

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.12.011

钴-镍阳极面积比对摩擦辅助电铸镍-钴合金的影响

章勇^{1*}, 严锋¹, 钱双庆², 付新峰²

(1. 沙洲职业工学院 智能制造学院, 江苏 张家港 215600; 2. 南通大学 机械工程学院, 江苏 南通 226019)

摘要: 采用摩擦辅助电铸技术, 研究当阴极电流密度为 4.0 A/dm^2 时, 钴-镍阳极面积比的变化对镍钴合金电铸层显微硬度、组成和结构的影响。结果表明: 当钴-镍阳极面积比由 15% 增大到 25% 时, 镍钴合金中钴含量显著增加, 从 43.5% 增加到 63.5%, 镍钴合金铸层显微硬度从 603 HV 提高到 635 HV; 当钴-镍阳极面积比继续增大到 55% 时, 钴含量几乎不变, 但显微硬度仍从 635 HV 提高到 671 HV, 电铸层晶粒呈逐渐细化的趋势。各镍钴合金电铸层均具有面心立方结构和密排六方结构。

关键词: 电铸; 镍-钴合金; 阳极面积比; 摩擦辅助; 显微硬度

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Effect of area ratio of Ni and Co anodes on friction-assisted electroforming of Ni-Co alloys

Zhang Yong^{1*}, Yan Feng¹, Qian Shuangqing², Fu Xinfeng²

(1. School of Intelligent Manufacturing, Shazhou Professional Institute of Technology, Zhangjiagang 215600, China; 2. School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The effect of the variation of the ratio of Co anode area to Ni anode area on the structure of Ni-Co electroformed deposits was investigated under the friction-assisted electroforming technique at a cathode current density of 4.0 A/dm^2 . The results show that when the ratio increased from 15% to 25%, the Co content in the Ni-Co alloys increased from 43.5% to 63.5%, and the microhardness increased from 603 HV to 635 HV; when the ratio continued to increase to 55%, the Co content did not change much, and the microhardness increased from 635 HV to 671 HV, and the grains of the electroformed deposits show a gradual refinement. The electroformed deposits of Ni-Co alloys have the face-centered structure and the tightly packed hexagonal structure.

Keywords: electroforming; Ni-Co alloy; anode area; friction-assisted; ratio; microhardness

在电铸过程中,除了金属离子的沉积外,大多数阴极反应都伴随着析氢反应。氢气泡在电铸层表面的吸附,将导致针孔、凹坑等缺陷的形成,从而降低电铸层的机械性能。为了改善上述缺陷,研究人员从改变电流波形、调整电解溶液组成、调整添加剂和

改进电沉积工艺参数等方面进行了相关研究^[1-5],但仍不能彻底解决电铸层缺陷的生成。

摩擦辅助电铸技术是一种可以改善电沉积过程的电铸成型新技术,其作用原理是通过游离的硬质颗粒与阴极表面自由摩擦,起到防止氢气泡和溶液

收稿日期: 2023-03-07

修回日期: 2023-08-04

作者简介: 章勇(1982—),男,博士,副教授, email: zy6982@163.com

基金项目: 沙洲职业工学院青年教师科研基金项目(SGJJ2021A01),南通市基础科学研究计划项目(JC2021064)

中可能存在的杂质等在阴极表面上吸附,从而避免电铸层中针孔、凹坑和结瘤等缺陷的生成。已有研究表明,摩擦辅助电铸技术可以有效改善以往电铸层的缺陷问题,目前该技术已在电铸铜、镍、铁-镍、镍-锰合金和镍-钴合金等方面进行了相关试验研究^[6-10],结果均显示硬质颗粒与阴极的摩擦会干扰电沉积过程,抑制氢气泡在阴极表面的吸附,细化电铸层晶粒,改善电铸层的力学性能。研究还表明,通过控制摩擦强度等工艺参数,可以制得较大范围内不同机械性能的电铸层。

镍钴合金因其具有良好的机械性能、耐腐蚀和耐磨性,以及出色的电催化性能和磁性能,使其及镍钴基的电铸层已在诸多行业中被广泛应用^[11-14]。在电铸双元合金时,电解液中金属离子的补充常采用两种方式:一种是以合金成分中的一种金属作为可溶性阳极,另外一种金属离子则以盐的形式添加到电解液中;另一种是采用可溶性双阳极,其优点是溶液成分更加可控,经济性更佳。对电铸阳极的研究,以往较多地集中在阳极形状对阴极表面电流密度分布的均匀性方面^[15-19],现在阳极面积对电铸层的影响,尤其是采用双阳极电铸合金时阳极面积的影响,也开始引起了研究者的关注^[20]。本文采用摩擦辅助电铸技术,在不同的钴、镍阳极面积比下进行了电铸镍钴合金的试验,并对镍钴合金电铸层的显微硬度、钴含量、SEM 照片和 XRD 进行了相应分析。

1 实验与方法

镍钴合金摩擦辅助电铸试验装置如图 1 所示。

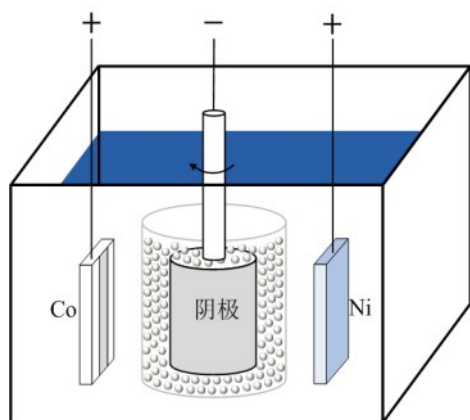


图 1 摩擦辅助电铸试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of friction-assisted electroforming test device

所用硬质颗粒是平均直径为 1 mm 的陶瓷球,使用前用去离子水洗净,烘干后装于一个开口的阴极沉积框中,它们在重力作用下与阴极表面自由接触。阴极框内侧包裹一层纱布,以防止硬质颗粒漏出;阴极位于阴极框内,侧面开有小孔,以利于电解液的流动。使用尺寸为 12 mm×15 mm 的不含硫镍板和钴板作为可溶性阳极,分别固定置于阴极两侧,通过采用 703 硅橡胶屏蔽钴阳极面积的方式来改变钴、镍阳极面积的比。电沉积阴极为直径 12 mm、长 15 mm 的 304 不锈钢圆柱体外表表面,阶梯轴的小端与电机相联结,并接电源负极,浸入电解液的非沉积区均用 703 硅橡胶做好屏蔽处理。

电铸电源采用直流稳压电源,阴极电流密度 4 A/dm²,电铸液组成为: Ni(NH₂SO₃)₂ 400 g/L, Co(NH₂SO₃)₂ 40 g/L, H₃BO₃ 30 g/L, NiCl₂·6H₂O 15 g/L,电铸温度为 45 °C,联结阴极的电机转速为 250 r/min,在钴阳极面积与镍阳极面积的比分别为 15%、25%、45% 和 55% 条件下进行电铸试验。

使用镶嵌机将部分电铸层镶嵌在镶嵌粉中,待镶嵌粉固化后取出,使用 TWVS-1 型显微硬度计测量电铸层的显微硬度,载荷为 0.98 N,保荷时间 10 s,每个样件在不同部位测量 5 个点,取平均值。采用 JSM-6510 型扫描电子显微镜(SEM)观察电铸层的形貌。使用 K-Alpha+ 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)和 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析镀层的组分和结构。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 2(a)为在没有硬质颗粒摩擦时制备的电铸层 SEM 照片,图 2(b)~图 2(e)为在 4 组不同钴-镍阳极面积比下,采用摩擦辅助电铸技术制得的电铸层 SEM 照片,可以看出,采用摩擦辅助电铸技术后,电铸层晶粒较无摩擦时制备的电铸层晶粒明显细化,见图 2(a),且电铸层表面有明显的摩擦痕迹。对比图 2(b)~图 2(e)可以看出,当钴-镍阳极面积比为 15% 时,晶粒尺寸相对最大,随着钴-镍阳极面积比的增大,镍钴合金电铸层的晶粒呈逐渐略微减小的趋势。对比图 2(c)、图 2(d)和图 2(e),随着钴-镍阳极面积比的增大,钴阳极的利用效率提高,在电铸阴极表面钴核的形成加快,导致电铸层晶粒尺寸减小,使得镍钴电铸层结晶细致。

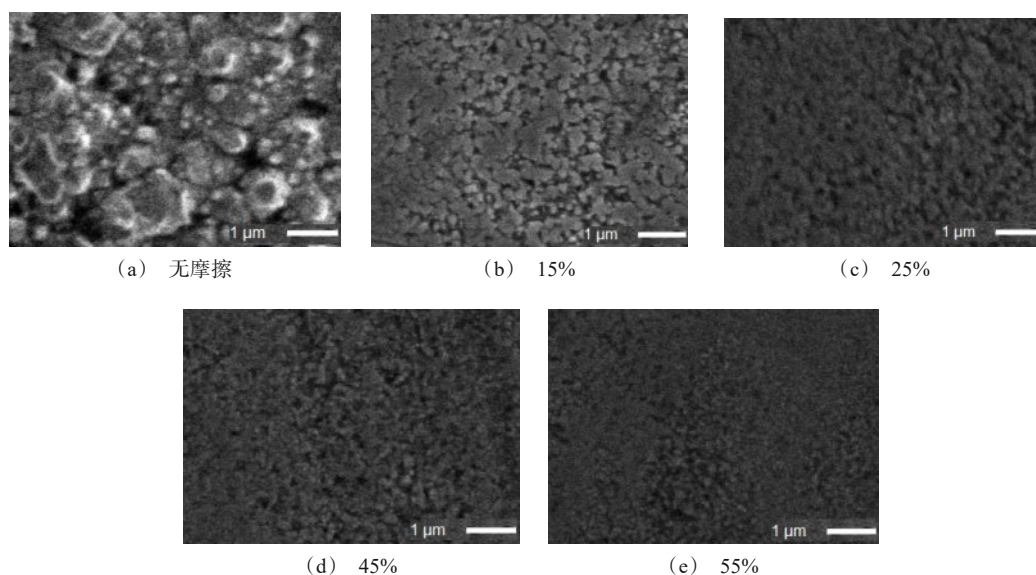


图2 无摩擦和不同钴-镍阳极面积比下的电铸层SEM图

Fig.2 SEM images of electroformed deposits without friction and with the different ratio of Co anode area to Ni anode area

2.2 钴含量及显微硬度分析

图3为钴-镍阳极面积比对电铸层中钴含量的影响。从图3可以看出,当钴-镍阳极面积比从15%增加到25%时,镍钴合金电铸层中的钴含量显著增加;但当钴-镍阳极面积比由25%增加至55%时,镍钴合金电铸层中的钴含量几乎不变,均为63.5%左右。表明在本试验参数下,钴-镍阳极面积比小于25%时,钴阳极的溶解速率低于电解液中钴离子的消耗量,电铸层中的钴含量会逐渐下降,从而影响电铸层中的钴含量;当钴-镍阳极面积达到25%时,镍钴合金电铸层中的钴含量趋于稳定,在本试验中钴-镍阳极面积25%即可满足溶液中钴离子的消耗。这是因为镍钴合金电铸属于异常共沉积,负电位较高的钴离子优先沉积。

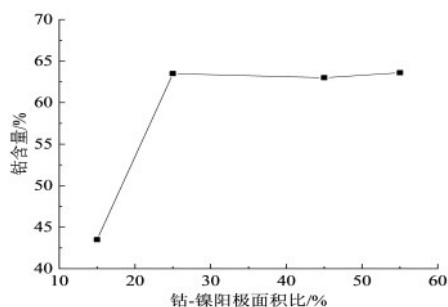


图3 钴-镍阳极面积比对电铸层中钴含量的影响

Fig.3 Effect of the ratio of Co anode area to Ni anode area on Co content

图4显示了镍钴合金电铸层显微硬度随钴-镍阳极面积比的变化趋势。从图4可以看出,不论钴阳极面积与镍阳极面积比是多少,其显微硬度都高于传统电铸技术下制得的显微硬度在550 HV左右的镍钴合金。其主要原因一是硬质颗粒在阴极表面的摩擦,屏蔽了部分阴极,相当于提高了阴极电流密度,从而提高了阴极过电位,使得晶核的形成加快,晶粒细化,显微硬度提高;二是硬质粒子与阴极摩擦,对电铸层起到了类似机械磨削的作用,从而抑制了晶粒的长大,起到细化晶粒的作用,从而显微硬度提高。结合图4和图3可以看出,显微硬度的变化与钴含量的变化趋势有所差异,即当钴阳极面积与镍阳极面积比由15%增大到25%时,镍钴合金电铸层的显微硬度从603 HV提高到635 HV,即提高32 HV,此时对应着钴含量的显著变化;当钴-镍阳极面积比由25%增大到55%时,镍钴合金电铸层的显微硬度从635 HV提高到671 HV,即提高36 HV,此时对应着钴含量几乎保持不变。因此可以认为,当钴-镍阳极面积比较低(< 25%)时,电铸层显微硬度的提高主要是由于电铸层中钴含量的增加;当钴-镍阳极面积比较高(> 25%)时,电铸层显微硬度的提高主要是因为随着钴-镍阳极面积比的增大,尽管钴含量没有增加,但电铸层晶粒细化(见图2),从而显微硬度提高。

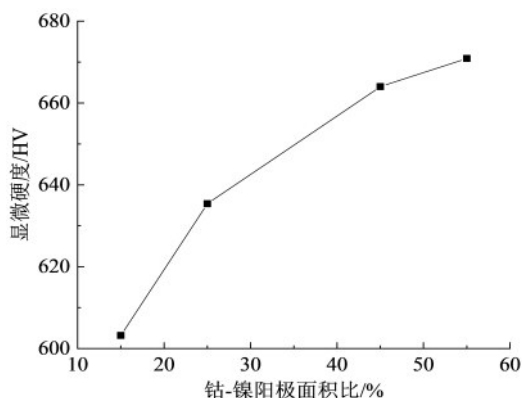


图 4 钴-镍阳极面积比对显微硬度的影响

Fig.4 Effect of the ratio of Co anode area to Ni anode area on microhardness

2.3 XRD 分析

图 5 显示了钴-镍阳极面积比分别为 15%、25%、45% 和 55% 时,所制备的镍钴合金电铸层的 XRD 图。从图 5 可以看出,4 组参数下制得的镍钴合金均具有面心立方结构的(111)、(200)和(220)晶面和密排六方结构的(100)和(101)晶面,对比标准峰发现此时各晶面衍射峰的位置均向左偏移,这是因为钴原子固溶到镍晶格中引起晶格扩张所致^[21]。钴-镍阳极面积比由 15% 提高到 25% 时,面心立方结构的(111)、(200)和(220)晶面衍射峰强度降低,密排六方结构的(100)和(101)晶面衍射峰强度增大,这是由于钴含量的增加所致,这与前述钴含量的变化趋势相一致。结果还显示随钴阳极面积比的增大,(111)和(200)晶面峰逐渐宽化,表明晶粒尺寸逐渐减小,这与前述显微硬度的变化趋势相一致。

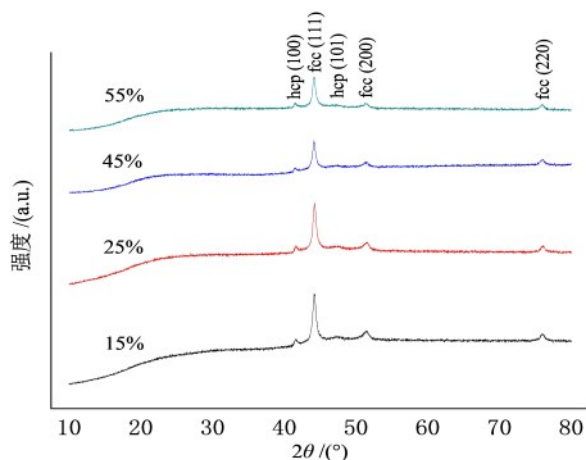


图 5 不同钴-镍阳极面积比下的电铸层 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of electroformed deposits under different ratios of Co anode area to Ni anode area

3 结论

(1) 采用摩擦辅助电铸技术,当阴极电流密度为 4 A/dm^2 ,钴阳极面积与镍阳极面积之比从 15% 增大到 25% 时,镍钴合金中的钴含量增加较大,显微硬度明显提升;当钴-镍阳极面积比由 25% 增大到 55% 时,钴含量几乎无变化,但显微硬度继续提升。SEM 照片显示随着钴-镍阳极面积比的增大,镍钴合金的电铸层晶粒呈略微细化趋势。

(2) 不同钴-镍阳极面积比下,制得的镍钴合金电铸层均具有面心立方结构和密排六方结构。当钴-镍阳极面积比由 15% 增加到 25% 时,XRD 分析显示面心立方结构的含量有所降低,密排六方结构的含量有所增大,且晶粒减小。

参考文献

- [1] Ma C, Wang S C, Low C T J, et al. Effects of additives on microstructure and properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co alloy coatings of high cobalt content[J]. The International Journal of Surface Engineering and Coatings, 2014, 92(4): 189-195.
- [2] 杨光,胡志超,张军,等. 超声振动改善电铸表面粗糙度的机理[J]. 机械工程学报, 2019, 55: 243-248.
- [3] 裴和中,黄攀,史庆南,等. 添加剂和电流密度对镍钴合金电铸层组织结构的影响[J]. 材料工程, 2013, 0(6): 18-24.
- [4] 孙垂康,贾卫平,周绍安,等. 超声辅助脉冲电沉积 Ni-TiN 复合镀层的结合力和耐蚀性[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 80-85.
- [5] 李智,宋万彤,陈伟荣,等. 变频超声对纳米金属陶瓷复合电沉积层组织及性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(12): 104-110.
- [6] Zhu D, Zhu Z W, Qu N S. Abrasive polishing assisted nickel electroforming process[J]. CIRP Annals, 2006, 55(1): 193-196.
- [7] 李学磊,朱增伟,朱荻. 辅助摩擦电铸 Ni-Mn 合金的力学性能[J]. 航空材料学报, 2011, 31(3): 65-70.
- [8] 蒋中江,朱增伟,彭永森. 铁-镍合金摩擦辅助电沉积试验[J]. 中国科技论文, 2013, 8(3): 207-210.
- [9] 任建华,朱增伟,沈春健,等. 阳极偏置法摩擦辅助硫酸盐电铸铜[J]. 兵工学报, 2015, 36(9): 1736-1742.
- [10] Zhang Y, Qian S Q, Fu X F. Experimental study on friction-assisted electroforming of Ni-Co alloys[J]. Materials Research Express, 2023, 10(2): 26508.

- [11] Karimzadeh A, Aliofkhazraei M, Walsh F C. A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 372: 463-498.
- [12] 彭云超, 马凯军, 贾彝, 等. 电镀 NiCoCe 合金层的制备及耐蚀性能研究[J]. *材料保护*, 2021, 54(8): 101-108.
- [13] Akbarpour M R, Asl F G, Rashedia H. Pulse-reverse electrodeposition of Ni-Co/graphene composite films with high hardness and electrochemical behaviour[J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 133: 109720.
- [14] Liu K, Niu Q B, Wang F L. Effects of applied potential, initial gap, and megasonic vibrations on the localized electrochemical deposition of Ni-Co microcolumns[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, 289: 116236.
- [15] 钱建刚, 李彭瑞, 李海婷, 等. 电铸圆锥体的阳极形状和辅助阴极的设计及优化[J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2015, 36(12): 1642-1646.
- [16] 罗龚, 陈茂琳, 袁原, 等. 极间距和工作电压对阳极屏蔽电沉积铜定域性的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2023, 42(1): 35-41.
- [17] 邵力耕, 王法震, 杜立群. 微电铸中电场均匀性分布与控制方法[J]. *传感技术学报*, 2016, 29(5): 675-680.
- [18] Zheng J X, Zhao Q, Tang T, et al. Reversible epitaxial electrodeposition of metals in battery anodes[J]. *Science*, 2019, 366(6465): 645-648.
- [19] Rao S C, Zou X L, Wang S J, et al. Electrodeposition of Porous Sn-Ni-Cu Alloy Anode for Lithium-Ion Batteries from Nickel Matte in Deep Eutectic Solvents[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(10): 427-434.
- [20] 明平美, 张艳华, 陈东海, 等. 可溶性单金属联合阳极面积比对镍-钴合金电铸的影响[J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 38(1): 89-94.
- [21] 秦丽元, 连建设, 蒋恩臣, 等. 不同结构纳米晶镍钴合金的力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(10): 2846-2850.