

## 利用脉冲电铸技术制备含纳米颗粒的梯度功能材料

张文峰<sup>1,2</sup>

(1. 苏州职业大学机电系, 江苏 苏州 215011; 2. 西安工业大学机电学院, 陕西 西安 710032)

**[摘要]** 为探讨利用脉冲电沉积技术制备含有纳米颗粒的梯度功能材料, 分析了脉冲电沉积过程中的主要工艺参数, 研究了占空比对复合电铸层表面形貌的影响, 通过控制电沉积时间和镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  悬浮量制备了纳米复合电铸层, 并对其横截面进行了 SEM 观察和组成成分测定。结果表明: 通过控制脉冲复合电铸过程中的工艺参数可以制备出由纳米颗粒复合量变化而导致其组织成分呈梯度分布的纳米功能梯度材料, 由此得到利用脉冲电铸技术制备含有纳米颗粒的 FGM 的新工艺。

**[关键词]** 脉冲复合电铸; 纳米颗粒; 复合量; 表面形貌; 梯度功能材料

**[中图分类号]** TQ153.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)05-0055-03

## Study on Preparation of Functional Gradient Material Contained Nano-particles by Pulse Electroforming

ZHANG Wen-feng<sup>1, 2</sup>

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Suzhou Vocational College, Suzhou 215011, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

**[Abstract]** The processing parameter of pulse composite electroforming was discussed. The effect of duty ratio on surface morphology of nano-composite electroforming deposits was analyzed. Nano-composite electroforming deposits were prepared by controlling time and  $\text{ZrO}_2$  concentration in electrolyte. SEM and EDS were used for the examination of cross-section morphology and the component of nano-composite electroforming deposits. The results show that the preparation of functional gradient material (FGM) with gradient component is carried out by controlling process parameters.

**[Key words]** Pulse composite-electroforming; Nano-particles; Content; Surface morphology; Functional gradient material (FGM)

## 0 引言

梯度功能材料 (FGM) 是一种新型复合材料, 由于其组成成分和微观结构呈逐渐变化而使其具有良好的隔热和缓和热应力等性能。复合电沉积技术制备 FGM 是通过改变复合电沉积过程的工艺参数, 最终使复合电铸层由于纳米颗粒复合量变化而导致其组织成分呈梯度分布, 同时将纳米颗粒的许多特性赋予基质金属。

利用复合电铸技术制备包含有纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒的 Ni- $\text{ZrO}_2$  复合电铸层, 充分发挥了纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒的高熔点和低导热系数等优点, 可以使复合电铸层高温氧化和耐高温磨损等性能得到明显提高; 同时复合电铸工艺还具有工艺简单, 成本低廉, 操作温度低, 可一次成型精密零部件等诸多优点, 因此利用该技术制备 FGM 在航空航天等领域有着广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>。

本试验研究了采用脉冲复合电铸工艺制备含有纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒 FGM 的可行性, 分析了在脉冲复合电铸过程中脉冲参数对复合电铸层表面形貌的影响, 在此基础上制备出组成成分呈梯度变化的 Ni- $\text{ZrO}_2$  复合电铸层。

## 1 脉冲电沉积的工艺参数及机理分析

### 1.1 脉冲电沉积及其工艺参数

脉冲电沉积是指利用由脉冲电源所提供的脉冲电流进行电沉积的工艺过程。在实际应用中常采用脉冲电流的波形为矩形波, 其波形示意图及基本参数如图 1 所示。

在脉冲电沉积过程中, 电流从接通到断开的时间  $t_{\text{on}}$  为脉冲持续时间, 称为脉冲宽度, 即电沉积的工作过程; 电流从断开到接通的时间  $t_{\text{off}}$  为间歇时间, 称为脉冲间隔, 即不发生电沉积的过渡过程。一般情况下, 在脉冲电沉积中所用的脉冲宽度很小, 即电沉积的工作时间很短, 而脉冲间隔很大。

由图 1 可知, 脉冲电流有 3 个独立的工艺参数, 即脉宽、脉间和脉冲电流密度。在图 1 中,  $T$  为脉冲周期,  $t_{\text{on}}$  为脉宽,  $t_{\text{off}}$  为脉间,  $i_p$  为峰值电流密度,  $i_a$  为平均电流密度, 并由此可以定义脉冲频率  $f$  和占空比  $r$ 。它们各自的计算公式如式 (1)、式 (2)。

脉冲频率  $f$ :

**[收稿日期]** 2008-07-12

**[基金项目]** 国防基础研究基金资助项目 (J1500E002); 江苏省自然科学基金重点资助项目 (BK2004005)

**[作者简介]** 张文峰 (1963-), 男, 山西万荣人, 博士, 教授, 主要从事特种加工和纳米表面工程方面的研究工作。

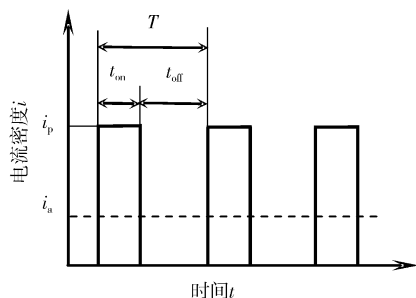


图1 矩形波脉冲电流波形示意图

Figure 1 Diagram of current waveform of square wave

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (1)$$

占空比  $r$ :

$$r = \frac{t_{on}}{T} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\% \quad (2)$$

峰值电流密度  $i_p$ 、平均电流密度  $i_a$  和占空比  $r$  三者之间的关系为:

$$i_a = r i_p = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times i_p \quad (3)$$

## 1.2 脉冲电沉积的机理分析

脉冲电沉积所依据的电化学原理主要是利用脉冲电流(或电压)的张弛作用来增加阴极的活化极化和降低阴极的浓差极化,以有效地控制金属离子的电结晶过程,从而达到改善沉积层物理化学性能的目的。研究表明,在金属电沉积而言,脉冲电沉积工艺具有较强的分散能力,较高的沉积速率和电流效率,不仅可以得到晶粒细小,组织均匀致密,表面形貌较好、厚度均匀的沉积层,同时能够使其成分稳定,杂质含量和内应力降低,从而显著改善其力学机械性能,并且可以使沉积速率增大、沉积层与基体附着力增强<sup>[6]</sup>。

在脉冲电沉积过程中,一般采用的脉冲宽度  $t_{on}$  很窄,即在相同的平均电流密度  $i_a$  下,峰值电流密度  $i_p$  却可以很大,因此就可以使金属离子处在直流电沉积难以实现的极高的过电位下进行沉积,其结果不仅使成核速率大大增加,沉积层晶粒得以细化,性能得到改善,而且还能减小电位较负的金属在电沉积时所产生的析氢等副反应。因为在脉宽内,阴极附近的金属离子因发生还原反应而急剧减少,同时形成了扩散层,但扩散层还未来得及变厚就因电源被切断而进入脉间;而在脉间内,阴极表面所缺少的金属离子可以通过扩散和对流的方式得以迅速补充,因此减薄了扩散层的厚度,显著降低浓差极化,使电沉积反应能在较高的过电位下进行。并且在脉冲电沉积过程中,由于脉间的存在,不仅使晶体的增长受到一定程度的限制,而且使其生长趋势发生改变,从而有利于沉积层晶粒的细化、致密度的提高和内应力的降低。

## 2 试验及结果分析

### 2.1 试验条件

在脉冲复合电铸试验中,阴、阳极材料分别选用不锈钢板和电解镍板,阴、阳极面积之比为 1:2,极间距为 30mm。脉冲电源采用 DZ-4 精密电铸脉冲电源,并由速度可控的 HJ-5 恒温磁力

搅拌器对镀液进行磁力搅拌和温度控制。基础镀液成分为:300g/L 硫酸镍、35g/L 氯化镍、40g/L 硼酸。

试验中用 LEO-1530VP 型场发射扫描电镜(SEM)对纳米复合电铸层进行表面形貌和组织结构分析,并用扫描电镜的附件能谱仪(EDS)测定复合电铸层中各组成元素的含量。

### 2.2 脉冲参数对复合电铸层微观形貌的影响

在 Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米脉冲复合电铸过程中,占空比对复合电铸层微观形貌的影响最为明显。图 2a、图 2b、图 2c 和图 2d 分别为占空比为 14%、33%、50% 和 83% 时所得复合电铸层表面的 SEM 照片。试验条件:阴极平均电流密度 3A/dm<sup>2</sup>,镀液中 ZrO<sub>2</sub> 颗粒悬浮量 15g/L,镀液温度 40℃,pH = 4 ± 0.1,搅拌速度 300r/min,沉积时间 120min。由图 2 可以看出,占空比越小,越有利于获得表面光滑的复合电铸层。这主要是由于在脉冲复合电铸过程中,由于脉冲间歇的作用,有效地减薄了扩散层的厚度,显著降低了浓差极化,使电沉积反应可以在较高的过电位下进行,电结晶的临界尺寸减小,形成新晶核的机率增大,最终导致复合电铸层晶粒的细化和致密度的提高。

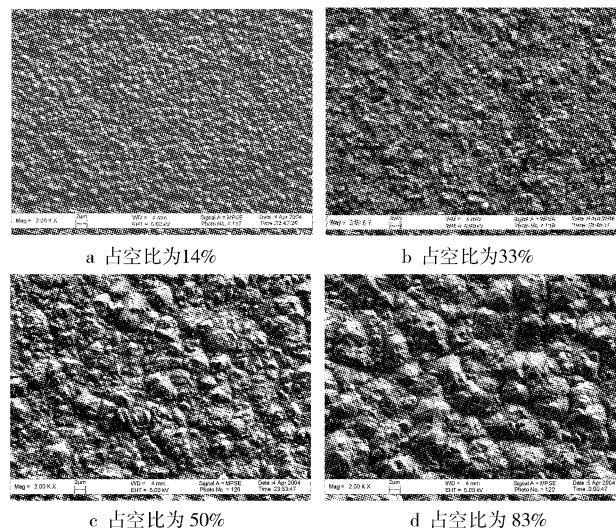


图2 脉冲电沉积时占空比对复合电铸层表面形貌的影响

Figure 2 Influence of duty cycle on SEM morphology

### 2.3 纳米功能梯度复合电铸层的制备

在脉冲复合电铸过程中,影响复合电铸过程的主要因素为 ZrO<sub>2</sub> 颗粒在镀液中的悬浮量、阴极电流密度以及脉冲参数等,其中以 ZrO<sub>2</sub> 颗粒在镀液中的悬浮量和阴极电流密度影响最为明显。

图 3 为通过控制电沉积时间和镀液中纳米 ZrO<sub>2</sub> 悬浮量的方法所制备 Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合电铸层横截面的背散射电子像,其中

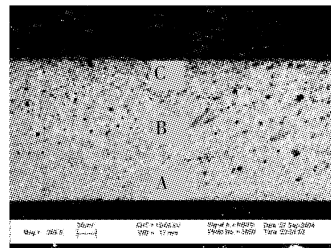


图3 复合电铸层横截面的 SEM 照片

Figure 3 SEM morphology of cross-section of composite electroforming deposit

的黑色斑点为复合电铸层中的纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒。其试验条件为: 阴极平均电流密度  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ , 脉冲宽度  $500\mu\text{s}$ , 脉冲间隔  $1000\mu\text{s}$ , 镀液温度  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4 \pm 0.1$ , 搅拌速度  $300\text{r}/\text{min}$ , 镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  悬浮量分别为  $1, 6, 12\text{g}/\text{L}$  连续变化, 并且在不同纳

米颗粒悬浮量的镀液中沉积时间均为  $2\text{h}$ , 共沉积  $6\text{h}$ 。由图 3 可见, 复合电铸层中纳米  $\text{ZrO}_2$  复合量呈现出明显的连续递增分布。

图 4a、图 4b、图 4c 分别为 A、B、C 各测试区域的能谱分析图。经测定, 在复合电铸层中的 A、B、C 处, 纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒的复合量分别为  $0.243\%$ 、 $4.23\%$  和  $7.78\%$ 。通过以上分析不难看出, 复合电沉积工艺作为一种简便有效的工艺手段, 对于制备组织成分呈梯度分布的 FGM 是切实可行的。

### 3 结 论

影响脉冲电沉积过程中的主要工艺参数是脉间、脉宽和阴极电流密度。采用脉冲复合电铸工艺可以制备含有纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒的梯度功能材料, 其中脉冲参数中占空比对复合电铸层微观形貌的影响最为明显, 而镀液中纳米颗粒的悬浮量对复合电铸层中纳米颗粒的复合量有着较为明显的影响。通过控制电沉积时间和连续改变镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒悬浮量可以制备出由纳米颗粒复合量变化而导致组织成分呈梯度变化的 FGM。

#### [参 考 文 献]

- [1] Zhao Q, Liu Y, Hu Muller-Steinhagen. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 279-284
- [2] Peng Qunjia, Sowjun Matsumura, Ma Jusheng. Study on fabrication of  $\text{ZrO}_2/\text{Ni}$  functional gradient material by composite Electrodeposition [J]. Journal of Tsinghua University, 1998, 38(12): 61-64
- [3] Sun Kyu Kim, Hong Jae Yoo. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109: 564-569
- [4] 徐智谋, 郑家荣, 刘宏芳, 等. 化学镀制备功能梯度材料的实验研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 66-70
- [5] 朱荻, 张文峰, 雷卫宁. 基于电沉积技术的纳米晶材料晶粒细化工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(5): 765-769
- [6] 朱瑞安, 郭振常. 脉冲电镀[M]. 北京: 电子工业出版社, 1996. 60-62, 96-98

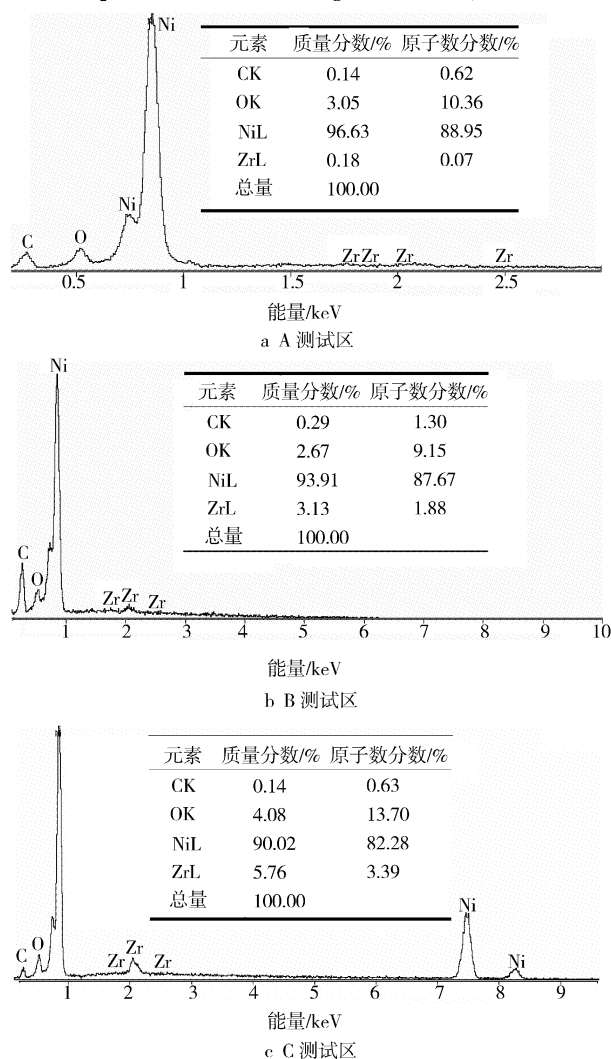


图 4 各测试区域的能谱分析图  
Figure 4 EDS and component of test region

(上接第 14 页)

- [9] 肖鑫, 黄先威, 易翔, 等. 光亮硫酸盐电镀 Zn-Fe 合金工艺研究[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 41-43
- [10] 章江洪, 张英杰, 范云鹰, 等. 稀土铈对锌-铁合金镀层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 28-30
- [11] 郭鹤桐. 复合电镀不锈钢镀层研究[J]. 电镀与精饰, 1991, 13(1): 3-6

(上接第 20 页)

- [3] 宇波, 汤智慧, 张晓云, 等. 航空高强度低氢脆电镀锌-镍合金工艺研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 130-134
- [4] 费世东, 张小华, 许岩, 等. 碱性体系电镀锌镍合金工艺中配位剂对镀层的影响[J]. 材料保护, 2005, 38(4): 48-50
- [5] 欧雪梅, 易春龙, 孙寅, 等. 电沉积工艺对锌镍合金镀层镍含量的

- [12] 冯绍彬, 冯丽婷, 商士波. 电镀不锈钢工艺及镀液稳定性研究[J]. 材料保护, 2004, 37(1): 46-48
- [13] 马正青, 黎文献, 谭敦强, 等. Fe-Ni-Cr 合金镀层耐蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(10): 417-423
- [14] 冯绍彬, 董会超, 夏同驰. Fe-Ni-Cr 不锈钢镀层的电镀工艺研究[J]. 郑州轻工业学报(自然科学版), 2002, 17(2): 1-4
- 影响[J]. 表面技术, 2001, 30(4): 6-8
- [6] Li G Y, Lian J S, Niu L Y, et al. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 191(1): 59-67
- [7] 李光玉, 牛丽媛, 江中浩, 等. 电流密度对纳米锌镍合金镀层显微组织的影响[J]. 吉林大学学报(工学版), 2006, 36(6): 835-840