

块体多孔金属镍的逐层扫描喷射电沉积制备

Research on Technological Process of Bulk Porous Nickel

Prepared by Scanning Jet Electrodeposits

宫 凯, 黄因慧, 田宗军, 刘志东, 王桂峰

(南京航空航天大学 江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 南京 210016)

GONG Kai, HUANG Yin-hui, TIAN Zong-jun, LIU Zhi-dong, Wang Gui-feng

(Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing

Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

摘要: 介绍了基于喷射电沉积的逐层扫描法制备块状多孔金属镍的原理, 利用该工艺在自行研制的试验装置上制备块状多孔金属镍。利用电子扫描显微镜(SEM)对多孔金属镍块状试样的表面形貌、微观组织结构及孔隙率进行检测, 对表面显微硬度和压缩性能进行测试。结果表明: 多孔金属镍样品的多孔层由向上生长的枝状晶围成三维连通孔隙, 通孔分布均匀致密。经SEM分析铸层表面, 可见枝状晶分支由菜花状的晶胞叠加生长形成。使用加工电流密度为 900 A/dm^2 时, 制备的块状样品孔隙率为 61.5% 。表面的显微硬度HV为330.5。压缩性能的检测结果表明, 多孔金属的抗压屈服极限为 11.85 MPa 。应力曲线存在一个很宽的塑性平台, 具有典型的塑性多孔材料特征。

关键词: 多孔金属; 枝状晶; 喷射电沉积; 显微硬度; 压缩性能

中图分类号: TG623 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)08-0063-05

Abstract: The bulk porous nickel sample was introduced and made by jet scanning electrodeposition forming. The surface morphology, microstructure, grain size of the micro-cell structure of deposition, were studied and analyzed by means of SEM, and the mechanical properties of the sample were also studied, such as surface micro-hardness and compressive property. The results show that, using jet scanning electrodeposition in current density of 900 A/dm^2 , the prepared sample's porosity is 61.5% . The surface micro-hardness of the sample reaches to HV 330.5. The compressive yield stress of porous nickel is 11.85 MPa , which has a large number of plastic deformations of the absorption capacity.

Key words: porous metal; dendritic crystal; jet electrodeposition; microhardness; compressive property

多孔金属作为多孔材料的一种, 是对含孔隙金属的统称, 多孔金属具有密度低、孔隙率高、比表面积大等特性, 兼具有结构材料及功能材料的特点, 多孔金属的制备方法按照所处理的金属的状态大致可分四类: (1) 基于金属熔体的方法; (2) 基于金属粉末的方法; (3) 基于金属蒸汽的方法; (4) 基于金属离子的制备方法。其中金属沉积法^[1-4]目前被广泛采用, 是一种重要的基于金属离子的多孔金属制备工艺。虽然金属沉积法工艺制备的金属孔胞极为均匀, 孔隙率高, 但是传统的工艺过程复杂, 生产成本昂贵, 生产效率低下。南京航空航天大学机电学院提出了基于喷射电沉积^[5]的逐层扫描枝状晶的多孔金属镍制造方法。作为多孔金属制造工艺基础研究一种全新的探索, 本方法与传统的金属沉积法相比, 没有泡沫导电化处理, 烧结还原处

理的繁琐的步骤, 因而具有制造工艺路线简单的特点。喷射的传质方式可以大幅度提高加工电流密度而增加沉积速度, 有较高的生产效率, 同时加工原料也比较单一简单, 不需要其他聚酯海绵等辅助材料。而采用了逐层扫描的方法, 理论上可以制备出枝状晶形态可控、孔隙率可以调节、高度不受控制的各种形状的多孔金属。制备的试样在较低的流动应力下产生大的塑性变形, 具有良好的能量吸收能力和较大的能量吸收率, 具有广阔的应用前景。

1 工艺原理与加工设备

1.1 工艺原理

通过调节各种加工参数和控制条件, 使电沉积的

工作状态在枝晶层沉积和普通电沉积间交错进行。首先进入喷射枝状晶的加工状态, 通过计算机控制阳极喷嘴, 在加工基材表面以一定的扫描规律制备以枝状晶为孔隙主体支撑结构的块状三维多孔层, 图 1a 是电沉积枝状晶多孔层状态工艺原理, 然后喷射阳极喷嘴随多孔金属镍电沉积的增加而向上移动, 同时将加工

状态改变为普通喷射电沉积状态, 原理如图 1b 所示, 这样就可以将先前制备的三维枝晶多孔层的表面封闭, 形成分隔多孔枝晶的封顶的普通电沉积层结构, 孔隙结构也由通孔转化成为了闭孔。将这两种不同沉积过程循环交替进行, 可制备出高度不受控制的块状多孔金属。

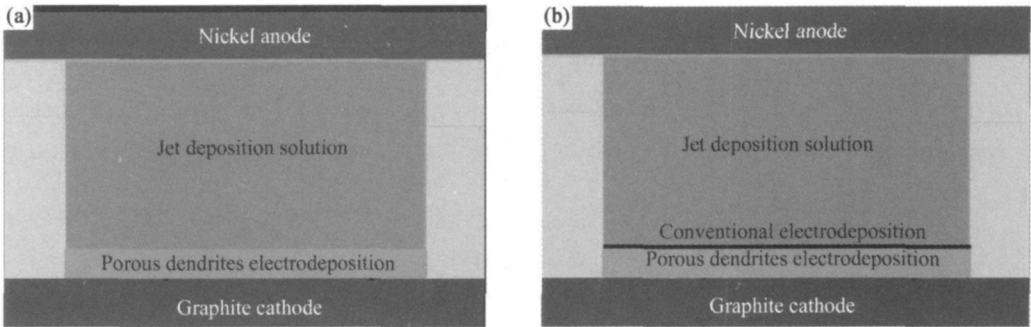


图 1 喷射电沉积制备多孔金属原理图 (a) 多孔枝晶沉积层; (b) 普通沉积层
Fig 1 Schematic of bulk porous nickel made by jet electrodeposition
(a) porous dendrites electrodeposition ; (b) conventional electrodeposition

1 2 加工设备

基于喷射电沉积的工艺特点, 开发研制了如图 2 所示的逐层扫描喷射电沉积块状多孔金属镍实验装置。主要以工控计算机为核心的五大系统组成: 工作台系统负责加工槽和各个工作电极的装夹, 以及其他检测控制装置的安置工作; 电源系统提供电化学加工

电源; 循环系统主要经由磁力泵向阳极腔提供具有一定压力和流量的循环电铸液, 通过喷嘴将电铸液喷到加工基材上; 电机系统负责接受来自工控计算机的指令, 完成特点的扫描路线; 温度系统包含有电子温度计和数控电加热器, 负责电铸液温度的检测和控制。所有的监控信号和电机控制信号都由 PCI839 控制卡

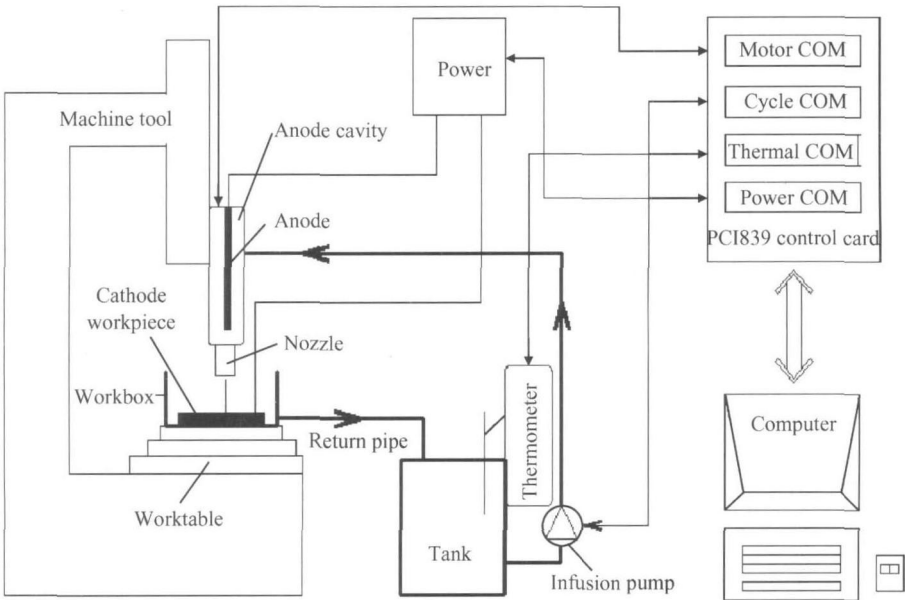


图 2 喷射电沉积制备多孔金属镍实验装置
Fig 2 Device of porous nickel prepared by jet electrodeposition

接入计算机。

2 试样制备与实验方法

2.1 试样制备

棒状镍阳极的纯度为 99.996%, 直径为 18mm, 长度为 250mm, 石墨方形基材尺寸为 50mm × 50mm × 15mm, 分别用粗细砂纸进行打磨平整。所选用的电铸液成分分别为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 150g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 40g/L; 硼酸 H_3BO_3 : 38g/L; Ni^{2+} 浓度 0.57mol/L; pH 值为 4.0; 去离子水溶剂配制实验所选用的分析纯药品。

首先在工作台上固定好加工槽, 工作电极, 喷管等实验装置, 选用出口尺寸为 20mm × 1mm 的方形有机玻璃喷嘴; 检测电铸液的温度和 pH 值; 调节工作台位置, 使喷口距阴极距离为 18mm, 调节流量计, 保证电铸液出口速率为 3m/s; 打开直流电源。电流密度为 900A/dm²。计算机控制喷嘴按照预定的扫描轨迹运动。当加工参数的状态稳定时, 开始计时, 进行持续电沉积 3h。然后提升喷嘴, 使其距离阴极表面为 10mm, 进入普通电沉积状态, 沉积时间 1h。实验结束后用蒸馏水清洗试样三次, 制备的块状试样尺寸为 40mm × 30mm × 8mm。放干燥箱干燥 24h, 用专用工具将试样从石墨基底上分离, 用于检测分析。

2.2 实验方法

采用断面直接观测法进行多孔金属的孔隙率等相关参数的确定。首先将多孔材料试样的断面打磨平整, 用数码相机获得断面, 然后使用 ImageJ 数字图形分析软件对所得图像进行分析, 计算出断面上规定像素面积 S 内的孔隙像素面积 N , 由此 N/S 计算出孔隙率; 采用 X60 型电子扫描显微镜对电沉积试样进行微观结构及其表面形貌测定; 使用 HXS-1000AK 显微硬度仪来测量铸层的硬度, 加载时间为 15s, 采样多点计算平均硬度作为最终结果; WD-B 型电子万能试验机进行试样的压缩屈服极限实验, 压缩速率为 0.5mm/min。

3 结果及分析

3.1 块体多孔金属镍的形貌和形成机理探讨

图 3 是喷射电沉积制备的试样的多孔枝状晶层实物, 由图 3 可知, 多孔组织主要由向上分形生长的枝状晶构成。以生长的枝晶为结构主体, 将空间分割成不规则形状的三维连通孔隙。由于喷射电沉积的枝状晶分布均匀, 因此生成的通孔分布也比较致密。因为枝状

晶构成材料的主体具有不规则性, 所以构成的孔隙通道也是不规则状分布的, 经检测其表面的孔隙率为 61.5%。

图 4 是已经将多孔枝状晶层的表面封闭的普通沉积层实物。这种以多孔枝晶沉积层为层芯, 薄普通沉积层作面板而制成的夹心层合结构, 其孔隙的结构和以间接成型制造技术加工的超轻点阵金属结构^[6]相类似。在强度、刚度及延展性方面都具有独特的性能, 其刚性更好, 并且具有很好的减震性、隔音性。

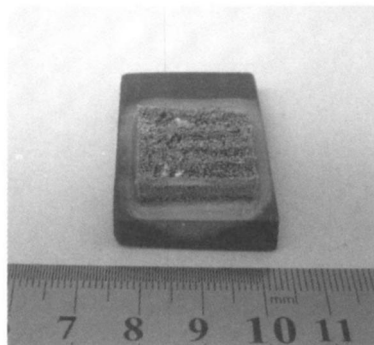


图 3 制备的多孔枝晶层实物图

Fig. 3 Porous dendrites made by jet electrodeposition

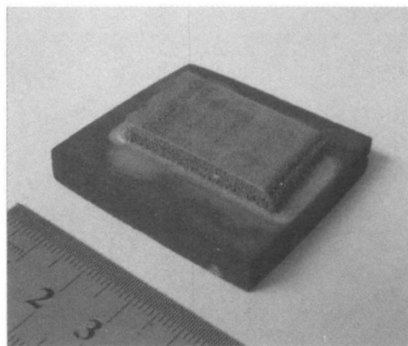


图 4 制备的顶端沉积层实物图

Fig. 4 Conventional surface made by jet electrodeposition

图 5 为制备的多孔金属镍块体电沉积 SEM 表面形貌图, 可见其主体结构由射流电沉积的向上生长的菜花枝状晶分支构成, 枝状晶间存在着三维连续透气通道。这种喷射电沉积过程中的枝状晶现象, 被认为是生长界面稳定性遭到破坏引起的, 在电流密度较高条件下, 电铸液的离子传质速度如果跟不上阴极-液面离子损耗就会产生浓差极化, 因此吸附原子在电极表面上扩散相当困难, 这种不稳定的生长界面就会沉积出枝状晶。

同时可以注意到枝状晶及其分叉实际上由长大的晶粒形成的晶胞类似菜花状堆积叠加而成。在电铸液中, 硫酸镍电离成镍离子和硫酸根离子, 并且在溶液中

随机运动。当有电流通过时,分散在负极周围的镍离子首先击中负极而沉积,由于电场作用和浓度差的形成,电解质中的镍离子也向负极运动并同时沉积。阳极周围的外沿分布是不规整的。使得镍离子距负极的距离及电阻和离子浓度的差异不断变化,加之石墨阴极本身实际上是凹凸不平的,镍离子由电解质溶液进入阴极的能量不同,阴极各点的表面扩散速率亦各不相同,这就致使它们在某些活性点容易沉积,这符合 Frank^[7]提出的螺旋位错生长机理。相比其他点的成核和长大,这些活性点的晶核对离子的吸收具有优势,因而更容易长大为晶胞,如图 6 的多孔金属镍块体沉积层 SEM 微观组织图所示,胞状型晶粒之间边界明显,新的晶胞包覆在老的沉积晶胞上面,构成了具有菜花状特征的微观组织。Witten 和 Sander^[8]建立了 DLA 模型(扩散限制凝聚模型)进行了解释。DLA 模型认为这些由活性点生长起来的晶粒是以充分随机的方式向外运动,则它击中暴露在外指状物的边缘的概率,要比早期沉积部分的概率大,因为早期沉积物被认为是被随后增长的晶粒遮盖住了表面。这些晶胞逐点、逐层按照随机行走的模型运动,形成了试样特有的几何外形复杂、尺度变化的分形特征树枝状结晶凝聚

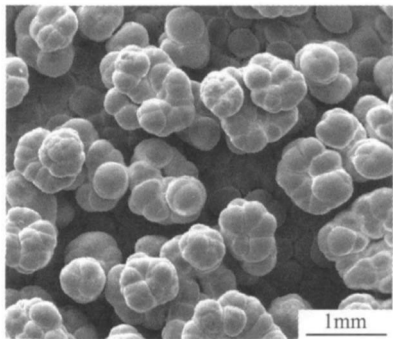


图 5 多孔金属镍块体 SEM 表面形貌图
Fig. 5 SEM surface morphology of bulk porous nickel electrodeposition

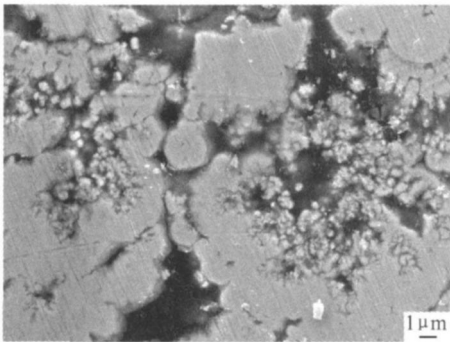


图 6 多孔金属镍块体沉积层 SEM 微观组织图
Fig. 6 SEM micrograph of bulk porous nickel electrodeposition

集团。
3 2 块体多孔金属镍的力学性能
3 2 1 显微硬度

表 1 是试样表面显微硬度测量结果。采样方法:在测试区域内随机选取 4 个点,并加载不同的载荷,得到不同的压痕直径 D 来计算采样点的平均硬度 HV 。经计算试样的显微硬度 HV 为 330 5。与常规瓦特镍镀层不超过 200 相比,试样的硬度明显较高。其原因是射流电沉积相比传统电沉积工艺,强对流喷射减薄阴极表面附面层和扩散层厚度,大幅度地改善电解质传质过程,从而提高极限电流密度,而阴极过电位同电流密度变化趋势相一致,当电流密度高时,在晶体生成以后不久,靠近晶体部分的电解液就会发生局部贫化现象,晶体的成长暂时停止,而产生新的晶核。在此情况下,电沉积层晶粒得到了细化。同时晶体的硬度与晶粒尺寸的关系遵从 Hall-Petch^[9]关系,即随着晶粒尺寸的减小,晶体的硬度增大,试样射流电铸的加工电流密度为 $900A/dm^2$,是普通槽镀的 90 倍^[10],所以得到的喷射电沉积的试样具有较高的显微硬度。

表 1 试样表面显微硬度结果
Table 1 Surface hardness results of sample

Result	Test point			
	1	2	3	4
Distance/ mm	0 007	0 008	0 009	0 011
Press/ g	175	264	269	303
D/ m	7 81	8 45	8 13	11 59
H V	316	368	352	286

3 2 2 应力-应变曲线

图 7 为试样应力-应变曲线,块状多孔金属镍压缩过程中存在 3 个阶段:弹性阶段,塑性平台阶段和密实阶段。其压缩应力-应变曲线呈现典型塑性泡沫变形特征:首先从线弹性段平滑地向平台段过渡,在到达了平台应力后随应变增加而缓慢上升,经过较长时间的塑性变形后,因结构中的枝晶支撑架坍塌,孔洞闭合使得应力开始急剧上升而到达密实段。构成孔洞的枝晶骨架是承受压缩应力的主要部分。当试样受到外界载荷时,枝晶支撑架首先发生弹性弯曲,弹性变形段存在于较小的应变范围内。当外力卸载后,泡沫金属即可恢复原状,按照弹性变形段的斜率为多孔金属的弹性模量的方法,计算其弹性模量为 378 3MPa,多孔金属试样的抗压屈服极限为 11 85MPa。多孔金属镍压缩应力-应变曲线中有一个很宽的塑性平台阶段,这个阶段在应力变化不大条件下应变可达 60%,说明试样在该应力条件下能够吸收大量的压缩能量。

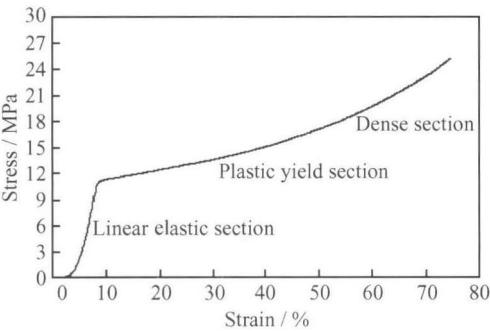


图 7 块体多孔金属镍应力-应变曲线
Fig 7 Stress-strain curves of bulk porous nickel

3 2 3 能量吸收效率分析

在压缩过程中, 单位体积多孔材料在一定应变区间 $[\epsilon_1, \epsilon_2]$ 所吸收的能量 E_v 等于试样的应力-应变测试曲线与应变轴之间所包含的面积, 其中 ϵ 为应变, σ 为应力。能量吸收率 η 是真实材料的吸能量同理想塑性吸能材料的吸能量之比。如公式^[11] (1), (2) 所示:

$$E_v = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \sigma(\epsilon) d\epsilon \tag{1}$$

$$\eta = \frac{\int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \sigma(\epsilon) d\epsilon}{\int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \sigma(\epsilon) d\epsilon} (\epsilon_2 - \epsilon_1) \tag{2}$$

图 8 是块体多孔金属镍按照上述公式计算所得到的能量吸收效率原始数据和拟合曲线图, 多孔金属随着应变的增加, 能量吸收效率先增大后减小, 能量吸收效率存在一个峰值(73.86%), 可以保持较低的流动应力下产生大的塑性变形, 充分发挥单位体积材料的能量吸收性能, 具有良好的吸收压缩能量的性能和较大的能量吸收率, 在缓冲吸能方面应用前景广阔。

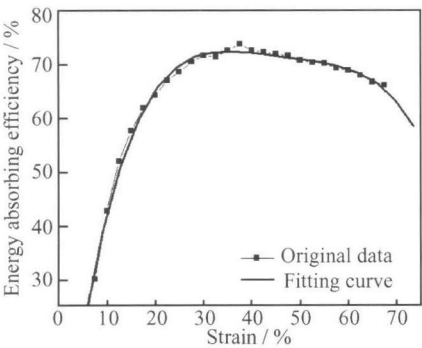


图 8 块体多孔金属镍能量吸收效率
Fig 8 The energy absorption efficiency of bulk porous nickel

4 结论

(1) 采用喷射电沉积逐层扫描法制备了块状多孔

金属镍, 经 SEM 图像观察表面形貌, 可见不同的沉积层, 多孔层的三维连通孔隙由向上生长的枝状晶围成, 孔隙分布均匀致密。

(2) 使用电流密度为 900 A/dm^2 时, 制备的块状样品孔隙率为 61.5%。观察了铸层的显微组织, 可见菜花状的晶胞逐点、逐层按照随机行走的方式叠加形成枝状晶分支。

(3) 对制备的多孔金属镍进行了力学测试, 试样表面的显微硬度 HV 为 330.5, 抗压屈服极限为 118.5MPa, 其压缩应力-应变曲线呈现典型塑性泡沫变形特征。由试样的能量吸收效率原始数据和拟合曲线, 可见在较低的流动应力下产生大的塑性变形, 因此试样具有良好的能量吸收能力和较大的能量吸收率。

参考文献

[1] DAVIS G J, SHU Z. Metallic foams: their production, properties and applications[J]. Journal of Materials Science, 1983, 18(10): 1989-1991.

[2] 刘培生, 李铁藩, 傅超, 等. 多孔金属材料的应用[J]. 功能材料, 2001, 32(1): 12-15.

[3] 刘培生, 黄果林. 多孔材料制备方法[J]. 功能材料, 2002, 33(1): 5-8.

[4] 许庆彦, 熊守关. 多孔金属的制备工艺方法综述[J]. 铸造, 2005, (9): 840-843.

[5] 陈劲松, 黄因慧, 田宗军, 等. 喷射电铸快速制造试验研究[J]. 华南理工大学学报, 2006, 34(11): 16-20.

[6] 卢天健, 何德坪, 陈常青, 等. 超轻多孔金属材料的多功能特性及应用[J]. 力学进展, 2006, (9): 517-534.

[7] FRANK F C. The influence of dislocations on crystal growth[J]. Discussions of the Faraday Society, 1949, (5): 48-54.

[8] WITTEN T A, SANDER L M. Diffusion limited aggregation a kinetic critical phenomenon[J]. Physical Review Letter, 1981, 47: 1400-1403.

[9] 张玉碧, 李照美, 李云东, 等. 脉冲电镀中脉冲参数对镍镀层显微硬度的影响[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(2): 1-3.

[10] 熊毅, 荆天辅, 乔桂英, 等. 脉冲喷射电沉积镍工艺的研究[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(6): 11-13.

[11] 阿伦 J, 巴德, 拉里, 等. 电化学方法原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 151-157.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50575104)
收稿日期: 2008-12-02; 修订日期: 2009-04-10
作者简介: 宫凯(1976), 男, 博士研究生, 主要研究方向为特种加工新技术, 联系地址: 江苏省南京市御道街 29 号 297 信箱(210016), E-mail: gongkai@nuaa.edu.cn