

化学镀 Ni-B 镀层提高 NiBrAl 合金表面性能的研究

高荣龙 (珠海市玛斯特五金塑胶制品有限公司, 广东 珠海 519000)

摘要: 本研究采用化学镀方法在 NiBrAl 合金表面电镀了一层 Ni-B 镀层, 研究了化学镀 Ni-B 镀层对 NiBrAl 合金表面性能的影响。扫描电子显微镜和 x 射线衍射的显微结构的研究表明, 涂层具有花椰菜状和均匀的簇状结构。经过热处理后, 试样的花椰菜形态得以保留, 形成了大量微晶组成的团簇。说明高温处理可以促进纳米晶的生长, 涂层的无定形结构变成了晶型结构。另外, 化学镀 Ni-B 后, 基体的表面硬度从 410 维氏硬度上升到 788 维氏硬度, 提高了 92%。磨损表面的微观研究表明, 化学镀 Ni-B 和热处理可以提高基体的耐磨性。通过极化试验对其耐蚀性进行评价, 结果表明, Ni-B 化学镀层提高了基体的耐蚀性。热处理虽然提高了试样的硬度和耐磨性, 但会大大降低试样的耐蚀性。因此, 未经热处理的化学镀 Ni-B 镀层是提升 NiBrAl 合金表面性能最佳选择。

关键词: Ni-B 镀层; NiBrAl 合金; 表面性能

由于 NiBrAl 合金具有许多独特的性能, 如高耐磨、高强度、密度比钢低、低磁导率、耐腐蚀、耐生物污染、氧化膜表面自修复功能, 良好的低温性能等, 广泛应用于商用飞机的起落架衬套轴承、海水泵及其阀门以及海军和商用船舶的螺旋桨等^[1-4]。NiBrAl 合金是一种重要的合金材料, 其组织和性能在制造过程中可以通过添加合金元素和后续热处理等工艺加以控制^[5-6]。NiBrAl 零件制造商的主要市场和目标是船舶应用。除了上述性能外, 潜艇在静音运行中抑制声音所必需的良好抗阻尼性能、零件加工的可焊接性、合理的成本以及损坏时易于修复等特性, 也是其广泛应用于生产军用螺旋桨和动力轴船舶、商船以及游轮的原因^[7]。NiBrAl 合金的表面有一层 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}_2$ 保护膜, 由于其具有较高的硬度和耐腐蚀性, 与基体相比, 提高了 NiBrAl 合金的使用寿命。此外, 铜离子在表面的有效性和流动性阻碍了海洋微生物的附着、定植和生长, 具备了良好的抗生物污染的能力^[8]。

很多时候, 船舶螺旋桨的保护层长期工作时很容易被海水侵蚀, 如果有高度的湍流或海水中含有许多磨料颗粒 (如沙子), 这种损害可能会更加严重。如果流速温和并且有足够的氧气存在, 在大多数情况下, 保护膜会自行修复。但如果出现高湍流或持续的湍流, 保护膜则无法完成自我修复, 局部出现以侵蚀-腐蚀现象的形式出现^[9]。在此过程中, 由于低压点的湍流形成小气泡, 并倾向于迁移到高压区域。这种迁移会对气泡参考点的表面造成损害, 最终使保护性氧化膜脱落, 在螺旋桨表面形成微裂纹, 并将金属颗粒从表面分离, 导致基板变形^[10]。

使用比保护层更硬的化学涂层可以降低裂纹扩展速率, 涂层可以保护基材和保护氧化膜, 提高 NiBrAl 零件的使用寿命。在本研究中, 采用 Ni-B 镀层, 研究了涂层对 NiBrAl 试样的耐磨损和耐腐蚀性能的影响, 以检验涂层的有效性。本研究旨在使用 Ni-B 镀层提高这些合金的耐腐蚀和耐磨性能, 以提高其在使用中的效率。

1 实验部分

NiBrAl 铸造合金购买自天津市科密欧化学试剂有限公司, 其厚度为 5mm, 直径为 30mm, 主要成分组成为: 0.02wt% Sn、0.04wt% Si、0.02wt% Pb、9.82wt% Al、1.2wt% Mn、4.26wt% Fe、4.61wt% Ni 和 1.48wt% Zn。用 SiC 1500 砂纸对切割试样进行砂磨, 打磨后试样在超声波浴中用丙酮清洗, 最后将试样放入碳酸钠溶液中除去表面的油污。为了使样品具有活性和敏感性, 将样品分别放入含有 40mL HCl、10g SnCl_2 和 100mL H_2O 的溶液中浸泡 1min, 然后分别放入含有 30% HCl、20% H_2SO_4 和 50% H_2O 的溶液中进行活化。

活化后, 试样在由 20g/L 氯化镍、1g/L 硼氢化钠、56g/L 乙二胺、40g/L 氢氧化钠、0.01mg 氯化铅组成的化学溶液中浸泡 1h, 在 750rpm 的磁力搅拌下以 $15\mu\text{m/h}$ 的沉淀速率进行沉淀, 温度固定在 85°C , pH 保持在 13.5。电镀后, 样品在 410°C 的温度下, 在 99.999% 纯度的商用氩气气氛下退火 70min。

采用 Philips XL30 扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层和退火试样的形貌进行了观察。用 Philips PW 1730 x 射线衍射仪 (XRD) 对试样退火前后进行物相分析。对制备的试样在 50g 载荷作用 10s 下的横截面进行显微硬度测试。为了检验试样的耐磨性, 在载荷为 5N、匀速 0.12m/s 的进行了条件下磨损试验。采用工作电压为 5kV 的 TESCAN Vega 扫描电镜和二次电子法对试样的磨损表面进行了研究。腐蚀试验在 3.5% NaCl 溶液中进行, 扫描速度为 $1(\text{mVs})^{-1}$, 浸泡 3h 后, 在 -250~250mV 的电位范围内按室温开路电位比例进行腐蚀试验。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 分别为电镀后镀层的 SEM 形貌和 410°C 温度下退火 70min 后的形貌。如图 1a 所示, 涂层具有花椰菜状和均匀的簇状结构。这种均匀性体现了镀液的精确控制和工艺参数的优化选择, 团簇是由许多纳米晶组成, 团

簇之间的暗点是孔隙,而孔隙的存在是化学涂层结构的本质。可以看出,镀层与平均厚度为 $4.5\mu\text{m}$ 的基材有着极好的附着力。由于没有外部流动,在基材上形成了完美均匀的化学涂层。红外发射扫描电镜 (FESEM) 测试结果表明,涂层中 B 含量为 6.50%, Ni 含量为 93.50%。

热处理是影响化学镀层硬度的最关键因素,通常用于提高化学镀层的硬度和耐磨性。在图 1b 中,SEM 图像显示了试样在 410°C 温度下退火 70min 后的形貌。可以看到,经过热处理和簇生长后,试样的花椰菜形态得以保留,同时形成了大量微晶组成的团簇。说明高温处理可以促进纳米晶的生长,涂层的无定形结构变成了晶型结构。因此,可以通过提高温度增加晶粒生长速率,从而促进簇的生长。

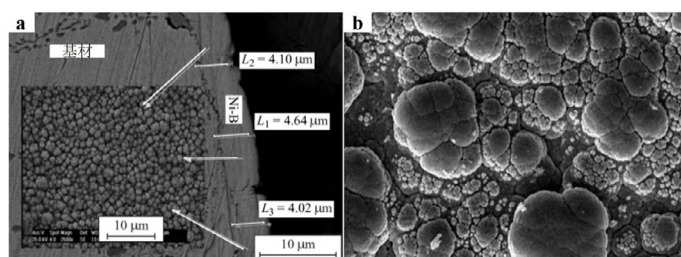


图 1 电镀后镀层的 SEM 形貌 (a) 和 410°C 温度下退火 70min 后的形貌 (b)

2.2 硬度分析

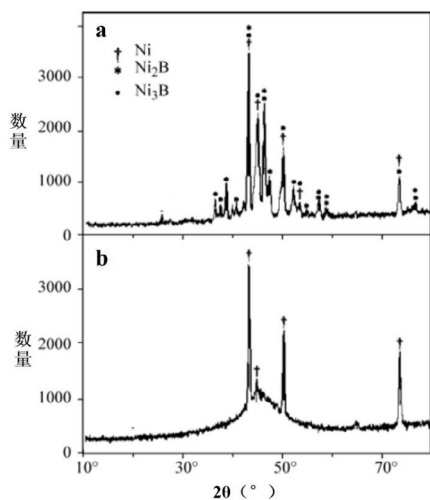


图 2 涂层试样 (a) 与热处理后试样 (b) 的 XRD 谱图

图 2 显示了涂层基材 (a) 以及其热处理后 (b) 的 XRD 谱图。化学镀层的晶体结构是半非晶的,即纳米晶镍、非晶镍和硼相的混合物。在化学镀之后,镍和硼在基材上形成非晶或半非晶相。在电镀试样的宽峰中可以看到,这种镀层的结构模式是纳米级的半非晶结构图案。电镀后形成非晶态可能是由于晶格的差异、镍和硼的配位数、这两种元素对彼此的化学键需求以及化学镀过程的低温造成的。在由含磷或硼元素制成的化学镀镍镀层中,这些元素的沉积速率会影响镀层的合金比例和结晶

度。化学镀层的性能取决于合金元素的含量,而镀层的结晶度也取决于这些元素的含量。

对比涂层试样与热处理后试样的 XRD 分析结果,可以得出中间硼化镍 (Ni_2B 和 Ni_3B) 相是由于结晶现象形成的。热处理后的试样的峰值表明涂层完全是结晶状的。可以看到,试样形成了与 Ni_2B 和 Ni_3B 相关的峰。在热处理的高温过程中, Ni_2B 相逐步向 Ni_3B 相转变。在热处理过程中,硼从涂层中心转移到涂层表面,导致涂层穿透后结晶度很高,同时,这些沉积物对位错运动起阻碍作用,导致硬化。热处理后,制样的表面硬度从 410 维氏硬度上升到 788 维氏硬度,提高了 92%。

2.3 耐磨性研究

NiBrAl 合金基板 (未镀层) 磨损表面的 SEM 图像如图 3a 所示。表面产生的深划痕表明试样发生了严重的磨损,划痕周围的延伸表明基材也发生了粘着磨损。由于基体的硬度较低,与耐磨板相比,先是表面在受力方向上膨胀,然后经过定位加工和塑性变形后,造成摩擦后的严重磨损。图 3b 显示了 Ni-B 涂层试样磨损表面的 SEM 图像,可以观察到明显的延伸现象,这是由于试样的塑性变形和粘附磨损机制,因此在样品中观察到少量的划痕,但是磨损程度比图 3a 低,说明 Ni-B 合金的硬度和耐磨性比 NiBrAl 合金基板高。化学镀 Ni-B 合金后的制样在 410°C 下退火处理,同样耐磨测试下的试样表面 SEM 图像如图 3c 所示。可以看到,摩擦面没有延伸和塑性变形的迹象,这是由于试样对在磨损试验期间施加的机械功存在强的抵抗力,这种摩擦面的强度和对被磨损的阻力,是由于涂层内部的硼元素向表面迁移扩散,导致扩散后的 B 阻碍了硼化镍晶体的位错运动,从而最终提高了耐磨性。

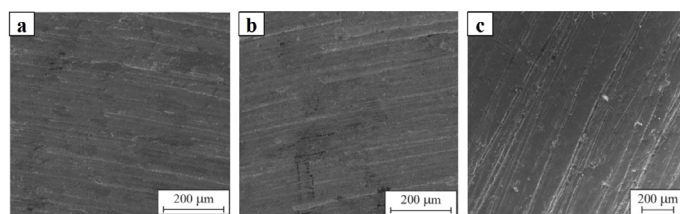


图 3 NiBrAl 合金基板 (a)、Ni-B 涂层热处理前 (b) 和 Ni-B 涂层热处理后 (c) 的磨损 SEM 图像

2.4 耐蚀性研究

图 4 为试样的电化学极化梯度。从这些梯度可以得到潜在腐蚀值 E_{corr} 、腐蚀电流密度 ($i_{\text{corr}}/\text{cm}^2$) 和效率百分比 (PI%), 如图 4 和表 1 所示。可以看到,电镀工艺将基体的腐蚀电流密度从 $1.53\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.267\mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明化学镀 Ni-B 镀层可以提高试样的耐蚀性。同时可以看到,热处理使涂层试样的腐蚀电流密度从 $0.267\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 提高到 $2.47\mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明热处理会降低试样的耐蚀性。热处理试样耐蚀性较低的原因可能是由于

镀层金属间化合物转变和晶相转化导致的，金属间化合物充当微阴极区，基底充当微阳极区，随着 B 元素从涂层中心向涂层界面方向扩散的增加，会形成更多的微阴极区，微阴极也微阳极之间形成原电池反应，促进了腐蚀反应的进行。因此，在这些区域会发生更多的腐蚀反应，导致耐蚀性降低。可以得出结论，Ni-B 化学镀层降低了腐蚀电流密度，提高了基体的耐蚀性。此外，Ni-B 涂层的退火虽然提高了试样的硬度和耐磨性，但会大大降低试样的耐蚀性。因此，未经热处理的化学镀 Ni-B 镀层是最佳试样。

表 1 极化测试结果

试样	E_{corr}	$i_{\text{corr}}/\text{cm}^2$	PI%
基材	-0.332	1.530	—
Ni-B 镀层后的基材	-0.335	0.267	82.5
Ni-B 镀层后的基材 (退火处理)	-0.353	1.470	3.9

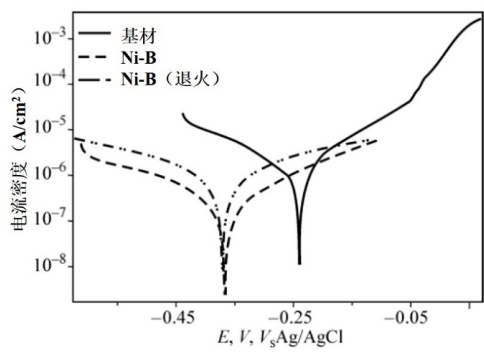


图 4 试样的电化学极化梯度

3 结论

本研究采用化学镀方法在 NiBrAl 合金表面电镀了一层 Ni-B 镀层，研究了化学镀 Ni-B 镀层对 NiBrAl 合金表面性能的影响。

得到以下结论：

①涂层具有花椰菜状和均匀的簇状结构。经过热处理后，试样的花椰菜形态得以保留，形成了大量微晶组成的团簇。说明高温处理可以促进纳米晶的生长，涂层的无定形结构变成了晶型结构。热处理后，镀层式样的表面硬度从 410 维氏硬度上升到 788 维氏硬度，提高了 92%；

②磨损表面的微观研究表明，化学镀 Ni-B 和热处理可以提高基体的耐磨性。通过极化试验对其耐蚀性进行评价，结果表明，Ni-B 化学镀层提高了基体的耐蚀性。退火虽然提高了试样的硬度和耐磨性，但会大大降低试样的耐蚀性。

因此，未经热处理的化学镀 Ni-B 镀层是提升 NiBrAl 合金表面性能最佳选择。

参考文献：

[1] 蔡毅仁,王旭东,刘俊珺,等. 镁合金化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层及腐蚀防护机理研究 [J]. 表面技术,2019 (3):1-6.

[2] 彭加山,张永辉. 汽车冷轧钢板化学镀 Ni-W-P 合金镀层的耐蚀性能研究 [J]. 电镀与精饰,2019,41(5):1-5.

[3] 高利霞,陈必清,何敏,等. 石墨纤维毡表面化学镀 La-Ni-B 层的制备及其形貌、物相及耐蚀性能 [J]. 材料保护,2019(2):1-4.

[4] 李娜,李超. 汽车用碳锰钢化学镀 Ni-Mo-P 合金镀层性能的研究 [J]. 电镀与环保,2020(1):1-3.

[5] 朱霞,董俊慧. 低合金铸铁化学镀 Ni-P 合金镀层显微硬度的研究 [J]. 电镀与环保,2019,39(4):1-4.

[6] 黄建娜,刘松林. 硼氢化钠对滑轮用铸钢板化学镀 Ni-B 合金薄膜性能的影响 [J]. 电镀与环保,2020(2):22-24.

[7] 任鑫,张雨辰,田佳茹,等. 不同方式电沉积 Ni- 纳米 TiC 复合镀层的微观结构与性能 [J]. 复合材料学报,2021(39):1-10.

[8] 包翠敏,陈蕊,杨智鹏,等. 压缩机叶轮用不锈钢化学镀 Ni-W-P 工艺及镀层性能研究 [J]. 材料保护,2020.

[9] 徐美玲,亢淑梅,陈婷婷,等. 添加氯化铈对镁合金 Ni-P 化学镀镀层性能影响 [J]. 电镀与精饰,2019,41(1):1-4.

[10] 黄建娜,刘松林. 硼氢化钠对滑轮用铸钢板化学镀 Ni-B 合金薄膜性能的影响 [J]. 电镀与环保,2020,40(2):1-3.