

Ni-cBN 复合镀层制备工艺参数对性能的影响

王翠凤¹, 邱锡荣², 李泓原², 黄重铨²

(1. 福建信息职业技术学院 机电工程系, 福州 350003;

2. 高雄应用科技大学 模具工程系, 高雄 80706)

摘 要: 采用复合电镀技术在黄铜基体上制备 Ni-cBN 复合镀层; 研究添加和未添加 CTAB 界面活性剂、镀浴 pH 值、电流密度、镀浴中 cBN 微粉浓度、搅拌速度等参数对复合镀层微观组织、显微硬度和耐磨性的影响。结果表明: 添加 CTAB 能显著提高复合镀层耐磨性, 并且随着镀层 cBN 共析量和分散性的增加复合镀层的耐磨性提高; 适宜的工艺条件如下: CTAB 添加量为 0.15 g/L, 镀浴 pH 值为 3, 电流密度为 4 A/dm², 搅拌速度为 550 r/min, 镀浴中 cBN 浓度为 2.5 g/L。统计分析结果表明: 复合电镀参数间相互影响很大, 未添加 CTAB 时, 电流密度与搅拌速度相互影响最显著; 添加 CTAB 后, 电流密度与 pH 值的相互影响、镀浴中 cBN 微粉含量与搅拌速度的相互影响最显著。

关键词: cBN 微粒; 复合镀层; 复合电镀; 氨基磺酸镍; 界面活性剂 CTAB; 耐磨性

中图分类号: TQ153

文献标志码: A

Effect of preparation parameters on properties of electrodeposited Ni-cBN composite coatings

WANG Cui-feng¹, CHIOU Shi-yung², LI Hung-yuan², HUANG Chung-chuan²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Fujian Polytechnic of Information Technology,
Fuzhou 350003, China;

2. Department of Mold and Die Engineering, National Kaohsiung University of Applied Science, Kaohsiung 80706)

Abstract: The composite coatings of Ni and nano/microsized cBN particle were prepared on Cu substrate using the co-electrodeposition process. The effects of the process variables such as the addition of the CTAB surfactant, pH value, current density, cBN content in the bath and stirring speed of the bath on the microstructure, hardness and abrasion resistance of the coatings were studied. The results indicate that the abrasion resistance for the Ni-cBN film increases with the cBN content in the coating and the film grown in the CTAB-containing bath has greater abrasion resistance than the one without CTAB due to the dispersing effect of CTAB. The suitable operation conditions were found to be as follows: CTAB content of 0.15 g/L in the bath, pH value of 3 in the bath, current density of 4 A/dm², stirring speed of 550 r/min, cBN content of 2.5 g/L in the bath. In addition, the statistics analysis shows that the interaction effects among the process variables are apparent. The interaction effect between the current density and the stirring speed is the highest for the no CTAB-containing bath, while the interaction effects between the current density and pH value and between the cBN content in the bath and stirring speed are obvious for the CTAB-containing bath.

Key words: nano/microsized cBN particle; composite coating; co-electrodeposition; nickel sulfanate; CTAB surfactant; abrasion resistance

金属与不溶性微粉复合电镀技术是将金属与不溶性微粉(第二相固体微粒)同时沉积于阴极基材表面,以获得一般镀层所不能媲美的具备高强度、高硬度、耐高温、抗侵蚀等多种性能复合镀层,从而扩大复合材料的应用范围和延长使用寿命。

大量实验结果表明,金属基复合镀层的性能与第二相微粒的性质、含量及分布等有关^[1-3]。立方氮化硼(Cubic boron nitride, cBN)具有与金刚石相似的物理特性与化学特性,如超高硬度、高耐磨性、低摩擦因数及低膨胀系数等,广泛应用在砂轮磨料、材料研磨抛光、切削刀具表面强化、模具内模面强化等方面。其硬度虽然不如金刚石的高,但其热稳定性远高于金刚石的,并且对铁系金属元素有较高的化学稳定性^[4]。在真空状态下,金刚石加热至 1 300 °C 后会出现石墨化现象,而 cBN 结晶则可耐热至约 1 550 °C 后才转变为柔软的六方氮化硼;在加工铁系金属时,当加工温度达 600 °C 后,金刚石与铁系金属容易产生化学反应,而 cBN 可承受高于 1 000 °C 的加工温度。为提高镀层硬度、耐磨性,扩大复合镀层的应用范围,选用 cBN 微粉作为第二相固体颗粒。

国内外研究复合电镀的文献资料中,以 TiO_2 、 Al_2O_3 、WC、SiC、 ZrO_2 和 Si_3N_4 等^[5-8]作为第二相的研究较多,而以 cBN 作为第二相的研究则较少。LI 等^[9]以尺寸为 104 μm 的 cBN 颗粒作为第二相,李卫平等^[10]则研究 220 μm 的 cBN 颗粒 Ni-cBN 复合电镀,在本研究中,引入尺寸仅为 1 μm 的 cBN 微粉制备 Ni-cBN 复合镀层。与 104 和 220 μm 粒子相比,1 μm 的 cBN 微粒若能在镀层中均匀分布,复合镀层可能表现出更好的性能。

第二相固体微粒性质、在镀层中的含量及分布状态是影响镀层性能的关键因素。本文作者通过制备 Ni-cBN 复合镀层并对其硬度和耐磨耗进行测试,分析镀浴 pH 值、电流密度、镀浴中 cBN 微粉浓度、搅拌速度及界面活性剂对镀层中 cBN 共析量及界面活性剂对 cBN 分散性的影响。借助统计分析软件(SAS JMP 8.02)整理出镀浴 PH 值、电流密度等参数对镀层性能的影响程度,希望为进一步的研究及工业化应用提供参考。

1 实验

1.1 实验原理

由于复合电镀过程的复杂性,使得不溶性固体微粒与金属的共沉积机理至今还没有一个完善、统一的

理论。目前,国内外比较流行的有以下 3 种理论^[11-13]:

1) 机械式俘获机制(Mechanical clading): 通过搅拌,使镀液中不溶性微粒悬浮流经阴极基材表面时发生少部分停留,这就有可能因电镀金属快速沉积而被嵌入镀层中。2) 电泳机制(Electrophoresis mechanism): 电泳运动是指在溶液中的带电粒子受到外加电场的影响所产生的一种运动现象,带电粒子的运动方向取决于其所带电荷;3) 两步吸附理论(Two-step successive adsorption): 吸附原理如图 1^[13]所示,第一步:溶液中不溶性微粉表面被带电离子与溶剂分子覆盖并松散地吸附在阴极表面,形成弱吸附,即可逆的物理吸附。第二步,当带电荷的微粒电泳到双电层内(见图 2)时,由于静电引力的增强,形成依赖于电场的强吸附。第二步是不可逆的,由于界面电压的影响而使微粒固定在阴极表面,被不断增厚的金属镀层所捕获,永久地嵌合在镀层中。

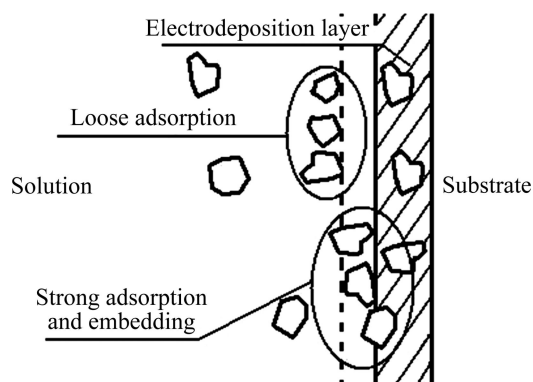


图 1 两阶段吸附示意图^[13]

Fig. 1 Schematic drawing for two-step adsorption^[13]

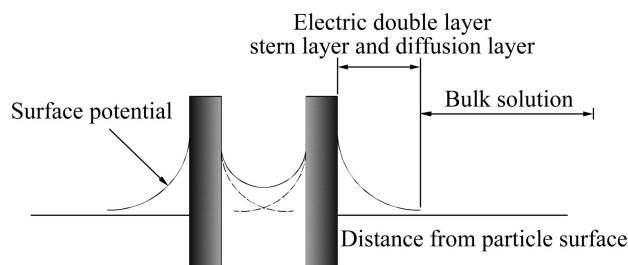


图 2 电双层示意图^[14]

Fig. 2 Schematic drawing for electric double layer^[14]

双电层是指不溶性微粒在溶液中吸附正离子或负离子而形成的双电层结构,包括固定层(Stern layer)和扩散层(Diffusion layer),双电层的电荷状态决定了界面电压(ζ 电位)的正负和大小。

WANG 等^[7]、LI 等^[9]和 NECULA 等^[14]的研究指出,cBN 颗粒在去离子水中界面电压随着 pH 值变化,

等电位点(IEP)时 pH 值为 2.7~3.2, 即在此值时进行复合电镀时 cBN 因带负电而吸附 Ni^{2+} 、 H^+ 等带正电的离子。另外, cBN 颗粒具疏水性(相对 CeO_2 、 Al_2O_3 等颗粒), 界面活性剂的添加有助于润湿表面、降低表面张力而保持 cBN 在溶液的悬浮。使用阳离子型表面活性剂还可以增加静电吸引力, 并对电镀层金属有晶粒细化 and 降低粗糙度的作用^[15-16]。

1.2 实验方法

本实验采用氨基磺酸镍电镀浴, 镍作为复合电镀的金属基质。其调配药剂分别为氨基磺酸镍含四水结晶(Nickel sulfamate tetrahydrate, $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 90 g/L、硼酸(Boric acid, H_3BO_3) 30 g/L、氯化镍含六水结晶(Nickel chloride 6-hydrate, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3 g/L、湿润剂(十二烷基硫酸钠溶剂, Sodium dodecyl sulfate, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$), 50 mL/L, 阳离子型表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵, Cetyl trimethyl ammonium bromide, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, CTAB)。阳极靶材为 95 mm×24 mm×4 mm 的纯镍板(纯度大于 99.9%, SEKOKO), 阴极基材为 25 mm×25 mm 的黄铜片。

阳极与阴极基材电镀前先分别用超声波震荡(Elma E30H)30 s 后进行碱性脱脂及酸洗活化, 确保除去材料表面的油脂及氧化层。将平均粒径 1 μm 的立方氮化硼不溶性微粉(cBN, 捷斯奥企业有限公司生产)加入到镀浴溶液后超声波震荡 30 min, 再磁石搅拌(Corning PC420 Stirrer/Hot Plate)30 min, 放入阴极与阳极固定间距为 30 mm、容量为 200 mL 烧杯中, 最后将此装置放置在磁石搅拌机上进行恒温加热及搅拌, 开始复合电镀实验, 电镀时间为 2 h。

本研究基础电镀工艺参数如表 1 所列。实验时仅改变表中单一参数, 其他参数不变。对所制备的复合镀层进行硬度测量及耐磨耗试验, 用扫描式电子显微镜进行镀层微观形貌观察, 并借助定量影像分析软件对镀层中 cBN 共析量进行分析, 最后用统计分析软件(JMP)进行参数影响效应分析。

表 1 Ni-cBN 复合电镀基础工艺参数

Table 1 Basic process variables for co-electrodeposition of Ni-cBN

pH of bath	Current density/($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	Stirring speed/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	cBN content in bath/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	CTAB content in bath/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
3.0	4	1 100	1	0.15

2 结果与讨论

2.1 界面活性剂对复合镀层的影响

调节镀液中界面活性剂 CTAB 的含量, 其他电镀工艺参数不变(见表 1), 制备不同的 Ni-cBN 复合镀层, 其 SEM-BEI 像如图 3 所示, 经影像分析软件得到的 CTAB 含量对复合镀层中 cBN 共析量影响结果如图 4 所示。

由图 3 和 4 可知, 镀层中 cBN 共析量与分散性先随着镀浴中 CTAB 含量增加而上升。随着 CTAB 的增加, 湿润性和分散性得到改善, 粒子分散不容易沉淀在镀槽底部, 另外, cBN 表面吸附正电荷的几率增加, 与阴极基材表面接触机会加大, 提高了 cBN 共析量。然而, CTAB 含量增加至 0.15 g/L 时, cBN 共析量达到最大值, 为 9.31%。其原因是 CTAB 的含量增加将促进 cBN 表面带电分子数量的增加, cBN 间排斥力增大, 阴极基材表面单位面积内容纳的 cBN 数量减少, 另外阳离子型表面活性剂也会对阴极基材表面产生一定的吸附作用, 所以 CTAB 含量达到某一值后, 降低了吸附 Ni^{2+} 的 cBN 的沉积比例, cBN 共析量下降。CTAB 继续增加, 因电流密度等电镀参数不变, 镍金属的析出速率不变, 镍包覆 cBN 能力达到饱和, cBN 在阴极的共析量与分散性不再随着镀浴中 CTAB 含量的增加而增加。

CTAB 含量增加至 0.15 g/L 时, cBN 共析量达到最大值, 为 9.31%。

2.2 pH 值对复合镀层的影响

固定其他电镀工艺参数, 仅改变镀浴的 pH 值, 分别在有无添加 CTAB 的镀浴中进行复合电镀, 实验结果如图 5 和图 6 所示。

由图 5 和图 6 可知, cBN 共析量先随着镀浴 pH 值上升而升高, 原因是随着 pH 值的升高, 镀浴中 H^+ 浓度下降, 降低了由于析氢引起的微粒在阴极表面不黏附的不利影响, 有利于提高 cBN 共析量; 但是 pH 值过高, 则可能产生高度分散的镍氢氧化物 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni^{2+} 浓度降低, 同时镀液中 H^+ 数量减少, 使 cBN 微粒可吸附的正电荷数减少, 导致在电场力作用下到达阴极表面的 cBN 微粒数量减少, cBN 共析量下降。因此, 控制镀液的 pH 值在 3 左右为宜。

添加 CTAB 后, 因为存在界面电压, cBN 微粒在一定 pH 值的镀液中会吸附正电荷而形成双电层结构, 其扩散层受离子浓度及界面活性剂的影响, 当离子浓

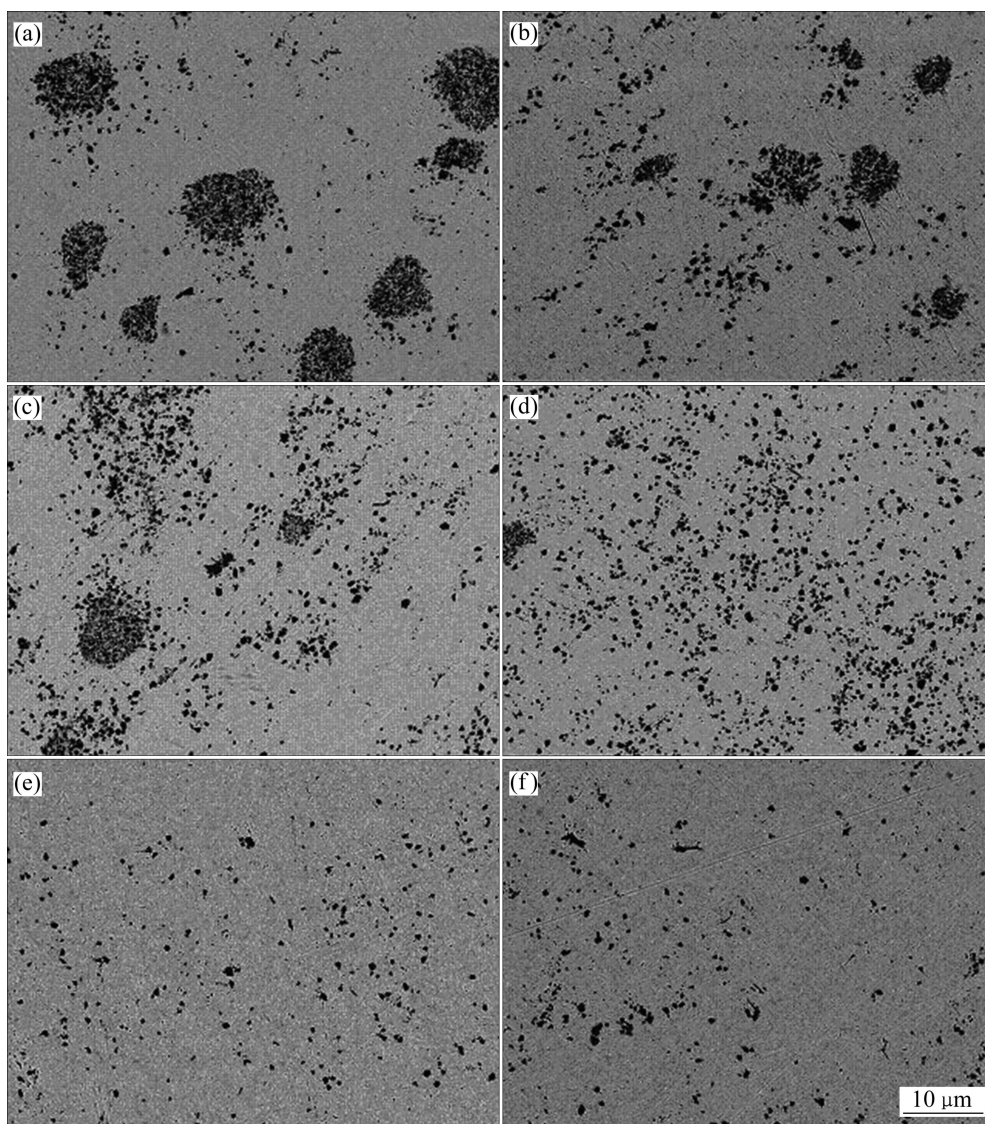


图 3 不同 CTAB 含量的 cBN 复合镀层 SEM-BEI 像

Fig. 3 SEM-BEI images of cBN particle distribution with different contents of CTAB in bath: (a) 0; (b) 0.05 g/L; (c) 0.1 g/L; (d) 0.15 g/L; (e) 0.2 g/L; (f) 0.25 g/L

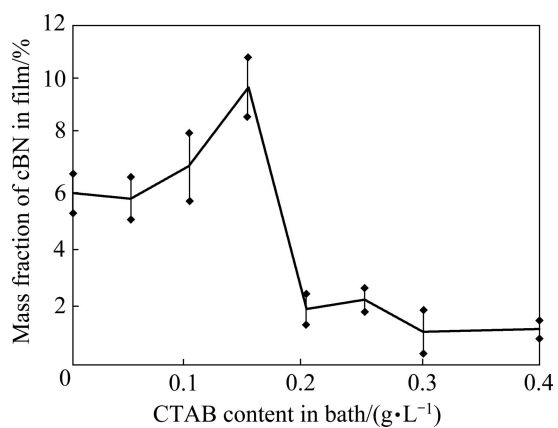


图 4 CTAB 含量对 cBN 共析量的影响

Fig. 4 Effect of CTAB content in bath on cBN content in coating

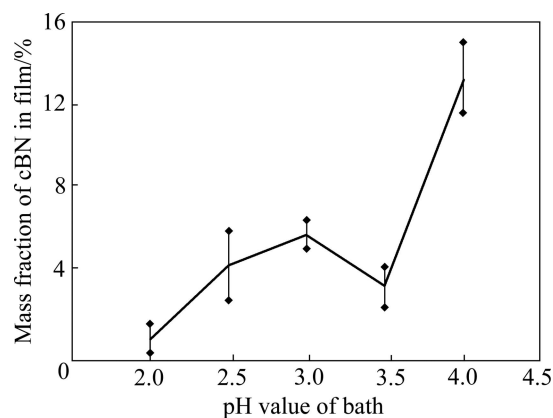


图 5 未添加 CTAB 时镀浴 pH 值对 cBN 共析量的影响

Fig. 5 Effect of pH value of bath on cBN content in coating without CTAB

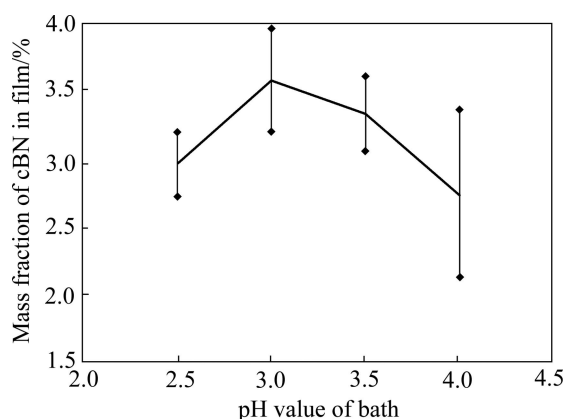


图 6 添加 CTAB 时镀浴 pH 值对 cBN 共析量影响

Fig. 6 Effect of pH value of bath on cBN content in coating with addition of CTAB

度高时, 容易挤压扩散层, 降低吸附正离子的机会。加入阳离子型 CTAB, 与黏附 Ni^{2+} 的 cBN 产生排斥, 导致与界面电压成正比的电渗流降低, 所以降低了阴极基材吸附正离子的机会, 与未添加 CTAB 相比, 整体 cBN 共析量降低。

2.3 电流密度对复合镀层的影响

在相同的电镀工艺参数下, 仅改变电流密度, 分别在有无添加 CTAB 的镀浴中进行复合电镀, 图 7 中明显可见 3 个 cBN 含量高峰。经实验分析, 在低电流密度时, 电场力较小, 机械俘获机制的效果远胜过电泳机制的, 镀浴中金属离子析出速率缓慢, 无法快速将停留在阴极基材表面的 cBN 包覆, 所以 cBN 共析量偏低。当电流密度升高时, 阴极极化过电位增大, 电场力增强, 镀浴中不仅金属离子析出速率加快, 同时阴极对吸附着正离子的 cBN 颗粒的静电引力也随之增强, 电泳速率加速, 导致 cBN 在电泳机制与机械俘获机制双重效应下, 析出比值明显上升。电流密

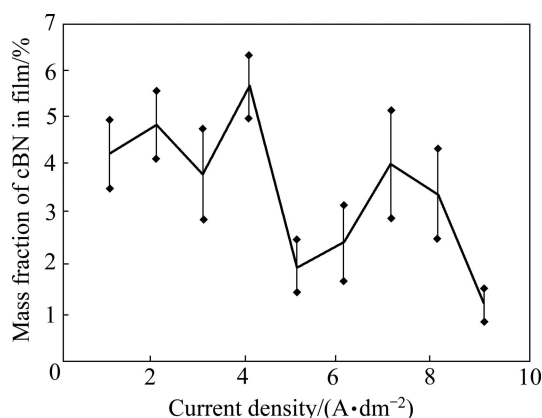


图 7 未添加 CTAB 时电流密度对 cBN 共析量影响

Fig. 7 Effect of current density in bath containing no CTAB on cBN content in coating

度再继续提高, 基质金属的沉积速率加快, 而颗粒被输送到阴极附近并被嵌入镀层速度跟不上基质金属的沉积速度, 此外, 由于黏附在阴极表面的固体颗粒覆盖住了部分阴极表面, 而固体颗粒是不导电的, 因而使阴极真实电流密度减小, 从而减小了阴极极化的过电位, 妨碍分散相颗粒与基质金属的共沉积, 导致 cBN 共析量相对下降。

复合电镀因受到不溶性粒子及其表面状态的影响, 使共析行为变得复杂。ARUNA 等^[17]研究 Ni-CeO₂ 复合电镀与本实验 Ni-cBN 共析量随电流密度的变化趋势类似。

添加 CTAB 时 cBN 共析量随着电流密度上升而下降(见图 8)。阳离子型 CTAB 的添加增加了静电吸引力, 同时也有效改善电镀过程中产生的气泡及电极反应过电压的现象, 这样, 在高电流密度时, 阴极极化得到改善, 提高了镍离子的沉积速率, 而 cBN 沉积速度相对于镍离子沉积速度降低, 所以 cBN 共析量下降, 电流越大这种现象越明显。综合比较图 7 和图 8 可知, 选择电流密度为 4 A/dm² 为最佳值。

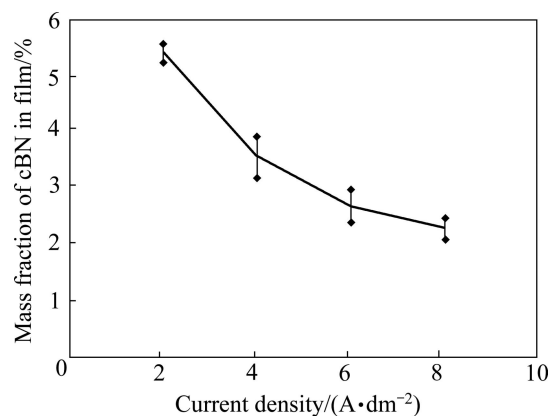


图 8 添加 CTAB 时电流密度对 cBN 共析量的影响

Fig. 8 Effect of current density in bath containing CTAB on cBN content in coating

2.4 镀浴中 cBN 浓度对镀层的影响

有无添加 CTAB 制备复合镀层时 cBN 共析量与镀浴中 cBN 浓度的关系如图 9 和图 10 所示。

cBN 共析量随着镀浴中 cBN 浓度增加而增加。cBN 浓度提高, 到达阴极基材表面的微粒增加, 嵌入镀层的几率增大, cBN 共析量增加。但是镀浴中微粉的含量有一个临界值, 未添加 CTAB 时, cBN 浓度为 2.5 g/L 时其共析量达到最高值, 若再继续提高浓度, 团聚现象加剧, 而不易泳动到阴极, 甚至产生沉淀现象, 另外, 因为 Ni^{2+} 沉积速率未变, 镀层中金属基值相对过低使得 cBN 无法被包覆在镀层中, 以及微粒在镀液中的无规则运动阻碍金属离子向阴极的定向移动, 同时不带电 cBN 微粒覆盖在阴极表面阻止了 cBN

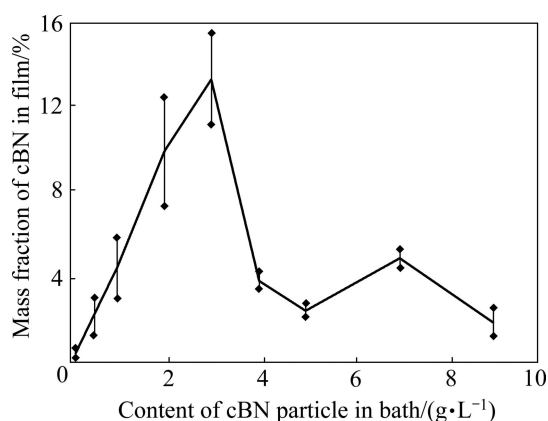


图 9 未添加 CTAB 时镀浴中 cBN 浓度对 cBN 共析量的影响
Fig. 9 Effect of cBN content in bath containing no CTAB on cBN content in coating

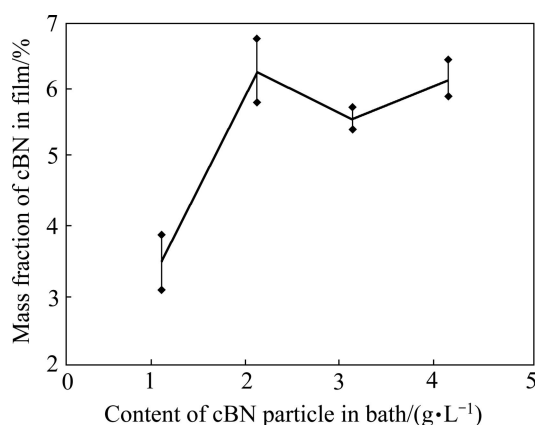


图 10 添加 CTAB 时镀浴中 cBN 浓度对 cBN 共析量的影响
Fig. 10 Effect of cBN content in bath containing CTAB on cBN content in coating

微粒的继续沉积,从而使镀层中微粒的含量大幅下降,由 14%左右下降到 3%。

添加 CTAB 后, cBN 含量震荡下滑点明显不同,且 cBN 共析量明显降低。未加 CTAB 时,镀浴中 cBN 微粉出现团聚效应,虽然提高镀浴中 cBN 含量增加了 cBN 与阴极基材表面接触机会,但无法有效控制 cBN 在单位时间与阴极基材的接触量,造成过高的 cBN 不溶性微粉残留在阴极基材表面。添加 CTAB 时 cBN 微粒分散而稳定的悬浮在溶液中,并促进 cBN 吸附 H⁺、Ni²⁺等阳离子带正电,带正电荷的 cBN 互相排斥,减慢了向阴极移动的速度,与界面电压成正比电渗流降低,所以降低了吸附正离子的机会,与未添加 CTAB 相比 cBN 共析量减少。另外,电流密度等电镀参数不变情况下,镍离子的析出量不变,镍包覆 cBN 能力达到饱和,也使得 cBN 在阴极的共析量不再受镀浴 cBN 浓度的影响,所以镀层 cBN 含量趋势平缓。综合比较图 9 和图 10 可知,镀浴中 cBN 浓度最佳值为 2.5 g/L。

2.5 搅拌速度对复合镀层的影响

不改变其他电镀工艺参数,分别在有无添加 CTAB 下进行实验, cBN 共析量与镀浴搅拌速度关系分别如图 11 和图 12 所示。

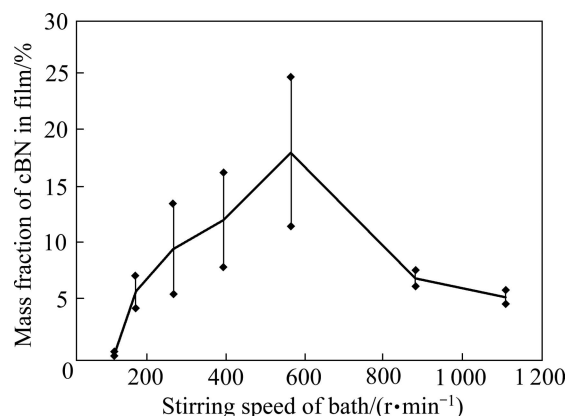


图 11 未添加 CTAB 时搅拌速度对 cBN 共析量的影响
Fig. 11 Effect of stirring speed for bath containing no CTAB on cBN content in coating

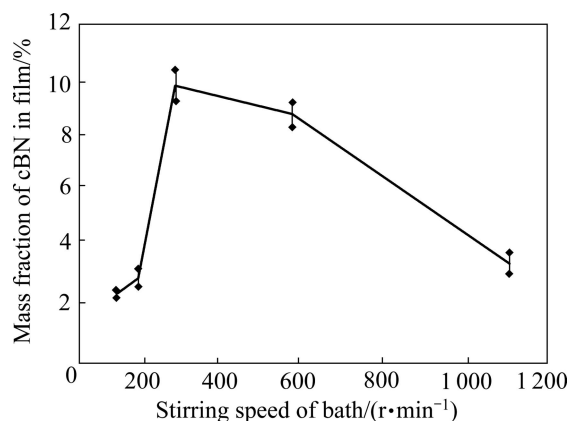


图 12 添加 CTAB 时搅拌速度对 cBN 共析量的影响
Fig. 12 Effect of stirring speed for bath containing CTAB on cBN content in coating

搅拌作用可以使镀浴中 cBN 很好地悬浮起来,为微粒和阴极的接触创造条件,而当微粒停留在阴极表面时,就有可能被电沉积的金属嵌入镀层中。因此,随着镀浴搅拌速度提高, cBN 共析量增加。但是搅拌速度过快,微粒难以在阴极表面吸附,反而使已经黏附在阴极表面尚未被基质金属嵌牢的 cBN 微粒被运动的微粒和镀液切向力冲掉^[2]。因此,复合镀层的 cBN 共析量先是随搅拌速度的提高而上升,达到最大值之后又转变为下降的趋势。

比较图 11 及图 12 发现,搅拌速度对有无添加 CTAB 时 cBN 共析量的影响虽然趋势一致,但是两趋势的最高点及下降斜率不同。图 11 中 cBN 共析量升高至搅拌速度约 550 r/min 后下降,而图 12 中 cBN 共析量大幅升高至搅拌速度约 250 r/min 后下降,趋势也

渐缓。经分析, CTAB 的添加促进镀浴中 cBN 表面吸附正电荷数增加且互相排斥, 阴极基材表面单位面积下能同时存在的 cBN 数量减少, 所以添加 CTAB 小于未添加 CTAB 时 cBN 共析量。

比较图 11 和图 12, 未添加 CTAB 搅拌速度最佳值为 550 r/min, 在添加 CTAB 后, 此搅拌速度 cBN 共析量下降很少, 因此综合考虑确定搅拌速度 550 r/min 为最佳值。

2.6 复合镀层的显微硬度与耐磨耗试验分析

对相同电镀工艺条件下制备的平均厚度为 (300±20) μm 纯镍层及不同 cBN 含量的 Ni-cBN 复合镀层, 在相同载荷(0.25 N)下进行维氏硬度测量, 测量数据见表 2。

纯镍层硬度值为 216.14HV, 含有 cBN 镀层硬度明显高于纯镍层, 说明添加 cBN 硬质颗粒能有效提高

镀层的硬度。
依据材料强化理论, 复合镀层硬度值随着镀层中 cBN 共析量的增加而升高, 然而从表 2 及图 13 发现, 复合镀层硬度值不仅与 cBN 的含量有关, 还受到其分

表 2 镀层硬度测量结果
Table 2 Hardness of coatings

Sample No.	Mass fraction of cBN coating/%	Hardness, HV
1	0(Pure nickel)	216.14
2	6.25	355.14
3	7.69	517.66
4	9.57	360.20
5	10.33	375.06
6	12.56	288.97
7	15.98	306.77

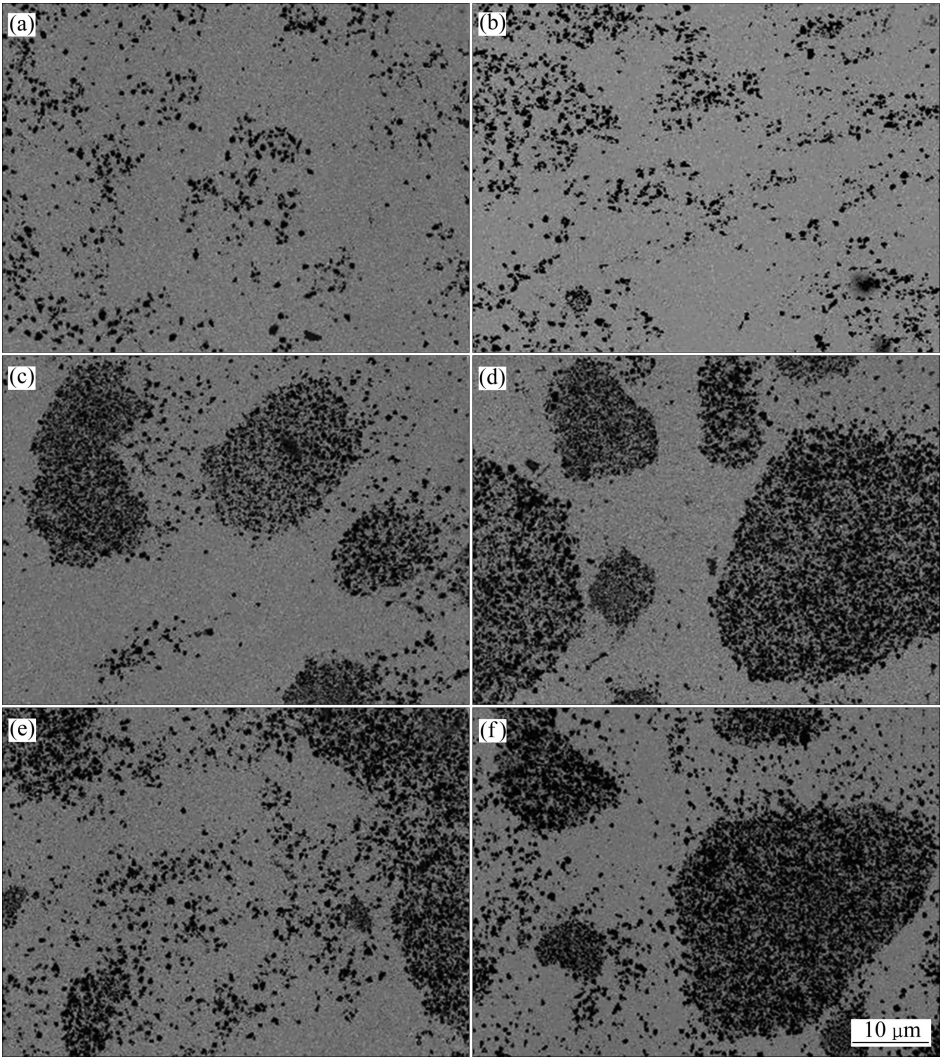


图 13 不同 cBN 共析量的复合镀层 SEM-BEI 像
Fig. 13 SEM-BEI images for coatings with different mass fractions of cBN particles: (a) 6.25%; (b) 7.69%; (c) 9.57%; (d) 10.33%; (e) 12.56%; (f) 15.98%

散性的影响。散布强化理论表明,在相同强化因子含量下,复合材料的强化效能随着强化因子的分散性上升而提高。

比较图 13(a)与(b), (c)与(d)及(e)与(f)可知,每组试样的分散性接近。在分散性接近情况下,对复合镀层的硬度值比较(见表 2)结果说明,分散性接近的情况下,镀层硬度值随着 cBN 共析量上升而升高。

在 cBN 共析量接近、复合镀层分散性差别很大的情况下进行硬度比较,结果如图 13(b)和(f)所示,虽然 cBN 共析量 15.98% 远高于 7.69%,但 15.98% 时 cBN 分散性极差,镀层硬度值仅 306.77HV;而 7.69% 时,镀层硬度值达到 517.66HV。结果说明 cBN 含量接近,镀层硬度值随着 cBN 分散性上升而提高。

分别对有、无添加 CTAB 下制备的复合镀层,在室温环境、相同磨耗时间、单位面积及固定载荷下,以等速度往复运动进行磨耗测试,其试验结果如图 14 所示。

复合镀层磨耗质量损失随着镀层中 cBN 共析量增加而下降,添加 CTAB 的镀层明显比未添加 CTAB 的镀层更耐磨。

复合镀层的耐磨性随着所添加的硬质微粒含量及分散性上升而增强,虽然未添加 CTAB 时镀层中 cBN

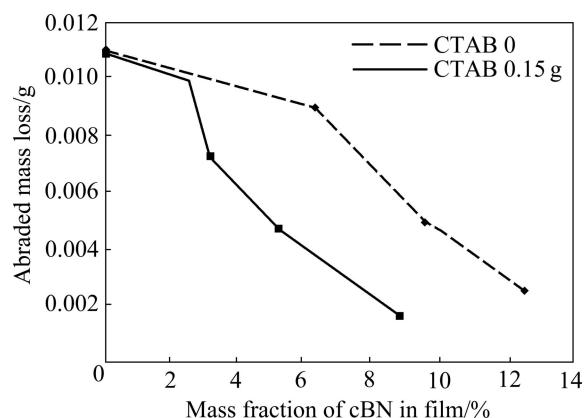


图 14 镀层中 cBN 含量对镀层磨耗的影响

Fig. 14 Effect of cBN content in coating on abraded mass loss for baths with and without CTAB

共析量较添加 CTAB 时的偏高,但是由于未添加 CTAB 时, cBN 分散性较差,所以相同条件下磨耗损失较大。

2.7 复合镀层参数效应的统计分析

在本研究中采用统计分析方法,借助计算机软件(JMP 8.0.2SAS)分别对有、无添加 CTAB 的镀浴进行各电镀参数对镀层中 cBN 共析量影响关系探讨,分析结果如图 15 和图 16 所示。

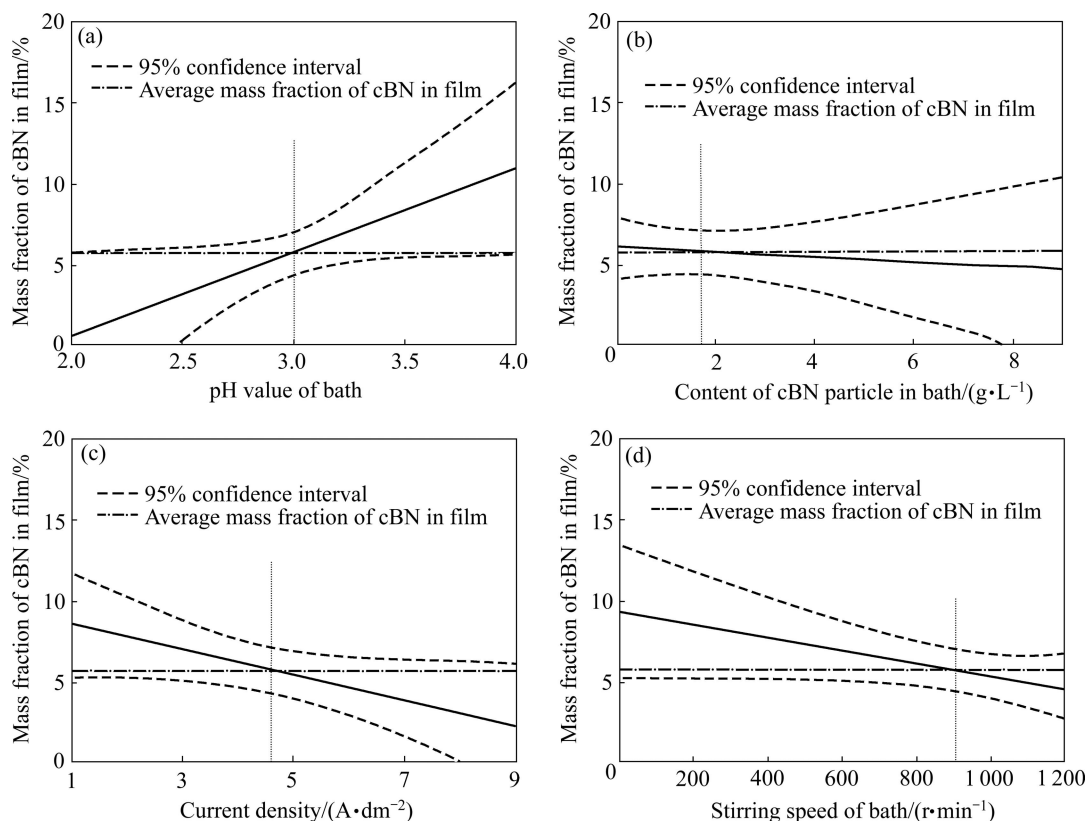


图 15 未添加 CTAB 时电镀参数对 cBN 共析量影响的 JMP 分析图

Fig. 15 JMP analysis for effects of process variables in bath containing no CTAB on cBN content in coating: (a) pH; (b) Content of cBN particle in bath; (c) Current density; (d) Stirring speed of bath

未添加 CTAB 的镀浴中, 其相关电镀参数对 cBN 共析量影响由大到小的顺序如下: 镀浴 pH 值、电流密度、镀浴搅拌速度、镀浴中 cBN 浓度。添加 CTAB 时其相关电镀参数对 cBN 共析量影响由大到小的顺

序如下: 电流密度、镀浴中 cBN 浓度、镀浴 pH 值、镀浴搅拌速度。

此外, 电镀参数间的相互影响分析, 结果如图 17 和图 18 所示。

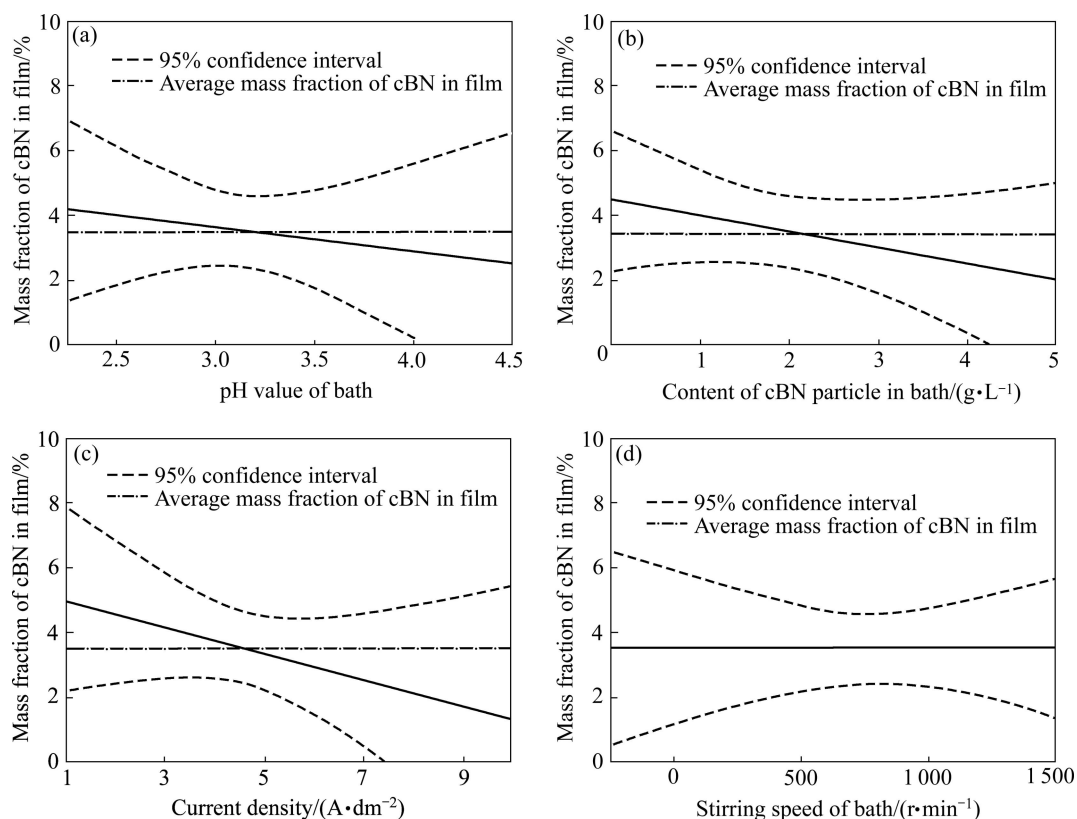


图 16 添加 CTAB 时电镀参数对 cBN 共析量影响的 JMP 分析图

Fig. 16 JMP analysis for effects of process variables in bath containing CTAB on cBN content in coating: (a) pH; (b) Content of cBN particle in bath; (c) Current density; (d) Stirring speed of bath

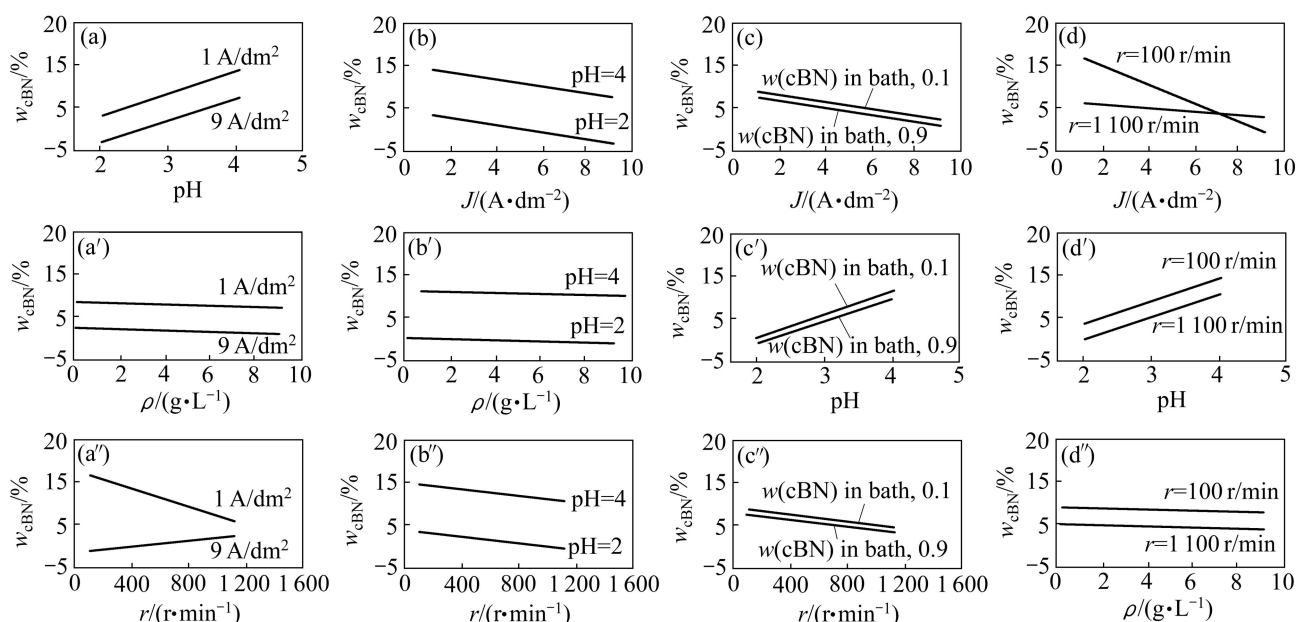


图 17 未添加 CTAB 时电镀参数相互影响的 JMP 分析图

Fig. 17 JMP analysis of interaction effects among process variables for bath containing no CTAB on cBN content in coating (w_{cBN} is mass fraction of cBN in film)

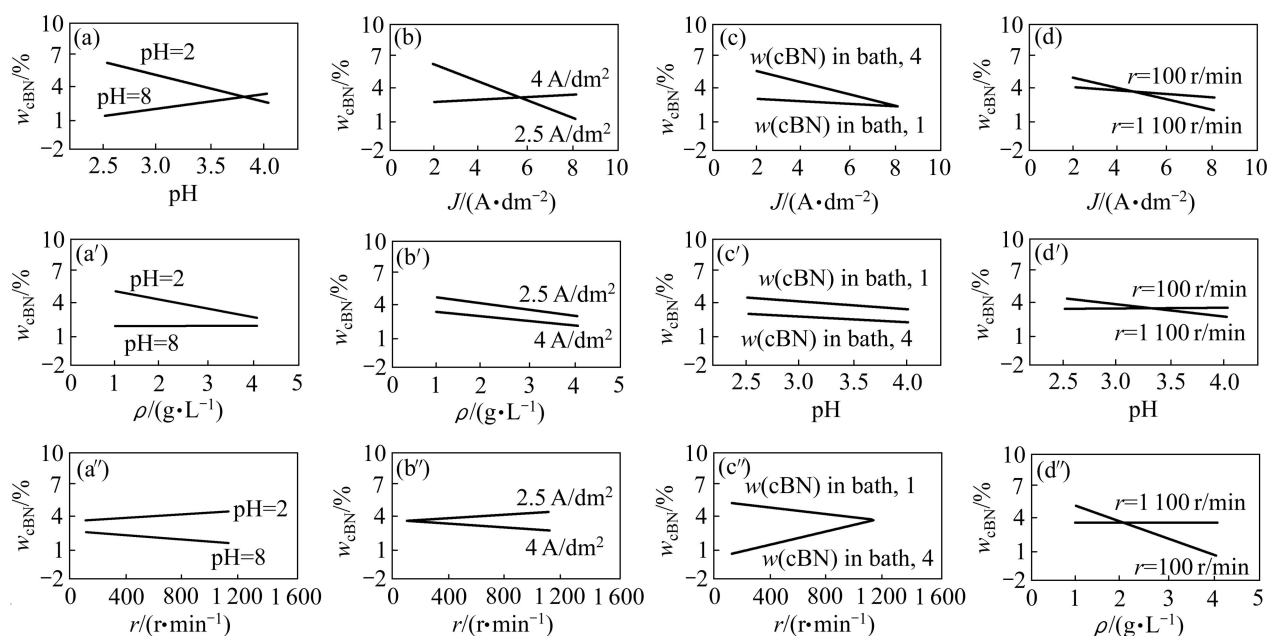


图 18 添加 CTAB 时电镀参数相互影响的 JMP 分析图

Fig. 18 JMP analysis of interaction effects among process variables for bath containing CTAB on cBN content in coating (w_{cBN} is mass fraction of cBN in film)

由图 17 得知, 电流密度与镀液搅拌速度存在显著的相互影响。所以, 在没有界面活性剂化学能干扰下, 电场、磁场(磁性搅拌源)与力场的相互干扰是难以避免的。

由图 18 中得知, 添加 CTAB 时电镀参数间的相互作用更加显著, 由大到小的顺序如下: 电流密度与镀液 pH 值的相互影响、镀液中 cBN 浓度与搅拌速度的相互影响、电流密度与镀液中 cBN 浓度的相互影响、镀液 pH 值与搅拌速度的相互影响、电流密度与搅拌速度的相互影响, 其中以镀液 pH 值与 cBN 浓度的相互影响效应最不明显。所以, 添加界面活性剂后所产生电化学能的增加, 造成复合电镀参数间互相影响的因素增多, 因此交互影响情况就更复杂。

3 结论

1) 适当添加 CTAB 可以有效改善 cBN 微粒在镀层中的分散性, 提高复合镀层硬度, 提升耐磨性能。

2) 充分分析不同电镀工艺条件下对镀层 cBN 共析量的影响曲线, 综合 SEM 像、磨损分析和硬度测试的结果, 确定的 Ni-cBN 复合电镀工艺参数如下: CTAB 添加量为 0.15 g/L, 镀液 pH 值为 3, 电流密度为 4 A/dm², 搅拌速度为 550 r/min, 镀液中 cBN 浓度为 2.5 g/L。

3) 统计分析显示, 不添加 CTAB 时镀液 pH 值对 cBN 共析量影响最大, 镀液中 cBN 浓度对 cBN 共析量影响最小。此外, 电流密度与镀液搅拌速度间相互影响最显著。添加 CTAB 时电流密度对 cBN 共析量影响最大, 镀液搅拌速度对 cBN 共析量影响最小, 此外, 电流密度与镀液 pH 值相互影响及镀液中 cBN 微粉浓度与搅拌速度相互影响最显著。

REFERENCES

- [1] 毕晓勤. 工艺参数对 Ni-SiC 复合镀层组织和性能的影响[J]. 材料工程, 2007(5): 39-42.
BI Xiao-qin. Effects of technology parameters on microstructure and properties of Ni-SiC composite coatings[J]. Material Engineering, 2007(5): 39-42.
- [2] 华小社, 王红军, 杜宝中, 缪叶飞. 纳米碳化硅-镍复合电镀的研究[J]. 西安理工大学学报, 2006, 22(3): 331-334.
HUA Xiao-she, WANG Hong-jun, DU Bao-zhong, MIAO Ye-fei. A study of Ni-SiC nano-composite plating process[J]. Journal of Xi'an University of Technology, 2006, 22(3): 331-334.
- [3] 王晋春, 程旭东, 李丹虹, 杨章富, 欧阳贵. Ni-W-SiC 纳米复合电镀工艺的研究[J]. 材料工程, 2006(3): 25-28.
WANG Jin-chun, CHENG Xu-dong, LI Dan-hong, YANG Zhang-fu, OUYANG Gui. Study on Ni-W-SiC nanometer electrodeposition process[J]. Material Engineering, 2006(3): 25-28.
- [4] MIRKARIMI P B, MCCARTY K F, MEDLIN D L. Review of

- advances in cubic boron nitride film synthesis[J]. *Materials Science and Engineering*, 1997, R21: 47–100.
- [5] LIN C S, LEE C Y, CHANG C F, CHANG C H. Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200: 3690–3697.
- [6] 谭澄宇, 郑子樵, 陈 准. Ni-Al₂O₃ 纳米复合电镀工艺的初步研究[J]. *材料保护*, 2003, 36(4): 43–45.
- TAN Cheng-yu, ZHENG Zi-qiao, CHEN Zhun. Electroplating process of nano-Ni-Al₂O₃ composite coatings[J]. *Materials Protection*, 2003, 36(4): 43–45.
- [7] WANG Sheng-chang, WEI Wen-cheng. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78: 574–580.
- [8] 周月波, 张海军. Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的摩擦磨损性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(3): 448–451.
- ZHOU Yue-bo, ZHANG Hai-jun. Friction and wear resistance of the as co-deposited Ni-CeO₂ nanocomposite coating[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(3): 448–451.
- [9] LI Fan, ZHANG Deng-Jun. Nickel coating on hexagonal boron nitride particles by chemical plating[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2007, 38: 149–156.
- [10] 李卫平, 王志伟, 刘慧丛, 朱立群. 上砂工艺对复合电沉积立方氮化硼镀层性能的影响[J]. *中国科技论文在线精品论文*, 2010, 3(20): 2110–2116.
- LI Wei-ping, WANG Zhi-wei, LIU Hui-cong, ZHU Li-qun. Effect of CBN embedding methods on the properties of composite electrodepositing coatings[J]. *Highlights of Sciencepaper Online*, 2010, 3(20): 2110–2116.
- [11] SARKAR P, NICHOLSON P S. Electrophoretic deposition: Mechanisms, kinetics, and application to ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(8): 1987–2002.
- [12] 冯秋元, 李廷举, 金俊泽. 复合电镀机理研究及最新进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(3): 559–565.
- FENG Qiu-yuan, LI Ting-ju, JIN Jun-ze. Research on the mechanism of composite electroplating and its latest progress[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(3): 559–565.
- [13] GUGLIELMI N. Kinetics of deposition of inert particles from electrolytic bath[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, 119(8): 1009–1012.
- [14] NECULA B S, APACHITEI I, FRATILA-APACHITEI L E, TEODOSIU C, DUSZCZYK J. Stability of nano-/micro-sized particles in deionized water and electroless nickel solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314: 514–522.
- [15] JOBST K, GRAHL A, GRUNER W, WARLIMONT H. Hardening and smoothing effects of lignin sulfonates on the electrodeposition of lead[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27: 455–461.
- [16] GOMES A, DA SILVA PEREIRA M I, MENDONCA M H, COSTA F M. Zn-TiO₂ composite films prepared by pulsed electrodeposition[J]. *J Solid State Electrochem*, 2005, 9: 190–196.
- [17] ARUNA S T, BINDU C N, EZHIL SELVI V, WILLIAM GRIPS V K, RAJAM K S. Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(24): 6871–6880.

(编辑 龙怀中)