

# 颗粒增强金属基纳米复合材料脉冲电沉积制备研究

徐瑞东<sup>1</sup>, 王军丽<sup>2</sup>, 郭忠诚<sup>1</sup>, 王 华<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明理工大学分析测试研究中心, 昆明 650093)

**摘要:** 采用脉冲电沉积, 在普通碳钢表面制备了 NiW-P/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 颗粒增强金属基纳米复合材料, 研究了脉冲峰值电流密度和脉冲占空比对电沉积过程的影响, 采用纳米颗粒的质量百分含量、沉积速率、显微硬度和表面形貌进行表征。结果表明: 增加脉冲峰值电流密度或脉冲占空比, NiW-P 基质金属晶粒细化, CeO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的质量百分含量提高。当脉冲频率为 1000 Hz 脉冲峰值电流密度和脉冲占空比分别为 40 A/dm<sup>2</sup> 和 50% 时, 沉积速率最快 (56.24 μm/h), 显微硬度最高 (712HV)。此时, NiW-P 基质金属轮廓清晰, 晶粒细小而均匀, CeO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒以弥散态均匀分散在基质金属中。

**关键词:** 脉冲电沉积; 纳米复合材料; 沉积速率; 显微硬度; 表面形貌

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)06-0046-05

纳米复合电沉积技术是根据电结晶理论和弥散强化理论, 通过电化学方法, 使一种或数种具有纳米尺寸的不溶性固体颗粒与金属离子发生共沉积, 从而获得颗粒增强金属基纳米复合材料的一种方法。相比于直流电沉积, 脉冲电沉积具有更高的瞬时电流密度, 通过改变脉冲导通时间、脉冲关断时间和脉冲电流密度等脉冲参数, 能够改变纳米复合材料的组织结构和化学组成, 被认为是一种能够较好地控制其表面性能的最有效方法<sup>[1,2]</sup>。

金属 W 是一种硬质元素, 熔点高, 化学性质稳定, 将 W 沉积到 NiP 合金中能起到弥散强化与固溶强化的双重作用, 形成的 NiW-P 合金硬度、耐磨性、耐蚀性和热稳定性均较好<sup>[3,4]</sup>。CeO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 颗粒能提高复合材料的显微硬度、耐腐、耐磨和抗氧化性能<sup>[5,6]</sup>。因此, 充分利用材料多元复合的协同优势, 制备出的 NiW-P/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料具有更加优异的物理及化学性能, 在航天航空、烟草机械等领域应用前景广阔<sup>[7]</sup>。但由于纳米复合电沉积电解液体系的复杂性及电源设备等方面存在的问题, 目前国内外仍未见到有关于该类纳米复合材料的成份设计、制备技术及性能方面的报道。

本研究的主要目的就是利用脉冲电沉积技术,

将 CeO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒共沉积到 NiW-P 基质金属中, 以获得均匀稳定的 CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/NiW-P 纳米复合材料。本工作研究了脉冲峰值电流密度和脉冲占空比对纳米复合材料电沉积过程的影响。

## 1 实验

### 1.1 电解液组成及工艺条件

制备 NiW-P/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的电解液组成为: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O: 70g/L, H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O: 120g/L, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 100g/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O: 6g/L, n-CeO<sub>2</sub> (30nm): 10g/L, n-SiO<sub>2</sub> (30nm): 20g/L, 阳离子表面活性剂: 6mg/L。电解液 pH 值: 5.5。电解液温度: 60℃, 电沉积时间: 1h, 机械搅拌速度: 1000r/min, 超声分散时间: 30min。阳极材料为 316L 不锈钢, 阴极材料为普通碳钢, 尺寸为 30mm × 60mm × 2mm; 脉冲波形为方波, 其参数见表 1 和表 2 所示。

### 1.2 前处理工艺

为保证 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒在纳米复合材料中分散均匀, 电解液配制后, 采用超声设备对含有纳米颗粒的电解液进行分散 30min。在电沉积时, 采用机械搅拌维持电解液中纳米颗粒的分散均匀性。为增强纳米复合材料与基体之间的结合力, 电沉积前先对碳钢表面电化学抛光 5min, 以消除在加工过程中产生的内应力, 抛光后在碳钢表面闪镀一薄层镍, 闪镀镍时间为 3min。

收稿日期: 2008-03-03; 修订日期: 2008-06-25

基金项目: 云南省自然科学基金 (2007E187M); 昆明理工大学科学研究基金 (2006-02) 和分析测试重点基金 (2007-22)

作者简介: 徐瑞东 (1975-), 男, 博士, 副教授, (E-mail) rdxukm@126.com; rdxupape@yahoo.com.cn

表 1 脉冲峰值电流密度变化时的脉冲参数

Table 1 Pulse plating parameters used to investigate the influence of pulse peak current density

Pulse on-time/ $\mu$ s	Pulse off-time/ $\mu$ s	Pulse current density / ( $A \cdot dm^{-2}$ )	
		Peak	Average
100	500	10	1.67
100	500	20	3.34
100	500	30	5.01
100	500	40	6.68
100	500	50	8.40
100	500	60	10.0

表 2 脉冲占空比变化时的脉冲参数

Table 2 Pulse plating parameters used to investigate the influence of pulse duty cycle

Pulse frequency (Hz)	Pulse duty cycle (%)	Pulse current density / ( $A \cdot dm^{-2}$ )	
		Peak	Average
1000	10	40	4
1000	20	40	8
1000	30	40	12
1000	40	40	16
1000	50	40	20

### 1.3 分析及测试

分析测试纳米复合材料的化学组成、沉积速率、显微硬度和表面形貌。对纳米复合材料进行表征。采用 40IMVA 数显维氏硬度计测试显微硬度, 载荷为 50g 采用普通金相显微镜测试沉积厚度, 沉积速率用单位时间内沉积出的厚度表示, 单位为  $\mu m/h$ ; 采用飞利浦 XL30 ESEM-TMP 扫描电子显微镜考察表面形貌; 采用美国 EDAX 公司 Phoenix+OM 型能谱仪测试纳米复合材料中各元素的质量百分含量, 再根据分子式计算出  $CeO_2$  和  $SiO_2$  纳米颗粒的质量百分含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脉冲峰值电流密度对纳米复合材料电沉积过程的影响

在脉冲导通时间和脉冲关断时间恒定的条件下, 研究了脉冲峰值电流密度对 NiW-P/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料颗粒质量百分含量、沉积速率、显微硬度和表面形貌的影响, 脉冲参数如表 1 所示。

#### 2.1.1 脉冲峰值电流密度对沉积速率和纳米颗粒

#### 质量百分含量的影响

脉冲峰值电流密度对 NiW-P/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料沉积速率的影响如图 1 所示, 对 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒质量百分含量的影响如图 2 所示。

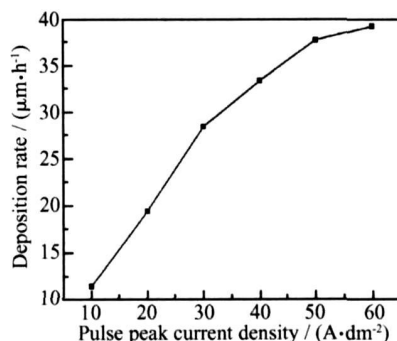


图 1 脉冲峰值电流密度对沉积速率的影响

Fig. 1 Effects of pulse peak current density on deposition rate

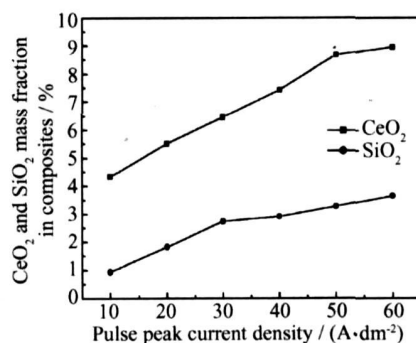


图 2 脉冲峰值电流密度对纳米颗粒质量百分含量的影响

Fig. 2 Effects of pulse peak current density on nano-particle mass fraction

可见, 沉积速率和纳米复合材料中 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量百分含量均是随脉冲峰值电流密度的增加而提高。但当脉冲峰值电流密度超过 50A/dm<sup>2</sup> 以上时, 沉积速率和 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒质量百分含量提高的幅度则有所降低。脉冲峰值电流密度控制在 60A/dm<sup>2</sup> 时, 最快沉积速率为 39.16 $\mu m/h$ 。主要原因是在一定的在脉冲导通时间和脉冲关断时间下(脉冲占空比固定), 增加脉冲峰值电流密度, 根据公式: 脉冲平均电流密度 = 脉冲峰值电流密度  $\times$  脉冲占空比, 引起输出的脉冲平均电流密度增加, 阴极过电位升高, 电场力增强, 促进了 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒与 NiW-P 基质金属的共沉积, 因此, 沉积速率和 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量百分含量均有所提高。

#### 2.1.2 脉冲峰值电流密度对显微硬度影响

脉冲峰值电流密度对 Ni-W-P/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料显微硬度的影响如图 3 所示。

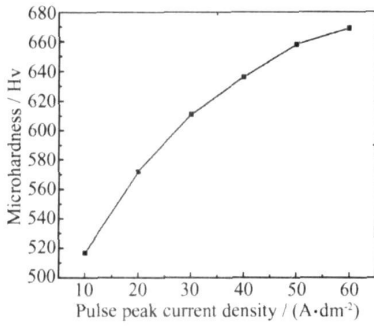


图 3 脉冲峰值电流密度对显微硬度的影响  
Fig 3 Effects of pulse peak current density on microhardness

从图 3 可以看出, 纳米复合材料的显微硬度随脉冲峰值电流密度的增加而提高, 当脉冲峰值电流密度从 10A /dm<sup>2</sup> 增加到 60A /dm<sup>2</sup> 时, 显微硬度从 519H<sub>v</sub> 提高到了 619H<sub>v</sub>。结合成分分析可知, 当脉冲峰值电流密度为 10A /dm<sup>2</sup> 时, 纳米复合材料中 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量百分含量和硬质元素 W 的质量百分含量最低, 分别为 4.34%, 0.94% 和 2.97%, P 的质量百分含量最高, 为 7.26%, 这些均

不利于提高其显微硬度, 故显微硬度较低。但在脉冲导通时间和脉冲关断时间恒定时, 增加脉冲峰值电流密度, n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量百分含量和硬质元素 W 的质量百分含量均增加, P 的质量百分含量降低, 当脉冲峰值电流密度达到 60A /dm<sup>2</sup> 时, 纳米复合材料中 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量百分含量和硬质元素 W 的质量百分含量最高, 分别为 8.94%, 3.65% 和 6.53%, 而且 P 的质量百分含量最低, 为 3.68%, 所以显微硬度也明显提高。

### 2.1.3 脉冲峰值电流密度对表面形貌的影响

脉冲峰值电流密度对 Ni-W-P/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料表面形貌的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出, 增加脉冲峰值电流密度, 纳米复合材料的表面显微组织得到改善。其主要原因可能是在一定的脉冲导通时间和脉冲关断时间条件下, 增加脉冲峰值电流密度, 阴极获得的平均电流密度增大, 阴极过电位升高, 电场力增强, 有效促进了 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒与 Ni-W-P 基质金属的复合共沉积, 提高了沉积速率, 增加了晶核的形成速率, 降低了晶粒的生长速率。同时, 纳米复合材料中 n-CeO<sub>2</sub> 和 n-SiO<sub>2</sub> 颗粒沉积量的增加, 也能有效阻碍基质金属中 Ni、W 和 P 的连续生长, 也起到了细化晶粒的作用, 纳米复合材料晶粒尺寸降低, 平整度提高。

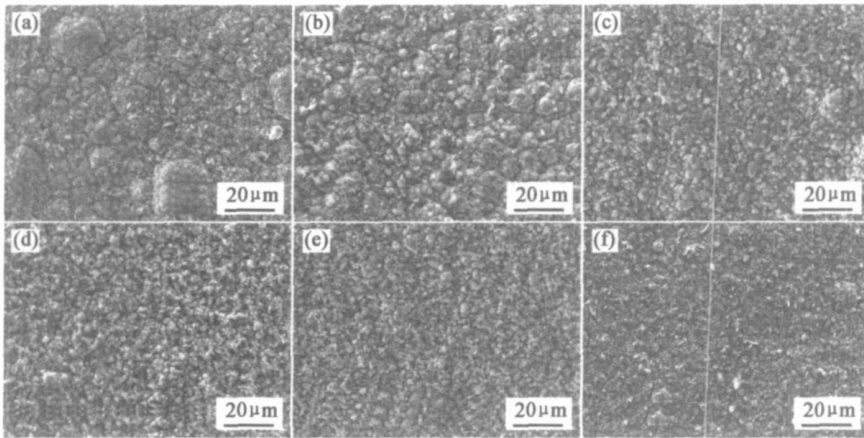


图 4 脉冲峰值电流密度对纳米复合材料表面形貌的影响  
Fig 4 Effects of pulse peak current on surface morphologies of the nano-composites  
(a) 10A /dm<sup>2</sup>; (b) 20A /dm<sup>2</sup>; (c) 30 A /dm<sup>2</sup>; (d) 40A /dm<sup>2</sup>; (e) 50A /dm<sup>2</sup>; (f) 60 A /dm<sup>2</sup>

## 2.2 脉冲占空比对纳米复合材料电沉积过程的影响

在脉冲频率和脉冲峰值电流密度恒定的条件下, 研究了不同脉冲占空比对 Ni-W-P-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料颗粒质量百分含量、沉积速率、显微硬度

和表面形貌的影响, 脉冲参数如表 2 所示。

### 2.2.1 脉冲占空比对沉积速率和纳米颗粒质量百分含量的影响

脉冲占空比是脉冲电沉积一个重要的物理量, 在脉冲频率和脉冲峰值电流密度恒定或在脉冲频率

和脉冲平均电流密度恒定下,脉冲占空比将直接影响脉冲平均电流密度或脉冲峰值电流密度的数值。

脉冲占空比对  $NiW-P/CeO_2-SiO_2$  纳米复合材料沉积速率的影响如图 5 所示,对纳米复合材料中  $n-CeO_2$  和  $n-SiO_2$  颗粒质量百分含量的影响如图 6 所示。可见,沉积速率和  $n-CeO_2$  和  $n-SiO_2$  颗粒的质量百分含量随着脉冲占空比的增加而提高。当脉冲占空比从 10% 增加到 50% 时,沉积速率从  $23.09\mu\text{m}/\text{h}$  提高到了  $56.24\mu\text{m}/\text{h}$ 。主要原因是在一定的脉冲频率和脉冲峰值电流密度条件下,同样根据公式:脉冲平均电流密度 = 脉冲峰值电流密度  $\times$  脉冲占空比,增加脉冲占空比将引起设备输出的脉冲平均电流密度增加,阴极过电位升高,电场力增强,纳米颗粒在电解液中向阴极表面移动的速度加快,有效促进了纳米颗粒与基质金属的复合共沉积。

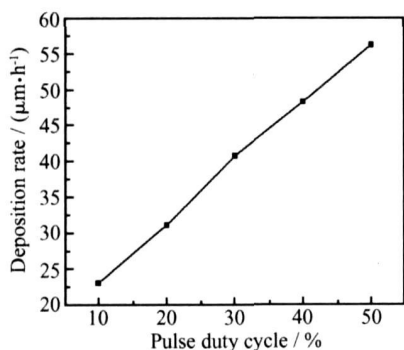


图 5 脉冲占空比对沉积速率的影响

Fig. 5 Effects of pulse duty cycle on deposition rate

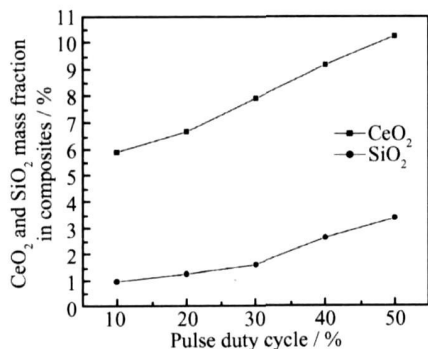


图 6 脉冲占空比对纳米颗粒质量百分含量的影响

Fig. 6 Effects of pulse duty cycle on nanoparticle mass fraction

### 2.2.2 脉冲占空比对显微硬度影响

图 7 为脉冲占空比对  $NiW-P/CeO_2-SiO_2$  纳米复合材料显微硬度的影响。可见,纳米复合材料的显微硬度随着脉冲占空比的增加明显提高,当脉冲占空比从 10% 增加到 50% 时,显微硬度从  $503H_v$  提高到了  $712H_v$ 。主要是因为在一一定的脉冲频率和脉

冲峰值电流密度条件下,当脉冲占空比从 10% 提高到 50% 时,纳米复合材料中  $n-CeO_2$  和  $n-SiO_2$  颗粒的质量百分含量和硬质元素 W 的质量百分含量分别从 5.89%、0.96% 和 2.85% 提高到了 10.24%、3.38% 和 9.46%,而 P 的质量百分含量则从 8.41% 降低到了 3.53%,故显微硬度明显最高。

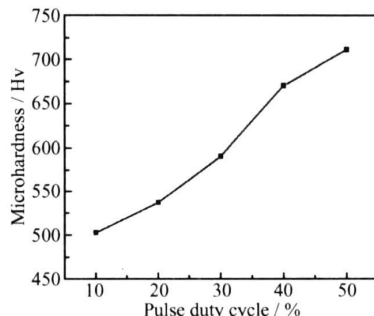


图 7 脉冲占空比对显微硬度的影响

Fig. 7 Effects of pulse duty cycle on microhardness

### 2.2.3 脉冲占空比对表面形貌的影响

脉冲占空比对  $NiW-P/CeO_2-SiO_2$  纳米复合材料表面形貌的影响如图 8 所示。可见,在一一定的脉冲频率和脉冲峰值电流密度下,增加脉冲占空比,纳米复合材料表面显微组织得到改善,晶粒得到细化。当脉冲占空比从 10% 增加到 50% 时,基质金属晶粒尺寸明显降低。主要原因是增加脉冲占空比,沉积速率加快,晶核形成速率增大,晶核数目增多,有效避免了基质晶粒的连续长大,晶粒尺寸减小。同时纳米复合材料中纳米颗粒沉积量的增加,也能有效地阻碍基质金属  $NiW$  和 P 的连续生长,起到细化晶粒作用。从图 8f 可以看出,当脉冲占空比控制在 50% 时,制备出的纳米复合材料显微组织致密,  $NiW-P$  基质金属轮廓清晰,晶粒大小一致,  $CeO_2$  和  $SiO_2$  纳米颗粒均以弥散态均匀分散在  $NiW-P$  基质金属中。

## 3 结论

(1) 通过  $NiW$ , P 和  $CeO_2$ ,  $SiO_2$  纳米颗粒的脉冲共沉积,在普通碳钢表面制备了  $CeO_2-SiO_2/NiW-P$  颗粒增强金属基纳米复合材料。

(2) 在脉冲频率为  $100\text{Hz}$  峰值电流密度为  $40\text{A}/\text{dm}^2$  和占空比为 50% 时,沉积速率为  $56.24\mu\text{m}/\text{h}$  显微硬度为  $712H_v$ 。纳米复合材料显微组织致密,基质金属轮廓清晰,晶粒大小一致,  $CeO_2$  和  $SiO_2$  纳米颗粒均以弥散态均匀分散在基质金属中。

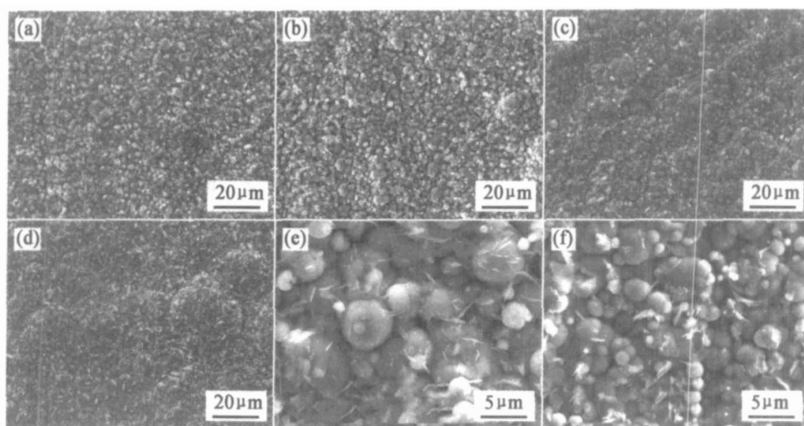


图 8 脉冲占空比对纳米复合材料表面形貌的影响

Fig. 8 Effects of pulse duty cycle on surface morphologies of the nano-composites  
(a) 10%; (b) 20%; (c) 40%; (d) 50%; (e) 10%; (f) 50%

(3) 当脉冲导通时间和脉冲关断时间恒定或脉冲频率和脉冲峰值电流密度恒定时, 沉积速率和  $\text{CeO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒质量百分含量随脉冲峰值电流密度或脉冲占空比的增加而提高。

#### 参考文献:

- [1] DENNY T, RONNY L. Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 7362–7371.
- [2] ZMMERMAN A F, CLARK D G, AUST K T, *et al*. Pulse electrodeposition of NiSiC nanocomposite [J]. *Materials Letters*, 2002, 52(1–2): 85–90.
- [3] 张欢, 郭忠诚, 薛方勤. 脉冲电沉积 NiW-P 合金工艺的研究 [J]. *材料保护*, 2004, 37(1): 36–37, 43.
- [4] 黄令, 董俊修. 镍-钨合金电沉积层结构与显微硬度的研究 [J]. *材料保护*, 1999, 32(10): 18–19.
- [5] GUO Z C, ZHU XY. Studies on properties and structure of electrodeposited RE-NiW-B-SiC composite coating [J]. *Materials Science and Engineering (A)*, 2003, 363(1–2): 325–329.
- [6] 曹铁华, 成旦红, 桑付明. 脉冲复合电镀 (NiP)-纳米微粒  $\text{SiO}_2$  工艺 [J]. *电镀与精饰*, 2004, 24(6): 27–30.
- [7] XU Rui-dong, WANG Jun-li, HE Li-fang. Study on the characteristics of NiW-P composite coatings containing nano- $\text{SiO}_2$  and nano- $\text{CeO}_2$  particles [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(8): 1574–1579.

## Study on Particle-Reinforced Metal Matrix Nano-Composites Prepared by Pulse Electrodeposition

XU Rui-dong<sup>1</sup>, WANG Jun-li<sup>2</sup>, GUO Zhong-cheng<sup>1</sup>, WANG Hua<sup>1</sup>

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract** NiW-P/ $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  particle-reinforced metal matrix nano-composites were prepared on the carbon steel surface by pulse electrodeposition of Ni, W, P, nano- $\text{CeO}_2$  and nano- $\text{SiO}_2$  particles. The effects of pulse peak current density and pulse duty cycle on the electrodeposition were researched. The characteristics were assessed by nano-particle mass fraction, deposition rate, microhardness and surface morphology. The results show that increasing pulse peak current density or pulse duty cycle led to the grain size decrease of NiW-P matrix metal and the increase of nano- $\text{CeO}_2$  and nano- $\text{SiO}_2$  particles mass fraction. When the pulse frequency, pulse peak current density and pulse duty cycle were controlled at 1000 Hz, 40 A/dm<sup>2</sup> and 50%, respectively, the fastest deposition rate of 56.24 m/h and the highest microhardness of 712HV were obtained. The nano-composites possessed clear outline of the matrix metal crystallite, fine crystal size and compact microstructure; uniform distribution of nano- $\text{CeO}_2$  and nano- $\text{SiO}_2$  particles within the matrix metal.

**Key words** nano-composites; pulse electrodeposition; deposition rate; microhardness; surface morphology