

枝晶形态逐层引导控制技术

王桂峰, 田宗军, 刘志东, 沈理达, 黄因慧

(南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘 要: 在采用摆动射流电沉积实现枝晶二维可控交织生长的基础上, 利用扫描摆动射流电沉积, 逐层引导枝晶在扫描方向上交织生长, 在不同摆动次数和扫描步进步长时制备三维多孔的金属组织, 并对其形态变化进行分析, 同时建立枝晶逐层引导生长模型。结果表明: 不同摆动次数和步进步长时, 枝晶生长形态的变化验证了该枝晶逐层引导生长模型的正确性; 摆动次数较小时, 相邻枝晶难以对接、交织; 摆动次数较大时, 相邻枝晶水平交织处的分支较为粗大; 随着步进步长的增大, 多孔金属组织的孔隙逐渐增大。通过调节各种工艺参数和控制条件, 可以方便地实现对多孔金属组织形态的控制。

关键词: 多孔金属; 枝晶; 分形; 射流电沉积

中图分类号: TQ153.12

文献标志码: A

Morphology control technology of dendrite with layer by layer guidance

WANG Gui-feng, TIAN Zong-jun, LIU Zhi-dong, SHEN Li-da, HUANG Yin-hui

(College of Mechanical and Electrical Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The two-dimensional fractal growth of dendrites was transferred into interlaced growth by swinging jet-electrodeposition. Subsequently, with layer by layer guidance in scanning and swinging jet-electrodeposition, the dendrites were guided to interlace with each other along the scanning direction, forming three-dimensional porous tissues. The porous tissues under different swinging numbers and step-sizes were analyzed and the controllable interlaced growth model of dendrites was established at the same time. The result shows that the morphological evolution of porous tissues proves the accuracy of this growth model. With a small swinging number, the neighbor dendrites are difficult to interlace with each other. When the swinging number is relatively large the massive branches come into being at the interlaced spots along the horizontal direction. As the step-size increases, the pores of porous tissues become larger in size. The morphology of porous tissues is well controlled by the regulation of process parameters and control conditions.

Key words: porous metal; fractal; dendrite; jet-electrodeposition

形态控制是材料制备过程中的一项重要内容, 很多材料的性能均与其基本形态密切相关。金属电沉积或凝固过程中产生的枝状晶具有形式上的对称性和实质上难以理解的复杂性。目前, 国内外学者普遍利用圆形电解池点电极电沉积来进行电沉积中晶体形态的

模拟和试验^[1-2], 但仅局限在通过改变电沉积参数、加入添加剂及外加磁场等方式^[3]对不同条件下金属的生长规律和形态进行定量分析, 还难以真正实现对枝晶形态的可控生长。

金属多孔材料是一种性能优异的新型功能材料和

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50575104); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2009375); 南京航空航天大学基本科研专项基金资助项目(NS2010135)

收稿日期: 2010-08-25; **修订日期:** 2010-11-22

通信作者: 王桂峰, 讲师, 博士研究生; 电话: 13776507919; E-mail: wgf@gf@nuaa.edu.cn

结构材料,在军工和航空航天等领域具有广泛的应用前景。但现有的制备方法,工序多、操作繁琐、成本高,难以制备出性能优越的多孔金属^[4]。

本文作者在对电沉积中二维晶体形态控制的模拟和试验研究的基础上,采用扫描摆动射流电沉积逐层引导枝晶沿指定方向可控交织生长,在不同摆动次数、扫描步长时成功制备了三维多孔的金属组织。该研究作为对枝晶可控生长一种全新的探索,有利于促进枝晶生长动力学和形态控制理论的研究,及利用枝晶引导生长法制备高性能的多孔金属材料,具有重要的科学探索和工程应用意义。

1 实验

1.1 电沉积中二维枝晶的生长特性

将扩散限制凝聚(Diffusion-limited aggregation, DLA)分形理论模型引入到电沉积中^[5],利用计算机进行模拟、计算,可以从另一个角度来了解电极过程动力学,以最终实现电沉积产物形态的可控生长。图1所示为圆形电解池点电极电沉积和口径为1 mm×20

mm的窄缝喷嘴静止不动时定点射流电沉积的模拟与试验结果。由图1可以看出,模拟和试验结果均表现出明显的树枝状分形生长形态,分枝之间无相互交叉,宏孔上连续的开口沿生长方向向上排列,内部留下敞开的结构^[6]。

电沉积中枝晶的形成是由于生长界面的稳定性遭到破坏而引起的。研究表明:增大界面的浓度梯度、减小扩散层的厚度和降低阴极表面的阳离子浓度都会增强界面的不稳定性^[7-8]。射流电沉积将电解液以高速喷射的形式喷向阴极表面,极大地降低了扩散层的厚度,大大提高了浓度梯度。同时,在大电流密度下,阴极表面的阳离子极度匮乏。这些因素极大地增强了射流电沉积界面的不稳定性。这种不稳定的生长界面有利于枝晶的加速进化或繁衍,特别是在射流电沉积较高的电解液交换速率下,枝晶一旦生成,就会以很高的速率快速生长^[9]。上述因素使得射流电沉积更有利于进行枝晶生长动力学的研究。

1.2 射流电沉积的试验装置和方法

自行研制的射流电沉积装置如图2所示^[10]。通过计算机编程可以使喷嘴实现任意形式的扫描运动,同

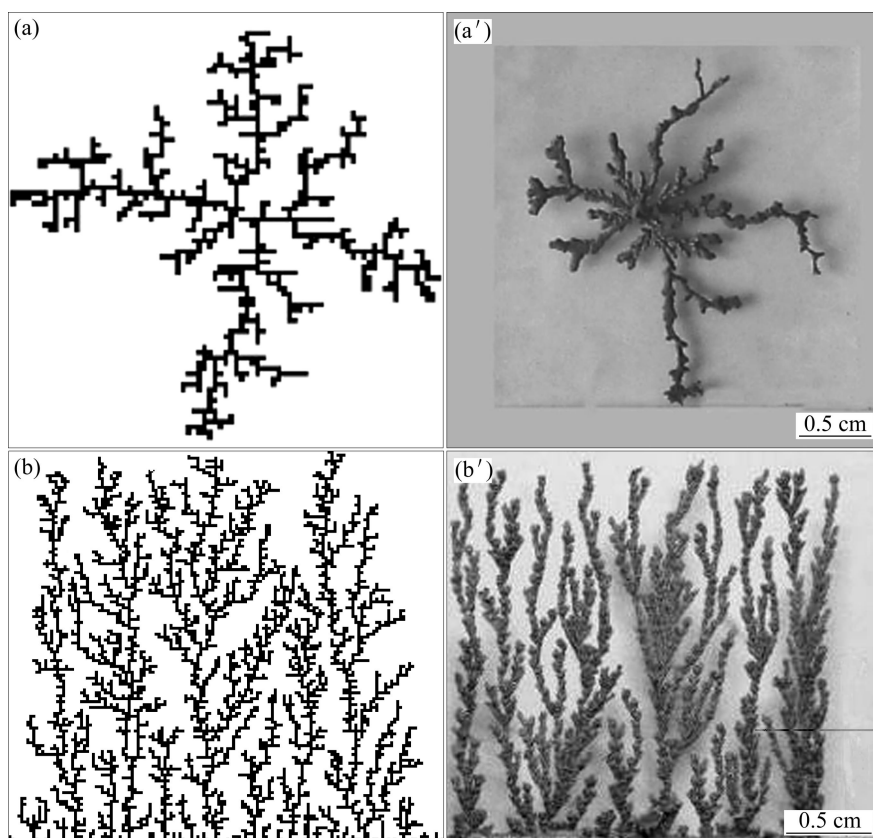


图1 电沉积中枝晶树枝状分形生长的模拟形貌和试验样品的形貌对比

Fig.1 Comparison of simulation morphologies ((a), (b)) and morphologies of fractal dendrites ((b), (b')) during electrodepositing ((a), (a')) point cathode electrodepositing; ((b), (b')) fixed point jet-electrodepositing

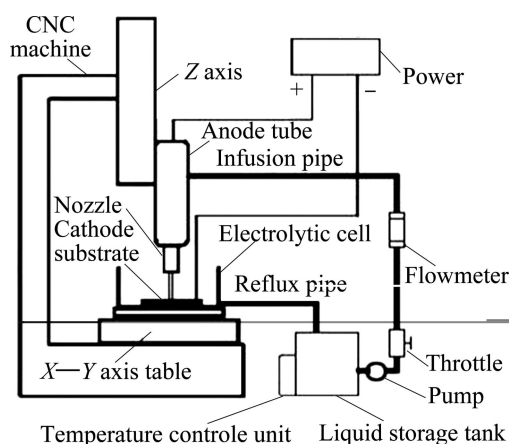


图 2 射流电沉积的试验装置

Fig.2 Schematic diagram of equipment in jet-electrodeposition

时可以在 Z 轴方向进行喷嘴高度的实时调整, 以实现逐层扫描射流电沉积。试验中采用瓦特镀镍液, 石墨板作为阴极。

2 结果与讨论

2.1 枝晶的二维可控交织生长

基于 DLA 模型, 通过设置较小的沉积几率, 使

粒子更容易到达已沉积粒子簇的内部而沉积, 改变了粒子簇的树枝状分形生长特性, 表现出多孔交织的生长形态, 如图 3(a)所示。基于模拟的原理, 利用数控系统带动窄缝喷嘴进行往复微小摆动射流电沉积, 摆动步长为 0.25 mm , 可以使阳离子更容易到达已沉积枝晶簇的内部, 使枝晶簇的内部分枝可以沿横向继续生长, 分枝之间相互抵触、对接, 形成与模拟结果极为相近的二维多孔的金属镍组织^[11], 如图 3(b)所示, 图 3(c)所示为其显微组织。

如图 3(d)所示, 在射流电沉积中, 长条形液柱的两条长边缘部位总是优先生长出枝晶, 而液柱中间部位的生长停滞甚至萎缩, 形成所谓的“边缘效应”。分析认为, 这是由于流场速度分布的不均匀性而引起的, 流场仿真结果表明: 在阴极表面处, 喷射液柱内的流场速度呈现中心小、外围大的分布特性^[12], 导致大电流密度下, 液柱中间部位金属离子严重匮乏, 气泡难以析出, 晶粒成核和生长困难。而液柱边缘由于具有较高的电解液流动速度, 界面失稳加剧, 枝晶生长得到极大的促进。在随后的沉积中, 两条边缘部位生长的枝晶也会相互竞争, 最终其中一条边缘部位的枝晶获得了优先生长, 生成了二维的枝晶簇。

2.2 枝晶的三维逐层引导交织生长

分析认为, 对金属离子的竞争是影响枝晶生长形态最大的因素^[13-14]。为此, 采用数控系统带动喷嘴实

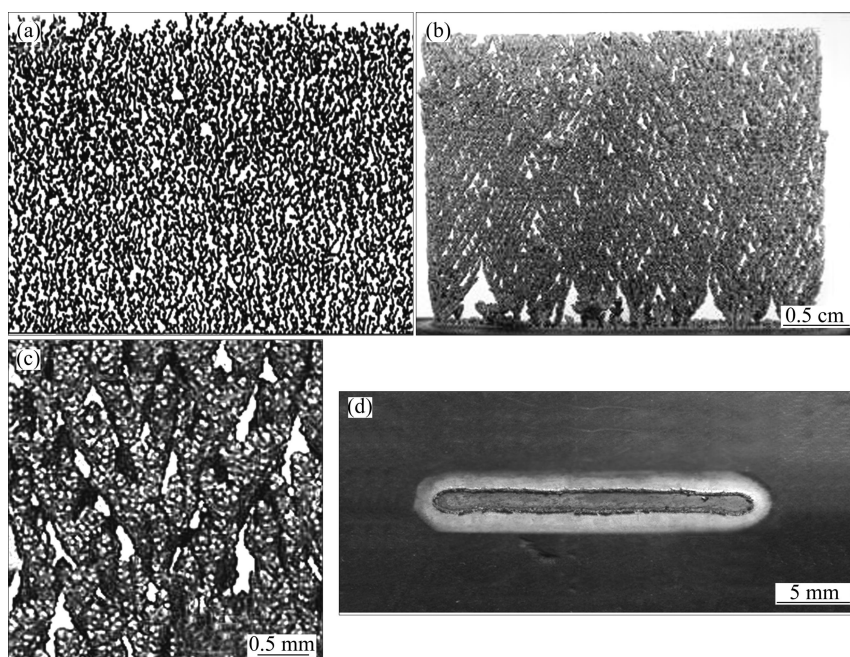


图 3 二维枝晶可控交织生长的模拟和试验样品的形貌

Fig.3 Morphologies of simulation and two-dimensional dendrite with controllable interlaced growth: (a) Simulation result; (b) Dendrite prepared by swinging jet electrodeposition; (c) Morphology of dendrite; (d) Morphology of dendrite roots

现一定形式的扫描运动,利用流场的变化引导枝晶在扫描方向实现交织生长,以制备三维多孔的金属组织。试验中采用每步进一次,原地以一定步长摆动一定次数的扫描方式。图4所示为口径为 $1\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的喷嘴沿X轴进行扫描摆动射流电沉积,扫描步长为 0.5 mm ,摆动步长为 0.25 mm ,摆动次数为50次,电沉积6 h后,制备了三维多孔金属其显微组织,如图5所示。由图5可以看出,沿扫描方向上枝晶的各分枝之间有规则地延伸、对接并交织形成了均匀多孔的金属组织。

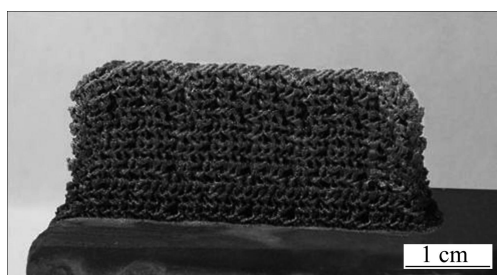


图4 枝晶逐层引导交织生长制备的多孔枝晶

Fig.4 Porous tissue prepared with controllable inter lace growth and layer by layer guidance of dendrite

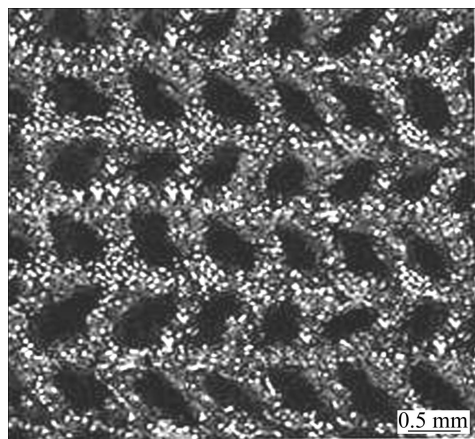


图5 多孔枝晶的显微组织

Fig.5 Micrograph of porous dendrites

本文作者充分利用被射流电沉积增强的“边缘效应”,并利用可控流场引导枝晶交织生长,建立的枝晶逐层引导生长模型如图6所示。

如图6(a)和图6(b)所示,此时扫描步进方向和摆动方向相同。窄缝喷嘴在步进1位置时,因“边缘效应”而快速生长的两条枝晶,在喷嘴向右前方摆动的过程中,被引导而向向右前方倾斜生长,而其中间部位的生长停滞。经过一定次数的摆动沉积后,喷嘴步进到

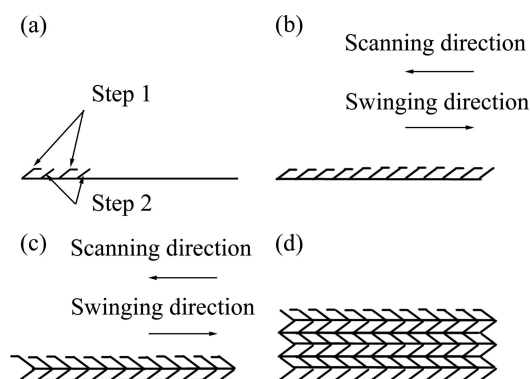


图6 枝晶逐层引导生长模型

Fig.6 Layer by layer guidable growth model of dendrite: (a) Step 1 and step 2 of first scanning motion; (b) End of first scanning motion; (c) End of second scanning motion; (d) End of several scanning motion

下一个位置。在步进2位置时,喷嘴在引导此位置的枝晶向右前方倾斜生长的同时,电解液在撞击阴极表面后,迅速沿水平方向向两侧分流^[15],进而会影响到步进1位置已形成的左边一条枝晶沿水平方向向右前方生长,以寻求电解液中的阳离子。而步进1位置右边的一条枝晶,此时处于液柱的中间部位,由于此位置金属离子的匮乏,也会促使其向右前方水平生长,以寻求液柱边缘部位的金属离子。此时相邻枝晶之间已经有了相互延伸、交织的倾向。当扫描到达终点之后,即形成了一层沉积层,如图6(b)所示。这时计算机控制喷嘴扫描步进方向相反,摆动方向不变,同时向上提起相应高度,继续进行扫描摆动射流电沉积。此时,以第一层倾斜向右前方生长的枝晶的顶端为生长起点,喷嘴步进到相同位置的摆动,必然会引起此位置的枝晶向左方倾斜生长,如图6(c)所示。在形成第二层沉积层的同时,首先会影响到第一层已形成的相邻枝晶,使其进一步沿水平方向生长,完成相邻枝晶间的搭接和交织,最终形成有规则、多孔的金属组织。通过调节各种工艺参数和控制条件,可以很方便地对沉积层的组织形态进行控制,以优化其孔隙结构和孔隙率等性能参数。

2.3 摆动次数对枝晶可控生长的影响

图7所示为电流密度恒为 400 A/dm^2 、扫描步长为 0.5 mm 、摆动步长为 0.25 mm 、摆动次数不同时、电沉积3 h后制备的三维多孔的金属组织。图8所示为其显微图。由图7可以看出,随着喷嘴摆动次数的增大,枝晶水平交织处的的分支逐渐较为粗大。

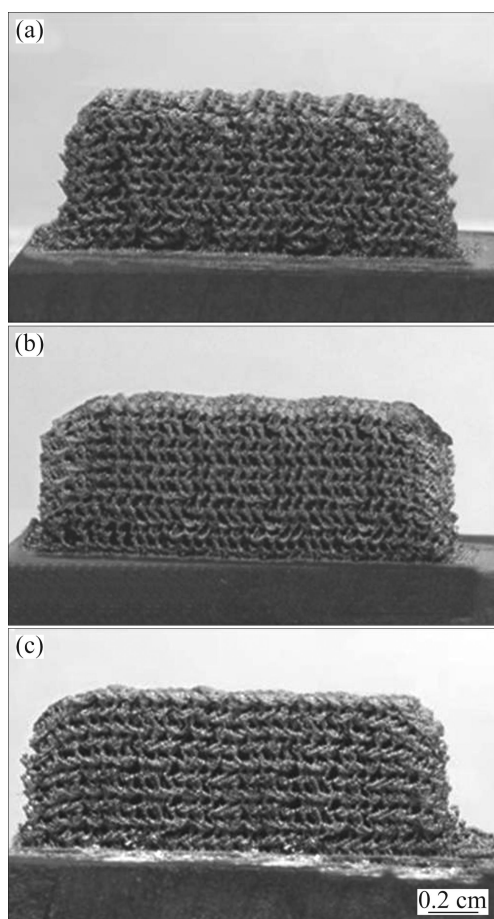


图 7 不同摆动次数时多孔枝晶

Fig.7 Porous dendrites prepared under different swinging numbers: (a) 40; (b) 50; (c) 60

在图 8(a)中, 摆动次数最小时, 在引导枝晶倾斜生长的过程中, 相邻的枝晶还未获得足够的金属离子进行水平生长, 喷嘴已步进到下一个位置, 枝晶水平生长能力受到抑制, 部分枝晶之间没有完全实现对接、交织。随着摆动次数的增大, 相邻枝晶水平生长能力增强, 较好地完成了相互间的对接和交织。在图 8(c)中, 摆动次数最大时, 即喷嘴在一个步进位置停留时间过多时, 相邻枝晶在完成搭接后, 由于获得金属离子过多, 导致其水平交织处的分支过于粗大。不同摆动次数时, 多孔枝晶形态的变化, 验证了枝晶逐层引导生长模型的正确性。

2.4 摆动步长对枝晶可控生长的影响

由枝晶逐层引导生长模型可知, 改变长条型喷嘴的宽度和相应的扫描步长(比例为 2/1), 并调节摆动次数等参数, 可以很方便地对多孔枝晶的孔隙形状进行控制。图 9 所示为电流密度恒为 400 A/dm^2 , 摆动步

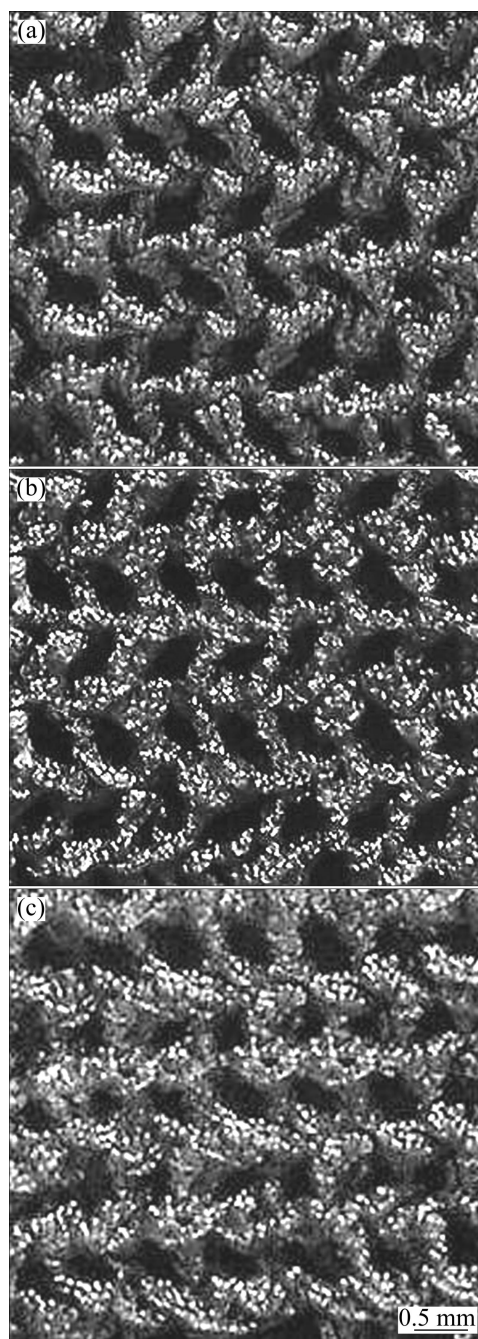


图 8 不同摆动次数时多孔枝晶的显微组织

Fig.8 Micrographs of porous dendrites prepared under different swinging numbers: (a) 40; (b) 50; (c) 60

长为 0.25 mm , 喷嘴宽度为 0.6 mm 、 1 mm 、 1.4 mm , 对应的扫描步长分别为 0.3 mm 、 0.5 mm 、 0.7 mm , 摆动次数为 50 次, 电沉积 3h 后制备的三维多孔枝晶, 图 10 所示为其显微组织。

由图 9 可以看出, 随着扫描步长的增大, 多孔组织的孔隙逐渐增大。扫描步长的增大, 使枝晶之间的水平间隔增大, 其分支需要进行较大距离的水平生长

才能够完成枝晶间的搭接。在图 10(c)中, 相邻枝晶间隔最大时, 由于没有获得足够的金属离子进行水平生长, 部分枝晶没有较好地实现水平搭接。此时, 可以通过调节摆动次数和步进距离等参数, 完成枝晶之间的搭接和孔隙形状的优化, 实现多孔组织形态方便的控制。

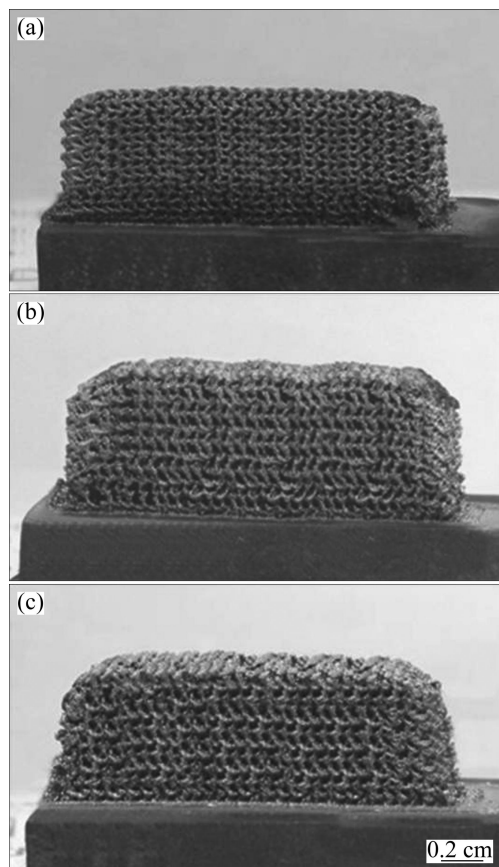


图 9 不同扫描步长时多孔枝晶

Fig.9 Porous dendrites prepared under different step-sizes: (a) 0.3 mm; (b) 0.5 mm; (c) 0.7 mm

3 结论

1) 利用扫描摆动射流电沉积逐层引导枝晶交织生长, 制备了三维多孔的金属组织, 并建立了相应的逐层引导生长模型, 为高性能多孔金属材料的制备探索了一种全新的方法。

2) 摆动次数较小时, 相邻枝晶之间难以对接、交织。摆动次数较大时, 相邻枝晶水平交织处的分支较为粗大。

3) 随着扫描步长的增大, 多孔组织的孔隙逐渐增大。通过调节各种工艺参数和控制条件, 可以很方便地控制多孔金属组织的生长形态。

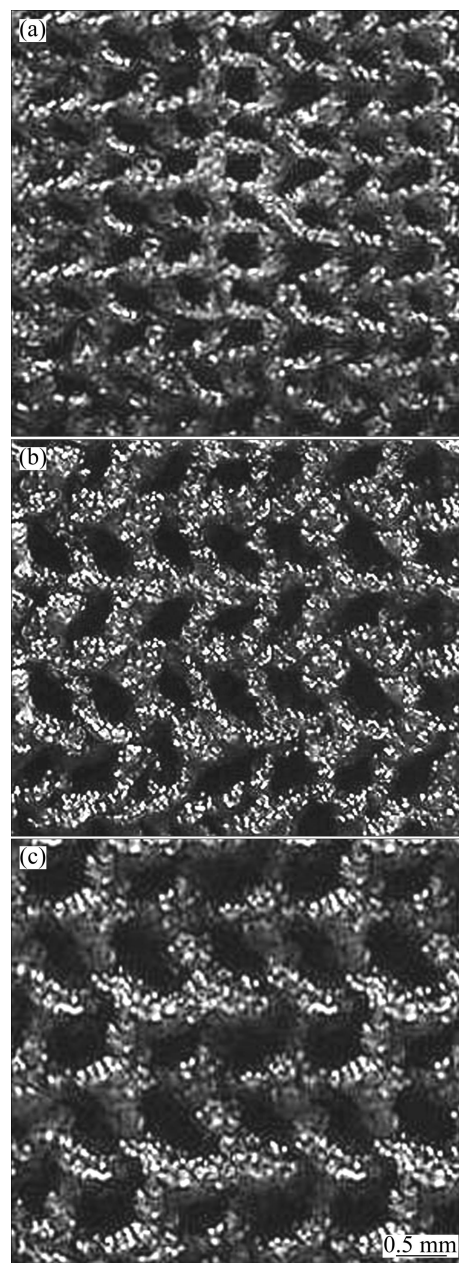


图 10 不同扫描步长时多孔枝晶的显微形貌

Fig.10 Micrographs of dendrites prepared under different step-sizes: (a) 0.3 mm; (b) 0.5 mm; (c) 0.7 mm

REFERENCES

- [1] HILL S C, ALEXANDER J I D. Modified diffusion-limited aggregation simulations of electrodeposition in two dimensions[J]. Phys Rev E, 1997, 56(4): 4317–4327.
- [2] BRADY R M, BALL R C. Fractal growth of copper electrodeposits[J]. Nature, 1984, 309(5): 225–229.
- [3] MOGI I, OKUBO S, NAKAGAWA Y. Dense radical growth of silver metal leaves in a high magnetic field[J]. J Phys Soc Jpn, 1991, 60(10): 3200–3202.

- [4] DUARTE I, BANHART J. A study of aluminum foam formation kinetics and microstructure[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(9): 2349–2362.
- [5] WITTEN T A, SANDER L M. Effective harmonic-fluid approach to low-energy properties of one-dimensional quantum fluids[J]. *Phys Rev Lett*, 1981, 47(25): 1400–1408.
- [6] 王桂峰, 黄因慧, 田宗军, 刘志东, 陈劲松, 高雪松. 平行板电极喷射电沉积中的枝晶分形生长[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 36(4): 35–39.
WANG Gui-feng, HUANG Yin-hui, TIAN Zong-jun, LIU Zhi-dong, CHEN Jin-song, GAO Xue-song. Fractal growth of dendrites in jet electrodeposition with parallel plate electrode[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2008, 36(4): 35–39.
- [7] GRIER D, BEN-JACOB E, CLARKE R, SANDER L M. Morphology and microstructure in electrochemical deposition of zinc[J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 56(12): 1264–1267.
- [8] CHEN C P, JORNE J. Dynamics of morphological instability during electrodeposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(1): 3305–3311.
- [9] BOCKING C, CAMERON B. Use of high speed selective jet electrodeposition of gold for the plating of connectors [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1994, 72(1): 33–40.
- [10] ALKIRE R C, CHEN T J. High-speed selective electroplating with single circular jets[J]. *Electrochem Soc*, 1982, 129(11): 2424–2432.
- [11] 王桂峰, 黄因慧, 田宗军, 刘志东, 高雪松. 可控枝晶生长法制备二维多孔金属[J]. *航空材料学报*, 2009, 29(6): 23–27.
WANG Gui-feng, HUANG Yin-hui, TIAN Zong-jun, LIU Zhi-dong, GAO Xue-song. Controllable dendrite growth technology of preparing foamed metal material[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2009, 29(6): 23–27.
- [12] 刘志东, 王景丽, 陈劲松, 田宗军, 黄因慧. 喷射电沉积多孔镍[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(6): 869–873.
LIU Zhi-dong, WANG Jing-li, CHEN Jin-song, TIAN Zong-jun, HUANG Yin-hui. Experimental research of preparing porous metal nickel by jet-electrodeposition[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2008, 26(6): 869–873.
- [13] SAWADA Y, DOUGHERTY A, GOLLUB J P. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits[J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 56(12): 1260–1263.
- [14] 田宗军, 王桂峰, 黄因慧, 刘志东, 陈劲松. 金属镍电沉积中枝晶的分形生长[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(1): 167–173.
TIAN Zong-jun, WANG Gui-feng, HUANG Yin-hui, LIU Zhi-dong, CHEN Jin-song. Fractal growth of Ni dendrite in electrodeposition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 167–173.
- [15] KUTUEDA M, KATOH R, MORI Y. Rapid prototyping by selective electrodeposition using electrolyte jet[M]. *Annual of the CIRP*, 1998, 47(1): 161–164

(编辑 龙怀中)