

应用技术

复合电沉积工艺参数对镍晶微铸件表面性能的影响

贾卫平, 吴蒙华, 杨帆

(大连大学 特种加工与功能材料制备辽宁省教育厅重点实验室, 辽宁 大连 116622)

摘要: 目的 将超声波、磁场引入到微电铸过程中,改善电沉积镍晶微构件的表面性能。方法 改变电流密度、脉冲占空比、超声波功率、磁场强度的方向和强度,进行电沉积镍晶微铸件,分析这些工艺参数对微铸件表面形貌和显微硬度的影响。结果 微铸件的显微硬度随磁场强度的增大而显著提高,随着阴极电流密度、超声波功率及脉冲占空比的增大呈现出先升高、后下降的规律,其中脉冲占空比对电铸层显微硬度的影响较弱。优选的工艺参数为:垂直磁场强度 0.8 T,阴极电流密度 2 A/dm^2 ,超声波功率 240 W,脉冲占空比 20%。结论 引入超声波和磁场后可优化电沉积环境,细化电铸层晶粒尺寸,改善电铸层微观形貌,提高微铸件显微硬度。

关键词: 多场复合作用; 电沉积工艺参数; 镍晶微铸件; 表面性能

中图分类号: TQ153.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)05-0055-06

Effect of Combined Electro-deposition Parameters on Surface Performances of Nickel Micro Electroforming Parts

JIA Wei-ping, WU Meng-hua, YANG Fan

(Key Laboratory for Non-traditional & Functional Materials Preparation of Education Department of Liaoning Province, Dalian University, Dalian 116622, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to improve the surface properties of electro-deposited nickel micro-electroforming parts, ultrasonic and magnetic fields were introduced into the micro electroforming process. **Methods** Current intensity, pulse duty cycle, ultrasonic power, direction and intensity of magnetic field strength were altered during the electro-deposition of nickel micro-electroforming parts, and the effects of the above parameters on the performance of the surface morphology and microhardness of the micro-electroforming parts were analyzed. **Results** The micro-hardness of the micro-casting part increased significantly along with the increase of the magnetic field intensity, while first increased and then decreased along with the increasing current intensity, pulse duty cycle and ultrasonic power, among which the pulse duty cycle had weaker effect on the micro-hardness as compared to the other parameters. The optimized parameters were: vertical magnetic field intensity 0.8 T, cathode current density 2 A/dm^2 , ultrasonic power 240 W, and pulse duty cycle 20%. **Conclusion** Electrodeposition environment could be optimized after introducing ultra-

收稿日期: 2014-04-17; 修订日期: 2014-06-13

Received: 2014-04-17; Revised: 2014-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(50975034); 辽宁省教育厅重点实验室项目(L2012437)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(50975034), and the Key Laboratory Project of Liaoning Provincial Department of Education(L2012437)

作者简介: 贾卫平(1971—),女,吉林长春人,博士生,副教授,主要研究微细电化学制造技术。

Biography: JIA Wei-ping (1971—), Female, from Changchun, Jilin Ph. D., Associate professor, Research focus: micro-electroforming manufacturing technology.

sound and magnetic fields so as to refine the grain size ,improve the electroformed layer morphology and enhance the microhardness of the microcasting parts.

KEY WORDS: multi-field composite action; electro-deposition process parameters; nickel-crystal micro-electroforming part; surface properties

微电铸技术是获得微型金属件的主要技术之一，在电沉积过程中施加超声、磁场以获得较高质量的微铸件，已成为当前电化学加工领域的研究热点之一^[1-7]。微电铸过程中的有关工艺参数^[8-9]，如电流密度^[10]、占空比^[11-12]、超声搅拌^[1]等对微铸件表面硬度、微观形貌以及晶粒取向的影响作用，是获得性能良好的铸层的关键因素^[8-14]。

为了获取更加致密且物理化学性能良好的微铸件，文中在电沉积镍晶微铸件过程中引入超声、磁场，通过有效利用其与电场、金属离子的交互作用，改善电沉积过程中的液相传质^[1]、表面扩散^[15]、镀液性质^[2]等，从而改善镀层的质量和性能，取得了较好的实验效果。

1 实验

1.1 微电铸

微电铸实验装置如图 1 所示，组成部分包括：1) HP-MCC25 智能脉冲电镀电源；2) ZJS-1000-500 型超声波发生器；3) EMP-7 稳恒电磁铁磁场发生器；4) 阳极，即纯度 99.999% 的电解镍板，其尺寸为 30 mm × 40 mm；5) 阴极，即带有掩模的单面覆铜板；6) 过滤装置；7) 最大流量 180 mL/min 的微型水泵；8) 有机玻璃镀槽；9) 温度范围 30 ~ 100 °C 的水浴加热器。阴极与阳极面积比为 1: 2，极间距为 20 mm。微铸件如图 2 所示。

表 1 电沉积镍基微构件工艺参数

Tab. 1 Process parameters of electrodeposited nickel micro-part

作用条件	阴极电流密度/(A·dm ⁻²)	脉冲占空比/%	超声波功率/W	磁场强度/T
超声	0.5, 1, 2, 3	5, 10, 20, 30	120, 240, 360	0
超声与平行磁场复合	0.5, 1, 2, 3	5, 10, 20, 30	120, 240, 360	0.2, 0.4, 0.6, 0.8
超声与垂直磁场复合	0.5, 1, 2, 3	5, 10, 20, 30	120, 240, 360	0.2, 0.4, 0.6, 0.8

1.2 表征及检测

1) 用 JSM-6460LV 扫描电镜观察微铸件的表面形貌，并用 Image Tool 软件测镍晶的平均晶粒尺寸。

2) 通过 HVS-4000B 型数显显微硬度仪检测微铸

件的表面硬度，条件为：载荷 0.49 N，保持时间 10 s。每个试样测定中央及 4 角边缘共 5 个点，取平均值。

3) 利用 BY3000 扫描探针显微镜对微铸件的表面粗糙度进行观测与评估。条件为：线性反馈控制，偏压 0.05 V，铂铱丝直径 0.25 mm，扫描频率 1 Hz，

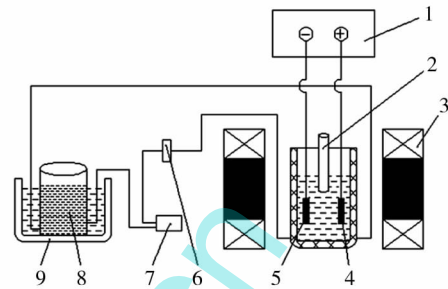


图 1 微电铸装置示意

Fig. 1 Micro-electroforming experimental system

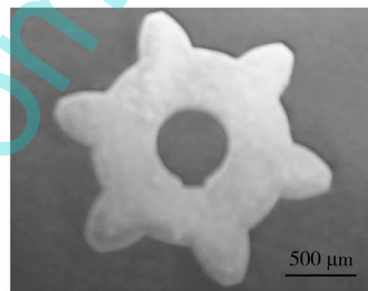


图 2 微铸件形状

Fig. 2 Shape of micro-electroforming part

电铸液配方如下：Ni(SO₃NH₂)₂·4H₂O 450 g/L，NiCl₂ 10 g/L，H₃BO₃ 30 g/L，糖精钠 2 g/L，表面活性剂(NaC₁₂H₂₅SO₄) 0.05 g/L。选取阴极电流密度、脉冲占空比、超声功率、磁场强度作为主要因素进行正交实验，温度 50 °C，pH 值 3.8 ~ 4.4，设计方案见表 1。

分增益值 200, 比例增益 200。

2 结果与讨论

2.1 磁场强度和方向对表面形貌的影响

在电沉积过程中同时引入不同作用方向的磁场与超声波, 其复合场作用与超声波单独作用相比, 磁场对镀液产生的磁流体力学效应 (MHD) 能够减小扩散层厚度, 促进氢气排出; 同时能够提高沉积速率和

电流效率, 使镀层表面更加致密均匀^[16]。超声波与垂直磁场共同作用相比于超声波与平行磁场共同作用, 制备的微铸件表面形貌随磁场强度的变化情况相似: 磁场强度较小时, 晶粒较粗大; 随着磁场强度的增加, 晶粒尺寸逐渐减小, 并且晶粒的形状也发生了改变, 由不规则的多边形逐渐向球形转变^[17]。通过比较垂直磁场和平行磁场作用下的晶粒尺寸, 可知前者略小于后者, 二者分别为 0.81 、 $0.98 \mu\text{m}$ 。微铸件表面形貌如图 3 所示。

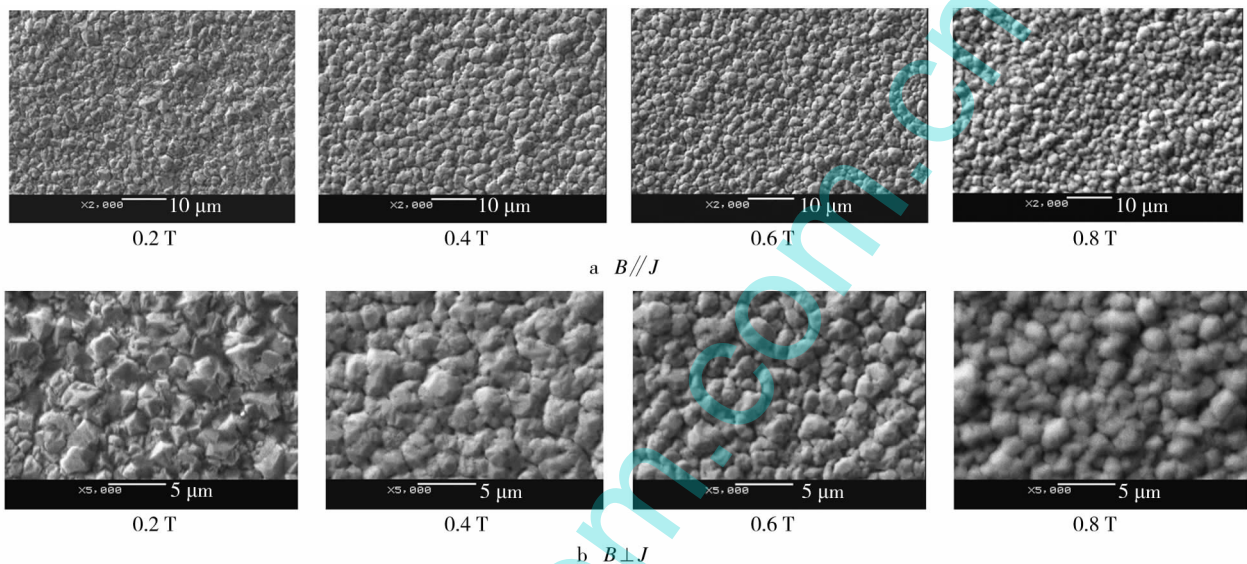


图 3 不同磁场与超声波复合作用下的镍基微铸件表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of electroforming micro nickel part under the combined effects of different magnetic field and ultrasonic power

2.2 各工艺参数对显微硬度的影响

实验中分别研究了电流密度、脉冲电流占空比、超声波功率对微铸件显微硬度的影响, 结果如图 4a、b、c 所示。可见随着这三个工艺参数值的增大, 显微硬度均呈现出先增大、后减小的变化趋势。原因分析如下:

1) 影响成核速率的电化学主要因素是过电势^[18], 当电流密度增大时, 电极上的过电势随之增大, 增强了形核的驱动力, 提高了成核速率, 使沉积层的晶粒尺寸减小 (晶粒大小是影响显微硬度的主要因素之一^[4]); 当电流密度继续增大时, 阴极附近电解液中消耗的沉积离子得不到及时补充, 引起浓差极化增大, 导致副反应增多, 反而会造成微铸件晶粒粗大, 硬度下降^[18-19]。

2) 实验中采用的是矩形波脉冲电沉积, 阴极溶液界面处消耗的沉积离子可以在脉冲间隔内得到补充, 使浓差极化减小, 所以采用较高峰值电流密度获

得的晶粒尺寸比直流电沉积的小。另外, 脉冲间隔的存在使晶体的增长受到限制, 减弱了外延生长的趋势, 从而不易成为粗大晶体^[8, 18]。所以当占空比较小时, 电沉积过程处在较高电位控制之下, 晶粒细化, 铸层致密度较好, 微铸件显微硬度较高; 而当占空比过大时, 晶粒结晶粗大, 铸层显微硬度下降。

3) 施加超声波后, 产生的疏密相间的纵波通过电解液介质向周围传播并伴随空化现象, 会加速氢气析出, 提高扩散传质效率, 改善电解液传质过程, 优化电沉积环境。同时, 超声产生的强大冲击波能渗透到不同电极介质表面和空隙里, 使电极表面得到彻底清洗。这些综合效应会加快形核率, 使晶核增多, 电铸层晶粒进一步细化, 致密度提高^[14], 所以显微硬度增加。但是当超声功率过大时, 过度的空化效应和机械搅拌作用会使晶粒还没有完全牢固生长就被冲刷掉, 晶粒得不到有效沉积, 形核率降低, 从而晶粒尺寸变大, 显微硬度则随之下降。

在保持阴极电流密度 2 A/dm^2 , 占空比 20% , 超声功率 120 W 不变的条件下 , 施加不同方向 ($B // J$, $B \perp J$) 和强度 (0.2 0.4 0.6 0.8 T) 的磁场 , 研究微铸件显微硬度的变化情况 , 结果如图 4d 所示。结合图 4a—c 可以看出 , 磁场强度在 0.2 ~ 0.8 T 范围内时 , 磁场与超声复合作用下的显微硬度值都比单独超声

作用下的显微硬度值高 , 而两种复合作用下的显微硬度值相近。施加磁场后 , 磁流体力学效应 (MHD) 作用于电极附近的扩散层及黏滞层 , 会加速镀液搅拌及氢气析出 , 强化电极处的离子传质 , 使金属离子的传质速率增加 , 从而沉积速率也增加 , 使得形成的晶粒更加细小 , 因此镀层表面更加致密均匀^[16-17 20]。

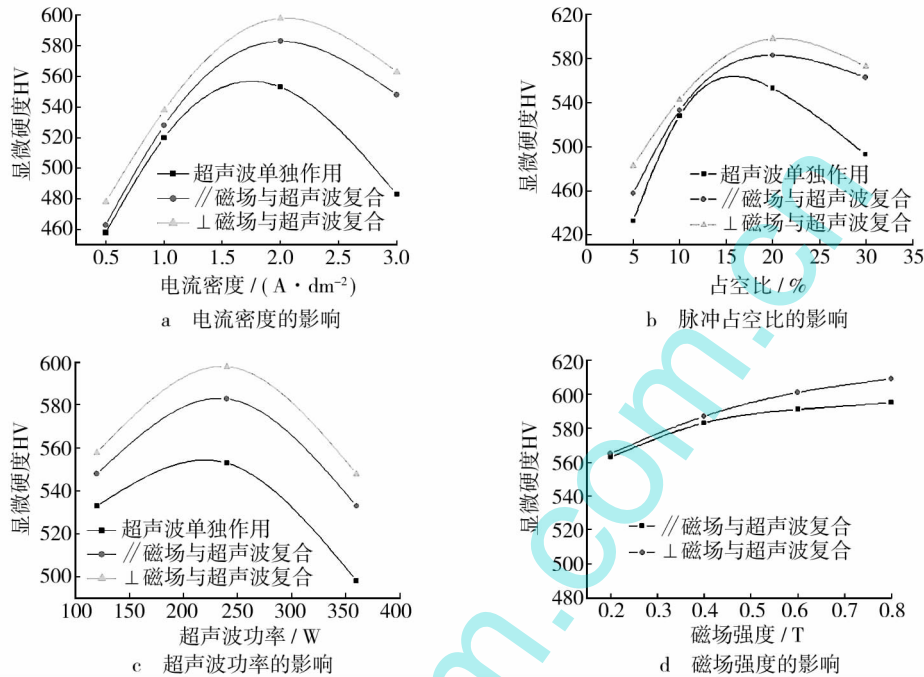


图 4 各工艺参数对微铸件显微硬度的影响

Fig. 4 Effects of various process parameters on the micro-hardness of microcasting parts

2.3 微铸件表面粗糙度值

利用 STM 对微铸件的表面粗糙度进行测量与分析 , 结果如图 5 所示。超声波单独作用下的微铸件表面凹凸不平 , 表面岛的尺寸相对较大 , 计算得出的表面粗糙度值较大。磁场与超声波复合作用下的微铸件表面则较均匀 , 起伏更小 , 表面岛的尺寸较小 , 计算得出的表面粗糙度值较小 , 并且相比之下 , 垂直磁场与超声波复合作用下的表面粗糙度值更小。

薄膜表面的均方根粗糙度 (Rms) 可用 (1) 式表

征:

$$Rms = \left[\frac{\sum (h_{ij} - \bar{h})^2}{N - 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

(1) 式中: h_{ij} 为点 (i, j) 处的高度; N 为检测阶段的总点数; $\bar{h} = \sum h_{ij} / N$, 为该阶段平均高度。

计算平方粗糙度 Ra 的公式为:

$$Ra = \frac{\sum h_i}{L} \quad (2)$$

(2) 式中: h_i 为中心线方向各分段点的对应值; L

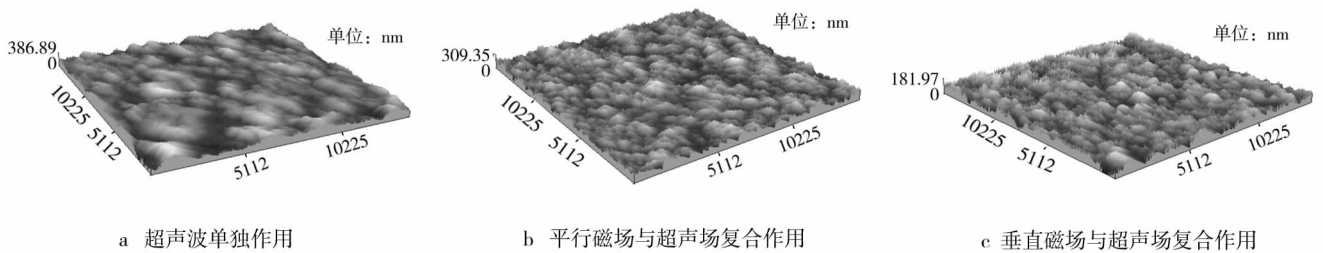


图 5 微铸件的 STM 立体形貌照片

Fig. 5 STM tridimensional image of micro-electroforming part

为测量长度。

根据公式(1)和(2)计算可知,超声波单独作用下的微铸件表面 $R_{ms} = 40 \text{ nm}$, $R_a = 51.4 \text{ nm}$; 平行磁场与超声波复合作用下的微铸件表面 $R_{ms} = 32.5 \text{ nm}$, $R_a = 40.7 \text{ nm}$; 垂直磁场与超声波复合作用下的微铸件表面 $R_{ms} = 20 \text{ nm}$, $R_a = 25.1 \text{ nm}$ 。由此可见,磁场与超声波复合作用下的表面粗糙度都明显小于超声波单独作用下的表面粗糙度,并且相比之下,垂直磁场与超声波复合作用下的表面粗糙度更小。这从另一方面证明,垂直磁场与超声复合作用对电沉积过程具有明显的改善作用。

3 结论

1) 在电沉积过程中同时引入磁场和超声波作用,可优化电沉积环境,细化电铸层晶粒尺寸,改善电铸层微观形貌,提高微铸件显微硬度。获得的微铸件平均晶粒尺寸为 $0.81 \mu\text{m}$,显微硬度达 612HV ,表面粗糙度值 $R_a = 25.1 \text{ nm}$ 。

2) 微铸件的显微硬度随磁场强度的增大而显著提高,随着阴极电流密度、超声波功率及脉冲占空比的增大呈现出先升高、后下降的规律,其中脉冲占空比对电铸层显微硬度的影响较弱。

3) 优选的工艺参数为:垂直磁场强度 0.8 T ,阴极电流密度 2 A/dm^2 ,超声波功率 240 W ,脉冲占空比 20% 。

参考文献

- [1] 明平美,朱荻,胡洋洋,等. 超声微细电铸实验研究[J]. 中国机械工程 2008, 19(6): 644—647.
MING Ping-mei, ZHU Di, HU Yang-yang, et al. Experimental Research on Microelectroforming with Ultrasound Stirring [J]. China Mechanical Engineering 2008, 19(6): 644—647.
- [2] 刘娜娜,吴蒙华,李智,等. 磁场作用下电沉积镀层技术的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(3): 649—653.
LIU Na-na, WU Meng-hua, LI zhi, et al. Research Progress of the Electrodeposition Technology under Magnetic Field [J]. Rare Metal Materials and Engineering 2013, 42(3): 649—653.
- [3] NIU Lian-ping, YE Dan-dan, LI Feng, et al. Electrodeposition of Ni Micro/Nano-structures [J]. Chinese Science Bulletin 2011, 32(56): 3426—3430.
- [4] 雷卫宁,朱荻,李冬林,等. 高性能微细电铸的实验研究[J]. 材料工程 2008(10): 25—28.
LEI Wei-ning, ZHU Di, LI Dong-lin, et al. Research on High-performance Micro-electroforming [J]. Materials Engineering 2008(10): 25—28.
- [5] DELATORRE R G, DA SILVA R C, CRUZ J S, et al. Electrodeposited Magnetite with Large Magnetoresistive Response at Room Temperature and Low Magnetic Fields [J]. J Solid State Electrochem 2009, 13: 843—847.
- [6] MATSUSHIMA H, SPAS A, BUND A, et al. Magnetic Field Effects on the Initial Stages of Electro-deposition Processes [J]. Journal of Electro-analytical Chemistry, 2008, 615(2): 191—196.
- [7] TSCHULIK K, KOZA J A, UHLEMANN M, et al. Effects of Well-defined Magnetic Field Gradients on the Electro-deposition of Copper and Bismuth [J]. Electrochemistry Communications 2009, 11(11): 2241—2244.
- [8] 朱保国,王振龙. 电铸技术的发展及应用[J]. 电加工与模具 2006(5): 1—5.
ZHU Bao-guo, WANG Zhen-long. Developments and Applications of Electrodeposition [J]. Electromachining & Mould, 2006(5): 1—5.
- [9] MISHRA Amaresh Chandra, THAKUR Awalendra K, SRINIVAS V. Effect of Deposition Parameters on Microstructure of Electrodeposited Nickel Thin films [J]. J Mater Sci, 2009, 44: 3520—3527.
- [10] 康进兴,赵文轶,徐英鸽,等. 工艺参数对电沉积纳米晶镍沉积速率的影响[J]. 材料热处理学报 2008, 29(3): 152—155.
KANG Jin-xing, ZHAO Wen-zhen, XU Ying-ge, et al. Effect of Technology Parameters on Rate of Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2008, 29(3): 152—155.
- [11] 陈汉宾,周静,吴护林,等. 占空比对高频脉冲电沉积(Ni-Co)/纳米 Al_2O_3 复合镀层的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 56—58.
CHEN Han-bin, ZHOU Jing, WU Hu-lin, et al. Effect of Duty Cycle on (Ni-Co)/nano- Al_2O_3 Composite Coatings Prepared by High Frequency Pulse Electrodeposition [J]. Surface Technology 2013, 42(4): 56—58.
- [12] 张文峰. 利用脉冲电铸技术制造含纳米颗粒的梯度功能材料[J]. 表面技术 2008, 37(5): 55—57.
ZHANG Wen-feng. Study on Preparation of Functional Gradient Material Contained Nano-particles by Pulse Electroforming [J]. Surface Technology 2008, 37(5): 55—57.
- [13] KIM M J, KIM J S, KIM D J, et al. Electro-deposition of Oxide-dispersed Nickel Composites and the Behavior of Their Mechanical Properties [J]. Met Mater Int, 2009, 15(5): 789—795.

- [14] 李济顺, 薛玉君, 兰明明, 等. 超声波对 Ni-CeO₂ 纳米复合电铸层微观结构和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 517—522.
LI Ji-shun, XUE Yu-jun, LAN Ming-ming, et al. Effects of Ultrasound on Microstructures and Properties of Ni-CeO₂ Nanocomposite Electroforming Deposits [J]. The Chinese Journals of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 517—522.
- [15] 谢兰清, 江彩霞. 辅助超声振荡电沉积 Cu-SiC 复合镀层的结构与性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(2): 72—76.
XIE Lan-qing, JIANG Cai-xia. Structure and Property of Cu-SiC Composite Coating Prepared by Electrodeposition Assisting with Ultrasound Oscillation [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013, 36(2): 72—76.
- [16] 赵林, 樊占国, 杨中东, 等. 磁场下电沉积制备 CuCo 颗粒膜的巨磁电阻效应[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 924—929.
ZHAO Lin, FAN Zhan-guo, YANG Zhong-dong, et al. Giant Magnetoresistance of CuCo Granular Films Electrodeposited in Magnetic Field [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 924—929.
- [17] 高鹏, 杨中东, 薛向欣, 等. 磁场影响下的电沉积[J]. 材料保护, 2006, 39(8): 38—42.
GAO Peng, YANG Zhong-dong, XUE Xiang-xin, et al. Electrodeposited under Magnetic Fields [J]. Materials Protection, 2006, 39(8): 38—42.
- [18] 屠振密, 胡会利, 于元春, 等. 电沉积纳米晶材料制备方法及其机理[J]. 电镀与环保, 2006, 26(4): 4—7.
TU Zhen-mi, HU Hui-li, YU Yuan-chun, et al. Preparation Methods and Mechanisms of Electrodeposited Nanocrystalline Materials [J]. Electroplating & Pollution Control, 2006, 26(4): 4—7.
- [19] 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.
YANG Jian-ming, ZHU Di, LEI Wei-ning. Electrodeposited Nanocrystalline Materials [J]. Materials Protection, 2003, 36(4): 1—4.
- [20] 冯秋元. Ni-Al₂O₃ 纳米复合镀层制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 101—107.
FENG Qiu-yuan. Research on Preparation of Ni-Al₂O₃ Nanocomposite Coatings and Its Properties [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008: 101—107.

(上接第24页)

- [11] LOPEZ L N, LAMIKIZ A, SANCHEZ J A, et al. Improving the Surface Finish in High Speed Milling of Stamping Dies [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 123(6): 282—302.
- [12] KOSHY P. High Speed End Milling of Hardened AISI D2 Tool Steel (58HRC) [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 127(5): 266—273.
- [13] OSULLIVAN D, COTTERELL M. Machinability of Austenitic Stainless Steel SS303 [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 124(3): 153—159.
- [14] KARPUSCHEWSKI B. Micromagnetic In-process Surface Integrity Analysis of Ground Workpieces [C]// Proceedings of the First International Conference on Barkhausen Noise and Micromagnetic Testing, Germany. [s. n.], 1998: 111—123.
- [15] 李炯辉, 施友方, 高汉文, 等. 钢铁材料金相图谱[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
LI Jiong-hui, SHI You-fang, GAO Han-wen, et al. Steel Material Microstructure Map [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981.
- [16] 陈康, 赵玮霖. 304 奥氏体不锈钢氮离子注入层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 18—20.
CHEN Kang, ZHAO Wei-lin. Study on Organization and Performance of Nitrogen Ion Implantation Layer of 304 Austenitic Stainless Steel [J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 18—20.
- [17] 丛树林, 时海芳, 姜昕彤, 等. 磨削淬火热强化层与高频感应淬火热强化层的对比研究[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 71—75.
CONG Shu-lin, SHI Hai-fang, JIANG Xin-tong, et al. Study on Comparison of Grinding Hardened Layer with Induction Hardened Layer [J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 71—75.
- [18] 刘克铭, 马壮, 张连勇, 等. 磨削深度及原始组织对 42CrMo 钢磨削强化层的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(10): 51—55.
LIU Ke-ming, MA Zhuang, ZHANG Lian-yong, et al. Effects of Grind Depth and Original Microstructure on Grind Hardening Layer of 42CrMo [J]. Hot Working Technology, 2012, 41(10): 51—55.
- [19] 王雁涛, 杨钿. 铝合金结构件应力腐蚀裂纹机理分析[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 53—56.
WANG Yan-tao, YANG Tian. Analysis on Stress Corrosion Crack Mechanisms of Aluminum Alloy Structure [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 53—56.