

铵盐镍基电镀金刚石钻头的电化学机理研究及应用

阎冠欣¹, 王群英²

(1. 河南省煤田地质局四队, 河南 平顶山 467000; 2. 中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以微机控制电化学分析系统对铵盐镍基胎体镀层的电化学机理进行研究, 试验了硫酸镍用量、氯化铵用量、镀液温度和镀液的 pH 值对镍沉积的影响, 结果表明保持镀液适当高的 pH 值、略低的温度和加入氯化铵, 可使镍沉积的极化增大, 从而使镀层晶粒变小, 结晶致密, 且氯化铵的加入没有改变阴极过程的控制步骤。在 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 280 g/L, NH_4Cl 19 g/L, H_3BO_3 35 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1 g/L; 镀液温度 $45^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, pH 值 5.2, 电流密度 $3.6 \text{ A}/\text{dm}^2$ 条件下电镀 $\varnothing 41/27 \text{ mm}$ 室内钻头, 钻进可钻性Ⅷ级的绢云母化含石英斜长石玢岩, 钻进时效平均达到 1.94 m/h, 钻头的磨损约为 0.092 mm/m, 与普通镍-钴胎体钻头的使用寿命相差不大; 但其钻进时效要比镍-钴胎体钻头高 0.18 m/h, 即约高 10%, 为野外生产试验提供了试制钻头的可靠资料和经验。

关键词:铵盐; 镍基钻头; 电化学机理; 室内试验

中图分类号: P634.4⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-7428(2009)03-0072-04

Study and Application on the Electrochemical Mechanism of Matrix Depositing of Nickel-based Electroplated Diamond Bit with Ammonium Salt/YAN Guan-xin¹, WANG Qun-ying² (1. No.4 Team of Henan Coalfield Geology Bureau, Pingdingshan Henan 467000, China; 2. China University of Geosciences, Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract: Test on the electrochemical mechanism of nickel depositing in ammonium bath with computer aided electrochemical workstation, the experiments were made on effect to nickel deposition by concentration of nickel sulfate & ammonium chloride and plating bath temperature & pH value. The results indicated that the cathodic polarization of matrix depositing increased by the addition of ammonium chloride with higher pH and lower temperature. This was beneficial for the refinement of nickel crystal and the electrode process was not affected by adding ammonium chloride. Indoor drilling tests were used to the selected bath formula by the electrochemical experiments. Bit of $\varnothing 41/27 \text{ mm}$ was plated with the formula of 280g/L nickel sulfate, 19g/L ammonium chloride, 35g/L boric acid and 0.1g/L sodium dodecyl sulfate at pH value of 5.2, cathodic current density of $3.6 \text{ A}/\text{dm}^2$ and temperature of $45^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, the average penetration rate was 1.94m/h and wearing rate 0.092mm/m while drilling in sericitization quartz plagioclase porphyrite of drillability grade Ⅷ; the service life was similar to the conventional nickel-cobalt electroplated bit, but the penetration rate was 0.18m/h higher.

Key words: ammonium salt; nickel-based bit; electrochemical mechanism; indoor test

铵盐镍基电镀金刚石钻头具有胎体性能可调范围较宽、对金刚石的包镶好、对硬而致密的弱研磨性的岩层钻进好, 具有电镀工艺操作简单、方便的特点。要生产性能稳定的电镀钻头, 镀液中各组分及工艺条件对镀层性能影响的电化学机理研究较为重要。因此以微机控制电化学分析系统对铵盐镍基胎体镀层的电化学机理进行研究, 通过测定硫酸镍和氯化铵用量、pH 值及温度改变时的铵盐镍基电镀液的阴极极化曲线、循环伏安曲线来研究铵盐镍基电镀金刚石钻头的机理, 从而确定其生产工艺条件。

1 试验方法

试验采用 LK2005 型微机电化学工作站, 利用电化学的线性扫描伏安法测定硫酸镍和氯化铵用量、pH 值及温度改变时的铵盐镍基电镀液的阴极极

化曲线、循环伏安曲线。初始电位为 -0.40 V , 终止电位为 -1.20 V , 扫描速度为 $0.04 \text{ V}/\text{s}$ 。

测定采用三电极体系, 工作电极为镶嵌在聚四氟乙烯中的 $\varnothing 3 \text{ mm}$ 玻碳电极, 辅助电极为 213 型铂电极, 参比电极为 217 型饱和甘汞电极 SCE (本文所述电位 E 均相对于 SCE)。工作电极在使用之前, 首先在抛光布上用 Al_2O_3 粉末将玻碳电极工作面抛光至镜面, 水清洗; 再将其浸入无水乙醇中超声波除油 5 min, 然后用水清洗; 再超声波化学浸蚀 5 min (浸蚀溶液为 1:1 硝酸), 水清洗; 最后超声波蒸馏水清洗。

用于电化学测量的电解液采用蒸馏水、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 NH_4Cl (AR) 及 H_3BO_3 (AR) 配制, 用氨水和盐酸调 pH 值。讨论硫酸镍的影响时, 固定电解液中 NH_4Cl 的浓度为 $10 \text{ g}/\text{L}$, H_3BO_3 的浓度为 $35 \text{ g}/\text{L}$, 温度 40°C , pH 值 4, 改变硫酸镍的浓度; 讨论 NH_4Cl

收稿日期: 2009-02-13

作者简介: 阎冠欣 (1964-), 男 (汉族), 河南平顶山人, 河南省煤田地质局四队高级工程师, 探矿工程专业, 从事金刚石钻探机具研发工作, 河南省平顶山市矿工中路 59 号, yanguanxin@263.net。

的影响时,固定电解液中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量 280 g/L, H_3BO_3 的浓度为 35 g/L, 温度 40℃, pH 值 4, 改变氯化铵的用量; 讨论电镀工艺条件镀液的 pH 值、温度的影响时, 固定电镀液的组成及浓度: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 280 g/L、 NH_4Cl 为 10 g/L、 H_3BO_3 为 35 g/L。

2 试验结果与讨论

2.1 各因素对镍沉积极化的影响

改变 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 用量、pH 值及温度, 测定的铵盐镍基电镀液的极化曲线见图 1~4。

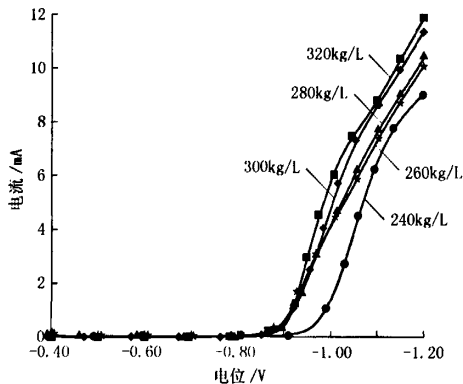


图1 不同 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度下的阴极极化曲线

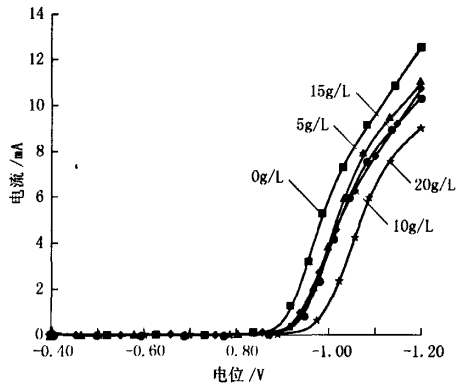


图2 不同 NH_4Cl 浓度下的阴极极化曲线

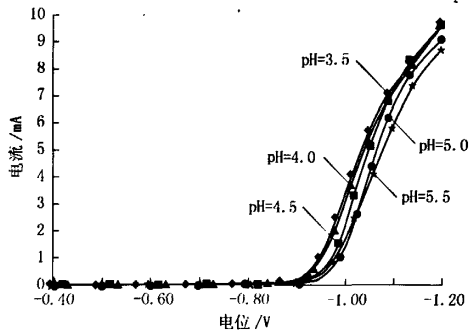


图3 不同 pH 值下的阴极极化曲线

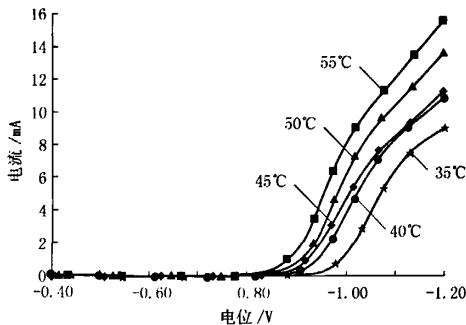


图4 不同温度下的阴极极化曲线

由图1可知:随着 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加, 对应于镍阴极还原的析出电位正移, 阴极放电电流增加。即增加硫酸镍的用量, 有利于镍阴极的还原, 加快镍沉积的速度, 可使用较高的电流密度, 提高电流效率, 但会影响镀层的致密性。随着溶液中总镍离子浓度的减少, 其极化增强。这可能是由于工作电极表面附近的 pH 值升高, 碱性增强。在体系存在 NH_4Cl 时, 当溶液碱性增强时, NH_4^+ 会和电极附近的氢氧根离子反应形成 NH_3 , 可与溶液镍离子形成络合物, 而使溶液中的镍离子浓度减小, 使得 Ni^{2+}/Ni 电对的还原电极电位负移, 镍阴极还原的阻力增大, 还原电流密度减弱, 有利于镀层结晶细致; 但电流效率较低, 工作电流密度小。随着电位的负移, 阴极还原电流密度增加, 析氢现象也越来越明显。由此可知在镍的沉积过程中, 存在着镍的还原及氢气析出两个反应, 因而实际电沉积过程中镍还原电流效率的大小, 决定于两反应还原电流的比值。制造电镀钻头时一般控制硫酸镍的用量在 240~320 g/L。

由图2可得:随着氯化铵用量的增加, 总趋势是对应于镍阴极还原的析出电位负移, 阴极放电电流减少。其中氯化铵的浓度为 10 和 15 g/L 时的极化曲线较接近, 但氯化铵的浓度为 15 g/L 的曲线中在较高电流密度 ($9 \sim 13 \text{ A/dm}^2$) 时, 随极化电位的负移, 其阴极放电电流比氯化铵的浓度为 10 g/L 对应的阴极析出电位要高, 即 NH_4Cl 浓度为 15 和 10 g/L 的极化度差别不大, 只在较高电流密度时存在差别。 NH_4Cl 影响了阴极的放电行为, 随 NH_4Cl 浓度的增加, 其极化增强, 使其结晶速度降低, 使镍沉积的致密性增加。这可能是随氯化铵浓度的增加, 镍离子更容易与 NH_3 形成较高配位数的络合物, 镍阴极还原的阻力增大使其在电极表面难被还原, 当达到镍沉积析出电位时, 随着沉积速度的减小, 形成的镍晶体颗粒减小, 从而使镍镀层致密, 即氯化铵有使镍镀层晶

粒细化的作用,随氯化铵用量的增加,其作用增强。

由图3可知:随溶液pH值增大,对应于镍阴极还原的析出电位负移,阴极放电电流减小,极化变大,使得镍沉积的速度降低,镀层晶粒细化。不同pH值下沉积的镀层性能不同,其具体取值要由适应不同岩层钻进的钻头的需要;但一般不能太低或太高。太低,阴极析氢严重,使镀层发暗、渗氢;太高(高于6.0),金属离子水解成氢氧化物,夹杂在镀层中,使镀层粗糙,脆性增加。

由图4可知:随温度降低,对应于镍阴极还原的析出电位负移,阴极放电电流减少,镍沉积的极化增大,镀层晶粒变小。温度对电极过程的影响主要表现为:(1)较高的温度可以降低反应粒子电化学反应的活化能,降低电化学极化,促进电极过程的进行;(2)较高的温度可以提高溶液中反应粒子的扩散系数,减少扩散层厚度,加速反应粒子向电极表面迁移。这2方面均说明较高的电解液温度有利于金属阴极放电电流的提高。升高温度可以促进镍阴极还原,使得镍沉积的速度增加,镍结晶颗粒会变大而影响镀层的性能。电沉积镍实践亦表明,较高的温度下,电解过程槽电压降低,但电解温度不宜太高,因为维持溶液高温需要消耗过多的热量,另外过高的温度,如大于60℃,溶液的蒸发量增加,镍盐容易水解。当溶液中铁杂质含量高时,产生的氢氧化铁是镍镀层产生针孔和毛刺的潜在因素。过高的温度还会导致低电流密度区光亮度变坏,镀层的延展性变差,其内应力也会升高。温度过低,硼酸将会结晶析出。光亮镍电镀时温度过低,镍镀层之光亮区将变窄、亮度差。在此条件下使用过高的电流密度就会出现烧焦现象,特别在高电流密度区就显得更加明显。

所以铵盐镍基电镀液制造电镀金刚石钻头时pH值一般略高于常规的镍-钴镀液,室温即可,电流密度在3.0 A/dm²时,其镀层的致密性能满足需要。

2.2 循环伏安法研究铵盐镍基镀液中氯化铵的影响

在硫酸镍的用量和硼酸浓度一定的情况下,测定不加氯化铵(氯离子用氯化钠代替)和加氯化铵后镀液的循环伏安曲线,如图5、图6所示。

实验结果表明,第一次循环曲线为镍在玻碳电极上沉积,均出现正向滞环,为成核步骤控制;第二次循环曲线为在新镀出的镍电极上沉积,正向扫描曲线与反向扫描曲线基本重叠,电极过程由电化学反应步骤控制。第二次循环中,也反映出测量过程中电极表面状态无明显变化。图5、图6中的第一次循环伏安曲线的形状均呈现了典型的金属在异质基体

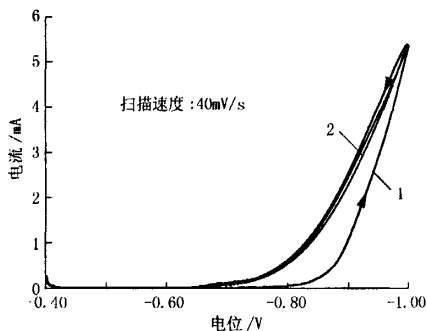


图5 不加氯化铵的镍沉积的循环伏安曲线

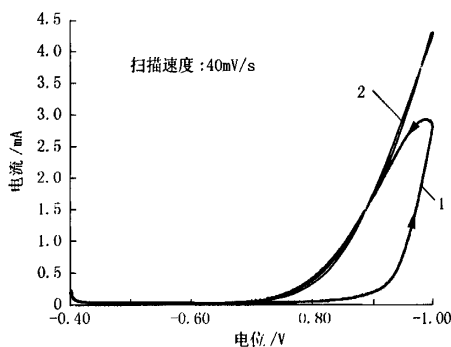


图6 含氯化铵的镍沉积的循环伏安曲线

上沉积的循环伏安谱。图5在-0.80 V vs. SCE 处开始出现沉积电流,随后电流逐渐增大,到-0.87 V后,电流迅速升高,形成了前沿较陡的峰;反向扫描时,金属继续沉积;在-0.65 V处反向曲线和正向曲线相交,金属沉积过程停止。镀液中加入10 g/L氯化铵,正向扫描时,在-0.82 V处开始出现沉积电流,随后电流逐渐增大,到-0.92 V后,电流迅速升高,形成了前沿较陡的峰;反向扫描时,金属继续沉积,且反向沉积电流大于正向沉积电流;在-0.68 V处反向曲线和正向曲线相交,金属沉积过程停止。交点电位相应于镍离子的平衡电位,交点电位和正向扫描沉积开始时的电位之差则相当于成核过电位。成核过电位的存在是异质基体沉积的先决条件,因为镍在玻碳电极上生长必须首先形成热力学上稳定的晶核。这种晶核的形成需要的电位比还原镍离子的电位更负。实验结果表明,加入10 g/L氯化铵使镍离子的平衡电位向负移了约30 mV,而成核过电位减小了约10 mV。

比较图5、图6,第一次循环中,曲线都形成了一个正向的滞环,而第二次的循环曲线基本重合。这说明加入氯化铵后,镍在玻碳电极上的沉积仍经历成核步骤,在主体上的沉积则仍由电荷传递步骤控制。第二次循环中正向扫描曲线的形状也反映出沉

积受电化学步骤控制,即电流密度还相当小时,阴极电位就急剧变负。这说明氯化铵的加入没有改变阴极过程的控制步骤,同时也意味着测量过程中电极表面状态无明显变化。

2.3 铵盐镍基电镀钻头试验

为了验证电化学试验研究所得的电镀液优选配方与电镀工艺条件的合理性与实用性,同时为野外生产性试验奠定基础,制作了适应室内钻进试验台上进行钻进试验的 $\varnothing 41/27$ mm 钻头,并和镍-钴镀液配方的钻头进行比较。

铵盐镍基电镀金刚石钻头室内试验用镀液为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 280 g/L, NH_4Cl 19 g/L, H_3BO_3 35 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1 g/L; 镀液温度 45 ± 1 $^{\circ}\text{C}$, pH 值 5.2, 电流密度 3.6 A/dm², 金刚石的品级采用 SMD₂₅ 型和 SMD₃₅ 型金刚石, 其粒度以 50/60 目为主, 加入了 15% 的 60/70 目和 15% 的 40/45 目粒度的金刚石。

试验钻进用岩石样为可钻性Ⅷ级的岩石样(图 7), 含石英量较高, 中等粒度。岩样经中国地质大学(武汉)岩石实验室分析、鉴定, 岩石名称为: 绢云母化含石英斜长石玢岩。试制的钻头见图 8, 钻进试验时, 钻进压力 4 kN, 钻头转速 400 r/min, 冷却液采用自来水供给清水。试验钻进结果如表 1 所列。

从室内钻进效果可知, 钻进时效平均达到 1.94 m/h, 钻头的磨损约为 0.092 mm/m, 预计钻头平均寿命 54.60 m。而镍-钴胎体钻头(试 0 号钻头)的

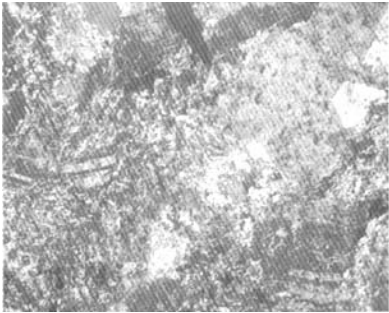


图 7 石英斜长石玢岩薄片分析照片

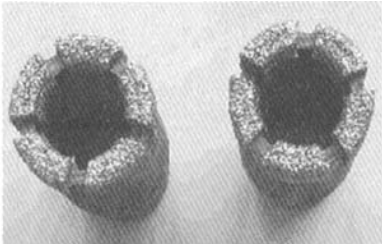


图 8 铵盐镍基镀液电镀金刚石钻头

表 1 电镀铵盐镍基胎体金刚石钻头室内钻进试验情况

钻头编号	钻孔数 / 个	总进尺 / m	累计钻时 / h	时效 / (m · h ⁻¹)	磨损高 度 / mm	预计寿 命 / m
试 1	10	9.0	4.50	2.00	0.85	52.94
试 2	10	9.0	4.80	1.88	0.80	56.25
平均	10	9.0	4.77	1.94	0.83	54.60
试 0	10	9.0	5.10	1.76	0.86	52.33

注: (1) 岩样为 1 m³ 立方体, 由于岩样不十分规则, 钻孔深度按 0.9 m/个计算; (2) 预计寿命是以钻头 5 mm 工作层高计算的。

钻进时效为 1.76 m/h, 钻头的磨损约为 0.095 mm/m, 预计钻头的寿命为 52.33 m。由此可知: 2 种钻头的使用寿命相差不大; 但钻进速度有明显的差别, 铵盐镍基电镀液金刚石钻头的钻进时效要比镍-钴胎体钻头高 0.18 m/h, 即约高 10%。

总之, 这是一个比较满意的研究结果, 如果金刚石的粒度提高到 40/45 目, 钻进时效还会有提高。经过室内试验, 为野外生产试验提供了试制钻头的可靠资料和经验。

3 结论

(1) 电化学实验结果表明: 随着硫酸镍用量的增加, 镍阴极还原的析出电位正移, 阴极放电电流增加; 随着氯化铵用量的增加, 总趋势是镍阴极还原的析出电位负移, 阴极放电电流减少; 随溶液 pH 值增大, 镍阴极还原的析出电位负移, 阴极放电电流减小; 随着温度降低, 镍阴极还原的析出电位负移, 阴极放电电流减小。保持镀液适当高的 pH 值、略低的温度和加入氯化铵, 可使镍沉积的极化增大, 从而使镀层晶粒变小, 结晶致密。

(2) 分析比较在镀液中加氯化铵和不加氯化铵的循环伏安曲线, 其电极过程均由电化学步骤控制, 氯化铵的加入没有改变阴极过程的控制步骤。

(3) 室内试验表明: 铵盐镍基钻头与普通镍-钴胎体钻头的使用寿命相差不大; 但钻进速度有明显的差别, 铵盐镍基电镀液金刚石钻头的钻进时效要比镍-钴胎体钻头高 0.18 m/h, 即约高 10%, 为野外生产试验提供了试制钻头的可靠资料和经验。

参考文献:

[1] 王群英, 杨凯华. 铵盐镍基电镀金刚石钻头[J]. 地质科技情报, 2007, 26(4): 82-84.
[2] 王群英, 杨凯华. 电镀铵盐镍基金刚石钻头试验与分析[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2008, (1): 31-34.
[3] Ji. J., Cooper W. C., Dreisinger D. B. Surface pH Measurements during Nickel Electrodeposition[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(7): 642-65.