

电铸镍工艺参数对铸镍层组织和性能的影响

钱建刚, 李海婷, 李彭瑞

(北京航空航天大学, 北京 100191)

摘要: 利用净化的氨基磺酸盐溶液体系, 分别采用金相显微镜、阴极弯曲法和拉伸试验的方法研究了阴极电流密度、溶液温度和 pH 值等工艺参数对电铸镍层的组织形貌、内应力和力学性能(抗拉强度、延伸率)的影响。结果表明: 电铸镍的工艺参数影响铸镍层的组织结构, 进而影响到铸镍层的性能; 铸镍层的晶粒随阴极电流密度的降低和溶液温度的升高而细化, 同时当溶液 pH 值为 4.0 时, 也可以获得较细的晶粒; 随着晶粒的细化, 铸镍层的内应力降低, 抗拉强度升高而延伸率降低; 通过优化工艺参数, 获得了抗拉强度为 673 MPa、延伸率为 23.2% 和内应力为 48 MPa 的综合性能优异的铸镍层。

关键词: 电铸镍; 组织形貌; 内应力; 抗拉强度; 延伸率

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1758-05

镍是电铸中最重要的金属之一^[1]。电铸镍制品已广泛应用于各种塑料成型及精密模具制造、药型罩和火箭发动机推力室身部制造以及复杂零件的电铸成形等诸多方面^[2-5]。但从目前国内外电铸镍的研究文献来看, 电铸镍层往往存在抗拉强度和延伸率不可兼得的不足: 通过改变沉积方式和控制晶粒尺寸的方法, Torre^[6]和 Wang^[7]等人曾制得抗拉强度高达 1 GPa, 而延伸率不足 5% 的窄晶纳米镍; 郑耀东^[8]等也利用脉冲技术获得平均晶粒尺寸不同的 3 种镍材料, 其延伸率也只有 4%~11%。通过改进添加剂, Isao Matsui 等^[9]在氨基磺酸镍溶液中得到抗拉强度为 1200 MPa 的铸镍层, 但其延伸率仍然较低, 为 15% 左右; Bell 宇航公司曾制备出延伸率大于 20% 的铸镍层, 但其抗拉强度仅为 400 MPa 左右^[10]。章勇等^[11]曾获得过延伸率高达 24% 左右的电铸镍产品, 对应的抗拉强度却不足 500 MPa; 而当铸镍层的抗拉强度为 1020 MPa 时, 其延伸率则降到 4% 左右。另外, 电铸镍制品还存在内应力过高的缺陷, 高内应力会导致铸层开裂、铸层起皮(泡), 进而影响制品的性能和成品率^[12]。因此, 随着各应用领域对铸镍层综合性能要求的不断提高, 如何制备出综合性能优异的铸镍层已成为电铸工艺的关键问题。

在直流电铸镍工艺中, 电铸镍性能的研究主要包括内应力^[13,14], 力学性能和组织形貌中的晶粒大小、

排列方式等方面^[15-17]。而影响铸镍层综合性能的参数主要有阴极电流密度、温度和溶液 pH 值等^[18]。本研究通过净化溶液、调控铸镍过程中主要工艺参数的变化, 探讨工艺参数对铸镍层组织形貌、内应力和力学性能(抗拉强度、延伸率)的影响, 获取不同工艺、组织结构和性能三者之间相关性, 并优化电铸工艺参数, 获得了同时具有低内应力、高抗拉强度和高延伸率的电铸镍层。

1 实验

电铸镍溶液基本组成为氨基磺酸镍 300 g/L; 氯化镍 15 g/L; 和硼酸 20 g/L。将配制好的电铸镍溶液在 0.01~0.5 A/dm² 的电流密度下电解一定时间, 以去除溶液中 Cu²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 等各种金属离子杂质; 再利用活性炭处理溶液 24 h 以上, 以去除溶液中的有机杂质; 最后使用 G4 砂芯漏斗过滤, 使溶液得到净化。电铸时阳极采用含硫镍珠, 阴极为钝化的不锈钢板。电铸过程中调节阴极电流密度为 1~6 A/dm², 温度为 25~60 °C, 利用氨基磺酸和碱式碳酸镍调节溶液的 pH 值为 3.6~4.8。电铸过程中使用机械搅拌的方法, 当铸镍层出现针孔等现象时, 则适量向溶液中加入防针孔剂(阴离子表面活性剂)。在不同电铸条件下, 通过计算电流效率^[9]控制电铸时间, 获得厚度均为 0.4 mm 左右的铸镍层, 脱模后进行线切割得如图 1 所示的拉伸试样。

收稿日期: 2014-07-20

基金项目: 航空科学基金(2012ZE51058)

作者简介: 钱建刚, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191, 电话: 010-82339870, E-mail: qianjg@buaa.edu.cn

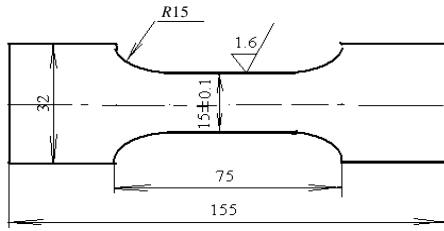


图1 拉伸试样图

Fig.1 Tensile sample

将镶好的试样打磨抛光后腐蚀，利用金相显微镜观察铸镍层纵截面（即垂直于沉积方向）的组织形貌。

采用阴极弯曲法，将已知弹性模量的铜片切割成 10 mm×100 mm 的铜箔试样，除油后在铜箔的一面涂上绝缘清漆，室温下干燥即制成应力试样。分别调节电铸工艺参数，得到不同条件下应力试样的偏移量。并通过下式计算铸镍层的内应力^[12]：

$$\sigma = \frac{Et(t+d)Z}{3L^2d} \quad (1)$$

式中： E 为铜箔弹性模量； $t=0.2$ mm，为铜箔厚度； d 为镍层厚度； L 为沉积部分长度； Z 为自由端偏移量。

使用 INSTRON5565 电子万能试验机，在 0.8 mm/min 的拉伸速率下，测试铸镍层的抗拉强度，并测定试样断裂前后的形变量计算延伸率。

2 结果与讨论

2.1 阴极电流密度对铸镍层组织和性能的影响

图 2 为不同阴极电流密度下电铸时所得镍层的金相组织形貌。由图 2 可以看出，电铸镍晶粒为柱状晶，且在不同电流密度下，晶粒的大小和排列均有差异：当电流密度较低时，铸镍层晶粒细小且不完整；随着电流密度的升高，晶粒的宽度逐渐增大并趋于完整、排列致密；而当电流密度为过高的 5~6 A/dm² 时，如图 2e 和图 2f，则出现了晶粒尺寸分布不均匀和柱状晶生长断层等问题。图 3 为铸镍层内应力随电流密度变化的曲线。由图 3 可以看出，铸镍层的内应力随阴极电流密度的增加而逐渐增大：当电流密度由 1 A/dm² 增大到 5 A/dm² 时，镍层的内应力由 12.7 MPa 增大到了 40 MPa 左右。这是由于电流密度较小时，电流效率高，得到的晶粒较小且排列不够致密，有利于表面氢原子或氢分子向镍层内部扩散，而使镍层具有较低的内应力^[13]；随电流密度的升高，晶粒变粗且排列趋于致密，因此内应力增大。图 4 为铸镍层抗拉强度和延伸率与电流密度的关系曲线。由图 4 可以看出，随电流密度升高，镍层抗拉强度降低，而延伸率则呈现先升高后下降的趋势：当电流密度由 1 A/dm² 升高到 4

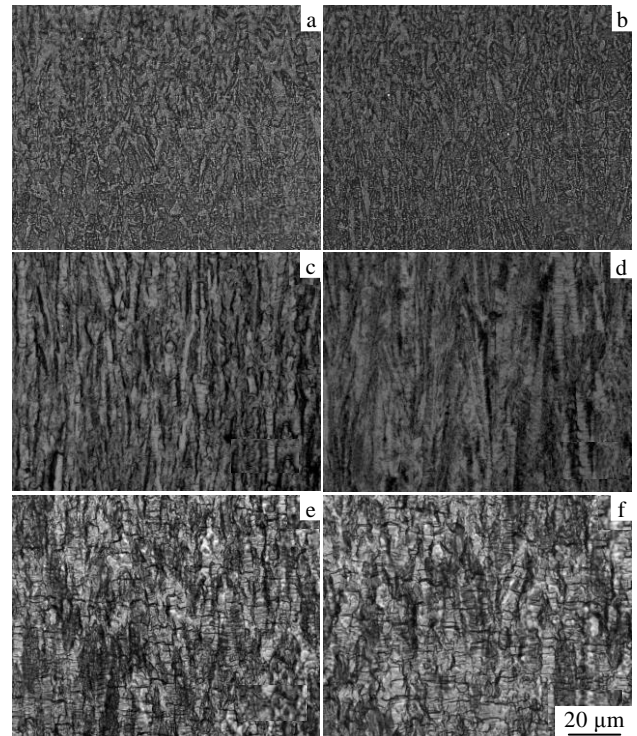


图2 不同阴极电流密度下电铸镍层的金相组织

Fig.2 Metallographic structure images of electroforming nickel layers at different cathode-current densities: (a) 1 A/dm², (b) 2 A/dm², (c) 3 A/dm², (d) 4 A/dm², (e) 5 A/dm², and (f) 6 A/dm²

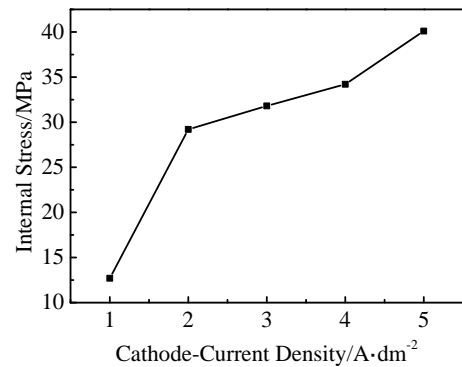


图3 阴极电流密度对电铸镍层内应力的影响

Fig.3 Effect of cathode-current density on internal stress of electroforming nickel layer

A/dm² 时，铸镍层的抗拉强度从 1152 MPa 逐渐下降到 674 MPa，同时延伸率由 12% 上升到 23% 左右；当电流密度大于 4 A/dm² 时，镍层延伸率快速降低至 12% 左右。这是由于随着电流密度的升高，得到的晶粒宽度逐渐变大，且排列趋于致密，以致电铸镍层的延伸率升高；同时晶粒变粗致使抗拉强度降低，符合 Hall-Petch 关系；而当电流密度为 5 或 6 A/dm² 时，镍

层的柱状型晶粒出现了断层的现象，从而影响电铸镍层的延伸率。

2.2 温度对铸镍层组织和性能的影响

图 5 为不同温度下所得铸镍层的金相组织。从图 5 中可以看出，随电铸温度的升高，铸镍层柱状型晶粒逐渐细化。图 6 为铸镍层内应力随温度变化的曲线。从图 6 可以看出，随晶粒的细化，铸镍层的内应力由 25 °C 时的 66 MPa 逐渐降低到 60 °C 时的 20 MPa 左右，与结果 1 的分析一致。图 7 为铸镍层抗拉强度和延伸率随温度变化的关系曲线。从图 7 中可以看出，随电铸温度的升高，铸镍层的抗拉强度随之升高，最高可达 1150 MPa 左右，同时延伸率由 25% 降低到 13% 左右。这是由于当电铸的温度较低时，可以得到粒径宽大的晶粒，尤其当电铸温度为较低的 25 °C 时，所得晶粒宽度可达到 10 μm，此时电铸镍层延伸率可达

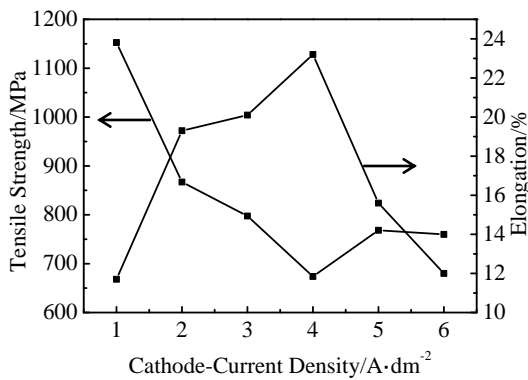


图 4 阴极电流密度对电铸镍层抗拉强度和延伸率的影响

Fig.4 Effect of cathode-current density on tensile strength and elongation of electroforming nickel layer

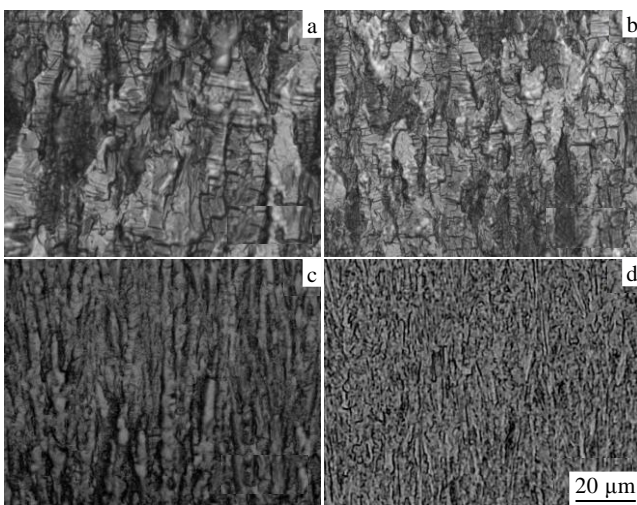


图 5 不同温度下电铸镍层的金相组织

Fig.5 Metallographic structure images of electroforming nickel layers at different temperatures: (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C, and (d) 60 °C

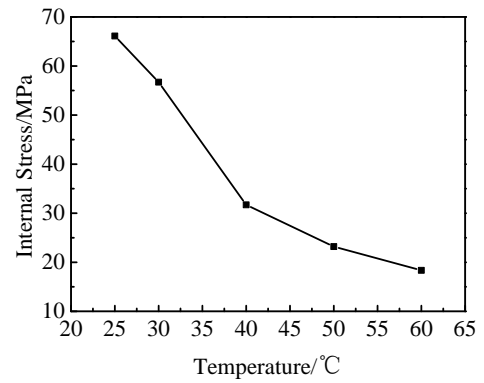


图 6 温度对电铸镍层内应力的影响

Fig.6 Effect of temperature on internal stress of electroforming nickel layer

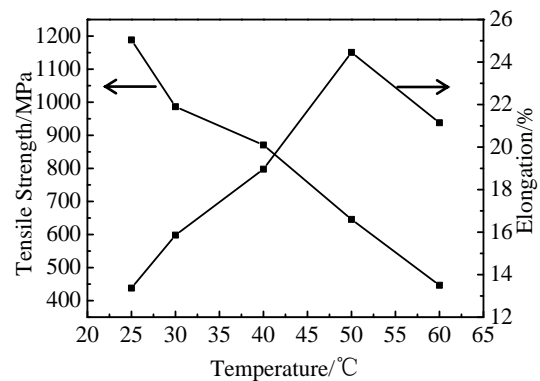


图 7 温度对电铸镍层抗拉强度和延伸率的影响

Fig.7 Effect of temperature on tensile strength and elongation of electroforming nickel layer

25% 以上，但抗拉强度较低，仅有 438 MPa 左右；而随着电铸温度的升高，所得电铸镍层的晶粒逐渐细化，导致镍层的抗拉强度升高而延伸率下降。

2.3 pH 值对铸镍层组织和性能的影响

图 8 为不同 pH 值下所得铸镍层的金相组织形貌。从图 8 可以看出，电铸镍层的晶粒随 pH 值的增大呈先细化后变粗的趋势。当溶液 pH 值为较低的 3.6 时，由于电铸过程中析氢量较大，阴极电流效率较低而得到宽大的晶粒，此时镍层的延伸率虽较高为 23% 左右，但溶液 pH 值过低会引发溶液水解、表面针孔和阳极钝化等问题，不易得到表面理想的样品，因此须适当提高溶液的 pH 值。图 9 为 pH 值对铸镍层内应力的影响曲线。从图 9 中可以看出，镍层的内应力随 pH 值的增大先降低后升高，当 pH 值超过 4.4 时，由于溶液中的氢氧化物易夹杂到铸镍层中而使内应力快速上升。图 10 为 pH 值对铸镍层抗拉强度和延伸率的影响。从图 10 中可以看出，当溶液 pH 值由 3.6 升高到 4.0 时，随晶粒的细化，镍层的抗拉强度升高而延伸率降

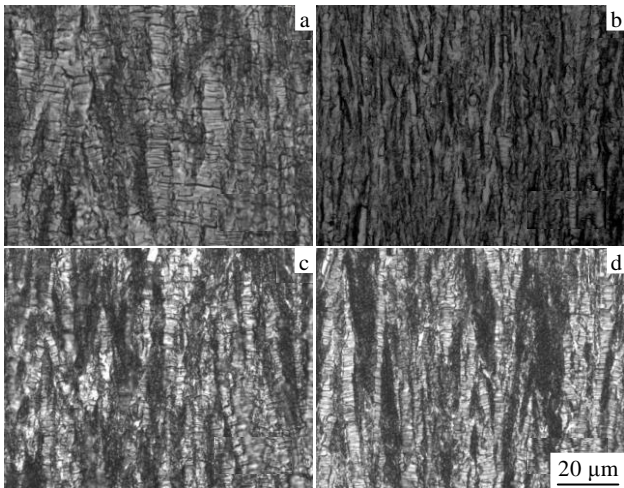


图 8 不同 pH 值下电铸镍层的金相组织

Fig.8 Metallographic structure images of electroforming nickel layers at different pH: (a) pH=3.6, (b) pH=4.0, (c) pH=4.4, and (d) pH=4.8

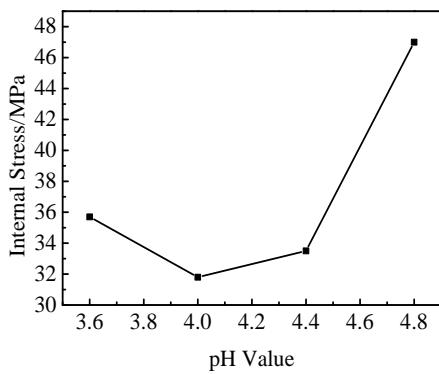


图 9 pH 值对电铸镍层内应力的影响

Fig.9 Effect of pH on internal stress of electroforming nickel layer

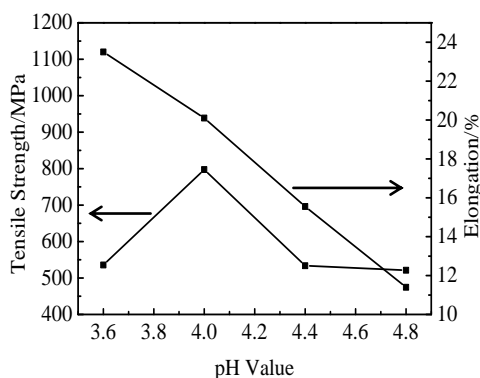


图 10 pH 值对电铸镍层抗拉强度和延伸率的影响

Fig.10 Effect of pH on tensile strength and elongation of electroforming nickel layer

低；当 pH 值由 4.0 增加到 4.4、4.8 时，镍层的抗拉强

度和延伸率同时降低，这是由于当 pH 为过高的 4.4 或 4.8 时，易引发电铸溶液沉淀，从而影响所得镍层的质量。

综合以上因素，选取阴极电流密度为 4 A/dm^2 ，温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ，pH 值为 4.0 的优化工艺进行电铸，所得铸镍层的抗拉强度为 673 MPa 、延伸率为 23.2% 、内应力为 48 MPa ，比文献[11]中铸镍层的抗拉强度 635 MPa 、延伸率 21% 分别提高了 6% 和 10% 左右。图 11 为优化工艺下所得镍层的拉伸断口扫描电镜 (SEM) 形貌。由图 11 可以看出，断口呈现典型的韧窝形貌，表现为韧性断裂。

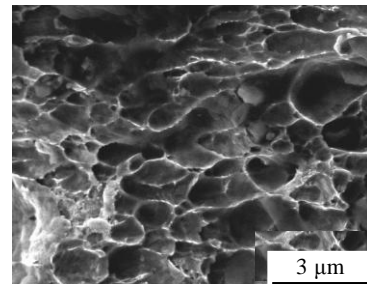


图 11 拉伸试样断口形貌

Fig.11 Tensile fracture morphology

3 结 论

1) 随阴极电流密度的升高，铸镍层的晶粒变粗且排列趋于均匀致密，此时铸镍层的延伸率升高而抗拉强度降低、内应力增大；但当阴极电流密度为过大的 $5\sim 6 \text{ A/dm}^2$ 时，铸镍层的柱状型晶粒易出现断层，使延伸率快速下降，因此阴极电流密度选取 $3\sim 4 \text{ A/dm}^2$ 为宜。

2) 随电铸溶液温度的升高，铸镍层晶粒细化，镍层抗拉强度升高，而延伸率和内应力降低。当溶液温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，可得到抗拉强度和延伸率均较好的铸镍层。

3) 电铸溶液的 pH 值宜维持在 4.0 左右，此时铸镍层的内应力最低、抗拉强度最高，同时延伸率也可以达到 20% 以上。

参考文献 References

[1] Wang Ruiyong(王瑞永), Long Jinming(龙晋明), Pei Hezhong (裴和中). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2010, 28(3): 10
 [2] Schlesinger M, Paunovic M. *Modern Electroplating*(现代电镀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 3
 [3] Dibari G A. *Metal Finishing*[J], 2007, 105(10): 224

- [4] Chen Junwu(陈钧武), He Shihuan(何士桓). *Electroforming Principle and Technology*(电铸原理与工艺)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 5
- [5] Hart T, Watson A. *Metal Finishing*[J], 2000, 98(1): 388
- [6] Dalla Torre F, Spatig P, Schaublin R *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(8): 2337
- [7] Wang Y M, Cheng S, Wei Q M *et al. Scripta Materialia*[J], 2004, 51(11): 1023
- [8] Zheng Yaodong(郑耀东), Xu Weichang(许伟长), Dai Pinqiang(戴品强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1614
- [9] Matsui I, Takigawa Y, Uesugi T *et al. Materials Letters*[J], 2011, 65(15): 2351
- [10] Malone G A. *US Patent*, NASA-CR-134776[R]. Buffalo: NTIS, 1974
- [11] Zhang Yong(章勇), Zhu Zengwei(朱增伟), Zhu Di(朱荻). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(5): 1377
- [12] Zhang Jinfeng(张金凤), Wang Mingsheng(王明生). *Plating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 1997, 19(5): 14
- [13] Yao Jinhuan(姚金环), Li Yanwei(李延伟), Lin Hong(林红) *et al. Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2009, 29(3): 20
- [14] El-Sherik A M, Shirokoff J, Erb U. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 389: 140
- [15] Luo Yang(罗扬), Wang Lei(王雷), Li Zhen(李珍) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2010, 33(6): 36
- [16] Xu Weichang(许伟长), Dai Pinqiang(戴品强). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(10): 1815
- [17] Zhao Haijun, Liu Lei, Zhu Jianhua *et al. Materials Letters*[J], 2007, 61(7): 1605
- [18] Don Baudrand. *Metal Finishing*[J], 1996, 94(7): 15
- [19] Kang Jinxing(康进兴), Zhao Wenzhen(赵文轸), Xu Yingge(徐英鸽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 1451

Effect of Technology Parameters on Microstructure and Properties of Electroforming Nickel Layer

Qian Jiangang, Li Haiting, Li Pengrui
(Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Electroforming nickel was prepared from a purified sulfamate system. The effects of cathode-current density, temperature and pH of the solution on the microstructure, internal stress and mechanical properties (tensile strength and elongation) of electroforming nickel layer were investigated by metallographic microscope, cathode bending method and tensile test. The results show that the properties of electroforming nickel layer are influenced by microstructure, while the microstructure is influenced by electroforming parameters; the grain size of electroforming nickel decreases with the decrease of cathode-current density or the increase of temperature; when the pH is 4.0, the grain diminishes too; with the decrease of the grain size, the tensile strength of electroforming nickel layer increases while internal stress and elongation decrease. By optimizing technology parameters, the electroforming nickel layer with excellent properties are prepared, including the tensile strength of 673 MPa, elongation of 23.2% and internal stress of 48 MPa.

Key words: electroforming nickel; microstructure; internal stress; tensile strength; elongation

Corresponding author: Qian Jiangang, Ph. D., Associate Professor, School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82339870, E-mail: qianjg@buaa.edu.cn