

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.08.001

# 电沉积法制备 Ni-GO 复合镀层的工艺及力学性能研究

张雪娜<sup>1</sup>, 冯贝贝<sup>2</sup>, 索文华<sup>2</sup>, 杨子晨<sup>2</sup>, 闻家成<sup>2</sup>, 张洪强<sup>1\*</sup>

(1. 沧州职业技术学院, 河北 沧州 061001; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

**摘要:** 采用电沉积方法制备了镍-氧化石墨烯(Ni-GO)复合镀层, 采用 SEM、XRD 分析了 Ni-GO 复合镀层的表面形貌、组织结构和组分含量, 研究了氧化石墨烯浓度、沉积电流密度和温度对复合镀层微观结构的影响规律, 并对镀层的力学性能进行了测试分析。结果表明, 在沉积电流密度  $2 \text{ A/dm}^2$ 、氧化石墨烯浓度  $0.2 \text{ g/L}$ 、沉积温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  的工艺条件下, 制备出了石墨烯在镍基体中均匀分布的镀层, 制备的复合材料显微硬度达到了  $600 \text{ HV}$ , 约为纯镍的 2 倍。XRD 测试结果表明加入的氧化石墨烯改善了材料的晶粒尺寸分布, 抑制了镍的生长且细化了晶粒, 从而提高了复合材料的力学性能。

**关键词:** 电化学沉积; Ni-GO 复合镀层; 氧化石墨烯; 力学性能

**中图分类号:** TQ153.1

**文献标识码:** A

## Study on the Process and Mechanical Properties of Ni-GO Composite Coating Prepared by Electrodeposition

ZHANG Xuena<sup>1</sup>, FENG Beibei<sup>2</sup>, SUO Wenhua<sup>2</sup>, YANG Zichen<sup>2</sup>, WEN Jiacheng<sup>2</sup>,  
ZHANG Hongqiang<sup>1</sup>

(1. Cangzhou Technical College, Cangzhou 061001, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** Ni-GO composite coatings were prepared by electrodeposition method. The surface morphology, microstructure and composition content of Ni-GO composite coatings were tested by SEM and XRD, and the effect of graphene oxide (GO) concentration, current density and temperature on the properties of composite coatings were studied. The mechanical properties of Ni-GO composite coating were tested. The results showed that the graphene reinforced nickel-based material grew uniform spherical structure on the surface when the current density of  $2 \text{ A/dm}^2$ , the deposition temperature of  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  and the GO concentration of  $0.2 \text{ g/L}$ , the microhardness of the composite material reached  $600 \text{ HV}$ , which was 2 times than that of pure nickel. The XRD results showed that the graphene improved the grain size of the material, inhibited the growth of nickel and refined the grain size, thus improving the mechanical properties of the composite.

收稿日期: 2020-02-29

修回日期: 2020-05-26

作者简介: 张雪娜(1983—), 女, 硕士, 讲师, Email: 413274605@qq.com

通讯作者: 张洪强, Email: qianghz2004@163.com

**Keywords:** electrochemical deposition; Ni-GO composite coating; graphene oxide; mechanical properties

镍基复合材料以镍或镍合金为基体,这类材料具有优秀的抗疲劳、抗氧化性能,以及优异的高温强度,能够很好地弥补传统材料存在的缺陷和问题,是广泛应用于航空航天、军事、制造业等领域的一种新型材料<sup>[1]</sup>。镍基复合材料常用的增强相有碳化硅、二氧化硅、三氧化二铝、碳纳米管、碳纤维、石墨烯等,这些增强体普遍用于提升基体相某一方面的特性,如力学、电学、热学特性等,从而使得复合材料具备更加优异、更符合加工要求的性能<sup>[2-3]</sup>。石墨烯作为一种二维碳纳米材料,具有包括光学、电学、力学在内的很多优异的性能,在材料、电子、生物医药等众多领域有着重大的发展前景<sup>[4-7]</sup>。但同时不可忽略的是,石墨烯本身存在的易团聚和氧化的缺点,仍然是其向更多应用领域发展的一大难关。

目前制备金属基石墨烯复合材料的方法主要有粉末冶金法、电化学沉积法、水热法、溶胶-凝胶法等<sup>[8]</sup>,高温易破坏石墨烯化学结构且容易发生化学反应,导致石墨烯强化效率降低,影响最终制备出的复合材料的效果。电化学沉积法具有价格低廉、设备简单、操作简易、高效等优点,是制备金属基石墨烯复合材料最有效的方法之一<sup>[9-10]</sup>。电化学沉积法是在外加电场的作用下,电流通过电解质溶液中的正负离子迁移,在正负两个电极上发生氧化还原反应得失电子从而形成镀层的过程。电化学沉积法可在各类溶液中进行,可以制备出拥有良好性能的纳米晶材料、纳米孪晶材料等。Lu等人<sup>[11]</sup>利用电沉积法制备纳米晶铜,随后对其在室温下进行冷轧变形,发现延伸率能够达到5100%。

本文采用氨基磺酸镍电沉积体系,以氧化石墨烯作为增强相,制备了均匀分散的Ni-GO复合镀层,研究电流密度、石墨烯浓度以及温度等电沉积工艺参数对Ni-GO复合镀层微观形貌和硬度的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 石墨烯分散液的制备

本实验采用平均粒径为1~5 nm的氧化石墨烯

纳米薄片(江苏南京先锋纳米科技有限公司)。称取一定量的氧化石墨烯薄片,采用去离子水充分润湿,然后用玻璃棒碾碎、研磨,然后将粉末状的氧化石墨烯加入到适量的去离子水中,搅拌后超声分散1.5 h,制得稳定的石墨烯分散液,待用。

### 1.2 Ni-GO复合镀液的制备

本实验所选用的化学试剂均为分析纯,溶剂均为去离子水,表1为Ni-GO复合镀液的配方。Ni-GO复合镀液的配制流程如下:首先分别称取定量的氨基磺酸镍、氯化镍和硼酸溶解于60℃去离子水中,再用柠檬酸和碱式碳酸镍调节溶液pH值至3~4之间,然后磁力搅拌2~4 h并静置24 h后过滤,最后将制备的石墨烯分散液搅拌加入到电镀液中并超声1 h。特别注意的是,复合镀液在使用前要先在小电流下预处理24 h以去除杂质。

表1 Ni-GO复合镀液成分组成

Table 1 Bath composition of Ni-GO composite plating

成分	浓度/(g·L <sup>-1</sup> )
氨基磺酸镍	350
氯化镍	20
硼酸	10
柠檬酸	适量
碱式碳酸镍	适量
石墨烯	0、0.1、0.2、0.4

### 1.3 Ni-GO复合镀层的制备

本实验装置为自行搭建的电沉积平台,主要包括超声装置、搅拌装置、电源、电镀槽、电极等部分,其中阴极采用20×20×1 mm的304不锈钢作为基底,阳极为30×30×1 mm的99.99%纯度的镍板,阴阳极面积比约为1:2,两极间距约为30 mm。电镀前,需要对阴阳极板进行预处理,分别用丙酮和乙醇常温下超声30 min,再用去离子水清洗干净并烘干。

### 1.4 样品表征

采用Quanta FEIG450扫描电子显微镜对Ni-GO复合镀层的微观形貌进行测试;采用D8 Advance型X射线衍射仪对Ni-GO复合镀层的物相结

构进行测试;采用HXD-1000数字式显微硬度计对Ni-GO复合镀层的硬度进行测试;使用Zwick ZHU 2.5硬度计测试材料的弹性模量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电沉积制备Ni-GO复合镀层的工艺研究

电沉积是一个复杂的过程,影响镀层结构的因素有很多,比如沉积电流密度、沉积温度、搅拌速率和pH值等。Du等人<sup>[12]</sup>通过正交实验证明了沉积电流密度是影响电沉积的最主要因素,其次是掺杂相的浓度,最后为沉积温度。因此在以下实验中,采用逐个优化的方式,依次对影响电沉积法制备Ni-GO复合镀层的工艺参数进行优化。

#### 2.1.1 沉积电流密度对Ni-GO复合镀层的影响

图1为氧化石墨烯浓度为0.1 g/L、沉积温度为50℃时,不同沉积电流密度下制备的Ni-GO复合材料的表面形貌。从图中可以观察到镀层表面的平整度与电流密度间存在关联,并且镀层中球状颗粒的尺寸和分布均匀性也随电流密度的变化产生变动。在低电流密度下(0.5 A/dm<sup>2</sup>和1.0 A/dm<sup>2</sup>)制备的Ni-GO复合镀层表面具有较好的平整性,但石墨烯含量相对较低且表面球状凸起物较少。当电流密度增加到2.0 A/dm<sup>2</sup>时,镀层表面致密且石墨烯分布均匀,没有发现明显的石墨烯团聚现象。进一步

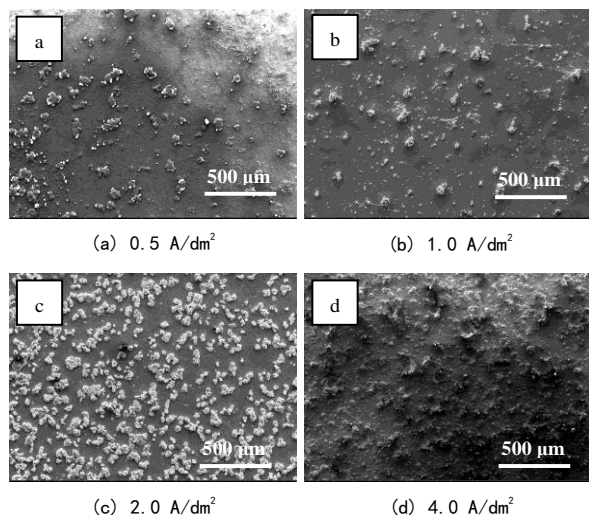


图1 不同沉积电流密度制备的Ni-GO复合镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of Ni-GO composite coatings prepared at different current density

增大电流密度至4.0 A/dm<sup>2</sup>时,发现复合材料表面的球状凸起物变大且石墨烯发生明显的团聚。这一变化可以归结于当阴极电流密度增大时,过电位增大,临界形核半径变小,晶粒的形核速度加快,这些导致了晶粒尺寸的不断增大。同时反应过快会造成析氢效应加重,更多的氢气来不及从电镀液中排出,直接吸附在阴极表面阻碍沉积过程,造成了更多缺陷,严重影响了镀层质量。

图2为不同电流密度下制备的复合镀层的硬度。可以看出,随着电流密度的增加,镀层的硬度呈现先增长后减小的趋势,从最开始的320 HV增加到最大值550 HV,然后降低到420 HV。Ni-GO复合镀层的硬度相比于纯镍提高了近一倍。材料的硬度主要受到晶粒尺寸、材料致密度等因素的影响,通常认为晶粒尺寸越小硬度越大。在小电流密度下,随着电流密度的增加,镀层中石墨烯含量也随之增加,晶粒得到了一定程度的细化,从而提高镀层的硬度。进一步增大电流密度时,石墨烯发生了明显的团聚,晶粒尺寸变大,硬度下降且镀层质量变差。因此,选择Ni-GO复合材料的电沉积电流密度为2.0 A/dm<sup>2</sup>。

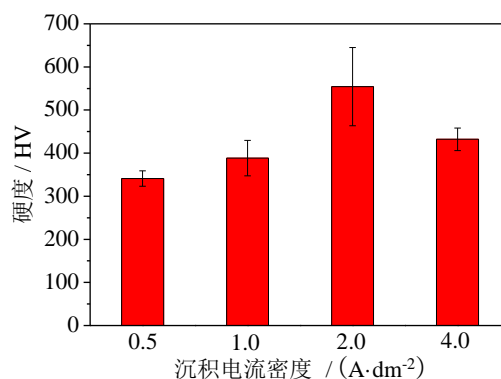


图2 沉积电流密度对复合镀层硬度的影响

Fig.2 Effect of deposited current density on the hardness of composite coatings

#### 2.1.2 氧化石墨烯浓度对Ni-GO复合镀层的影响

图3所示为沉积电流密度2 A/dm<sup>2</sup>、沉积温度50℃时,不同氧化石墨烯浓度下制备的Ni-GO复合镀层的表面形貌。可以明显地看出,石墨烯/镍基复合材料的表面形貌与纯镍的表面形貌有较大的差异,加入石墨烯后,Ni-GO复合镀层的表面形貌发生了显著改变,表面有鼓包和凸起的产生,粗糙



度增加。石墨烯浓度从0.1 g/L增加到0.2 g/L时, Ni-GO复合镀层表面的鼓包和凸起的数量不断增加,且这种突起是一层一层生长,呈花苞状,石墨烯呈片状覆盖在镍基体中。当石墨烯浓度达到0.4 g/L时,镀层表面开始出现大量不规则、镂空的团聚体,表明石墨烯由于团聚作用,以团簇的形式附着在基体材料的表面,没有更好地与基体材料相结合,会对复合材料的性能带来不利的影响。

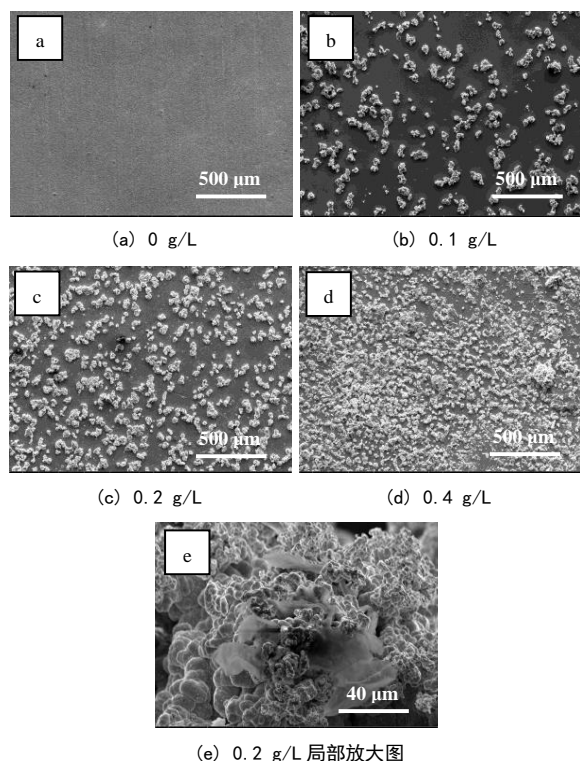


图3 不同石墨烯浓度下制备的Ni-GO复合镀层的表面形貌

Fig 3 Surface morphologies of Ni-GO composite coatings prepared at different GO concentrations

图4为不同氧化石墨烯浓度下制备的Ni-GO复合镀层的硬度。可以看出,Ni-GO复合镀层的显微硬度随着电镀液中石墨烯浓度的增加呈现先增大后减小的趋势。随着石墨烯浓度的提高,Ni-GO复合镀层的显微硬度从280 HV增大到602 HV,在石墨烯浓度0.2 g/L时达最高。氧化石墨烯浓度继续增加,Ni-GO复合镀层的显微硬度开始下降。复合镀层显微硬度的提高,一方面是由于镍基体中较高的碳含量作为增强剂,其主要作用是减小晶粒尺寸并产生晶粒增强机理;另一方面在镍基体中加入氧

化石墨烯作为纳米填料,当显微硬度计的压头压到复合材料的表面上时,石墨烯可以分散一部分的载荷,同时可以有效地抑制其在基体中的位错滑动。除此以外,引入的石墨烯增强相在减小晶粒尺寸的同时会产生更多的晶界,阻碍位错运动和塑性变形,使得引起的再结晶行为提高了Ni-GO复合镀层的显微硬度。当石墨烯浓度高于0.2 g/L时,镀层材料的显微硬度值开始呈现下降趋势,造成这种现象的原因可能是因为石墨烯含量过高,导致石墨烯在复合材料中更容易发生团聚,石墨烯对镍晶体位错运动的抑制作用减弱。因此,氧化石墨烯浓度选择为0.2 g/L。

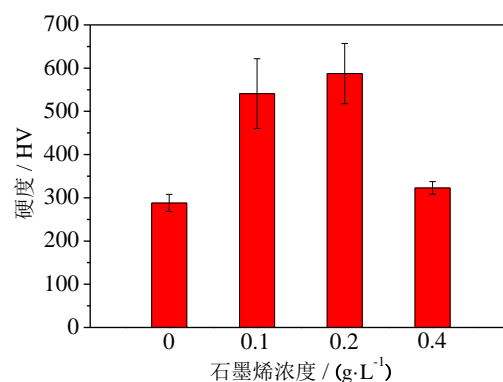


图4 石墨烯浓度对镀层硬度的影响

Fig.4 Effect of GO concentration on the hardness of the coating

### 2.1.3 沉积温度对Ni-GO复合镀层的影响

图5所示为电流密度2 A/dm<sup>2</sup>,氧化石墨烯浓度0.2 g/L时,不同沉积温度下制备的Ni-GO复合镀层的表面形貌。可以发现,石墨烯以与镍基体球状生长的结构附着在镀层表面,在沉积温度不断升高的过程中,复合材料表面变得越来越粗糙,镀层表面的凸起数量越来越多,凸起尺寸变小。进一步提高沉积温度,石墨烯开始出现团聚现象,镀层表面凸起尺寸增大。这是因为提高电镀液的温度,溶液中Ni<sup>2+</sup>的热运动速度变快,增大电镀液的导电率,加快电镀速率,晶粒生长速度加快。另外,温度升高导致电镀液的粘度变大,石墨烯在电镀液中的分散效果变差,也导致石墨烯在复合材料中团聚。

图6为不同沉积温度下制备的Ni-GO复合镀层的硬度。可以看出,Ni-GO复合镀层的显微硬度随着沉积温度的提高呈现先升高后减小的趋势,由最

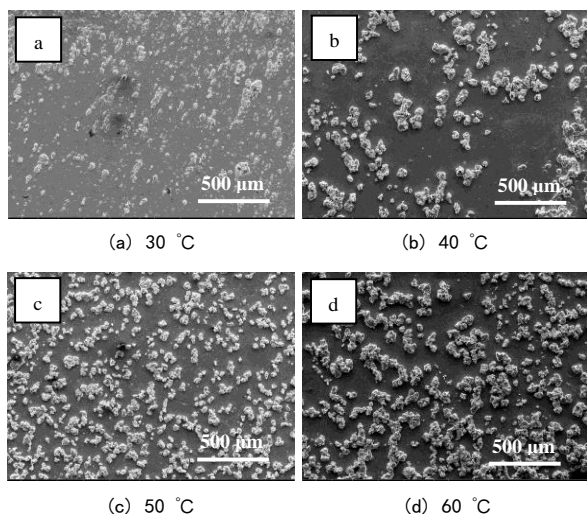


图5 不同温度下制备的Ni-GO复合镀层的表面形貌  
Fig 5 Surface morphologies of Ni-GO composite coatings prepared at different temperatures

开始的约340 HV增长到600 HV,然后减小到450 HV。显微硬度的变化,一方面是石墨烯作为增强相的表现,另一方面是温度过高,阴极表面镍离子运动加剧,使其没有更多的时间吸附较多的石墨烯。此外,高温下石墨烯的团聚也会造成复合镀层硬度的减小。

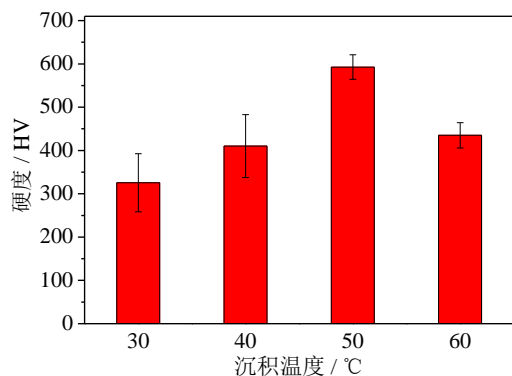


图6 沉积温度对镀层硬度的影响  
Fig 6 Effect of deposition temperature on the hardness of coatings

## 2.2 复合镀层XRD表征

图7为相同电镀工艺条件下制备的纯镍和Ni-GO复合镀层的XRD图谱,衍射角 $2\theta$ 为 $44^\circ$ 、 $52^\circ$ 和 $76^\circ$ 附近的衍射峰分别对应镍的(111)、(200)和(220)晶面。可以看出纯镍镀层的择优生长取向为(200),并且该取向的相对强度远大于其他取向。

加入石墨烯后,镀层的择优生长取向变为(111),原本尖锐的(200)峰开始急剧下降。对比二者的衍射峰宽度,可以发现Ni-GO复合镀层的衍射峰宽度比纯镍的宽,这是石墨烯细化晶粒尺寸产生的效果。在 $2\theta$ 为 $26^\circ$ 附近没有出现石墨烯(002)晶面的特征峰,可能是因为石墨烯的含量较低且石墨烯大部分被镍基体覆盖,为形成特征衍射峰。

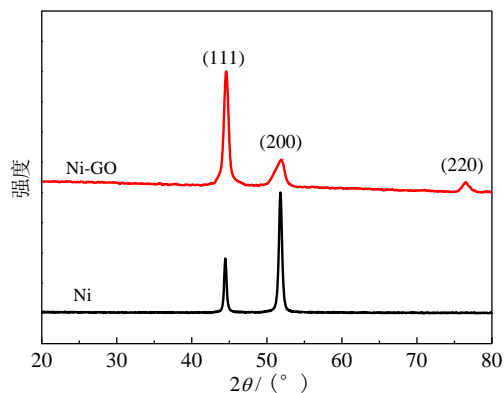


图7 纯镍和Ni-GO镀层的XRD谱  
Fig 7 XRD spectra of pure nickel and Ni-GO coatings

表2为沉积电流密度 $2.0 \text{ A/dm}^2$ 、沉积温度 $50^\circ\text{C}$ 、不同石墨烯浓度条件下制备的Ni-GO复合镀层的EDS测试结果。因为材料中只有Ni和C两种元素,可以认为C含量表示了石墨烯的含量。由表2结果可以看出,石墨烯含量与电镀液中石墨烯的浓度基本呈现线性关系,随着电镀液中石墨烯含量的不断增加,镀层表面石墨烯含量也越高,表明有更多数量的石墨烯与镍相结合,这一结果与SEM结果一致。

表2 不同浓度的氧化石墨烯条件下制备的复合镀层的C和Ni含量

Table 2 The C and Ni contents of the composite coatings prepared at different GO concentrations

石墨烯浓度/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	C含量 / wt%	Ni含量 / wt%
0	0	100
0.1	2.35	97.65
0.2	3.54	96.46
0.4	6.05	93.95

## 2.3 复合镀层弹性模量的表征

弹性模量是材料力学性能的非常重要的技术指标之一,是衡量材料产生弹性变形难易程度的指

标,其值越大,材料发生一定弹性变形的应力也越大,即材料刚度越大。通过压痕法获得材料的弹性模量如图9所示。可以看出,纯镍的弹性模量为116.3 GPa, Ni-GO复合镀层的弹性模量为152.06 GPa。复合材料与纯镍相比,其弹性模量提高了近30%,这一结果说明Ni-GO镀层比纯Ni镀层具有更好的抗压痕形变能力。

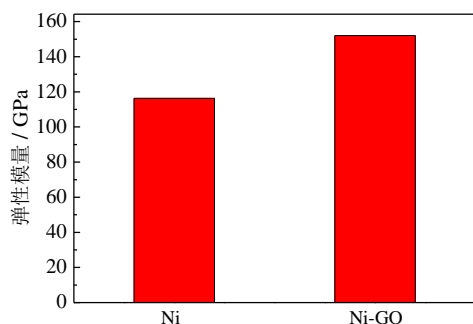


图9 纯镍和Ni-GO镀层的弹性模量

Fig.9 Indentation modulus of pure nickel and Ni-GO coatings

### 3 结论

(1)沉积电流密度2 A/dm<sup>2</sup>、石墨烯浓度0.2 g/L、沉积温度50℃时制备的Ni-GO复合材料具有较好的力学性能。

(2)电镀液中石墨烯的含量增加时,镀层的C含量也随之增加,石墨烯的加入对镍基材料的形貌和相结构均有较大的影响。

(3)Ni-GO复合材料与纯镍相比,其硬度相比于纯镍提高约一倍,弹性模量提高约30%,石墨烯作为增强相可以有效地抑制其在基体中的位错滑动,带来力学性能的提升。

### 参考文献

- [1] Knowles A J, Jiang X, Galano M, et al. Microstructure and mechanical orioerties of 6061 Al alloy based composites with sicnanoparticles [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, , 615(1):S401-S405.
- [2] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavemia E J. Particulate reinforced metal matrix composites a review[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(5):1137-1156.
- [3] Bakshi S R, Lahiri D, A garwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites a review[J]. International Materials Reviews, 2010, 55(1):41-64.
- [4] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3):183-191.
- [5] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887):385-388
- [6] Chen J H, Jang C, Xiao S D, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(4): 206-209.
- [7] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3):902-907.
- [8] 匡达, 胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(3):235-246.
- Kuang D, Hu W B. Research progress of graphene composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(3):235-246 (in Chinese).
- [9] 张连宝, 卢荣玲, 吴鸣鸣. 用电沉积方法制备纳米迭层薄膜材料[J]. 北京工业大学学报, 1998, 24(2):71-76.
- Zhang L B, Lu R L, Wu M M. Producing nanometer multilayer films by means of electrodeposition [J]. Journal of Beijing Polytechnic University, 1998, 24(2):71-76 (in Chinese).
- [10] 喻敬贤, 陈永言, 黄清安. 电化学制备Ni-Cu/Cu超晶格多层膜[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1998, 44(6):700-702.
- Yu J X, Chen Y Y, Huang Q A. Single bath electrodeposition of Ni-Cu/Cu superlattice multilayers by dual potential pulse technique [J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 1998, 44(6): 700-702 (in Chinese).
- [11] Lu L Q, Sui M L, Lu K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature[J]. Science, 2000, 287(5457):1463-1466.
- [12] 杜立群, 刘海军, 秦江, 等. 微电铸器件铸层均匀性的研究[J]. 光学精密工程, 2007, 15(1):69-75.
- Du L Q, Liu H J, Qin J, et al. Study on uniformity of micro-electroformed device [J]. Optics and Precision Engineering, 2007, 15(1):69-75 (in Chinese).