

创新点: 采用电沉积耦合增材制造技术制备了具有点阵结构且孔隙率高(95%~98%)的多孔 Ni-Fe 合金。设计四面体型与简单立方型两种点阵模型, 揭示了杆元结构对比表面积的影响。系统探究了电沉积参数对多孔 Ni-Fe 合金宏观形貌与微观结构的调控机制, 确定了最优电沉积条件, 为制备超轻点阵多孔 Ni-Fe 合金提供了全新的研究思路和理论依据。

具有点阵结构的多孔 Ni-Fe 合金电沉积制备

苏保学, 阮莹

(西北工业大学物理科学与技术学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用电沉积耦合增材制造技术制备了具有点阵结构且孔隙率高(95%~98%)的多孔 Ni-Fe 合金。设计了四面体型和简单立方型两种点阵结构模型, 发现减小杆元长度或增大杆元直径和杆元与水平方向夹角可显著提高点阵结构的比表面积。分析了电沉积参数对多孔 Ni-Fe 合金宏观形貌及结构特征的影响, 确立最佳电沉积工艺条件是: 阴极电流密度为 $2\sim 3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 、沉积温度为 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 、镀液 pH 值为 3、沉积时间为 1 h。在此优化条件下制备了四面体型与简单立方型多孔 Ni-Fe 合金, 经单向准静态压缩实验测试, 四面体型多孔 Ni-Fe 合金的屈服强度达到 22.19 MPa, 比简单立方型提高 35.8%。有限元模拟结果表明两种点阵结构在压缩载荷下应力均集中于节点区域, 应力集中是导致局部变形与断裂的主要原因。

关键词: 多孔合金; 点阵结构; 电沉积; 增材制造

中图分类号: TQ153.2; TB383

文献标识码: A

文章编号:

多孔金属作为一种具有功能和结构双重属性的新型工程材料, 具有密度小、比强度高、比表面积大和能量吸收性好等特性, 在过滤分离、吸声降噪、电催化、航空航天以及生物医药等领域具有广泛应用前景^[1-8]。其中, 点阵结构作为一种新型多孔结构, 具有可设计性强、高轻量化、高比表面积和比强度高优点, 通过优化设计可在力学、声学、光学等领域实现特定功能需求^[9-13]。Ni-Fe 合金凭借其独特的磁学性能、热膨胀性、力学性能及耐腐蚀性, 在工业中具有广泛应用, 因此, 将 Ni-Fe 合金制成具有点阵结构的多孔合金材料, 可获得兼具高强度、高比表面积和轻量化的多孔 Ni-Fe 合金。

自 20 世纪中期以来, 欧美等国家着手开展多孔金属的制备与研发工作。迄今为止, 国内外关于多孔金属的制备方法主要包括粉末烧结法、铸造法、发泡法、电沉积法和增材制造法等^[14-18]。其中, 电沉积法通常以泡沫海绵为基体, 包括预处理、电沉积及热处理等步骤, 可用来制备高孔隙率的多孔金属和超轻点阵材料^[19,20]。近年来, 研究人员利用电沉积技术已成功制备出 Ni、Cu、Fe、Al、Zn 以及 Ni-Cu 等多孔金属, 所制备的多孔金属孔隙率高(80%~99%)、比表面积大且孔结构均匀^[21-26]。美国 HRL 实验室通过电沉积的方法制备出超轻 Ni 金属空心点阵材料, 为后续超轻点阵金属材料的设计和制备奠定了基础^[27,28]。加拿大西安大略大学使用电沉积和热

处理的方法获得了面心立方结构的金属空心点阵材料^[29]。哈尔滨工业大学、中南大学、天津大学以及上海交通大学等国内研究单位开展了 Ag、Zn、Co、Ni、Ni-Co、Fe-Ni 等多孔金属的制备与性能研究^[30-33]。目前, 国内外大多以聚氨酯泡沫作为电沉积的基体, 普遍存在基体形状、孔径及孔隙率等结构参数难以调控的问题。

本文以多孔 Ni-Fe 合金为研究对象, 采用电沉积耦合增材制造技术实现了对多孔金属基体形状、孔隙率及表观密度等结构参数的调控。通过三维建模软件设计了四面体型和简单立方型两种点阵结构模型, 分析了点阵结构的杆元对其比表面积的影响。探究了阴极电流密度、沉积温度、沉积时间及镀液 pH 值等电沉积参数对多孔 Ni-Fe 合金宏观形貌及结构特征的调控机制, 确定了电沉积多孔 Ni-Fe 合金的最佳沉积条件。利用单向准静态压缩实验结合有限元模拟研究了两种点阵结构多孔 Ni-Fe 合金的力学行为和失效机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验试剂包括 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 HBO_3 、NaCl、柠檬酸钠、抗坏血酸、糖精钠、苯亚磺酸钠、十二烷基硫酸钠, 以上试剂均为分析纯。

1.2 多孔 Ni-Fe 合金的制备

基金项目: 国家自然科学基金(52225406 和 52088101); 秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目(2025QCY-KXJ-152)

作者简介: 苏保学, 男, 2001 年生, 硕士生, 西北工业大学物理科学与技术学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88431669, E-mail: su18354845167@mail.nwpu.edu.cn

以三维点阵聚氨酯模型为基体，经过预处理、电沉积和先通过 SOLIDWORKS 软件进行点阵结构设计及建模，以热塑性聚氨酯弹性体（纯度 95% 以上）为原料，采用增材制造技术中的选区激光烧结方法获得三维点阵聚氨酯模型。将聚氨酯基体依次经蒸馏水、盐酸、酒精超声清洗，除去表面残留的聚氨酯颗粒、杂质和油污等，经干燥后直接进行石墨导电胶的涂敷。将涂覆石墨导电胶的聚氨酯基体置于箱式炉中于 80 °C 下固化，获得导电多孔基体。在柠檬酸钠和抗坏血酸的体系中，以镍板（纯度为 99.9%）为阳极，导电多孔基体为阴极，在电流密度 1 ~ 2 A·dm⁻² 和沉积温度 30~70 °C 条件下，进行电沉积 0.6 ~ 1.3 h，再置于通氮气的管式炉中 400 ~ 600 °C 下保温 1 ~ 2 h 进行热处理，内部的热塑性聚氨酯基体受热分解后得到具有点阵结构的多孔 Ni-Fe 合金。

1.3 形貌结构表征与力学性能测试

多孔金属的主要结构表征参数有孔隙率、表观密度和比表面积等，是衡量多孔材料的重要指标，与多孔材料的性能密切相关^[34]。

1) 沉积层厚度

通过显微分析法测量沉积层厚度 δ 。在金相显微镜下观察沉积层的横截面形貌并采用 Image-Pro Plus 软件测量沉积层厚度，取不同样品的同一个部位测量三次以上取平均值作为沉积层厚度。

2) 沉积速率

采用增重法计算沉积速率 μ ，根据电沉积前后的质量变化可得：

$$\mu = \frac{m_2 - m_1}{St} \quad (1)$$

式中， μ 为沉积速率 (kg·m⁻²·h⁻¹)， m_2 是电沉积 Ni-Fe 合金后的质量 (kg)， m_1 是电沉积 Ni-Fe 前的质量 (kg)， S 是多孔基体的表面积 (m²)， t 是沉积时间 (h)。

3) 表观密度

多孔金属的表观密度 ρ 为多孔金属的质量与表观体积之比，可表示为：

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

式中， m 为多孔金属的质量， V 为多孔金属的表观体积。

4) 孔隙率

多孔金属的孔隙率 θ 为孔隙所占体积与材料的表观体积之比，可表示为：

$$\theta = \frac{V - V_m}{V} \quad (3)$$

式中， V_m 为多孔金属骨架所占的体积。

5) 比表面积

多孔金属的比表面积是指多孔金属的表面积与其体

热处理等工艺制备具有点阵结构的多孔 Ni-Fe 合金。首积的比值，可表示为：

$$S_v = \frac{S_{\text{foam}}}{V} \quad (4)$$

式中， S_{foam} 为多孔金属的表面积， V 为多孔金属的表观体积。

6) 力学性能

使用 Instron 5943 电子万能试验机对多孔 Ni-Fe 合金进行单向准静态压缩实验，压缩速率为 2 mm·min⁻¹，试样大小是由 4×4×6 单胞组成。

2 实验结果与讨论

2.1 三维点阵结构设计

三维点阵结构通常是由面板、杆件等元素根据一定规律排列构成，如简单立方型(SC 型)、四面体型(CTL 型)、面心立方型(FCC 型)和体心立方型(BCC 型)等^[35]。其中简单立方型结构具有最高的对称性与理论简洁性，是验证基本原理、简化工艺的理想模型。而四面体结构则在稳定性、轻量化与性能优化上表现突出，是面向轻量化、多功能材料等高端应用的典型高性能构型。因此，本文通过 SOLIDWORKS 三维建模软件对四面体型和简单立方型点阵结构进行参数化设计，可计算分析点阵结构的杆元对其比表面积的影响，为后续三维点阵结构的设计奠定基础。由空心杆元构成的四面体型和简单立方型点阵结构如图 1 所示，决定其构型的特征参数主要包括：杆元长度(L)、杆元直径(D)、杆元与水平方向夹角(θ)及杆元厚度(Δd)。采用 SOLIDWORKS 软件进行参数化建模时固定杆元厚度为 0.05 mm，探究 L 、 D 、 θ 对两种点阵结构比表面积的影响。以四面体型点阵结构为例，采用单元法对点阵结构进行建模，首先利用 SOLIDWORKS 软件设计小的杆元结构，然后通过镜像、对称及阵列的方式在三维空间上对杆元结构进行 4×4×6 的堆叠，图 1 a 四面体型点阵结构 b 具体建模示意 c。

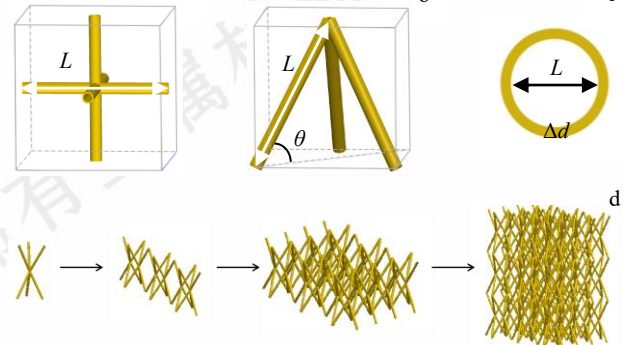


图 1 点阵结构建模示意图

Fig. 1 Schematic of the lattice structure: (a) simple cubic unit; (b) tetrahedral unit; (c) rod element cross-section; (d) tetrahedral lattice structure modeling

针对 L 、 D 及与 θ 三个杆元参数展开分析, 对比了两种点阵结构的比表面积(S_v)与相对密度(ρ/ρ_s), 结果如

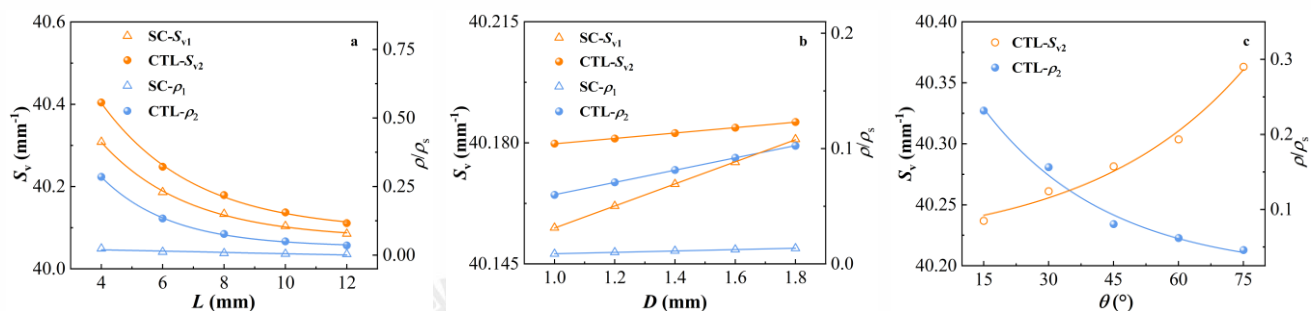


图 2 杆元参数对点阵结构比表面积和相对密度的影响

Fig. 2 Effect of rod element parameters on the specific surface area and relative density of the lattice structure: (a) Strut length; (b) Strut diameter; (c) Angle with the horizontal

图 2 所示。可以看出, 杆元长度对 CTL 型点阵结构的比表面积和相对密度的影响最为显著, 杆元直径则对两种点阵结构比表面积的影响则最小。在整个参数变化范围内, SC 型点阵结构的相对密度变化甚微(图 2(a)和(b)), CTL 型的相对密度和比表面积呈现高度相似的变化趋势。当 D 、 θ 一定时, 两种点阵结构比表面积与相对密度均随着 L 增加而减小; 当 L 、 θ 一定时, 点阵结构的比表面积随着 D 增大而增加; 当 L 、 D 一定时, 点阵结构的比表面积随着 θ 的增大而增加, 相对密度则随之下降。综合考虑发现 SC 型和 CTL 型点阵结构的比表面积存在如下关系: $S_v \propto (D \cdot \theta)/L$, 即杆元长度越小、杆元直径和杆元与水平方向间的夹角越大时点阵结构的比表面积越大, 几何特性越优。

2.2 多孔 Ni-Fe 合金的结构特征

以三维点阵聚氨酯模型为基体, 经过预处理、电沉积和热处理等工艺制备具有点阵结构的多孔 Ni-Fe 合金。其中金属电沉积过程中镀液组成、电流密度、沉积温度、镀液 pH 值、添加剂等均对沉积层质量有显著影响^[36]。在电沉积过程中发现, 点阵结构类型对沉积层影响较小, 因此, 本实验选择以简单立方型聚氨酯模型为基体, 系统探究阴极电流密度、沉积温度、沉积时间及镀液 pH 值对多孔 Ni-Fe 合金结构特征与宏观形貌的影响, 优化电沉积制备多孔 Ni-Fe 合金的工艺参数。

2.2.1 电沉积机理

从热力学和动力学角度来看, Ni 的标准电极电位高于 Fe, Ni 会比 Fe 优先沉积。然而, 在 Ni-Fe 合金共沉积过程中, 与 Ni、Fe 各自在单金属镀液中的沉积速度相比, Fe²⁺的存在抑制了 Ni 的沉积, 导致沉积层中的 Fe/Ni 原子比高于电解液中的 Fe/Ni 离子比, 这种现象被称为异常共沉积^[37,38]。

异常共沉积主要取决于施加的电位^[38]。处于 Ni-Fe 共沉积的早期阶段时, 在较低电位下 Ni 优先沉积, 随

后 Fe 在较高电位下沉积, 类似于正常共沉积。然而, 随着电位的增加, 对 Ni 沉积的抑制效应加剧, Fe 沉积加快, 使沉积过程从正常转变为异常。但当电流密度达到极限电流密度时, 这种抑制效应减弱并最终消散。由于氢的标准电极电位高于 Ni 和 Fe, 在异常共沉积过程中, 析氢反应总是伴随着 Ni-Fe 共沉积产生, 析氢反应会使阴极表面 pH 值升高, 导致电流效率降低, 改变了化学平衡和沉积动力学, 是引起异常共沉积一个重要原因^[37,39]。

2.2.2 阴极电流密度

Ni-Fe 合金电沉积是扩散控制过程且异常共沉积, 与 Ni、Fe 各自在单金属镀液中的沉积速度相比, Ni²⁺的沉积减慢, Fe²⁺的沉积加快。Ni-Fe 共沉积过程中 Fe²⁺放电受扩散控制, 随阴极电流密度的增大 Fe²⁺的向阴极区的扩散加快^[40]。图 3 展示了在沉积温度为 60°C、镀液 pH 值为 3 以及沉积时间为 1 h 条件下, 阴极电流密度(j)对多孔 Ni-Fe 合金结构特征的影响。随着电流密度的增大, Ni-Fe 合金的沉积速率从 0.09 kg·m⁻²·h⁻¹ 增大到 0.48 kg·m⁻²·h⁻¹, 这是因为电流密度的增大加快了 Ni-Fe 合金共沉积反应速度。电流密度过低时, Ni-Fe 合金的电沉积速率慢且沉积层亮度不足。电流密度过高时, 由于溶液为弱酸性, 阴极上的析氢反应加剧, 沉积层粗糙且出现毛刺、起皮和烧焦的现象。当电流密度为 2 ~ 3 A·dm⁻² 时, Ni-Fe 合金更好地附着在导电基体表面沉积层更均匀平整, 电流效率较高, 晶粒较小。

多孔 Ni-Fe 合金的表观密度表现为随着电流密度的增加呈线性增大, 最大可达 288.84 kg·m⁻³, 这是由于电流密度增大, Ni-Fe 合金优先沉积在孔洞内壁, 使多孔 Ni-Fe 合金质量增幅明显, 对表观体积的变化可忽略不计, 致密化效应主导表观密度提升。多孔 Ni-Fe 合金的孔隙率 θ 和沉积层厚度 δ 的结果如图 3b 所示。在 1 ~ 5 A·dm⁻² 电流密度范围内, 多孔 Ni-Fe 合金孔隙率达 95% ~ 98%,

沉积层厚度为 0.119 ~ 0.218 μm 。随着电流密度的增大,沉积层厚度呈线性增加,孔隙率呈线性减小。可以发现,随电流密度的变化总体上具有良好的统一性和自洽性。

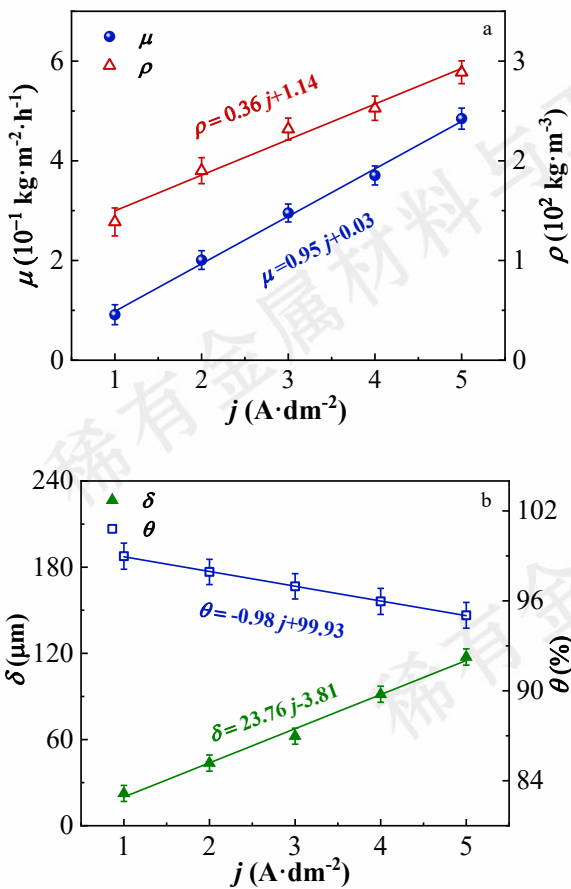


图 3 阴极电流密度对多孔 Ni-Fe 合金结构特征的影响

Fig. 3 Effect of cathode current density on the structural characteristics of porous Ni-Fe alloys: (a) electrodeposition rate and apparent density; (b) sediment thickness and porosity

2.2.3 沉积温度

随着沉积温度上升,镀液中的离子扩散速率提高,从而促进了沉积反应进行。在此基础上,固定阴极电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、镀液 pH 值为 3 及沉积时间为 1 h,探究沉积温度(T)与多孔 Ni-Fe 合金结构特征之间的关系。从图 4a 中可以看到多孔 Ni-Fe 合金的沉积速率和表观密度随沉积温度升高均为逐渐增大。沉积温度升高增强了镀液中离子的迁移能力,有利于金属离子向阴极区移动,减小阴极区附近的浓差极化,促进电沉积反应的进行从而使多孔 Ni-Fe 合金的沉积速率和表观密度增大。当温度为 60°C 时沉积速率达到最大随后便稍有减缓。这是由于温度过高电沉积反应速率过大,镀液中金属离子的传质速度低于消耗速度,阴极区附近消耗更多的金属离子但无法及时补充,导致 Ni-Fe 合金的沉积速率减缓,同时温度过高加剧阴极析氢反应降低沉积层质量。在 $30 \sim$

多孔 Ni-Fe 合金的表观密度、孔隙率和沉积层厚度三者

70°C 沉积温度范围内,沉积温度对多孔 Ni-Fe 合金沉积层厚度和孔隙率的无显著影响(图 4b 所示),多孔 Ni-Fe 合金沉积层厚度的极差仅 $1.7 \mu\text{m}$,孔隙率稳定维持在 $(98.00 \pm 0.07)\%$ 。

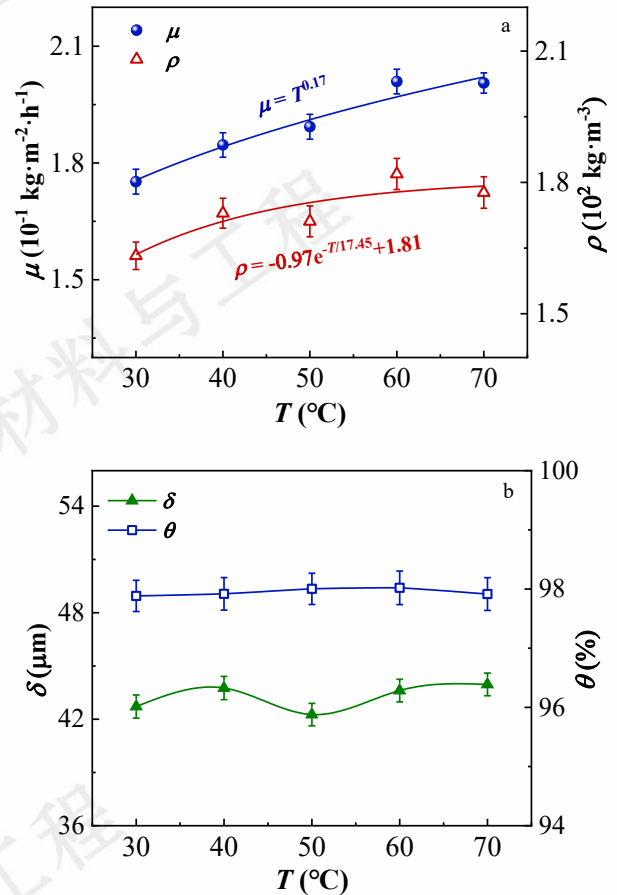


图 4 不同沉积温度下多孔 Ni-Fe 合金的结构参数

Fig. 4 Structural parameters of porous Ni-Fe alloy at different deposition temperatures: (a) electrodeposition rate and apparent density; (b) sediment thickness and porosity

2.2.4 沉积时间

在阴极电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、镀液 pH 值为 3 及沉积温度为 60°C 的条件下,进一步研究了多孔 Ni-Fe 合金沉积速率、表观密度、沉积层厚度及孔隙率随沉积时间的变化曲线。多孔 Ni-Fe 合金的沉积速率和表观密度随沉积时间延长的变化趋势如图 5a 所示,随着沉积时间的增加,表观密度随沉积时间呈线性增加,而多孔 Ni-Fe 合金的沉积速率随沉积时间的延长表现为先增大后减小。当沉积时间为 1 h 时,沉积速率达到最大即为 $0.20 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。而沉积时间超过 1 h 后,沉积层速率开始降低,这主要是因为一方面随着沉积时间的延长,镀液中的金属离子大量消耗加剧了镀液中的浓差极化,导致沉积速率降低,另一方面是由于长时间沉积后镀液 pH 值

升高，在阳极表面生成浅绿色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀导致阳极钝化，降低了电极利用率使沉积速率降低。

图 5b 为多孔 Ni-Fe 合金的沉积层厚度及孔隙率随沉积时间的变化曲线。沉积层厚度在 0.67 h ~ 1.33 h 沉积

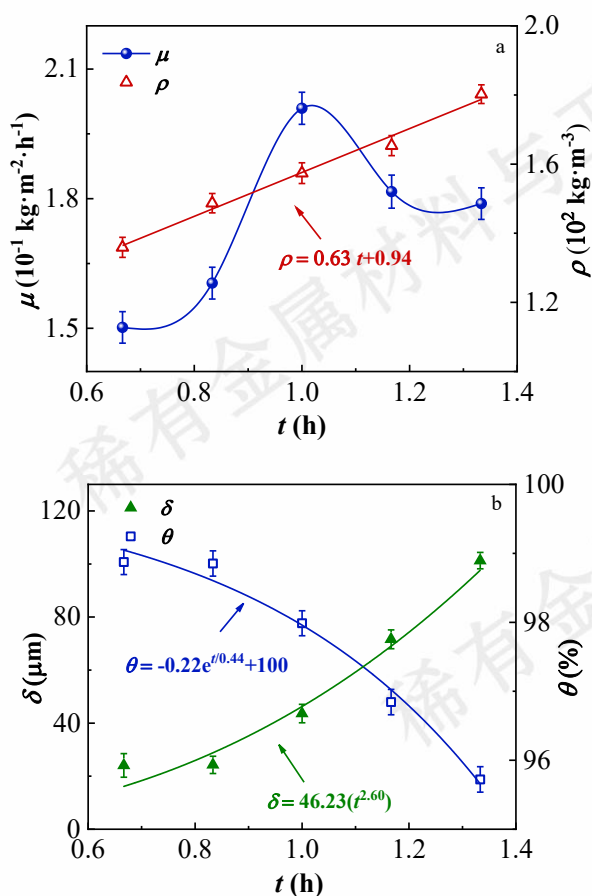


图 5 多孔 Ni-Fe 合金的沉积速率、表观密度、沉积层厚度及孔隙率随沉积时间的变化曲线

Fig. 5 Changes in electrodeposition rate, apparent density, sediment thickness, and porosity of porous Ni-Fe alloy as a function of

deposition time: (a) electrodeposition rate and apparent density; (b) sediment thickness and porosity

时间内呈指数型增大，孔隙率则呈指数衰减。这是因为 Ni-Fe 合金优先沉积在孔壁，导致多孔 Ni-Fe 合金质量显著增加而对表观体积的变化可忽略不计，随着长时间的电沉积孔隙率逐渐减小。考虑到长时间的电沉积反应，镀液中 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 和添加剂一直处于消耗的状态，需要对主盐和添加剂进行适量的补充来维护镀液稳定，因此沉积时间不宜过长，选择 1 h 为最佳沉积时间。

2.2.5 镀液 pH 值

镀液 pH 值对 Ni-Fe 合金沉积层质量影响显著。pH 值过低时，阴极析氢严重，导致沉积层表面出现针孔、毛刺和起皮等缺陷；而 pH 值过高则易引发镀液不稳定，促使 Fe^{2+} 氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，降低电沉积效率进而使沉积层变暗失去光亮。因此，将镀液 pH 值控制在 3 ~ 4 范围内，既可有效抑制 Fe^{2+} 氧化，又能控制析氢反应，从而易于获得高质量的 Ni-Fe 合金沉积层。

2.3 多孔 Ni-Fe 合金的沉积层形貌

在不同阴极电流密度、沉积温度与沉积时间下，多孔 Ni-Fe 合金的沉积层截面形貌如图 6 所示（与 2.2 节所述实验内容相一致）。当电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时沉积层疏松多孔（图 6a1 所示），电流密度为 $2 \sim 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时获得的多孔 Ni-Fe 合金沉积层逐渐平整致密。随着电流密度继续增加到 $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ，沉积层表面颗粒感明显且开始出现小孔、毛刺。当沉积温度低于 60°C 时沉积层温度对 Ni-Fe 合金沉积层的影响较小，沉积层平整均匀，当沉积温度升高到 70°C 时，沉积层表面粗糙开始出现较大结瘤（图 6b5 所示）。温度过高会促使 Fe^{3+} 的生成并且使添加剂易分解和挥发，削弱了添加剂在阴极的极化作用，

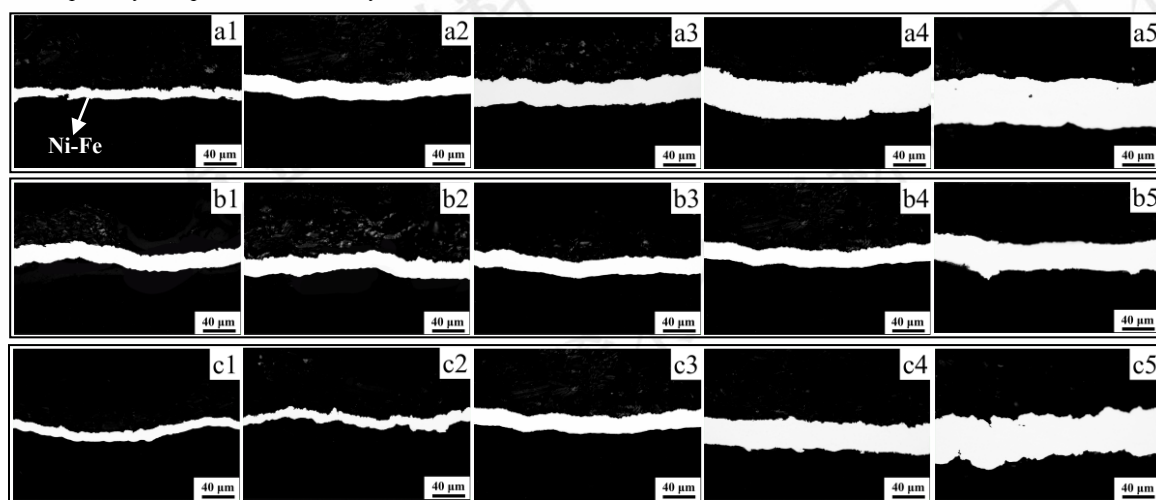


图 6 不同阴极电流密度、沉积温度和沉积时间下多孔 Ni-Fe 合金的沉积层截面形貌

Fig. 6 Cross-sectional morphology of the deposited layer of porous Ni-Fe alloy under different cathode current densities, deposition temperatures and deposition times: a1-a5 current densities; b1-b5 deposition temperature; c1-c5 deposition times; (a1) $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; (a2) $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; (a3) $3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; (a4) $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; (a5) $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; (b1) 60°C ; (b2) 65°C ; (b3) 70°C ; (b4) 75°C ; (b5) 80°C ; (c1) 0.67 h; (c2) 0.83 h; (c3) 1.00 h; (c4) 1.17 h; (c5) 1.33 h

$A \cdot dm^{-2}$; (a4) $4 A \cdot dm^{-2}$; (a5) $5 A \cdot dm^{-2}$; (b1) $30^{\circ}C$; (b2) $40^{\circ}C$; (b3) $50^{\circ}C$; (b4) $60^{\circ}C$; (b5) $70^{\circ}C$; (c1) 0.67 h; (c2) 0.83 h; (c3) 1 h; (c4) 1.16 h; (c5) 1.33 h

降低镀液的稳定性, 导致沉积层出现粗糙、结瘤等缺陷。因此要获得表面平整均匀的多孔 Ni-Fe 合金则沉积温度不宜太高。从图 6c1、6c2 可以看到, 当沉积时间低于 0.83 h 时沉积层较薄且沉积层形貌受基体表面粗糙度的影响较大, 沉积 1 h 时沉积层表面更均匀平整, 基本上看不到预处理基体的形貌。随着沉积时间的延长沉积层厚度逐渐增大, 沉积层的沉积应力也随之增大, 继而产生了微裂纹、气孔等缺陷。这些缺陷的存在使沉积层表面腐蚀过程由原来的均匀腐蚀转变为微裂纹缝隙腐蚀, 加快局部腐蚀速度, 导致耐蚀性显著降低。图 7 为在最优电沉积条件下制备的多孔 Ni-Fe 合金。采用 EDS 点扫描分析了多孔 Ni-Fe 合金沉积层的元素分布, 结果如图 8 所示。可以看出, 多孔 Ni-Fe 合金整体为中空结构且 Ni 和 Fe 在整个沉积层中分布均匀且致密, 原子比约为 1.1:1。随着镀层厚度的增加, Ni 含量略有上升, Fe 含量略下降, 推测原因可能是电沉积过程中 Fe^{2+} 持续消耗, 由于 Fe^{2+} 的减少导致 Ni^{2+} 的含量相对提高引起的。

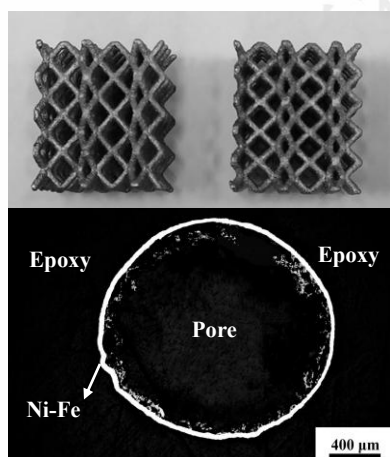


图 7 多孔 Ni-Fe 合金试样及其截面图

Fig. 7 Porous Ni-Fe alloy sample and its cross-sectional view

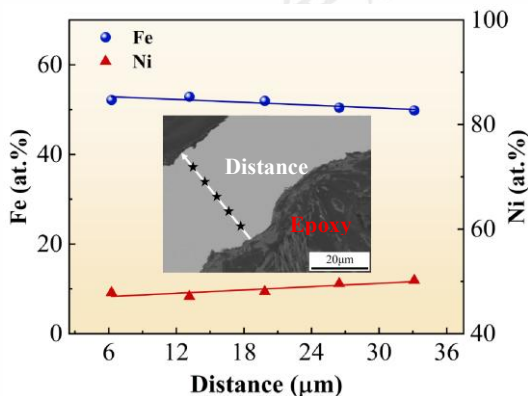


图 8 多孔 Ni-Fe 合金的元素分布

Fig. 8 Element distribution of porous Ni-Fe alloy

综上所述, 采用电沉积耦合增材制造技术制备多孔 Ni-Fe 合金的最佳工艺条件是: 阴极电流密度为 $2 \sim 3 A \cdot dm^{-2}$ 、沉积温度为 $50 \sim 60^{\circ}C$ 、镀液 pH 值为 3~4、沉积时间为 1 h。在此优化条件下制备的多孔 Ni-Fe 合金中 Ni 的含量为 42.81 at.% ~ 61.34 at.%、Fe 的含量为 28.48 at.% ~ 51.81 at.%、C 的含量为 4.27%~6.52%, O 的含量为 1.74%~3.66%。多孔 Ni-Fe 合金绝对密度为 $0.2027 \pm 0.0082 g \cdot cm^{-3}$, 其孔隙率达到 95%~98%。

选用在最佳电沉积条件下制备的多孔 Ni-Fe 合金作为研究对象, 采用快速腐蚀法研究其耐蚀性。将样品分为三组 CTL-I (Fe 含量为 45.39 at.% ~ 46.78 at.%)、SC-II (Fe 含量为 47.39 at.% ~ 49.78 at.%)、SC-III (Fe 含量为 50.39 at.% ~ 51.78 at.%), 在室温下将样品完全浸入 3.5 wt.% NaCl 溶液中, 腐蚀时间为 72 h, 每隔 12 h 称量一次样品质量。采用腐蚀失重速率 A 对耐蚀性进行表征, 计算公式为: $A=(M_0-M_t)/(S \times d)$, 其中 M_0 和 M_t 分别代表多孔 Ni-Fe 合金的初始质量和腐蚀后质量, S 为样品表面积, d 为浸泡天数(d), 不同多孔 Ni-Fe 合金的腐蚀失重速率见表 1。结果表明, 三组在优化电沉积条件下制备的多孔 Ni-Fe 合金整体腐蚀失重速率都偏低, 浸泡后表面仍保持光亮完整, 未出现明显锈斑。其中 Fe 含量较高的样品镀层表面在浸泡三天后开始出现少量黑色锈点, 这可能是 Fe 含量较高导致其优先腐蚀溶出所致。通过优化电沉积工艺参数所制备的多孔 Ni-Fe 合金镀层均匀致密且表面光亮, 表现出良好的耐腐蚀性能。

表 1 多孔 Ni-Fe 合金在 3.5 wt.% NaCl 溶液中的腐蚀失重数据

Table 1 Corrosion weight loss data of porous Ni-Fe alloy in 3.5 wt.% NaCl solution

| Group | ρ ($g \cdot cm^{-3}$) | M_0 (g) | M_t (g) | ΔM (g) | A ($g \cdot dm^{-2} \cdot d^{-1}$) $\times 10^{-2}$ |
|-------|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--|
| I | 0.2016 ± 0.0072 | 0.7442 ± 0.0031 | 0.7356 ± 0.0024 | 0.0086 ± 0.0026 | 1.8 ± 0.0018 |
| II | 0.1867 ± 0.0080 | 0.5366 ± 0.0026 | 0.5173 ± 0.0027 | 0.0095 ± 0.0031 | 2.0 ± 0.0020 |
| III | 0.1893 ± 0.0077 | 0.6243 ± 0.0032 | 0.6127 ± 0.0011 | 0.0116 ± 0.0034 | 2.3 ± 0.0014 |

注: 浸泡时间为 3 天 (d)

2.4 多孔 Ni-Fe 合金的力学性能

2.4.1 应力-应变分析

多孔金属的应力-应变曲线表现为锯齿状, 主要以脆性断裂为主, 呈现出脆性多孔材料的特性^[41]。在阴极电流密度为 $2 A \cdot dm^{-2}$ 、沉积温度为 $60^{\circ}C$ 、镀液 pH 值为 3、沉积时间为 1 h 的电沉积条件下, 制备四面体型 ($L=6 mm$ 、 $D=1.6 mm$ 、 $\theta=60^{\circ}$) 和简单立方型 ($L=4 mm$ 、 $D=1.6 mm$) 两种点阵结构的多孔 Ni-Fe 合金。对两种点阵结构

多孔 Ni-Fe 合金进行单向准静态压缩实验，压缩速率为 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ，其应力-应变曲线如图 9 所示。可以看出，多孔 Ni-Fe 合金的应力-应变曲线具有明显的锯齿状，符合脆性多孔材料的特性。两种点阵结构的变形均经历整体变形、逐层坍塌和致密化三个阶段。简单立方型：随载荷增大，节点出发生屈曲和明显塑性变形，导致变形加剧，最终在失效瞬间发生脆性断裂丧失承载能力。四面体型：因承载能力较强，变形始于第一层杆元，节点应力达到屈服极限后形成塑性铰，导致杆元绕节点断裂、杆元坍塌。随着载荷继续增加，下层杆元依次失效坍塌。观察破碎结构发现其断裂位置（连杆或节点）呈现随机性。两种点阵结构的力学参数见表 2，经单向准静态压缩实验表明，在相同相对密度(0.02109 ± 0.0018)条件下，四面体型屈服强度为 22.91 MPa，较简单立方型提高了约 35.8%，表现出更优的力学性能。

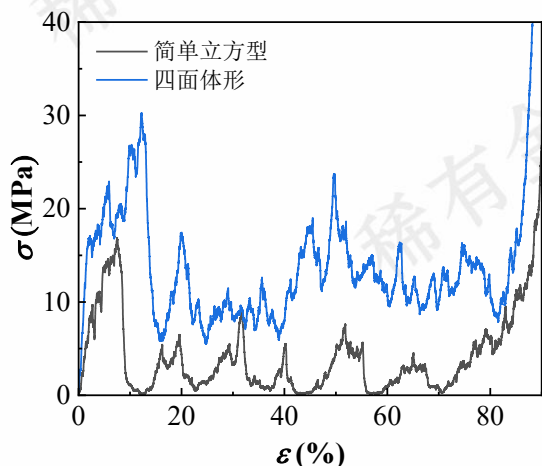


图 9 多孔 Ni-Fe 合金的应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of porous Ni-Fe alloys

表 2 多孔 Ni-Fe 合金的力学参数

Table 2 Mechanical parameters of porous Ni-Fe alloys

| Mechanical Performance | Yield strength (MPa) | Young's modulus (MPa) |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Tetrahedral lattice structure | 22.91 | 388.31 |
| Simple cube lattice structure | 16.87 | 225.53 |

2.4.2 有限元模拟

采用 ABAQUS 有限元分析软件对四面体型和简单立方型两种点阵结构进行准静态压缩实验的有限元模拟。首先使用 SOLIDWORKS 建模软件建立四面体型和简单立方型点阵结构杆元：四面体型杆元 $D=1.6 \text{ mm}$ 、 $L=6 \text{ mm}$ 、 $\theta=60^\circ$ ；简单立方型杆元 $D=1.6 \text{ mm}$ 、 $L=4 \text{ mm}$ ，然后通过镜像、对称及阵列的方式在三维空间上对杆元结构进行 $4 \times 4 \times 6$ 的堆叠，建立两种点阵结构模型。在 ABAQUS 中建立与结构上下表面接触的压头和基面，其

四面体型点阵结构有限元模型如图 10 所示。为便于导出数据及设置边界条件，在上下刚体上创建参考点 RP_1 和 RP_2 。其中上参考点 RP_1 在 y 轴方向施加位移边界条件，限制 x、z 轴方向的自由度。下参考点 RP_2 施加完全固定约束，限制 x、y、z 轴方向的自由度。采用静力学通用法进行求解，接触属性定义为通用接触；法向行为设为“硬接触”、切向行为采用“罚”、摩擦系数为 0.1。数值模拟过程中采用的单位为 SI(mm)制，具体单位见表 3，表 4 是多孔 Ni-Fe 合金的特征参数。

表 3 有限元分析模型中的单位量纲

Table 3 Unit scales in finite element analysis models

| Length | Time | Load | Stress | Quality | Energy |
|--------|------|------|--------|---------|--------|
| mm | s | N | MPa | tonne | mJ |

表 4 多孔 Ni-Fe 合金的特征参数

Table 4 Characteristic parameters of porous Ni-Fe alloy

| ρ_s (tone·mm ⁻³) | Young's Modulus (GPa) | Poisson's Ratio / | Yield Stress (MPa) |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|
| 8.82e-9 | 200 | 0.3 | 240 |

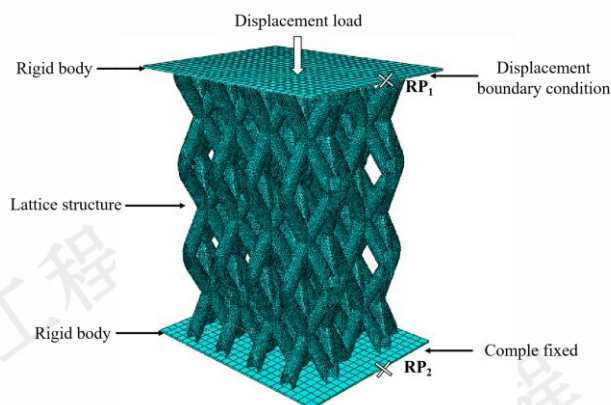


图 10 四面体型点阵结构有限元模型

Fig. 10 Finite element model of tetrahedral lattice structure

对多孔 Ni-Fe 合金内部应力分布和压缩失效机理进行分析，两种点阵结构在压缩载荷作用下微观力学响应基本相同，即应力集中分布在节点附近。应力集中是导致局部变形和断裂的主要原因，两种点阵结构在压缩过程中都保持均匀变形的特点。四面体型和简单立方型点阵结构弹性阶段（应变依次为 0.1%、0.2%）的云图变化如图 11 所示。图 11a1、a2 依次为四面体型和简单立方型点阵结构应力分布云图，可以看出，在两组点阵结构的节点处均出现应力集中的现象，而在杆元的中间部位应力较小。这是由于在压缩过程中点阵结构的节点处塑性弯曲阻力最大，在节点处会最早产生塑性铰来抵抗变形。从两种点阵结构的位移云图（图 11a2、b2 所示）可得出，两种点阵结构位移均表现为自上而下逐层递减，

并随载荷的增大呈现出的逐层坍塌的特征。在底部出现极小的正向（y 轴正方向）位移与载荷方向相反，这是固定端约束下的泊松效应所致。由两种点阵结构的等效塑性应变（图 11a3、b3 所示）可知，两种点阵结构的等

效塑性应变分布情况较为一致，在加载过程中节点处应力集中会较早发生塑性变形。位于节点处的最大等效塑性应变都大于零，而杆元部分的等效塑性应变为零，说明节点附近发生了屈服，而杆元处于屈服的临界状态。

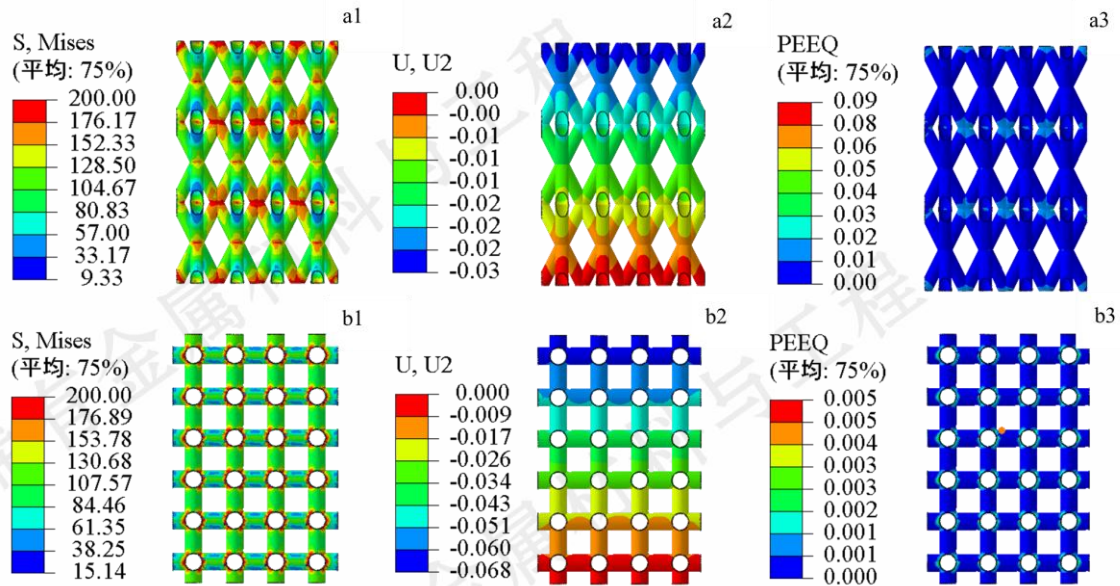


图 11 点阵结构的应力、位移及等效塑性应变分布图

Fig. 11 Distribution diagrams of stress, displacement, and equivalent plastic strain of the lattice structure: a1-a3 tetrahedral lattice structure with stress contour (a1), displacement contour (a2) and equivalent plastic strain contour (a3); b1-b3 simple cubic lattice structure with stress contour (b1), displacement contour (b2) and equivalent plastic strain cloud (b3)

3 结论

本文采用电沉积耦合增材制造技术制备了具有点阵结构的多孔 Ni-Fe 合金。设计了四面体型和简单立方型两种点阵结构模型，分析了点阵结构的杆元对其比表面积的影响。系统地研究了电沉积参数对多孔 Ni-Fe 合金宏观形貌及结构特征的调控机制，结合准静态压缩实验和有限元模拟讨论了点阵结构的力学行为和失效机理，主要的结论如下：

1) 设计了四面体型和简单立方型两种点阵结构模型，结果表明，当杆元长度越小、杆元直径和杆元与水平方向间的夹角越大时，点阵结构的比表面积越大。

2) 采用电沉积技术制备多孔 Ni-Fe 合金，获得最佳电沉积工艺条件是：阴极电流密度为 $2 \sim 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、沉积温度为 $50 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、镀液 pH 值为 $3 \sim 4$ 、沉积时间为 1 h。在此条件下制备的多孔 Ni-Fe 合金镀层均匀且致密，具有良好的耐蚀性能，孔隙率达到 $95\% \sim 98\%$ 。

3) 在最佳电沉积条件下制备四面体型与简单立方型多孔 Ni-Fe 合金，经单向准静态压缩实验测试，四面体型点阵结构屈服强度达 22.19 MPa ，比简单立方型提高 35.8% 。

4) 准静态压缩实验的有限元模拟结果表明，两种点

阵结构在压缩载荷作用下微观力学响应基本相同，即应力集中分布在节点附近。应力集中是导致局部变形和断裂的主要原因，两种点阵结构在压缩过程中都保持均匀变形的特点。

参考文献 References

- [1] Luque R, Ahmad A, Tariq S *et al. Materials Today*[J], 2024, 73: 105-129
- [2] Lough E C, Ensberg J, Eckel Z C *et al. International Journal of Solids and Structures* [J], 2016, 91: 115-126
- [3] Jin W, Maduraiveeran G. *Materials Today Energy*[J], 2019, 13: 64-84
- [4] Nath G, Singh P K, Dhapola P S *et al. Biomass Conversion and Biorefinery*[J], 2024, 14(6): 7635-7642
- [5] Mobarak M H, Islam M A, Hossain N *et al. Applied Surface Science Advances*[J], 2023, 18: 100462
- [6] Bennett T D, Coudert F X, James S L *et al. Nature Materials*[J], 2021, 20(9): 1179-1187
- [7] Liang Jiamiao (梁加淼), Li Dong (李东), Zhang Zhen (张震) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2023, 33(12): 3961-3978
- [8] Chen X, Chen W, Li C *et al. Journal of Electroanalytical*

- Chemistry*[J], 2024, 952: 117960
- [9] Al-Saedi D S J, Masood S H, Faizan-Ur-Rab M *et al. Materials & Design*[J], 2018, 144:32-44
- [10] Catchpole-Smith S, Sélo R R J, Davis A W *et al. Additive Manufacturing*[J], 2019, 30: 100846
- [11] Jin X, Li G, Liu E *et al. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2017, 207(01): 012035
- [12] Soe S P, Martin P, Jones M *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [J], 2015, 79(9): 1975-1982
- [13] Lu T J, Valdevit L, Evans A G. *Progress in Materials Science*[J], 2005, 50(7): 789-815
- [14] Pang Q, Wu G H, Xiu Z Y *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2012, 534: 699-706
- [15] Byakova A, Kartuzov I, Gnyloskurenko S *et al. Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2014, 2014(1): 607429
- [16] Anfilov N V, Kuznetsov A A, Berezsko P G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645: S132-S135
- [17] Melchels F P W, Domingos M A N, Klein T J *et al. Progress in polymer science*[J], 2012, 37(8): 1079-1104
- [18] Liu Jinglei(刘京雷), Ye Xianyong(叶先勇), He Yuanzhang(何元章) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2013, 27(13): 90-93
- [19] Liu Peisheng(刘培生). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2006, 16(4): 567
- [20] Sajjadnejad M, Haghshenas S M S, Badr P *et al. Wear*[J], 2021, 486: 204098
- [21] Mehdikhani A, Moghadasi H, Saffari H. *International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2020, 187: 105924
- [22] Zhang H T, Pan Q L, *Materials Letters* [J], 2013, 106: 360-362
- [23] Kopanidis A, Theodorakakos A, Gavaises E *et al. International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2010, 53(11-12): 2539
- [24] Fathi Dehkharghani A M, Divandari M. *Transactions of the IMF*[J], 2015, 93(4): 186
- [25] Liu P S, Xu X B, Cheng W *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(7): 1334-1341
- [26] Yang Bilian(杨碧莲), Li Xingwu(李星吾), Ruan Ying(阮莹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(10): 3215-3220
- [27] Schaedler T A, Jacobsen A J, Torrents A *et al. Science*[J], 2011, 334(6058): 962-965
- [28] Schaedler T A, Chan L J, Clough E C *et al. JOM*[J], 2017, 69(12): 2626-2634
- [29] Zhang D, Xiao J, Moorlag C *et al. Nanotechnology*[J], 2017, 28(45): 455708
- [30] Tian Qinghua(田庆华), Guo Xueyi(郭学益). *Materials Science and Technology(材料科学与工艺)*[J], 2010, 18(5): 644-647
- [31] Jiang B, Yang X, Niu W *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 117: 68-72
- [32] Wen Na(温娜). *Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学)*[D], 2009
- [33] Wang J, Shao H, Ren S *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 539: 148045
- [34] Duan D L, Zhang R L, Ding X J *et al. Materials Science and Technology*[J], 2006, 22(11): 1364-1367
- [35] Tancogne-Dejean T, Spierings A B, Mohr D. *Acta Materialia*[J], 2016, 116: 14-28
- [36] Zangari G. *Coatings*[J], 2015, 5(2): 195-218
- [37] Yang R, Xie H, Sun Y *et al. Materials Science and Engineering: B*[J], 2024, 310: 117723
- [38] Sanaty-Zadeh A, Raeissi K, Saidi A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 485(1-2): 402-407.
- [39] Larson R S. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2007, 154(8): D427
- [40] Afshar A, Dolati A G, Ghorbani M. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2002, 77: 352-358
- [41] Aly M S, Almajid A, Nakano S *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2009, 519(1-2): 211-213

Electrodeposition of Lattice-Structured Porous Ni-Fe Alloy

Su Baoxue, Ruan Ying

(School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The lattice-structured porous Ni-Fe alloys with high porosity (95-98%) were processed using electrodeposition coupled with additive manufacturing technology. Two types of lattice structural models were designed, namely tetrahedral and simple cubic. It was found that reducing the strut length or increasing the strut diameter and the inclination angle of struts relative to the horizontal direction significantly enhanced the specific surface area of the lattice structures. The influence of electrodeposition parameters on the macroscopic morphology and structural characteristics of the porous Ni-Fe alloys was analyzed. The optimal electrodeposition conditions were determined as follows: cathode current density of 2-3 A·dm⁻², deposition temperature of 50-60°C, electrolyte pH of 3 and deposition time of 1 h. Under such condition, both tetrahedral and simple cubic porous Ni-Fe alloys were prepared. The uniaxial quasi-static compression tests demonstrated that the yield strength of the tetrahedral porous Ni-Fe alloy reached 45.3 MPa, which is 12.4% higher than that of the simple cubic structure. Finite element simulation results indicated that the stress under compressive loading was concentrated in the nodal regions of the alloys with these two lattice structures. The stress concentration was the main cause for the local deformation and fracture.

Key words: porous alloys; lattice structure; electrodeposition; additive manufacturing

Corresponding author: Ruan Ying, Professor, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88431669, E-mail: ruany@nwpu.edu.cn.