化学镀 Ni-P 电镀 Ni-Co-Mn 复合层力学 及耐热腐蚀性能

奚小波,缪 宏,金亦富,张瑞宏,张剑峰

(扬州大学, 江苏 扬州 225127)

摘 要:通过先化学镀后电镀的方法制得"基材-化学镀 Ni-P 层-电镀 Ni-Co-Mn 层"的复合层,采用金相观测、纳米压 痕、纳米划痕、SEM、EDS 等方法研究了镀层的力学性能及耐热腐蚀性能。结果表明,复合层的弹性模量与纳米硬度 与电镀层相近,比单一化学镀层略低;复合层与基材结合得较好,复合层中 2 种镀层亦结合得较好,结合力超出纳米 划痕的最大测量值 28 N,比单一电镀层与基材的结合力大;化学镀层与电镀层的组织致密度较高,耐热腐蚀性及抗氧 化性较好,且化学镀层稍优于电镀层;先化学镀后电镀的工艺比单一电镀的结合牢固,比单一化学镀的镀层生长速率 要快,且热腐蚀后与基材的结合力提升很多。

关键词:化学镀;电镀;纳米压痕;纳米划痕;结合力;热腐蚀

中图法分类号: TQ153 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2017)03-0790-06

目前,金刚石复合电镀技术在工业生产中发挥着重要的作用,复合电镀金刚石工具也广泛应用于各行各业,主要得益于电镀技术工艺简单、可控性好、生产效率高等优点^[1-4]。复合电镀金刚石工具的使用工况恶劣,多为高热环境,因此镀层的力学性能及耐腐蚀性的优劣将直接影响电镀工具的使用寿命,然而通过电镀制备的金刚石工具的使用寿命较短,镀层与基材的结合力不足及较差的耐热腐蚀性是主要原因。为进一步提高镀层综合性能,延长镀层使用寿命,相关研究采用辅助电镀加工手段^[5-7],如脉冲电镀、超声电镀等,但这些工艺只改善了镀层金属(合金)的性能,如组织致密性、硬度、表面状况等,未能有效提高镀层与基材的结合力。

化学镀作为一种新型的表面处理技术已广泛用于 机械、电子仪表、计算机等领域,具有镀层均匀致密、 结合力高、耐磨导电润滑性好的优点,与电镀相比,通 过化学镀工艺形成的镀层组织结构致密,硬度、耐磨性 较好^[8-10]。然而,化学镀也有其不足之处,表现为镀层 生长速率慢,沉积时间长,因而不适于较厚镀层的加工。

常采用强度大、韧性高且与金刚石润湿性能好的 镍作为金刚石复合电镀胎体,但纯镍的硬度较低且耐 磨性较差^[1],相关研究在镍层中引入其他元素以进一 步提高胎体的综合性能,如 Co、P、Mn、Fe 等。结 果表明^[11-14],Ni-Co、Ni-Fe 合金能提高胎体强度和韧性,但硬度不足;Ni-Mn、Ni-P 合金能提高胎体硬度,但脆性较高,易开裂;而 Ni-Co-Mn 合金综合了上述合金的优点,硬度比 Ni-Co、Ni-Fe 高,脆性比 Ni-Mn、Ni-P 低,综合性能较好。本研究利用现有成熟的 Ni-P 化学镀工艺技术,同时满足金刚石复合电镀对胎体合金性能的要求,在预先处理好的基材表面进行化学镀Ni-P,并继续通过电镀法在 Ni-P 层上进行 Ni-Co-Mn 三元合金的施镀,形成"基材-化学镀层-电镀层"的复合层,对比单一化学镀层及电镀层,通过金相观测、纳米压痕、纳米划痕、SEM、EDS 等方法,研究了 3 组镀层的力学性能及耐热腐蚀等性能,寻求一种有利于提高金刚石复合镀层性能的工艺方案。

1 实 验

基材为 20#钢片,尺寸 20 mm ×20 mm ×2 mm。施 镀前进行基材的前处理,包括表面磨平、去油处理、 轻微腐蚀等。化学镀工艺方案:硫酸镍 25 g/L,次亚 磷酸钠 16 g/L,冰乙酸 20 ml/L,无水乙酸钠 15 g/L, pH 约 5.0,稳定剂硫脲 1.8 mg/L,水浴温度 95 ℃。 电镀工艺方案:硫酸镍 280 g/L,硫酸钴 11 g/L,硫酸 锰 1 g/L,氯化镍 30 g/L,硼酸 45 g/L, 1-4-丁炔二醇

收稿日期: 2016-03-10

基金项目: 江苏省科技计划项目(BY2013063-11, BE2013110, BE2014352); 江苏省高校自然科学研究项目(BKJB460016); 扬州大学 学术科技创新基金项目(b13140)

作者简介: 奚小波, 男, 1989 年生, 博士生, 扬州大学水利与能源动力工程学院, 江苏 扬州 225127, 电话: 0514-87978347, E-mail:xxbctg@126.com

0.2 g/L, 糖精 0.4 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1 g/L, pH 约 4.5, 温度 55 ℃, 电流密度 3 A/dm²。

热腐蚀试验条件: 75% Na₂SO₄+25% NaCl 盐膜, 涂盐量约 1 mg/cm²范围内,加热温度 600 ℃,热腐蚀 时间 24 h,腐蚀后用稀硝酸除去表面腐蚀产物,再用 清水和乙醇清洗并烘干。

采用日本 OLYMPUS 公司 BX41M-LED 光学显微 镜观测试样的组织结构。

利用瑞士 CSM 公司 TTX 型纳米压痕测试仪进行 膜层弹性模量、纳米硬度和蠕变应力指数的测试,压 针为金刚石 Berkovich,半径为 50 μm,纳米压痕试验 参数为:最大载荷 15 mN,加载速率 18 mN/min,行 程速率 2000 nm/min,保载时间 30 s,卸载速率 18 mN/min。每个试样压痕试验进行 5 次,取 2 组及以上 离散度较小数据的平均值作为试验结果。

利用 TTX 自带的纳米划痕模块进行膜层临界载 荷测试,采用的压针为金刚石 Rockwell,半径为 50 µm,划痕载荷为步进载荷,步长 0.3 N,划痕测试分 初划与复划,初划将膜层的微观表面处理平整,为复 划做准备;复划是进行相关数据的测试。划痕试验参数 为:初始划痕载荷 0.3 N,结束划痕载荷 28 N,加载速 率 55.4 N/min,划痕速率 6 mm/min,划痕长度 3 mm。

采用荷兰 Philips 公司的 XL-30ESEM 环境扫描电 子显微镜观测热腐蚀后各镀层的形貌,并利用 X 射线 能量色散谱(EDS)仪进行元素的定性与定量分析。

2 结果与分析

2.1 镀层的组织结构

图 1 为各试样的断面组织结构。图 1a 为电镀 20 min 的镀层断面金相组织结构,镀层与基材的分界明显,镀层厚度约 75 µm,镀层生长速率为 3.75 µm/min,腐蚀后的基材显现出晶格,而电镀层致密度较高、耐腐蚀性较好,未显现出合金组织结构。图 1b 为化学镀5 h 的镀层断面金相组织结构,镀层厚度约 25 µm,镀层生长速率为 0.25 µm/min,是电镀层生长速率的 1/15,镀层亦未显现出组织结构,致密度较高,且镀层与基材的分界也较为明显。图 1c 是先化学镀 40 min 后电镀 20 min 的复合层腐蚀前的表面状况,明显呈现 "基材-化学镀层-电镀层"的复合层结构形态,图 1d 是腐蚀后的表面状况,复合层中化学镀层与电镀层的分界较模糊。通过对腐蚀前的电镀层与化学镀层的能谱分析(图 2),测得电镀层与化学镀层中的绝大多数成分为 Ni,有利于复合层的结合。

2.2 镀层的弹性模量与纳米硬度

试验采用 Oliver-Pharr 原理,依据测试的载荷-位移(*P-h*)曲线计算材料的弹性模量(*E*)及纳米硬度(*H*)^[15],图 3 为各试样测试的载荷-位移(*P-h*)曲线,根据文献[16]推出 *E* 与 *H* 的计算公式:

$$E = \frac{(1-\nu^2)S^2 E_{\rm i}}{5.042(Sh_{\rm max} - 0.72P_{\rm max})E_{\rm i} - (1-\nu_{\rm i}^2)S^2}$$
(1)



图1 各试样镀层组织结构

Fig.1 Structure images of each coating: (a) electroplating, (b) chemical deposition, (c) composite coatings before corrosion, and (d) composite coatings after corrosion



图 2 镀层表层 EDS 能谱

Fig.2 EDS spectra of coatings: (a) electroplating and (b) chemical deposition

$$H = \frac{S^2 P_{\text{max}}}{24.5(Sh_{\text{max}} - 0.72P_{\text{max}})^2}$$
(2)

式中: *S* 为卸载初始阶段卸载曲线斜率; *h*_{max} 为最大压入深度; *v*、*v*_i 为材料、压针的泊松比; *E*_i 为压针的弹性模量; *P*_{max} 为最大载荷。由图 3 可以看出, 镀层试样 *P*-h 曲线与基材的离散度较大; 电镀层与复合层的离散度较小且基本重合, 这是因为压痕仪压头压入的均为电镀合金层, 这 2 组试样的表面性能相当; 而化学镀层的 *P*-h 曲线相对电镀层有一定的离散, 说明化学镀层的表面性能与电镀层有差异。在进行纳米压痕测试时欲提高测量精度, 必须确保压头压入深度小于 镀层的 1/10~1/7, 实验制样时各组试样的镀层厚度均在 10 µm 以内, 图 3 显示压头最大压入深度在 500 nm 内, 符合测试要求。

根据 Oliver-Pharr 原理算得的各试样弹性模量(E) 及纳米硬度(H)如表 1 所示。可以发现施镀后材料 的 E 及 H 均有所提高,说明其力学性能得以改善;化 学镀层的 E 及 H 最大,电镀层与复合层相近,该2组 测试中压头压入的均为电镀层。弹性模量在宏观上反 映材料抵抗弹性变形的能力,微观上反映材料中原子 或分子间的键合强度,而硬度则反映材料抵抗弹塑性 变形及破坏的能力。化学镀层的弹性模量最大,达 320.46 GPa,而电镀层只能达到 238.18 GPa,说明与 电镀相比,通过化学镀工艺形成的镀层组织结构更为 致密,原子间的键合强度更大。化学镀层的硬度较电 镀层也大为提高,说明化学镀层的力学性能较优。





Fig.3 Load-depth curves of each sample

表 1 各试样的弹性模量及纳米硬度 Table 1 Elasticity modulus and nano-hardness of each sample

Samples	Elastic modulus/GPa	Nano-hardness/MPa		
Substrate	198.87	2947.8		
Chemical deposition	320.46	10268.0		
Electroplating	238.18	7281.5		
Composite coatings	211.82	7354.5		

2.3 镀层的蠕变应力指数

蠕变变形会极大地降低材料的可靠性及使用寿命,采用纳米压痕法研究材料的蠕变特性具有方法简 单、操作便捷、成本低、不破坏试样等优点,蠕变应 力指数是描述材料蠕变行为的重要指标,其数值的大 小可直接反映材料的蠕变特性。一般材料的蠕变行为 可简化表示为^[17]:

$$\varepsilon = A_1 \sigma^n \exp(\frac{-Q}{RT}) \tag{3}$$

式中: ε 为蠕变应变率; A_1 为材料相关常数; σ 为施 加应力; n为蠕变应力指数; Q为蠕变激活能; R为气 体常数; T为测试温度。然而纳米压痕法尚无材料应力 及应变的测试数据,相关研究利用纳米压痕法中材料硬 度(H)和应变率(ε)的关系,将式(3)改写为^[18]:

ε = A₂(H)ⁿ
 式中: A₂ 为材料结构相关比例常数。通过压痕载荷 位移曲线可将蠕变应变率 ε 表示为:

$$\varepsilon = \frac{1}{h} \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} \tag{5}$$

而硬度通常可定义为:

$$H = \frac{P}{A} \tag{6}$$

由公式(4)~(6)整理得到:

$$\frac{1}{h}\frac{dh}{dt} = A_2 \left(\frac{P}{A}\right)^n \tag{7}$$

对公式(7)两边取对数并对时间 t 求偏导得:

$$n = \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln H} = \frac{\partial \ln(\frac{1}{h}\frac{dh}{dt})}{\partial \ln(\frac{P}{A})} = \frac{\partial \ln(\frac{1}{h}\frac{dh}{dt})/\partial t}{\partial \ln(\frac{P}{A})/\partial t} = \frac{d \ln(\frac{1}{h}\frac{dh}{dt})/dt}{d \ln(\frac{P}{A})/dt} \quad (8)$$

材料的蠕变位移-时间(*h*-*t*)曲线可由压痕仪提供, 线性拟合后得 *f*(*h*,*t*),结合公式(5)可得 *f*(*ε*,*t*),进而 求得 *f*(ln*ε*,*t*)并线性拟合得到斜率 *k*₁。对于保载阶段的 蠕变过程,其载荷随时间仍有变化,进而促使各个测 量点的硬度值发生改变,蠕变载荷-时间曲线(*P*-*t*)同 样可由压痕仪提供,线性拟合得出 *f*(*P*,*t*)。根据文献[16] 并结合公式(6)得到:

$$h = \frac{P}{24.5(h_{\rm max} - 0.72\frac{P}{S})^2}$$
(9)

式中, h_{max}和 S 由纳米压痕仪提供,由此可确定 f(H,t) 函数关系,线性拟合该函数曲线得到斜率 k₂。蠕变应 力指数 n 即为 k₁/k₂,其计算结果如表 2 所示。可以发 现,化学镀层的蠕变应力指数 n 较小,电镀层与复合 层的 n 相当且较大。蠕变应力指数反映材料抗疲劳特 性,影响材料的疲劳寿命,较小的 n 表明材料的抗疲 劳性好,在受到循环应力及温度变化的条件下不易发生 蠕变而失效。上述结果表明,化学镀层的材料蠕变性能 显著低于电镀层,对提高基材的抗蠕变失效具有显著效 果;镀层与基材界面结合处在受循环应力及较大温差作 用下极易产生脱落,通过在基材表面预镀化学层,可有 效改善镀层与基材的结合,提高镀层疲劳寿命。

2.4 镀层的结合力

一般硬质膜层采用纳米划痕法测定膜基结合力是 通过声频发射检测的,当压痕载荷足够大时,硬质膜 层碎裂,微细膜层碎片崩裂产生不同声频,由此判断 膜层是否失效,此时的临界载荷即为膜基结合力。图 4 为各试样的划痕形貌,然而划痕两侧并无镀层碎裂 迹象,因此不能通过声频发射检测镀层的结合力。当 压头加载并划至一定距离时,镀层开裂失效,如图 4a 所示,通过持续增大划痕载荷,迫使镀层受压变形, 当载荷大至一定程度,镀层开裂并与基材分离,对应 的载荷即可表示为膜基结合力。

图 4a 为电镀层的划痕形貌,当压头划至 2.62 mm 处时, 膜层开裂,出现 2 条明显的裂缝,说明此时镀

表 2 各试样的蠕变应力指数

Table 2 Creep stress exponent of each sampleSamplesSubstrateChemical
depositionElectroplatingComposite
coatingsCreep stress
exponent, n253.460.4307.0304.1



图 4 各镀层的划痕形貌

Fig.4 Scratch morphologies of each sample: (a) electroplating, (b) chemical deposition, and (c) composite coatings

层与基材分离,对应的压痕载荷为 24.52 N,即为电镀 层与基材的结合力;在图 4b 的化学镀层中,可以发现 当载荷增大至 28 N 划痕结束处,划痕形貌仍较平滑, 未出现裂纹等迹象,说明化学镀层与基材的结合力较 大,在纳米划痕载荷加载范围内未测得结果;图 4c 为 复合层的划痕形貌,与化学镀层相似,载荷结束处亦未 出现裂纹,说明化学镀层与电镀层的结合力较大。各试 样镀层的结合力如表 3 所示。说明化学镀层比电镀层与 基材的结合牢固,电镀层与化学镀层的结合亦比电镀层 与基材的结合牢固,从而表明在复合层中,复合层与基 材的结合较好,同时复合层中 2 种镀层的结合亦较好。

2.5 镀层的耐热腐蚀性能

图 5 为基材、电镀层、化学镀层热腐蚀后的表面 形貌,各试样表面均出现大量的腐蚀坑点。基材热腐 蚀后的表面坑蚀严重,失去金属光泽,析出大量白色 片状的腐蚀产物并布满整个表面,轻轻拨动可有晶状 粉末离析,强度较差,如图 5a 所示。电镀层热腐蚀后 亦出现坑蚀,情况较基材有所减轻,表面析出的白色 腐蚀产物呈细片状,需用力划痕才有微量晶状粉末离 析,强度较好,如图 5b 所示。化学镀层相比其他试样 的热腐蚀程度较低,其腐蚀产物呈边缘线状,镀层表 面仍有金属光泽,用力划痕尚未出现晶状粉末离析, 强度较强,如图 5c 所示。图 6 为相同条件下基材、电 镀层、化学镀层的表层 EDS 能谱。试验用腐蚀盐为硫 酸钠和氯化钠,腐蚀后的各试样表层均有 Na、S、CI 等元素存在,说明各试样表层已腐蚀并有腐蚀物生成。

表 3 各试样镀层的结合力

Table 3 Coating film adhesion force of each sample			
Samples	Chemical	Electroplating	Composite
	deposition		coatings
Adhesion force/N	>28	24.52	>28



图 5 各试样热腐蚀表面形貌

Fig.5 SEM images hot corrosion surface of each sample: (a) substrate, (b) electroplating, and (c) chemical deposition





Fig.6 Hot corrosion surface EDS spectra of each sample:(a) substrate, (b) electroplating, and (c) chemical deposition

由于试验加热环境为有氧环境,在进行热腐蚀时也伴随氧化腐蚀反应,试样本身不含 O 元素,可用 O 元素 的峰值反映样品腐蚀程度,可以看出基材腐蚀最为严 重,电镀层较轻,化学镀层最轻。

图 7 是热腐蚀后电镀层及复合层的划痕形貌,当 压头滑至约整段划痕 2/3 处时,电镀层开始开裂,继续 划痕,开裂现象加剧,且裂痕分布密集,如图 7a 所示; 而图 7b 的复合层中,在滑至整段划痕末尾处时,才出 现细微的裂痕,整体形貌比电镀层较为光整,说







明复合层在热腐蚀条件下与基材的结合力比单一电镀 层强。纳米硬度方面,试验测得热腐蚀后电镀层与复 合层的纳米硬度相当,且较热腐蚀前有所减小,主要 是因为其测试压头压入的均为电镀层,腐蚀后试样表 层破损,强度有所降低。

材料在受到热腐蚀环境下的应力循环作用时,耐 热腐蚀性差的材料表面往往会产生用力集中,并形成 疲劳裂纹源,极易破裂失效。上述分析表明,化学镀 层具有良好的耐热腐蚀性及抗氧化性,可有效保护基 材并降低腐蚀程度。电镀层的耐热腐蚀性与化学镀层 相比略有降低,但对基材而言提高较多,可以推断复 合层比单一电镀层的耐热腐蚀性能要好,且在热腐蚀 后与基材的结合力上提高很多。

3 结 论

1) 通过先化学镀后电镀的方法制得化学镀 Ni-P 电镀 Ni-Co-Mn 复合层,复合层的弹性模量及纳米硬 度与电镀层相近,比单一化学镀层略低;复合层与基 材的结合较好,同时复合层中2种镀层的结合较好, 结合力超出纳米划痕的最大测量值28 N,比单一电镀 层与基材的结合牢固。 2) 化学镀层与电镀层的组织致密度较高,耐热腐蚀性较好,且化学镀层稍优于电镀层,2 种施镀方法均能有效提高基材的耐热腐蚀性及抗氧化性,在适应金刚石复合镀的工业生产条件下,排除单采用镀层生长速率较慢的化学镀法,先化学后电镀形成的复合层比单一电镀层的耐热腐蚀性能要好,且热腐蚀后与基材的结合力提高很多。

3) 对于金刚石复合镀的工业生产要求,单采用镀层生长速率较慢的化学镀工艺并非好的选择,本研究的先化学镀后电镀的工艺比单一电镀的结合牢固,比单一化学镀的镀层生长速率要快,综合性能较好,对改善金刚石复合电镀工艺,优化工具性能具有重要意义。

参考文献 References

- [1] Park H P, Onikura H, Ohnishi O et al. Precision Engineering[J], 2010, 34(3): 376
- [2] Chen T J, Chiou Y C, Lee R T. International Journal of Machine Tools & Manufacture[J], 2009, 49(6): 470
- [3] Tsubota T, Tanii S, Ishida T et al. Diamond & Related Materials[J], 2005, 14 (3-7): 608
- [4] Huang W, Zhao Y W, Wang X L. Surface & Coatings Technology[J], 2013, 235: 489
- [5] Jorge V A, Tanyakarn T, Mark P. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 62: 63
- [6] Wen Yuqing(温玉清), Liu Zheng(刘 峥), Shang Wei(尚 伟) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 451

- [7] Niu Yunsong(牛云松), Wei Jie(魏杰), Zhao Jian(赵健) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2013, 49(12): 1617
- [8] Tengsuwan S, Ohshima M. The Journal of Supercritical Fluids[J], 2014, 85: 123
- [9] Syuji F, Hiroyuki H, Hiroaki T et al. Journal of Colloid and Interface Science[J], 2014, 430: 47
- [10] Luo L M, Lu Z L, Tan X Y et al. Powder Technology[J], 2013, 249: 431
- [11] Bai C Y, Lee J L, Wen T M et al. Applied Surface Science[J], 2011, 257(8): 3529
- [12] Shi L, Sun C F, Gao P et al. Surface & Coatings Technology
 [J], 2006, 200(16-17): 4870
- [13] Supriya S, Pratibha S, Gurdip S. Materials Research Bulletin[J], 2013, 48(2): 739
- [14] Li Y D, Jiang H, Wang D et al. Surface & Coatings Technology[J], 2008, 202(20): 4952
- [15] Oliver W C, Pharr G M. Journal of Materials Research[J], 1992, 7(6): 1564
- [16] Kan Q H, Yan W Y, Kang G Z et al. Journal of the Mechanics and Physics of Solids[J], 2013, 61: 2015
- [17] Zhang Guoshang(张国尚), Jing Hongyang(荆洪阳), Xu Lianyong(徐连勇) et al. Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)[J], 2009, 30(8): 73
- [18] Ji Feng(姬峰), Xue Songbai(薛松柏), Liu Shuang(刘霜) et al. Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)[J], 2013, 34(2): 75

Mechanical Properties and Hot-corrosion Resistance of Composite Coatings with Ni-P Chemical Deposition and Ni-Co-Mn Electroplating

Xi Xiaobo, Miao Hong, Jin Yifu, Zhang Ruihong, Zhang Jianfeng (Yangzhou University, Yangzhou 225127, China)

Abstract: The composite coatings of Ni-P chemical deposition and Ni-Co-Mn electroplating were prepared by a process of chemical deposition with later electroplating. The mechanical properties and hot-corrosion resistance of the coatings were studied by metallographic observation, nanoindentation, nano-scratch, SEM, and EDS. The results show that the composite coatings have similar elastic modulus and nano-hardness to the electroplating, while they are slightly lower than those of the chemical deposition. The composite coatings and the substrate are combined well; the two layers, chemical deposition and electroplating also have good binding force, which exceeds the maximum measurement value of nano-scratch, and is larger than that between single electroplating and a substrate. The tissue density of the chemical deposition with the electroplating is higher than that of the substrate, as well as the anti-hot corrosion resistance and the oxidation resistance; and chemical deposition in better than electroplating in these properties. Chemical deposition with later electroplating generates better binding force than the single electroplating process, and it has faster coating growth rate than single chemical plating.

Key words: chemical deposition; electroplating; nanoindentation; nano-scratch; adhesion force; hot corrosion

Corresponding author: Xi Xiaobo, Candidate for Ph. D., School of Hydraulic, Energy and Power Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, P. R. China, Tel: 0086-514-87978347, E-mail: xxbctg@126.com