

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.09.016

热处理温度对电沉积Ni-W-B合金镀层性能的影响

姚伦芳¹, 罗雪芳², 刘定富^{2*}

(1. 贵州省环境工程评估中心, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 热处理温度对镀层性能有直接影响。本文以黄铜为基材,在镀液中电沉积Ni-W-B合金镀层,然后研究热处理温度变化对镀层性能的影响。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、百格刀、硬度计对镀层表面形貌、组织结构、附着力及硬度进行测试分析。结果表明,热处理使Ni-W-B合金镀层从非晶态结构逐渐转变为晶态结构,当热处理温度为500℃时,镀层的表面最为致密,镀层与基体间结合良好(ISO等级为1,ASTM等级为4B);镀层的硬度从499.1 HV增加到最大值960.5 HV,增幅达92.4%,与镀铬层相当。

关键词: 电沉积;Ni-W-B合金;硬度;耐腐蚀性

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Effect of Heat Treatment on the Coating Properties of Electrodeposited Ni-W-B Alloy

YAO Lunfang¹, LUO Xuefang², LIU Dingfu^{2*}

(1. Guizhou Environmental Engineering Assessment Center, Guiyang 550002, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Heat treatment temperature has a direct effect on coating properties. This paper uses brass as the substrate and electrodeposits Ni-W-B alloy plating in the plating solution, and then investigates the effect of heat treatment temperature on the plating properties. Scanning electron microscope, diffraction of X-rays, baguette and hardness tester are used to test and analyze the surface morphology, structure, adhesion and hardness of the plating. The results show that the heat treatment gradually transforms the Ni-W-B alloy coating from an amorphous structure to a crystalline structure. When the heat treatment temperature is 500 °C, the surface of the coating is the densest, the bond between the coating and the substrate is good (ISO grade 1, ASTM grade 4B), and the hardness of the coating increases by 92.4%, reaching a maximum value of 960.5 HV, which is comparable to that of the chromium coating.

Keywords: electrodeposition; Ni-W-B alloy; hardness; corrosion resistance

电镀铬因其硬度高、耐磨性好和外观美观等优点被广泛应用于航天航空、机械仪器制造等诸多领域;但其镀液因含有六价铬,毒性大,不符合国家绿色生产要求,将会面临被淘汰的风险,因此促使了研

究人员投入大量精力去寻找镀铬的替代品^[1-4]。在这方面,电沉积Ni-W-B合金的镀液不仅对环境友好,其合金的耐腐蚀性更优于镀铬镀层,被认为是一种很好的代铬镀层^[5-7]。在不同镀液组成条件下获

收稿日期: 2022-07-18

修回日期: 2022-08-05

著者简介: 姚伦芳(1987—),男,硕士,主要从事生态环境保护技术咨询工作, email: 670937300@qq.com

通讯著者: 刘定富, email: liuxiao8989@163.com

得的电沉积Ni-W-B合金镀层硬度大多在500~600 HV之间,相较于镀铬层硬度较低,然而经热处理后,硬度可高达900 HV以上,与镀铬层相当^[8-11]。

关于镍的复合镀,高玉新^[12]、杨惠良^[13]、曹卜元^[14]、孔琳^[15]、孙锡保^[16]等做了有益的研究工作。他们采用激光重熔、电镀、化学镀、离子渗透等工艺,在Ni基涂层、基体钢、钨合金、H13钢表面上进行重熔、引入W、WC等表面处理,达到了减少或消除涂层中的裂纹、孔隙和夹杂等缺陷、晶粒细化、出现硬质相的作用,提高了涂层的显微硬度。

电沉积Ni-W-B合金镀层热处理的研究虽有报道,但针对的施镀基材不同,采用的镀覆方法各异,镀液组成及施镀工艺参数也各不相同,本文在一种新型镀液组成条件下在黄铜基材上电沉积Ni-W-B合金镀层,并探究热处理温度对电沉积的Ni-W-B合金镀层表面形貌、组织机构、附着力及硬度等性能的影响,为电沉积Ni-W-B合金镀层研究提供参考。

1 实验方法

1.1 实验基材

本实验选用的阴极材料为65 mm×50 mm×0.2 mm的黄铜片,阳极为可溶性镍板。

1.2 实验流程

实验流程:打磨(用600、800、1000#砂纸进行打磨)→除油(柠檬酸铵10~20 g·L⁻¹+硅酸钠10~20 g·L⁻¹+碳酸钠10~20 g·L⁻¹+OP-10乳化剂2~3 g·L⁻¹,70℃,10 min)→浸蚀(条件:盐酸300 g·L⁻¹,室温,5 s)→活化(条件:盐酸200 g·L⁻¹,室温,2 min)→施镀

1.3 施镀工艺

镀液组成:六水合硫酸镍30 g·L⁻¹,二水合钨酸钠65 g·L⁻¹,二甲基胺硼烷10 g·L⁻¹,柠檬酸三铵100 g·L⁻¹,十二烷基苯磺酸钠0.3 g·L⁻¹,糖精钠0.5 g·L⁻¹,烯丙基磺酸钠0.24 g·L⁻¹,1,4-丁炔二醇0.5 g·L⁻¹。施镀工艺参数:pH7.0,60℃,时间60 min,电流密度为8 A·dm⁻²,装载比为1:1。

1.4 表征方法

使用日本日立Hitachi SU-1500型扫描电镜(SEM)对所制镀层试样进行表面形貌检测。使用德国Bruker公司生产的D8ADVANCE型X射线多晶衍射(XRD)对所制镀层试样进行结构测试。入射射线为K α ,Cu靶辐射,波长(λ)为0.1546 nm,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描速率为

0.02°/s,测试角度(θ)为20°到80°。使用MK-QFH型百格刀对镀层的附着力进行测试。对照GB/T 9286—1998标准,评定镀层与基体间附着力的尺寸。使用JMHVS1000AT型精密数显显微硬度仪对镀层进行显微硬度测试,载荷为500 g,并保持10 s,每个镀片试样四角及中部位置各测一次,求平均值。

2 结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌分析

按照实验方法进行电镀,到时间后将镀片取出擦干,置于电热鼓风干燥箱中进行热处理,经不同温度热处理后镀层试样的SEM图如图1所示。由图可见,经300℃热处理后,镀层的结构逐渐细化致密。从300℃到400℃时,镀层表面出现了许多细小孔洞,这可能是在电沉积过程中,电极阴极析氢过程中残余氢气因为热处理温度的升高,加快了氢气的扩散速率,同时镀层原子逐渐扩散重排,氢气逸出后留下的孔洞。继续升高温度至500℃,镀层原子又开始继续扩散重排、偏聚,镀层中因氢气存在的细小孔洞逐渐被填补,镀层又变得致密起来。但继续升高热处理的温度,如图1(e),600℃时,镀层内原子团簇在一起出现一颗颗较大的晶粒,镀层又变得粗糙起来,并且镀层表面开始脱落现象。这是由于温度的继续升高,镀层的压应力降低,从而导致镀层的结合力变差,镀层脱落。

2.2 镀层的组织结构分析

实验方法同前,经不同温度热处理后镀层试样的XRD图谱如图2所示。可以明显地看出,未经热处理前Ni-W-B合金镀层是非晶态结构,与文献报道结果一致。并且随着热处理温度的升高,Ni-W-B合金镀层从处于亚稳态的非晶态逐渐转变为稳态的晶态结构。在热处理温度从300℃上升至500℃期间,相比较于未经热处理的镀层,晶化程度较明显;随温度的升高,晶化程度越大。此时的衍射峰还是相对较弱,不够尖锐,可以说此时镀层晶化并不完全,只有部分组织晶化析出,此时镀层中析出部分Ni₄W、Ni₂B等新相^[17-18]。值得注意的是,当热处理温度达到600℃时,与500℃对比,衍射峰突然增强并变得尖锐起来,此时镀层已完全晶化。但此时镀层却变得粗糙起来,并且镀层表面发生脱落现象。

2.3 镀层与基体的附着力分析

经不同温度热处理后镀层的附着力测试结果如

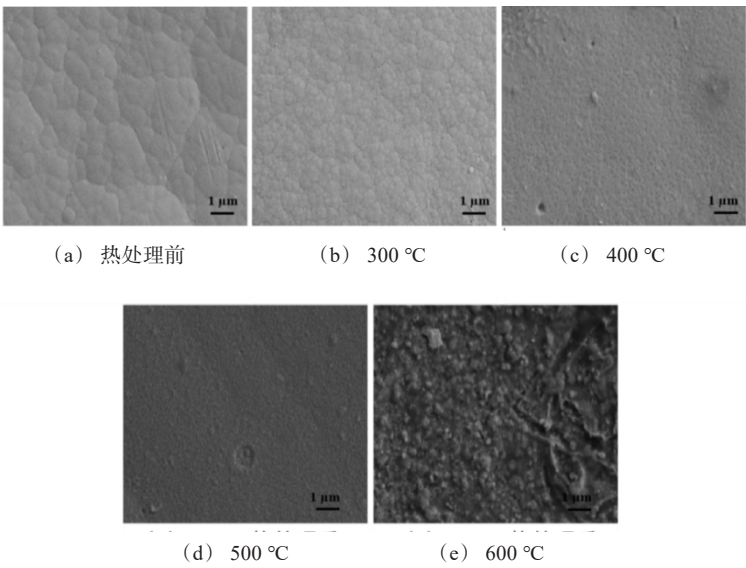


图 1 不同热处理温度后镀层表面的微观形貌

Fig.1 Surface micromorphology of coatings before and after heat treatment at different temperatures

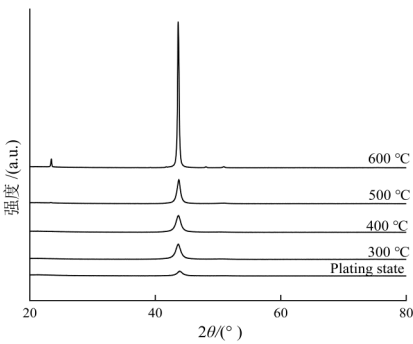


图 2 不同温度下热处理 Ni-W-B 合金镀层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ni-W-B alloy coatings treated at different temperatures

表 1 所示。在热处理的温度不超 600 °C 之前,镀层的平均剥离度均低于 5%,根据 GB/T 9286—1998 标准,此时镀层的 ISO 等级为 1,ASTM 等级为 4B,表明镀层与基体之间的附着力良好。但是经 600 °C 的热处理后,镀层的平均剥离度达到了 18.8%,此时镀层的 ISO 等级为 3,ASTM 等级为 2B,镀层与基体之间的附着力明显变差。总的来说,在前处理相同的情况下,镀层内应力和镀层结构变化严重影响着镀层剥离度的大小^[19-20]。本身 Ni-W-B 合金镀层和黄铜基体的热膨胀系数就不同,在较高的温度条件下进行长时间的热处理,就会导致镀层与基体间的间隙被扩大,镀层的附着力反而下降。不仅如此,在热

处理温度为 600 °C,镀层的组织结构转变最大,由 500 °C 时的不完全晶化结构逐渐完全晶化,此时镀层的体积收缩从而产生内应力,导致结合力降低。

表 1 不同温度下热处理 Ni-W-B 合金镀层的剥离度 (%)

Tab.1 Peel strength of Ni-W-B alloy coatings heat-treated at different temperatures (%)

热处理温度/°C	试样					
	1	2	3	4	5	平均值
0(空白)	3	4	3	3	5	3.6
300	3	4	3	5	4	3.8
400	4	3	5	3	4	3.8
500	4	2	3	5	4	3.6
600	16	21	20	18	19	18.8

2.4 镀层的显微硬度分析

经不同温度热处理后镀层的硬度如表 2 所示。结果表明,Ni-W-B 合金镀层的硬度随热处理温度的升高,先上升后下降。经 300 °C 温度的热处理,镀层的硬度得到了大幅度的上升,当热处理温度从 300 °C 升高至 400 °C 时,镀层硬度增幅程度不是很大。结合 SEM 图和 XRD 谱图可知,未经热处理的 Ni-W-B 合金镀层呈非晶态结构,热处理使镀层组织结构发生改变,镀层硬度变化较大。在 400 °C 时,由于镀层中氢气的大量析出后留下的孔洞还未被填补,一定程度上抑制了镀层硬度的增加,导致了镀层 300 °C 到 400 °C 的热处理时镀层硬度的增幅不大。

从表中可以得到,在镀层的热处理温度为 500 °C 时,镀层的硬度达到最高,960.5 HV,此时硬度与镀铬层相当(镀铬厚度 20 μm 以上,硬度在 800 ~ 900 HV)。当热处理温度继续升高到 600 °C 时,镀层硬度反而急剧下降。导致镀层硬度下降的原因可以从以下方面考虑:600 °C 时镀层的附着力显著降低,镀层起皮脱落,导致镀层硬度降低。

表 2 不同温度下热处理 Ni-W-B 合金镀层的硬度(HV)

Tab.2 Hardness of Ni-W-B alloy coatings heat-treated at different temperatures (HV)

热处理温度/°C	测试点					平均值
	1	2	3	4	5	
0(空白)	496.5	497.6	500.5	497.8	503.3	499.1
300	734.1	732.6	728.9	729.7	736.8	732.4
400	786.4	781.5	782.7	785.2	788.3	784.8
500	957.9	960.3	961.2	959.8	963.4	960.5
600	678.1	675.4	668.9	673.5	675.6	674.3

3 结论

热处理温度变化将显著影响镀层的性能,对显微硬度的影响尤其显著。

(1) 热处理温度增加, Ni-W-B 合金镀层从非晶态结构逐渐转变为晶态结构;

(2) 当热处理温度为 500 °C 时, 镀层的表面最为致密, 镀层与基体间结合良好(ISO 等级为 1, ASTM 等级为 4B)。

(3) 镀层的硬度随热处理温度的升高, 先上升后下降。热处理温度为 500 °C 时, 镀层的硬度达到最大值 960.5 HV, 与镀铬层相当, 与未经热处理的镀层(硬度值 499.1 HV)相比, 硬度增加了 92.4%。

参考文献

- [1] Feng J H, Wang M, Xin L U. Properties of electrodeposited amorphous Fe-Ni-W alloy deposits[J]. 中国有色金属学会会刊(英文版), 2006, 16(6): 1289-1294.
- [2] Anicai L. Ni-W alloys coatings as ecological alternative for chromium plating-evaluation of corrosion behaviour [J]. Corrosion Reviews, 2007, 25(5-6): 607-620.
- [3] Brooman E W. Corrosion performance of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: Chromium—Part II[J]. Metal Finishing, 2000, 98(8): 39-45.
- [4] Kirihaara S, Umeda Y, Tashiro K, et al. Development of Ni-W alloy plating as a substitution of hard chromium plating[J]. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2016, 41(1): 35-39.
- [5] Graef G, Anderson K, Groza J, et al. Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy[J]. Materials Science, 1996, 41(2): 253-257.
- [6] Croopnick G A, Scruggs D M. A low environmental-risk replacement for chromium and electroless nickel[J]. Metal Finishing, 1994, 93(4): 13-16.
- [7] 朱立群, 李卫平. 代铬镀层—Ni-W、Ni-W-B 非晶态合金镀层性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(5): 10-15.
- [8] Yang F Z, Ma Z H, Huang L, et al. Electrodeposition and properties of an amorphous Ni-W-B alloy before and after heat treatment [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2006, 24(1): 114-118.
- [9] 曹刚敏, 杨防祖, 黄令, 等. 退火前后镍钨硼合金电沉积层的结构与性能[J]. 物理化学学报, 2001, 17(2): 150-154.
- [10] 王军丽. 电沉积 Ni-W-B 系复合镀层的工艺及性能研究[D]. 云南: 昆明理工大学, 2003.
- [11] Mukhopadhyay A, Barman T K, Sahoo P. Effect of heat treatment on the characteristics of electroless Ni-B coatings [J]. Materials Today, 2018, 5(2): 3306-3315.
- [12] 高玉新, 王均波. 激光重熔对电火花沉积 Ni 基涂层组织及耐磨性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(1): 112-115+120.
- [13] 杨惠良. 硫酸盐镀液中紫铜电沉积 Ni-Co/WC 复合镀层的工艺条件优化[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(6) 30-34
- [14] 曹卜元, 李荣, 成凯, 王耀辉, 刘高建, 梁永仁. L245 钢及 Ni-W 合金镀层在碱性硫化钠溶液中的腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2021, 54(02): 55-64+75.
- [15] 孔琳, 刘品潇, 孔斌. A3 钢表面化学镀 Ni-P/Ni-Mo-P 双层镀层[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(1): 25-30
- [16] 孙锡保, 翟文胜. 电力开关用钨材表面离子渗 W-Ni-Al 合金层的组织及性能[J]. 材料保护, 2021, 54(8): 85-89.
- [17] 杨防祖, 曹刚敏, 胡筱, 等. 镍钨硼合金电沉积机理及镀层微晶尺寸[J]. 电化学, 2000, 6(2): 169-174.
- [18] 曹刚敏, 杨防祖, 黄令, 等. 非晶态 Ni-W-B 合金电沉积及其镀层结构[C]//2001 年全国电子电镀年会论文集. 武汉, 2001: 161-166.
- [19] 郭瑞. 化学沉积镍基合金结合力研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2015.
- [20] 袁诗璞. 第十四讲——镀层的内应力与脆性[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(10): 40-44.