

文章编号: 1001-3849(2005)03-0040-03

脉冲电流密度对电沉积纳米晶镍 织构和硬度的影响

王立平, 肖少华, 高燕, 刘惠文, 徐洮

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用脉冲电沉积法制备了韧性较好的纳米晶镍镀层。考察了脉冲峰值电流密度对纳米晶镍镀层织构和硬度的影响。结果表明,随着脉冲峰值电流密度的增加, Ni(111)晶面择优取向程度逐渐增强,晶粒显著减小,镀层的硬度逐渐增加。纳米晶镍镀层硬度与晶粒尺寸的关系符合经典的 Hall-Petch 效应。

关键词: 电沉积; 脉冲; 纳米晶镍; 织构; 硬度

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Effect of Pulse Current Density on the texture and Hardness of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel

WANG Li-ping, XIAO Shao-hua, GAO Yan, LIU Hui-wen, XU Tao

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract Nanocrystalline Ni deposits with better ductility were produced by pulse electrodeposition method. The effects of pulse peak current density on the texture and hardness of electrodeposited Ni were investigated. Results show that (111) growth orientation was increased and the grain size of nanocrystalline Ni was decreased gradually with the increase in pulse peak current density, which results in the gradual increase in hardness of Ni deposits. Moreover, the relation between hardness and grain size of nickel is in good agreement with Hall-Petch hardening effect.

Keywords electrodeposition; pulse; nanocrystalline Ni; texture; hardness

引言

纳米晶材料与常规晶体材料相比有着一系列优良的性能,它已作为一类先进材料而受到广泛的关注,将会成为许多工业应用的理想选择^[1]。近10年来国内外对电沉积法制备纳米晶材料有了较多的研究,其制备工艺经历了直流到脉冲的逐步发展。国内

近几年也逐步开始了这方面的研究。与直流电沉积技术相比,脉冲电沉积法由于可以允许采用更高的电流密度,因而可以得到晶粒更小,结构更致密的纳米晶镀层^[2]。

镍镀层的性能与其微观结构有关,在电结晶过程中,受沉积工艺的影响镍镀层由于晶面的不同生长速率而导致织构化,进而影响镀层的性能。近年

收稿日期: 2004-06-16

作者简介: 王立平(1980),男,宁夏中卫人,中国科学院兰州化学物理研究所硕士研究生

来,对这方面的研究逐步受到了人们的重视^[3]。本文采用脉冲电沉积技术,制备了不同晶粒尺寸的纳米晶镍镀层,重点考察了脉冲峰值电流密度对纳米晶镍织构和力学性能的影响,这对纳米晶材料的研究与应用具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 镀液组成及工艺条件

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 g/L
H_3BO_3	40 g/L
糖精酸钠	0~2 g/L
十二烷基硫酸钠	0.1 g/L
θ	40~45°C
pH	3.5
平均电流密度	1~8 A/dm ²
脉冲频率	1 000 Hz
脉冲占空比	(0.2: 0.8) ms

实验采用 SMD-30 型数控脉冲/直流电镀电源,阴极试片为 4[#] 圆钢片,阳极为纯镍片。

1.2 工艺流程

底材→打磨、抛光→超声波清洗→活化处理→脉冲电镀→镀后处理

1.3 镀层结构和性能测试

采用 D/max-A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析镀层的晶体结构, CuK α 辐射, 管压 40 kV, 管流 80 mA, 步进扫描, 扫描速度 4°/min, 步宽 = 0.02°。忽略镀层微观应力的影响, 镍镀层晶粒大小 D_{hkl} 采用 Scherrer 公式进行计算。采用 MV-5 型显微硬度仪测定镀层的显微硬度, 载荷 0.49 N, 保压时间 15 s。

2 实验结果与讨论

2.1 峰值电流密度对镀层织构的影响

实验中控制镀液的温度和 pH 恒定, 保持脉冲频率和占空比不变, 考察了峰值电流密度对镀层织构的影响, 如图 1 所示。可以看出, 在电流密度为 5 A/dm² 时, 镍镀层在 (200) 晶面产生很强的择优取向生长, 随着脉冲峰值电流密度的增加, 镀层的织构呈现规律性的变化, 即镍镀层中 (111) 面晶体择优取向程度逐渐上升。当电流密度达到 40 A/dm² 时, 镀层的 (111) 晶面织构系数超过 95%。此时, 与粗晶镍镀层相比, 镀层的 (111) 面衍射峰显著宽化, 利用

Scherrer 公式计算镀层的平均晶粒尺寸为 14 nm 可见, 在该脉冲工艺下制备出的镍镀层为晶粒较小的纳米晶镍镀层。以上结构表明镍镀层的择优取向性随着峰值电流密度的改变而变化, 在低和高的脉冲电流密度下可以分别获得 (200) 面和 (111) 面高择优取向 Ni 镀层, 本实验中, Ni(111) 面的择优取向有利于镍晶粒的细化。

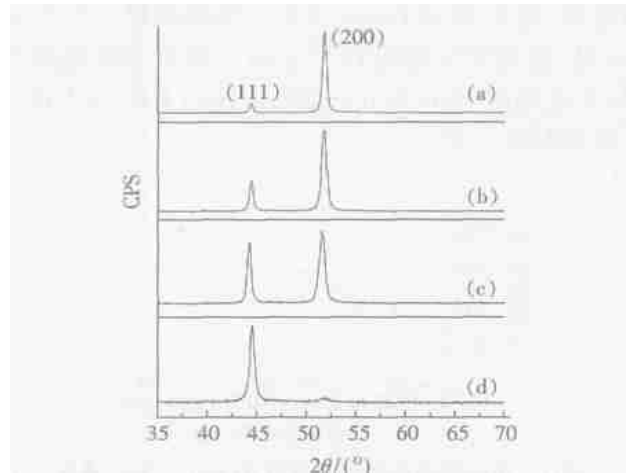


图 1 不同脉冲峰值电流密度下镍镀层的 XRD 图谱

(a) 5 A/dm²; (b) 10 A/dm²; (c) 20 A/dm²; (d) 40 A/dm²。

2.2 峰值电流密度对镀层硬度的影响

图 2 给出了脉冲峰值电流密度对镍镀层显微硬度的影响。可以看出, 随着峰值电流密度的增加,

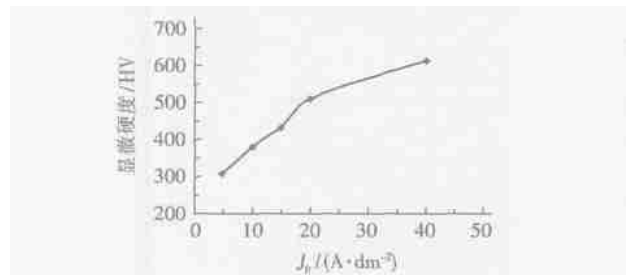


图 2 脉冲峰值电流密度对镍镀层显微硬度的影响

镍镀层的硬度逐渐上升, 当电流密度超过 15 A/dm² 后, 镀层的硬度上升很快。这是由于: 随着峰值电流密度的增大, 阴极极化也相应增大, 使得电沉积反应在较高的过电位下进行。根据经典的电结晶理论, 增大阴极过电位有利于大量形核而获得晶粒细小的沉积层^[4]。结合纳米晶镍镀层的织构分析, 认为纳米镍 (111) 晶面择优取向有利于获得高硬度纳米晶镍。同时, 与直流电沉积相比^[5], 脉冲电沉积中由于阴极与溶液界面处消耗的离子可以在脉冲间隔内得到补充, 这有利于使用更高的峰值电流密度, 因而可以得到更加致密, 高硬度的纳米晶镍。

Hall-Petch 关系是建立在位错塞积理论基础^[6],经过大量试验的证实,总结出来的多晶材料的硬度与晶粒尺寸的关系,即 $H = H_0 + Kd^{-1/2}$, d 为平均晶粒尺寸。对电沉积制备的纳米晶镍镀层的硬度与晶粒尺寸的关系研究表明(见图 3):晶粒尺寸在 60 nm 以上时,镍镀层的硬度随着晶粒尺寸的减小而增加,符合 Hall-Petch 关系。当晶粒尺寸小于 60 nm 时,镀层硬度随晶粒尺寸减小而增加的趋势变缓,明显偏离 Hall-Petch 关系。这与 Erb 等人的研究结果基本一致^[7]。

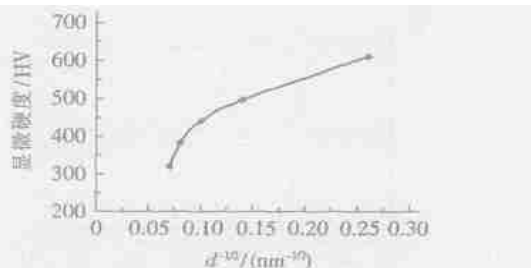


图 3 纳米晶镍硬度随晶粒变化的 Hall-Petch 曲线

采用不同载荷的维氏压头对电沉积制备的纳米晶镍(电沉积条件为:峰值电流密度 40 A/dm^2 ,镀层显微硬度为 610 HV,镀层厚度为 $80 \mu\text{m}$)的韧性进行了定性测试,如图 4 所示,不同载荷下的压痕都没

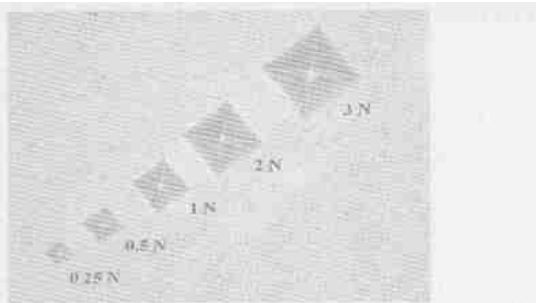


图 4 纳米晶镍压痕光学显微照片(400 \times)

有出现裂纹,表明制备的纳米晶镍韧性较好,因此认

为通过脉冲法制备的纳米晶镍不但具有较高的硬度,同时也具有较好的韧性

3 结论

1)随着脉冲峰值电流密度的增加,镍镀层中(111)面晶体择优取向程度逐渐上升。在低和高的脉冲电流密度下可以分别获得(200)晶面和(111)晶面择优取向 Ni 镀层。

2)脉冲法制备的纳米晶镍不但具有较高的硬度,同时也具有较好的韧性。随着峰值电流密度的增加,镍镀层的硬度逐渐上升。纳米晶镍硬度与晶粒尺寸的关系符合 Hall-Petch 硬化效应。

参考文献:

- [1] 杨建明,朱荻,雷卫宁.电沉积法制备纳米晶材料的研究进展[J].材料保护,2003,36(4):1-4.
- [2] 赵阳培,黄因慧.电沉积纳米晶材料的研究进展[J].材料科学与工程学报,2002,21(1):126-129.
- [3] 辜敏,杨防祖,黄令.高择优取向 Cu 电沉积层的 XRD 研究[J].电化学,2002,8(3):282-287.
- [4] Qu N S, Zhu D, Chan K C. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168: 123-128.
- [5] 王立平,高燕,徐洮.电沉积镍纳米晶及其性能研究[J].电镀与涂饰,2004,23(3):1-3.
- [6] Ebrahimi F, Bourne G R, Kelly M S. Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition[J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(3): 343-350.
- [7] Jeong D H, Gonzalez F, Palumbo G, et al. The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 493-499.

(上接第 10 页)

- [5] Ban S, Maruno S. Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coating in a simulated body fluid[J]. Biomaterials, 1995, 16: 977-987.
- [6] 康健强,吴慧敏,李卫东.电化学方法制备生物活性陶瓷[J].电镀与精饰,2004,26(1):18-22.
- [7] Miguel Manso. Electrodeposition of hydroxyapatite

coatings to basic condition[J]. Biomaterials, 2000, 21: 1755-1761.

- [8] 孟庆珍,胡鼎文,程泉寿.无机化学[M].北京:北京师范大学出版社,1987.364.
- [9] 雅齐米尔斯基.络合物的不稳定常数[M].王夔,吴炳辅译.北京:科学出版社,1960.29.
- [10] 张建民,林昌建,冯祖德.电沉积磷酸钙生物活性陶瓷[J].物理化学学报,1998,14(8):698-673.