

复合电镀法制备 Ni-WC 纳米涂层的组织与性能研究

李丽, 王彪, 张自华

(昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650051)

[摘要] 为了制得高硬度、高耐腐蚀的纳米复合涂层, 采用复合电镀法在 18-8 不锈钢基体上制备了 Ni-WC 纳米镀层, 并对镀层的表面形貌、显微硬度及耐蚀性进行了观察和检测。试验结果表明: 复合镀层表面均匀, 其显微硬度较不锈钢和纯镍镀层都有显著提高, 耐蚀性约为不锈钢的 4 倍, 却比纯镍镀层略低。

[关键词] Ni-WC 纳米复合镀层; 表面形貌; 显微硬度; 耐蚀性

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0005-02

Structure and Properties of Ni-WC Nano-composite Coating by Electroplating

LI Li, WANG Biao, ZHANG Zi-hua

(Department of Mechanical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

[Abstract] In order to make the nano-composite coating with high micro-hardness and high corrosion resistance, Ni-based coating with nanometer WC particles was made on 18-8 stainless steel substrate. The surface morphology of the composite coating was observed, the micro-hardness and corrosion resistance of the composite coating were measured. The experiment results show that the composite coating has a smooth surface, and its micro-hardness is remarkably improved as compared with that of stainless steel or pure nickel coating, its corrosion resistance is about 4 times to that of stainless steel, but a little low than pure nickel coating.

[Key words] Ni-WC nano-composite plating; Surface morphology; Micro-hardness; Corrosion resistance

0 引言

复合电镀是在普通的镀液中添加不溶性的固体微粒, 并使之在镀液中充分悬浮, 或者采取必要的措施将微粒合理地配置于基体表面, 在金属离子阴极还原的同时, 得以将微粒包覆镶嵌在镀层中的过程。这种夹杂着固体微粒的特殊镀层就是复合镀层^[1]。复合镀层兼有基体金属沉积层和镶嵌微粒的性能, 故复合镀层具有强度、硬度高, 耐磨性好, 抗氧化性和耐蚀性优良等特性^[2]。如果在复合镀技术中添加的不溶性固体颗粒的粒径在纳米尺度(10~100nm)范围内, 即为纳米复合电镀。纳米复合镀层由于其中含有性能优异的纳米微粒, 因而可以显著提高其耐磨、减摩、耐蚀和抗高温氧化等性能。徐滨士等^[3]对 Ni-SiO₂ 纳米复合镀层进行了研究, Lidia Benea 等^[4]成功制得 Ni-SiC 纳米复合镀层并研究了其耐腐蚀等性能, 彭元芳等^[5]则对 Ni-Al₂O₃ 纳米复合镀层进行了多方位研究, 朱龙章等研究了含微米级 WC 的复合电沉积, 发现镀层的硬度较其他微粒复合镀层高很多^[6]。由于 WC 为超硬粒子且耐磨耐蚀性好, 故本研究中采用纳米 WC 为添加微粒, 以不锈钢作阴极, 在镀镍溶液中制得了显微硬度比不锈钢及普通光亮镀镍层都高得多且耐腐蚀性能好的 Ni-WC 纳米复合镀层。

1 试验

1.1 材料及设备

采用 20mm×30mm×5mm 的 18-8 不锈钢板为基体, 阳极为电解镍板, 纳米 WC 粒子经球磨机长时间球磨制得, 制得的 WC 粉末粒径在 80~200nm 之间, 见图 1。

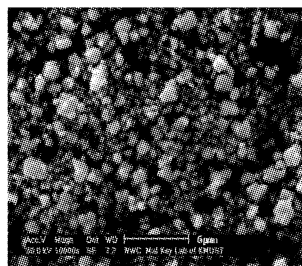


图 1 WC 粉末的 SEM 二次电子像 10 000 ×

Figure 1 SEM micrograph of WC particles 10 000 ×

电镀时采用恒温加热并机械搅拌, Ni-WC 纳米复合电镀前先将配好的镀液置于 TES-1002 型超声设备中超声分散 1h 以上, 接下来的电镀过程中机械搅拌。采用 HV-5 型小负荷维氏硬度计对镀层硬度进行测试, 载荷 5kg, 保荷时间 15s。

1.2 电镀工艺

电镀的工艺流程为: 镀液配制后经过超声分散(普通光亮镀镍时无此步骤), 阴极板抛光打磨后经过除油、水洗等处理, 置入镀槽电镀。

采用的镀液配方见表 1。

[收稿日期] 2008-06-27

[基金项目] 国家自然科学基金(50371033)

[作者简介] 李丽(1982-), 女, 湖南怀化人, 在读硕士, 主要研究方向为材料表面工程。

表 1 镀液配方

Table 1 Composition of electroplating solution

镀液组成	光亮镀镍	Ni-WC 纳米复合电镀
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300g/L	300g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40g/L	40g/L
H_3BO_3	35g/L	35g/L
光亮剂	1g/L	1g/L
润湿剂	0.1g/L	0.1g/L
纳米 WC 粉末		10 ~ 30g/L
表面活性剂		适量

施镀条件:阴阳极面积比为 1:2,极间距为 40mm。pH 值为 4.0 ~ 5.0,阴极电流密度为 2 ~ 5A/dm²,镀液温度为 30 ~ 50℃,电镀时间为 8h,搅拌速率为 120 ~ 150r/min。

1.3 镀层显微组织和性能的测定

用 XL30ESEM-TMP 型扫描电镜 (SEM) 对纳米复合镀层进行表面形貌和组织的分析。分别对 18-8 不锈钢、光亮镀镍层、Ni-WC 纳米复合镀层进行显微硬度检测,并在浓度为 20g/L 的 H_2SO_4 溶液中进行快速流动腐蚀对比试验,并以下列公式计算出各自的腐蚀速率 $V^{[7]}$:

$$V = (m_1 - m_2) / (S \cdot t)$$

其中, m_1 为试样腐蚀前的质量; m_2 为试样腐蚀后的质量; S 为试样的腐蚀面积; t 为试样腐蚀时间。

2 试验结果与讨论

2.1 镀层表面形貌

在前述 1.2 施镀工艺条件下,Ni-WC 纳米复合镀层的表面 SEM 二次电子像如图 2 及图 3 所示。

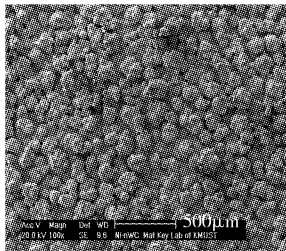


图 2 复合镀层表面形貌 100 ×
Figure 2 Surface morphology of the composite coating 100 ×



图 3 复合镀层表面形貌 1 000 ×
Figure 3 Surface morphology of the composite coating 1 000 ×

由图可见,镀层组织致密,纳米 WC 颗粒分布较均匀,但 WC 颗粒有明显团聚现象存在,这是因为 WC 粉末的比重很大,容易沉降和团聚,尽管在镀液中加入了适量的分散剂并在施镀前已充分超声分散,长时间电镀过程中的机械搅拌也不能完全抑制纳米粉末特有的团聚现象。

2.2 镀层硬度

分别对 18-8 不锈钢、光亮镀镍层、Ni-WC 纳米复合镀层进行显微硬度测试的结果见表 2。

由表 2 可见,光亮镀镍层的显微硬度比普通 18-8 不锈钢要高,而 Ni-WC 纳米复合镀层的显微硬度较上述二者都有显著提高。这是因为在复合电沉积过程中,纳米微粒的加入能抑制电

沉积镍的晶粒聚集和长大,起到细化基质金属晶粒的作用,同时由于纳米微粒的嵌入可以阻碍或延迟基质金属的位错滑移从而抑制塑性变形,使复合镀层得以强化,以及本研究使用的纳米 WC 微粒本身是一种超硬材料,均匀分布在基质金属中能产生很强的弥散强化效果。

表 2 不同材料的显微硬度

Table 2 The micro-hardness of different materials

材料	显微硬度(3 点的平均值)HV
18-8 不锈钢	227
光亮镀镍层	623
Ni-WC 纳米复合镀层	1 006

2.3 镀层耐腐蚀性

在硫酸中快速流动腐蚀 50h 后得到的 18-8 不锈钢、光亮镀镍层、Ni-WC 纳米复合镀层的腐蚀速率如图 4 所示。

由图可见,18-8 不锈钢的腐蚀速率为 2.041 g/(m² · h),光亮镀镍层的腐蚀速率为 0.362 5g/(m² · h),而 Ni-WC 纳米复合镀层的腐蚀速率则为 0.554 3g/(m² · h)。光亮镀镍层和 Ni-WC 纳米复合镀层的腐蚀速率都明显低于 18-8 不锈钢,即它们的耐腐蚀性明显比不锈钢要好,其中 18-8 不锈钢的腐蚀速率约为光亮镀镍层的 5.6 倍,为 Ni-WC 纳米复合镀层的 3.7 倍。但 Ni-WC 纳米复合镀层的腐蚀速率却略高于光亮镀镍层,前者约为后者腐蚀速率的 1.5 倍。其原因可能是复合镀层中存在着大量的 WC/Ni 界面,在界面处不仅内应力大,而且质点处于高能量状态,导致耐腐蚀性降低。尽管如此,复合镀层的腐蚀速率还是比普通不锈钢低得多,表明复合镀层仍有良好的耐腐蚀性。

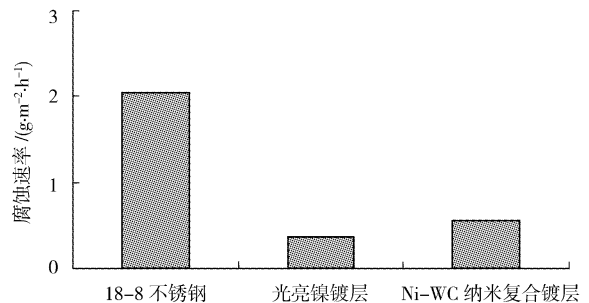


图 4 不同材料的腐蚀速率

Figure 4 Corrosion rate of different materials

3 结 论

1) 在普通光亮镀镍液中添加纳米 WC 粉末,可获得表面形貌良好的 Ni-WC 纳米复合镀层,镀层的表面较平整,组织均匀致密。

2) 在普通光亮镀镍液中添加纳米 WC,可获得形貌良好的 Ni-WC 纳米复合镀层,镀层的硬度可达 1 006HV 以上,和光亮镀镍层、普通不锈钢的硬度相比都有显著提高。

3) 腐蚀试验表明:Ni-WC 纳米复合镀层的腐蚀速率远低于普通不锈钢板,但略高于光亮镀镍层,因此,该复合镀层具有良好的耐腐蚀性,但不能依靠添加纳米 WC 微粒来改善材料的耐腐蚀性。

(下转第 74 页)

- 究学报, 2000, 14(5): 449-456
- [4] 刘长瑞, 王伯建, 胡裕邦. 镁合金材料在电子行业的开发应用前景[J]. 铝镁通讯, 2001, (2): 53-55
- [5] 张清, 李全安, 文九巴, 等. 稀土在镁合金腐蚀防护中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 27(2): 41-42
- [6] 席晓光. AZ91D 镁合金脉冲阳极氧化处理及腐蚀性能评价[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 8-10
- [7] Wang H Y, Jiang Q L, Li X L, et al. Effect of Al content on the self-propagating high-temperature synthesis reaction of Al-Ti-C system in the model magnesium [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 36(6): 9-12
- [8] Mathieu S, Rapin C, Hazan J, et al. Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys [J]. Corrosion Science, 2002, 44: 2 737-2 756
- [9] Xi X K, Zhao D Q, Pan M X, et al. Highly processable $Mg_{65}Cu_{25}Th_{10}$ bulk metallic glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 34(4): 189-192
- [10] Tan Chaogui, Jiang Wenjuan, Wu Xueqing, et al. Effect of crystallization on corrosion resistance of $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11}Sn_{6}$ bulk amorphous alloy [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, 17(7): 51-54
- [11] Yamamoto T, Zhang T, Moue A. Formation, thermal stability, mechanical properties and corrosion resistance of Cu-Zr-Ti-Ni-Nb bulk glassy alloys [J]. Mater Trans, 2003, 44: 1 147-1 152
- [12] Qin F X, Bae G T, Dan Z H, et al. Corrosion behavior of the $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ bulk amorphous alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 44(9): 636-639
- [13] Gebert A, Haehnel V, Park E S, et al. Corrosion behaviour of $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Ag_5Zn_5Gd_5Y_5$ bulk metallic glass in aqueous environments [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 3 403-3 411
- [14] 姚军, 孙广平, 贾树盛. 镁合金表面处理的研究进展[J]. 焊接技术, 2004, 36(60): 4-6
- [15] Qin F X, Bae G T, Dan Z H, et al. Corrosion behavior of the $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ bulk amorphous alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 44(9): 636-639
- [16] Subba Rao R V, Wol U, Baunack S, et al. Corrosion behaviour of the amorphous $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_{10}$ alloy [J]. Corrosion Science, 2003, 45: 817-832
- [17] 贾志华, 王玉平. 镁及镁合金化学镀 Ni_2Cu_2P 三元合金工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(3): 6-8
- [18] 边风刚, 李国禄, 刘金海, 等. 镁合金表面处理的发展现状[J]. 材料保护, 2002, 35(3): 1-2
- [19] Umebara H, Takaya M, Terauch S. Permanganate conversion coatings for magnesium alloys [J]. Mater Sci Forum, 2003, 419-422: 883-888
- [20] Gonzalez. M A, Nunez C A-Lopez. A Nonchromae conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites [J]. Corrosion Science, 1995, 37(11): 1 736-1 772
- [21] 钱建刚, 李获, 郭宝兰. 镁合金的化学转化膜[J]. 材料保护, 2002, 35(3): 5-6
- [22] 吴敏, 吕柏林, 梁平. 镁及其合金表面处理研究现状[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 13-17
- [23] Barton, Tomos F. Anodization of magnesium based alloys [P]. US Pat: 5 792 335, 1998-08-11
- [24] Von C, Hilmar. Method and device for forming a layer by plasma-chemical process [P]. US Pat: 4 915 978, 1990-04-10
- [25] Bartak D E. Hard anodic for magnesium alloys [P]. US Pat: 540 664, 1997-04-08
- [26] Unigovski Y B, Gutman E M. Surface morphology of a die-cast Mg alloy [J]. Applied Surface Science, 1999, 153(1): 47-52
- [27] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coating for magnesium alloys [J]. Met. Finish, 1994, 92(3): 39-44
- [28] Nakatsugawa I. Characterization and performance of laser melted AZ91D and AM60B [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 299(1): 38-45
- [29] Shigematsu I, Nakamura M, Siatou N, et al. Surface treatment of AZ91D magnesium alloy by aluminum diffusion coating [J]. J. Mater. Sci. Lett., 2000, 19: 473-475
- [30] 马壮, 孙方红, 胡文全. 镁合金化学镀 Ni_2P 的工艺研究[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 45-48
- [31] Sharma A K. Gold plating on magnesium alloys for space application [J]. Metal Finishing, 1993, 91(3): 34-40
- [32] 邓妹皓, 易丹青, 毛俊华, 等. 镁及镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 15-19
- [33] 龚巍巍, 张乐, 吴晓玲, 等. 镁合金等离子体微弧氧化过程控制的研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(1): 77-80
- [34] Sebralla L, Adler H J, Bram C. Method for treating metallic surfaces [P]. CA Pat: 2 275 729, 1998-03-04
- [35] Stippich F, Vera E, Wolf G K, et al. Enhanced corrosion protection of magnesium oxide coatings on magnesium deposited by ion beam-assisted evaporation [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103/104: 29-35
- [36] 王立世, 蔡启舟, 魏伯康, 等. 镁合金双脉冲微弧氧化表面膜层的形成及结构分析[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(3): 187-190
- [37] A lex J. Lin Zozu, Duane E Bartak. Anodized coatings for magnesium alloys [J]. Metal Finishing, 1994, 92(3): 39-40

(上接第6页)

该项研究成果仅是初步的, 还需进一步试验研究, 解决电镀过程中的 WC 纳米颗粒团聚问题及纳米复合涂层的抗磨损和抗磨蚀性能测试中存在的各种问题。

[参 考 文 献]

- [1] 郭鹤桐, 张三元. 复合电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 553
- [2] 王吉会, 尹玫. (Ni-P)-WC 纳米微粒复合电镀的研究[J]. 电镀与精饰, 2005, 27(1): 1-4
- [3] Xu B S. Electrodepositing nickel silica nano-composites coatings [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7: 572-575
- [4] Benea L. Wear corrosion properties of nano-structured SiC-nickel composite coatings obtained by electroplating [J]. Wear, 2002, 249: 995-1 003
- [5] 彭元芳, 赵国鹏, 刘建平, 等. Ni-Al₂O₃ 纳米复合电镀最佳工艺条件的确定[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 53-55
- [6] 朱龙章, 张元庆, 陈宇飞, 等. 电沉积镍-钴-碳化钨复合镀层的研究[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(1): 4-7
- [7] 李志林, 刘建军, 关海鹰. Ni-纳米 TiO₂ 复合电镀层的制备与性能研究[J]. 材料保护, 2006, 39(7): 20-22, 25