

脉冲电沉积纳米晶镍在金刚石工具制造中的应用研究

李照美, 张玉碧, 李云东

(河南农业大学 机电工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 采用 watt 镀液通过脉冲电沉积制得纳米镍沉积层。通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 分析了沉积层的表面形貌、结构和晶粒大小与脉冲参数的关系, 分析表明: 微观形貌为胞状结构, 平均晶粒尺寸为 10.3 nm; 随着占空比的减小, 晶粒得以细化。研究了脉冲参数对纳米镍层显微硬度、抗拉强度的影响, 最大拉伸强度大 900 MPa, 为常规镍镀层的 2.5 倍; 通过正交法得到最佳制造金刚石工具的脉冲参数, 磨削加工试验显示, 平均寿命为常规镍的 1.5 倍。

关键词: 纳米晶镍; 脉冲参数; 抗拉强度; 金刚石工具

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)05-0043-04

Application Study of Nano-Nickel Coating Produced by Pulse Electrodeposit in Manufacture of Diamond Tool

LI Zhao-mei, HANG Yu-bi, LI Yun-dong

(Mechanical and Electrical Engineering College, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Nano-crystal Nickel deposits were obtained by the traditional Watt nickel plating technique using pulse electro deposition. The relationship between pulse parameters and the morphology and texture of the Ni-coatings was studied by means of SEM and XRD. The analysis results showed that the micro-morphology displays a lumpy structure, the mean grain size is 10.6nm. With the decrease of duty cycle, the grain size is falling. The effect of pulse parameters on micro-hardness and tensile strength were investigated, the results showed that the biggest micro-hardness and tensile strength can reach to 591 HV and 900Mpa, about 4 and 2.5 times that of normal nickel layer. The optimized pulse parameters were obtained by the orthogonal experiments and had been applied in the manufacture of diamond tool successfully.

Key words: nano-crystalline Nickel; pulse parameters; tensile strength; diamond tool

0 引 言

脉冲电沉积是近几年发展起来制备纳米镀层的重要方法。纳米材料具有的物理特性, 引发了一系列力学和材料学的特性: 超塑性、高强度与高韧性、超高硬度等, 通过对纳米晶镍的力学性能的研究发现其具有制造金刚石工具的要求特性。试验探索了制备金刚石工具的最佳工艺参数和工艺路线, 成功制造出脉冲纳米晶镍金刚石工具, 为金刚石工具制造提供了一种新的途径。

1 试验条件

材料: 镀槽用 PVC 聚乙烯塑料板材, 阴极 A3 钢板, 阳极为 99.99% 的镍板; 金刚石粒度为 198 μm 。

收稿日期: 2005-06-06; 修回日期: 2005-09-08

作者简介: 李照美 (1942-), 男(汉), 河南郑州市人, 教授。

仪器: SMD-30 型数控双脉冲电源, HX-500 型显微硬度计, Reg 2000 型万能材料试验机, Quant 200 型扫描电子显微镜, D8X 型多晶 X 射线衍射仪; WMZK-01 型温度指示控制仪。

工艺规范: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300g/l; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g/l; H_3BO_3 40 g/l; 糖精 5 g/l; pH 3.0 \pm 0.1; 十二烷基硫酸钠 0.05 g/l; 通/断时间 $T_{\text{on}}=1\sim 3$ ms, $T_{\text{off}}=15\sim 45$ ms; 温度 60 \pm 1 $^\circ\text{C}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 沉积层表面形貌与分析

图 1 中沉积层中(a)(b)(c)分别表示在峰值电流密度为 100、140、180 A/dm^2 , $T_{\text{on}}=1$ ms、 $T_{\text{off}}=15$ ms 其它参数相同的条件下所得镀层经 SEM 观察所得到的表面形貌图像。可以看出, 其表面形貌为胞状

结构^[1],且随着峰值电流密度的增加胞状结构之间的界限变得逐渐清晰,胞状粒径逐渐变小。将图(c)局部放大后如图(d)所示,发现一个胞状结构里面有很多更为细小的胞状结构,且这些胞状结构在沉积过程中会累积长大生成新的胞状组织,这与电沉积的岛状生长理论是相符的^[2]。

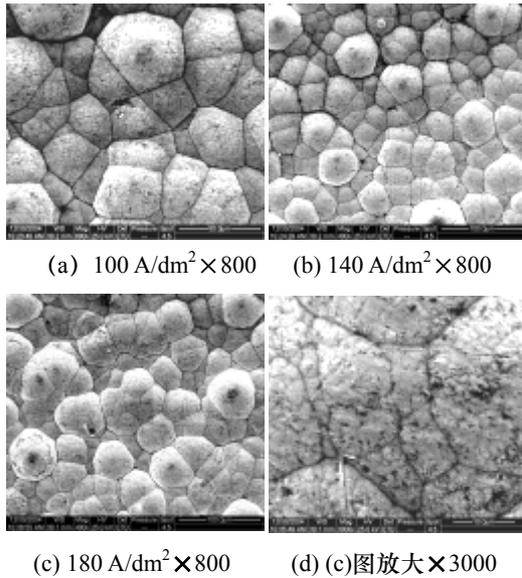


图1 纳米镍沉积层表面形貌

Fig.1 The morphology of nano-Nickel pulse electro deposition coatings

2.2 脉冲沉积层的组织结构

脉冲沉积层的结构分析是通过X射线衍射分析进行的,图2衍射谱图是在 $I_p=100\text{ A/dm}^2$, $T_{on}=2\text{ ms}$, $T_{off}=30\text{ ms}$ 的条件下测试的结果。经分析可知电沉积的晶体主要衍射面为(111)、(200)、(220)、(311)、(222)。沉积层表现出明显的沿晶面(111)择优取向。根据Scherrer^[3]公式可知,晶粒尺寸随着通

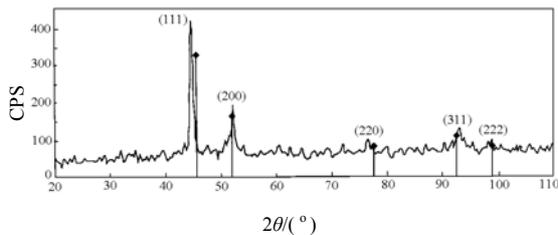


图2 脉冲沉积层 X 射线衍射曲线

Fig.2 The curve of X-Ray diffraction of Pulse deposits

断比的减小而减小。通过计算脉冲沉积层平均晶粒尺寸为 10.3 nm。表明脉冲沉积层为纳米晶镍块体材料。

2.3 脉冲参数与沉积层机械性能的关系

图3中上图是脉冲参数为 $T_{off}=30\text{ ms}$, $T_{on}=1,2,3\text{ ms}$ 的条件下,通过改变峰值电流密度而测得抗拉强度曲线,由图可知,每条曲线都存在极值点,最大抗拉强度值高达 900.76 MPa,是常规镍镀层的 2.4 倍(常规镍镀层抗拉强度为 377 MPa^[4]),随着峰值电流的增加,强度值先增加后减小;占空比的增大,抗拉强度的极值点对应的电流密度增大,占空比减小到一定值时,抗拉强度值随峰值电流密度的变化趋于平缓。综合比较可得,与沉积层的显微硬度不同,抗拉强度的极值点主要集中在 100~120 A/dm² 之间,比最大硬度值对应的峰值电流明显偏小,且随着电流密度的增大,强度值的变化都趋于平缓。脉冲参数与显微硬度的关系在文献^[5]有详细的报道。

在较低电流密度下,晶粒较粗大,超微晶强化效应不明显,强度较低;随着电流密度的增大,晶粒大大细化,强度得到大幅提高。但随着电流密度的增大,析氢反应加大,多余的氢原子会结合成氢分子,夹杂在沉积层中,增加沉积层的孔隙率,沉

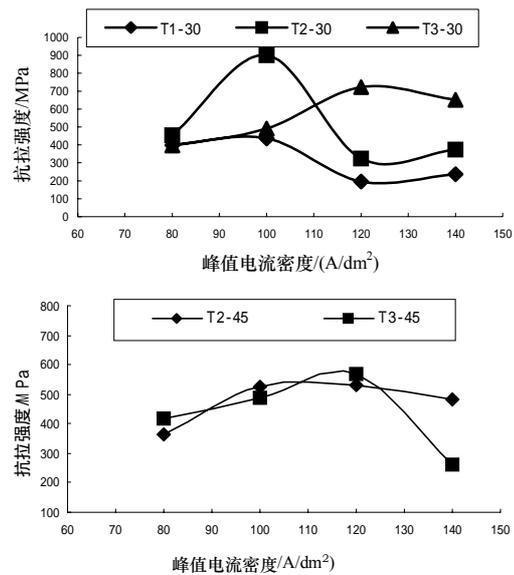


图3 脉冲参数对沉积抗拉强度的影响

Fig.3 Effect of pulse parameters on tensile strength of Ni-layer

积层的强度下降很快。

根据脉冲电沉积的动力学分析,在相同的峰值电流密度条件下,随着占空比的增大,即导通时间 T_{on} 增大,由于阴极过电位与脉冲上升沿的电位正相关,因此晶粒的成核速度基本相同,但占空比较大的晶粒生长的时间相对延长,阴极极化受浓差控制较小,使得析氢反应受到抑制,因此在相同的孔隙率下,占空比大的对应的电流密度较大,相应的占空比大的拉伸强度的极值点对应的峰值电流密度较大。当占空比减小到一定值时,由于脉冲沉积阴极界面双电层的电容效应,使得占空比对平均电流的调制大大降低,细化晶粒的作用不再明显,另外,在较小的占空比下,析氢反应受到很大抑制,使得微观的孔隙率大大降低,沉积层的强度受缺陷的影响程度大大降低,因此强度的变化随着电流密度的变化不再明显。

与沉积层的显微硬度相比,拉伸强度的极值点对应的峰值电流密度明显偏小,这是因为显微硬度与强度受沉积层缺陷的影响程度不同而引起的。沉积层的显微硬度受表面状况的影响较大,在占空比相同的情况下,随着电流的增大,晶粒变细,微观的孔隙率增大,但强度较显微硬度对微观的缺陷较敏感,因此最大值出现在缺陷相对较小的低电流密度条件下。随着电流密度的增大,微观的缺陷密度

也随着增加,但强度的大小只与局部的缺陷有关,受电流密度的变化影响较小。

2.4 金刚石工具工艺参数的选择

考虑到金刚石工具对基质金属硬度和强度的要求及金属的耐磨性与硬度的正相关关系,确定两个实验指标:沉积层的显微硬度和抗拉强度。选定两个脉冲参数作为优选因素进行正交试验:占空比(Y)和峰值电流密度(i_p)。对于这两个正交试验优选因素,各选取3个水平,详见表1。

试验采用L9(3^3)正交表,可以发现,占空比对显微硬度、强度的影响最大,峰值电流密度次之。生产过程中对电流要求有一个较宽的选择范围以增加工艺的可调节性;另外较大的电流密度往往造成工艺的不稳定性,容易造成镍瘤和气孔,使镀层质量下降,废品增加,不符合生产要求。综合考虑以上因素,选择T2-30-100,即脉冲导通时间 $T_{on}=2$ ms,关断时间 $T_{off}=30$ ms,峰值电流密度 $i_p=100$ A/dm²作为最佳的电沉积金刚石工具的脉冲工艺参数。

2.5 金刚石工具制造的工艺过程

金刚石工具的基体加工→工件镀前处理→脉冲沉积底层→直流电沉积上砂→脉冲沉积加厚,工艺规范如表2

表1 正交实验水平表及数据处理

Table1 Orthogonal experiment levels and data processing

因素编号	占空比Y	峰值电流密度/(A/dm ²)	显微硬度/HV	抗拉强度/MPa
1	T1-30(1)	100(1)	554	398
2	T1-30(1)	120(2)	548	436
3	T1-30(1)	140(3)	543	195
4	T2-30(2)	100(1)	568	900
5	T2-30(2)	120(2)	577	324
6	T2-30(2)	140(3)	591	373
7	T3-30(3)	100(1)	547	491
8	T3-30(3)	120(2)	581	722
9	T3-30(3)	140(3)	589	650
I(I)	1645(1030)	1669(1789)		
II(II)	1736(1598)	1706(1482)		
III(III)	1717(1863)	1732(1218)		
I/3(I/3)	548(343)	556(596)		
II/3(II/3)	579(532)	569(494)		
III/3(III/3)	572(621)	574(406)		
R _j (R _j)	31(278)	18(190)		

(注: T1-30表示脉冲导通时间 $T_{on}=1$ ms,关断时间 $T_{off}=30$ ms)

表2 金刚石工具制造的工艺规范

	电流密度/ (A/dm ²)	(通/断时 间)/ms	电极间距/ mm	温度/ ℃	酸碱度 pH	时间/ min	S _阴 :S _阳
沉积底层	100	2/30	60~80	60±1	3.0±0.1	20	1:10
直流上砂	1.5		60~80	60±1	3.0±0.1	60	1:10
沉积加厚	100	2/30	60~80	60±1	3.0±0.1	120	1:10

2.6 金刚石工具的性能检测

性能检测采用 S3S1-300 型、300 mm 落地式磨床，磨料为 SiC 砂轮，转速为 1 440 r/min，以水为冷却剂进行破坏性试验，在相同条件下测得结果见表 3:

表3 金刚石工具寿命试验结果

类型	试样号	寿命/min	平均寿命/min
常规镍	1	9.4	
常规镍	2	8.5	8.95
脉冲 纳米镍	3	14.6	
	4	12.2	13.4

以上结果表明脉冲纳米镍金刚石工具的平均寿命明显高于常规镍，约为其的 1.5 倍，而且具有较高的生产效率，因此脉冲电沉积制备金刚石工具是可行且有效的。

3 结 论

(1) 通过脉冲电沉积制备出纳米晶镍，XRD 分析计算平均晶粒尺寸为 10.3 nm，表面形貌为胞状组织。

(2) 强度随着峰值电流的增加，先增加后减小，最大拉伸强度值高达 900.76 MPa，是常规镍镀层的 2.4 倍。随着占空比的增大，拉伸强度的极值点对应的电流密度增大，当占空比减小到一定值时，拉伸强度值随峰值电流密度的变化趋于平缓。

(3) 从不同占空比条件下所得的曲线综合比较可得：与沉积层的显微硬度不同，拉伸强度的极值点比最大硬度值对应的峰值电流明显偏小，且随着电流密度的增大，强度值的变化都趋于平缓。

(4) 通过正交法得出制造金刚石工具的最佳参数，成功地制造出金刚石工具，性能测试优于常规

镍沉积层。

参考文献:

- [1] 乔桂英,熊毅,荆天辅. 喷射电沉积块体纳米 Co-Ni 晶合金工艺的研究 [J]. 电镀与环保, 2003, 23(2):5-8.
- [2] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学问题 [R]. 2002 科学发展报告, 北京: 科学出版社, 2002: 52-54.
- [3] A.N.基达依哥罗茨基. 龚尧圭, 等译. X 射线结构分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1958:566-574.
- [4] 弗利德里克[美], A.洛温海姆. 北京航空一 0 三教研室译. 现代电镀 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1982. 9.
- [5] 张玉碧, 李照美, 李云东, 等. 脉冲电镀中脉冲参数对镀层显微硬度的影响 [J]. 电镀与涂饰, 2005 (2): 1-3.

作者地址: 郑州市河南农业大学机电学院 450002

Tel: 13937179143

E-mail: ybzgh@126.com



• 学术动态 •

表面工程技术研究进展及应用研讨会 将在重庆召开

在 2005 年 11 月 7 日中国机械工程学会年会于重庆召开之际, 中国机械工程学会表面工程分会将组织召开“表面工程技术研究进展及应用研讨会”。表面工程已成为当今世界材料科学领域和先进制造技术中的热点之一。表面工程对发展循环经济、构建节约型社会发挥着越来越重要的作用。

本次会议将就表面涂覆、表面处理、表面改性、表面复合、表面纳米化、表面预处理或后处理的新技术、新材料、新工艺、新设备以及提高设备及零部件耐磨、减摩、防腐、热障、防磁等表面性能的研究成果及应用经验进行交流; 对表面工程、再制造工程在建设节约型社会中的技术支撑作用进行交流和研讨。

(本刊编辑部)

