

化学镀 Ni-P-WC 复合镀层的微观结构研究

金永中^{1,2}, 黄勇¹, 姚辉¹, 王龙¹, 徐建¹, 屈强¹

(1 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000 2 四川理工学院材料腐蚀与防护重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要: 采用化学镀方法制备了 Ni-P-WC 复合镀层, 并通过扫描电子显微镜的二次电子和背散射电子成像模式以及特征 X 射线衍射研究了该复合镀层的微观形貌和元素组成及含量。实验结果表明: 在 Ni-P-WC 复合镀层中, 纳米 WC 颗粒与 Ni-P 组织结合紧密, WC 的总含量约 27wt%; 与 Ni-P 镀层的光滑平整表面相比, Ni-P-WC 复合镀层表面存在由较多凸出的近球形晶粒所形成的 Ni-P 胞状组织, 其平均粒径约为 2-4 μm 。

关键词: Ni-P-WC 复合镀层; 化学镀; 微观结构; 元素组成

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

引言

目前, 在航天航空器的发动机零件、轴类等转动零件、军用枪械等应用领域对 Ni 基镀层提出了更高耐磨性的要求^[1]。为提高 Ni-P 合金镀层的硬度, 在化学镀 Ni-P 合金过程中引入的纳米硬质粒子主要涉及到 Al_2O_3 ^[2]、 SiC ^[3]、金刚石^[4]、 B_4C ^[5]、 Si_3N_4 ^[6] 等。众所周知, 碳化钨的化学性质稳定, 其硬度与金刚石相近, 具有良好耐酸耐碱能力。尽管 WC 硬质粉末在硬质合金领域已获得广泛应用, 但采用化学镀获得 Ni-P-WC 耐磨镀层的研究在国内外报道较少。

本文通过向 Ni-P 化学镀溶液中添加纳米 WC 制备了 Ni-P-WC 复合镀层, 研究了在添加纳米 WC 粒子前后复合镀层的微观形貌变化及成分分布。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

扫描电子显微镜 (Tescan3 捷克); X 射线能谱仪 (Bunker 德国); 投射电镜 (JEM-100CX, 日本); 镀液试剂均为分析纯; 纳米 WC (自制); 20 碳钢 ($10 \times 10 \times 1.5\text{mm}$)。

1.2 工艺流程

1.2.1 试样前处理

将碳钢试样在砂纸 (100-400#) 上打磨光亮; 分别

称取 3g NaOH, 3g Na_2CO_3 于烧杯中, 加 60ml 蒸馏水溶解, 再将样品放入烧杯中进行化学除油。最后将试样放入到 20% 的盐酸溶液中进行酸洗除锈。

1.2.2 化学镀工艺过程

将处理好的碳钢基体放入装有纳米 WC 粉末的镀液中进行化学镀。为防止 WC 粉末沉降, 在施镀过程中进行连续机械搅拌。实验配方参数及施镀条件如表 1 所示。

表 1 制备 Ni-P-WC 复合镀层所使用的配方参数及施镀条件

药品名称或施镀条件	参数值
硫酸镍 (g/L)	25
次亚磷酸钠 (g/L)	30
醋酸钠 (g/L)	14
乳酸 (ml/L)	30
WC 粉末 (g/L)	10
pH 值	4-5
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	83-97
施镀时间 (min)	60
机械搅拌速率 (r/min)	200-300

2 结果与讨论

本实验在化学镀 Ni-P-WC 镀层中采用了前驱体法^[7]自制的纳米 WC 粉末, 其形貌如图 1 所示。由图可知, WC 粉末属于不规则结构, 存在部分聚集体, 其平均

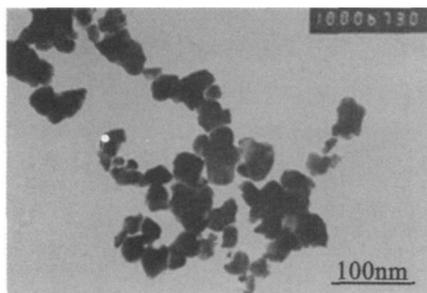


图 1 纳米 WC 粉末的 TEM 形貌

粒径小于 100nm。这种 WC 的细小粒径有利于通过化学镀方法与 Ni-P 共沉积在基体材料表面。

2.1 镀层微观结构观察

纳米复合镀层的显微组织和结构决定着镀层的性

质,为了表征 Ni-P-WC 复合镀层的组织结构,我们利用扫描电镜对 Ni-P 和 Ni-P-WC 镀层进行了研究。从图 2(a)中的 SEM 形貌可知, Ni-P 镀层表面除了少量直线型浅凹槽(施镀前打磨试样留下的划痕缺陷所致)存在,表面较光滑、致密。整个表面由近似球状的细小的胞状物组成,其直径大小不一,最大球形晶粒的直径约 $1\mu\text{m} - 2\mu\text{m}$ 。从图 2(b)中 BSE 形貌可知,除凹槽等几何因素影响外, Ni-P 镀层表面颜色衬度基本一致,说明其成分元素分布均匀。一般地,在背散射扫描模式下,材料显微组织中的相的颜色衬度与其所含的元素平均原子序数有关;当一种相含有较多重金属元素时,其图像的颜色衬度倾向于呈亮白色;相反,含有较多轻质金属元素的相,其颜色衬度往往较灰暗^[8]。

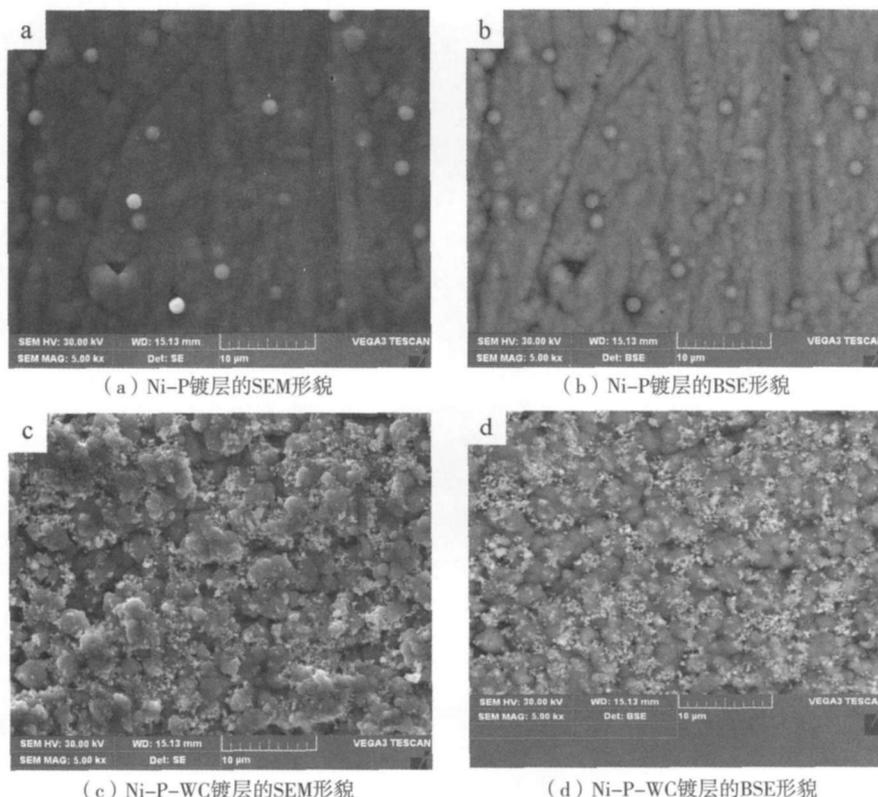


图 2 施镀 1h 后 Ni-P 和 Ni-P-WC 镀层的表面形貌对比

由图 2(c)的 SEM 形貌可知, Ni-P-WC 复合镀层表面是由粒径较大的近球形晶粒所形成的胞状组织和分布其间的大量粒径小于 100nm 的细小粉末颗粒组成。与 Ni-P 镀层的平整光滑表面相比, Ni-P-WC 复合镀层的表面存在较多凸出的聚集长大的近球形晶粒,这些近球形晶粒的平均粒径约为 $2\mu\text{m} - 4\mu\text{m}$ 。分析图 2(d)的 BSE 形貌可知, Ni-P-WC 复合镀层表面存在大量粒径小于 100nm 的细小粉末颗粒,其颜色衬度呈亮白色。根据 BSE 成像原理,可判断这些纳米粉末就是伴随 Ni 和 P 元素沉积到基体表面的 WC 颗粒;而颜色呈灰色的胞状组织是原子序数较小的 Ni-P 组织。

通过磨削抛光 Ni-P-WC 镀层的表面,可以更清楚地观察到纳米 WC 颗粒在 Ni-P 组织中的分布,如图 3 的 BSE 形貌所示。研究发现,复合镀层表面布满了纳米 WC 颗粒,且纳米 WC 颗粒与基体结合紧密,说明大量的纳米 WC 颗粒已经通过化学镀较好沉积进入到了 Ni-P 组织中。另外在复合镀层表面出现了 WC 粉末团聚的现象,这可能是因为纳米 WC 颗粒密度大且比表面能高,在镀液中极易团聚和沉降,即使在施镀时不断进行搅拌也不能将它们完全分散。因此,有必要在以后的实验中采用超声波振荡和对 WC 进行表面改性来改善镀液中 WC 颗粒的分散性。

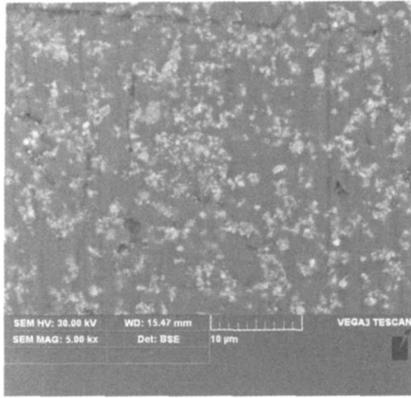


图 3 施镀 1h 后 Ni-P-WC 镀层经过磨削抛光后的 BSE 形貌

2.2 镀层表面元素分析

表 2 Ni-P 镀层和 Ni-P-WC 镀层的元素组成及含量

元素组成及含量 (wt %)	试样名称	
	Ni-P 镀层	Ni-P-WC 镀层
Ni	78.83	63.60
P	11.35	7.88
W	-	15.86
C	-	11.34
Fe	9.82	1.32

为了分析 Ni-P-WC 镀层中元素分布,我们利用 X 射线能谱仪分别测定了 Ni-P 镀层(图 2b 所示区域)和 Ni-P-WC 镀层(图 2d 所示区域)的元素组成及含量,如表 2 所示。在 Ni-P 镀层中,主要由 Ni 和 P 元素组成,而且 P 元素具有较高浓度,其质量百分含量为 11.35 wt%。另外,在 Ni-P 镀层还检测到 Fe 元素的存在。根据 X 特征射线能穿透基体的最大深度(约十几微米),可知镀层厚度较薄,致使基体材料中 Fe 元素的特征 X 射线信号能够被能谱仪检测到。在 Ni-P-WC 镀层中, Ni 和 P 作为镀层基本元素,其总含量大于 70 wt%,同时有微量的 Fe 元素(1.32 wt%)存在。值得注意的是,在镀层中检测到较多 W 和 C 元素的存在,WC 的总含量约 27 wt%。结合图 2(d)和图 3 中的 BSE 形貌可知,大量的纳米 WC 颗粒已经通过化学镀过程沉积到 Ni-P 镀层中,形成了 Ni-P-WC 复合镀层。

Study on the Microstructure of Electroless Ni-P-WC Composite Coatings

JN Yong-zhong^{1,2}, HUANG Yong¹, YAO Hui¹, WANG Long¹, XU Jian¹, QU Qiang¹

(1. School of Material and Chemical Engineering Sichuan University of Science & Engineering Zigong 643000 China

2 Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Colleges and University Zigong 643000 China)

Abstract Ni-P-WC composite coatings were prepared by electroless plating method (EPM). The surface topography of Ni-P-WC coatings was investigated by SEM and BSE mode and the elemental composition and amount were measured by EDS. The results show that nano-WC powders with 27 wt% have combined intimately with Ni-P system in Ni-P-WC composite coatings. Compared with the smooth surface of Ni-P coatings, there is a cellular Ni-P structure in the form of convex sphere-like crystalline with the average size of 2-4 μm in the surface of Ni-P-WC composite coatings.

Key words Ni-P-WC composite coatings; electroless plating; microstructure; elemental composition

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结 论

(1) 通过化学镀的方法制备了 Ni-P-WC 复合镀层,其中 WC 的总含量约 27 wt%。

(2) 与 Ni-P 镀层的光滑平整表面相比, Ni-P-WC 复合镀层表面存在较多凸出的近球形晶粒所形成的 Ni-P 胞状组织,其平均粒径约为 2 μm - 4 μm。

(3) 纳米 WC 颗粒与 Ni-P 镀层结合紧密,但 WC 粉末存在局部团聚。

参 考 文 献:

- [1] 陈天玉. 复合镀镍和特种镀镍 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009
- [2] Marshall G W, Lewis D B, Clayton D, et al The electro-deposition of Ni-P-Al₂O₃ deposits [J]. Surface and Coatings Technology 1997, 96(2-3): 353-358
- [3] Gao J Q, Liu L, Wu Y T, et al Electroless Ni-P-SiC composite coatings with superfine particles [J]. Surface and Coatings Technology 2006, 200(20-21): 5836-5842
- [4] Xu H, Yang Z, Li M-K, et al Synthesis and properties of electroless Ni-P-Nanometer Diamond composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology 2005, 191(2-3): 161-165
- [5] Ebrahimian Hosseinabadi M, Azari-Dorcheh K, Moonir Vaghefi S M. Wear behavior of electroless Ni-P-B₄C composite coatings [J]. Wear 2006, 260(1-2): 123-127
- [6] Balaraju J N, Ezhil Selvi V, Rajan K S Electrochemical behavior of low phosphorus electroless Ni-P-Si₃N₄ composite coatings [J]. Materials Chemistry and Physics 2010, 120(2-3): 546-551
- [7] Jin Y, Liu Y, Wang Y, et al Synthesis of (Ti, W, Mo, V) (C, N) nanocomposite powder from novel precursors [J]. Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials 2010, 28: 541-543
- [8] 陈世朴, 王永瑞. 金属电子显微分析 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1982