| 2        | 20                | 15                 | 32                        | 2                          | 4.5       | 80             |
| 3        | 25                | 20                 | 34                        | 3                          | 5.0       | 85             |
| 4        | 30                | 25                 | 36                        | 4                          | 5.5       | 90             |
| 5        | 35                | 30                 | 38                        | 5                          | 6.0       | 95             |

## 2. 实验

根据“正交”设计法选取 6 因素 5 水平的正交试验表  $L_{25}(5^6)$ , 实验安排如表(3-3)。实验以镀速和镀层光亮度为指标, 镀速是以 15 厘米长被镀光纤在 1 小时内增重来衡量的。

表 3-3 实验方案设计表

| 列号<br>试号 | A | B | C | D | E | F | 镀速<br>(毫克/小时) | 光亮度 |
|----------|---|---|---|---|---|---|---------------|-----|
| 1        | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3.72          | 不光亮 |
| 2        | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 5.41          | 半光亮 |
| 3        | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 6.80          | 光亮  |
| 4        | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 9.23          | 很光亮 |
| 5        | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 9.01          | 光亮  |
| 6        | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 9.36          | 很光亮 |
| 7        | 2 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 3.97          | 不光亮 |
| 8        | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 5.27          | 半光亮 |
| 9        | 2 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 6.77          | 半光亮 |

续上表:

|    |   |   |   |   |   |   |      |     |
|----|---|---|---|---|---|---|------|-----|
| 10 | 2 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 8.56 | 半光亮 |
| 11 | 3 | 1 | 3 | 5 | 2 | 4 | 4.27 | 半光亮 |
| 12 | 3 | 2 | 4 | 1 | 3 | 5 | 9.30 | 很光亮 |
| 13 | 3 | 3 | 5 | 2 | 4 | 1 | 3.25 | 不光亮 |
| 14 | 3 | 4 | 1 | 3 | 5 | 2 | 8.92 | 很光亮 |
| 15 | 3 | 5 | 2 | 4 | 1 | 3 | 9.13 | 很光亮 |
| 16 | 4 | 1 | 4 | 2 | 5 | 3 | 6.68 | 光亮  |
| 17 | 4 | 2 | 5 | 3 | 1 | 4 | 7.32 | 光亮  |
| 18 | 4 | 3 | 1 | 4 | 2 | 5 | 9.30 | 很光亮 |
| 19 | 4 | 4 | 2 | 5 | 3 | 1 | 6.54 | 半光亮 |
| 20 | 4 | 5 | 3 | 1 | 4 | 2 | 7.21 | 光亮  |
| 21 | 5 | 1 | 5 | 4 | 3 | 2 | 7.68 | 光亮  |
| 22 | 5 | 2 | 1 | 5 | 4 | 3 | 9.07 | 很光亮 |
| 23 | 5 | 3 | 2 | 1 | 5 | 4 | 9.21 | 很光亮 |
| 24 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 5 | 7.89 | 光亮  |
| 25 | 5 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 4.33 | 不光亮 |

### 3.实验结果分析

为了求出最佳工艺条件，必需找出各因素在不同水平下的沉积速度及光亮度。对于光亮度这一指标采用打分方法进行统计分析，光亮度的四个等级“不光亮”“半光亮”“光亮”“很光亮”分别对应 50，60，80 和 90 分。实验结果分析如表(3-4)。

表中各列的  $K$ ， $k$  和  $R$  的计算：

$K_i(\text{第 } j \text{ 列}) = \text{第 } j \text{ 列中数字“} i \text{”对应指标之和}$

$k_i(\text{第 } j \text{ 列}) = K_i(\text{第 } j \text{ 列})/5$

$i=1, 2, \dots, 5$

$j=1, 2, \dots, 7$

$R(\text{第}j\text{列}) = \text{第}j\text{列中的 } k_1、k_2 \cdots \text{中最大的减去最小的差。}$

表 3-4 实验结果分析表(1)—镀速

| 光<br>亮<br>度 |                | A     | B     | C     | D     | E     | F     |
|-------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             | K <sub>1</sub> | 34.17 | 31.72 | 39.57 | 36.21 | 36.21 | 21.81 |
|             | K <sub>2</sub> | 30.93 | 35.07 | 39.65 | 31.79 | 30.08 | 34.49 |
|             | K <sub>3</sub> | 34.87 | 33.83 | 30.14 | 36.73 | 38.88 | 38.45 |
|             | K <sub>4</sub> | 37.05 | 39.35 | 34.81 | 39.31 | 36.06 | 38.59 |
|             | K <sub>5</sub> | 39.96 | 38.24 | 34.03 | 34.16 | 37.79 | 44.86 |
|             | k <sub>1</sub> | 6.83  | 6.34  | 7.90  | 7.24  | 7.24  | 4.36  |
|             | k <sub>2</sub> | 6.02  | 7.01  | 7.93  | 6.36  | 6.02  | 6.90  |
|             | k <sub>3</sub> | 6.97  | 6.77  | 6.03  | 7.35  | 7.78  | 7.69  |
|             | k <sub>4</sub> | 7.41  | 7.87  | 6.96  | 7.86  | 7.21  | 7.72  |
|             | k <sub>5</sub> | 7.99  | 7.65  | 6.81  | 6.83  | 7.56  | 8.97  |
|             | R              | 1.97  | 1.53  | 1.9   | 1.5   | 1.76  | 4.61  |
| 镀<br>速      | K <sub>1</sub> | 360   | 360   | 370   | 370   | 370   | 370   |
|             | K <sub>2</sub> | 320   | 370   | 350   | 380   | 310   | 370   |
|             | K <sub>3</sub> | 380   | 370   | 350   | 390   | 320   | 400   |
|             | K <sub>4</sub> | 390   | 380   | 370   | 360   | 400   | 380   |
|             | K <sub>5</sub> | 390   | 360   | 390   | 380   | 390   | 430   |
|             | k <sub>1</sub> | 72    | 72    | 74    | 74    | 72    | 52    |
|             | k <sub>2</sub> | 64    | 74    | 70    | 76    | 62    | 74    |
|             | k <sub>3</sub> | 76    | 74    | 70    | 78    | 64    | 80    |
|             | k <sub>4</sub> | 78    | 76    | 74    | 72    | 80    | 76    |
|             | k <sub>5</sub> | 78    | 72    | 78    | 76    | 78    | 86    |
|             | R              | 14    | 4     | 8     | 6     | 18    | 34    |

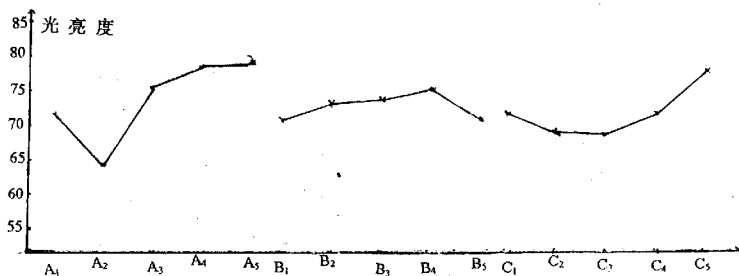
从上述正交实验的结果可得出 5 个因素对两个指标的主次关系为:

(1) 光亮度: FEACDB

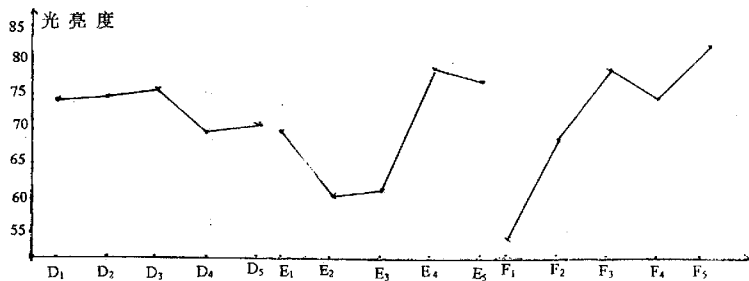
(2) 镀速: FACEBD

4. 趋势图(指标—因素图)

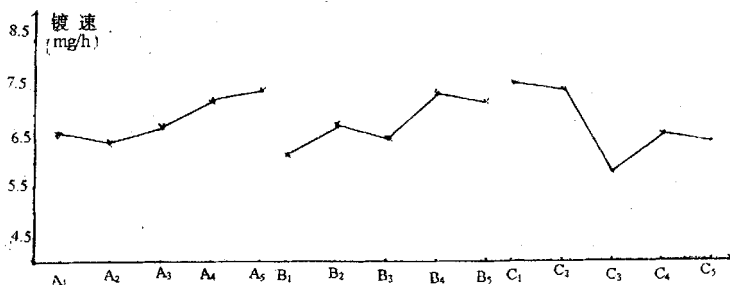
为便于分析结果作出各个指标随各因素变化趋势图(3-2)如下。



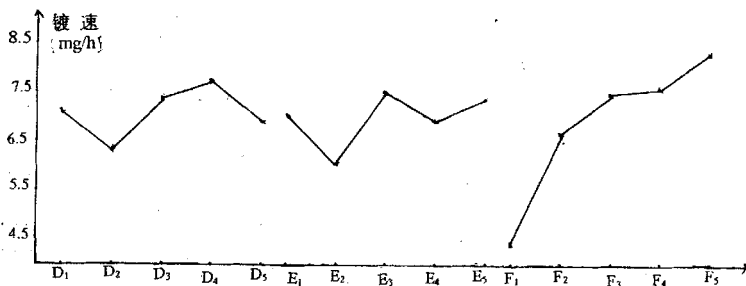
(1)



(2)



(3)



(4)

图 3-2 因素—指标图

从图中不难得到以下结论：

(1)随 PH 值和温度的升高，镀速总的趋势是增大，随着镀速的增大，在一定范围内镀层的光亮度也随着增大。

(2)随主盐和还原剂的浓度增大，镀速呈增大的趋势，随络合剂的浓度增大，镀速下降。

(3)作为表面活性剂的十二烷基硫酸钠的用量要适中。

### 3.5 小结

本节通过大量的实验对光纤表面化学镀镍的工艺参数进行了优化, 根据实验结果总结出如下结论:

(1) 镀液温度是影响镀速和电场质量的主要因素, 实验表明温度和 PH 值太低时, 化学镀无法顺利进行, 只有局部区域能镀上。但是温度和 PH 值也不能过高, 否则镀速太快会影响镀层光亮度, 并且出现镀层内应力大、结合力不好、起皮、不平整、镀层脱落等现象, 甚至会引起镀液分解。

(2) 十二烷基酸钠能改善镀层状况, 但其用量应取在  $D_3$  最合适, 即每升加 3 毫升 5% 的十二烷基酸钠的水溶液, 使镀液中十二烷基酸钠的浓度维持在 6ppm。

(3) 主盐的应在  $A_4$  左右, 还原剂量最好在  $B_3$  到  $B_4$  之间, 络合剂在  $C_4$  附近。

综上所述, 光纤表面化学镀镍的最佳配方及工艺条件为:

|      |                        |         |
|------|------------------------|---------|
| 硫酸镍  | $NiSO_4 \cdot 7H_2O$   | 30g/l   |
| 次磷酸钠 | $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ | 23g/l   |
| 乳酸   | $CH_3CHOHCOOH$         | 35g/l   |
| 丙酸   | $CH_3CH_2COOH$         | 2g/l    |
| 稳定剂  |                        | 适量      |
| 润湿剂  |                        | 适量      |
| PH   |                        | 4.5~5.5 |
| 温度   |                        | 85℃~95℃ |

## 第四章 电镀镍钴合金

### 4.1 概述

电镀是一门年轻的学科，第一次电镀镍是在 150 年前。电镀镍只是在最近 70 年才有很大进展。1837 年，G.Bird 电解氯化镍溶液几小时后，在铂电极上获得了一层金属镍。1840 年，工业上第一个镀镍专利授给了英国的 J.Shore，第一位使电镀镍工业化的人是美国人 I.Adams 博士，他于 1866 年电镀了煤气喷灯嘴。1910 年美国的 O.P.Watts 教授发表了一种电镀液配方：<sup>[1]</sup>

|     |                                           |        |
|-----|-------------------------------------------|--------|
| 硫酸镍 | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 240g/l |
| 氯化镍 | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 20g/l  |
| 硼酸  | $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | 20g/l  |

这种配方经受了时间的考验，甚至现在的大部分工业上的电镀镍仍在使用，只有很小的改变。Watts 教授全面描述了这种溶液优于其它镀镍液并指出其适合于高电流密度和温度。目前，氨基磺酸镍溶液也广泛用于电镀。

电镀合金大约开始于 1840 年，最早得到是电镀贵金属合金。1842 年 Roulez 用电沉积的方法得到黄铜和青铜。1916 年，有人开始研究电镀合金中沉积电位和工艺条件对镀层组成的影响。随后，电沉积合金性能与结构也开始得到研究。

随着现代工业的发展，对材料的表面性能提出了越来越高的要求，电镀技术也得到了迅猛发展。以往主要是依靠单金属电镀层的方法现在已远不能满足对金属镀层的性能要求和日益增长的需要。<sup>[2]</sup>不同金属组成的合金镀层可以得到各种特殊的表面性能。合金镀层是指两种或两种以上金属的镀层，不管这些金属的存在形式和结构如何，只要他们结晶致

密,凭肉眼不能区别开来,均可称为合金镀层。得到合金镀层的方法很多,可以采用热熔法,真空镀法,离子镀法,溅射法,化学镀法,和电镀法。

电镀合金是利用电化学方法使两种或两种以上的金属(包括非金属)共沉积的过程。一般电镀合金中最少组分的含量应在 1%以上(质量比)。根据电镀合金的特性和应用来分类,电镀合金大致可分为以下几种:<sup>[29][30]</sup>

### (一)电镀防护性合金

目前已在生产上应用的这类合金有锌镍合金, 锌铁合金, 锡锌合金和镉钛合金等。它们对钢铁基体来说属于阳极镀层, 具有电化学保护作用。所以是很好的防护性镀层, 这类镀层具有低氢脆的特点。

### (二)电镀装饰性合金

由于镍价格较高, 所以代镍镀层的发展引起人们的重视。用铜锡合金和镍铁合金作为镀铬层可以减少镍的消耗量。近几年来用于装饰目的的仿金电镀已引起人们的兴趣, 如铜锡合金等。

### (三)电镀贵金属合金

主要是指以金、银、钯等贵金属为基的合金, 如金钴、金镍和金银等。这类合金多用于电子元器件上, 有特殊的使用要求。

### (四)电镀功能性合金

由合金镀层具有特殊性能和使用上的特殊要求, 这类合金镀层又可分为可焊性, 耐磨性和磁性等。

1.可焊性合金: 最常用的可焊性合金是含锡 60%(质量比)的锡铅合金, 它在印制电路板上得到广泛的应用。

2.耐磨性合金: 铬基合金和镍基合金具有很高的硬度和良好的耐磨性。如铬镍合金和铬钼合金等。

3.磁性合金: 镍钴和镍铁等磁性合金已在计算机和磁记录装置上作为记忆元件使用。其它如钴铁、钴铬、铁钴镍和镍钴磷也具有良好的磁性。

电镀得到的合金与其它方法得到的合金比较, 一般具有以下特点:

1. 可获得热熔法制得的合金相图上没有的合金相。
2. 可获得水溶液中难以单独电沉积的金属。
3. 易获得高熔点金属与低熔点金属形成的合金。
4. 易获得其它方法很难制备的非晶态合金，非晶合金有优异的性能<sup>[19]</sup>。
5. 电镀法制得的合金比一般方法得到的合金硬度高，耐腐蚀性好。

本论文的目的是为了获得具有磁致伸缩性能的电镀镍钴合金。镍钴合金电镀起源于 1936 年，由美国的 Weisberg 和 Stoddard 及德国的 Hinrichsen 同时开发。到五十年代，近二十年的时间里，含钴 18% 的电镀镍钴合金是最主要的“光亮镍”镀层之一。最初的镍钴镀层的应用属活化性和装饰性的目的。但随对镀层性能和结构的认识，人们逐渐认识到镍钴合金镀层的许多优良的物理、化学和机械性能，具有广泛的用途。由于它具有较高的硬度而可用于电铸，具有比光亮镍镀层更高的耐蚀性和耐磨性而可用作防护装饰性镀层；具有较低的析氢电位而可用作阴极析氢材料。<sup>[19][24]</sup>

总之，电镀合金有很多特点，也有着广泛的用途。

## 4.2 电镀镍钴合金原理

金属的电沉积就是在外电场的作用下, 金属从电解质溶液中沉积到阴极表面的过程。电镀液中金属离子的还原过程一般有以下过程:

1. 液相传质过程: 反应物粒子由溶液向电极表面附近传送;
2. 电子转移步骤: 反应物粒子在电极表面上得到电子;
3. 电结晶步骤: 产物形成新相<sup>[30]</sup>

### 4.2.1 液相传质过程

传质过程有三种方式, 分别是电迁移、对流和扩散。

#### 1. 电迁移<sup>[31]</sup>

电解质溶液中的带电粒子(离子)在电场的作用下沿一定的方向移动的现象称为电迁移。

电镀体系由阴极、阳极和电解质溶液组成, 当体系中有电流通过时, 阳极和阴极之间就形成了电场, 在这个电场的作用下, 电解质溶液中的阴离子就会定向地向阳极移动, 而阳离子向阴极移动。通过电迁移作用, 输运到电极附近的离子有些是参与电极反应的, 有些不参加电极反应, 只起传导电流的作用。

由于电迁移作用而使电极表面附近溶液中某种离子浓度发生变化的数量可用电迁移量来表示。所谓流量, 就是单位时间内, 在单位截面积上流过的物质的量, 其数学表达式是:

$$J_i = \pm c_i v_i = \pm c_i u_i E \quad (4-1)$$

$J_i$  是  $i$  离子的电迁移流量( $\text{m}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )

$c_i$  是  $i$  离子的浓度( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$v_i$  是  $i$  离子的电迁移速度( $\text{cm}/\text{s}$ )

$u_i$  是  $i$  离子的淌度( $\text{cm}^2/\text{sV}$ )

$E$  是电场强度( $\text{V}/\text{cm}$ )

$\pm$  表示阴阳离子的运动方向, 阳离子为“+”, 阴离子为“-”

## 2. 对流 [30]

对流是一部分溶液和另一部分溶液之间的相对流动。对流可以由于溶液各部分之间存在密度差或温度差而引起(自然对流),也可以是由于外力的搅拌引起(强制对流)。

i 离子的对流量  $J_i$  为:

$$J_i = c_i v_x \quad (4-2)$$

$v_x$  是与电极表面垂直方向上的液体流速(cm/s)

$c_i$  是离子的浓度(mol/cm<sup>3</sup>)

## 3. 扩散

当溶液中某组分存在浓度差时,该组分将自发地从浓度高的区域向浓度低的区域移动,电镀过程中随着电极反应的进行,由于扩散过来的反应粒子的数量远小于电极反应的消耗量,故浓度梯度也由小加大,反应浓度差的范围不断扩展,此时发生扩散的液层中,反应粒子的浓度随时间的不同和距电极表面的距离不同而不断变化。随时间的推移,扩散速度不断提高,使扩散过来的反应粒子和电极反应所消耗的粒子数相等,则达到动态平衡,此时扩散过程为稳态扩散。

稳态扩散流量可由菲克(Fick)第一定律确定:

$$J_i = - D_i (dc_i/dx_i) \quad (4-3)$$

$J_i$  是离子的扩散流量(mol/cm<sup>2</sup> · s)

$D_i$  是离子的扩散系数(cm<sup>2</sup>/s)

$dc_i/dx_i$  是离子的浓度梯度(mol/cm<sup>4</sup>)

“ - ” 表示扩散传质方向与浓度增大的方向相反

液相传质的三种方式共存于电镀液同一体系中,故它们之间存在着相互联系、相互影响。[30]

## 4.2.2 电子转移过程

进行电子转移步骤时,意味着电极上发生两种情况:一个是有化学

反应发生，另一个是有对流发生。也就是说电子转移步骤是将化学反应与电流紧密地联系在一起。电极上发生的电子转移反应是有方向性的，或者是反应物将电子传给了电极，发生氧化反应；或者是电极将电子转移给反应物发生还原还原。

电镀镍钴合金的电极过程是多电子电极反应。多电子电极反应总是分成好几个步骤进行的，其中有电子转移步骤，由过渡态理论，也有表面转化步骤。

由过渡态理论，用电流密度表示的电极反应速度为：

$$I = nFk_c \exp(-\Delta G/RT) \quad (4-4)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \sigma nF\phi \quad (4-5)$$

对氧化过程  $\sigma = -\beta$  ; 对还原过程  $\sigma = \alpha$

$$\alpha + \beta = 1 \quad (4-6)$$

带有  $nF$  电量的一摩尔粒子在电场中转化到活化态比没有界面电场时增加克服电场作用而消耗的功为  $\sigma nF\phi$  ( $\phi$  为零标电极电位)。

对于单电子的电极反应  $n=1$ ，则：

$$I' = Fk'_c \exp(-\Delta G'/RT) \quad (\text{正反应}) \quad (4-7a)$$

$$I'' = Fk''_c \exp(-\Delta G''/RT) \quad (\text{逆反应}) \quad (4-7b)$$

镍钴合金的电沉积为两原子的反应，电极过程为：



式中  $O$  为  $Ni^{+2}$  或  $Co^{+2}$ ， $R$  为  $Ni$  或  $Co$ 。反应历程为：



则由单电子电极反应速度表达式(4-7a)和(4-7b)得到(4-9b)式的动力学规律为：

$$I'_2 = Fk'_2 c_X \exp(-\alpha_2 F\phi/RT) \quad (4-10a)$$

$$I''_2 = Fk''_2 c_R \exp(\beta_2 F\phi/RT) \quad (4-10b)$$

步骤(1)处于平衡态，故：

$$I'_1 = I''_1 \quad (4-11)$$

又对于双电子电极反应, 电极反应的净电流密度  $I$  为各单电子转移步骤之和, 稳态时串联的各单元步骤的速度相等, 易得到双电子电极反应的动力学公式为:<sup>[30]</sup>

$$I = I_0 [\exp(-\alpha'_2 F \Delta \varphi / RT) - \exp(-\alpha''_2 F \Delta \varphi / RT)] \quad (4-12)$$

### 4.2.3 电结晶过程

金属电沉积过程包括金属与溶液晶面间发生的各种过程和电极上晶核的形成与晶体的生长过程。

#### 一. 理想晶面的生长

理想晶面是指不存在晶粒之间的界面的单晶面, 当过电位不大时, 结晶过程可在晶体晶格上生长。晶面生长可有两种历程, 一种是电子转移步骤与结晶步骤合一; 另一种历程是电子转移步骤与结晶分开进行。后者比前者所需的活化焓要小。实际晶体的生长过程要比理想晶面的生长复杂得多。

#### 二. 实际晶体的生长过程

实际晶体的生长, 由于原子层的分配不当, 使得晶体的表面总存在着大量的螺位错边。这些螺位错边提供了一种晶体生长方式, 即无需经过晶核形成阶段, 而是在原有基体晶格上继续生长。如图(4-1)所示。晶

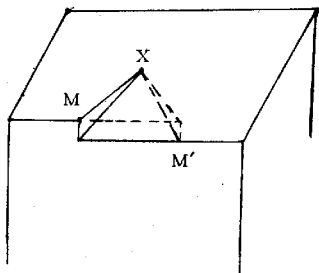


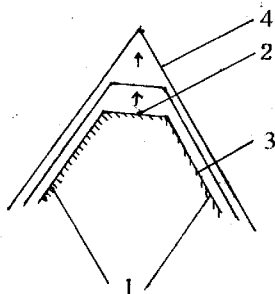
图 4-1 晶体沿台阶生长示意图

面上存在一个台阶, 吸附原子扩散至台阶的拐角处进入晶格, 从起点  $X$

至终点 M 成排地成长, 起始点 X 不变, 而 M 点不断前移, 如移至 M' 点, 该位错边推进一周, 晶体向上生成一个新的原子层。按照这种方式, 晶体沿通过 X 点并垂直于晶向的轴旋转生长, 绕成一个螺旋形。

这种台阶只有单原子层厚度, 叫微观台阶。还有一种台阶叫宏观台阶, 可在显微镜下观察到。在晶体的生长过程中, 会出现许多微观台阶合并成宏观台阶的情况。这主要决定于微观台阶的生长速度。

不同晶面的电沉积速度是不同的, 因为晶体表面的特性与原子的排布有关, 因而吸附原子与不同的晶面的结合键能也不同。例如, 当吸附原子沉积在镍(面心立方)的(111), (100)和(110)晶面上时, 将分别与 3, 4, 5 个晶格原子相邻, 并与它们键合。显然随着相邻接的原子数目最多, 金属电沉积的速度增大。由于不同晶面上金属电沉积的速度不同, 快速生长的晶面消失快, 而生长慢的晶面存在较长久, 最后有可能保留下来。如图(4-2)。<sup>[33]</sup>



1.慢生长晶面 2.快生长晶面 3.初始晶面 4.最终晶面

图 4-2 不同晶面生长速度不同示意图

## 4.2.4 合金电沉积的条件和电流分配

### 一、沉积条件

目前, 对于金属合金共沉积的研究不多。由于金属共沉积需考虑两种

或两种以上金属的电沉积规律，因而对金属共沉积规律和理论的研究更加困难。

对于二元合金共沉积应具备以下条件：

1. 合金中两种金属至少有一种金属能单独从水溶液中沉积出来，有些金属如钨、钼，虽不能单独从水溶液中沉积出来，但可与另一种金属如铁、钴和镍同时从水溶液中实现共沉积。

2. 金属共沉积的基本条件是金属的析出电位要十分接近或相等。

在金属共沉积体系中，合金或一个金属的极化值是无法测出的，也不可能由理论计算出。故理论上对两种金属析出电位相等的要求实际应用价值并不大。对于镍和钴的标准电极电位分别为 $-0.25\text{V}$ 和 $-0.277\text{V}$ ，比较接近，故通常可从它们盐的水溶液中沉积出来。<sup>[19][24]</sup>

## 二. 电流分配

对于同一阴极电位下，某种金属离子放电的分电流大小依据合金类型而不同。对于镍钴两种金属离子共沉积形成固溶体，如图(4-3)。由于

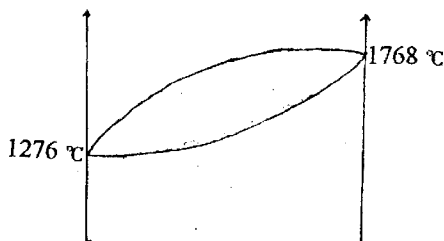


图 4-3 镍钴二元合金相图

金属镀液的浓度一般较大，可以认为阴极与溶液界面的双电层结构是紧密的。另外合金的零电荷电位与组分金属的零电荷电位不同。合金的零电荷电位一般是介于两组分的金属零电荷电位之间。零电荷电位的改变影响金属离子的放电速度。当两种金属两种共同放电形成固溶体时，组分金属离子在阴极还原的速度不同于该金属离子单独还原时的速度。当组分金属的零电荷电位比纯金属的零电荷电位负时，共沉积情况

下，它们的沉积速度减小，若组分金属的零电荷电位比金属正时，则共沉积时的速度增大。金属离子共沉积形成的金属合金其组成决定于各分组的电流密度的比值。<sup>[18], [24]</sup>

#### 4.2.5 电沉积合金的结构及其影响因素

合金镀层的结构大多是过饱和固溶体，这类镀层热处理后将转变为混相结构。若电位较负的金属在析出时具有较高的过电位，当其值超过电位较正的金属，且因异类原子进入其点阵而造成晶格畸变时，便有可能形成过饱和固溶体相。当电位较负的金属在电位较正的金属上生成自己有困难时，若沉积电位低于形成该相电位，那么形成的将是单相过饱和固溶体。电沉积合金一般容易形成层状结构，这是由于阴极扩散层内，组分金属浓度的周期性变化所致。阴极表面特性往往对于某一组分金属离子优先沉积，从而阻碍了另一组分金属在阴极上沉积。由于优先沉积的离子浓度大量消耗，而另一组分金属离子则在阴极与溶液界面上积累，促使另一组分金属离子优先沉积，于是阴极附近金属离子的运动和放电处于平衡状态。这种周期性现象的发生就是由于合金沉积过程中阴极表面的浓度产生周期性的变化所致。<sup>[22]</sup>

电沉积合金结构受多种因素的影响，主要有以下几点：

(1) 电沉积合金的结构有时处于介稳状态，但在加热条件下可转化为稳定的、从平衡相图上预测的相结构。多数情况下这种介稳特性并不影响合金镀层的应用，因为在多数情况下，这种相转变温度比室温高得多，而不会影响合金镀层的应用。

(2) 沉积电位对合金结构有决定性的作用。对于金属的共沉积过程，有时电位尚未达到电位较正金属的平衡电位，电位较负的金属也可能在已沉积的电位较正的金属上发生共沉积，即所谓欠电位沉积现象。当电位较负的金属在电位较正的金属上生成自己的相较困难时，若沉积电位低于形成这个相的电位，则形成的合金是单相固溶体。若电位较负的金

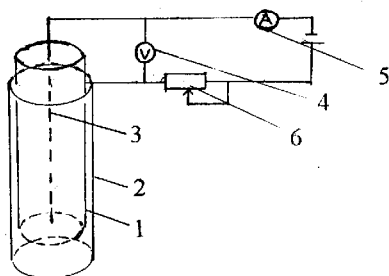
属在沉积时具有很高的过电位，便很有可能形成过饱和固溶体。电沉积合金的结构类型主要取决于电位较负的金属的沉积过电位。

3. 电镀液的组成和工艺条件对于沉积合金的结构也有影响。<sup>[18], [24]</sup>

### 4.3 电镀镍钴合金工艺

#### 4.3.1 光纤电镀的实验装置

由于本实验属探索性实验，镀液中各成分并不是每次施镀时都维持在同一值，故电镀槽的阳极统一采用纯镍板，镀液成分的维持通过适时添加  $\text{Co}^{2+}$ ，而不是相应采用镍钴合金。光纤上电沉积镍钴合金的实验装置如图(4-4)所示：



1.阳极(纯镍箔) 2.电镀槽 3.阴极(镀镍光纤) 4.伏特表 5.安培表 6.滑线变阻器伏特表

图 4-4 电镀镍钴合金实验装置示意图

#### 4.3.2 电镀液的组成及工艺条件

镀液的配方及工艺条件：

|     |                                           |              |
|-----|-------------------------------------------|--------------|
| 硫酸镍 | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 100~200(g/l) |
| 氯化镍 | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 3(g/l)       |
| 硫酸钴 | $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 1~20(g/l)    |
| 硼酸  | $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | 30(g/l)      |
| 添加剂 |                                           | 适量           |
| PH  |                                           | 4.0~5.0      |

温度

室温

 $D_k(A/dm^2)$ 

1~5

## 1. 主盐

硫酸镍、氯化镍和硫酸钴都是主盐，是电镀层中镍钴的主要来源。镍钴合金共沉积属异常共沉积，钴比镍优先在阴极上沉积，镀液中的钴盐含量的变化对镀层中钴含量影响大。

## 2. 阳极活化剂

氯化镍是阳极活化剂。5.3.1 中已说明电镀系统的阳极采用纯镍，若镀液中不含氯离子，镍阳极易极化，结果使槽压升高，电流下降，氯离子的引入可使阳极正常溶解，消除钝化现象，维持工艺条件的稳定。

## 3. 缓冲剂

本实验采用的缓冲剂是硼酸，它能有效稳定镀液的 PH 值，保证镀层质量并不会在镀层中引入杂离子。

考虑到本镀层的应用目的，电镀液中没有使用光亮剂，因为光亮剂会在镀层中引入杂质离子，而使镀层脆性增大，并会影响到磁性能。<sup>[8]</sup>

## 4.3.3 实验数据及其处理

一. 实验数据的获取<sup>[19]</sup>

## 1. 电镀液和电镀层中镍钴含量的确定

镀液中的镍钴都是以二价阳离子的形式存在，都能与 EDTA 络合。在氨溶液中，经过过硫酸铵氧化后，生成较稳定的三价钴和氨的络合物  $Co(NH_3)_6^{3+}$ ，使钴不能与 EDTA 络合，而镍无上述反应。因此含钴的镀镍液经过上述方法处理后，就可用 EDTA 直接滴定而不受钴的干扰。滴定时以紫脲酸铵为指示剂，终点由棕黄色变为紫色。

基体操作步骤是用移液管吸取镀液 1 毫升于 300 毫升锥形瓶中，加水 100 毫升及过硫酸铵 1 克，摇匀，加缓冲溶液 10 毫升，紫脲酸铵 0.1 克，以 0.05M EDTA 溶液滴定。则镍含量为：

$$m_{\text{镍}}(\text{g/L}) = M \times V \times 0.0587 \times 1000 \quad (4-13)$$

式中:  $M$  是标准 EDTA 溶液的克分子浓度

$V$  是耗用标准 EDTA 溶液的毫升数

镀液中钴含量的确定是在强碱性溶液中, 用紫脲酸铵作指示剂, 用 EDTA 滴定出镍钴含量。具体分析步骤是取 2ml 镀液于 250ml 锥形瓶中, 加水至 100ml, 加缓冲溶液 10ml, 紫脲酸铵约 0.1 克, 用 0.05M 的 EDTA 溶液滴定至由黄色变紫色为终点(A 毫升)。另用移液管吸取镀液 2ml 于 250ml 锥形瓶中, 加水至 100ml, 加氨水 10ml 及过硫酸铵 1 克, 煮沸至颜色不再改变。若出现沉淀, 则滴加少量稀硝酸使之溶解。冷却后加缓冲溶液 10ml, 紫脲酸铵 0.1 克, 用 0.05M EDTA 溶液滴定至溶液由棕黄色变紫红色为终点(B 毫升)。则其中的钴含量可由下式算出:

$$m_{\text{钴}}(\text{g/L}) = [M \times (A-B) \times 0.0589 \times 1000] / 2 \quad (4-14)$$

式中:  $M$  是标准 EDTA 溶液的克分子浓度

$A$  是滴定镍钴含量所消耗的标准 EDTA 的毫升数

$B$  是滴定镍所消耗的标准 EDTA 的毫升数

由以上结果可求出镍钴的摩尔百分含量:

$$C_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}} / M_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}} / M_{\text{Ni}} + m_{\text{Co}} / M_{\text{Co}}} \times 100\% \quad (4-15)$$

$$C = \frac{m_{\text{Co}} / M_{\text{Co}}}{m_{\text{Co}} / M_{\text{Co}} + m_{\text{Ni}} / A_{\text{Ni}}} \times 100\% \quad (4-16)$$

镀层中镍和钴含量的测定时, 先用稀硝酸溶解电镀层, 然后对所得溶液进行分析, 方法同上。

## 2. 分析中所用试剂的配制

### (1) 0.05M 标准乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液

称取化学纯乙二胺四乙酸二钠 20 克, 以水加热溶解后稀释之 1 升。

标定: 用 1:1 的盐酸溶解含有 4 位有效数字的金属锌粉(分析纯) 0.4 克于 250 毫升锥形瓶中后, 移入 100 毫升容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀,

用移液管吸取 20 毫升于 250 毫升锥形瓶中，加水 50 毫升，以氨水调节至微碱性，加入 PH 值等于 10 的缓冲溶液 10 毫升及铬黑 T 指示剂数滴，摇匀，以配制好的约 0.05M EDTA 标准溶液滴定至由红变蓝色为终点。

$$M = \frac{G \times 20 / 100}{V \times 0.06538} \quad (4-17)$$

式中：M 是标准 EDTA 溶液的克分子浓度

V 是耗用标准 EDTA 溶液的毫升数

G 是锌的质量(克)

## (2) PH=10 的缓冲溶液的配制

溶解 54 克氯化铵于水中，加入 350 毫升氨水(比重 0.89)，加水稀释至 1 升。

## (3) 紫脲酸铵

称取紫脲酸铵与氯化钠各 100 克，研磨混合均匀。

## (4) 铬黑 T

称取 0.5 克铬黑 T 加氯化钠 50 克研磨后备用。

## 3. 磁致伸缩性能的测定

本实验所获得的镀镍钴合金光纤的磁致伸缩性能实验数据属定性结果。测定的原理是让同一束光分成两束，其中一束通过固定于光纤末端的反射镜反射回来于另一束光相干，光纤置于外磁场中时，光纤外面的镍钴合金在磁场的作用下发生伸缩并带动光纤，从而使照射到光纤末端反射镜上光的光程发生变化，这样原来两束光的干涉条纹就会移动。从而测出合金的磁致伸缩性能。

实验所用光波的波长  $\lambda$  为  $6.328 \times 10^{-10}$  米。实验中的磁场由通电线圈提供，磁场与电流的关系为：

$$H(\text{特斯拉}) = 3.077 \pi \times 10^{-13} I$$

4. 实验数据如表(4-1)和表(4-2)所示：

表 4-1  $C_{Co(dep)}$  与  $C_{Co(sol)}$  和  $D_k$  的关系

| 镀液中钴含量<br>$C_{Co(sol)}$ | 阴极电流密度<br>$D_k(A/dm^2)$ | 施镀时间<br>(mins) | 镀层中钴含量<br>$C_{Co(dep)}$ |
|-------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| 2%                      | 2                       | 150            | 5.83%                   |
| 2%                      | 4                       | 120            | 5.11%                   |
| 2%                      | 6                       | 90             | 4.47%                   |
| 2%                      | 8                       | 60             | 3.80%                   |
| 2%                      | 10                      | 30             | 3.0%                    |
| 4%                      | 2                       | 150            | 9.21%                   |
| 4%                      | 4                       | 120            | 7.52%                   |
| 4%                      | 6                       | 90             | 6.90%                   |
| 4%                      | 8                       | 60             | 6.28%                   |
| 4%                      | 10                      | 30             | 5.34%                   |
| 6%                      | 2                       | 150            | 12.07%                  |
| 6%                      | 4                       | 120            | 10.34%                  |
| 6%                      | 6                       | 90             | 9.67%                   |
| 6%                      | 8                       | 60             | 8.89%                   |
| 6%                      | 10                      | 30             | 8.21%                   |
| 8%                      | 2                       | 150            | 16.27%                  |
| 8%                      | 4                       | 120            | 15.13%                  |
| 8%                      | 6                       | 90             | 14.23%                  |
| 8%                      | 8                       | 60             | 13.17%                  |
| 8%                      | 10                      | 30             | 12.05%                  |

表 4-2 光纤的磁致伸缩长度

| 镀层中钴含量<br>$C_{\text{Co(dep)}}\%$ | 线圈电流<br>$I(\text{A})$ | 光纤磁致伸缩<br>$\Delta L(\text{近似})$ |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 3.0%                             | 0.65                  | $0.5 \lambda$                   |
| 5.11%                            | 0.65                  | $0.5 \lambda$                   |
| 12.07%                           | 0.75                  | $0.5 \lambda$                   |
| 16.27%                           | 1.25                  | $0.5 \lambda$                   |

(5)根据前面的优化条件,实验获得的镀覆有镍钴合金的光纤断面如图(4-8)所示:

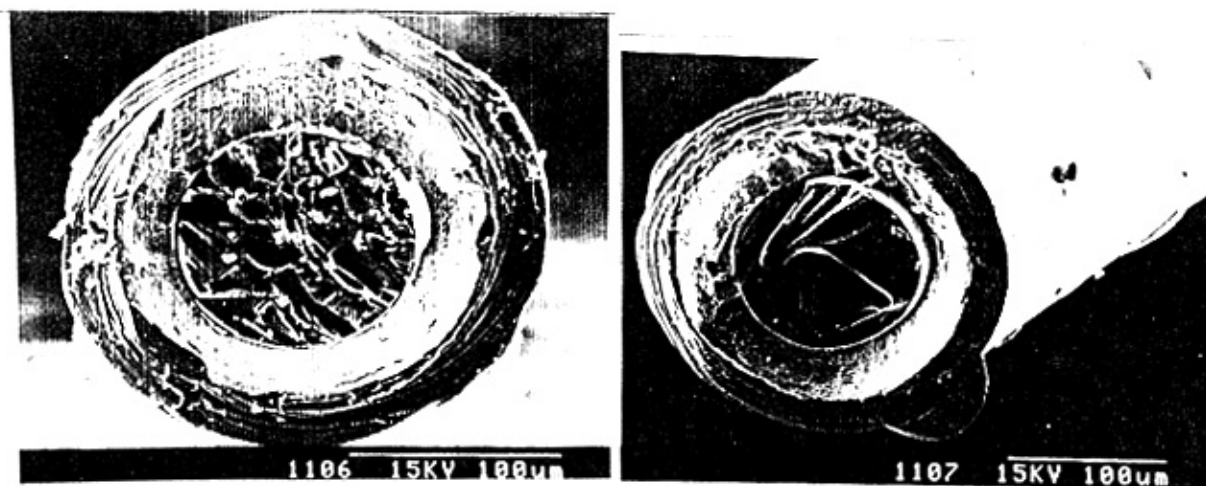


图 4-8 镀镍钴合金光纤的断面图

## 4.5 本章小结

本章首先简单介绍了电镀的发展历史和有关理论,然后通过实验研究了镀层的质量和其中钴含量对于镀液中的钴含量和电流密度的依赖关系。实验所得到的镀镍钴合金光纤均具有磁致伸缩性能。但由于镀层是在约只有 100 微米粗的光纤外表面,有些测试工作难以精确进行,所以部分工作还有待进一步努力。

## 第五章 结论与建议

### 5.1 结论

光纤的化学成分主要是石英玻璃，很脆，直径又很小，所以容易断；不导电，因此不能用直接电镀的方法使之表面金属化。故无论是工艺上还是实验操作上难度都很大。实验证明经适当的预处理可在其表面进行化学镀镍，然后以镍磷合金为基底进行电镀具有磁致伸缩性能的镍钴合金。最终实现了光纤表面金属化。因此本实验工作包括以下步骤：

1. 预处理(去胶，除油，化学粗化，敏化，活化，热处理)
2. 化学镀镍磷合金
3. 电镀镍钴合金
4. 性能测试

通过大量实验得到下列结论：

(1) 光纤在预处理时腐蚀要适当，既要充分腐蚀使表面达到微观不平，同时应注意到不可将光纤的包层完全腐蚀以至光不能被反射。腐蚀液的配方与腐蚀条件如下：

|     |                       |       |
|-----|-----------------------|-------|
| 氢氟酸 | $\text{HF}(40\%)$     | 35%   |
| 氟化铵 | $\text{NH}_4\text{F}$ | 20g   |
| 温度  |                       | 室温    |
| 时间  |                       | 35min |

(2) 敏化时间相对活化要长一些，活化之后要经适当的热处理是获得良好的化学镀层的保证。化学镀的工艺配方和条件优化如下：

|      |                                                    |       |
|------|----------------------------------------------------|-------|
| 硫酸镍  | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$          | 30g/l |
| 次磷酸钠 | $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 23g/l |
| 乳酸   | $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$                       | 35g/l |
| 丙酸   | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$                | 2g/l  |

|     |         |
|-----|---------|
| 稳定剂 | 适量      |
| 润湿剂 | 适量      |
| PH  | 4.5~5.5 |
| 温度  | 85℃~95℃ |

(3) 电镀层中的钴含量与阴极电流密度成反比，与镀液中的钴含量成正比。电镀的施镀条件如下：

|                             |                                           |              |
|-----------------------------|-------------------------------------------|--------------|
| 硫酸镍                         | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 100~200(g/l) |
| 氯化镍                         | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 3(g/l)       |
| 硫酸钴                         | $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 1~20(g/l)    |
| 硼酸                          | $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | 30(g/l)      |
| 添加剂                         |                                           | 适量           |
| PH                          |                                           | 4.0~5.0      |
| 温度                          |                                           | 室温           |
| $D_k(\text{A}/\text{dm}^2)$ |                                           | 1~5          |

## 5.2 建议

光纤表面化学镀以及电镀具有磁致伸缩性能的镍钴合金工艺技术目前研究得还不多，距离实用化阶段还有很多工作要做。本人根据对这一年多来工作的总结提出以下建议：

- (1) 解决光纤表面镍钴合金磁致伸缩性能的定量测试。
- (2) 镍钴合金的磁致伸缩性能与合金中的钴含量的关系尚不清楚，当然这个问题的解决有待于第一个问题的解决。
- (3) 进一步解决实验室成熟的工艺技术在向工业化生产的转化过程中把长度较长的光纤连续金属化这一难题。

## 致 谢

本论文是在导师迟兰洲教授和胡文成副教授的悉心指导下完成的，如果说我所做的工作有什么可取之处，那首先应该属于他们！

从我入学之初甚至之前，我的导师迟兰洲教授就给予我以大力的关怀与帮助！两年半之于人生未必不短，但这两年半之于我不可谓不重要。因为在导师循循善诱下，这两年里我不仅拓宽了专业知识而且对生活、对人生、对自我都有了更深的认识。

感谢我的两位导师，他们渊博的学术知识、严谨的工作态度、乐观的人生信条将会使我终生受益。也感谢何为老师、唐先忠老师、张敏老师以及化学系其他老师，他们都曾给予我大量指导和帮助。电子科大五系的老师给予了很大的支持和帮助，成都理工学院分析中心的老师为样品测试做了很多工作，在此向他们表示诚挚的致谢！

## 参考文献

- [1] 迟兰洲,胡文成. 电子工艺化学原理. 电子科大出版社,1995.
- [2] 伍学高. 化学镀技术. 四川科学技术出版社,1985.
- [3] 胡信国.化学镀镍的发展前景.电镀与精饰,Vol.17,No.3(1995).
- [4] 郭鹤桐.值得大力开发的非晶态镀层.电镀与精饰,Vol.16,No.1(1994).
- [5] 邸柏林.日本表面技术研究状况与发展动向一瞥.表面技术,Vol.22,No.1(1993).
- [6] 周晓军,刘永智.光纤微弱磁场传感技术研究进展.半导体光电,Vol.18,No.1(1997).
- [7] 刘迎春,叶湘滨.现代新型传感器原理与应用.国防工业出版社,1998.
- [8] F.Bucholtz,D.M.Dagenais,K.P.Koo,etc. Recent Developments in Fiber Optic Magnetostrictive Sensor. Fiber Optic and Laser Sensor,Vol.1367,No.VIII(1990).
- [9] 胡信国,李桂芝,苏贵品.化学镀镍的现状与发展.腐蚀科学与防护技术,Vol.5,No.1(1993).
- [10] 武汉大学,吉林大学等.无机化学.高等教育出版社,1983.
- [11] Amnon Yariv,Harry V.Winsor.Proposal for Detection of Magnetic Fields through Magnetostrictive Perturbation of Optical Fiber. Optics Letters,Vol.5,No.3(1989).
- [12] Martin Bayes,Inna Sinitskaya,Kevin Scheel,Russell House.The Relationship Between Phosphorous Content and Physical Properties of Electroless Nickel Deposits. Metal Finish,Vol.69,No.4(1991).
- [13] 吴之传,陶庭先.陶瓷表面化学镀镍.材料保护, Vol.29,No.7(1996).
- [14] 王艳辉,王明智,关长斌.金刚石表面化学镀镍工艺研究.表面技术,Vol.22,No.1(1993).
- [15] Robert P.Tracy,Gary J.Shauhan.Practical Guide to Using Ni-P Electroless Nickel Coatings.Materials Selection & Design,1997,7.
- [16] 武汉大学等.分析化学.高等教育出版社,1984.

- [17] 何为, 陈际达. 优化实验设计及其在化学中的应用. 电子科技大学出版社, 1994.
- [18] 覃奇贤等. 电镀原理与工艺. 天津科学技术出版社, 1993.
- [19] 武汉材料保护研究所. 常用电镀溶液的分析. 机械工业出版社, 1983.
- [20] 姚素薇, 刘冰等. 电沉积 Ni-Co 合金及其结构研究. 电镀与精饰, Vol.18, No.5(1996).
- [21] 黄承德, 张宏祥等. 合金电沉积的发展. 材料保护, Vol.30, No.5(1997).
- [22] 朱龙章, 张庆元等. 镍钴合金镀层的电沉积及其耐蚀性的研究. 材料保护, Vol.30, No.5(1997).
- [23] 曾华梁, 吴仲达等. 电镀工艺手册. 机械工业出版社, 1989.
- [24] 屠振密. 电镀合金原理与工艺. 国防工业出版社, 1993.
- [25] G.O.Mallory, V.A.Lloyd. Electroless Nickel Deposition with Dimethylamine Borane — An Empirical Rate Law. Americal Electroplaters' Society 68th Annual Technical Conference, Boston.
- [26] D.W. Baudrand. 化学镀镍的发展趋势和前景. 电镀与精饰, 1984(4).
- [27] R.P.H.Gasser. An Introduction to Chemisorption And Cataysis by Metals. Clarendon Press, 1985.
- [28] 秦效兹, 余尚银. 表面镀覆技术——化学镀的进展. 化学通报, 1996(8).
- [29] 郭忠诚, 刘鸿康, 王志英, 王敏. 化学镀层的现状与应用. 表面技术, Vol.24, No.6(1995).
- [30] 郭鹤桐. 电化学原理. 天津大学出版社, (1990).
- [31] 张国栋. Ni-P 化学镀反应速率及机理研究. 物理化学学报, Vol.14, No.5(1998).