

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.04.003

电沉积 Ni-W 及 Ni-W-SiC 镀层的组织与性能

赵显蒙¹, 李长青^{1*}, 鞠辉², 张庆霞¹, 孙淑伟¹

(1. 中国人民解放军 32178 部队, 北京 100012;
2. 湖南纳菲尔新材料科技股份有限公司, 湖南长沙 410000)

摘要: 采用电沉积法在钢基体表面制备了 Ni-W 和 Ni-W-SiC 镀层, 并对镀层的成分及组织结构、维氏硬度、与基体的结合力、耐磨性和耐蚀性进行了测试与分析。结果表明, 镀层在镀态为非晶结构, 在 500 °C 热处理 2 h 会发生明显晶化, Ni-W 和 Ni-W-SiC 镀层的维氏硬度分别高达 1036 HV 和 1136 HV, 硬度和耐磨性均明显高于 Cr 镀层。经过中性盐雾试验, 镀层表现出良好的耐蚀性, 保护评级可达到 10 级。

关键词: Ni-W 镀层; Ni-W-SiC 镀层; 维氏硬度; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A

Microstructure and properties of Ni-W and Ni-W-SiC alloy coating deposited by electroplating

Zhao Xianmeng¹, Li Changqing^{1*}, Ju Hui², Zhang Qingxia¹, Sun Shuwei¹

(1. Unit 32178 of PLA, Beijing 100012, China;
2. Hunan Nanofilm New Material Technology Co. Ltd., Changsha 410000, China)

Abstract: Ni-W and Ni-W-SiC alloy platings were prepared on steel substrate by alloy electrodeposition method. The chemical compositions, microstructure, vickers hardness, bonding strength, wear resistance and corrosion resistance of the coatings were tested and analyzed. The results show that the coatings as received are noncrystal, but most would crystallize after heat treatment at 500 °C for 2 h. The vickers hardness of Ni-W and Ni-W-SiC coatings can up to 1036 HV and 1136 HV, respectively. The vickers hardness and wear resistance of Ni-W and Ni-W-SiC coatings are obviously better than that of Cr coating. By neutral salt spray tests, the coatings shows good corrosion resistance. Their protection rating can be level 10.

Keywords: nickel-tungsten coating; nickel-tungsten-silicon carbide coating; vickers hardness; wear resistance; corrosion resistance

电镀铬工艺技术成熟、成本低、效率高, 镀层的光洁度好、外观美观、耐磨和耐蚀性强, 已广泛应用于航天航空、机械仪器制造等多个工业领域零部件的表面处理及磨损、腐蚀后的修复^[1]。镀铬工艺过程中会产生大量含有六价铬离子的废水^[2], 毒性大,

环境污染严重, 世界各国已经严格限制六价铬的使用和排放^[3], 开发绿色、安全、环保的可替代电镀铬的表面处理技术成为亟需解决的问题。

Ni-W 镀层对环境污染小, 在性能上可与硬铬镀层相媲美, 是一种较好的代铬镀层技术。电沉积 Ni-

收稿日期: 2023-06-02

修回日期: 2023-08-07

作者简介: 赵显蒙(1987—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向: 新材料与制造技术, email: xmzhao1987@163.com

*通信作者: 李长青(1970—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向: 新材料与制造技术, email: 13311327344@163.com

W合金镀层具有许多优异的物理和化学特性,如硬度高、耐磨性好、耐腐蚀性强等,在工模具^[4]、齿轮^[5]、油气管道^[6]以及微电子器件^[7]等要求高耐磨耐蚀的表面强化领域,具有广阔的应用前景。采用复合镀工艺在Ni-W镀层中添加SiC颗粒,可以进一步提升镀层的硬度和耐磨性能^[8-9],因此,系统地表征Ni-W和Ni-W-SiC镀层的组织结构、性能,尤其是高温下的耐磨性能,并且与镀铬进行对比分析具有重要意义。本文采用电沉积技术制备了Ni-W和Ni-W-SiC镀层,并分析了镀层的成分及组织结构、硬度、与基体结合力、高温耐磨性和耐蚀性,旨在为Ni-W及Ni-W-SiC镀层制备及其工程应用提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 镀层制备

基体材料为中碳钢,其化学成分(质量分数)为: C 0.28%~0.35%、Si 0.25%~0.38%、Mn 0.6%~0.9%、Cr 0.5%~0.8%、Mo 0.45%~0.75%、P ≤0.025%、S ≤0.015%。预镀表面用砂纸逐级打磨,去除表面的氧化膜,然后在40 g/L NaOH溶液中电化学除油10 min,阳极电流密度控制在5 A/dm²左右,用去离子水冲洗后在20 vol.%的硫酸中活化20 s。

Ni-W及Ni-W-SiC镀液各组分及其含量如表1所示。镀液采用工业纯试剂和去离子水配制,通过NH₃·H₂O调节镀液pH至7.0。电镀过程中温度控制在75±2℃,阴极电流密度控制在8~10 A/dm²。Ni-W-SiC镀液中加入45~50 g/L的SiC颗粒,尺寸在0.1~1 μm之间,镀前采用磁力搅拌使粒子均匀分散,电镀过程中保持搅拌。镀后在马弗炉中100~800℃不同温度热处理2 h。

表1 Ni-W和Ni-W-SiC镀液组成及其含量

Tab.1 Electroplating bath composition of Ni-W and Ni-W-SiC coatings

组分	含量/(g·L ⁻¹)
NiSO ₄ ·6H ₂ O	20~22
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	40~42
C ₆ H ₈ O ₇ ·2H ₂ O	43~47
NH ₃ ·H ₂ O	根据镀液pH确定
缓冲剂	12~15
添加剂	8~10

1.2 测试方法

采用JEOL JSM-IT700HR型扫描电镜(SEM)观察镀层表面及截面的形貌,并用其配备的能谱仪(EDS)进行成分分析,电压为15 kV。采用Bruker X射线衍射仪(XRD)测试镀层的晶相结构。X射线辐射源为Cu靶K_α谱线,X射线波长λ=0.154059 nm,电压为45 kV,电流为200 mA,扫描范围为10°~90°,扫描速度为5°/min。采用HVT-1000A数显维氏硬度计对镀层的显微硬度进行测试。在MFT-4000多功能材料表面性能试验仪上,采用划痕法测试镀层与基体的结合力。

在MMQ-02G型高温摩擦磨损试验机上,采用销—盘式旋转试验方法测试镀层的高温耐磨性。镀层试样的尺寸为Φ54 mm×5 mm,对磨削为耐热合金GH4214。试验温度800℃,转速100 r/min,法向载荷100 N,磨痕半径为13 mm,试验时间为60 min。

根据《GB/T 10125—2021 人造气氛腐蚀试验盐雾试验》,在RS500型盐雾腐蚀试验箱采用中性盐雾试验(NSS)测定其耐腐蚀性能。试验温度为35±2℃,NaCl溶液浓度为50±5 g/L,沉降盐液的pH为6.5~7.2,暴露时间为96 h。根据《GB/T 6461—2002 金属基体上金属和其它无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》中的判定标准,通过试验后样品测试面的变化确定镀层的保护评级R_p。

2 结果分析

2.1 镀层的成分及组织结构

Ni-W和Ni-W-SiC镀层表面和截面的SEM形貌如图1所示。从图1(a)中可以看出,Ni-W镀层表面形貌呈现典型电镀特征的菜花状。从图1(c)可见,由于SiC颗粒加入对Ni-W合金晶粒长大的阻碍作用^[10-11],Ni-W-SiC复合镀层的显微组织比Ni-W镀层更加细小均匀。从图1(b)和图1(d)可以看出,镀层与基体结合致密,无缺陷。镀层总厚度约为55 μm,结构中增加了约12 μm的纯Ni中间层,有助于改善镀层与基体的结合。在Ni-W-SiC复合镀层中,SiC粒子在镀层中分布均匀,无团聚现象。

Ni-W和Ni-W-SiC镀层EDS图以及各元素原子含量如图2所示。根据各组成元素的相对原子质量换算,Ni-W镀层中W的质量分数为36%;Ni-W-SiC镀层中W的质量分数为35%。通过定量金相法测量SiC粒子的体积分数为12.3%。

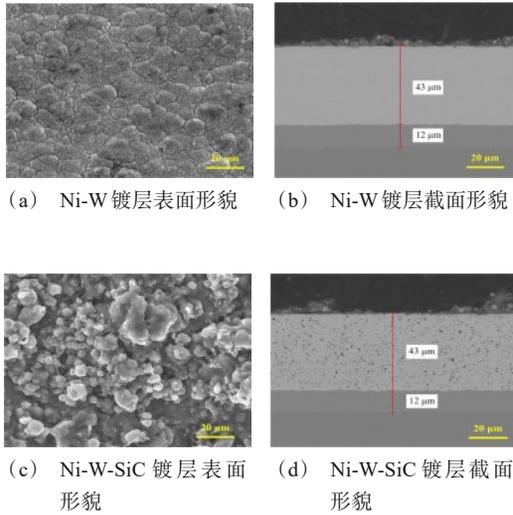
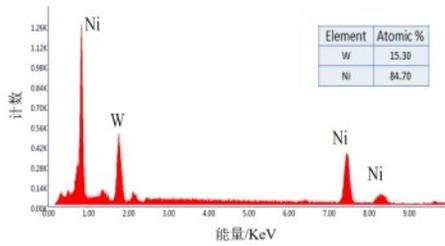
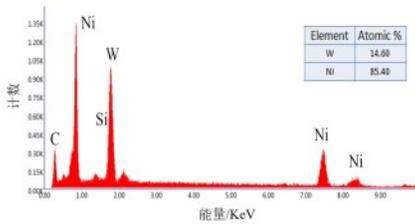


图1 Ni-W和Ni-W-SiC镀层的微观形貌
Fig.1 Morphology of Ni-W and Ni-W-SiC coatings



(a) Ni-W 镀层 EDS 图



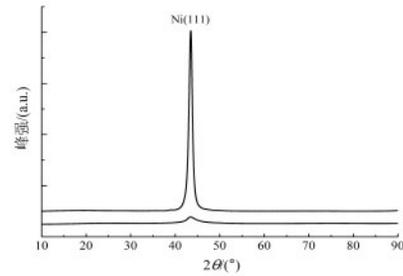
(b) Ni-W-SiC 镀层 EDS 图

图2 Ni-W和Ni-W-SiC镀层的EDS图

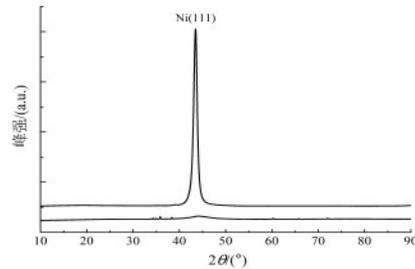
Fig.2 EDS patterns of Ni-W and Ni-W-SiC coatings

为进一步提高镀层的硬度和稳定性,一般会进行热处理,镀层晶体结构会发生较大的变化,Ni-W合金镀层在W含量较高时一般为非晶结构^[12]。Ni-W和Ni-W-SiC镀层热处理前以及在500℃热处理2h后的XRD曲线如图3所示。可以看出,未热处理时两种镀层的衍射谱仅在 $2\theta = 44^\circ$ 附近呈现“馒头峰”,说明此状态镀层基本为非晶结构。在经过

500℃热处理2h后,衍射谱在 $2\theta = 44^\circ$ 附近呈现尖峰,但只有一个明显的衍射峰,说明此状态镀层已明显晶化^[13]。此处尖峰对应于Ni(111)晶面的衍射特征峰,这是由于镀层晶化主要形成以Ni为溶剂,W为溶质的置换式固溶体,晶体结构仍保持Ni的面心立方结构^[14-15]。



(a) Ni-W 镀层热处理前后



(b) Ni-W-SiC 镀层热处理前后

图3 Ni-W和Ni-W-SiC镀层的XRD曲线

Fig.3 XRD patterns of Ni-W and Ni-W-SiC coatings

2.2 镀层的维氏硬度

Ni-W、Ni-W-SiC和Cr镀层在100~800℃之间热处理后的硬度变化如图4所示,其中Cr镀层为某厂根据实际生产工艺制备完成。Ni-W和Ni-W-SiC镀层的硬度随着热处理温度的升高先增大后下降,在500℃时达到极大值,分别达到1036HV和1136HV。这是由于热处理使镀层由非晶态向晶态转化,镀层表面致密度增加,孔隙率降低,因此硬度上升^[16-17],超过一定温度后,硬度下降^[18]。由于SiC粒子的组织细化作用可以显著增加镀层的硬度^[19-20],使Ni-W-SiC镀层的硬度高出Ni-W镀层100HV。在整个热处理温度区间,Ni-W和Ni-W-SiC镀层的硬度都要高出Cr镀层,在500℃热处理时硬度分别高出529HV和629HV。

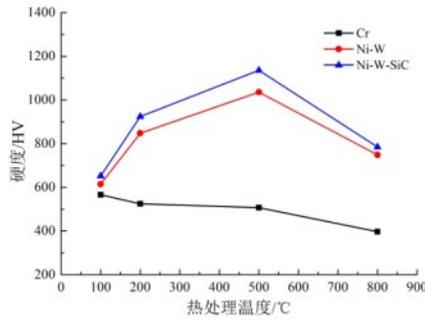


图4 不同热处理温度下镀层硬度的变化

Fig.4 Hardness variation of the coating at different heat treatment temperature

2.3 镀层与基体的结合力

前人曾研究认为, SiC粒子的加入会减小镀层与基体之间的有效结合面积, 可能导致镀层与基体的结合强度下降^[21], 因此本研究采用划痕法分别对Ni-W和Ni-W-SiC镀层与基体的结合力进行了测试, 载荷从0加载到180 N, 测试结果如图5所示。随着加载力的增大, 声发射曲线上局部出现信号峰, 但未出现信号的持续增强, 这是由于压头滑动使镀层自身出现开裂, 但镀层未与基体出现大面积脱离。划痕的形貌如图6所示, 可以看出划痕区域镀层局部出现开裂现象, 观测试验完成后划痕末端形貌, 同样未发现镀层明显脱落现象, 说明两种镀层与基体的结合较好。但由于SiC颗粒的加入, 使Ni-W镀层硬度增大, 也表现出压头滑动使镀层自身的开裂现象更明显。

2.4 镀层的高温耐磨性

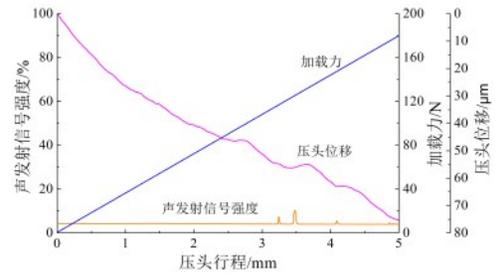
材料的磨损体积可以根据 Archard 公式来计算^[22], 经过变形得到材料磨损质量如式(1)所示。

$$m = \rho \mu L N / H \quad (1)$$

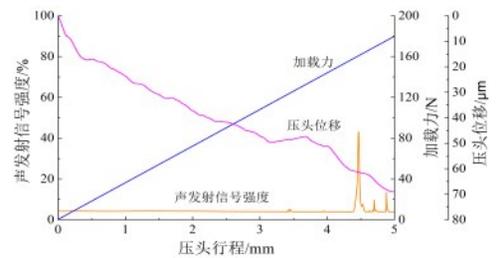
式中: m 为材料的磨损质量, kg; ρ 为磨屑的密度, kg/m^3 ; μ 为摩擦系数; L 为滑动距离, m; N 为施加的载荷, N; H 为材料的硬度, HV。

根据式(1), 在滑动距离和施加载荷相同的条件下, 摩擦系数越小, 材料的硬度越高, 其磨损质量越小, 即材料具有更好的耐磨性。

Cr、Ni-W和Ni-W-SiC镀层在800 °C下的摩擦系数曲线、磨损质量以及试样磨损后的形貌如图7所示。经过磨合阶段后, 在稳定状态Cr和Ni-W镀层的摩擦系数相当, 约为0.4; 但由于Ni-W镀层的硬度明显高于Cr镀层, 因此Ni-W镀层的磨痕深度和



(a) Ni-W镀层划痕测试曲线



(b) Ni-W-SiC镀层划痕测试曲线

图5 Ni-W和Ni-W-SiC镀层的划痕测试曲线

Fig.5 Curves after scratch test of Ni-W and Ni-W-SiC coatings



(a) Ni-W镀层划痕形貌



(b) Ni-W-SiC镀层划痕形貌

图6 Ni-W和Ni-W-SiC镀层的划痕形貌

Fig.6 Morphology after scratch test of Ni-W and Ni-W-SiC coatings

磨损量明显低于Cr镀层。Ni-W-SiC镀层的摩擦系数低, 约为0.2, 同时硬度最高, 因此磨痕深度和磨损量最小。综合来看, Ni-W-SiC镀层的耐磨性最好, Ni-W镀层次之, Cr镀层最低。

2.5 镀层的耐蚀性

Ni-W和Ni-W-SiC镀层试样经过中性盐雾试验前后的表面状态对比如图8所示。试验后镀层无破坏。在样品的测试面未发现红锈等明显的锈蚀现象, 仅出现少量黑色膜状腐蚀产物, 此致密的保护膜隔绝了腐蚀介质^[23], 即表面发生钝化使镀层的耐蚀性提高^[24-25]。两种镀层的保护评级 R_p 均为10级, 可以看出, Ni-W和Ni-W-SiC镀层可以对钢铁材料基体起到良好的保护作用。

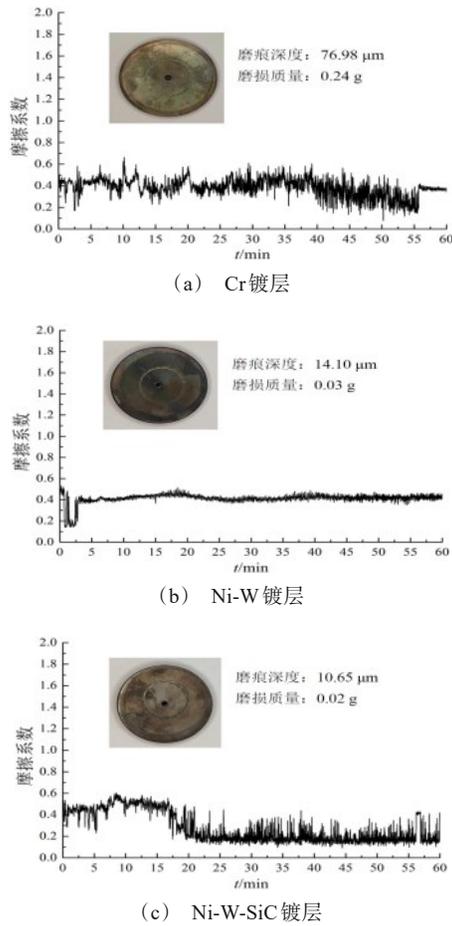


图7 镀层摩擦系数曲线和磨损后的形貌
Fig.7 Curve of friction coefficient of coating and morphology after wear

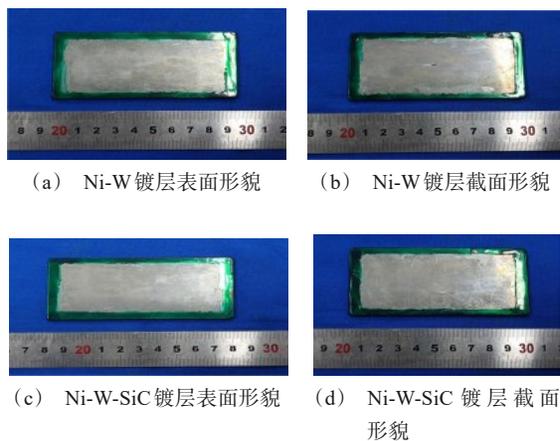


图8 Ni-W和Ni-W-SiC镀层盐雾试验前后表面状态
Fig.8 Surface morphology of Ni-W and Ni-W-SiC coatings before and after neutral salt spray test

3 结论

(1) 在本文制备工艺下, Ni-W和Ni-W-SiC镀层与基体的结合良好, 热处理前均为非晶结构, 在500 °C热处理2 h后会明显晶化, 使硬度上升, 分别可达1036 HV和1136 HV。

(2) Ni-W和Ni-W-SiC镀层的硬度以及800 °C耐磨性明显优于Cr镀层, Ni-W-SiC镀层的耐磨性更好。

(3) Ni-W和Ni-W-SiC镀层在中性盐雾环境下具有良好的耐蚀性, 保护评级可达到10级。

参考文献

- [1] 黄嘉乐, 王启伟, 阳颖飞, 等. 替代电镀铬的碳化硅类复合电镀技术研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 130-137.
- [2] 查丽娜, 李金花, 周保学, 等. 电镀铬(VI)废水离子交换处理与资源化利用的研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(10): 123-126.
- [3] 郑哲, 陈文静, 林安, 等. 关于实现我国功能性六价铬电镀闭路循环体系的建议[J]. 材料保护, 2021, 54(5): 126-130.
- [4] 鲁喜宁, 丁洁琼, 余世杰. 钻具螺纹表面镀镍钨合金的应用研究[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 145-148.
- [5] 李辉, 邵凤翔, 刘希东. 齿轮钢表面电沉积Ni-W/SiC复合镀层的研究[J]. 电镀与环保, 2019, 39(5): 17-19.
- [6] 唐泽玮, 姚斌, 姬振宁, 等. 非晶态镍钨合金镀层油管的耐CO₂腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(10): 12-17.
- [7] 陈汉斌, 夏江冰, 龚政, 等. 电沉积镍钨合金多层膜耐蚀性能研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(1): 1-7.
- [8] 张帮彦, 董家键, 郑世杰, 等. 复合电沉积陶瓷颗粒增强金属基复合涂层研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(1): 46-55.
- [9] Kartal M, Uysal M, Gul H, et al. Effect of surfactant concentration in the electrolyte on the tribological properties of nickel-tungsten carbide composite coatings produced by pulse electro co-deposition[J]. Applied Surface Science, 2015, 354: 328-336.
- [10] 王小红, 刘豪, 蒋焰罡, 等. 纳米TiO₂颗粒对Ni-W-P合金镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 86-92.
- [11] 郭忠诚, 朱晓云. 氮碳共渗对Ni-W-SiC复合镀层的组织及性能的影响[J]. 金属热处理, 2002, 27(7): 18-21.
- [12] Vamsi M V N, Wasekar Ni P, Sundararajan G, et al. Sliding wear of as-deposited and heat-treated nanocrystalline nickel-tungsten alloy coatings[J]. Wear, 2018, 412:

- 136-143.
- [13] 吴玉程, 舒霞, 李云, 等. 电沉积Ni-W合金纳米晶镀层组织形貌与显微硬度[J]. 机械工程学报, 2007, 43(12): 69-73.
- [14] 吴化, 韩双, 吴一. 电沉积方法制备纳米晶Ni-W合金工艺研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 65-69.
- [15] 王宏智, 姚素薇, 邢冬梅, 等. Ni-W纳米结构梯度镀层的制备、表征及热应变特性[J]. 物理化学学报, 2002, 18(11): 1029-1032.
- [16] 姚伦芳, 罗雪芳, 刘定富. 热处理温度对电沉积Ni-W-B合金镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(9): 93-96.
- [17] Humam S B, Gyawali G, Joshi B, et al. Influence of WC and TaC particles on the microstructure and scratch resistance of electrodeposited nickel-tungsten alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 893: 162371.
- [18] 姜灿, 余晖, 苏卓, 等. 非晶态镍钨合金的制备及腐蚀与防护研究[J]. 精细化工中间体, 2022, 52(3): 72-76.
- [19] Parsazadeh M, Fisher G, McDonald A, et al. Computational modelling of the effect of microstructure on the abrasive wear resistance of tungsten-carbide nickel composite coatings under sub-critical cyclic impact loading [J]. Ceramics International, 2022, 48(10): 14338-14348.
- [20] 杨西荣, 田倩炆, 刘晓燕, 等. 热处理对化学镀Ni-W-P镀层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(6): 147-153.
- [21] 黄嘉乐, 王启伟, 刘嘉楠, 等. 镍-钨-碳化硅复合电镀层结合强度的影响因素[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(3): 167-171.
- [22] Archard J F. Contact and rubbing of flat surfaces[J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24(8): 981-988.
- [23] 吴永忠, 王文昌, 孔德军, 等. 电镀法制备Ni-W合金镀层的耐盐雾腐蚀性能[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2013, 45(增刊1): 139-143.
- [24] 周琼宇, 王小芬, 钟庆东, 等. 镀液pH值对电沉积Ni-W合金镀层结构及其耐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(5): 457-462.
- [25] Singh S, Sribalaji M, Wasekar N P, et al. Microstructural phase evolution and corrosion properties of silicon carbide reinforced pulse electrodeposited nickel-tungsten composite coatings[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 264-272.