

Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀工艺研究

王琳¹, 孙本良¹, 许为², 王兴丽¹, 张雷¹

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 鞍山 114051;

2. 中冶焦耐工程技术有限公司环工所, 鞍山 114002)

[摘要] 采用正交实验法,对铜表面电沉积镍基纳米 ZrO₂ 复合镀层的工艺进行了研究,观察了复合镀层的表面及截面形貌,并对其耐磨性能进行了测试分析。所涉及实验条件下的最优工艺为:阴极电流密度 4 A/dm²,镀液温度 60 ℃,极间距为 12 cm。采用此最优工艺条件,得到了晶粒细小,表面平整、光滑,显微组织致密、均匀的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层,且复合镀层的显微硬度比纯镍镀层有明显提高。

[关键词] 纳米复合镀层; 电镀工艺; 显微硬度; 耐磨性能

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0067-03

A Study on Ni-ZrO₂ Nano-Composite Plating

WANG Lin¹, SUN Ben-liang¹, XU Wei², WANG Xing-li¹, ZHANG Lei¹

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and

Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. ACRE Coking & Refractory Engineering Consulting Corporation, MCC, Anshan 114002, China)

[Abstract] Nickel nano-ZrO₂ composite coatings electrodeposition process were studied by orthogonal test method in the copper. Besides, the surface and the section morphology of the composite coating were also observed, wear resistance of the composite coating was analyzed. The optimized technological conditions are cathode current density: 4 A/dm², the bath temperature: 60 ℃, the distance between two electrodes: 12 cm. In this optimum process conditions get a flat morphology and compact microstructure Ni-ZrO₂ nano-composite coating, and its micro-hardness is remarkably improved compared to pure nickel plating.

[Key words] nano-composite coating; electroplating process; micro-hardness; wear resistance

在连铸生产中,结晶器是连铸机的关键部件,其质量对连铸的产量、质量有直接的影响。结晶器在连铸生产中会受到交变高低温作用、钢液的冲刷作用、保护渣的腐蚀作用及钢坯的磨损作用,这样恶劣的工作条件要求结晶器必须具有良好的高温强度、导热性、抵抗坯壳磨损的耐磨性能和抵抗保护渣侵蚀的耐腐蚀性能^[1-2]。

复合电镀具有工艺简单、成本低、发展潜力大等优点,近年伴随着纳米技术、纳米材料的发展而发展起来的纳米复合镀技术,给复合镀技术注入了新的活力^[3-5]。纳米材料由于具有一些独特的特性,如量子尺寸效应、表面和界面效应、宏观量子隧道效应、小尺寸效应等,因此呈现出特殊的性能,如低熔点、高比热容、高强度、高韧性、高塑性等。当镀层因复合微粒的

尺度达到纳米量级而成为纳米复合镀层时,这些效应被赋予镀层,使其呈现出常规材料不具备的特殊的化学、电学、力学、催化等方面的特性,功能特性得到大幅度提升,从而提高其使用性能^[6-9]。

为提高结晶器的使用寿命,可以在结晶器铜板表面共沉积镍和纳米固体微粒得到镍基复合镀层。文中利用复合电镀技术,在铜基体上电镀 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层,并对该复合电镀工艺、镀层的组织结构和性能进行了较系统的研究。

1 实验

1.1 Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀

基体材料为规格 100 mm×20 mm×8 mm 的铜

[收稿日期] 2011-09-19; **[修回日期]** 2011-10-28

[基金项目] 辽宁省教育厅重点实验室资助项目(2008S123)

[作者简介] 王琳(1981—),女,辽宁沈阳人,硕士,讲师,主要研究方向为表面技术及材料化学。

板,阳极材料为镍板(与阴极的面积比为 2 : 1),所用纳米 ZrO₂ 的粒径为 30~50 nm。复合电镀的实验装置见图 1,工艺流程如下:打磨→抛光→化学溶剂除油→冷、热水冲洗→酸活化(除锈)→去离子水冲洗→施镀→去离子水冲洗→脱水晾干。

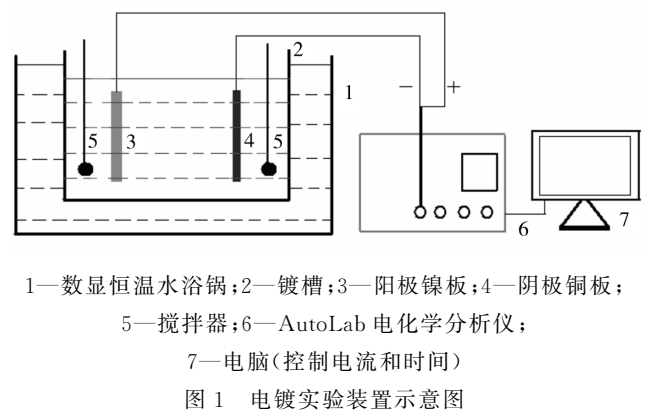


图 1 电镀实验装置示意图

Fig. 1 The sketch map of experiment device of electroplating

实验中选用的基础镀液为传统的瓦特镀液,该镀液具有价格低廉、操作简单、容易维护、沉积速度快等特点,组成为:硫酸镍 300 g/L,氯化镍 50 g/L,硼酸 40 g/L,十二烷基磺酸钠 0.2 g/L。

1.2 分析方法

- 1) 采用 HX-1000 硬度计测量镀层的维氏硬度,所加载荷 100 g,加载时间为 10~15 s。每个镀件上测 5 个点的压痕硬度值,取平均值。
- 2) 在万能磨抛机上进行耐磨性能测试。每个试样用一张 600 号砂纸抛磨,抛磨时间为 5 min,每分钟 450 r。抛磨完成后,取出试样,清洗干净并烘干,用精度为±0.1 mg 的电子天平称取质量。实验循环 6 次,每次循环完成后均取样称量,并计算磨损量。
- 3) 用荷兰 EDAX 公司生产的 JSM6480LV 型场发射扫描电镜(SEM)观察镀层表面和截面的形貌及组织结构。观察前用无水乙醇或丙醇擦拭表面,以除去试样表面的油渍和灰尘。观察截面时,先将试样进行抛光,再用 4%(质量分数)HNO₃+酒精溶液进行侵蚀,之后扫描。

2 实验结果与讨论

2.1 工艺条件优化

为了获得制备 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的最佳工艺条件,采用 L₉(3⁴)正交表,以硬度作为指标,选取镀液温度、电流密度、极间距作为影响因素(这 3 个因素对镀层性能的影响较大)进行正交实验。实验中固定不变的工艺条件如下:镀液 pH 值为 3.5,ZrO₂ 添加量为 8 g/L,搅拌强度为中高速,电镀时间为 10 h。正交实

验表及实验结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 L₉(3⁴)因素-水平表
Tab.1 Table of factor and level of L₉(3⁴)

水平	因素		
	镀液温度(A)	阴极电流密度(B)	极间距(C)
	/℃	/(A·dm ⁻²)	/cm
1	40	2	12
2	50	3	14
3	60	4	16

表 2 正交实验设计及结果
Tab.2 Design and result of orthogonal experimental

序号	因素			硬度(HV)
	镀液温度	阴极电流密度	极间距	
1	1	1	1	431
2	1	2	2	433
3	1	3	3	464
4	2	1	2	331
5	2	2	3	368
6	2	3	1	494
7	3	1	3	446
8	3	2	1	481
9	3	3	2	440
K ₁	1 328	1 208	1 406	
K ₂	1 193	1 282	1 204	
K ₃	1 367	1 398	1 278	
k ₁	443	403	469	
k ₂	398	427	401	
k ₃	456	466	426	
R	58	63	68	

由表 3 中极差的大小顺序,排出因素的主次:C→B→A。最佳工艺条件为 A3B3C1,即:镀液温度为 60℃,阴极电流密度为 4 A/dm²,极间距为 12 cm。

2.2 复合镀层的形貌

采用最佳工艺条件制备纯镍镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层,对所得镀层进行硬度检测,并将镀层试样线切割为 5 mm×5 mm×8 mm 的小件,对小件的表面和截面进行电镜扫描,SEM 照片如图 2 所示。与纯镍镀层相比,纳米复合镀层不仅晶粒细小,表面平整、光滑,且显微组织致密均匀,其显微硬度(516HV)比纯镍镀层(218HV)提高了 298HV。这是由于在复合电沉积过程中加入纳米颗粒,能增大阴极极化,降低金属成核反应的过电位,有利于新晶核的生成,并且其本身比表面积较大,表面活性较高,可以在一定程度上使沉积层晶粒的生长点增多,提高电镀层生长过程中的形核率。弥散分布在复合电镀层中的纳米颗粒能使晶粒的聚集和长大得到抑制,基质金属晶粒也能得到细化;同时由于纳米颗粒的存在使得基质金属的位错滑移发

生阻碍或延迟,从而抑制塑性变形,强化复合镀层;此外,纳米颗粒本身所具有的高强度、高硬度以及其均匀分布在基质金属中所产生弥散强化效应,也能大大提高镀层的性能^[10]。

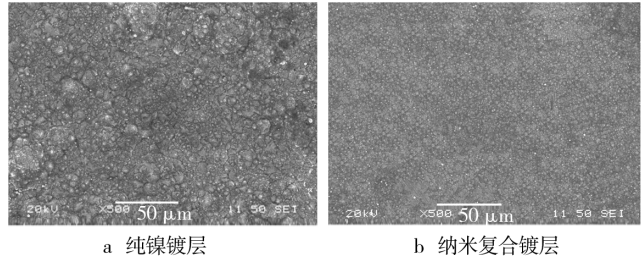


图 2 镀层表面的 SEM 照片
Fig. 2 SEM of coatings

图 3 是纳米复合镀层截面的 SEM 形貌图,可清晰地看到基体与镀层的界限,复合镀层与基体表面结合紧密,经过线切割后没有出现分层现象。此外还可看出,复合镀层的截面致密、均匀,无明显的孔洞、裂痕等缺陷。

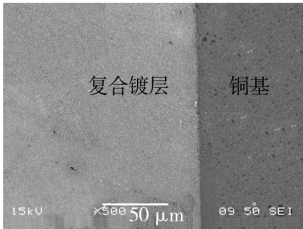


图 3 纳米复合镀层截面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM of cross-section of nano-composite coating

图 4 为用能谱仪(EDS)在复合镀层表面进行能谱测试的结果,可知纳米复合镀层中 Ni 的质量分数为 87.35%,Zr 的质量分数为 3.65%。

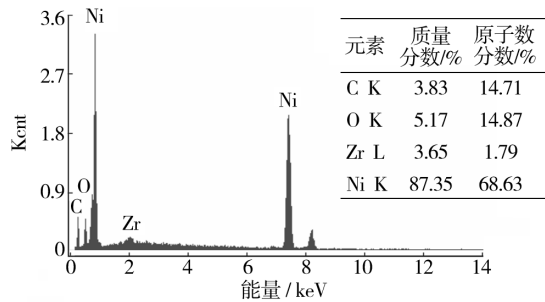


图 4 纳米复合镀层能谱分析

Fig. 4 Energy spectrum analysis (EDS) of nano composite plating layer

2.3 复合镀层耐磨性分析

对采用最佳工艺制备的纯镍镀层和纳米复合镀层小件进行磨损试验,图 5 给出了两种镀层的磨损量随时间的变化趋势。

从图 5 可以明显地看到,随着时间的延长,两种镀层的磨损量都增加,增加的趋势逐渐趋于缓和,纯镍镀

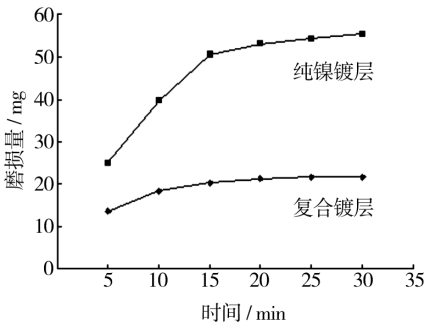


图 5 镀层磨损量随时间的变化

Fig. 5 Relationship between time and wear resistance

层的磨损量明显大于纳米复合镀层,复合镀层的耐磨性约为纯镍镀层的 2 倍以上。

在磨损过程中,纯镍镀层表面承受正压力和切向摩擦力的反复作用,加之随着摩擦表面温度的不断升高,其性能不断下降,抵抗塑性变形的能力亦逐渐减弱,最终会产生严重的塑性变形,甚至局部脱落。

纳米复合镀层表现出良好的耐磨性,本质原因还是其组织性能更好。一方面,Ni 与纳米颗粒之间结合得比较好,这种较好的结合可能是镍在纳米颗粒上多处生核的结果,从而使镀层的晶粒更加细小,加之嵌入镀层的纳米颗粒硬度较高、不易破坏,因此,纳米 ZrO₂ 的加入使镀层的耐磨性显著提高。另一方面,镀层中 ZrO₂ 的存在,使复合镀层的磨损机理发生改变,由普通镍镀层的粘着磨损变为磨粒磨损,ZrO₂ 粒子在镀层表面形成突起,起到了承载作用,代替基质金属成为主要的承载相,在摩擦接触时,突起的 ZrO₂ 粒子先参与磨损;此外,纳米颗粒嵌入基质金属后,会阻碍位错的移动和晶格的畸变,于是复合镀层的强度高于基质金属,使含纳米 ZrO₂ 的复合镀层具有极好的耐磨性能。

3 结论

- 1) 优化的纳米复合电镀工艺条件为:阴极电流密度 4 A/dm²,镀液温度 60 ℃,极间距 12 cm。
- 2) 与纯镍镀层相比,Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层晶粒细小,表面平整、光滑,显微组织致密均匀,且其显微硬度约为纯镍镀层的 2 倍以上。
- 3) Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的耐磨性可达纯镍镀层的 2 倍以上。

[参 考 文 献]

[1] 李虹. 连铸方坯结晶器电镀硬铬的工艺[J]. 材料保护, 2001,34(5):55.

- Effects of Crystal Structure and Grain Orientation on the Roughness of Deformed Polycrystalline Metals[J]. *Acta Mater*, 2006, 54: 2813—2821.
- [10] STOUT M R, RICKER R E. The Relationship between Grain Size and the Surface Roughening Behavior of Al-Mg Alloys Metall[J]. *Metall Mater Trans A*, 2002, 33: 2883—2889.
- [11] CHOI Y S, PIEHLER H R, ROLLETT A D. Formation of Mesoscale Roughening in 6022-T4 Al Sheets Deformed in Plane-strain Tension[J]. *Metall Mater Trans A*, 2004, 35: 513—524.
- [12] STOUT M R, HUBBARD J B. Analysis of Deformation-induced Surface Morphologies in Steel Sheet[J]. *Acta Mater*, 2005, 53: 4293—4304.
- [13] BAYDOGAN M, AKOY M A, KAYALI E S, et al. Deformation Induced Surface Roughening of Austenitic Stainless Steels[J]. *ISIJ International*, 2003, 43: 1795—1798.
- [14] RITTEL D, AHARONOV T, FEIGIN G, et al. Experimental Investigation of Surface Instabilities in Cylindrical Tensile Metallic Specimens[J]. *Acta Metall Mater*, 1991, 39: 719—724.
- [15] SHIMIZU I, OKUDA T, ABE T, et al. Surface Roughening and Deformation of Grains during Uniaxial Tension of Polycrystalline Iron[J]. *JSME Int J Ser A: Solid Mech Mat Eng*, 2001, 44: 499—506.
- [16] PARRY G, EVANS A G, HUTCHINSON J W. Initiation of Geometric Roughening in Polycrystalline Metal Films[J]. *C R Mecanique*, 2008, 336: 224—231.
- [17] WILSON D V, MIRSHAMS A R, ROBERTS W T. An Experimental Study of the Effect of Sheet Thickness and Grain Size on Limit-strains in Biaxial Stretching[J]. *Int J Mech Sci*, 1983, 125: 859—870.
- [18] MAHMUDI R, MEHDIZADEH M. Surface Roughening during Uniaxial and Equi-biaxial Stretching of 70-30 Brass Sheets[J]. *J Mater Process Technol*, 1998, 80/81: 707—712.
- [19] LEE P S, PIEHLER H R, ADAMS B L, et al. Influence of Surface Texture on Orange Peel in Aluminum[J]. *J Mater Process Technol*, 1998, 80/81: 315—319.
- [20] WU P D, LLOYD D J. Analysis of Surface Roughening in AA6111 Automotive Sheet[J]. *Acta Mater*, 2004, 52: 1785—1798.
- [21] FUKUDA M, YAMAGUCHI K, TAKAKWA N, et al. Roughening Phenomenon on Free Surface of Products in Sheet Metal Forming[J]. *J Japan Soc Technol Plasticity*, 1974, 15(167): 994—1002.
- [22] OSAKADA K, OYANE M. On the Roughening of Free Surface in Deformation Processes[J]. *Bull JSME*, 1971, 14(68): 171—177.
- [23] ZHAO Z, RADOVITZKY R, CUITINO A. A Study of Surface Roughening in fcc Metals using Direct Numerical Simulation[J]. *Acta Mater*, 2004, 52: 5791—5804.
- [24] ZHANG N, TONG W. An Experimental Study on Grain Deformation and Interactions in an Al-0.5% Mg Multicrystal[J]. *International Journal of Plasticity*, 2004, 20: 523—542.
- [25] WU P D, LLOYD D J, JAIN M, et al. Effects of Spatial Grain Orientation Distribution and Initial Surface Topography on Sheet Metal Necking[J]. *International Journal of Plasticity*, 2007, 23: 1084—1104.
- [26] 杨叔子, 吴雅. 时间序列分析的工程应用[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1990.
- [27] 李伯奎, 刘远伟. 表面粗糙度理论发展研究[J]. *工具技术*, 2001, 38: 63—67.
- [28] 冯秀, 顾伯勤. 表面形貌的研究现状及发展趋势[J]. *润滑与密封*, 2006(2): 168—171.
- [29] GADELMAWLA E S, KOURA M M, MAKSOUD T M A, et al. Roughness Parameters[J]. *J Mater Process Technol*, 2002, 123: 133—145.
- [30] DONG W P, SULLIVAN P J, STOUT K J. Comprehensive Study of Parameters for Characterising Three-dimensional Surface Topography[J]. *Wear*, 1994, 178: 29—43.

(上接第 69 页)

- [2] 曹文玲, 刘益民. 结晶器电镀工艺改进[J]. *材料保护*, 1999, 32(11): 23.
- [3] 元新华, 彭峰, 王红娟. 纳米复合电镀研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2005, 24(11): 51—55.
- [4] 蒋斌, 徐滨士, 董世运, 等. 纳米复合镀层的研究现状[J]. *材料保护*, 2002, 35(6): 1—3.
- [5] HEIDARI G, TAVAKOLI H, MOUSAVI KHOIE S M. Nano SiC-nickel Composite Coatings from a Sulfamat Bath Using Direct Current and Pulsed Direct Current[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2010, 19(8): 1183—1188.
- [6] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991: 1—16.
- [7] 孙米强. 纳米复合镀技术研究[J]. *石油化工应用*, 2006(2): 3—5.
- [8] 彭元芳, 曾振欧, 赵国鹏, 等. 电沉积纳米复合镀层的研究现状[J]. *电镀与涂饰*, 2002, 21(6): 17—21.
- [9] 刘福春, 韩恩厚, 柯伟. 纳米复合涂料的研究进展[J]. *材料保护*, 2001, 34(2): 1—4.
- [10] GYFTOU P, PAVLATOU E A, SPYELLIS N, et al. Hardening Modification of Nickel Matrix Composite Electrocoatings Containing SiC Nanoparticles[J]. *Electroplating & Surface Treatment*, 2001, 9(1): 23—28.