

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.01.001

搅拌速度和颗粒尺寸对复合电沉积 Ni-cBN 复合量的影响及机理分析

詹中伟¹, 葛玉麟¹, 田礼熙^{2*}, 王帅星², 杨由凯², 连忠平², 杜楠²

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 南昌航空航天大学 材料科学与工程学院, 江西南昌 330063)

摘要: 决定金属-陶瓷复合耐磨镀层摩擦学性能最为关键的因素是硬质强化颗粒的尺寸和含量。通过分别选用两种粒径的 cBN 颗粒, 在氨基磺酸镀镍液中电沉积 Ni-cBN 复合镀层, 研究搅拌速度和颗粒粒径对复合量的影响规律, 并对其影响机理进行分析。研究结果显示, 随搅拌速度的增加, 两种粒径的 cBN 颗粒的复合量均呈现先升高后降低的趋势, 且在搅拌速度偏高时, 较大粒径 cBN 颗粒的复合量的下降趋势更加明显。从搅拌速度、颗粒粒径、复合量三者之间的关系分析, 颗粒与电沉积金属层之间不是单纯依靠机械结合, 两者之间应该存在一定的界面作用力, 使得在镀层厚度与颗粒粒径之比很小时, 颗粒就能被镀层捕获。

关键词: 复合电沉积; cBN; 镍; 钛合金; 搅拌速度

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

Effect of Stirring Speed and Particle Size on the Particle Content in the Ni-cBN Composite Plating and Its Mechanism

ZHAN Zhongwei¹, GE Yulin¹, TIAN Lixi^{2*}, WANG Shuaixing², YANG Youkai²,
LIAN Zhongping², DU Nan²

(1. AEEC-Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Frictional properties of metal-ceramic composite wear-resistant coatings are significantly determined by the size and content of strengthening particles. The effect of stirring speed on the particle content in the Ni-cBN composite plating was investigated in a solution based on nickel sulphamate by using cBN particles with two kinds of particle sizes, and the related mechanism was analyzed. The results showed that, with increasing of stirring speed, the particle content showed an initial rise and then decreased. When the stirring speed was higher, the decrease trend of cBN particles with larger size was more obvious. From the analysis of the relationship along stirring speed, particle size and composite amount, it was found that the ceramic particles were not just mechanically bonded with the electrodeposited metal. There should be interfacial force between them, so that the particles could be captured when the ratio of coating thickness to particle size was very small.

Keywords: composite electrodeposition; cBN; nickel; titanium alloy; stirring speed

收稿日期: 2020-12-23

修回日期: 2021-03-08

通信作者: 田礼熙(1983—), 男, 博士研究生, 讲师, email: 70682@nchu.edu.cn

基金项目: 江西省自然科学基金面上项目(20192BAB206005); 国家科技重大专项(2017-VII-0012-0109)

复合电沉积是使金属与悬浮在镀液中的非水溶性的微粒在阴极表面共同沉积从而形成复合镀层的一种技术。由于固体颗粒的引入,使得复合镀层可以具有单独的金属镀层所不具备的各种独特的物理和化学性能^[1-2]。其中,由具有良好塑韧性的面心立方结构的金属与硬质陶瓷增强颗粒复合而成的耐磨镀层,是该技术的主要应用领域之一。近年来,Ni-cBN(立方晶体结构的氮化硼)复合镀层因其有望应用于航空发动机高温耐磨工况而受到关注^[3-4]。

决定金属—陶瓷复合耐磨镀层摩擦学性能最为关键的因素是其中硬质强化颗粒的尺寸和含量(一般以体积分数表示)。复合电沉积一般采用机械搅拌的方法使颗粒在溶液中保持悬浮,颗粒的尺寸和搅拌的速度将影响颗粒在溶液中的分散和运动状态,对其在镀层中的含量有着显著的影响。由于目前一般应用的耐磨镀层的厚度在20~40 μm,为获得硬质颗粒弥散均匀分布的复合镀层,所选用的颗粒尺寸应小于这一厚度值。但是,过小的颗粒尺寸(如纳米颗粒)会降低复合涂层的耐磨性。综合考虑,本研究中选用了4 μm和10 μm两种粒径的cBN进行对比研究,在不同搅拌速率下于氨基磺酸镀镍液中进行复合电沉积,研究镀层中cBN含量的变化规律,并对其作用机理进行简要分析。

1 复合电沉积工艺

选取用于航空发动机压气机叶片制造的TC11钛合金为基材^[5],切制成20 mm×20 mm×2 mm大小的试片。为保证镀层与钛合金基体之间以及cBN颗粒与电沉积镍层之间的界面结合性能,先对钛合金基体和cBN颗粒进行一定的前处理。钛合金基体的前处理工艺流程为:碱洗→酸洗→二次浸锌→浸镍。cBN颗粒的前处理流程为:酸洗→碱洗→表面活性剂浸润。各步骤的工艺条件如表1所示。

氨基磺酸体系镀镍是广泛应用于电铸镍和印刷板镀金前的镀镍工艺,具有沉积速度快,镀层内应力小的特点。配合糖精使用时,可获得低应力甚至零应力的厚镀层,有利于防止复合镀层在对磨过程中的开裂和剥落。氨基磺酸镀镍液成分和电沉积工艺条件如表2所示。在其中添加70 g/L的cBN颗粒(镀液体积为500 mL),采用机械搅拌的方法使其充分悬浮。对于4 μm粒径的cBN,搅拌速度选择在120~520 r/min范围。对于10 μm平均粒径的cBN,

搅拌速度选择在210~640 r/min范围。

表1 TC11钛合金和cBN的前处理工艺

Tab.1 Pretreatment parameters for TC11 titanium alloy and cBN

工序	成分	浓度	工艺条件	
			时间	温度
碱洗(TC11)	NaOH	40 g/L	10 min	70 °C
	Na ₂ CO ₃	25 g/L		
	Na ₃ PO ₄	40 g/L		
	Na ₂ SiO ₃	5 g/L		
酸洗(TC11)	HF (40 wt.%)	250 mL/L	30 s	室温
	HNO ₃ (70 wt.%)	500 mL/L		
浸镍(TC11)	Ni ₂ SO ₄	50 mL/L	60 s	室温
	CH ₃ COONH ₄	80 mL/L		
	NaF	50 mL/L		
酸洗(cBN)	HCl	15 wt.%	10 h	室温
碱洗(cBN)	NaOH	15 wt.%	1 h	室温
浸润(cBN)	C ₁₂ H ₂₅ O ₄ SNa	1 g/L	1 h	室温

表2 氨基磺酸镀镍液成分及电沉积工艺条件

Tab.2 Composition of sulfamic acid nickel plating solution and electrodeposition process conditions

成分	浓度/(g·L ⁻¹)	工艺条件	
		电流密度/(A·dm ⁻²)	温度/°C
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	150	3	50
H ₃ BO ₄	35		
NiCl ₂	5		
C ₁₂ H ₂₅ O ₄ SNa	0.1		

利用扫描电子显微镜(SEM)对复合镀层的组织形貌进行表征。其中cBN颗粒的体积分数由SEM图像中cBN的面积百分数来衡量。

2 结果与分析

2.1 cBN颗粒复合量的变化规律

为保证在电沉积过程中,所添加的cBN能够充分悬浮于溶液中,对不同尺寸的cBN颗粒选择了不同搅拌速度范围。图1是当cBN粒径为4 μm时,在前述的电沉积工艺条件及不同的搅拌速度下所获得的Ni-cBN复合镀层表面形貌的二次电子(SEI)和元素面分布图像。

图1中弥散分布的白色颗粒为嵌入镀层的cBN颗粒。可见,在五种不同的搅拌速度下所获得的复合镀层中,cBN颗粒均保持了良好的分散性,但同时也观察到无cBN颗粒分布的局部区域。这些区

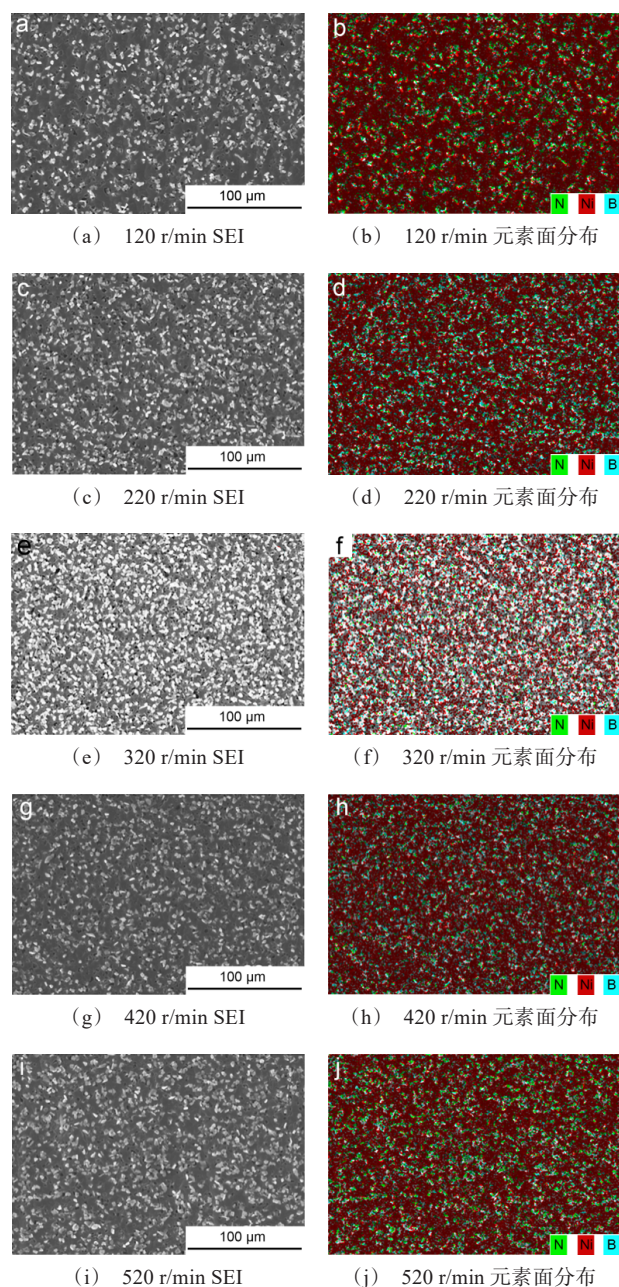


图1 不同搅拌速度下 Ni-cBN 复合镀层的 SEI 及其元素面分布图(颗粒尺寸为 4 μm)

Fig.1 Second electron images and corresponding elemental mapping of the Ni-cBN composite plating under different stirring speeds (particle size 4 μm)

域的大小和占比随镀层中 cBN 复合量的增大而减小。当搅拌速度为 320 r/min 时, cBN 颗粒在镀层中的含量明显高于其他转速条件。以 cBN 颗粒的面积百分比进行定量测算, 镀层中颗粒的复合量随搅拌速度的变化如图 2 所示。

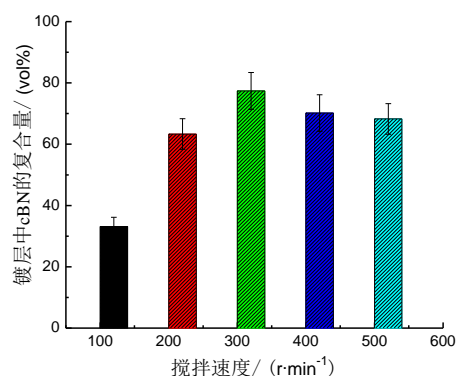


图2 搅拌速度对镀层中 cBN 复合量的影响(颗粒尺寸为 4 μm)

Fig.2 Influence of stirring speed on the cBN content in the composite plating (particle size 4 μm)

可见, 当搅拌速度由 120 r/min 增加至 320 r/min, 镀层中 cBN 颗粒的含量呈现迅速上升的趋势, 由大约 33 vol.% 升高至 78 vol.%, 并在 320 r/min 时达到峰值。此后, cBN 颗粒含量随搅拌速度的增加呈现缓慢下降的趋势。相比之下, 当所选用的 cBN 颗粒的平均尺寸为 10 μm 时, 镀层中颗粒含量变化情况表现出一些不同的特点。图 3 为采用 10 μm 粒径的 cBN 时, 在所述电沉积工艺条件及不同搅拌速度下所获得的复合镀层的表面形貌。所选用的搅拌速度范围为 210~640 r/min。未采用更低转速的原因是, 实验中观察发现, 当转速低于 200 r/min 时, 添加于溶液中的颗粒不能完全悬浮。

采用平均尺寸为 10 μm 的 cBN 时, 颗粒在镀层中的含量随搅拌速度的上升, 同样呈现先升高后降低的趋势。但整体来看, 与采用 4 μm 的 cBN 时相比复合量明显下降。图 4 为统计得到的复合量随搅拌速度的变化图。

当搅拌速度为 320 r/min 时, 10 μm 粒径 cBN 的复合量达到 42 vol.%。而当搅拌速度偏离 320 r/min 时, 无论在更快或更慢转速下复合量均出现大幅度的下降。尤其是在 640 r/min 时, 复合量下降尤为明显, 这与采用 4 μm 粒径 cBN 时的情况明显不同。可见, 搅拌速度的提高虽然可保证颗粒在溶液中充分的悬浮, 但其对复合量的作用机制比较复杂。

2.2 搅拌速度和颗粒尺寸对 cBN 复合量的影响机理分析

复合电沉积是颗粒进入电沉积金属层的动态过程, 涉及流体力学、吸附、电极过程等多方面的复杂

影响因素。虽然目前对于这一过程的机理存在不同观点^[6-9],但大体上可分为三个阶段:1)表面吸附电荷的颗粒在电场作用下向阴极表面的电泳运动;2)颗粒在阴极表面发生吸附;3)镀层生长,颗粒被包裹进入镀层。可见,带电颗粒能否在阴极表面稳定吸附是其能否进入镀层的前提,而这一前提的实现主要取决于两个因素,一是单位质量颗粒的表面荷电量大小,二是溶液对吸附颗粒的冲击作用。

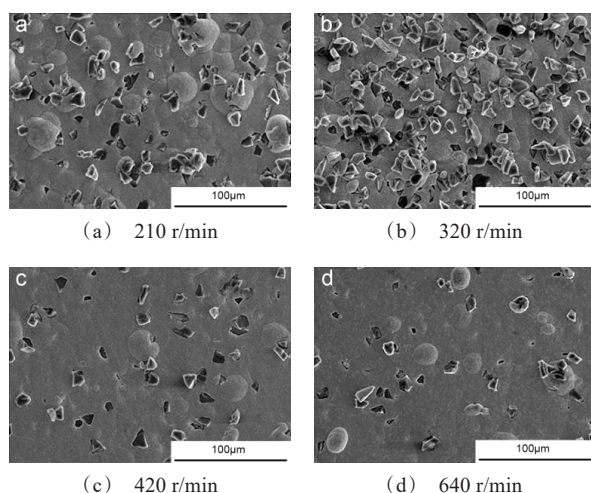


图3 不同搅拌速度下Ni-cBN复合镀层的表面二次电子图像(颗粒尺寸为10 μm)

Fig.3 Second electron images of the Ni-cBN composite plating under different stirring speeds (particle size 10 μm)

颗粒尺寸和搅拌速度对阴极表面的颗粒吸附过程有显著影响。颗粒的比表面积随其粒径增大而减小,单位质量颗粒的荷电量也相应减少。这就削弱了电场力作用下颗粒向阴极的电泳运动,以及它们之间的静电吸引作用。因此,大尺寸颗粒的复合量总体上较低。搅拌速度的影响则是双重的。搅拌速度的提高一方面使单位时间内到达阴极表面的颗粒数量增多,增加了吸附几率。但是,过高的搅拌速度会加剧溶液对阴极表面的冲刷作用,引发吸附颗粒的脱附。因此,复合量随搅拌速度呈现先升高后降低的趋势。

对于阶段(3)目前存在两种不同的观点。部分学者认为电沉积金属与陶瓷颗粒之间不存在界面作用力,仅依靠机械咬合。因此,镀层厚度至少要达到粒径的一半左右才能使颗粒完全固定^[10-11]。这就要

求颗粒在阴极表面停留较长的时间。如在电流密度为3 A/dm²的条件下,镀层的生长速度约为10 nm/s。对于4 μm的cBN,需要生长2 μm的镀层,所需时间为200 s,而10 μm的cBN更长达500 s,这与高转速下极低的复合量的实验现象之间存在矛盾。

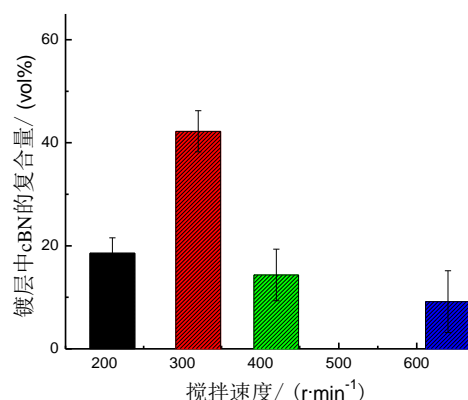


图4 搅拌速度对镀层中cBN复合量的影响(颗粒尺寸为10 μm)

Fig.4 Influence of stirring speed on the cBN content in the composite plating (particle size 10 μm)

针对该问题的一个合理解释是:将颗粒捕获所需要的镀层实际厚度实际是很薄的。课题组曾就此问题进行了一定的研究,在Ni-金刚石体系中系统研究了镀层生长厚度、颗粒粒径、颗粒吸附比率三者之间的关系^[12]。研究发现,在镀层厚度与颗粒粒径之比仅为0.1%时,吸附率出现跳跃式上升,而当比例达到0.3%时,颗粒的吸附率已经高达84.21%。这一研究结果表明,陶瓷或非金属颗粒与新生的电沉积金属层之间并非是单纯的机械结合,而是存在界面作用力。这一作用力的物理或化学机制目前还不清楚。若按镀层厚度与颗粒粒径之比为0.3%来计算,本研究中,cBN粒径为4 μm时,仅需要生长12 nm的镀层来使其固定,所需时间仅为1.2 s。而采用10 μm颗粒时,所需时间也仅为3 s。表3为依照机械结合理论和界面作用力理论cBN颗粒被捕获所需的镀层厚度和稳定吸附时间对比。因此,当搅拌速度增大时,大尺寸cBN颗粒由于单位质量的荷电量较小,向阴极的电泳运动以及与表面的静电吸附作用较弱,加之溶液对电极表面的冲刷作用的增强,使颗粒在电极表面难以被稳定吸附。但是,由于所需的将颗粒捕获的镀层厚度很薄,所以仍有少部分颗粒有几率在电极表面短暂停留而被镀层捕获。

表 3 镀层厚度和稳定吸附时间对比
Tab.3 Comparison of the time and thickness required for capturing the cBN particles

项目	cBN 粒 径/ μm	所需镀层厚度与 颗粒粒径之比/%	所需镀层 厚度/ μm	所需稳定 吸附时间/s
机械结合 理论	4	50	2	200
	10		5	500
界面作用 力理论	4	0.3	0.012	1.2
	10		0.030	3.0

3 结 论

研究了搅拌速度和粒径对 Ni-cBN 复合镀层中颗粒复合量的影响规律及其机理,研究结果表明:

(1)随搅拌速度的增加,颗粒复合量呈现先升高再下降的趋势,且在搅拌速度较高时,大粒径颗粒的复合量降低的趋势更加明显。

(2)选用较大粒径的颗粒时,复合量整体明显低于选用较小粒径颗粒时的情况。

(3)从所得到的搅拌速度、颗粒粒径、复合量三者之间的关系分析,颗粒不是依靠单纯的机械结合被镀层捕获,两者之间应该存在一定的界面作用力,使得在镀层厚度与颗粒粒径之比很小时,颗粒就能被镀层捕获。

参考文献

[1] 舒绪刚,何湘柱,黄慧民,等. 纳米复合电沉积技术研究进展[J]. 材料保护, 2007(7): 60-63.
Shu X G, He X Z, Huang H M, et al. Development of the research on nano-composite electrodeposition[J]. Materials Protection, 2007(7): 60-63 (in Chinese).

[2] 朱诚意,郭忠诚. 国内复合镀层最新进展及应用[J]. 电镀与环保, 1998, 18(1): 3-7.
Zhu C Y, Guo Z C. The latest domestic progress and application of the composite plating[J]. Electroplating and Pollution Control, 1998, 18(1): 3-7 (in Chinese).

[3] 梅明亮,王翠凤,王詠证. 脉冲电镀制备 Ni-cBN 复合镀层的性能[J]. 材料保护, 2016, 49(2): 46-49.
Mei M L, Wang C F, Wang Y Z. Properties of electrodeposited Ni-cBN composite coatings by pulsed power supply[J]. Materials Protection, 2016, 49(2): 46-49 (in Chinese).

[4] 王翠凤,邱锡荣,李泓原,等. Ni-cBN 复合镀层制备工艺参数对性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22 (12): 3511-3521.

Wang C F, Qiu X R, Li H Y, et al. The influence of the preparing parameters on the properties of the Ni-cBN composite plating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 3511-3521 (in Chinese).

[5] 魏志坚. TC11 钛合金压气机盘等温锻造工艺研究[J]. 金属加工(热加工), 2003(3): 45-46.
Wei Z J. Research on the isothermal forging of the compressor disk made of TC11 titanium alloy[J]. Machinist Metal Forming, 2003(3): 45-46 (in Chinese).

[6] 李家明,徐淑庆,梁铭忠. 复合电镀机制的研究进展[J]. 电镀与环保, 2016, 36: 1-3.
Li J M, Xu S Q, Liang M Z. Progress of the research on the mechanism of composite electroplating[J]. Electroplating and Pollution Control, 2016, 36: 1-3 (in Chinese).

[7] 黄可迪,冯艳,马如龙,等. Co 和 P 对 Ni-金刚石复合电沉积机理的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(6): 43-50.
Huang K D, Feng Y, Ma R L, et al. Influence of Co and P on the mechanism of the Ni-diamond composite electroplating[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(6): 43-50 (in Chinese).

[8] 冯秋元,李廷举,金俊泽. 复合电镀机理研究及最新进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 559-563.
Feng Q Y, Li T J, Jin J Z. Research and the latest progress on the mechanism of composite electroplating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(3): 559-563 (in Chinese).

[9] Wu G, Li N, Wang D L, et al. A Kinetic Model for the electrolytic codeposition of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles with Co-Ni alloy[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2003, 19(11): 996-1000.

[10] 郭鹤桐,张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.

[11] 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.
Ding Y T, Xu G J, Dai L, et al. Research on the electrodeposition of Ni-SiC composite plating on aluminum alloy [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2003, 39(1): 128-132 (in Chinese).

[12] 杜楠,周海飞,赵晴,等. Ni-金刚石复合电沉积的界面作用力及其对复合量的影响[J]. 材料工程, 2008(2): 23-26.
Du N, Zhou H F, Zhao Q, et al. The interfacial interaction and its influence on the particle content in the Ni-diamond composite electroplating[J]. Journal of Materials Engineering, 2008(2): 23-26 (in Chinese).