

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.08.002

Ni/WC复合镀层与Ni-W合金镀层力学性能比较

林立*, 韩 华

(开封大学 机械与汽车工程学院, 河南 开封 475000)

摘要: 在Q235钢表面分别制备纯Ni镀层、Ni/WC复合镀层、Ni-W合金镀层, 测试并表征了不同镀层的成分、晶相结构、硬度、韧性、弹性及抗拉强度。结果表明: Ni/WC复合镀层中WC颗粒弥散分布, 含量约为6.52%。Ni-W合金镀层的成分以Ni和W元素为主, W元素质量分数达到34.2%。与纯Ni镀层相比, Ni/WC复合镀层和Ni-W合金镀层的硬度分别提高了约112 HV、232 HV, 抗拉强度分别提高了240 MPa、420 MPa。Ni与W诱导共沉积形成置换固溶体起到细化晶粒和固溶强化的作用, 使Ni-W合金镀层的平整度和致密性明显好于Ni/WC复合镀层, 抵抗塑性变形能力和弹性恢复能力增强, 能够较大幅度提高Q235钢制件整体性能。

关键词: 纯Ni镀层; Ni/WC复合镀层; Ni-W合金镀层; 硬度; 韧性; 抗拉强度

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Comparison of Mechanical Properties of Ni/WC Composite Coating and Ni-W Alloy Coating

LIN Li*, HAN Hua

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Kaifeng University, Kaifeng 475000, China)

Abstract: Pure Ni coating, Ni/WC composite coating and Ni-W alloy coating were prepared on the surface of Q235 steel respectively, and the composition, crystal phase structure, hardness, toughness, elasticity and tensile strength of different coatings were characterized and tested. The results showed that WC particles was distributed diffusing in Ni/WC composite coating and its content was about 6.52%, Ni-W alloy coating was mainly composed of Ni and W, and the mass fraction of W reached 34.2%. Compared with pure Ni coating, the hardness of Ni/WC composite coating and Ni-W alloy coating was increased by 112 HV and 232 HV, and the tensile strength was increased by 240 MPa and 420 MPa, respectively. The replacement solid solution formed by Ni and W induced co-deposition plays a role in grain refinement and solution strengthening, so the flatness and compactness of Ni-W alloy coating were obviously better than that of Ni/WC composite coating, and the plastic deformation resistance and elastic recovery ability were enhanced, it can greatly improve the overall performance of Q235 steel parts.

Keywords: pure Ni coating; Ni/WC composite coating; Ni-W alloy coating; hardness; toughness; tensile strength

Q235钢在工业中应用广泛, 为适应不同工作环境, 提高其耐磨性能、耐腐蚀性能、抗污染性能以及

收稿日期: 2021-06-20

修回日期: 2021-12-06

作者简介: 林立(1981—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向: 机械工程材料、力学、特种加工技术等, email: KFDXLL0000@126.com

力学性能具有重要意义。在不改变 Q235 钢组织结构的情况下,可通过表面涂覆膜层提高其耐磨性能、耐腐蚀性能、防污染性能以及力学性能^[1-4]。

Ni 基镀层具有较高硬度、良好的耐腐蚀性能和耐磨性能^[5-6],被广泛用于金属材料(如碳钢、紫铜、不锈钢等)表面改性。目前国内外关于 Ni 基镀层的研究主要集中在制备工艺优化^[7]、新型制备工艺开发^[8]、镀层耐磨性能和耐腐蚀性能优化^[9]等方面,但对 Ni 基镀层力学性能的研究较少。

掺杂固体颗粒的 Ni 基复合镀层与添加不同元素形成的 Ni 基合金镀层由于形核机理不同,导致力学性能存在差异,但相差程度尚不明确。基于此,有必要比较不同镀层的力学性能,筛选出力学性能更好的镀层,从而为提高 Q235 钢制件整体性能提供选择依据。本文在 Q235 钢表面分别制备 Ni/WC 复合镀层、Ni-W 合金镀层,综合比较了不同镀层的形貌、成分、硬度、韧性、弹性及抗拉强度,得到了不同镀层的性能特点。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

Q235 钢作为阴极,电解镍板作为阳极。阴阳极(正对放置)间距 35 mm。阴极预处理流程为:砂纸打磨→碱液除油→酸蚀活化→清水冲洗→冷风吹干。

1.2 不同镀层制备

分别在瓦特型镀镍液、含有 WC 颗粒的瓦特型镀镍液及酸性镍钨合金镀液中制备纯 Ni 镀层、Ni/WC 复合镀层、Ni-W 合金镀层,溶液配方见表 1。工艺条件:电流密度 2 A/dm²,温度 45 °C,时间 75 min。

表 1 溶液配方

Tab.1 Formula of plating solution

镀层	试剂/(g·L ⁻¹)						
	硫酸镍	氯化镍	硼酸	十二烷基硫酸钠	钨酸钠	柠檬酸氢二铵	WC 颗粒
纯 Ni 镀层	240	18	40	0.05	—	—	—
Ni/WC 复合镀层	240	18	40	0.05	—	—	5
Ni-W 合金镀层	54	—	30	0.05	16	120	—

1.3 性能测试

采用 JSM-6390A 型扫描电镜和 Falcon-60S 型能谱仪表征镀层表面形貌和成分。采用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪表征镀层的晶相结构,参数为:电压 40 kV、电流 30 mA、扫描速度 4 °/min,角度范围 20~90°。

采用 MV-TEST1000 型维氏硬度计,加载 50 g 测试镀层的硬度,保载时间为 15 s。为保证测试结果的准确性和可靠性,在试样表面随机选 5 个点测试,结果取平均值。采用扫描电镜观察压痕形貌,定性判断镀层的韧性。

采用 Nano Indenter 型纳米压痕仪测试镀层的弹性,最大载荷设定 25 mN,加载速率为 1 mN/nm。采用线切割方法制备拉伸试样,抛光后在 WES2000 型拉伸实验机上进行实验,测试镀层的抗拉强度。为保证测试结果的准确性和可靠性,每组设 3 个平行试样,结果取平均值。

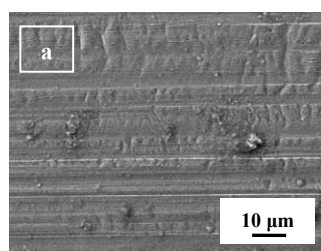
2 结果与讨论

2.1 不同镀层表面形貌和成分

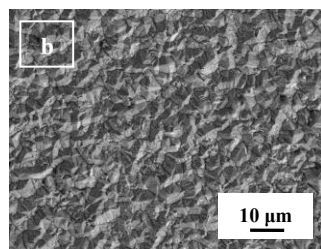
基体和不同镀层表面形貌如图 1 所示。由图 1 可知,纯 Ni 镀层、Ni/WC 复合镀层及 Ni-W 合金镀层都完整覆盖基体,但它们的形貌存在差异。

纯 Ni 镀层表面较粗糙疏松,这是由于纯 Ni 镀层的电结晶遵循瞬时形核规律^[10]。Ni/WC 复合镀层表面较平整致密,相比于纯 Ni 镀层有所改善,原因是 WC 颗粒伴随着共沉积镶嵌在晶粒之间,抑制了晶粒长大。另外,WC 颗粒会占据基体表面的活性区域,并逐渐变成催化形核中心,提高形核率,同样能抑制晶粒长大,从而改善镀层的平整度和致密性。

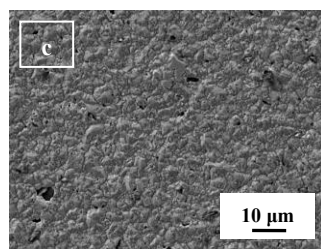
Ni-W 合金镀层表面平整度和致密性明显好于纯 Ni 镀层和 Ni/WC 复合镀层,这是由于 Ni 与 W 共沉积过程中伴随着中间态的 W 还原产物形成^[11],并吸附在基体表面导致活性成核点数目增多,有效提高了形核率。在 Ni 与 W 共沉积过程中不断出现新晶核,且晶核形成速度快于其长大速度。因此可以认为 Ni-W 合金镀层的电沉积遵循连续形核规律,所以结晶细致,表面更平整致密。



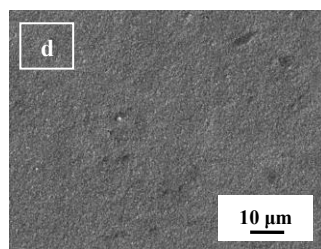
(a) 基体



(b) 纯 Ni 镀层



(c) Ni/WC 复合镀层



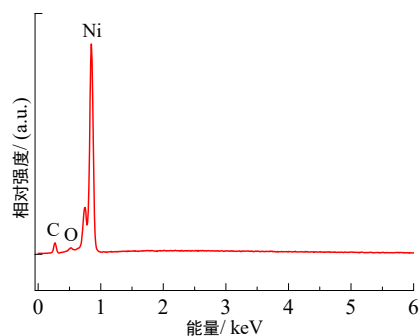
(d) Ni-W 合金镀层

图 1 基体和不同镀层表面形貌

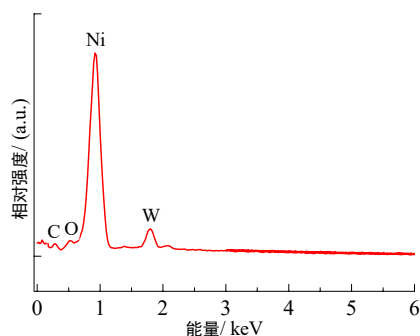
Fig.1 Surface morphology of matrix and different coatings

不同镀层的能谱图如图 2 所示。由图 2 可知,纯 Ni 镀层的成分以 Ni 元素为主,质量分数达到 92.3%。Ni/WC 复合镀层的谱图上除了 Ni 的特征峰,还出现了 W 的特征峰,证实了 WC 颗粒伴随着共沉积进入镀层中,根据 W 元素质量分数推算出 Ni/WC 复合镀层中 WC 颗粒含量约为 6.52%。Ni-W 合金镀层的谱图上也出现了 W 的特征峰,但其相对

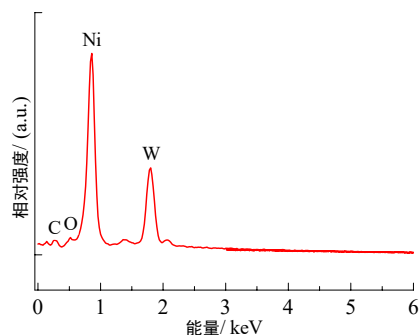
强度明显高于 Ni/WC 复合镀层谱图中 W 衍射峰的相对强度,这是由于 Ni-W 合金镀层中 W 元素质量分数较高,达到 34.2%,Ni-W 合金镀层的成分以 Ni 和 W 元素为主。



(a) 纯 Ni 镀层



(b) Ni/WC 复合镀层

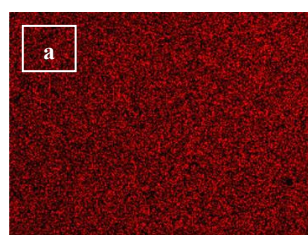


(c) Ni-W 合金镀层

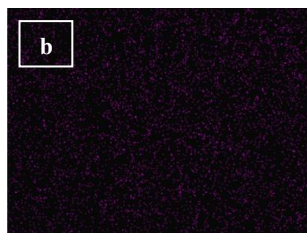
图 2 不同镀层的能谱图

Fig.2 Energy spectrum of different coatings

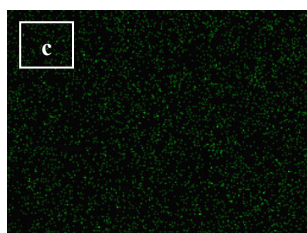
图 3 为 Ni/WC 复合镀层表面元素分布,可知 Ni、W 和 C 元素分布较均匀,未出现明显的团聚,说明 WC 颗粒在 Ni/WC 复合镀层中弥散分布。



(a) Ni 元素



(b) W 元素



(c) C 元素

图3 Ni/WC镀层表面元素分布

Fig.3 Distribution of elements on the surface of Ni/WC coating

2.2 晶相结构

不同镀层的X射线衍射谱如图4所示,采用Jade软件结合标准PDF卡片进行分析,纯Ni镀层与Ni/WC复合镀层的PDF卡片都为#87-0712, Ni-W合金镀层的PDF卡片为#89-7129。

由图4可知,纯Ni镀层和Ni/WC复合镀层都有2个明显的衍射峰:(111)晶面和(200)晶面,而Ni-W合金镀层有4个明显的衍射峰:(111)晶面、(200)晶面、(110)晶面和(220)晶面。对纯Ni镀层而言,(200)晶面对应衍射峰强度最高,(111)晶面对应衍射峰强度较弱。对Ni/WC复合镀层而言,(111)晶面和(200)晶面对应衍射峰强度相差不大。对Ni-W合金镀层而言,(110)晶面对应衍射峰强度最高,(111)晶面、(200)晶面和(220)晶面对应衍射峰强度相差不大。综合来说,纯Ni镀层、Ni/WC复合镀层

和Ni-W合金镀层的晶相结构不同。

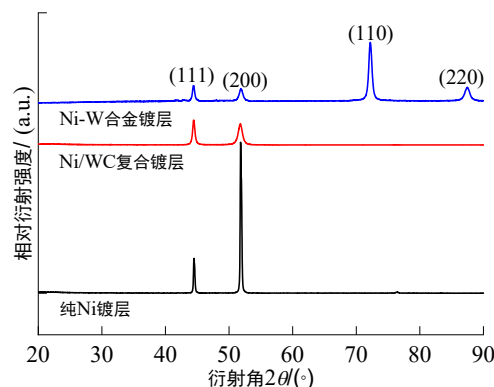


图4 不同镀层的X射线衍射谱

Fig.4 X-ray diffraction spectra of different coatings

2.3 硬度及韧性

基体和不同镀层的硬度如图5所示。由图5可知,纯Ni镀层和Ni/WC复合镀层的硬度分别为368.4 HV、480.5 HV,由于WC颗粒硬度很高,伴随着共沉积进入镀层中起到局部强化和弥散强化的作用,因此Ni/WC复合镀层的硬度较纯Ni镀层明显提高。另外,Wc颗粒镶嵌在晶粒之间起到细化晶粒的作用,也使Ni/WC复合镀层的硬度提高^[12-13]。Ni-W合金镀层的硬度达到600.2 HV,这是由于Ni与W诱导共沉积,W原子通过置换Ni晶格中的Ni原子形成置换固溶体起到固溶强化作用^[14],使得Ni-W合金镀层的硬度较纯Ni镀层和Ni/WC复合镀层显著提高。

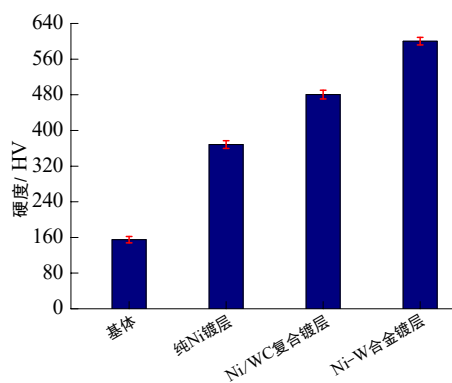


图5 基体和不同镀层的硬度

Fig.5 Hardness of matrix and different coatings

基体和不同镀层表面的硬度压痕如图6所示。观察发现,纯Ni镀层、Ni/WC复合镀层和Ni-W合金镀层表面的压痕都呈较规则的菱形,但是纯Ni镀层表面的压痕最大,说明其硬度低,抵抗塑性变形能力

差。Ni/WC 复合镀层表面的压痕较小,这是由于其硬度较纯 Ni 镀层明显提高,抵抗塑性变形能力增强。而 Ni-W 合金镀层表面的压痕最小,其抵抗塑性变形能力更强,因此硬度最高。

另外还发现,纯 Ni 镀层、Ni/WC 复合镀层和 Ni-W 合金镀层的压痕边缘都未出现明显的裂纹,说明这三种镀层的韧性都较好。

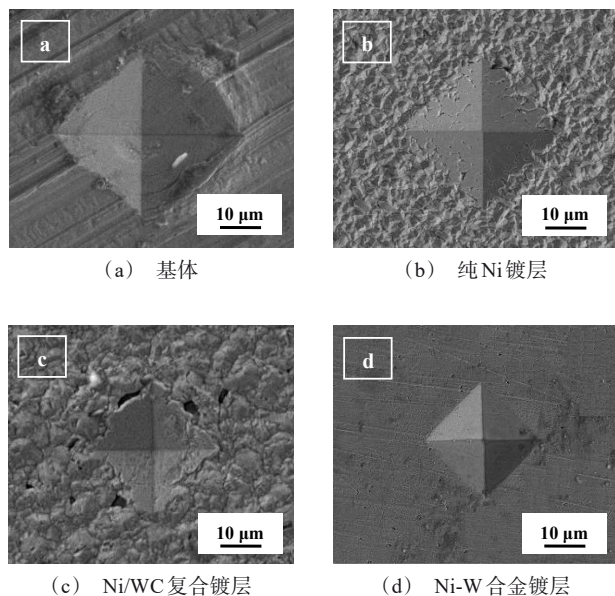


图 6 基体和不同镀层表面硬度压痕

Fig.6 Hardness indentation on the surface of matrix and different coatings

2.4 弹性及抗拉强度

基体和不同镀层的载荷-位移曲线如图 7 所示。观察发现,压痕深度按照由深到浅排序依次为:基体、纯 Ni 镀层、Ni/WC 复合镀层、Ni-W 合金镀层。基体的压痕深度接近 300 nm,而 Ni-W 合金镀层的压痕深度约 120 nm。根据文献报道,压痕深度反映材料表面弹性恢复能力,同时也反映材料的韧性优劣^[15-16]。即压痕越浅,材料表面弹性恢复能力越强,韧性也较好。根据图 7 得知,纯 Ni 镀层、Ni/WC 复合镀层和 Ni-W 合金镀层的弹性和韧性好于基体。由于 WC 颗粒伴随着共沉积进入镀层中起到细化晶粒的作用,引起弥散强化和局部强化,使 Ni/WC 复合镀层的致密度提高,增强了在弹塑性变形过程中抵抗位错滑移能力,因此其弹性和韧性好于纯 Ni 镀层。Ni-W 合金镀层的晶粒细小,表面平整致密,在弹塑性变形过程中抵抗位错滑移能力进一步增强,

其弹性最好。

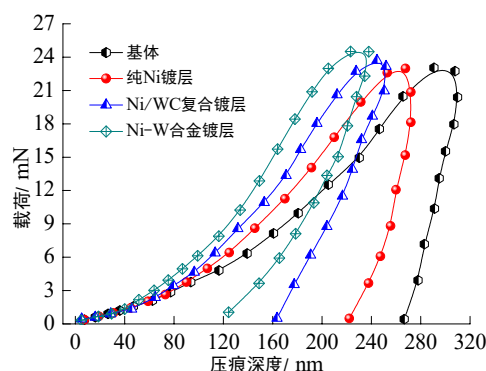


图 7 基体和不同镀层的载荷-位移曲线

Fig.7 Load-displacement curves of matrix and different coatings

基体和不同镀层的抗拉强度如图 8 所示。根据文献报道,抗拉强度反映材料最大均匀塑性变形的抗力,即抗拉强度越高,材料抵抗最大均匀变形的能力越强。由图 7 可知,纯 Ni 镀层、Ni/WC 复合镀层和 Ni-W 合金镀层的抗拉强度都高于基体,分别为 610 MPa、850 MPa、1030 MPa。由于 Ni/WC 复合镀层和 Ni-W 合金镀层的晶粒尺寸减小,致密度明显好于纯 Ni 镀层,因此抵抗最大均匀变形的能力较强。对 Ni-W 合金镀层而言,其晶粒更细小且致密性更好,抵抗最大均匀变形的能力进一步增强^[17-18],因此抗拉强度最高。

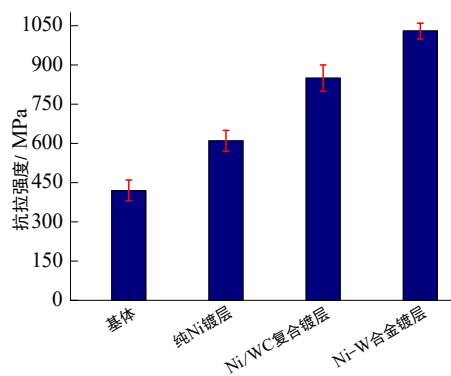


图 8 基体和不同镀层的抗拉强度

Fig.8 Tensile strength of matrix and different coatings

3 结论

(1)在 Q235 钢表面制备出形貌、成分和晶相结构不同的 Ni/WC 复合镀层和 Ni-W 合金镀层,两者的力学性能都好于纯 Ni 镀层,并且 Ni-W 合金镀层

能够较大幅度提高 Q235 钢制件整体性能。

(2) Ni/WC 复合镀层中 WC 颗粒弥散分布, 含量约为 6.52%。WC 颗粒进入镀层中起到局部强化和弥散强化的作用, 使 Ni/WC 复合镀层的力学性能提高。Ni 与 W 诱导共沉积形成置换固溶体起到细化晶粒和固溶强化的作用, 使 Ni-W 合金镀层表面较平整致密, 抵抗塑性变形能力和弹性恢复能力增强, 力学性能好于 Ni/WC 复合镀层。

参考文献

- [1] 王培, 叶源盛. Q235 钢表面激光熔覆钛涂层[J]. 应用激光, 2018, 38(3): 377-381.
- [2] 徐峰, 李文虎, 艾桃桃, 等. Q235 钢表面氩弧熔覆 TiC 复合涂层的组织与性能[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 53-55.
- [3] Wang B, Xue W B, Wu J, et al. Characterization of surface hardened layers on Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarburing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013(578): 162-169.
- [4] Qi Y, Liang W P, Miao Q, et al. Corrosion behavior and antifouling ability of Cu-Zn-Al/Zn-Al composite coating on Q235 steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2021(405): 126614.
- [5] 周绍安, 贾卫平, 吴蒙华, 等. 纳米 ZrO_2 微粒对电沉积 Ni 基复合镀层性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2020, 44(4): 6-11.
- [6] 孟媛媛, 阚洪敏, 崔世强, 等. 镍基纳米复合镀层的研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(2): 2039-2044.
- [7] 常锐. 碳化硼微粉表面制备 Ni-W 镀层的工艺探索[J]. 运城学院学报, 2019, 37(6): 5-8.
- [8] Fan H, Zhao Y P, Jiang J, et al. Improvement of microstructure and wear resistance of the Ni- La_2O_3 nanocomposite coatings by jet-electrodeposition[J]. Journal of Electronic Materials, 2021(50): 3429-3437.
- [9] Nayana K O, Ranganatha S, Shubha H N, et al. Effect of sodium lauryl sulphate on microstructure, corrosion resistance and microhardness of electrodeposition of Ni- Co_3O_4 composite coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(11): 2371-2383.
- [10] 赵旭山, 谭澄宇, 陈文敬, 等. Ni-SiC 复合镀层电结晶初期动力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 823-828.
- [11] 杨防祖, 黄令, 许书楷, 等. 非晶态 Ni-W/ ZrO_2 复合镀层的制备、热处理及腐蚀行为[J]. 物理化学学报, 2009, 25(5): 864-868.
- [12] 武占文, 陈吉, 朴楠, 等. Ni-WC 纳米复合镀层的制备及钝化性能研究[J]. 金属学报, 2013, 49(10): 1185-1190.
- [13] 张小红, 申景园, 孙宇, 等. 挤压致密超细 WC/纳米 Al_2O_3 弥散强化铜基复合材料的组织性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2019, 37(6): 422-427.
- [14] 张冰怡, 张莎莎, 姚正军, 等. 电沉积 Ni-W 纳米晶镀层制备与显微硬度研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(8): 20-24.
- [15] 孙渊. 基于能量法的材料弹塑性能力分析[J]. 上海电机学院学报, 2015, 18(1): 8-12.
- [16] 刘美华. 压痕硬度测试中的力学问题研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [17] 钱王欢, 秦丰, 缪小梅. 超声辅助电铸钨丝-镍复合层的微观结构和抗拉强度[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(11): 551-555.
- [18] Matsui I, Takigawa Y, Uesugi T, et al. Tensile properties of bulk nanocrystalline Ni and Ni-W fabricated by sulfamate bath[J]. Materials Science Forum, 2010(654-656): 1114-1117.