

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.09.002

糖精钠对 Co-Ni 合金镀层组织和性能的影响

唐振, 谭俊*, 叶雄, 张庆

(陆军装甲兵学院再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘要: 通过喷射电沉积的方法制备了高钴含量的钴镍合金镀层, 并研究了添加剂糖精钠对镀层表面形貌、组织成分、微观结构、硬度及摩擦磨损性能的影响。结果表明, 糖精钠的添加并不影响镀层的成分及结构, 但其可以使 Co-Ni 合金镀层的组织得到细化, 进而增强镀层性能。当糖精钠添加量为 1 g/L 可以使镀层力学性能得到显著增强, 此时镀层硬度达 565 HV, 耐磨性最好。

关键词: 钴-镍合金镀层; 喷射电沉积; 糖精钠; 微观结构; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Effect of Sodium Saccharin on Microstructure and Properties of Co-Ni Alloy Coating

TANG Zhen, TAN Jun*, YE Xiong, ZHANG Qing

(Key Laboratory on Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China)

Abstract: The cobalt-nickel alloy coating with high cobalt content was prepared by spray electrodeposition. The effects of sodium saccharin on the surface morphology, composition, microstructure, hardness and friction and wear properties of the coating were investigated. The results show that the addition of sodium saccharin does not affect the composition and structure of the coating, but it can refine the microstructure of the Co-Ni alloy coating and enhance the coating performance. When the amount of sodium saccharin is 1 g/L, the mechanical properties of the coating can be significantly enhanced. At this time, the hardness of the coating is 565 HV and the wear resistance is the best.

Keywords: cobalt-nickel alloy coating; spray electrodeposition; sodium saccharin; microstructure; microhardness; wear resistance

在电镀过程中,为提高镀层质量,通常向镀液中添加多种化学物质,即电镀添加剂。这些添加剂绝大多数为有机化合物,其在电镀中的用量一般都不多,只需要很少一点便可以起到改善镀层的效果。另一方面,它的加入不会明显的改变镀液的成分,但可以使金属沉积层的性能得到增强。近年来国内外专家对电镀添加剂的研究取得了一定成

果^[1-3],多种新型添加剂、复合添加剂不断涌现,但从某种意义上讲,仍然代替不了糖精(邻磺酰苯酰胺)的作用。糖精及糖精钠作为一种常见的电镀添加剂,已广泛应用于不同金属镀层的制备中,特别是在 Ni 基合金镀层之中^[4-11]。糖精分子式中含有一 C-SO₂-基团,研究表明,糖精可以作为电镀光亮剂和整平剂^[6-8],其在沉积的过程中,能够有效地增

收稿日期: 2019-04-01

修回日期: 2019-04-23

通信作者: 谭俊, email: tanjuncn@sina.com

大阴极的过电位,进而提高形核速率,使镀层的质量得到加强^[9]。糖精的加入还可以降低镀层的内应力,减小晶粒尺寸,增强镀层的光亮度^[10-11]。

关于糖精对 Co-Ni 合金镀层的影响研究目前已取得初步进展^[11-16]。Altamirano-Garcia L^[11]的研究表明,在 Co-Ni 合金电镀中,由于吸附作用,当溶液中加入糖精时,它会吸附在电极上它也可以在沉积过程中起到抑制析氢反应(副反应)的作用,从而促进金属沉积。同时糖精的存在倾向于降低 Ni 含量,并且在相对较小的程度上促进异常共沉积的进行。Lokhande A C^[12]的研究表明,添加糖精,会使 Co-Ni 合金镀层的显微硬度和耐腐蚀性显著增强。糖精的添加使 Ni-Co 合金表现出减小的晶粒尺寸(12 nm)和疏水表面(113°),与其他结果相比具有最高的耐腐蚀性和耐磨性。屈新鑫^[13]等的研究也表明,糖精会使 Co-Ni 合金的晶粒尺寸得到细化,镀层的屈服应力会增加,同时耐蚀性增强。Hassani S^[13-14]等人的研究也进一步说明了这一点。然而,到目前为止,关于 Co-Ni 合金镀层的研究均为 Ni 基镀层,合金中 Co 含量都很少,关于富钴含量的 Co-Ni 合金的研究尚未见报道。糖精及糖精钠这种添加剂对钴基合金镀层的沉积机理的影响研究有待进一步拓展。本文通过改变溶液配比,制备出了钴含量在 90% 以上的合金镀层,并研究了糖精钠添加量对 Co-Ni 合金镀层组织结构的影响,以研究糖精钠添加量对基质金属的改善作用,并确定了最佳的添加量。

1 实验部分

1.1 电沉积工艺

本实验所用沉积装置为课题组自行设计的喷射电沉积装置,装置结构如图 1 所示。阳极是内径为 6 mm 的圆形不锈钢喷嘴,采用高精度三维移动控制平台与喷嘴相连,可控制其按预定轨迹移动;阴极采用圆形 H62 黄铜片,直径为 24 mm。用 PS-3005D 型直流电源与阴、阳极直接相连,为沉积过程提供电能。采用回收槽回收镀液,磁力循环泵用来驱动镀液的循环流动。

实验前对阴极材料黄铜片进行预处理工作,首先依次采用 200、400 和 800 目的砂纸打磨,以除去样品表面的杂质、不规则凸起、残留物等,使样品表

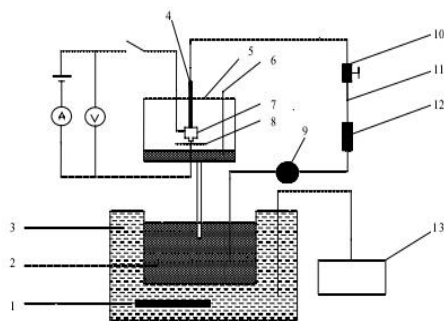


图1 喷射电沉积装置系统

面更加光滑、平整。第二步对基体表面进行电净除油:用电刷镀设备进行电净除油,电净液由 40 g/L NaOH, 160 g/L Na_3PO_4 , 40 g/L Na_2CO_3 和 5 g/L NaCl 组成,零件正接,电压 8~12 V,镀笔运动速率为 60~100 mm/s,持续时间 30 s。第三步,对基体表面进行活化处理,其目的是使阴极试片具有活性,便于沉积的进行。活化液由 140 g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 90 g/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 3 g/L NiCl_2 组成。零件反接,电压 18~20 V,镀笔相对运动速率 100~130 mm/s,持续时间 20 s。活化完毕,立即用去离子水冲洗 30 s。

预处理完毕后即开始喷射电沉积工作。通过三维平台及相关控制软件使阳极喷嘴以 1.25 mm/s 的速率在 x 轴作往复运动,以实现沉积区域的选择性,喷嘴距离样品表面为 10 mm。电沉积时所用镀液配方为: 200 g/L $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L H_3BO_3 以及 20 g/L NaCl,通过流量计控制流过喷嘴的镀液流量为 2.5 L/min, pH 3~4,电镀在室温(25 ℃)下进行,电流密度恒定为 40 A/dm²,沉积时间 30 min,此时镀层的沉积厚度均可达到 50 μm。改变镀液中添加剂糖精钠的用量,探讨不同其镀层形貌结构及组织性能的变化及影响规律。

1.2 测试分析

采用 Nova Nano 450 型场发射扫描电镜观察 Co-Ni 合金镀层的表面形貌,利用电镜附带的 EDS 能谱仪测定镀层成分。利用 DX-2700 型 X 射线衍射仪(XRD)分析镀层的相结构,采用 Cu 靶,扫描范围 20~100°,扫描速度 2.4 °/min,步长 0.02。采用 Buehler OmniMet MHT 型自动显微硬度仪测量镀层的显微硬度,采用金刚石压头,载荷 50 g,保压 15 s,每个试样测 5 个不同点并取平均值。采用 MFT-R4000 型高速往复式摩擦磨损试验仪对镀层进行

干摩擦磨损试验,摩擦副为GCr15钢球,直径4 mm,磨痕长度5 mm,频率5 Hz,时间10 min。采用OLS4000型3D测量激光显微镜测量并计算镀层磨损体积。

2 结果与讨论

2.1 糖精钠对Co-Ni合金镀层Co含量的影响

糖精钠添加量对Co含量的影响如图2所示。

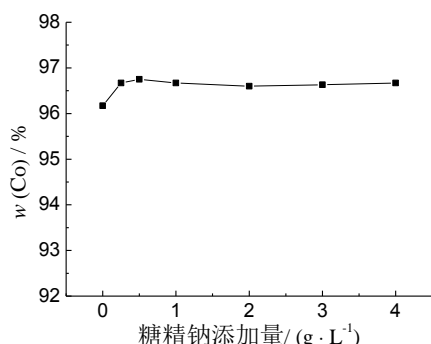


图2 镀层中的Co含量随镀液中糖精钠添加量的变化

从图中可以看出,加入0.25 g/L糖精钠后,镀层中的Co含量略微增高,基本可忽略不计,继续增加糖精钠的添加量,Co含量基本保持不变,因此糖精钠并不影响Co-Ni的异常共沉积。糖精钠作为添加剂可以增加阴极极化,并且能吸附在阴极表面使阴极表面的活化能发生改变并使其表面活性降低,抑制阳离子在阴极活性位置的反应,Co-Ni合金的生长速度可能因此受到抑制^[17],但是并没有改变Co-Ni异常共沉积的过程。

2.2 糖精钠对Co-Ni合金镀层形貌的影响

从图3可以看出,未加糖精钠时,镀层表面主要为团簇状颗粒,疏松而粗糙,极不均匀。加入0.25 g糖精钠后,镀层的平整性与致密性均获得了一定提升,部分位置晶粒细化,部分位置仍存在团簇状结晶,分布较不均匀。添加量为0.50 g/L时,镀层表面细致光滑,但有较小的节瘤存在。添加量为1 g/L时,节瘤消失,镀层平整光滑性提高。继续增加添加量至2 g/L以上时,镀层表面出现明显包状结构,并且棱角分明,镀层的光亮度降低。糖精对镀层表面有明显的细化作用,这可归结于糖精钠对镀层晶粒细化的作用。糖精钠的对镀层的细化与整平作用与添加量并不成正比关系。过低的添加

量细化作用较小,并且还会引起节瘤的产生,降低表面的平整度。过高的添加量则会引起表面的包状结构,由此会带来不良的影响,例如增大了镀层的内应力和脆性,导致镀层的脱落与开裂现象。因此应选择一个合适的添加量。

2.3 糖精钠对Co-Ni合金镀层相结构的影响

图4为添加不同含量糖精钠后镀层的XRD衍射图谱。XRD衍射分析表明,在没有添加糖精钠的情况下,镀层为单一密排六方相(hcp)ε-Co,主要的衍射晶面为(110)。添加糖精钠之后,镀层仍然为hcp相,但镀层的衍射晶面发生了明显的改变。原有的(110)衍射峰消失,主要衍射晶面变为(100)、(002)、(101)和(112),且(002)方向对应的衍射峰最高。糖精钠的添加量对镀层的结构没有明显影响,但与没有添加糖精钠的相比,镀层的衍射峰出现了明显的宽化,宽化的原因可归结于镀层中晶粒的细化。添加的糖精钠可以吸附在阴极表面的活化生长点上,有利于降低阴极表面活性,抑制沉积反应,限制了晶粒的生长,使晶核增多,晶粒得到细化。

2.4 糖精钠对Co-Ni合金镀层显微硬度的影响

图5为镀层的显微硬度随镀液中糖精钠添加量变化的曲线,从图中可以看出,糖精钠的加入相对于无添加的镀层,显微硬度得到了明显提高,在添加量为1 g/L时,显微硬度达到了最大值560 HV,添加量继续增高时,显微硬度略有下降。显微硬度的变化与糖精钠的加入有关,糖精钠可以细化镀层的晶粒,从而增大了晶界的面积,阻碍了滑移位错的发生,因此显微硬度得到了提高,但是过高含量的糖精钠有可能会粗化镀层的晶粒,所以显微硬度在糖精钠过高时出现了略微的下降。

2.5 糖精钠对Co-Ni合金镀层耐磨性的影响

图6为不同糖精钠含量的摩擦系数曲线。可以看出,在加入0.25~0.50 g/L的糖精钠之后,镀层的摩擦系数增高,这是因为在糖精钠添加量较少时,镀层表面出现了较多的节瘤,导致了镀层表面的凹凸不平,增加了镀层表面粗糙度。摩擦过程中镀层表面节瘤形成的微凸表面产生的磨屑填充磨痕,使磨坑内的凹凸不平,因此摩擦系数较未添加糖精钠的高,并且波动较大。糖精添加量达到1 g/L时,镀层的摩擦系数减小,较未添加糖精镀层低,摩

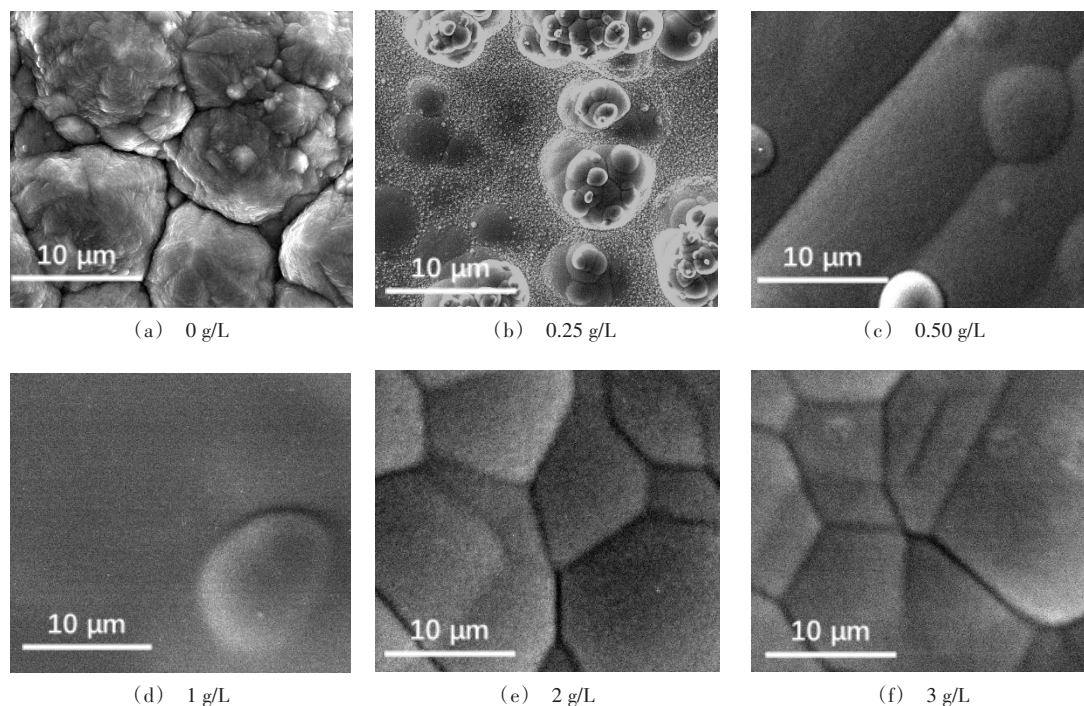


图3 镀层中表面形貌随镀液中糖精钠添加量的变化

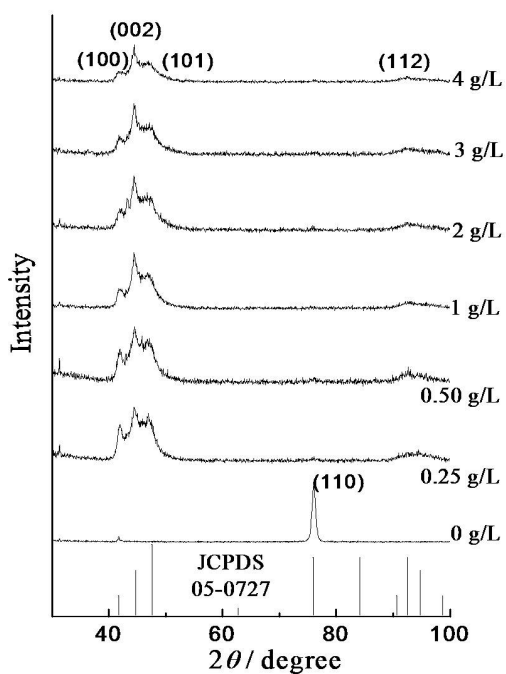


图4 不同糖精钠添加量下镀层的XRD衍射图谱

擦系数曲线较为平滑,这与糖精钠的整平效果以及细化镀层晶粒的效果有关。添加量为2~4 g/L时,镀层的摩擦系数进一步降低,但是摩擦系数曲线起伏较大,原因可能与包状结构的产生有关。

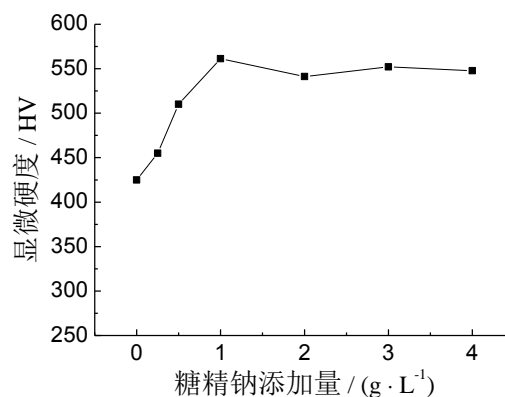


图5 糖精钠添加量对Co-Ni镀层显微硬度的影响

图7为镀层的磨损体积随糖精钠添加量的变化曲线。由图可见,镀层的磨损体积随糖精钠含量的增多先减小后升高。糖精钠的添加有利于镀层耐磨性的提高,这是因为糖精钠的加入使镀层的晶粒细化,镀层抵抗塑性变形及位错滑移的能力增强。糖精的添加量在1 g/L时磨损体积最小,过高或过低的添加量都会导致镀层的磨损体积增大。糖精钠添加量较低时,镀层的晶粒细化程度低,所以磨损体积大,当含量达到1 g/L时,晶粒的细化程度高,此时有最小的磨损体积。继续添加过量的糖精钠导致了镀层包状结构产生,磨损体积反而增

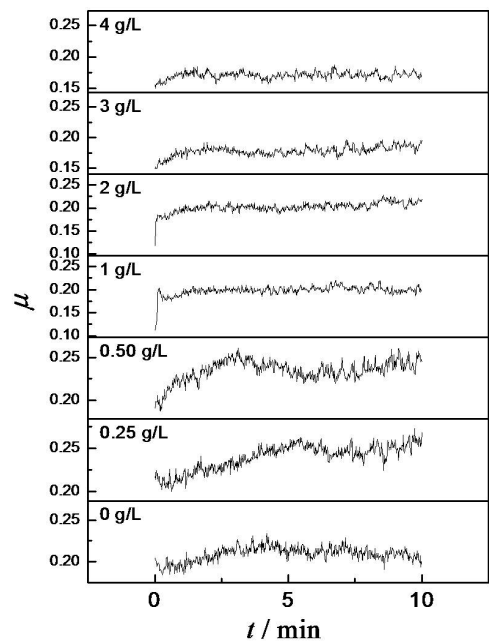


图 6 镀液中糖精钠添加量对 Co-Ni 镀层摩擦系数的影响

高。糖精钠添加量为 1 g/L 时所得镀层的磨损量相比于无添加的镀层降低了 19.6%。

图 8 为镀液中分别添加 0 g/L 和 1 g/L 糖精钠时镀层的磨坑表面形貌。从图 8 可以看出,未添加糖精钠时镀层的磨痕形貌有许多犁沟,磨损机制主要为磨粒磨损,而添加 1 g/L 的糖精钠后,犁沟明显变浅,数量变少,表明镀层抗磨损性能得到增强。因此添加糖精钠后,镀层的磨损体积减小。

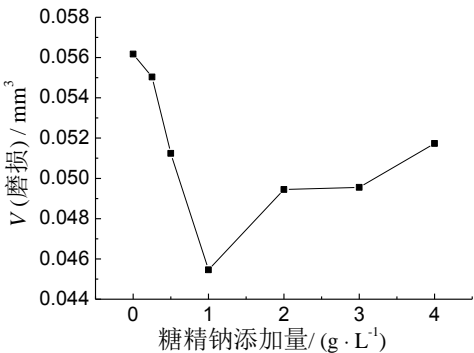


图 7 糖精钠添加量对 Co-Ni 镀层磨损体积的影响

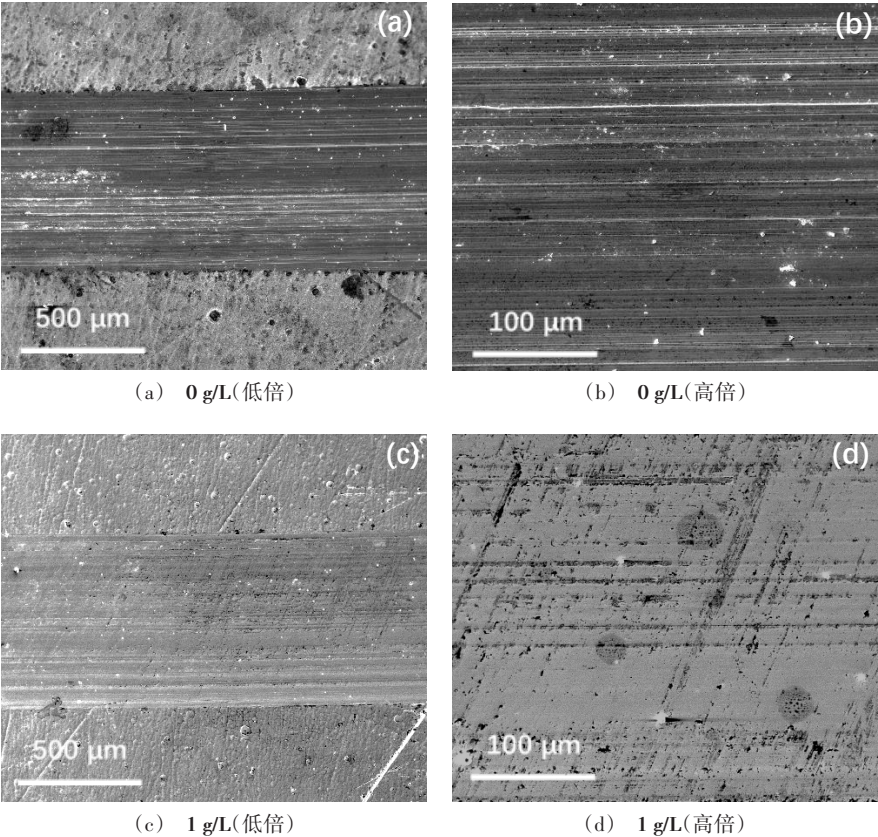


图 8 镀液中糖精钠添加量对 Co-Ni 镀层磨坑形貌的影响

3 结论

(1)糖精钠的加入基本不影响镀层中的Co含量,但会改变镀层的衍射晶面,同时也使衍射峰半高宽增大,镀层的组织细化。镀层表面形貌研究表明,添加糖精钠后镀层表面开始细化,但添加过量糖精钠会导致包状结构的产生。

(2)糖精钠加入后,Co-Ni合金镀层的组织可明显细化,显微硬度显著提高,耐磨性能得到增强。

(3)糖精钠最佳添加量为1 g/L,此浓度下所得镀层表面最细,硬度最高,可达565 HV,耐磨性最好。

参考文献

- [1] 王晓波,张述林,陈世波. 电镀添加剂的研究概况[J]. 宁波化工, 2007(z1):27-30.
- [2] Abbott A P, Barron J C, Frisch G, et al. The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14): 5272-5279.
- [3] Natter H, Hempelmann R. ChemInform abstract: nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: the effects of organic additives, bath temperature, and pH[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(50), 19525-19532.
- [4] 周长虹,王宗雄. 镀镍光亮剂浅谈[J]. 电镀与环保, 1998, 18(1): 10-12.
- [5] 安茂忠. 电镀理论与技术(第1版)[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 127-128.
- [6] 王慈鹰,陈焕铭,孙安,等. 光亮剂对化学镀镍磷合金镀层的影响[J]. 表面技术, 2008, 37(3): 14-15, 21.
- [7] Kumar Das M, Hao R, Srikanth E, et al. Effect of saccharin sodium on the microstructure and hardness of electrodeposited Ni-W coatings[J]. *Key Engineering Materials*, 2015, 659: 535-539.
- [8] 刘仁志. 电镀镍添加剂的技术进步和新一代镀镍光亮剂[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(4): 18-20.
- [9] 陈阵,余强,司云森. 糖精含量对电沉积镍电化学行为的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(11): 4-5.
- [10] 张伟,徐仰涛,夏天东. 糖精钠对混合酸盐中电沉积镍机理的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(20): 1145-1149.
- [11] Sen R, Das S, Das K. Influence of sodium saccharin on the microstructure of pulse electrodeposited Ni-CeO₂ nanocomposite coating [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2012, 12(10): 7944.
- [12] Altamirano-Garcia L, Vazquez-Arenas J, Pritzker M, et al. Effects of saccharin and anions (SO₄²⁻, Cl⁻) on the electrodeposition of Co-Ni alloys [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(2): 423-433.
- [13] Lokhande A C, Bagi J S. Studies on enhancement of surface mechanical properties of electrodeposited Ni-Co alloy coatings due to saccharin additive [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258: 225-231.
- [14] 屈新鑫,葛文,杨倩. 糖精浓度和镀液温度对纳米晶镍钴合金电镀层组织结构和耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(10): 4-8.
- [15] Hassani S, Raeissi K, Golozar M A. Effects of saccharin on the electrodeposition of Ni-Co nanocrystalline coatings [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(5): 689-694.
- [16] Li Y, Jiang H, Wang D, et al. Effects of saccharin and cobalt concentration in electrolytic solution on microhardness of nanocrystalline Ni-Co alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(20): 4952-4956.
- [17] 王楠,荆天辅,乔桂英,等. 添加剂对喷射电沉积纳米晶Co-Ni合金的影响[J]. 电镀与环保, 2006, 26(2): 7-10.