

The Research on Process of Nano-diamond/Ni Composite Coatings by Brush Plated

Ying Li¹², Bian-xiao Li², Wen-jun Zou², Qi-ming Dong¹², Xie-min Mao¹

¹School of materials science and engineering, Shanghai University, Shanghai, 2004361, China

²School of materials science and engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China

Email: ying_li@haut.edu.cn

Abstract: Nano-diamond/Ni composite coatings were prepared by brush-plating process. The micro-hardness and wears resistance of composite coatings were investigated by technical condition, which includes the voltage, the temperature of plating solutions, heat treatment temperature, and the content of nano-diamond in plating solutions. Morphology of composite coatings were studied, the optimum process were acquired. The result shows that: within a certain range of voltage, the grain of surface coating become finer with the brushing voltage increasing; with increasing temperature of the plating solutions, the grains of coating surface finer and more compact. The micro-hardness of composite coatings is 1.23 times higher than the general nickel, when the content of nano-diamond in plating solutions is about 10g/L. The nano-diamond as hard particles are dispersed in the coatings, which plays the role of dispersion strengthening, therefore, improves the micro-hardness.

Keywords: electro brush-plating; composite coating; micro-hardness

电刷镀镍基纳米金刚石复合镀层制备工艺的研究

李颖¹², 李变晓², 邹文俊², 董企铭¹², 毛协民¹

¹上海大学材料科学与工程学院, 上海, 2004361

²河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州, 中国, 450007

Email: ying_li@haut.edu.cn, hnzzliying@yahoo.com.cn

摘 要: 本文使用电刷镀方法制备了Ni基纳米金刚石复合镀层, 研究了工作电压、镀液温度、热处理温度、纳米金刚石含量等工艺条件对镀层的硬度、耐磨性的影响。通过金相观测研究了工艺条件对镀层的表面形貌的影响, 从而得出制备纳米金刚石/复合镀层的最佳工艺条件。研究表明: 在一定的电压范围内, 随着刷镀电压的升高镀层表面结晶变细; 镀液温度在一定范围内, 随着温度升高晶粒细且致密。镀液中纳米金刚石含量为10g/L时, 复合镀层显微硬度比镍镀层高1.23倍。纳米金刚石作为硬质颗粒均匀弥散分布在镀层当中, 起到弥散强化的作用, 从而提高镀层硬度。

关键词: 电刷镀; 复合镀层; 显微硬度

1 前言

复合电刷镀是在电解质溶液中加入一种不溶性固体颗粒, 在金属离子被还原的同时, 将不溶性的固体颗粒均匀的夹杂到金属镀层中的过程^[1]。纳米金刚石颗粒具有许多不同于微观和宏观物质的特性, 在镀层中弥散分布, 可使复合镀层具有较高的硬度、耐磨性和耐蚀性能。本文主要对电刷镀镍基纳米金刚石复合镀层制备工

河南省高校杰出科研人才创新工程项目, 编号 2007KYCX0010

艺及性能进行了研究。

2 实验方法

刷镀设备采用 MS-100 模修刷镀两用机。

纳米金刚石主要参数如下: 粒径 100nm, 纯度 99%, 比表面积 246.02 ~ 301.88g/m²。刷镀层基体选用规格为 80 mm × 45 mm × 2 mm 的 Q235 钢。

工艺流程如下: 镀前预处理→冲洗→电净→冲洗→活化→冲洗→镀过渡层→冲洗→镀工作层→冲洗→吹

干并防护→待检测。

3 实验结果与分析

Table1.the recipe of the plating solutions

表 1 快速镍镀液配方

组分名称	含量
六水硫酸镍(g/L)	238.1
柠檬酸三铵(g/L)	56.0
氨水(g/L)	105
醋酸铵(g/L)	23.0
草酸铵(g/L)	0.1
pH 值	7.5-7.8
工作电压(V)	8-12
相对运动速度(m/min)	6-12

3.1 刷镀工艺参数对镀层形貌的影响

3.1.1 刷镀电压

图 1 依次为 8V,10V,12V,14V 刷镀电压下厚度为 50 μ m 的复合刷镀层的形貌。从图 1 中可以看出, 8V 电压下, 镀层相对粗糙; 10V 电压得到的复合镀层在颗粒分布、致密度、晶粒细化等方面均表现较优; 12V 刷镀电压下的镀层稍微发黑; 而 14V 电压下镀层已出现严重烧焦现象, 这是因为当电压过高时, 刷镀电流相应提高, 由于电流大, 发热量也大, 镀层表面很容易干燥, 使镀层粗糙发黑, 甚至过热脱落^[1,2]。

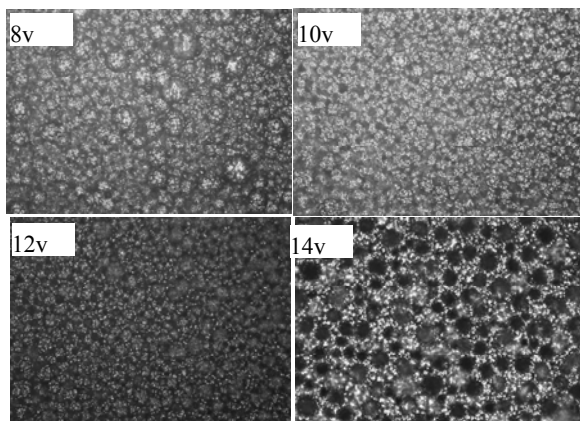


Figure 1. Morphologies of composite coating
by different brush-plating voltage

图 1 不同刷镀电压下镀层的形貌对比

至于电压较低时, 镀层表面粗糙是因为低电流密度下每单位面积发生放电的金属离子的数量很少, 但仍然优先在凸点放电、在凸点进一步生长, 因此形成具有一定粗糙表面的镀层。高电流密度下的金属离子和电子将按照排斥力在表面上重新分布, 阳离子在衬底表面的重新分布使放电点分布均匀化, 促成镀层表面的平滑性^[3]。

3.1.2 镀液温度

图 2 为不同镀液温度下镀层的表面形貌 (200 $\times$), 对比发现, 35~45 $^{\circ}$ C 刷镀出的镀层最为致密均匀, 晶粒细化; 25 $^{\circ}$ C 的镀层因温度过低, 晶粒成核与生长较慢, 每一层成核较少则导致颗粒分布不均匀且较大, 结合不紧密; 55 $^{\circ}$ C 的镀层已出现烧焦现象。温度的提高加快了金属离子由于热运动而产生的扩散速率, 从而使优先沉积的单元较多, 故在温度适当高的情况下, 有利于镀层晶粒较快成核与生长, 从而达到细化晶粒、致密、颗粒均匀分布的效果。

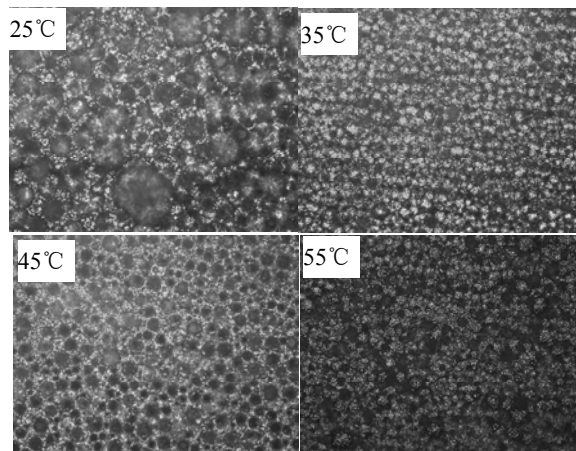


Figure 2. Surface morphologies of composite coatings
at different temperature of solution

图 2 不同镀液温度下镀层表面形貌分析

适当的镀液温度不仅能使镀液本身的物理化学性能保持相对稳定, 使镀液的沉积速度、均镀能力和深镀能力及电流效率等始终处于最佳状态, 而且能使制备出来的镀层内应力小, 结合能力好。在刷镀过程中镀液温度利用水浴锅控制在 40 $^{\circ}$ C 左右, 工件的理想温度是 15~35 $^{\circ}$ C。

3.2 硬度测定

选用镀液中金刚石含量 10g/L, 厚度 50 μ m 复合镀层作为硬度检测样品, 使用 MHV-2000 数显显微硬度计测量硬度。

3.2.1 不同电压下镀层硬度

图 3 显示不同电压下镀层硬度曲线。刷镀电压的高低, 直接影响着溶液的沉积速度和镀层质量, 因此为了保证得到高质量的镀层和提高生产效率, 在给定镀覆面积下电压在 10v 左右灵活变化。当工件被镀面积小时, 工作电压宜低一些; 镀笔与工件相对运动速度较慢时, 电压应低一些, 反之电压应高一些。

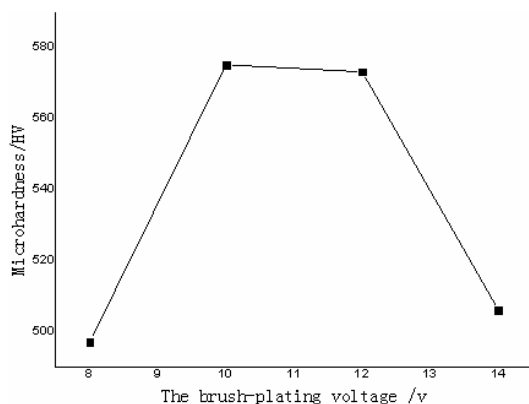


Figure 3. Effect of the brush-plating voltage on micro-hardness of composite coating

图 3 不同刷镀电压对显微硬度的影响

3.2.2 不同热处理温度下镀层硬度

图 4 为不同热处理温度对镀层显微硬度的影响。由图 4 可以看出所示, 当 $0 < T < 200^{\circ}\text{C}$, 普通镀层和复合镀层的硬度相对于未经过热处理时的镀层都有提高, 这是由于镀层在加热的条件下发生了二次强化效应。在室温和 200°C 之间的热处理, 两种镀层的硬度都有明显增加, 由于热处理消除了镀层中的氢原子, 降低了压应力和松弛力, 从而使组织变得更加细密均匀。从图 4 可以看出, 复合镀层的硬度高于普通镍镀层。这是因为纳米金刚石作为硬质颗粒均匀弥散分布在镀层当中, 可以阻碍或延迟镍金属的位错滑移, 从而抑制塑性变形, 使复合镀层得以强化, 起到弥散强化的作用, 提高显微硬度。但继续升温则镀层硬度显著下降^[4]。

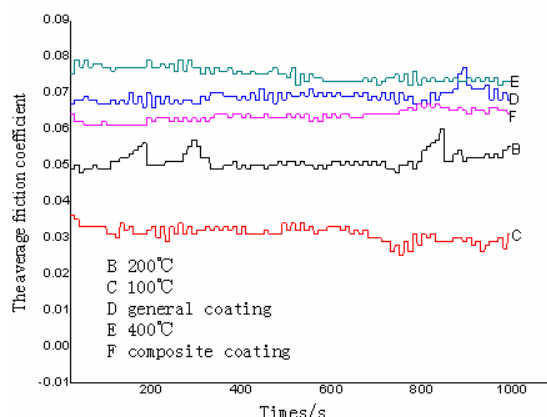


Figure 4. Effect of the heat treatment temperature on microhardness of composite coating

图 4 不同热处理温度对镀层显微硬度的影响

3.3 耐磨性实验

选用镀液中金刚石含量 10g/L, 厚度 50 μ m 复合镀层作为耐磨性检测样品。使用 MMW-1 型立式万能摩擦磨损试验机, 标准试环尺寸: $\phi 16 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 材质: 45#钢。采用类似销-盘式的摩擦副, 试样粘在上面, 下面是材质为 45#钢的止推圈小试盘。试验主要参数设置, 转速 200r/min、载荷 200N、摩擦半径为 8mm, 时间 1000s, 为了防止机械振动过大给试验带来误差, 摩擦时加入润滑剂。

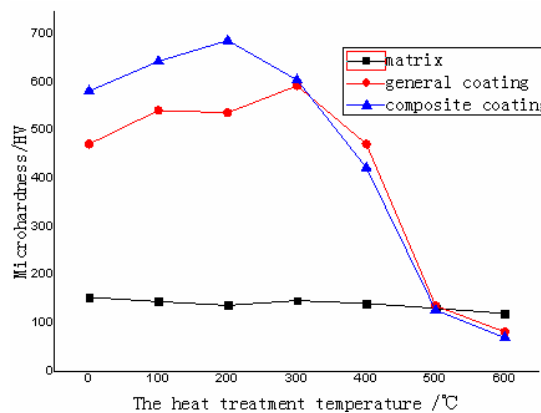


图 5 摩擦系数曲线

由图 5 可以看出, 在相同磨削时间下, 复合镀层具有较低的摩擦系数。普通镍镀层的摩擦系数大约是 0.072, 复合镀层的摩擦系数在 0.06, 低于快速镍镀层的。这说明纳米金刚石的弥散强化作用提高了复合镀层耐

磨性。复合镀层的摩擦系数在热处理温度为 100℃时达到最低, 约为 0.032。

显微硬度。

4 结论

1) 对电刷镀工艺参数研究表明: 在一定的电压范围内, 随着刷镀电压的升高镀层表面结晶变细; 在一定温度范围内, 随着镀液温度升高晶粒细且致密。刷镀电压在 10V~12V, 镀液温度控制在 35~45℃, 镀层厚度在 50μm 时, 得到的复合镀层晶粒细小、均匀、致密、平整。

2) 在加润滑剂的条件下, 复合镀层比普通镀层具更低的摩擦系数, 且经过 100℃热处理后摩擦系数达到最低, 约为 0.032。

3) 复合镀层比普通镍镀层的显微硬度高 1.23 倍, 这是因为纳米金刚石作为硬质颗粒均匀弥散分布在镀层当中, 可以阻碍或延迟镍金属的位错滑移, 从而抑制塑性变形, 起到弥散强化的作用, 从而提高复合镀层的

References (参考文献)

- [1] Binshi Xu, Shaohua Zhu. Theories and Technologies on Surface Engineering[M], Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 323-337.
徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社. 2001: 323-337.
- [2] Changhong Zhu, Yongwei Zhu, Jianbin Shao, et al. Nanocrystalline diamond plating / Ni composite coating and tribological properties [J]. Surface Engineering of China. 2009, 22(4): 32-33.
朱昌洪, 朱永伟, 邵建兵, 等. 化学镀纳米金刚石/镍复合镀层制备及其摩擦学性能[J]. 中国表面工程. 2009, 22(4): 32-33.
- [3] Bianzhe Du. Nano-plating[M]. Chemical Industry Press. 2007: 7-71.
渡边辙. 纳米电镀[M]. 化学工业出版社. 2007: 7-71.
- [4] Longtang Xu, Binshi Xu, Meiling Zhou, et al. Brush Nickel / Nickel coated nano Al₂O₃ particle composite coating fretting properties [J]. Tribology. 2001, 21(1): 24-27.
徐龙堂, 徐滨士, 周美玲, 等. 电刷镀镍/镍包纳米 Al₂O₃ 颗粒复合镀层微动磨损性能研究[J]. 摩擦学学报. 2001, 21(1): 24-27.