

新型 Ni-SiC 复合镀层的制备及性能的研究

胡炜¹, 谭澄宇¹, 李舒扬¹, 包洋²

1 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 (410083)

2 中铝瑞闽铝板带有限公司, 福州 (350015)

E-mail: herry030119@126.com

摘 要: 本文利用电沉积法, 通过调控电镀工艺, 制备出具有一定梯度的新型Ni-SiC复合镀层, 显微硬度测试 表明: 复合镀层的硬度比纯镍金属硬度大大提高, 并随着SiC微粒含量的增加而增大; 对复合镀层的断面和表面进行SEM测试, 结果表明: 复合镀层中, SiC微粒呈一定的梯度分布, 在镀层表面呈弥散均匀分布; 借助电化学手段, 对复合镀层的耐蚀行为进行研究, 结果表明: 复合镀层具有较好的耐蚀性, 尤其在强腐蚀介质中, 其耐蚀性尤为明显。

关键词: Ni-SiC复合镀层; 电沉积; 阻抗谱; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.43

1. 前言

复合电镀是在普通的镀液中添加不溶性的固体微粒, 并使之在镀液中充分悬浮, 或者采用必要的措施将微粒合理地配置于基体表面, 在金属离子阴极还原的同时, 得到将微粒包覆使之进入镀层中从而得到复合材料的过程。由于各种材料在性能上都各有所长, 当然他们也有着各自的不足, 而复合材料综合了其组成相的优点, 在一定的程度上弥补了它们的不足, 形成了性能优异的新型复合材料, 基于这些优点使得它成为表面工程技术最为活跃的领域之一^[1]。

近些年来, 随着科技的不断进步, 对材料要求的也在不断提高, 在航空航天、化工、医疗、船舶等^[2-4]领域, 对一些既具有较高的强硬度又具有一定耐蚀性能的材料需求不断的扩大。因此, 本文就利用电沉积法制备一种新型复合材料, 并对其硬度和耐蚀性能进行测试。

2. 实验

2.1 新型 Ni-SiC 复合镀层的制备

本实验的基体材料为经热处理的光亮紫铜片。除欲施镀的单面裸露外, 其余部分用环氧树脂封住, 将固化好的试样进行打磨, 使其具有一定的光亮度, 再进行以下工艺的镀前表面处理:

乙醇除油→蒸馏水洗→10%稀硫酸除氧化膜→蒸馏水洗→磷酸擦拭活化表面→施镀。

采用逐步提高镀液中SiC微粒的含量, 同时逐步提高阴极电流密度和搅拌强度的方法, 制备Ni-SiC复合镀层, 其镀液为瓦特 (watts) 液。镀液的配方及电镀工艺条件见表^[5]。

表 1 镀液的组成和电镀工艺

Table 1 composition of electrolyte and deposition condition

Both Composition		Deposition Condition	
Component	Conc.g/L	Parameter	Value
硫酸镍	250	PH	3.8±0.1
氯化镍	40	温度	50±3
硼酸	30	电流密度	3~4
表面活性剂	适量	搅拌速度	弱-强
SiC	0~80	搅拌方式	机械搅拌

2.2 镀层硬度测试

采用 HXD-1000TM 数字显示显微维氏硬度机上测试, 并比较基体材料与镀层的硬度。加载为 200g, 加载时间为 15s, 沿镀层方向分别测量几个不同厚度点的硬度, 每个厚度测量 3 个值, 取平均值。

2.3 镀层耐蚀性能的测试

将镀有 Ni (PN)、Ni+Ni-SiC (NSA) 和 Ni-SiC (NS) 的试样同时放在腐蚀溶液为 3.5% 的 NaCl 水溶液和 3.5% 的 NaCl+H₂O₂ 溶液中, 并调节其 pH 值至 6.5。采用 CHI660C 电化学工作站测试腐蚀试样的极化曲线及交流阻抗谱, 其干扰信号是幅值为 5mV 的正弦波, 测量频率范围为 100000~0.001Hz。

3. 结果与讨论

3.1 Ni-SiC 复合镀层的断面形貌和表面形貌

将上述工艺条件下制备的 Ni-SiC 复合镀层截断, 用环氧树脂将镀片封入塑料管套中, 并且保持试片断面与管截面平行, 待环氧树脂固化后, 对断面进行打磨、抛光, 用背散射扫描电镜, 对镀层断面进行扫描, 所得的背散射电子像, 如图1。

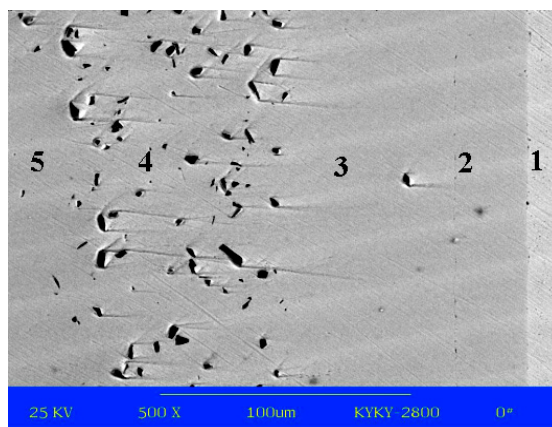


图1 SiC复合镀层的断面形貌

Fig.1 The fracture morphology of SiC composite coating

由上图可以看出, 在 Ni-SiC 复合镀层中, 从右至左, SiC 在镀层中的含量沿镀层生长的方向逐渐增加, 呈一定的梯度分布, 这使得我们所制得的复合镀层比一般镀层具有更为优越的性能^[6]。在复合电镀的镀液中, 微粒的含量高, 微粒的悬浮量也高, 在适当的搅拌强度下, 单位时间输送到阴极表面的微粒越多, 微粒进入镀层的几率也就越大, 同时增大阴极电流密度和搅拌强度也有类似的效果。所以, 随着镀液中 SiC 微粒的增加、电流密度和搅拌强度增大, 沿镀层生长方向, 微粒在度层中的含量呈现出一定的梯度分布。图2是 Ni-SiC 复合镀层的微观表面形貌。由图可以看出 SiC 微粒在复合镀层表面均匀弥散分布, 这对所制备的复合材料的硬度、耐磨及耐蚀等性能有重要的影响。

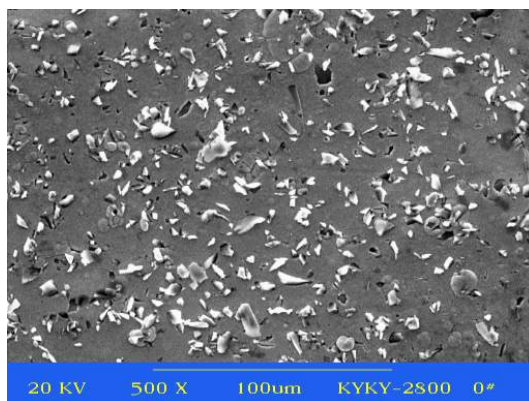


图2 Ni-SiC复合镀层的表面形貌

Fig.2 The surface morphology of Ni-SiC composite coating

3.2 Ni-SiC 复合镀层的显微硬度

图3是Ni-SiC复合镀层的硬度随镀层厚度的变化曲线。如图所示,随着镀层厚度的增加,镀层的硬度也逐渐增加,呈梯度变化,到达镀层表层时,其平均硬度增至355HV。Ni-SiC复合镀层中,由于基体金属Ni中夹杂有高强度、高硬度的固体微粒SiC,对镀层产生硬化和强化作用,导致镀层硬度增加。SiC粉体的含量越高硬度值越大;分布愈均匀愈弥散其效果愈好^[7]。

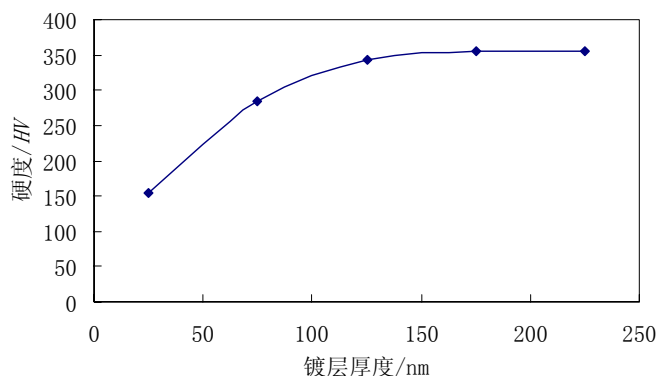


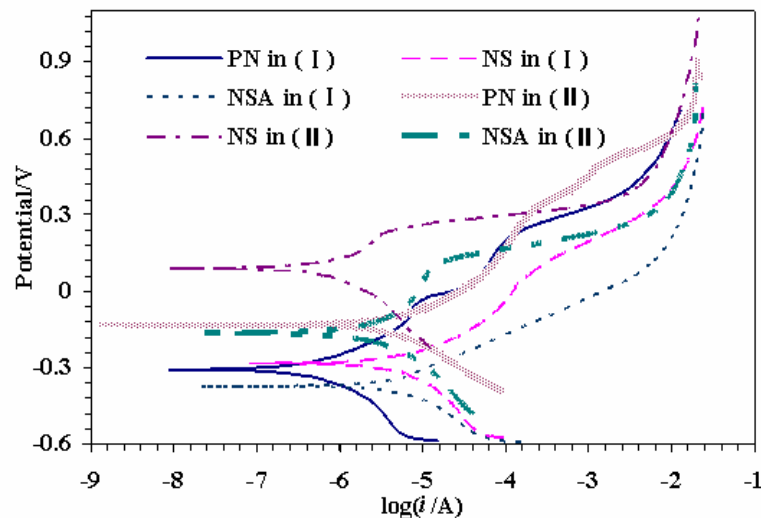
图 3 Ni-SiC 复合镀层的硬度分布

Fig.3 The hardness distribution of Ni-SiC composite coating

3.3 Ni-SiC 复合镀层的耐蚀性能

3.3.1 Ni-SiC 复合镀层在不同腐蚀液中的极化曲线

图4给出了纯Ni、Ni+Ni+SiC和Ni+SiC三类镀层分别在3.5% NaCl(I)和3.5% NaCl +0.3% H₂O₂ (II) 腐蚀体系中的极化曲线。

图 4 PN、NS 和 NSA 在 3.5% NaCl 或 3.5% NaCl+0.3% H₂O₂ 中的极化曲线Fig 4.the polarization curve of PN、NS and NSA in the solutions of 3.5% NaCl and 3.5% NaCl +0.3% H₂O₂

如图可以看出,在 3.5% NaCl 体系中,纯镍镀层腐蚀电流最小,即极化电阻较大;而 Ni-SiC 复合镀层的腐蚀电流较大;反映了纯镍镀层具有较好的耐蚀性能。在 3.5% NaCl+H₂O₂ 腐蚀体系中,它们的腐蚀电位都正移,其腐蚀电流也发生改变,此时, Ni-SiC 复合镀层的腐蚀电流降低,其耐蚀性能明显提高,而纯镍层腐蚀电流却有所增大。从总体上看,纯镍镀层与 Ni-SiC 复合镀层的腐蚀电流都在 10⁻⁶A 数量级;这说明,在强氧化性介质中 Ni-SiC 复合镀层的耐蚀性相当或略优于纯镍镀层的耐蚀性能。这与表 2 CorrView 拟合所得的各极化参数相符合。

表 2. 不同的镀层在 (I) 和 (II) 电解液中的腐蚀参数

Table 2.The corrosion parameters of the different coatings in the I and II electrolyte

Corrosion System	Layer Type	Fitted Values of Parameters		
		Corrosion Current ($\times 10^{-6}$ A)	Corrosion Potential (V)	Polarization Resistant (Ω)
3.5% NaCl	PN	0.4741	-0.3045	66378
	NS	6.372	-0.2815	5542.6
	NSA	6.629	-0.3708	5532
3.5% NaCl+0.3% H ₂ O ₂	PN	4.032	-0.1319	7918
	NS	1.210	0.0894	43365
	NSA	2.977	-0.1629	14693

3.3.2 Ni-SiC复合镀层在不同腐蚀体系中的电化学阻抗谱分析

图5是三种镀层在两种腐蚀体系中的电化学阻抗谱曲线。由图5(a)可以看到,在高-中频段,各曲线主要都表现为第一象限压偏的容抗弧;比较不同的曲线可以发现,3.5% NaCl腐蚀体系中各镀层阻抗曲线的圆弧半径都要大于各镀层在3.5% NaCl + H₂O₂腐蚀体系中的圆弧半径。其中,以纯镍层在NaCl腐蚀体系中圆弧半径最大;容抗圆弧半径大意味着电化学腐蚀的阻力大。从图中可以看出各类镀层的耐蚀性能与前面的极化曲线所得的结果一致。

由图5 (b)可以看到,各镀层阻抗随频率降低呈递增趋势;在中-高频部分 ($\geq 1\text{Hz}$),各镀

层在3.5% NaCl + H₂O₂中的阻抗略高于3.5% NaCl腐蚀体系中各镀层的阻抗,但当频率低于1Hz后,在后者中的阻抗转而又略高于前者。镀层表面产生了低价(NiOH)⁺腐蚀产物,阻碍了腐蚀的发展,从而表现为镀层产生了一定的钝化。产生上述变化可能是由于随腐蚀时间的延长,使体系阻抗增大。

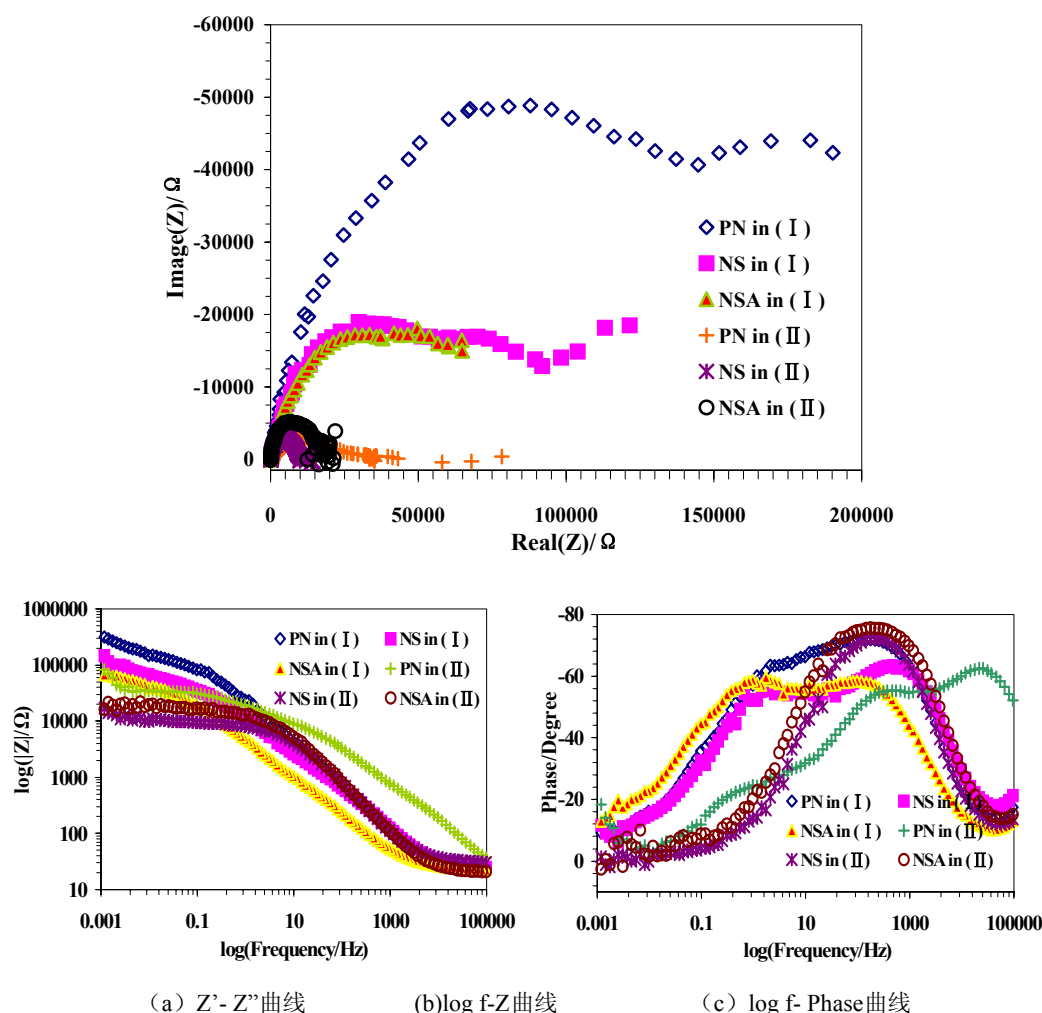


图 5 三种镀层在NaCl或NaCl+H₂O₂溶液中的交流阻抗谱

Fig 5. The impedance spectroscopy of the three coatings in the NaCl and NaCl+H₂O₂ solutions

由图5 (c) 可以明显发现,在NaCl腐蚀体系中,各类镀层阻抗曲线全部呈现“双峰”,表明在腐蚀过程中同时存在两个时间常数^[8];对比这几种镀层的阻抗曲线,纯镍镀层“双峰”重合度较大,相位角较高,说明纯镍镀层具有更为优越的耐蚀性能。而在NaCl + H₂O₂腐蚀体系,腐蚀规律则大为不同,复合镀层在整个频率范围只呈现一个时间常数,而纯镍镀层则除了中-高频“双峰”之外,低频0.1Hz附近又出现了一个峰。由此可以推测,复合镀层在强氧化性介质中确实有钝化倾向,唯一的一个时间常数也正对应于钝化膜界面。纯镍镀层高频“双峰”说明,纯镍层在强氧化性介质中无钝化倾向或者不明显,并且随着频率的降低,很可能在低频部分出现局部腐蚀。因此,在强腐蚀性介质中,复合镀层耐蚀性优于纯镍镀层。

4. 结论

1) .在 watts 镀液中, 利用电沉积法制备 Ni-SiC 复合镀层, 通过逐渐增加镀液中 SiC 颗粒的含量、不断提高阴极电流密度及搅拌强度, 可以制备得到具有一定梯度的 Ni-SiC 复合镀层。

2) .Ni-SiC 复合镀层的性能也呈一定的梯度变化, 镀层的硬度随 SiC 微粒的含量增加而增大(表层达 355Hv 左右), 呈梯度分布, 并且明显大于纯镍镀层。

3) .本实验所制得的 Ni-SiC 复合镀层具有较好的耐蚀性能。并在强腐蚀性介质中其耐蚀性更为明显。

同时, 本实验也存在着一一些问题, 所制的复合镀层中微粒的梯度分布不够明显, 以及所制得的复合镀层中微粒的含量较低, 这些使得镀层的硬度还不够高, 今后还需要做些工作使之加以完善。

参考文献

- [1] 郭鹤桐,张三元.复合电镀技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
Guo Hetong,Zhang Sanyuan.Technique of Composite Deposit[M].Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [2] 郑子樵,梁叔全.梯度功能材料的研究与展望[J].材料科学与工程,1992, 10(1):1~5.
Zheng Ziqiao,Liang Shuquan. Gradient Functional Materials research and forecast[J]. Journal of Material Science and Engineering,1992,10(1):1~5.
- [3] Koizumi,M.Composites Part B:Engineering,1997,28(12):1~4.
- [4] Ma,J,Tan,G.E.B.Journal of Materials Processing Technology,2001,113(13):446~449.
- [5] 郭鹤桐,张三元.复合镀层[M].天津:天津大学出版社,1991.
Guo Hetong,Zhang Sanyuan. Composite Coating[M].Tianjin: Tianjin University Press, 2006.
- [6] Hongzhi Wang,et al.Electrochemical Preparation and Ni-SiC Gradient deposit[J].Journal of Materials Processing Technology,2004,145(12):299~302.
- [7] 郑子樵.材料科学基础[M].长沙:中南大学出版社,2004.
Zheng Ziqiao. Materials Science Foundation[M].Changsha:South Central University Press,2004.
- [8] 史美伦.交流阻抗谱原理及应用[M].北京:国防工业出版社,2001.
Shi Meilun.AC Impedance Spectroscopy Principle and Application[M].Beijing:Nation Defence Industry Press,2001.

Preparation of New Ni-SiC composite coatings and study of the characterization

Hu wei¹, Tan Chengyu¹, Li Shuyang¹, Bao Yang²

1 School of Materials Scince and Engineering, Central South University, Changsha (410083)

2 Chalco Ruimin Limited Corporation,Fuzhou (350015)

Abstract

In this paper, by the method of electrodeposition and through controlling the process of plating, the new Ni-SiC composite coatings are prepared, and the microhardness testing results show that: the hardness of the composite coatings are more greatly improved than pure nickel, and with the increase of SiC particulate content, the hardness increase; the SEM testing of cross-section of the composite coatings and surface show that: composite coating, SiC particles are gradient distribution in composite coatings and in the surface of coating are uniform and dispersion distribution; by electrochemical means, the corrosion resistance of the composite coatings is researched, results show that: Ni-SiC composite coatings have good corrosion resistance, especially In a more strong system of corrosion,the erosion resistance is particularly obvious.

Keywords: Ni-SiC composite coatings; Electrodeposit; Impedance spectroscopy; Corrosion resistance