

添加稀土元素对精密电铸层组织与性能的影响

雷卫宁^{1,2}, 朱荻²

(1. 江苏技术师范学院机电研究所, 江苏常州 213001; 2. 南京航空航天大学机电工程学院, 江苏南京 210016)

摘要: 将稀土 LaCl_3 作为添加剂, 进行精密电铸试验, 研究了稀土阳离子对铸液特性、铸层微观结构及其性能的影响, 分析了稀土阳离子在阴极沉积表面的作用机理。结果表明: 稀土阳离子在沉积表面能产生特性吸附, 具有增强阴极极化、提高沉积过电位和细化铸层晶粒的作用; 沉积过程中晶粒在(111)晶面方向上存在明显的择优生长取向; 铸层的显微硬度得到显著提高。

关键词: 电铸层; 稀土 LaCl_3 ; 极化曲线; 显微硬度

中图分类号: TG153.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3738(2006)12-0023-04

Effects of Rare Earth Added to Sulfamate Solution on the Microstructure and Properties of Electroformed Layers

LEI Wei-ning^{1,2}, ZHU Di²

(1. Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, China;

2. Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The effects of rare earth LaCl_3 added to the basic sulfamate solution on electrolyte characteristic and microstructure and properties of electroformed nickel layers were studied. The action mechanism of LaCl_3 on the surface of cathodic electrode was discussed. It has been found that the cathodic polarization of the electrodeposition process is increased due to occurring of LaCl_3 special adsorption on electrode surface, which could result in crystal refining of electroformed layers. Moreover, the crystal orientation has strong (111) texture, and the micro-hardness could be improved substantially with the addition of LaCl_3 .

Key words: electroformed layer; rare earth LaCl_3 ; polarization curve; micro-hardness

0 引言

电铸是通过阴极芯模金属电沉积原理制取金属零部件的一种精密特种加工方法, 非常适合制造复杂、异型和精密的金属零件, 在精密模具、航空宇航和微细制造等领域得到了很多应用^[1]。现代科技的发展, 对铸层性能提出了更高的要求, 而制备晶粒细小、组织致密的铸层是提高其性能的一个重要手段。根据电沉积原理, 增强阴极沉积表面极化、提高阴极沉积过电位是获得晶粒细小、组织均匀的沉积层的一个重要条件^[2]。在电铸过程中, 通常采用加入添加剂等方法来达到细化晶粒的目的。由于添加剂在

电铸过程中会有不同程度的损耗, 铸液成分不易控制; 而且有的添加剂中的有害元素易沉积至铸层中, 严重影响铸层性能。如在电铸镍时通常加入含硫的有机添加剂, 在铸层晶界上会形成硫化物, 导致其中、高温性能急剧恶化^[3]。因此, 研究、选择合适的添加剂具有重要的实际意义。

稀土元素本身具有独特的物理和化学性质, 对镀液特性会产生积极的影响。如在相关的镀铬、镀锡和复合镀等方面, 稀土元素已得到了成功的应用^[4,5]。但稀土在精密电铸技术中的研究与应用还鲜见报道。作者主要以金属镍为研究对象, 普通氨基磺酸盐溶液为基础电铸液, 通过向铸液中添加稀土 LaCl_3 化合物, 研究不同的稀土添加量即稀土阳离子对电铸液特性、铸层微观结构以及力学性能的影响, 并探讨其作用机理。

1 试样制备与试验方法

试验所用试剂均为分析纯, 溶剂为蒸馏水, 配制

收稿日期: 2005-12-10; 修订日期: 2006-05-20

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目(04KJB460032);

中国博士后科学基金资助项目(2004035663)

作者简介: 雷卫宁(1963—), 男, 江苏常州人, 副教授, 博士后。

导师: 朱荻教授

电铸液组分为:300 g·L⁻¹氨基磺酸镍,30 g·L⁻¹硼酸,15 g·L⁻¹氯化钠,0.5 g·L⁻¹十二烷基磺酸钠和适量 LaCl₃。电铸采用直流恒流电源,赫尔电解槽。阳极为可溶性镍板,并在电铸试验过程中采用过滤吸附手段,以防阳极泥污染铸液。阴极为不锈钢板(1Cr18Ni9Ti),截面尺寸为 20 mm × 50 mm,非沉积面用绝缘胶作屏蔽处理,阴、阳极面积比为 1:2。

将稀土微粒加入铸液后,用磁力搅拌仪搅拌,搅拌速度 1 000 r/min。电铸工艺参数:阴极电流密度 1~8 A·dm⁻²,铸液 pH 值为 4.2,铸液温度 45℃。采用控制电量方法,保证电铸层厚度在 60 μm 左右,获得的沉积层结构致密,无针孔。沉积完毕后,试样进行脱模、清洗和干燥,备用。

用普林斯顿应用研究公司 263 A 型电化学综合分析仪测定铸液极化曲线和微分电容,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。用场发射 LEO-1530VP 型扫描电镜(SEM)、D/max-rC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析铸层的晶粒大小和相结构。采用铜靶,波长为 0.154 1 nm,电压为 40 kV;用 HXS-1000A 型数字式智能显微硬度仪测定铸层显微硬度,载荷 0.49 N,保持时间 10 s。

2 试验结果与分析

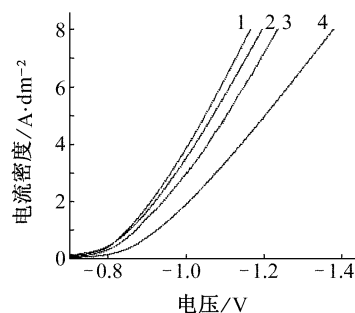
2.1 稀土加入量对铸液特性的影响

2.1.1 对极化曲线的影响

由图 1 可见,在相同的电流密度下,添加 LaCl₃ 后阴极极化现象有了明显增强。其中,LaCl₃ 添加量从 0.5 g·L⁻¹到 1.0 g·L⁻¹时,阴极极化增大现象最为显著。其原因可以认为铸液中加入 LaCl₃ 后,稀土阳离子在阴极表面上发生特性吸附,改变了阴极界面的双电层结构,使得镍原子不易达到正常的晶格结点,阴极极化现象得到明显增强。试验中还发现当 LaCl₃ 添加量超过 1.0 g·L⁻¹后阴极极化曲线不再发生明显变化,极化现象趋缓。因此选择 LaCl₃ 添加量为 1.0 g·L⁻¹来研究其对铸液特性、电铸层微观结构和性能的影响。

2.1.2 对微分电容的影响

由图 2 可见,添加 LaCl₃ 后,在-0.7~-1.4 V 电位范围内,电铸液微分电容比基础铸液的低,表明 LaCl₃ 在阴极表面有吸附行为。其原因是稀土元素具有较强的内吸附性,稀土离子是少数的能在电极表面发生特性吸附的阳离子,特性吸附使电极界面双电层结构发生变化。稀土阳离子与氨基磺酸镍中的氨基磺酸根形成络阴离子,吸附在阴极表面结晶

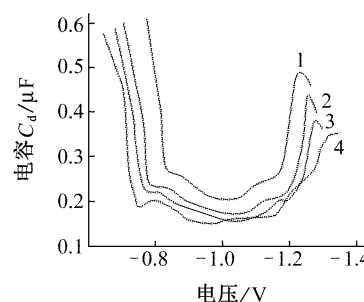


1. 基础铸液 2. 基础铸液+0.2 g·L⁻¹ LaCl₃
3. 基础铸液+0.5 g·L⁻¹ LaCl₃ 4. 基础铸液+1.0 g·L⁻¹ LaCl₃

图 1 稀土 LaCl₃ 对阴极表面极化的影响

Fig. 1 Influence of different rare earth LaCl₃ contents on cathode surface polarization

生长点上,降低金属镍离子的放电速度,抑制某些晶面的生长,其结果有利于新的结晶在其它位置产生,增加电结晶时晶粒数目,获得晶粒细小致密的铸层,以达到细化晶粒的目的^[2,4]。



1. 基础铸液 2. 基础铸液+0.2 g·L⁻¹ LaCl₃
3. 基础铸液+0.5 g·L⁻¹ LaCl₃ 4. 基础铸液+1.0 g·L⁻¹ LaCl₃

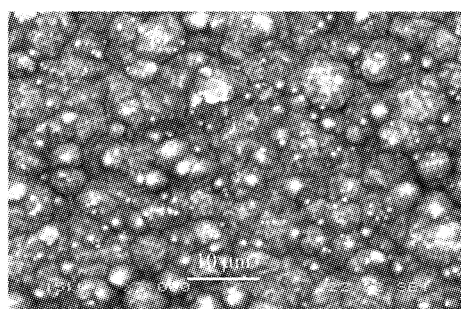
图 2 稀土 LaCl₃ 对微分电容的影响

Fig. 2 Influence of different rare earth LaCl₃ contents on differential capacitance curves

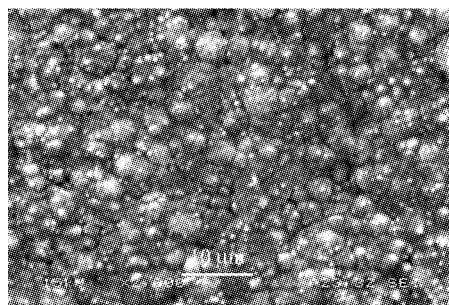
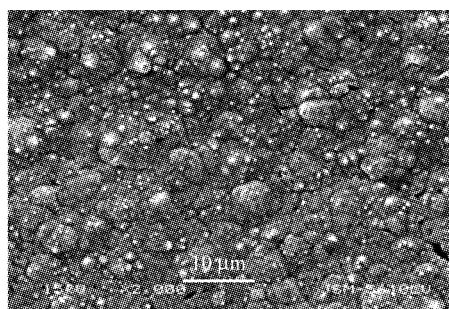
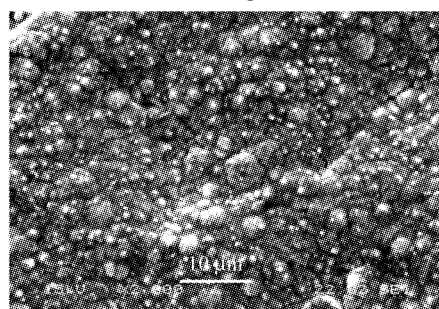
2.2 铸层微观结构

2.2.1 铸层表面形貌分析

图 3 为沉积电流密度为 3 A·dm⁻²条件下,稀土 LaCl₃ 对铸层表面形貌的影响。可见,基础铸液沉积出的铸层表面形貌粗糙;而随着 LaCl₃ 含量的增加,铸层晶粒更细小,组织更致密均匀。这是因为添加 LaCl₃ 后,稀土阳离子在阴极表面发生吸附作用,促进阴极极化增强。由电结晶理论可知^[2],阴极极化增大,即过电位增大,在电结晶过程中晶核的形成速度大于晶粒的长大速度,利于形成细小晶粒。由铸层 EDS 能谱分析(图略——编者)可知,稀土元素并未发生还原反应进入电铸层中。因为在电沉积镍金属的过程中,无论 LaCl₃ 添加量多大,金属镍离子阴极电位都远高于稀土元素 La³⁺ 离子的析出电



(a) 基础铸液

(b) 基液+0.2 g · L⁻¹ LaCl₃(c) 基液+0.5 g · L⁻¹ LaCl₃(d) 基液+1.0 g · L⁻¹ LaCl₃图3 稀土 LaCl₃ 对铸层表面形貌的影响Fig. 3 Influence of rare earth LaCl₃ on surface morphology

位^[2]。因此, La³⁺ 不可能被还原而进入镍电铸层中;重要的是,由于铸液纯度高,其它有害杂质元素(如硫)均未在铸层出现,试验得到了高纯度超细晶粒镍电铸层。

2.2.2 电流密度对铸层微观形貌的影响

图4是 LaCl₃ 添加量为 1.0 g · L⁻¹时,电流密度对铸层表面微观形貌的影响。可见,电流密度为 1~3 A · dm⁻² 范围时,铸层微观表面平整、结晶细

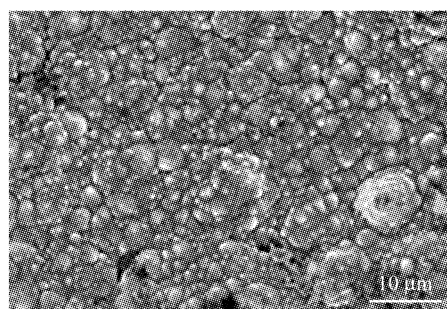
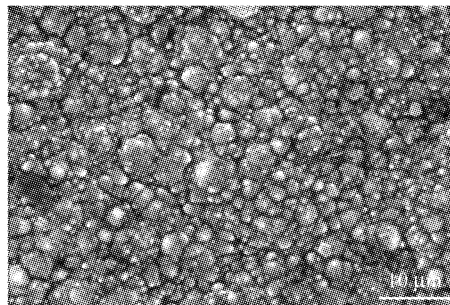
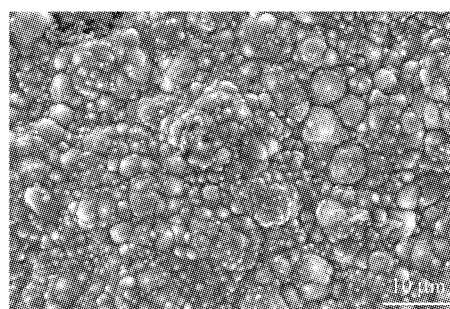
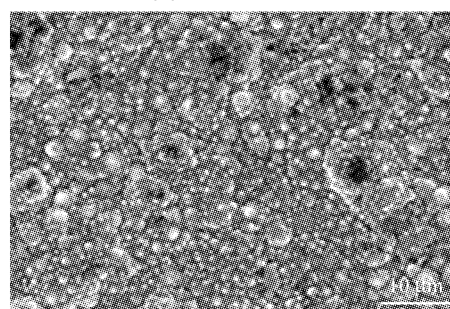
(a) $i=1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (b) $i=3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (c) $i=5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (d) $i=8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$

图4 电流密度对铸层表面微观形貌的影响

Fig. 4 Influence of current density on surface morphology

小(微米级以下);但随着电流密度增加,铸层表面微观形貌逐渐粗糙,当电流密度达到 8 A · dm⁻² 以上时,铸层有孔洞、起皮(甚至烧焦)现象。这是因为在相对较低的电流密度时,由于稀土阳离子在阴极表面的特性吸附,阴极极化增强,易获得晶粒细小、组织致密的电铸层。随着电流密度的增大,铸液中 Ni²⁺ 扩散到阴极表面速度相对变慢,离子补充不及时,浓差极化进一步加剧,所以导致沉积层表面成核

速度降低,晶粒生长粗大。而沉积速度过大,会引起铸层应力增大,加剧铸层开裂和析氢现象^[4]。

2.2.3 XRD 分析

由图 5 和图 6 的对比可见,加入 LaCl_3 后,X 射线衍射峰除在(200)外,在(111),(220)方向上明显增强。从 XRD 谱可以计算出纯镍铸层镍晶面的织构程度(系数) $\text{TC}_{(hkl)}$ 与基液加入 LaCl_3 后铸层镍晶面的织构程度很大差异^[6]。基础铸液镀层中(200)晶面织构程度为 82.2%,其所示晶面的择优取向为(200)。加入 LaCl_3 后中尽管(200)面比(111)的衍射峰强些,但(111)晶面织构程度为 62.8%,表现(111)择优取向。由此可见,基液加入 LaCl_3 后使镍电铸层择优结晶取向发生了变化。

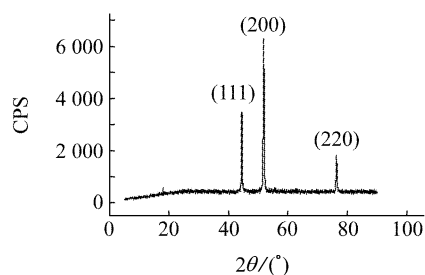


图 5 基础铸液铸层 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of deposit without rare earth

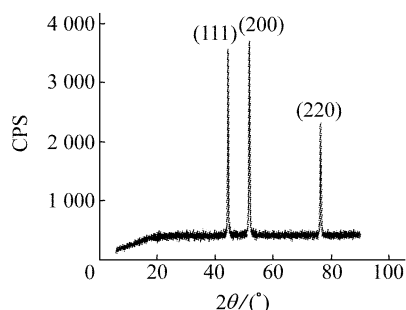


图 6 基础铸液+1.0 g·L⁻¹ LaCl_3 铸层 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of deposit in 1.0 g·L⁻¹ LaCl_3 rare earth

2.3 铸层显微硬度

由图 7 可见,普通电铸镍层的显微硬度为 210 HV 左右,随着 LaCl_3 加入,铸层显微硬度得到明显提高,当加入量为 3 g·L⁻¹时,铸层显微硬度在 380 HV 左右,约提高了 80%;但随着 LaCl_3 加入量进一步增多,铸层显微硬度增幅趋缓。

根据细晶强化理论,影响显微硬度的主要因素

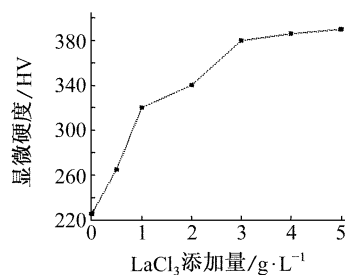


图 7 LaCl_3 添加量与铸层显微硬度的关系

Fig. 7 Relationship between micro-hardness and rare earth LaCl_3 contents

为晶粒大小、位错密度和位错可动性^[4,5]。 LaCl_3 添加剂的加入细化了铸层晶粒,增加了晶界的密度,有效地阻止或限制了位错的移动,导致显微硬度显著升高。

3 结 论

(1) 稀土 LaCl_3 的加入改善了铸液的性能。稀土阳离子在阴极沉积表面产生特性吸附,增强了阴极极化,提高了阴极沉积过电位,其程度在稀土 LaCl_3 含量为 1.0 g·L⁻¹最为显著。

(2) 加入稀土 LaCl_3 后获得的铸层晶粒细小,微观组织致密,并在(111)晶面方向具有着明显的择优取向。

(3) 稀土 LaCl_3 的加入提高了铸层硬度。铸层显微硬度随稀土加入量的增加而增加,当加入量为 3.0 g·L⁻¹时,显微硬度可达 380 HV 左右,约提高了 80%。

参考文献:

- [1] McGeough J A, Leu M C, Rajurkar K P, et al. Industrial electroforming process and application to micro/macro manufacturing[A]. Annals of the CIRP[C]. 2001. 499—514.
- [2] 李 荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999. 230—240.
- [3] 雷卫宁. 金属镍纳米晶精密电铸的试验研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2002.
- [4] 邵光杰, 秦秀娟. 稀土对电沉积 Ni-P 合金镀液性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(2): 88—90.
- [5] 薛玉君, 朱 荻, 赵 飞. Ni-La₂O₃ 纳米复合镀层制备工艺研究[J]. 机械工程材料, 2004, 28(8): 42—45.
- [6] 周绍民. 金属电沉积——原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 435—440.

欢迎 订 阅

欢迎 投 稿

欢迎 刊登 广告 和 信息