

占空比对氨基磺酸盐制备 Ni-TiN 纳米复合镀层性能的影响

吴敬明, 贾卫平, 吴蒙华

(大连大学 机械工程学院, 大连 116622)

摘要: **目的** 进一步提高电沉积制备 Ni-TiN 纳米复合镀层的性能。**方法** 选用氨基磺酸盐镀液体系, 利用超声脉冲方法在 3Cr13 基体上电沉积 Ni-TiN 纳米复合镀层, 研究占空比对纳米复合镀层 TiN 含量、表面形貌、显微硬度、微观结构的影响。**结果** 随着占空比增加, 镀层的硬度和纳米 TiN 含量先增加, 后降低, 镀层织构衍射强度增加, 结晶度提高, 衍射峰变窄。在占空比为 0.2 时, 镀层 TiN 含量和硬度达到最大值, TiN 质量分数为 3.85%, 硬度为 580HV0.1, 且镀层表面平整、致密。**结论** 在一定的平均电流密度下, 采用合适的占空比可以获得表面平整、致密的 Ni-TiN 纳米复合镀层。纳米 TiN 的共沉积影响了镍的结晶过程, 不同占空比下制备的镀层中纳米 TiN 含量不同, 引起了镀层晶格畸变, 织构发生明显变化, 性能改变。

关键词: 氨基磺酸盐镀液; 占空比; 纳米复合镀层; Ni-TiN

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)04-0032-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.006

Effect of Duty Cycle on Performance of Nano Ni-TiN Composite Coatings Electroplated by Sulphamate Bath

WU Jing-ming, JIA Wei-ping, WU Meng-hua

(School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

ABSTRACT: **Objective** To further improve the performance of electrodeposited Ni-TiN nano-composite coatings. **Methods** Sulphamate bath was chosen to prepare Ni-TiN nano-composite coatings on the 3Cr13 substrate using the pulse power in ultrasound environment. The effects of the duty cycle on the nano-composite coatings TiN content, the surface morphology, microstructure and the micro-hardness were studied. **Results** With the increase of duty cycle, the hardness and nano-TiN content of the coating first increased and then decreased, the diffraction intensity and crystallinity increased while the diffraction peak width of coating texture was narrowed. When the duty cycle was 0.2, the TiN content reached the maximum of 3.85%, the hardness of the coating reached a maximum of 580HV0.1 and the surface of the coating became smooth and dense. **Conclusion** Smooth, dense Ni-TiN nano-composite coating surface could be obtained at certain average current density using the appropriate duty cycle. Co-deposition of nano-

收稿日期: 2014-11-14; 修订日期: 2014-12-29

Received: 2014-11-14; Revised: 2014-12-29

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术研究项目(L2012437)

Fund: Supported by the Science and Technology Research Projects of Liaoning Province Department of Education (L2012437)

作者简介: 吴敬明(1989—), 男, 山东人, 硕士生, 主要研究电化学加工技术。

Biography: WU Jing-ming(1989—), Male, from Shandong, Master graduate student, Research focus: electrochemical machining technology.

通讯作者: 贾卫平(1971—), 女, 吉林人, 副教授, 主要从事电化学加工技术研究。

Corresponding author: JIA Wei-ping(1971—), Female, from Jilin, Associate professor, Engaged in the study of electrochemical machining technology.

TiN affected the crystallization of nickel. The nano TiN contents of coatings prepared under different duty cycles were different, leading to lattice distortion, significant changes in the texture and altered properties of the coating.

KEY WORDS: sulphamate bath; duty cycle; nano-composite coating; Ni-TiN

3Cr13 不锈钢具有较高的强度、硬度、耐磨性,在 阀座、汽轮机叶片、医疗器械中获得广泛应用,但本身的耐蚀性不是很高,因此应用在很大程度上受到了限制。纳米复合镀技术作为一种材料表面强化工艺,由于以纳米颗粒为增强相,因而与一般金属材料相比,制备的复合镀层硬度更高,耐磨性和耐腐蚀性更优良,综合性能优异^[1-4],使得其应用领域不断扩展,得到学者们的广泛关注。纳米 TiN 具有化学性质稳定、抗氧化、强度高、导热性好等特性,在 3Cr13 基体上电沉积纳米 TiN 复合镀层可解决其本身耐蚀性低的问题。但纳米颗粒的表面能高,处于高度活化状态,容易团聚,若在电沉积过程中施加超声波,超声空化效应有助于纳米颗粒的均匀分散,可减少团聚^[5-8]。此外,脉冲电流比直流电流制备的镀层更加光滑平整,适当设置脉冲参数可使晶粒得到进一步细化^[9-11]。因此,文中选择脉冲电沉积方法在 3Cr13 基材上制备纳米 TiN 复合镀层。

纳米复合电镀主要是在瓦特镀液体系的基础上添加各种纳米颗粒,使用的电流密度通常小于 10 A/dm²,采用大的电流密度时会造成镀层烧焦,且制备的镀层有较大内应力,结合力会受到影响。氨基磺酸盐镀液常作为电铸基础镀液,具有沉积速度快、镀层内应力小、可采用高极限电流密度等优点,能获得比传统瓦特镀液机械性能更优良的金属镀层,因此以氨基磺酸盐镀液体系制备纳米复合镀层具有优越性,但相关研究较少。文中主要探究氨基磺酸盐镀液制备的纳米复合镀层的性能,研究了占空比对 Ni-TiN 纳米复合镀层微观表面形貌、TiN 含量、显微硬度、组织结构的影响。

1 试验

1.1 试样制备

所用阳极材料为纯度大于 99.9% 的电解镍板,阴极材料为 3Cr13 不锈钢片。阴、阳极面积比为 2 : 3,极间距为 35 mm。采用的镀液成分为:氨基磺酸镍 300 g/L,硼酸 40 g/L,氯化镍 12 g/L,糖精钠 0.25 g/L,纳米 TiN 6 g/L。选用的 TiN 纳米颗粒平均粒径为 40 nm,纯度大于 99.99%。所用试剂均为分析纯,

实验用水为去离子水。
电沉积采用 SMD-10 型数控双脉冲方波电镀电源。采用 JU-2424 型超声发生器施加超声场,在电沉积过程中,将电解槽置于超声场中。电沉积的基本工艺参数为:阴极平均电流密度 4 A/dm²,脉冲频率 1 kHz,超声频率 28 kHz,功率 300 W,镀液温度 50 ℃,pH 值 3.9 ~ 4.2。

1.2 表征及检测

- 1) 采用 EVO-MA-18 型扫描电镜(SEM)观察镀层的表面形貌。
- 2) 采用扫描电镜附带的能谱仪(EDS)测定镀层中 Ti 的质量分数及 TiN 的分布,通过换算得到镀层中 TiN 纳米颗粒的含量。
- 3) 采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪(XRD)对镀层织构进行分析,条件为:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,步长 0.03°。
- 4) 采用 TH763 型显微硬度仪测定镀层的显微硬度,执行标准为 GB/T 4340—2012《金属材料维氏硬度试验》。测量时,加载载荷为 100 g,保持时间为 5 s。

2 结果及讨论

2.1 EDS 能谱分析

镀液中只有纳米 TiN 含有 Ti 元素,可以通过 Ti 元素的测定确定镀层中是否沉积了纳米 TiN。图 1 为镀液添加纳米 TiN 后的镀层能谱图,镀层中检测到了 Ti 元素,说明纳米 TiN 成功地沉积在镀层中。

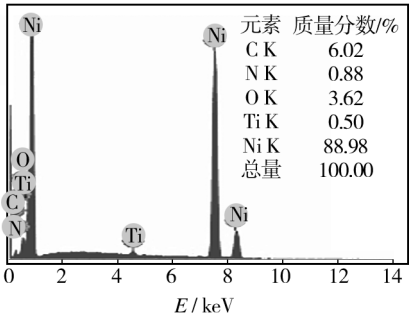


图 1 镀层能谱图

Fig. 1 The energy spectrum of the coating

2.2 占空比对镀层中纳米 TiN 含量的影响

采用脉冲方式的电沉积,在关断时间内,阴极附近的镍离子得以扩散、补充,当下一个导通时间到来时,可以使用较高的电流密度。占空比为电流导通时间与脉冲通断周期的比值,阴极平均电流密度一定时,不同占空比可以获得不同的峰值电流密度,从而影响 TiN 的共沉积速率。图 2 为占空比对镀层中纳米 TiN 含量的影响。可以看出,随着占空比的增加,镀层中 TiN 的含量具有先增加、后减少的趋势。当占空比为 0.2 时,镀层中纳米 TiN 的质量分数达到最大值 3.85%。

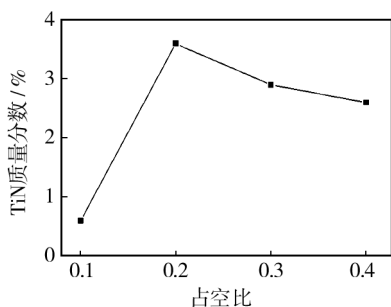


图 2 不同占空比下镀层的纳米 TiN 含量

Fig. 2 The nano TiN content of the coating at different duty cycles

当占空比大于 0.2 时,由于随着占空比增加,镍沉积速率降低,而纳米 TiN 在阴极表面产生弱吸附的速率是一定的,因此单位时间内纳米 TiN 被嵌入镀层的数量减少。当占空比过小(0.1)时,峰值电流过大,此时镍沉积速度过大,引起传质过程不充分,不能补充阴极表面的镍离子消耗,阴极表面电子过剩,析氢加剧,纳米 TiN 与基体金属共沉积环境变差,严重阻碍了纳米 TiN 与基质的共沉积过程,使复合镀层中纳米 TiN 含量急剧下降。所以,镀层中 TiN 的含量随着占空比的增加,具有先增加、后减少的趋势。

2.3 占空比对镀层表面形貌的影响

图 3 为不同占空比下的镀层表面形貌。如图 3a 所示,占空比为 0.1 时,采用瓦特镀液制备的镀层表面粗糙,有很高的孔隙率,并且出现了裂纹带。图 3b—e 为采用氨基磺酸镍镀液制备的镀层。占空比为 0.1 时,镀层晶粒呈现“金字塔”形态,凹凸不平;占空比为 0.2 时,镀层晶粒细小、致密,表面平整。随着占空比从 0.2 到 0.4 递增,镀层晶粒尺寸逐渐变大,表面平整度、致密度逐渐降低。占空比为 0.4 时,镀层晶粒粗大且大小不均。

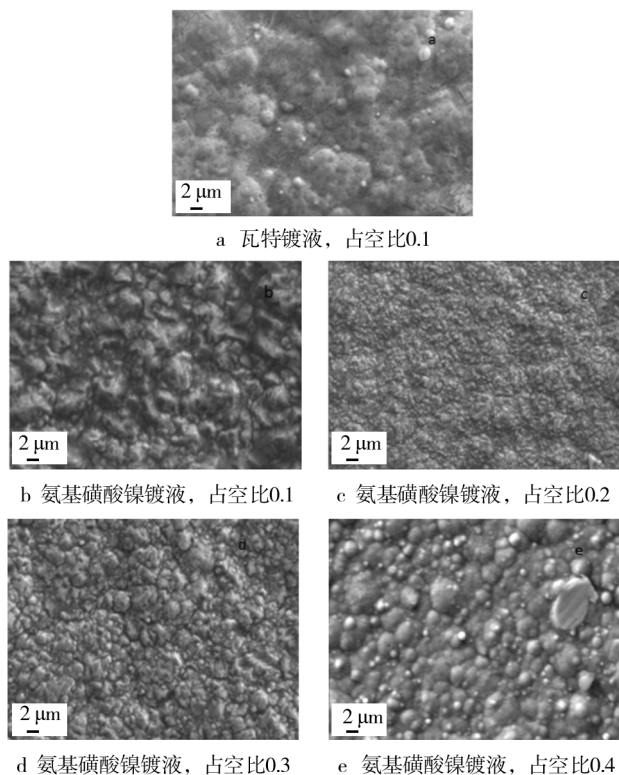


图 3 不同占空比时的镀层表面形貌

Fig. 3 Surface topography of the coating at different duty cycles

瓦特镀液制备的镀层出现裂纹和高的孔隙率是由于,占空比为 0.1 时,峰值电流最大,镍沉积速率大于极限电流密度,阴极表面镍离子空缺、析氢严重,同时大量的 H 原子扩散到镀层缺陷处变成氢分子,使镀层内应力变大;电流过大还会造成大量添加剂被还原,产生碳、硫杂质,与基体金属一同沉积在镀层中而产生内应力;当镀层内应力大于材料的屈服强度时,就会产生裂纹。而相同条件下氨基磺酸镍镀液制备的镀层却没有出现裂纹,此时峰值电流密度没有超过极限电流密度,但是过大的电流也会引起析氢加剧,使镍离子不容易在镀层凹陷处沉积,造成了凸凹不平的形貌。

高电势下的电化学极化规律符合塔菲尔关系。塔菲尔公式表明,在一定电流密度范围内,过电位与电流密度对数呈直线关系,随着电流密度的增加,阴极过电位增加。而晶核形成几率(W)与过电位(η)的关系为:

$$W = K_1 \exp \left(-\frac{K_2}{\eta^2} \right) \quad (1)$$

式中: K_1, K_2 为常数。平均电流一定时,占空比降低,阴极峰值电流增加,从而引起阴极过电位升高。根据(1)式可知,阴极过电位升高使晶核形成几率变

大,又因为沉积速率一定时,相对镍生长速率降低,镍形核速率大于生长速率,镍晶粒细化^[12],所以占空比从 0.4 降到 0.2,镀层晶粒逐渐细化。此外,镀层中纳米 TiN 的存在阻碍了镍结晶过程,同时给镍结晶提供了更多的形核点,也使得晶粒得到细化。

2.4 占空比对镀层硬度的影响

如图 4 所示,占空比小于 0.2 时,镀层硬度随着占空比的增加而变大,在占空比为 0.2 时达到最大值 580HV0.1;当占空比大于 0.2 时,随着占空比的增大,镀层硬度降低。

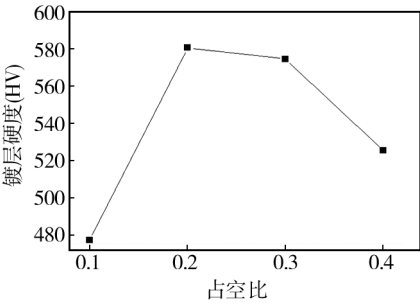


图 4 不同占空比时镀层的硬度变化

Fig. 4 Hardness of the coating at different duty cycles

根据 Hall-Pech 原理,镀层的强度与其晶粒尺寸的平方根呈反比关系,可知晶粒细化能够提高镀层硬度。镀层硬度表征镀层受到外界力时,抵抗变形的能力大小。占空比为 0.1 时,镀层析氢加剧,结晶不平衡,镀层抵抗变形的能力变弱,硬度变小。占空比为 0.2 时,晶粒细小,同时镀层中纳米 TiN 含量最高,纳米 TiN 本身硬度高,与镍离子共沉积均匀分布在镀层中产生的弥散强化作用提高了镀层硬度^[13-15],因而此时镀层硬度最高。当占空比大于 0.2 时,随着占空比的增加,镀层晶粒尺寸变大,纳米 TiN 含量降低,镀层硬度随之降低。

2.5 占空比对镀层织构的影响

图 5 为不同占空比下制备的纳米复合镀层的 XRD 衍射图谱。镍的三个强衍射峰晶面为 (111), (200) 和 (220), 可以看到不同占空比下的镀层衍射峰位基本相同,衍射位置出现左右微量偏移,衍射强度不同。随着占空比从 0.1 增加到 0.4,晶面发生 (200) 择优取向,各晶面衍射强度增加,衍射峰变窄,结晶度增大。当占空比为 0.4 时,衍射图出现高而尖的衍射强峰,说明该镀层有很好的结晶度。

在纳米复合电沉积过程中,不同电沉积条件使金

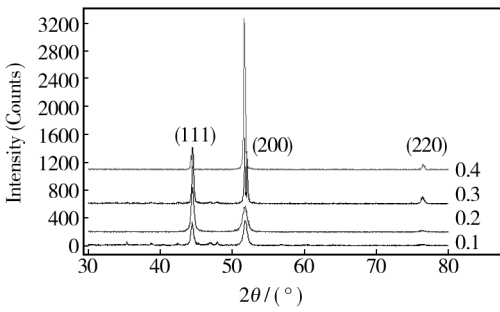


图 5 不同占空比时的镀层 XRD 衍射图

Fig. 5 XRD diffraction pattern of the coating at different duty cycles

属表面自由能发生变化,造成基体生长方向发生改变,产生择优取向的现象。占空比增加使金属表面能量状态有利于晶粒在晶面 (200) 方向优先生长,所以占空比从 0.1 增加到 0.4 时,晶面在 (200) 择优取向。镀层晶粒细化会引起衍射峰变宽,占空比增加使得镀层晶粒变大,因此衍射峰随之变窄。各晶面衍射强度降低并且衍射位置出现微量左右偏移是由于,不同占空比下沉积到镀层中的纳米 TiN 含量不同,共沉积的纳米 TiN 对基体晶界的“钉扎”作用破坏了镀层的连续生长,阻碍了镍的生长,使镍结晶受阻,当镀层中 TiN 含量增加到一定程度时,引起镍晶格畸变,导致各晶面衍射位置出现左右偏移及衍射强度降低。

3 结论

- 1) 采用氨基磺酸盐镀液体系附加超声脉冲的方法,成功制备了纳米 TiN 复合镀层。随着占空比增加,镀层的硬度和纳米 TiN 含量均出现先增加、后减小的趋势。在占空比为 0.2 时,复合镀层的硬度和纳米 TiN 含量达到最大值,其中显微硬度为 580HV0.1, TiN 质量分数为 3.85%。
- 2) 氨基磺酸镀液相比瓦特镀液,允许使用较高的极限电流密度。在一定的平均电流密度下,采用合适的占空比可以获得表面平整、致密的 Ni-TiN 纳米复合镀层。
- 3) 纳米 TiN 的共沉积影响了镍的结晶过程,不同占空比下制备的镀层中纳米 TiN 含量不同,引起了镀层晶格畸变,织构发生明显变化,性能改变。

参考文献

[1] BENE A L, WENGER F, PONTTHIAUX P, et al. Tribocorro-

- sion Behaviour of Ni-SiC Nano-structured Composite Coatings Obtained by Electro-deposition [J]. *Wear*, 2008, 266 (3): 398—405.
- [2] 李献会, 薛玉君, 敖正红, 等. 组合超声条件下电沉积 Ni-Nd₂O₃ 纳米复合镀层的耐腐蚀性能 [J]. *表面技术*, 2013, 42(5): 1—4.
- LI Xian-hui, XUE Yu-jun, AO Zheng-hong, et al. Corrosion Resistance of Ni-Nd₂O₃ Nanocomposite Coatings Prepared by Electrodeposition in Combination Ultrasonic Field [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(5): 1—4.
- [3] 王琳, 孙本良, 许为, 等. Ni-ZrO₂ 纳米复合电镀工艺研究 [J]. *表面技术*, 2012, 41(1): 67—69.
- WANG Lin, SUN Ben-liang, XU Wei, et al. A Study on Ni-ZrO₂ Nano-composite Plating [J]. *Surface Technology*, 2012, 41(1): 67—69.
- [4] 何新快, 江雨妹, 侯柏龙, 等. 三价铬超声-脉冲电沉积 Fe-Ni-Cr/SiC 纳米复合镀层 [J]. *北京科技大学学报*, 2014, 36(4): 474—481.
- HE Xin-kui, JIANG Yu-mei, HOU Bai-long, et al. Pulse Electrodeposition of Nano Fe-Ni-Cr/SiC Composite Coatings from Trivalent Chromium Baths in Ultrasonic Fields [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2014, 36(4): 474—481.
- [5] XIA F F, WU M H, WANG F, et al. Nanocomposite Ni-TiN Coatings Prepared by Ultrasonic Electrodeposition [J]. *Current Applied Physics*, 2007, 9(1): 44—47.
- [6] KUO S L, CHEN Y C, GER M D, et al. Nano-particles Dispersion Effect on Ni/Al₂O₃ Composite Coatings [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86(1): 5—10.
- [7] ZHENG H Y, AN M Z. Electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ Nanocomposite Coatings under Ultrasound Conditions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459(1/2): 548—552.
- [8] 方小红. 超声波电镀镍及镍基复合镀层的研究进展 [J]. *材料保护*, 2008, 41(5): 58—61.
- FANG Xiao-hong. Progress of Ultrasound Electroplated Nickel and Nickel-based Composite Coating [J]. *Materials Protection*, 2008, 41(5): 58—61.
- [9] 张欢. Ni-W-P-SiC 系列复合镀层脉冲电沉积工艺及性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.
- ZHANG Huan. Studies on Process and Properties of Pulse Electrodeposited Ni-W-P-SiC Series Composite Coatings [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2003.
- [10] 李雪松, 江中浩, 吴化, 等. 脉冲电镀 Ni-SiC 纳米复合镀层工艺与微观形貌 [J]. *金属热处理*, 2007, 32(8): 21—24.
- LI Xue-song, JIANG Zhong-hao, WU Hua, et al. Process and Micromorphology of Ni-SiC Nano Composite Coating by Pulse Plating [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2007, 32(8): 21—24.
- [11] 张艳, 田苗苗, 刘蕾, 等. 用直流和脉冲电沉积制备 Ni-Cr 纳米复合镀层 [J]. *材料研究学报*, 2012, 26(4): 377—382.
- ZHANG Yan, TIAN Miao-miao, LIU Lei, et al. Preparation of Ni-Cr Nanocomposite Coatings by D. C. and Pulsed D. C. Electroplating Technique [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2012, 26(4): 377—382.
- [12] KONG F Z, ZHANG X B, XIONG W Q, et al. Continuous Ni-layer on Multiwall Carbon Nanotubes by an Electroless Plating Method [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155(1): 33—36.
- [13] 徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- XU Bin-shi. Nano Surface Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [14] 董世运, 徐滨士, 马世宁. 纳米颗粒复合刷镀层性能研究及其强化机制探讨 [J]. *中国表面工程*, 2003(3): 17—21.
- DONG Shi-yun, XU Bin-shi, MA Shi-ning. Properties of Electro-brush Plated Nanoparticle Reinforced Composite Coatings and Their Strengthening Mechanism [J]. *China Surface Engineering*, 2003(3): 17—21.
- [15] HOU Feng-yan, WANG Wei, GUO He-tong. Effect of the Dispersionability of ZrO₂ Nanoparticles in Ni-ZrO₂ Electroplated Nano-composite Coatings on the Mechanical Properties of Nano-composite Coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(10): 3812—3817.