

Ni 金刚石复合电沉积的界面作用力及其对复合量的影响

Interfacial Force in Nickel-diamond Composite Electrodeposition and its Effect on Diamond Content in Composite Plating

杜楠¹, 周海飞¹, 赵晴¹, 廖强²

(1 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063; 2 北京航空航天大学, 北京 100083)

DU Nan¹, ZHOU Hai-fei¹, ZHAO Qing¹, LIAO Qiang²

(1 Department of Materials Science and Engineering,

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2 Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 采用复合电沉积技术制备 Ni-金刚石复合镀层, 实验中镀层微粒含量可控制在 1.47%~15.6% (质量分数) 范围; 测定了金刚石微粒在电极上的附着率和金刚石微粒与新生镍间的界面作用力, 研究了电流密度、搅拌强度及方式、微粒粒径等工艺参数对复合量的影响。结果表明: 金刚石微粒进入镍镀层所需要的滞留时间极短, 在此过程中, 界面作用力是主要因素, 而非简单的几何形状的锁定或机械啮合作用, 该作用力大小约 $3.3 \times 10^3 \text{ N/m}^2$; 间歇搅拌可提高复合量。

关键词: 复合电沉积; Ni-金刚石; 界面作用力

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)02-0023-04

Abstract: Nickel-diamond composite plating was prepared by composite electrodeposition. Diamond content in composite plating can be controlled to 1.47%~15.6% (mass fraction). It was measured about the attachment ratio of diamond particles on cathode and the interfacial force between diamond particles and nickel coating. The effects of current density, the stirring rate, stirring style, and particle size on diamond content in composite plating were investigated. The results showed that, there must be a little time before particles in cathode surface were rooted in matrix metal. Instead of mechanical occlusive action, it was interfacial force that made particles composite co-electrodeposit with Nickel. The force was close to $3.3 \times 10^3 \text{ N/m}^2$. The interim stirring had contributed to improve the content.

Key words: composite electrodeposition; Ni-diamond; interfacial force

复合电沉积即通过电沉积方法, 将一种或数种不溶性固体颗粒均匀地夹杂到金属镀层中, 从而形成特殊镀层的过程^[1]。它属于湿法, 不需高温高压, 能源消耗少, 所得镀层孔隙率低、结合力好, 设备简单, 工艺条件易于控制, 更重要的是它可根据设计要求, 通过改变镀层微粒含量控制镀层性能, 从而改变和调节材料的力学、物理及化学性能^[2, 3]。有研究表明, 作为增强相的微粒, 在复合电沉积层中的含量越高, 则复合层的显微硬度越高, 耐磨性越好^[4]。许多研究者从吸附、力学及电化学等各角度探讨了微粒与基质金属的共沉积机理, 也形成了均有各自局限性的数学模型, 其中, 许多文献^[5-12]记载镀层对微粒的捕捉是简单的几何形状的锁定, 或认为是通过两者之间的机械啮合作用, 其中

多数^[5-8, 11, 12]明确记载只有当周围的金属层厚度大于微粒粒径的一半时微粒才算被金属嵌入。

本研究采用复合电沉积法制备 Ni-金刚石复合镀层, 通过测定 $223 \mu\text{m}$ 微粒在电极表面的附着率, 初步探讨了共沉积时微粒与新生镍间的界面作用力, 此外, 还分析了不同工艺参数如电流密度、间歇搅拌、粒径等对复合量的影响。

1 实验

1.1 实验材料及方法

阴极材料为 45# 钢, 阳极为 Ni-2 电解镍, 实验用金刚石微粒经稀盐酸浸泡及表面活性剂清洗, 使微粒

完全被润湿;通过调速电动搅拌器搅拌使微粒悬浮。

镀液组成及工艺条件如下:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300 g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g/L;
 H_3BO_3 35 g/L;
金刚石微粒(10, 30, 45, 223 μm) 150 g/L;
pH 值为 4.0~5.0; T 为 30~60 $^\circ\text{C}$; D_k 为 2~10 A/dm²。

工艺流程为:砂纸打磨—水洗—化学除油—水洗—活化—水洗—复合电沉积—水洗—吹干

其中,化学除油溶液:NaOH 50 g/L; Na_2CO_3 30 g/L; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 30 g/L; $T=80^\circ\text{C}$;活化溶液: HCl 30 mL/L。

1.2 复合量的测定

剥离部分镀层,称量镀层质量($W_{\text{Ni}}+W_{\text{dia}}$),在 1:1HNO₃中加热使复合镀层中的镍完全溶解,待金刚石微粒完全沉淀后分离,烘干,称量镀层中金刚石微粒质量(W_{dia}),由此计算复合量 $C=\frac{W_{\text{dia}}}{W_{\text{Ni}}+W_{\text{dia}}}\times 100\%$ (质量分数)。称量在德国 Sartorius 公司的 BS210S 电子天平上进行,误差为 $\pm 0.2\text{mg}$ 。

1.3 附着率的测定

在某电流密度下,以人工布砂的方式对 223 μm 微粒进行试验,布砂时避免微粒间的相互接触,记录浸入镀液后电极表面微粒数量(N)(20~80 粒不等),此后镀面朝上在镀镍液中施镀规定时间,镀完后在原镀镍液中轻轻地将试片翻转,记录仍附着在电极表面的微粒数量(n),计算微粒未脱落数与总数之比,即为附着率 $[(n/N)\times 100\%]$ 。除工作面外,试片其余面均用树脂封闭。

“镀层厚度/粒径”(Coating thickness/Particle size,以 T/P 表示,下称厚径比)概念中,镍镀层厚度 T 由下式计算:

$$T=\frac{W_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}\times S}$$

(1)

表 1 施镀时间、厚径比及附着率间对应关系(223 μm , 1A/dm²)
Table 1 The association about plating time, coating thickness/ particle size(T/P) and attachment ratio(223 μm , 1A/dm²)

Plating time/ s	5	7	10	15	20	40	60
(T/P)/ %	0.0252	0.0352	0.05	0.0756	0.1	0.201	0.298
Attachment ratio/ %	3.57	4.17	6.15	15.5	50	60.4	84.21

镀液密度经测定为 1.214g/cm³,假设微粒为球状,粒径取 223 μm ,以微粒为研究对象,物理模型如图 1 所示。

$$W_{\text{Ni}}=V_{\text{Ni}}\times t\times S$$

(2)

式中: T 为镍镀层厚度; W_{Ni} 为镍镀层质量; ρ_{Ni} 为镍镀层密度,取 8.9g/cm³; S 为施镀面积; V_{Ni} 为镍生长速度; t 为施镀时间。

$t\geq 20\text{s}$ (电流密度为 1A/dm²时的参考值)时, W_{Ni} 可直接称量, $t\leq 20\text{s}$ 时, W_{Ni} 直接称量误差较大,故由 (2) 式求得。其中“粒径”为 223 μm 。

1.4 界面作用力的计算

测定附着率时,有一能使金刚石微粒附着的最薄镀层,微粒与新生镍间界面作用力的大小根据此状态下电极面朝下时的受力分析计算。

2 结果与讨论

2.1 界面作用力

许多研究者从吸附、力学及电化学等角度探讨了微粒与基质金属的共沉积机理,形成了均有各自局限性的数学模型,如 Guglielmi 的两步吸附理论等,其中,许多文献^[5~12]记载,镀层对微粒的捕捉是简单的几何形状的锁定,或通过两者之间的机械啮合作用,其中多数^[5~8,11,12]明确记载只有当周围的金属层厚度大于微粒粒径的一半即厚径比 T/P 逾 50% 时微粒才能被金属嵌入。

表 1 所示为 223 μm 微粒 $D=1\text{A/dm}^2$ 时附着率与厚径比关系。表 1 中数据表明,在施镀 60s、厚径比为 0.298% 时微粒附着率已高达 84.21%,且在不到 5s、厚径比为 0.0252% 时即有微粒被固定,如此薄的镀层足以使基质金属与分散微粒间的机械啮合作用忽略不计,由此可以说明,微粒进入镀层所需的在电极表面的滞留时间极短,两相间是通过界面作用力相互结合的。

这种界面作用力的大小可通过附着率试验中电极面朝下时的金刚石颗粒受力分析算得。

厚径比 T/P 为 0.0252% 时:

$$f'=\frac{F}{S}=\frac{G-f}{2\pi Rh}=3.3\times 10^3(\text{N/m}^2)$$

(3)

(其中 $F = 1.3 \times 10^{-7} \text{ N}$)

(3) 式及图 1 中, f' 为单位面积所承受的界面作用力; F 为界面力; S 为受力面积; G 为重力; f 为浮力; R 为微粒半径; h 为镀层厚度。

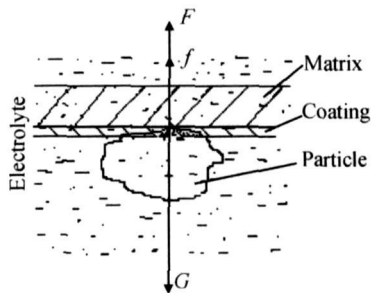


图 1 镀液中微粒受力情况

Fig 1 Mechanical analysis about particle in electrolyte

f' 是描述基质金属与微粒两相间界面的参数, 仅取决于微粒和金属镀层的种类和性质, 如微粒表面状态, 金属镀层的致密度等; f' 大, 意味着已附着在阴极表面的微粒不易脱落, 微粒更易于在阴极表面附着, 即附着率提高, 进而使复合量提高。在 f' 固定的前提下, 附着率显然是接触面积的函数。镀液中微粒荷正电时, 有利于其向阴极表面迁移及进入镀层, 这种静电引力的作用应包含于 f' 中, 但从附着率随施镀时间变化情况(见表 1) 分析, 其作用很小。微粒进入镀层的过程中, 界面作用力是关键因素。需要说明的是, 微粒为球状的假设可能使 f' 被放大, 微粒的不规则形状可能直接影响到某一个微粒在电极表面滞留所需的时间。

既然复合镀层中的金属与微粒两相间是通过界面作用力相结合, 则 $223\mu\text{m}$ 微粒实验所得的结论便可直接适用于 $30\mu\text{m}$ 的微粒。从表 1 中数据还可发现, 在厚径比为 0.0252% 时虽有微粒附着, 但绝大多数微粒还是从电极表面脱落, 说明这种界面作用力并不大, 如果搅拌强度控制不当则很容易使已附着于电极表面的微粒脱落, 如果此时停止搅拌, 无疑对提高复合量有很大的促进作用, 所以界面作用力的研究对间歇搅拌有较大的指导作用, 后面关于间歇搅拌的实验结果验证了这种效果。

2.2 电流密度对复合量的影响

在复合电沉积中, 电流密度的影响比较复杂, 如图 2 所示(440r/min, 粒径 $30\mu\text{m}$, 40°C)。图 3 为电流密度为 $3\text{ A}/\text{dm}^2$ 和 $5\text{ A}/\text{dm}^2$ 时附着率的变化, 由图 3 可知, 电流密度为 $3\text{ A}/\text{dm}^2$ 时的附着率高于 $5\text{ A}/\text{dm}^2$, 即 $3\text{ A}/\text{dm}^2$ 时微粒更易附着, 复合量也更高。共沉积的金刚石微粒与新生镍间界面作用力及微粒因搅拌作用到达阴极表面附近的能力, 两者均不受电流密度

改变的影响; 微粒在溶液中的电泳速度的数量级为 $10^{-5} \text{ cm}/\text{s}^{[5]}$, 所以, 电泳对微粒的输送作用受电流密度变化的影响也微乎其微。复合量 $C = \frac{W_{\text{dia}}}{W_{\text{Ni}} + W_{\text{dia}}} \times 100\%$ 中, 随着电流密度的逐渐升高, 镍的沉积速度不断提高, 一方面, 这相当于 W_{Ni} 增加, 同时也加剧了析氢对微粒的冲击, 使复合量 C 降低, 而另一方面, 镍沉积速度的不断提高, 金属对已吸附于阴极表面的微粒的包覆速度加快, 缩短了达到临界镀层厚度的时间(即微粒在电极表面所需的滞留时间), 增加了微粒进入镀层的机会, 即 f' 随界面增大而起作用, 相当于 W_{dia} 也增加, 由此导致电流密度对复合量 C 复杂的影响。

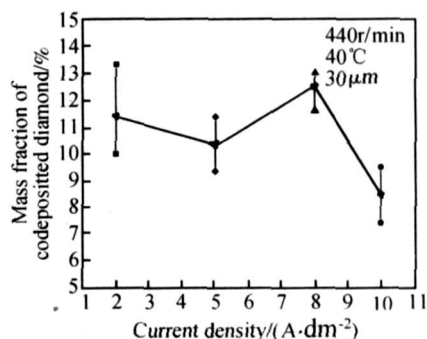


图 2 电流密度与复合量关系曲线

Fig 2 Effect of the current density on the mass fraction of codeposited diamond

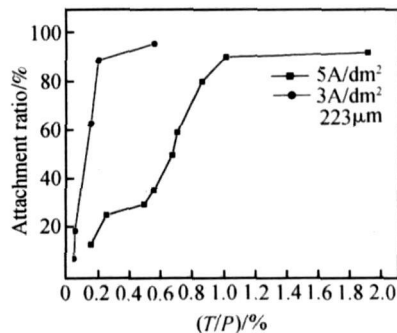


图 3 厚径比 T/P 对 $223\mu\text{m}$ 微粒附着率的影响

Fig 3 Effect of the ratio of coating thickness / particle size(T/P) on the attachment ratio of $223\mu\text{m}$ particles

2.3 搅拌对复合量的影响

2.3.1 搅拌强度

随搅拌强度的增强, 复合量变化如图 4 所示($5\text{ A}/\text{dm}^2$ 、粒径 $30\mu\text{m}$, 40°C)。这种结果与众多体系一致, 如 Ag-ZrO_2 ^[13], Ni-SiC ^[14] 及 $\text{Co-Ni-Al}_2\text{O}_3$ ^[15] 等。搅拌在复合电沉积中有两个作用, 一是向阴极表面输送微粒, 微粒在阴极的碰撞为其进入镀层提供可能, 二是搅

拌促使溶液及溶液中微粒流动, 对阴极表面因界面作用力而滞留的微粒具冲刷作用。

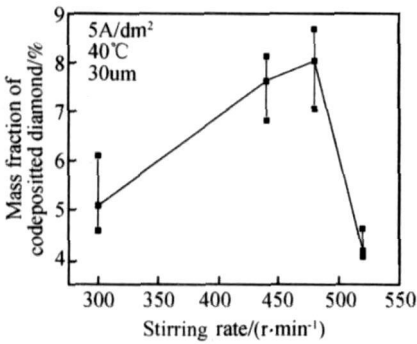


图 4 搅拌强度与复合量关系曲线

Fig. 4 Effect of the stirring rate on the mass fraction of codeposited diamond

2 3 2 间歇搅拌

试验数据如表 2 所示。可见, 如果搅拌时间和间歇时间安排合理, 间歇搅拌的确有利于提高复合量, 安排不当则反而不利于金刚石微粒进入镀层, 因为微粒进入镀层前需在电极表面经历极短时间的滞留阶段。如前所述, 搅拌有输送微粒及冲刷滞留微粒的双重效果, 间歇的目的是降低冲刷作用, 提高滞留微粒进入镀层的机会, 停止搅拌的时间太短, 则这种冲刷作用得不到有效的抑制, 若时间太长, 则期间基质金属的沉积占主导, 致使复合量降低。同时, 搅拌的停止也减少了向电极表面输送的微粒数量。在复合量最大处应满足两个条件, 一、间歇开始时有最多的微粒恰滞留于阴极; 二、在经历一次搅拌和间歇(即一个周期)后, 微粒刚好达到滞留时间而不至于在下一一次搅拌中脱落。显然, 这一位置与搅拌强度及微粒粒径等因素均有关系。

表 2 间歇搅拌对复合量的影响

Table 2 Effect of the stirring style on the mass fraction of codeposited diamond

Parameter	5A/ dm ² , 30℃, 300r/ min, 30μm				5A/ dm ² , 30℃, 440r/ min, 30μm			
Stirring style	Uninterrupted stir	Stir3 Stop2	Uninterrupted stir	Stir10 Stop10	Stir15 Stop15	Stir20 Stop20	Stir40 Stop50	
Mass fraction of codeposited diamond/ %	11. 5	10. 74	11. 89	13. 96	12. 1	15. 60	13. 71	

2 4 微粒粒径对复合量的影响

从 10, 30μm 和 45μm 三种粒径看, 低温时复合量更高, 但两种温度下所得曲线的走势一致, 复合量随粒径增大而降低, 如图 5 所示(5 A/dm², 520r/min)。由式(3)可知:

$$f' = \frac{\Delta(G-f)}{\Delta(2\pi R h)} = \frac{\Delta(\rho_{dia} g \frac{4}{3} \pi R^3) - \Delta f}{\Delta(2\pi R h)} \quad (4)$$

式中, ρ_{dia} 为金刚石微粒密度。

当微粒粒径 R 增大时, f' 保持不变, $\Delta f \propto 0$, 由(4)式可知, 此时需增加使微粒进入镀层的临界厚度 h , 致使粒径大的微粒需要更长的滞留时间, 图 5 粒径与复合量关系曲线更易被镀液及镀液中微粒冲刷而脱落; 此外, 粒径大的微粒, 它对镀液中正离子的吸附能力更弱^[4]。

3 结论

(1) 金刚石微粒与阴极上新生镍的界面上存在着界面作用力, 镀层与微粒间不是通过简单的镶嵌或机械啮合作用共沉积, 而是通过界面作用力相结合, 该作用力大小约为 $3.3 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ 。

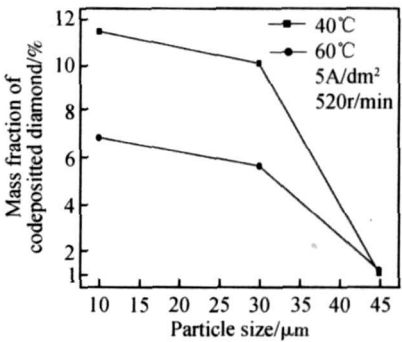


图 5 粒径与复合量关系曲线

Fig. 5 Effect of the particle size on the mass fraction of codeposited diamond

(2) 电流密度的增大, 既提高了镍的沉积速度, 同时缩短了微粒在电极表面所需的滞留时间, 增加了微粒进入镀层的机会, 使 f' 随界面增大而起作用。

(3) 间歇搅拌中, 间歇既降低冲刷作用, 提高滞留微粒进入镀层的机会, 也减少了向电极表面输送的微粒数量, 采用间歇搅拌并适当控制参数, 可以提高复合量。

涂层的耐磨粒磨损性能主要取决于涂层的致密性和相结构,而与涂层的硬度关系不是太密切,而 30° 和 90° 角的冲蚀磨损量与涂层的硬度有明显的正相关性^[8]。对于电弧喷涂管状丝材涂层高耐磨性首先要求涂层具有高硬度,这可以通过调整喷涂丝材粉芯成分的配比获得。其次要求涂层含有适宜、分布相对均匀、颗粒尺寸与涂层服役环境相匹配的硬质相。涂层中硬质相的形成通常有两种途径:一是通过电弧喷涂过程中的冶金反应形成;二是采用预先加入一定数量硬质相粉末的管状丝材作为原材料,硬质相在喷涂过程中沉积在涂层中形成。

在以显微切削为主要机制的磨粒磨损实验中,当磨粒碰到高硬度的 Fe_3B 硬质相时,会使磨粒变钝,硬而脆的 Fe_3B 硬质相在磨粒切削作用下不断破碎,两种相反的作用结果体现了该涂层耐磨粒磨损的能力。在以脆性涂层裂纹形成和扩展为主要机制的冲蚀磨损实验中,涂层是铁基中弥散分布 Fe_3B 硬质相的结构(软相包裹硬相结构)。当裂纹扩展至 Fe_3B 硬质相时,会使裂纹前端出现韧性区,降低裂纹扩展能力,增强冲蚀磨损能力。因此,JCW-B 涂层因含有弥散分布的 Fe_3B 硬质相,起到颗粒增强的作用,从而提高涂层的硬度和耐磨粒磨损、冲蚀磨损能力。

3 结论

(1) 采用 Fe-B 系配比的粉芯丝材电弧喷涂制备的高硬度 JCW-B 涂层具有优良的耐磨粒磨损性能和冲蚀性能。

(2) 涂层中形成的 Fe_3B 硬质相,且弥散分布于 Fe 基中,提高涂层的硬度,增强涂层耐磨粒磨损和冲蚀磨损性能。

参考文献

- [1] 徐滨士,朱绍华.表面工程的理论与技术[M].北京:国防科技大学出版社,1999.
- [2] 王洪义,王大山.循环流化床锅炉易爆原因及改造[J].节能环保技术,2005,(4):26-27.
- [3] SUCKLING M, ALLEN C. The design of an apparatus to test wear of boiler tubes[J]. Wear, 1995, 186-187(1):266-272.
- [4] 温瑾林,耿维生,刘爱华,等.管状丝材的电弧喷涂[J].沈阳工业大学学报,1997,(2):1-6.
- [5] 闫玉芹.含稀土元素的管状丝材的研究[A].第七届全国焊接学术会议论文集[C].北京:机械工业出版社,1997.212-216.
- [6] 秦颢.高硬度耐磨粉芯线材的研制[D].北京:北京工业大学,1999.
- [7] 田保红,胡军志,徐滨士,等.高速电弧喷射沉积 Fe_3Al 涂层研究[J].金属热处理,2000,(1):3-26.
- [8] 蒋建敏,傅斌友,贺定勇,等.电弧喷涂涂层硬度与耐磨性的关系[A].第八届国际热喷涂研讨会[C].云南丽江:全国热喷涂专业委员会,2005.34-38.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50375004);北京市自然科学基金资助项目(2052006)

收稿日期:2006-05-08;修订日期:2006-09-15

作者简介:方建筠(1973-),女,博士研究生,主要研究方向为焊接材料及表面工程,联系地址:北京工业大学材料学院(100022)。

(上接第26页)

参考文献

- [1] 张允诚,胡如南,向荣.电镀手册(第二版)[M].北京:国防工业出版社,1997.
- [2] 张胜涛.电镀工程[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 张欢,郭忠诚,宋曰海.复合电沉积研究的新动向[J].电镀与涂饰,2003,22(2):29-34.
- [4] 张文峰,朱荻,曾永彬.基于BP神经网络的Ni-SiC复合电沉积工艺参数优选研究[J].功能材料,2004,35(3):383-384.
- [5] 郭鹤桐,张三元.复合镀层[M].天津:天津大学出版社,1991.
- [6] 郭忠诚.电沉积 RE-Ni-W-P-SiC 多功能复合材料[D].昆明:昆明理工大学博士学位论文,2000.
- [7] 丁雨田,许广济,戴雷,等.铝合金表面电沉积 Ni-SiC 复合镀层的研究[J].机械工程学报,2003,39(1):128-132.
- [8] 吴向清.铝合金基电沉积 Ni-SiC 复合镀技术的研究[D].西安:西北工业大学硕士论文,2002.
- [9] 杜克勤,覃奇贤,郭鹤桐.复合电沉积机理研究进展[J].电镀与精饰,1995,17(6):21-25.
- [10] 高诚辉.非晶态合金镀及其镀层性能[M].北京:科学出版社,2004.

- [11] 安茂忠.电镀理论与技术[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.
- [12] 胡武生.复合电镀 MCrAlY 涂层的研制及几种高温合金抗氧化和热腐蚀性能的研究[D].沈阳:中国科学院金属腐蚀与防护研究所博士论文,1997.
- [13] KIM S K, YOO H J. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108-109(1-3):564-569.
- [14] PIERRE A G, PATRICE B, JACQUES P. Electrodeposition and characterization of Ag-ZrO₂ electroplated coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 140(2):147-154.
- [15] WU Gang, LI Ning, ZHOU Derui, et al. Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 176(2):157-164.

收稿日期:2007-04-27;修订日期:2007-09-08

作者简介:杜楠(1956-),男,教授,现主要从事金属早期腐蚀原位监测、复合镀技术及射流电沉积等方面研究工作,联系地址:南昌航空大学材料科学与工程学院(330063)。