

脉冲电刷镀 Ni-Co 镀层及其硬度的研究

刘霖云, 赵阳, 董世运, 徐滨士

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: **目的** 优选脉冲参数, 获得具有较高显微硬度的电刷镀 Ni-Co 合金镀层。**方法** 采用脉冲电源制备电刷镀 Ni-Co 合金镀层, 以显微硬度为性能指标, 对比考察 CoSO_4 浓度、电压、频率和占空比对 Ni-Co 合金镀层的影响, 并研究了最优工艺参数下 Ni-Co-MoS₂ 复合镀层硬度随 MoS₂ 浓度的变化情况。**结果** 电刷镀 Ni-Co 合金镀层的显微硬度随镀液中 CoSO_4 浓度的升高先增大后减小, 当 CoSO_4 质量浓度为 40 g/L 时, 镀层硬度达到最大值 597.4HV。在 4~12 V 范围内, 电压的增大以及占空比的减小, 会使镀层硬度增大。随着频率的增大, 镀层硬度呈增大趋势; 频率达到 1200 Hz 后, 镀层硬度轻微下降。加入一定量 MoS₂, 复合镀层硬度先增后减。**结论** 在 CoSO_4 质量浓度为 40 g/L、电压 12 V、频率 1000 Hz、占空比 0.5 的条件下, 制备出的镀层硬度最大。与未加 MoS₂ 的电刷镀 Ni-Co 镀层相比, Ni-Co-MoS₂ 复合镀层硬度有所下降; 随着 MoS₂ 浓度增加, 复合镀层硬度先增大后减小, 当 MoS₂ 质量浓度为 20 g/L 时, 复合镀层硬度达到最大值 547HV。

关键词: 电刷镀; 显微硬度; Ni-Co 合金; 电压; 频率; 占空比; MoS₂

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0218-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.034

Ni-Co Alloy Coatings Prepared by Pulse Brush Electroplating and Their Microhardness

LIU Ji-yun, ZHAO Yang, DONG Shi-yun, XU Bin-shi

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize pulse parameters and prepare brush-plated Ni-Co alloy coatings of high microhardness. Brush plated Ni-Co alloy coatings were prepared with pulsed power supply, and effects of CoSO_4 concentration, voltage, frequency and duty cycle on microhardness of Ni-Co alloy coatings were compared with microhardness as performance index. Variation of the microhardness of Ni-Co-MoS₂ composite coatings as a function of MoS₂ concentration provided with optimum technique parameters was studied. With the increase of CoSO_4 concentration, the microhardness of Ni-Co alloy coatings first increased and then decreased, and reached 597.4HV, the maximum when CoSO_4 concentration was 40 g/L. In the range of 4~12 V, the microhardness of the coatings increased as the voltage increased and duty cycle decreased. The microhardness of the coatings tended to increase as the frequency increased, and it decreased slightly when the frequency reached 1200 Hz. After a certain amount of MoS₂ was added, microhardness of the coatings first increased and then decreased. Provided with CoSO_4 concentration of 40 g/L, voltage of 12 V, frequency of 1000 Hz and duty ratio of 0.5, microhardness of the composite coatings reaches the

收稿日期: 2017-08-15; 修订日期: 2017-09-20

Received: 2017-08-15; Revised: 2017-09-20

作者简介: 刘霖云 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为复合电刷镀。

Biography: LIU Ji-yun (1992—), Male, Master graduate student, Research focus: composite brush plating.

通讯作者: 赵阳 (1983—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: ZHAO Yang (1983—), Male, Ph. D., Assistant researcher, Research focus: surface engineering.

maximum. Compared with the Ni-Co coatings free from MoS_2 , microhardness of Ni-Co- MoS_2 composite coatings decreases. With the increase of MoS_2 concentration, the microhardness of composite coatings first increases and then decreases. When the MoS_2 concentration is 20 g/L, the microhardness reaches the maximum, 547HV.

KEY WORDS: brush plating; microhardness; Ni-Co alloy; voltage; frequency; duty ratio; MoS_2

Ni-Co 合金镀层硬度高, 耐磨性和耐腐蚀性优异, 高温稳定性好^[1], 作为一种重要的工程材料广泛地应用于零部件表面装饰、强化和修复^[2-3]。在电沉积过程中, 镀层质量受镀液成分、电流密度、脉冲频率、占空比等参数的影响, 国内学者对脉冲电沉积 Ni-Co 合金进行了较多研究。黄志伟等^[4]采用脉冲电源, 制备出表面光整、显微硬度达到 609HV 的纳米晶镀层。刘学武等^[5]研究了高频脉冲电源对 Ni-Co 镀层耐磨性的影响, 结果表明高频脉冲 Ni-Co 镀层比直流 Ni-Co 镀层平整细腻, 孔隙率低, 耐磨性好, 并且随着脉冲频率增大, 耐磨性增强。梁燕等^[6]采用脉冲电源制备 Ni-Co 镀层, 在 10% 的 NaOH 溶液中进行腐蚀, 发现该镀层的耐腐蚀性比直流镀层好, 增加脉冲频率, 能提高其耐腐蚀性能。

以往对 Ni-Co 镀层的研究大都集中在有槽电镀, 对脉冲电刷镀 Ni-Co 合金镀层研究较少。电刷镀技术是一种先进的表面工程技术, 是机械零件表面修复与强化的有效方法^[7], 它具有设备简单、工艺灵活、镀覆速率快、适应范围广、对环境污染小等优点。电刷镀镀层的生长为断续结晶, 有利于晶粒细化和形成高密度位错, 从而使镀层具有较高的硬度和耐磨性能。本文采用脉冲电源制备电刷镀 Ni-Co 合金镀层, 以显微硬度作为性能指标, 对比考察 CoSO_4 浓度、电压、频率和占空比对 Ni-Co 合金镀层的影响, 并研究了最优工艺参数下 Ni-Co- MoS_2 复合镀层硬度随 MoS_2 浓度的变化情况。

1 实验

1.1 电刷镀 Ni-Co 镀液及工艺

采用 NBD-1000 逆变脉冲电源, 以 50 mm×50 mm×3 mm 的铝青铜作阴极, 棉花和包套包裹的石墨为阳极。电刷镀工艺过程主要包括表面预处理(去油和打磨)、电净处理(电化学除油)、电解刻蚀和除锈(活化处理)、镀底镍、镀工作层。

电刷镀 Ni-Co 合金镀液的组成为: 硫酸镍 250~300 g/L, 硫酸钴 10~50 g/L, 氯化钠 20 g/L, 乙酸 25~45 mL/L, 添加剂适量。镀液 pH 值 1.8~2.2, 温度为室温, 沉积电压 4~12 V, 沉积过程中阳极沾取镀液在阴极表面反复移动, 移动速率 10~14 m/min, 使金属离子在阴极表面发生沉积, 刷镀时间 15 min。

1.2 MoS_2 表面处理工艺

将 MoS_2 (300 nm) 颗粒加入 Ni-Co 镀液中, 加入微量十六烷基三甲基溴化铵, 搅拌均匀, 高能球磨 24 h。

1.3 镀层性能测试及结构分析

采用 S4800 冷发射扫描电子显微镜对 Ni-Co 镀层的表面形貌进行观察。镀层的显微硬度使用 HVS-1000 型数显显微硬度计测定, 载荷 100 g, 加载时间 15 s, 每个试样测量 5 个数据, 取其平均值为最终数据。

2 结果与讨论

2.1 CoSO_4 浓度对镀层的影响

由图 1a 可知, 随着镀液中 CoSO_4 浓度的增加, 镀层中钴含量不断升高, 且镀层中钴含量远大于镀液中钴含量, Ni-Co 合金属于异常共沉积^[8]。相关研究表明^[9], 在电沉积过程中, 阴极表面析氢, 使得阴极

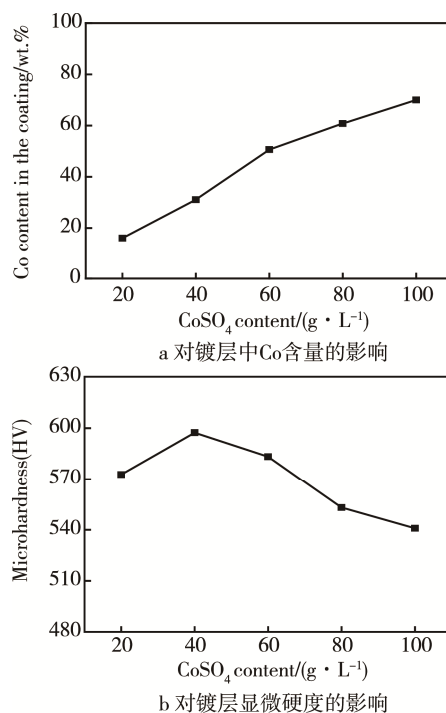


图 1 镀液中 CoSO_4 浓度对镀层的影响
Fig.1 Effects of CoSO_4 concentration on Ni-Co alloy coatings: a) Co content, b) microhardness of coating

附近的 pH 值升高, 在阴极表面形成氢氧化钴 ($\text{Co}(\text{OH})_2$) 吸附层, 阻碍镍离子的通过, 抑制镍离子的沉积, 导致钴离子优先沉积。

随 CoSO_4 浓度的增加, 所制备镀层的硬度先增大后减小, 如图 1b 所示。当镀液中 CoSO_4 质量浓度达到 40 g/L 时, 镀层硬度达到最大值 597.4HV; 随着 CoSO_4 浓度进一步增大, 镀层硬度开始降低。造成硬度出现最高值的主要原因是沉积过程中, 形成镍为溶剂、钴为溶质的固溶体, 钴原子半径比镍大, 造成了

晶格畸变, 产生大量层错和孪晶, 阻碍了位错和晶界的运动, 晶粒得到了细化, 从而增大了镀层的硬度^[10]。而当镀层钴含量过高时, 逐渐转变成钴为溶剂、镍为溶质的固溶体, 钴含量增高意味着镍含量降低, 所以固溶强化效果减弱, 镀层硬度开始降低^[11]。

从镀层 SEM 图片中可以看出 (见图 2), 镀液中 CoSO_4 质量浓度为 20 g/L 时, 镀层表面出现较多孔洞和麻点, 随着镀液中 CoSO_4 浓度继续增大, 镀层变得平整、光滑、致密。

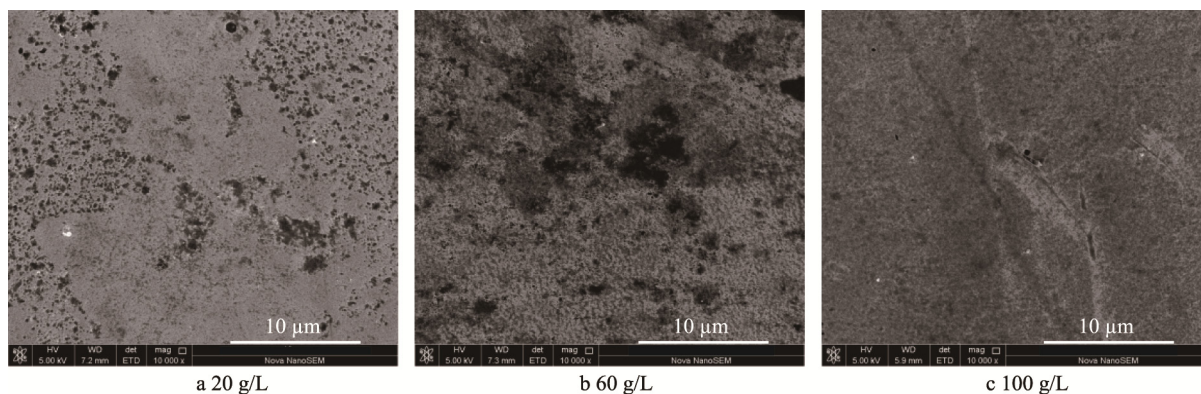


图 2 不同 CoSO_4 浓度下所得镀层的表面形貌

Fig.2 Morphology of Ni-Co alloy coatings prepared at different CoSO_4 concentrations

2.2 电压对镀层的影响

从图 3 和图 4 可知, 随刷镀电压增大, Ni-Co 镀层的显微硬度显著提高, 镀层表面也变得光滑平整。电压为 4 V 时, 由于晶核的成核速率小于生长速率, 镀层晶粒粗大, 表面较粗糙; 随着电压增大, 镀层变得平整致密; 当刷镀电压增大到 12 V 时, 镀层结晶细密, 组织均匀细小, 所得镀层的显微硬度最大。

镀层的硬度取决于镀层的结晶组织, 而镀层的结晶组织又和刷镀电压密切相关。使用脉冲电源, 当电流导通时, 阴极区附近金属离子被沉积; 当电流关断时, 阴极区的金属离子浓度逐渐恢复^[12]。刷镀电压太低时, 电流小, 阴极弱化作用不明显, 镀层性能较差;

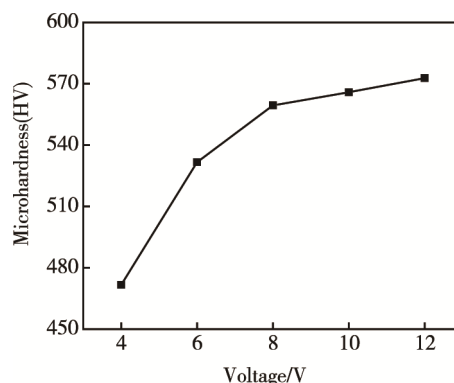


图 3 电压对 Ni-Co 镀层显微硬度的影响

Fig.3 Effects of voltage on microhardness of Ni-Co alloy coatings

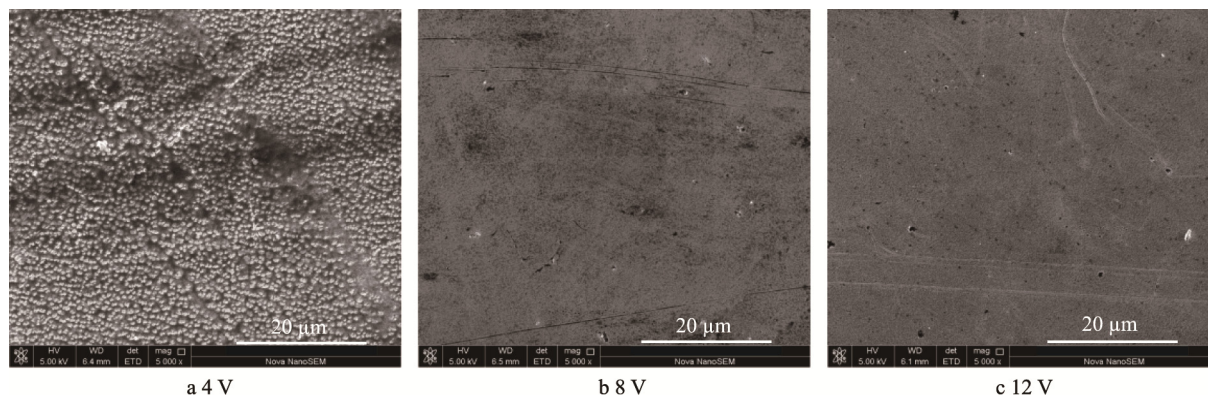


图 4 不同电压下所得镀层的表面形貌

Fig.4 Morphology of Ni-Co alloy coatings prepared at different voltages

随着电压增加, 阴极极化作用增强, 晶核数目增多, 镀层晶粒细化, 组织也变得致密。

2.3 频率对镀层的影响

图 5 是脉冲频率对镀层硬度的影响。随着频率的增大, 镀层硬度呈增大趋势。当频率为 400~600 Hz, 硬度上升最快; 600 Hz 之后, 镀层硬度变化不大; 频率达到 1200 Hz 后, 镀层硬度轻微下降。由图 6 可知, 增大脉冲频率能使镀层晶粒细化, 组织变均匀^[13]。增大脉冲频率可以抑制晶粒的生长速率, 晶核形成速度变快, 晶核数目增多, 晶粒细化, 从而镀层的孔隙率减小, 镀层的致密度改善, 镀层的显微硬度提高^[14]。

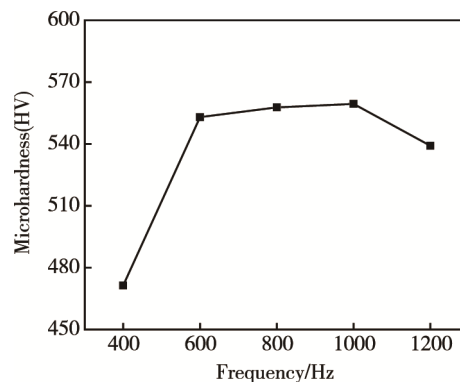


图 5 频率对 Ni-Co 镀层显微硬度的影响
Fig.5 Effects of frequency on microhardness of Ni-Co alloy coatings

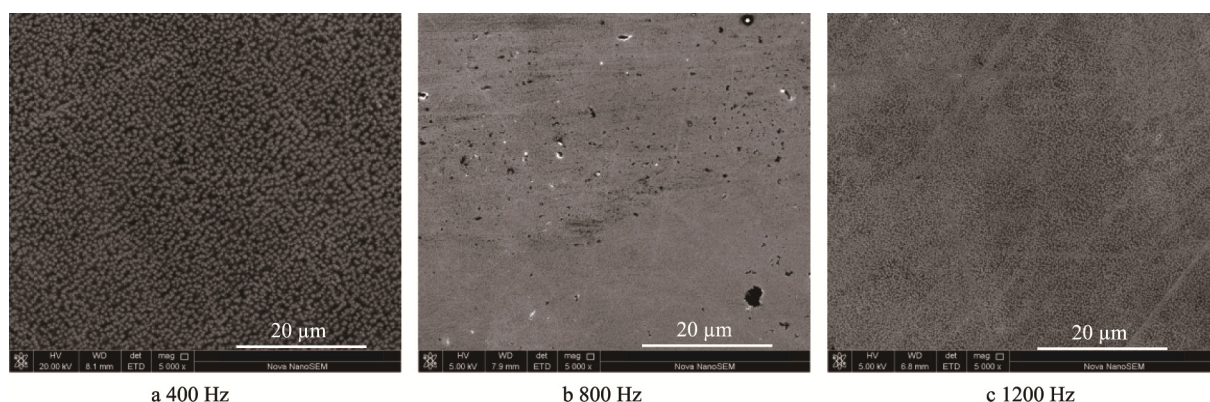


图 6 不同频率下所得镀层的表面形貌

Fig.6 Morphology of Ni-Co alloy coatings prepared at different frequencies

2.4 占空比对镀层的影响

图 7 为不同占空比下所得镀层的显微硬度。可以看到, 随着占空比增大, 镀层硬度不断降低。占空比由 0.6 提高到 0.7 时, 镀层显微硬度降低幅度最大; 占空比达到 0.7 后, 镀层硬度下降幅度变缓。占空比小时, 导通时间短, 停歇时间长, 阴极附近消耗的离子能够及时地得到补充恢复。此外, 占空

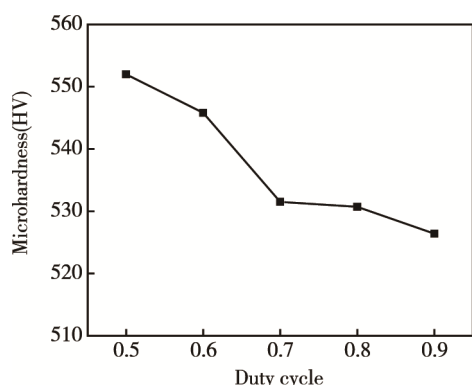


图 7 占空比对 Ni-Co 镀层显微硬度的影响

Fig.7 Effects of duty cycle on microhardness of Ni-Co alloy coatings

比小, 电源峰值电压大, 基体表面的钝化层更容易被击穿, 使得镀层金属增长快且结合致密; 同时峰值电流增大, 阴极过电位增大, 镀层形核率提高, 晶粒细化^[15]。当占空比增大到一定程度时, 效果接近于直流。所以同一频率下, 随着占空比增大, 脉冲导通时间增加, 镀层晶粒细化作用减弱, 晶粒长大, 晶界减少, 镀层硬度降低^[16]。不同占空比下制备出的镀层, 表面形貌差别不大, 镀层表面平整, 较为致密, 见图 8。

2.5 MoS₂ 含量对镀层硬度的影响

在最优参数下制备 Ni-Co-MoS₂ 复合镀层。与未加 MoS₂ 的 Ni-Co 合金镀层相比, Ni-Co-MoS₂ 复合镀层硬度有所下降, 这是因为 MoS₂ 颗粒为软质相, 硬度较低, 加入镀层后引起镀层硬度降低。随着 MoS₂ 浓度的增加, 复合镀层硬度先增大后减小。MoS₂ 为 20 g/L 时, 镀层硬度达到最大值 547HV, 这是因为随着 MoS₂ 微粒的加入, 镀层得到弥散强化, 位错增加, 硬度变大^[17]。但 MoS₂ 浓度过大, 会引起镀层硬度降低, 如图 9 所示。

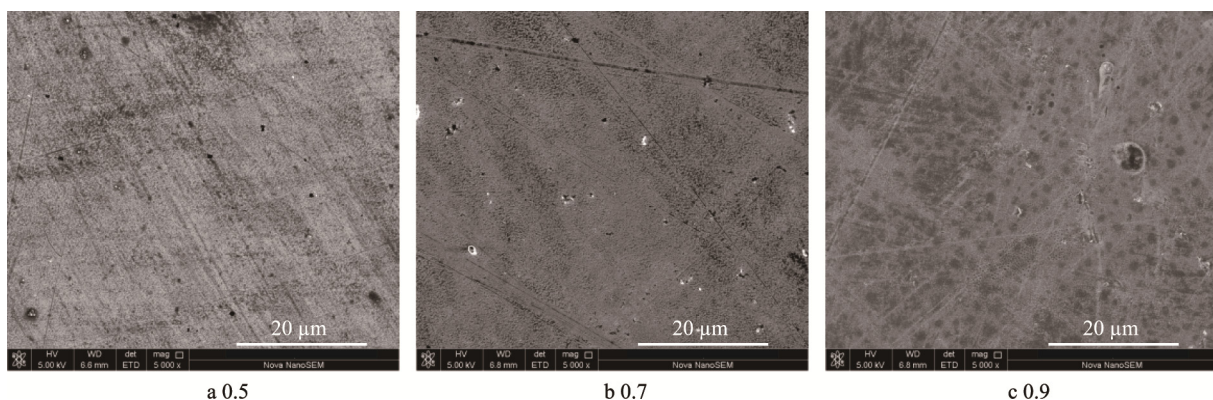


图8 不同占空比下所得镀层的表面形貌
Fig.8 Morphology of Ni-Co alloy coatings prepared at different duty ratios

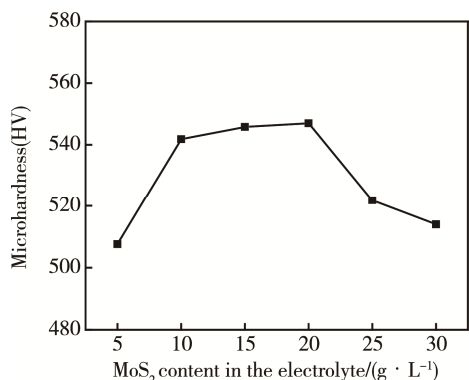


图9 MoS₂含量对镀层显微硬度的影响
Fig.9 Effects of MoS₂ on microhardness of Ni-Co alloy coatings

3 结论

1) Ni-Co 镀层中钴含量随着镀液中 CoSO₄ 浓度的增加而增加,镀层硬度随着 CoSO₄ 浓度的增加先增后减,当 CoSO₄ 质量浓度为 40 g/L 时,镀层硬度最大,达到 597.4HV。

2) 在 4~12 V 范围内,增大电压会使 Ni-Co 镀层硬度不断增大,镀层表面也逐渐平整致密。

3) 随着频率的增大,镀层硬度呈增大趋势。当频率为 400~600 Hz 时,硬度上升最快;600 Hz 后,镀层硬度增幅不大;频率达到 1200 Hz 后,镀层硬度轻微下降。

4) 随着占空比增大,镀层硬度不断降低。占空比由 0.6 提高到 0.7 时,镀层显微硬度下降幅度大;占空比达到 0.7 之后,镀层硬度下降幅度变慢。

5) 与未加 MoS₂ 的 Ni-Co 镀层相比, Ni-Co-MoS₂ 复合镀层硬度有所下降。随着 MoS₂ 浓度的增加,复合镀层硬度先增大后减小,当 MoS₂ 质量浓度为 20 g/L 时,复合镀层硬度达到最大值 547HV。

参考文献:

[1] ZHOU Ke-chao, MA Li, LI Zhi-you. Oxidation Beha-

vior of Electrodeposited Nickel-cobalt Coatings in Air at 960 °C[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 1052-1060.

[2] 王伊卿, 赵文珍, 唐一平, 等. Ni-Co 合金电铸工艺及性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(3): 39-43.

WANG Yi-qing, ZHAO Wen-zhen, TANG Yi-ping, et al. Study on Electroforming Processing and Properties of Ni-Co Alloy[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2000, 23(3): 39-43.

[3] 王立平, 高燕, 刘惠文, 等. 电沉积梯度 Ni-Co 纳米合金镀层的研究[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(6): 5-7.

WANG Li-ping, GAO Yan, LIU Hui-wen, et al. Study on Electrodeposition of Graded Ni-Co Nanocrystalline Alloys[J]. Electroplating and Finishing, 2004, 23(6): 5-7.

[4] 黄志伟, 王磊, 王琳, 等. 电沉积纳米镍-钴合金在金刚石工具制备中的应用研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2014, 34(2): 40-43.

HUANG Zhi-wei, WANG Lei, WANG Lin, et al. Application Study of Nanocrystalline Ni-Co Alloy Coating Produced by Pulse Electrodeposited in Preparation of Diamond Tools[J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2014, 34(2): 40-43.

[5] 刘学武, 许韵华, 胡芑, 等. 高频脉冲电镀镍钴合金镀层的耐磨性[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(9): 18-22.

LIU Xue-wu, XU Yun-hua, HU Peng, et al. Wear Resistance of Nickel-Cobalt Alloy Coating by High-frequency Pulse Plating[J]. Electroplating and Finishing, 2013, 32(9): 18-22.

[6] 梁燕, 许韵华, 范爽, 等. 高频脉冲电沉积镍-钴合金镀层的耐蚀性[J]. 电镀与精饰, 2009, 30(9): 32-35.

LIANG Yan, XU Yun-hua, FAN Shuang, et al. Study on Corrosion Resistance of High Frequency Pulse Electrodeposited Ni-Co Alloy[J]. Plating and Finishing, 2009, 30(9): 32-35.

[7] 马亚军, 朱张校. 电刷镀技术研究的最新进展[J]. 表面技术, 2011, 30(6): 5-7.

MA Ya-jun, ZHU Zhang-xiao. Latest Progress on Brush Plating[J]. Surface Technology, 2011, 30(6): 5-7.

- [8] CORREIA A N, MACHADO S A S. Electrodeposition and Characterizations of Thin Layer of Ni-Co Alloys Obtained from Dilute Chloride Baths[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(11): 1733-1738.
- [9] GOMEZ E, RAMIREZ J, VALLES E. Electrodeposition of Co-Ni Alloys[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(3): 71-76.
- [10] 王丹, 高吉成, 张骥群, 等. 沉积参数对 Ni-Co 镀层成分及微观结构影响[J]. *四川大学学报 (自然科学版)*, 2013, 50(1): 118-124.
WANG Dan, GAO Ji-cheng, ZHANG Ji-qun, et al. Effect of Deposition Parameters on the Composition and Microstructure of Electrodeposited Ni-Co Films[J]. *Journal of Sichuan University (Nature Science Edition)*, 2013, 50(1): 118-124.
- [11] WU Z W, LEI Y P, WANG Y, et al. Effect of Cobalt Content on Microstructure and Property of Electroposited Nickel-cobalt Alloy Coatings[J]. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2013, 44(7): 593-600.
- [12] PANAGOPOULOS C N, PAPACHRISTOS V D. Lubricated Sliding Wear Behaviour of Ni-P-W Multilayered Alloy Coatings Produced by Pulse Plating[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 366(1/2): 155-163.
- [13] 王子涵, 杨滨, 蒋春丽, 等. 高频脉冲电沉积改善 Ni 镀层的组织和性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(4): 829-835.
WANG Zi-han, YANG Bin, JIANG Chun-li, et al. Improvement of Microstructure and Properties of Ni Coating Prepared by High Frequency Pulsed-electrodeposition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(4): 829-835.
- [14] 宫晓静, 许韵华, 杨玉国, 等. 高频脉冲电镀镍钴合金的显微硬度研究[J]. *电镀与涂饰*, 2007, 26(10): 15-17.
GONG Xiao-jing, XU Yun-hua, YANG Yu-guo, et al. Study on Micro-hardness of Ni-Co Alloy Prepared by High-frequency Pulse Electroplating[J]. *Electroplating and Finishing*, 2007, 26(10): 15-17.
- [15] 张立斌, 姚玉环, 江焕君. 低频脉冲刷镀工艺[J]. *佳木斯大学学报 (自然科学版)*, 2000, 18(4): 343-345.
ZHANG Li-bin, YAO Yu-huan, JIANG Huan-jun. Research on Brush-plat Technology of Low Frequency Pulse[J]. *Journal of Jiamusi University (Nature Science Edition)*, 2000, 18(4): 343-345.
- [16] 陈艳容, 龙晋明, 裴和中, 等. 脉冲镀 Ni-Co 合金镀层内应力及钴含量的研究[J]. *电镀与精饰*, 2009, 31(7): 1-3.
CHEN Yan-rong, LONG Jin-ming, PEI He-zhong, et al. Internal Stress and Co Content of Pulse Electrodeposited Ni-Co Alloy Coatings[J]. *Plating and Finishing*, 2009, 31(7): 1-3.
- [17] 王利, 吴玉程, 解挺, 等. Ni-P/n-MoS₂ 复合镀层制备与摩擦学性能研究[J]. *润滑与密封*, 2011, 36(3): 109-112.
WANG Li, WU Yu-cheng, XIE Ting, et al. Study on Preparation and Tribological Properties of Ni-P/n-MoS₂ Composite Coating[J]. *Lubrication Engineering*, 2011, 36(3): 109-112.