doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2023.12.005

镍钴双阳极对电铸合金铸层性能的影响

范嘉杰[1],钱双庆[1],付新峰[1],万晓峰[1],周井玲[1],章 勇[2]
(1. 南通大学 机械工程学院,江苏 南通 226000;
2. 沙洲职业工学院 机电工程系,江苏 张家港 215600)

摘 要:采用镍钴双阳极电铸工艺制备镍钴合金铸层,研究不同钴阳极面积及电流密度对铸层钴含量和显微硬度的影响。结果表明:随着钴阳极面积的增加,电铸液中钴离子的浓度升高,铸层的钴含量和显微硬度逐渐增加。随着钴阳极电流密度的增加,铸层的钴含量和显微硬度先下降后升高,钴阳极电流密度 3 A/dm^{2}时对铸层钴含量和显微硬度影响最显著。在镍阳极电流密度为 3 A/dm^2、钴阳极电流密度为 1 A/dm^2、镍钴双阳极面积相等时,铸层的钴含量最多,显微硬度最高,为 523.5 HV。

关键词:镍钴合金;电铸;双阳极;显微硬度
中图分类号:TQ153.4 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1744(2023)12-0037-06

Effect of Double Anode Area Ratio on Ni-Co Alloys Electroforming

FAN Jiajie[1], QIAN Shuangqing[1], FU Xinfeng[1], WAN Xiaofeng[1], ZHOU Jingling[1], ZHANG Yong[2]
(1. School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226000, China;
2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Shazhou Vocational Engineering College, Zhangjiagang 215600, China)

Abstract: Ni-Co alloy cast layer was prepared by Ni-Co double anode electroforming process. The effects of different anode area and current density on the cobalt content and microhardness of the cast layer were studied. The results show that with the increase of cobalt anode area, the concentration of cobalt ions in the electroforming solution increases, the cobalt content and microhardness of the casting layer increase gradually. With the increase of the anode current density, the cobalt content and microhardness of the cast layer decreased firstly and then increased. The effect of the anode current density 3 A/dm^2 on the cobalt content and microhardness of the cast layer was the most significant. When the current density of nickel anode is 3 A/dm^2, the current density of cobalt anode is 1 A/dm^2, and the areas of nickel and cobalt anode are equal, the cobalt content and microhardness of the cast layer are the highest, and the microhardness is 523.5 HV.

Key words: Ni-Co alloy; electroforming; double anode; microhardness

近年来,镍钴合金因其优异的耐磨性、磁性能等受到广泛关注[1-3]。镍钴合金的制备方法包括粉末冶金法、电沉积法、机械合金法等,其中电沉积法因其操作相对简单且易于控制的优势,成为一种改善结构控制和实现选择性沉积的低沉本沉积方法[4],被广泛应用于镍钴合金的制备[5-6]。镍钴合金的性

收稿日期:2023-08-24
基金项目:南通市基础研究项目资助(JC2021064)
Fund: Supported by Nantong Basic Research Project(JC2021064)
作者简介:范嘉杰(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为特种加工。
通信作者:钱双庆(1982—),女,博士,副教授,主要研究方向为特种加工。
引用格式:范嘉杰,钱双庆,付新峰,等. 镍钴双阳极对电铸合金铸层性能的影响[J]. 有色金属工程,2023,13(12):37-42.
FAN Jiajie, QIAN Shuangqing, FU Xinfeng, et al. Effect of Double Anode Area Ratio on Ni-Co Alloys Electroforming[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(12): 37-42.

能主要取决于合金中钴的含量[7-8]。使用高频脉冲制备镍钴合金铸层时，随着铸层中钴含量增加，晶粒的细化强度增强[9]。不同钴含量的镍钴合金具有不同的硬度、耐磨性和显微组织，当铸层钴含量低于25%时，铸层由面心立方结构的镍单相固溶体组成；当铸层钴含量高于60%时，铸层逐渐变为六方密排结构的钴的单相固溶体钴；钴含量在76%～90%时，铸层由六方密排结构的钴和面心立方结构的镍组成[10]。研究发现当铸层中钴含量在80%左右时，铸层具有良好的磁性能，广泛用作电铸模具材料[11]。因此如何精确控制镍钴合金中的钴含量已成为现在研究的热点。

目前研究者主要通过改变电流类型、电流密度和电解液离子浓度的方法控制镍钴合金中的钴含量。裴和中等[12]对比了直流和脉冲电源制备镍钴合金铸层，发现使用脉冲电流制备的镍钴合金铸层的显微硬度随电流密度的增大而下降缓慢，铸层钴含量随着电流密度的增大而减小。刘兰波等[13]使用脉冲电铸工艺在铜板表面的微区域内制备镍铸层时发现，随着脉冲平均电流密度的增加，铸层的晶粒尺寸先减小后增大。宫晓静[14]发现使用脉冲电源时，随着脉冲频率的增加和占空比的减小，形核数目增多，孔隙率减小，可以获得表面晶粒均匀的合金铸层。此外，KARPUZ 等[15]通过控制溶液中 Ni^{2+}/Co^{2+} 的浓度比来控制镍钴合金铸层中的钴含量，发现铸层中的钴含量超过40%时，表面形态呈现略微颗粒状，达到58%和64%时，出现卵石状和针状表面。HU 等[16]讨论了在超重力场下电流密度和钴浓度对电沉积镍钴合金性能的影响，他们发现超重力场作用下制备的镍钴合金拥有更高的显微硬度和耐磨性，铸层的钴含量随着钴浓度的增加而增加。当氨基甲酸钴浓度为 40 g/L，电流密度为 1 A/dm^2 时，获得的平均晶粒尺寸小于15 nm，当氨基甲酸钴浓度为 60 g/L 时，可以获得纳米孪晶片。

虽然离子浓度、电流类型和密度被证明对铸层钴含量有一定的影响，但是少有关注研究阳极面积对铸层钴含量的影响。本文提出采用双阳极电铸技术制备镍钴合金，通过改变双阳极的面积和电流密度控制镍钴合金铸层的钴含量。

1 实验原理及方法

电铸是一种基于离子沉积的电化学加工技术，通过金属离子的还原堆积形成所需的零件形态，可以实现高精度阴极形状。电铸过程中，阳极金属失去电子发生氧化反应产生金属离子，阴极表面金属离子得到电子，发生还原反应产生金属原子，沉积在阴极表面，堆积形成电铸制件。本文在单阳极电铸的基础上增加钴阳极进行双阳极电铸镍钴合金，如图 1 所示为双阳极电铸示意图。

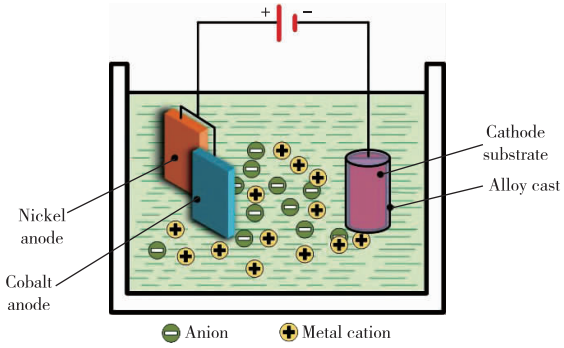

图 1 双阳极电铸原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the principle of double anode electroforming

氨基磺酸盐体系制备镍钴合金铸层具有沉积速率快、超低应力、分散能力好等优点[17-18]，因此本文采用氨基磺酸盐体系。电解液使用去离子水制备，用硼酸调节到合适的 pH 值，pH 值使用 pH 计进行测量。配制好的溶液沉淀 24 h，使用前过滤。表 1 给出了电解液的组成。

表 1 电解液成分

Table 1 Electrolyte composition

Electrolyte composition	Composition concentration or condition
Nickel sulfamate/(g·L^{-1})	400
Cobalt sulfamate/(g·L^{-1})	40
Boric acid/(g·L^{-1})	30
Nickel chloride/(g·L^{-1})	15
Sodium dodecyl sulfate/(g·L^{-1})	1
Temperature/℃	45
pH value	4

实验中使用镍钴双阳极，分别采用 99.99%纯镍板和 99.99%纯钴板，经过抛光、脱脂、酸洗和去离子水清洗。为了保证电铸层的质量，实验前对阴极表面进行抛光处理，将两个阳极间隔一定距离平行放置在电铸槽中，电铸完成后阴极进行脱模，得到合金铸层用去离子水清洗并晾干。用 JSM-6510 型扫描电子显微镜和能谱仪对铸层微观形貌及组成成分进行观察分析。采用 TMVS-1 型显微硬度计对铸层的显微硬度进行测试，采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪对铸层结晶择优取向进行分析。双阳极电铸实验平台如图 2 所示。

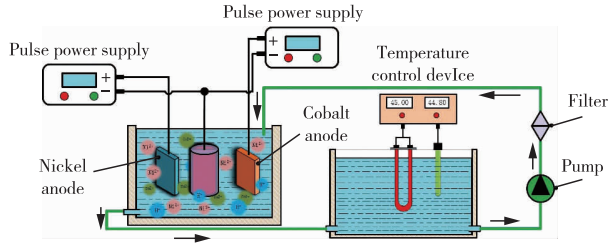

图 2　双阳极电铸实验平台

Fig. 2　Double anode electroforming experiment platform

2　结果与讨论

2.1　单双阳极制备铸层的钴含量对比

单阳极和双阳极对铸层钴含量的影响如图 3 所示。采用单阳极(镍阳极)电铸时,镍钴合金铸层中的钴含量随着电铸时间的增加逐渐降低。采用双阳极电铸时,随着电铸时间的增加,镍钴合金铸层中钴含量先上升再缓慢下降。结果表明随着电铸时间的增加,采用双阳极技术制备的镍钴合金铸层的钴含量更加稳定。这是因为使用双阳极电铸时,钴阳极的消融在电铸过程中持续补充电铸液中下降的钴离子浓度,导致铸层钴含量增加。

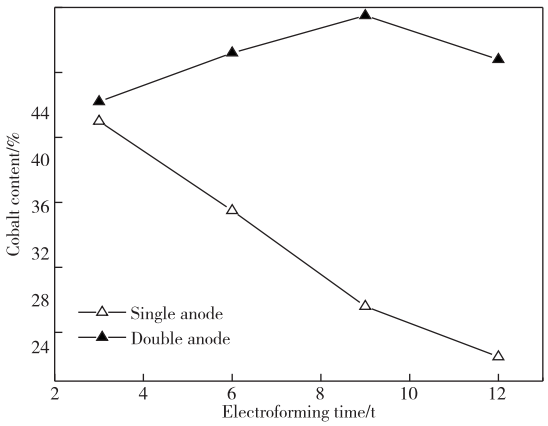

图 3　镍钴合金铸层中钴含量随电铸时间的变化曲线

Fig. 3　Variation curves of cobalt content in Ni-Co alloy casting layer with electroforming time

2.2　钴阳极面积对镍钴合金的影响

在双阳极电流密度为 3 A/dm^2 的情况下,研究了钴阳极面积对电铸镍钴合金铸层的影响。如图 4 所示,钴阳极面积是镍阳极面积的 1/4 时,铸层中的钴含量为 8.6%,显微硬度为 438.64 HV。随着钴阳极面积的逐渐增加,铸层的钴含量连续增加至最大值 24.2%,显微硬度达到 510 HV。结果表明,随着钴阳极面积的增加,铸层的钴含量和显微硬度逐渐增加,这是因为钴阳极面积的增加提高了阴极扩散层周围的钴离子浓度,因此铸层的钴含量逐渐增加。

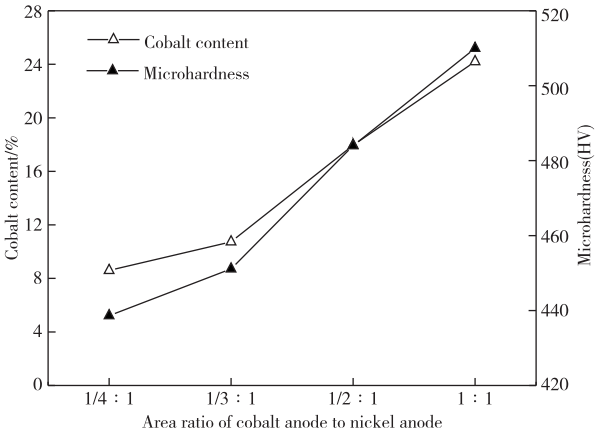

图 4　相同电流密度情况下镍钴双阳极对铸层钴含量及显微硬度的影响

Fig. 4　Influence of nickel-cobalt double anodes on cobalt content and microhardness of cast layer at the same current density

在镍阳极电流密度 3A/dm^2、钴阳极电流密度 1 A/dm^2 的情况下,研究了钴阳极面积对镍钴合金铸层的影响。如图 5 所示,随着钴阳极面积的逐渐增加,铸层的钴含量稳定增加至最大值 28.66%,显微硬度 523.5 HV。表明镍钴双阳极接入不同电流密度时,随着钴阳极面积的增加,制备的合金铸层拥有更高的钴含量和显微硬度。

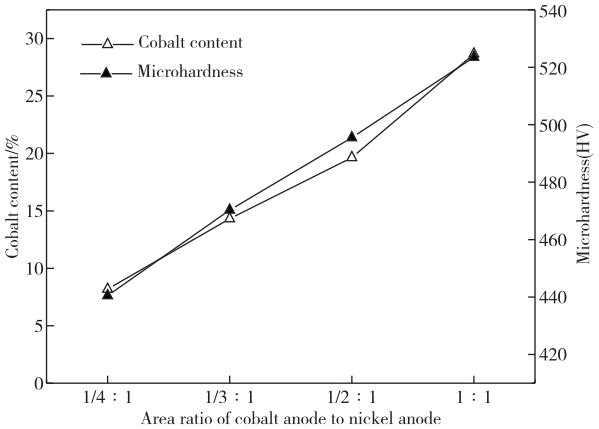

图 5　不同电流密度情况下镍钴双阳极对铸层钴含量及显微硬度的影响

Fig. 5　Influence of nickel-cobalt double anodes on cobalt content and microhardness of cast layer at different current densities

2.3 钴阳极电流密度对镍钴合金的影响

由于电沉积过程中，生长薄膜表面的峰值附近的电流密度较高，导致铸层表面粗糙，显微硬度下降，所以电流密度对铸层的性能有显著影响。保持镍阳极电流密度（3A/dm^2）和双阳极面积不变，研究了钴阳极电流密度对铸层钴含量和显微硬度的影响。如图 6 所示，电流密度 1 A/dm^2 时，合金铸层的钴含量为 28.57%，显微硬度为 512.1 HV。随着电流密度进一步增加，当电流密度为 3 A/dm^2 时，钴含量降至最小值 25.16%，显微硬度降至 493.1 HV。表明阳极电流密度为 3 A/dm^2 时，对合金铸层钴含量和显微硬度的影响最显著。

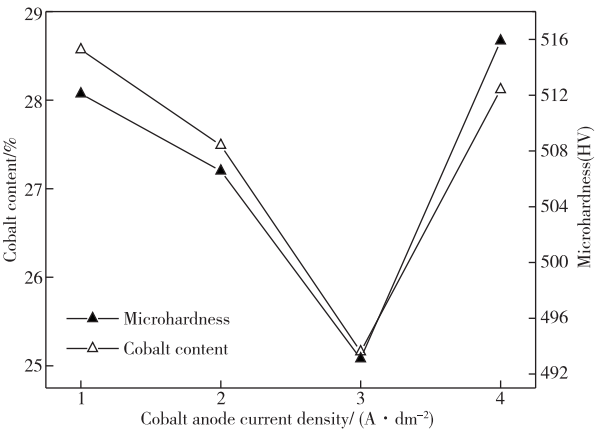

图 6 钴阳极电流密度对镍钴合金铸层钴含量及显微硬度的影响

Fig. 6 Effect of cobalt anode current density on cobalt content and microhardness of nickel-cobalt alloy cast

2.4 合金铸层钴含量对铸层表面形貌的影响

镍钴合金铸层的钴含量在 25%～40%时，铸层主要由面心立方结构的钴构成，KARPUZ 等[15]研究发现铸层的钴含量超过 40%时，铸层出现略微颗粒状。本文分析了四种不同钴含量的铸层表面形貌。如图 7 所示，从图 7(a)～(d)可以看出，随着钴含量的增加，其表面形貌由松散沙粒状转变为蜂窝针孔状，再转变为带有细微颗粒的平整表面。因此，表面形貌的变化与铸层中钴含量的增加引起的晶体结构变化有关。

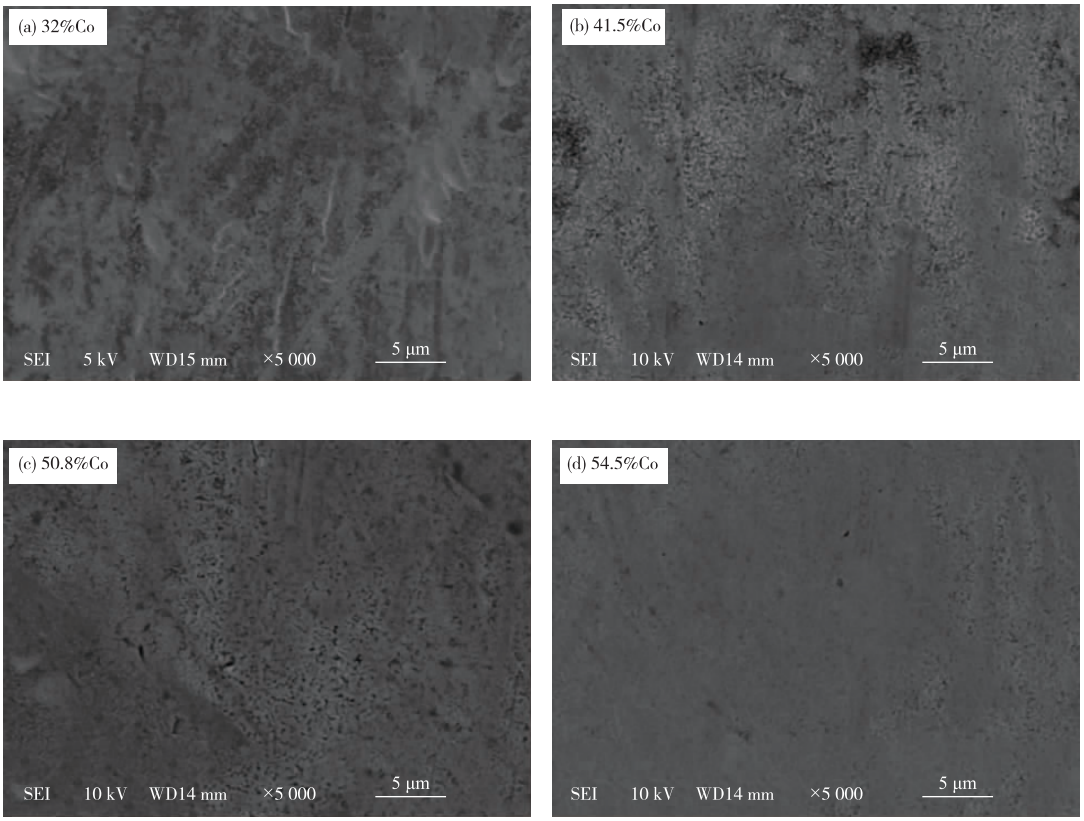

图 7 不同钴含量镍钴合金铸层的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of Ni-Co alloy casting layers with different cobalt contents

2.5　XRD 分析结果

不同钴含量镍钴合金铸层的 XRD 图谱如图 8 所示。从图 8 可以看出,在不同钴含量的镍钴合金铸层中,(111)峰和(200)峰的强度同样突出,说明它们是首选的晶体取向,但随着钴含量的进一步增加,(111)峰的强度减弱,(200)峰的强度增强。当铸层中钴含量小于 50%时,(111)峰占主导地位;当铸层中钴含量大于 50%时,(200)峰占主导地位。因此,在镍钴合金铸层中可以存在(111)和(200)两种首选晶向。

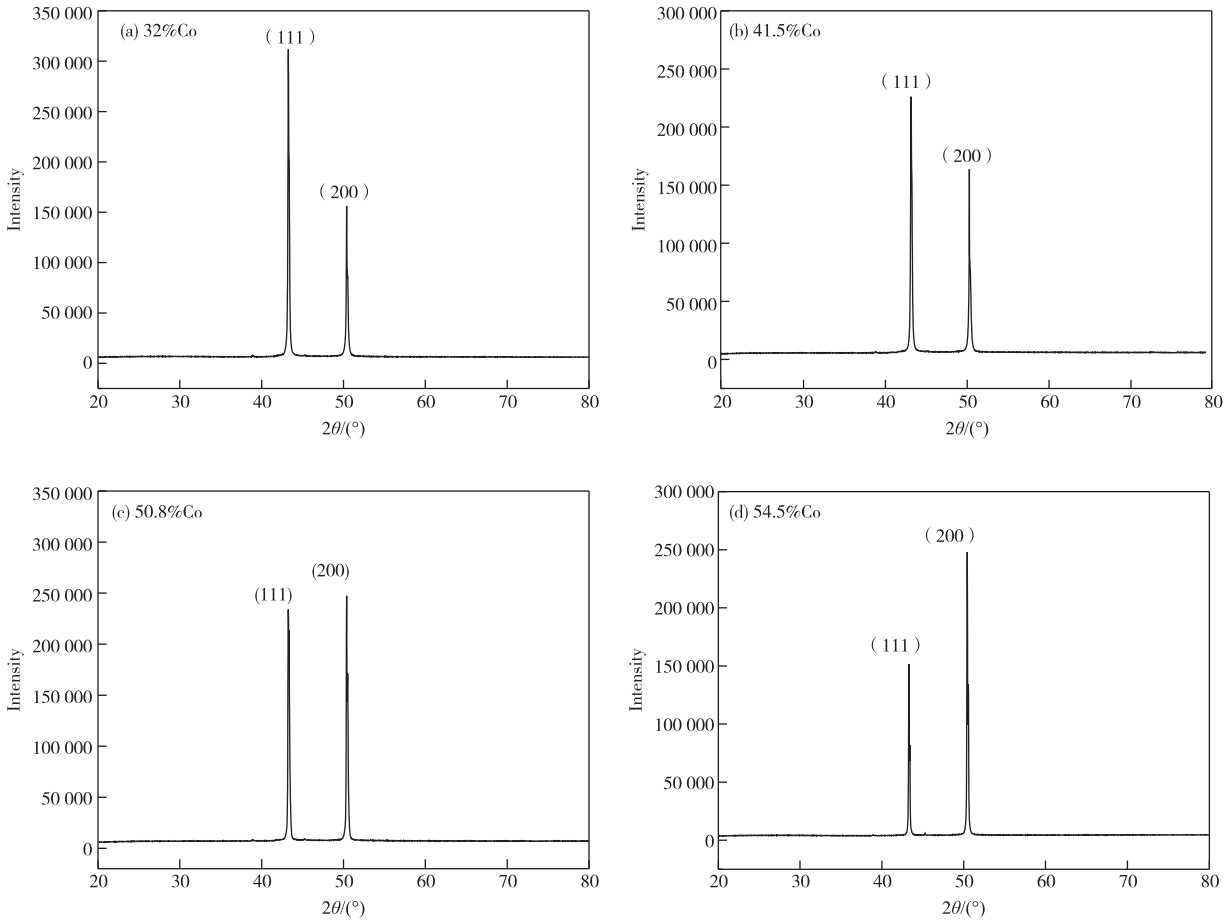

图 8　不同钴含量的 XRD 图谱

Fig. 8　XRD patterns with different cobalt contents

3　结论

1)镍钴合金铸层的钴含量和显微硬度随着钴阳极面积的增加而增加。采用双阳极制备镍钴合金铸层,钴阳极及时补充溶液的钴离子浓度,显著地提高了铸层的钴含量及显微硬度。

2)随着钴阳极电流密度的增加,铸层的钴含量和显微硬度先下降后升高,钴阳极电流密度为 3 A/dm^{2}时,对铸层的钴含量和显微硬度影响最显著。

3)镍钴合金中钴含量决定了其表面形貌和晶体取向,随着钴含量的增加,发现铸层表面晶粒越来越细小均匀,孔隙率逐渐减小,表面致密性增加。

参考文献:

[1] LI W, HAO J, LIU W, et al. Electrodeposition of nano Ni-Co alloy with (220) preferred orientation from choline chloride-urea: Electrochemical behavior and nucleation mechanism [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, DOI: 853. 10. 1016/j. jallcom. 2020. 157158.

[2] 许伟长,戴品强,郑耀东. 钴含量对电沉积纳米晶镍钴合金组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010,20(1):92-99.
XU Weizhang, DAI Pinqiang, ZHENG Yaodong. Effect of cobalt content on microstructure and mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline nickel-cobalt alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous

Metals,2010,20(1):92-99.

[3] 罗谨,雷文,刘海鹏,等.电化学析氢镍基合金材料研究进展[J].有色金属工程,2022,12(5):1-13.
LUO Jin, LEI Wen, LIU Haipeng, et al. Research progress in electrochemical evolution of nickel-hydrogen based alloy materials[J]. Nonferrous Metals Engineering,2022,12(5):1-13.

[4] 杨程,赵占霞,张承龙,等.水溶液中低温电沉积法制备锗薄膜工艺[J].有色金属工程,2022,12(10):38-46,85.
YANG Cheng, ZHAO Zhanxia, ZHANG Chenglong, et al. Preparation of germanium thin films by low temperature electrodeposition in aqueous solution[J]. Nonferrous Metals Engineering,2022,12(10):38-46,85.

[5] SHANMUGASAMY S, BALAKRISHNAN K, SUBASRI A, et al. Development of CeO_2 nanorods reinforced electrodeposited nickel nanocomposite coating and its tribological and corrosion resistance properties[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(12): 1319-1325.

[6] PRIYADARSHI P, KATIYAR P K, MAURYA R. A review on mechanical, tribological and electrochemical performance of ceramic particle-reinforced Ni-based electrodeposited composite coatings [J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(41): 19179-19211.

[7] CHUNG C K, CHANG W T, ZHOU R X. Effect of cobalt content on the work function of the electrodeposited nickel-cobalt films [J]. Microsystem Technologies, 2008, 14(9/10/11): 1389-1394.

[8] KHAZI I, MESCHEDER U, WILDE J. Influence of bath hydrodynamics on the micromechanical properties of electrodeposited nickel-cobalt alloys[J]. Materials, 2021, 14(14): 3898. DOI: 10.3390/ma14143898.

[9] 汪哲能,邱锡荣,杨博伟.电铸液中钴含量对镍钴合金电铸模芯性能的影响[J].材料保护,2016,49(1):59-71.
WANG Zhe′neng, QIU Xirong, YANG Bowei. Effect of cobalt content in electroforming solution on the performance of nickel-cobalt alloy electrocasting die core[J]. Material Protection, 2016, 49(1): 59-71.

[10] 王蓓蓓.用于结晶器内镀层的高钴低镍钴镍合金电铸工艺的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
WANG Beibei. Study on electroforming process of high cobalt and low nickel cobalt-nickel alloy for inner coating of crystallizer[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.

[11] 王伊卿,赵文轸,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(3):39-43.
WANG Yiqing, ZHAO Wenzhen, TANG Yiping, et al. Study on electroforming technology and properties of Ni-Co alloy [J]. Weapon Materials Science and Engineering, 2000(3): 39-43.

[12] 裴和中,李雪,黄攀,等.电流类型对氨基磺酸盐型电铸 Ni-Co 合金组织及性能的影响[J].航空材料学报,2014,34(2):17-21.
PEI Hezhong, LI Xue, HUANG Pan, et al. Effect of current type on microstructure and properties of sulfamate electroforming Ni-Co alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(2): 17-21.

[13] 刘兰波,吴蒙华,王元刚,等.超声-脉冲电铸工艺参数对镍铸层晶粒尺寸的影响[J].机械工程材料,2012,36(3):22-25.
LIU Lanbo, WU Menghua, WANG Yuangang, et al. Influence of ultrasonic and pulse electroforming process parameters on grain size of nickel casting layer[J]. Mechanical Engineering Material, 2012, 36(3): 22-25.

[14] 宫晓静.高频脉冲电镀镍钴合金机械性能的研究[D].北京:北京交通大学,2007.
GONG Xiaojing. Study on mechanical properties of high frequency pulse electroplating nickel-cobalt alloy[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2007.

[15] KARPUZ A, KOCKAR H, ALPER M, et al. Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 4005-4010.

[16] HU X, QU N. Effect of current density and cobalt concentration on the characteristics of Ni-Co coatings prepared by electrodesposition with a supergravity field[J]. Thin Solid Films, 2019, 679: 110-119.

[17] WANG L, GAO Y, XUE Q, et al. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits[J]. Applied Surface Science, 2005, 242(3/4): 326-332.

[18] CHUNG C K, CHANG W T. Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni-Co films[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4800-4804.

(编辑 崔 颖)