

Ni-W-SiC 纳米复合电镀工艺的研究

Study on Ni-W-SiC Nanometer Electrodeposition Process

王晋春¹, 程旭东¹, 李丹虹¹, 杨章富¹, 欧阳贵²
(1 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;
2 武汉材料保护研究所, 武汉 430030)
WANG Jin-chun¹, CHENG Xu-dong¹,
LI Dan-hong¹, YANG Zhang-fu¹, OUYANG Gui²
(1 State Key Laboratory of Advanced Technology for
Materials Synthesis and Progressing, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070, China; 2 Wuhan Research Institute of
Materials Protection, Wuhan 430030, China)

摘要: 采用一种新型的分散方法促使纳米 SiC 在镀液中的均匀有效分布。初步探讨了工艺参数对复合镀层的影响, 着重研究阴极电流密度对 Ni-W-SiC 纳米复合镀层表面形貌、断面形貌、 α -SiC 共析量和显微硬度的影响。结果表明: 在其他工艺不变的条件下, 选择适当的电流密度可制备出形貌良好、成分均匀、硬度较高的纳米复合镀层。
关键词: 纳米复合电镀; 共析量; 表面形貌; 显微硬度
中图分类号: TQ 153 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)03-0025-04

Abstract: A new disperse method was applied to disperse α -SiC to avoid conglomerating. The effect of process parameters on the nano-composite coating was presented. The influence of cathodic current density on surface morphology, section morphology, α -SiC co-deposition amount and microhardness of nano-composite coating was mainly studied. The result shows that good morphology, α -SiC particle dispersed uniformly and highly microhardness value of nano-composite coatings can be prepared under proper current density when other process conditions are same.
Key words: nanometer electrodeposition; co-deposition amount; surface morphology; microhardness

复合电镀技术是采用电沉积方法将各种固体微粒夹杂在金属或合金镀层中而形成功能镀层^[1], 是一种新型复合材料的制备方法。由此形成的复合镀层具有一般镀层所不具备的高强度、高硬度、耐高温、抗侵蚀等多种性能, 从而拓展了复合材料的应用范围和使用寿命, 有望成为具有发展前途的复合材料之一^[2]。纳米复合电镀则是在复合电镀的基础上发展起来的新工艺, 它是利用性能独特的纳米微粒与金属材料进行优化组合, 发挥两者最佳的综合性能。Ni-W-SiC 纳米复合电镀体系是利用金属 W 具有耐高温、抗氧化、硬度高的优点能对镀层起固溶强化作用和纳米 SiC (α -SiC) 具有的耐高温、高强度、高韧性、耐磨性等优点能对镀层起弥散强化作用^[3-5], 将它们添加到 Ni 基镀液中实施复合电镀, 有望形成性能良好的复合镀层。但是由于纳米 SiC 微粒在镀液中易团聚、难分散, 这使得纳米复合电镀的应用受到一定限制, 国内外这方面的报道不

多^[6-8]。本工作通过对 Ni-W-SiC 纳米复合电镀体系的研究, 着重阐述阴极电流密度对镀层的形貌、 α -SiC 共析量和显微硬度的影响, 希望能为进一步的研究和工业应用提供参考。

1 实验方法

1.1 镀液的组成和工艺参数

镀液的组成和工艺参数如下: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300g/L; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20g/L; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 30g/L; H_3BO_3 40g/L; 柠檬酸钠为 25g/L; 十二烷基磺酸钠为 0.1~0.3g/L; 40% (质量分数) 的 EHS 润湿剂 0.5mL/L; 阴极电流密度 1~4A/dm²; 温度为 40~60℃; pH 为 3~5; α -SiC 微粒分散量 0~20g/L; 电镀时间为 40min。

1.2 实验装置

HL-10ATM 赫尔槽实验仪(武汉材料保护研究所); SY 系列高频逆变稳压流电源(武汉材料保护研

究所); 电热恒温水浴锅(上海嘉程仪器厂); KQ2200 型超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司); H-8100 型透射电镜(日本 HITACHI); JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社); QUANTAN400 附能谱仪的扫描电子显微镜(荷兰 FEI 公司); 71 型显微硬度计; 电镀槽(阳极为纯镍板, 阴极为 A3 碳钢, 阴阳极比例 1: 2)。

1.3 施镀工艺

实验所用的试剂等级均为分析纯。而 n-SiC 的平均粒度为 50~ 60nm, 如图 1 所示。

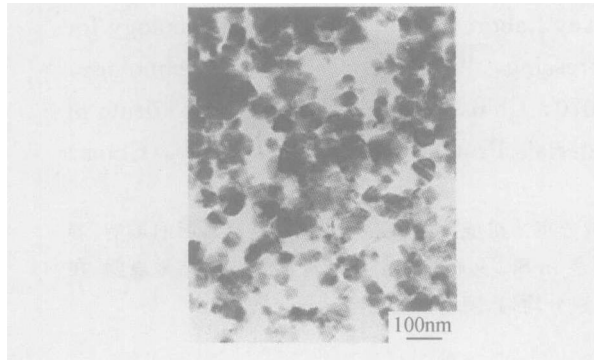


图 1 n-SiC 的显微照片
Fig. 1 TEM micrograph of n-SiC powders

由于纳米材料尺寸小, 活性高, 在镀液中易团聚。所以, n-SiC 的分散问题是纳米复合电镀的关键问题。在施镀之前, 须对它进行有效分散。本实验先采用十二烷基磺酸钠和质量分数为 40% 的 EHS 润湿剂对 n-SiC 进行润湿和分散, 再在超声波中震荡 30min, 利用超声波的空化效应和机械剪切作用能更有效地搅拌和分散 n-SiC 。

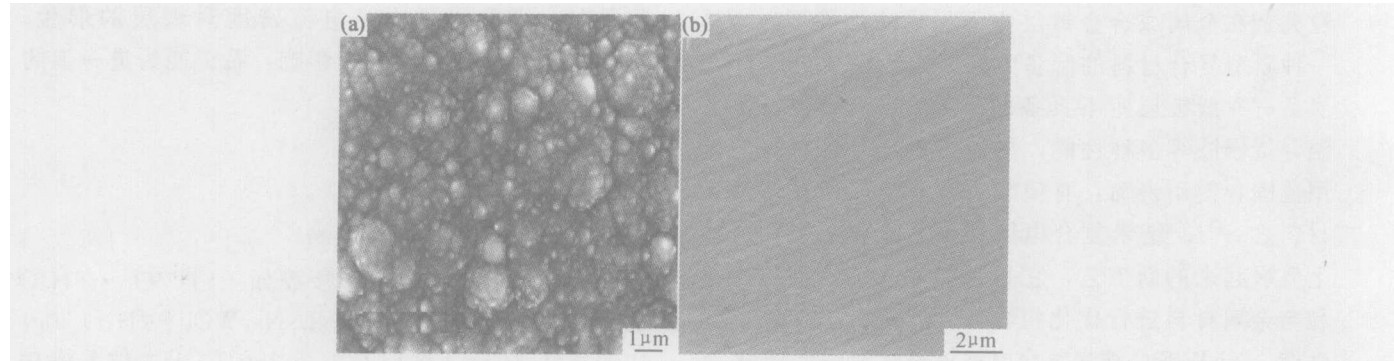


图 2 $J_k = 2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 时镀层的表面形貌(a)和断面形貌(b)
Fig. 2 SEM surfaces morphology(a) and sectional morphology(b) of coatings under $J_k = 2.5\text{A}/\text{dm}^2$

当电流密度较低(如图 2, $J_k = 2.5\text{A}/\text{dm}^2$) 时, 镀液中正离子及其所携带的纳米 SiC 微粒迁移相对缓慢, 它们在阴极上沉积也相对较慢, 离子、原子和微粒的沉积是有序排布的过程, 使得镀层的均匀性和致密

实验表明, 经分散处理过的 n-SiC 在镀液中呈悬浮状态, 要经过 2 天以上长时间的静置才能完全沉淀下来, 这证实了此方法分散 n-SiC 的有效性。

试片的前处理: 水洗 振荡除油(在热碱中) 水洗 酸洗 水洗 风干。

施镀工艺: 镀液的配制 试片前处理 纳米 SiC 分散处理 纳米复合电镀 风干、标识。

1.4 Ni-W-SiC 纳米复合镀层测试

利用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜对镀层表面形貌和组织结构进行分析, 用 QUANTAN400 附能谱仪的扫描电子显微镜对纳米复合镀层的断面形貌和镀层成分进行分析, 并使用 71 型显微硬度计分析镀层的显微硬度(HV)。

2 分析和讨论

研究发现, 影响 Ni-W-SiC 纳米复合镀层的结构和性能的工艺参数很多, 如阴极电流密度、pH 值、温度、搅拌速度、镀液中 n-SiC 的分散量和活性剂等, 这里着重分析研究阴极电流密度对 Ni-W-SiC 纳米复合镀层形貌、 n-SiC 共析量和显微硬度的影响。

2.1 阴极电流密度对纳米复合镀层形貌的影响

电流密度的大小对镀层的形貌有显著的影响。阴极电流密度低, 镀层均匀、细致, 内应力小; 电流密度高, 则镀层致密度差, 表面粗糙, 内应力大; 若电流密度过高, 还会出现镀层被烧坏而发黑的现象。图 2, 图 3 是在镀液 $\text{pH} = 3.5$, 温度为 50°C , 镀液中 n-SiC 的含量为 $10\text{g}/\text{L}$ 时阴极电流密度分别为 $2.5, 3.5\text{A}/\text{dm}^2$ 所得到的镀层表面形貌和断面形貌。

度较好, 镀层与基体的结合紧密, 且沉积速度慢可以缓和镀层的内应力, 避免由于内应力过高而导致镀层开裂或剥落; 当电流密度较高时, 镀液中离子和纳米 SiC 微粒迁移速度快, 它们在阴极上来不及规则排列

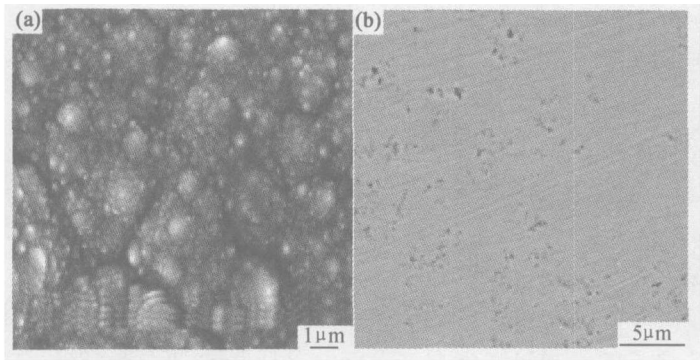


图 3 $J_k = 3.5 \text{ A/dm}^2$ 时镀层的表面形貌 (a) 和断面形貌 (b)

Fig. 3 SEM surfaces morphology (a) and sectional morphology (b) of coatings under $J_k = 3.5 \text{ A/dm}^2$

就被接踵而至的其他离子和微粒所覆盖, 离子、原子和纳米粒子在阴极的沉积是紊乱、无序的过程, 因而造成镀层疏松多孔的结构, 致密度差, 表面粗糙, 并且还会出现由于沉积速度过快, 导致内应力过大, 使镀层开裂, 这可从图 3 中镀层的表面形貌和断面形貌表现出来; 至于造成镀层表面发黑的现象, 可能是由于电流密度过大而使得镀层被烧坏, 这一现象还有待于进一步的研究。

同时, 从图 2, 3 镀层的表面形貌可知, 镀层由若干个胞状物组成, 而每个胞状物又有许多更小的胞状物组成, 这可能是由于形成软团聚的纳米 SiC 在向阴极移动过程中, 有许多金属离子和 H^+ 吸附在纳米 SiC 的表面, 并携带纳米粒子在阴极放电沉积而形成。

2.2 阴极电流密度对 r-SiC 共析量的影响

图 4 所示为 $\text{pH} = 3.5$ 、温度为 50°C 、镀液中 r-SiC 的含量为 10g/L 、电流密度为 2.5 A/dm^2 时镀层断面的能谱图, 从图 4 可知, 镀层中含有 Ni 原子、W 原子、纳米 SiC 和 Fe 原子, Fe 原子可能是在断面试样制备时抛光碾磨中引入的杂质。

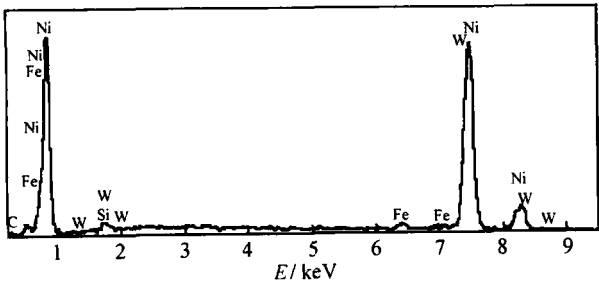


图 4 镀层断面的 EDS 能谱分析

Fig. 4 EDS spectrum of section of coatings

通过对各镀层断面的能谱分析可得 r-SiC 共析量随电流密度的变化, 如图 5 所示。由图 5 可知, r-SiC 共析量随着电流密度的增大而增大, 在 2.5

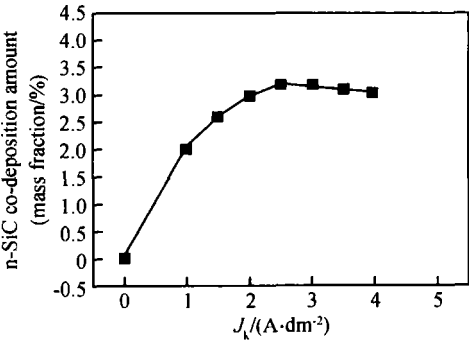


图 5 阴极电流密度对 r-SiC 共析量的影响

Fig. 5 The influence of cathodic current density on r-SiC co-deposition amount

A/dm^2 左右达到峰值, 随后镀层中的 r-SiC 共析量随电流密度的增加略有减少。究其原因, 电流密度增大, 阴极过电位也会相应增大, 电场力增强, 阴极对吸附着金属离子或正离子的固体纳米微粒的静电引力增强^[9]。即提高电流密度可以增大沉积金属包裹微粒的能力, 故阴极上 r-SiC 的共析量随电流密度的增大呈上升趋势。但当电流密度达到一定值时, 随着阴极电流密度的提高, 基质金属 Ni 和 W 沉积速度加快, 纳米微粒被输送的速度也相应增加, 但 r-SiC 微粒被送到阴极附近并被嵌入镀层中的速度跟不上 Ni 原子和 W 原子的沉积速度, 从而会使镀层内纳米微粒的相对含量下降, 故镀层中 r-SiC 所占的含量随电流密度的增大将会在出现峰值后略有下降。

2.3 阴极电流密度对纳米复合镀层显微硬度的影响

纳米复合镀层的硬度与 Ni 镀层的致密度和金属 W 的固溶强化及纳米 SiC 的弥散强化有关。一般说来, 纯 Ni 镀层的显微硬度为 HV220, 金属 W 的硬度为 HV420, 而纳米 SiC 的硬度为 HV3000~3500, r-SiC 含量越高, 对复合镀层硬度的贡献越大。

图 6 为 $\text{pH} = 3.5$ 、温度为 50°C 、镀液中 r-SiC 的含量为 10g/L 时电流密度对镀层显微硬度的影响。

从图 6 可知, 硬度随电流密度增长并非呈线性增长, 而是在 $J_k = 2.5 \sim 3.0 \text{ A/dm}^2$ 存在最大值。通过分析, 阴极电流密度对复合镀层的影响通过以下两方面起作用: 其一, 通过对镀层的致密度来影响镀层的硬度。随着电流密度增大, 镀层越来越致密, 使得镀层的强度增强, 硬度增大, 但当电流密度超过某一数值, 由于沉积速度过快使得镀层疏松度增加, 空隙率增大, 从而使硬度降低。其二, 镀层中 r-SiC 的含量和 W 的含量影响镀层的硬度。W 原子的存在可对镀层起固溶强化的作用, 阴极电流密度越大对 W 的诱导共沉积有利, 即电流密度越大越有利于 W 对镀层的强化作用。 r-SiC 能对镀层起弥散强化作用, 且 SiC 本身是硬质相, 具有较高的硬度, 因此镀层中 r-SiC 的含量对镀层硬度有相当大的影响。实验表明, 在复合镀层的强化中 r-SiC 强化起主导作用。从图 5 可知, 阴极电流密度对镀层中 r-SiC 共析量影响存在最大值, 从而阴极电流密度对镀层的强化也存在最大值。从以上两方面可得出, 当阴极电流密度 $J_k = 2.5 \sim 3.0 \text{ A/dm}^2$ 时, 纳米复合镀层存在显微硬度最大值。小于最大值, 随着阴极电流密度的减小, HV 值下降; 大于最大值, 随着阴极电流密度的增加, HV 值也下降。

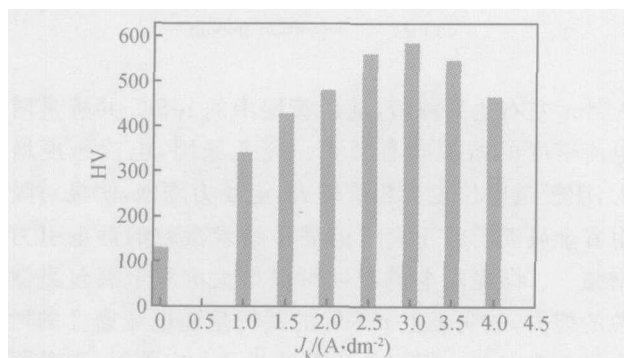


图 6 阴极电流密度对镀层硬度的影响

Fig. 6 The influence of cathodic current density on microhardness of coatings

3 结论

(1) 利用复合润湿剂的润湿性能及超声波的空化效应和机械剪切作用能够将纳米 SiC 微粒有效分散。

(2) 选择适当的阴极电流密度可制备出表面形貌良好、镀层致密、 r-SiC 分布均匀且硬度较高的纳米复合镀层。

(3) 在 Ni-W-SiC 纳米复合电镀体系中, 当 $\text{pH} = 3.5$, 镀液温度为 50°C , 镀液中 r-SiC 的含量为 10 g/L 时, 最佳的阴极电流密度 $J_k = 2.5 \sim 3.0 \text{ A/dm}^2$ 。

参考文献

- [1] 李卫东, 朱军雄, 胡进, 等. Ni-TiO_2 复合电镀工艺研究[J]. 表面技术, 2002, 31(2): 32-35.
- [2] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.
- [3] GYFTOU P, PAVLATOU E A, SPYELLIS N, et al. Hardening modification of nickel matrix composite electrocoatings containing SiC nanoparticles [J]. Electroplating & Surface Treatment, 2001, 9(1): 23-28.
- [4] GYFTOU P, STROUMBOULI M, PAVLATOU E A, et al. Electrodeposition of Ni-SiC composite by pulse electrolysis [J]. Trans IM F, 2002, 80(3): 88-91.
- [5] KIM S K, YOO H J. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108-109: 564-569.
- [6] 程森, 王玉林, 赵高敏. 纳米 SiC 复合镀层制备工艺的研究[J]. 材料保护, 2002, 35(8): 24-26.
- [7] 张文峰, 朱荻, 薛玉君, 等. Ni-SiC 纳米复合电镀工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2004, 24(4): 10-13.
- [8] 吴蒙华, 傅欣欣, 李智, 等. 超声电沉积镍/纳米碳化硅复合镀层组织结构研究[J]. 机械工程材料, 2004, 28(12): 46-48.
- [9] 谭澄宇, 郑子樵, 陈淮. $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合电镀工艺的初步研究[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 43-45.

收稿日期: 2005-05-25; 修订日期: 2005-11-15

作者简介: 王晋春(1976-), 男, 在读硕士, 主要从事金属腐蚀与防护方面研究, 联系地址: 武汉理工大学马房山校区 168 信箱(430070)。

(上接第 24 页)

- [9] 夏德顺. 含钨的铝和铝锂合金[J]. 航天工艺, 1999, (2): 37-42.
- [10] 肖于德, 黄龙坚, 黎文献, 等. 钨、钼对 Al-Cu-Mg-Fe-Ni 系铝合金显微组织与力学性能的影响[J]. 稀有金属, 1999, 5(23): 331-335.
- [11] YELAGING V I, ZAKHAROV V V, 谢燮撰译. 用钨合金化的铝合金[J]. 轻金属, 1993, (3): 54-59.

基金项目: 国家“863”项目(2002AA305104)

收稿日期: 2005-04-05; 修订日期: 2005-07-19

作者简介: 周昌荣(1975-), 男, 博士, 主要从事高性能铝合金的研究, 联系地址: 广西桂林市桂林电子工业学院信息材料科学与工程系(541004)。