

低温退火对电刷镀纳米晶 Ni-Co 合金镀层性能的影响*

郑炜铭¹, 戴品强^{1,2}, 唐电¹

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108; 2. 福建工程学院 材料科学与工程系, 福州 350108)

摘要: 采用 X 射线衍射 (XRD)、干滑动磨损、电化学分析等方法研究了低温退火 (100 ~ 500 °C) 对电刷镀方法制备的纳米晶 Ni-Co 合金镀层的组织结构、耐磨性、耐蚀性的影响。结果表明: 随着退火温度的升高, 纳米晶 Ni-44.16 % Co 合金镀层的晶粒尺寸逐渐增大, 从原始晶粒尺寸 12.7 nm 长大到 500 °C 时的微米晶尺寸。合金镀层的显微硬度随退火温度的升高而提高, 300 °C 退火后达到最大值, 以后随加热温度的升高而急剧降低。纳米晶 Ni-44.16 % Co 合金镀层的耐磨性 300 °C 退火后最好, 500 °C 以后急剧下降, 与镀层显微硬度的变化密切相关。浸泡试验与电化学分析均表明纳米晶 Ni-44.16 % Co 合金镀层在 300 °C 退火后的耐蚀性优于其他温度, 300 °C 以上退火耐蚀性随温度升高而下降。

关键词: 电刷镀; 纳米晶; 低温退火; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)05-0068-05

The Effects of Low Temperature Annealing on the Property of Brush Plated Nanocrystalline Ni-Co Alloy Coating

ZHENG Wei-ming¹, DAI Pin-qiang^{1,2}, TANG Dian¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108; 2. College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350002)

Abstract: X-ray diffraction, dry sliding wear test, electrochemical analysis and other methods were used to investigate the effects of low temperature annealing on the microstructure, wear resistance, corrosion resistance of nano-crystalline Ni-Co alloy coating prepared by brush plating. The results show that as the annealing temperature rises, the grain sizes of nano-crystalline Ni-44.16 % Co alloy coating gradually increase from 12.7 nm to micrometer-grain size at 500 °C. The micro-hardness of alloy coating increases with the rise of annealing temperature and reaches its maximum value after anneal at 300 °C, then it decreases rapidly with the rise of heating temperature. The wear resistance of nanocrystalline Ni-44.16 % Co alloy coating is the best after anneal at 300 °C and then decreases rapidly after annealing above 500 °C, this is closely related to the changes in micro-hardness of the coating. The immersion test and the electrochemical analysis both indicate that the corrosion resistance of nano-crystalline Ni-44.16 % Co alloy coating after anneal at 300 °C is better than at any other temperature, and the grain coarsening occupies a dominant position, then the coating gradually changes to coarse grain, and the corrosion resistance reduces.

Key words: brush plating; nanocrystalline; low temperature annealing; wear resistance; corrosion resistance

0 引言

纳米晶体材料 (晶粒尺寸通常 < 100 nm) 由于其晶粒细小, 晶界、相界, 占有极大的体积分数, 使其许多物理化学性能优于传统的多晶材料^[1]。与

收稿日期: 2010-04-27; 修回日期: 2010-07-09

基金项目: *国家863项目 (2007AA03Z325) 福建省自然科学基金资助项目 (E0810006)

作者简介: 郑炜铭(1984—), 男 (汉), 福建人, 硕士研究生。

传统的纳米晶材料的制备方法相比, 作为表面工程的重要方法之一^[2-3]电刷镀方法可以在相对简单的条件下获得纳米材料^[4]。由于电刷镀是断续结晶的技术, 可以制备出晶粒尺寸较小的纳米晶镀层, 含有更多的晶界, 镀层处于热力学的亚稳态中。当外界温度升高时纳米晶材料将向热力学的稳定态转变^[5-6], 这将导致纳米晶镀层性能的变化, 如喻辉^[7]等人研究表明, 纳米晶体镍镀层晶粒开始明显长大

温度约为255 °C, 100 °C加热后镍镀层显微硬度略有增高, 随后随着加热温度的升高而不断降低。项忠楠^[8]的研究表明纳米晶Ni-Fe合金在低温退火下呈现出再强化现象, 硬度最高值出现在200 °C退火后, 且在400 °C以内都保持了比较高的硬度, 钟远辉^[9]等由Kissinger方程求得纳米晶Ni-23.5 % Co合金的晶粒长大激活能为212.5 kJ/mol, 其热稳定性高于纳米晶Ni。采用可溶性阳极电刷镀方法制备纳米晶Ni-Co合金镀层, 研究了纳米晶Ni-Co合金镀层在不同温度下组织结构与耐磨性、耐蚀性的变化并探讨它们之间的联系, 以期望为提高电刷镀镀层性能提供参考。

1 试验材料及方法

采用可溶性阳极电刷镀方法制备纳米晶Ni-Co合金镀层。刷镀电源为TD-150恒压刷镀电源。电刷镀在自制的一种可调节阴阳极相对运动的平面电刷镀装置上进行。阳极使用纯度为99.99 % 的镍板, 规格为50 mm×50 mm×10 mm。阴极使用紫铜片, 尺寸为80 mm×40 mm×0.4 mm。Ni-Co合金刷镀溶液主要成分见表1。Ni-Co合金镀层的刷镀工艺参数为: 施镀电压5~7 V, 阴阳极相对运动速度6~11 m/min, 施镀温度318 K~338 K, 刷镀时间为60 min。

表1 电刷镀溶液成分

Table1 The component of brushing solution

| 成分 | 氨基磺酸镍 | 氯化镍 | 氯化钴 | 糖精 | 十二烷基磺酸钠 | 硼酸 |
|----------|-------|-----|-------------|----|---------|----|
| 含量/(g/L) | 500 | 30 | 10.20.30.40 | 2 | 0.02 | 40 |

纳米晶Ni-Co合金镀层的退火处理在CVD (G)-05/50/2型真空高温管式炉中进行, 升温速度5 °C/min, 保温30 min, 然后随炉冷却。合金镀层热处理后采用HXD-1000型显微硬度计测定合金热处理前后的显微硬度值, 载荷为100 g, 加载时间为5 s, 载荷保持时间为15 s, 每样测试5次取其平均值。

合金镀层样品在X'Pert MPD Pro型多功能X射线多晶衍射仪上进行XRD分析, 利用谢乐公式计算合金镀层在热处理前后的平均晶粒尺寸, 计算所采用的峰为(111)、(200)、(311)、(222)。在AW系列抗磨试验机上进行进行干磨损试验, 载荷3 kg, 磨损时间30 min, 对磨件为210 HB的40Cr钢环, 磨损

过程中的钢环转速为200 r/min, 磨损失重使用METTLER-AE260型电子天秤称量, 精度为0.1 mg。采用Autolab-Pastat-302型电化学工作站分别测定不同成分合金镀层在3.5 % NaCl和5 % HCl溶液中的极化曲线。

2 试验结果及分析

2.1 纳米晶Ni-Co合金镀层的结构

电刷镀Ni-Co合金镀层的X射线衍射图谱如图1所示, 在所研究的含Co量范围内Ni-Co合金镀层没有出现其他复杂相, 图谱所出现的衍射峰都是Ni基合金的fcc结构, 即合金元素Co以固溶的形式存在于Ni金属晶格点阵中, 形成置换固溶体。并且随着含Co量的增加, Ni的晶格畸变越严重, 各衍射峰强度降低及峰形宽化, 尤其是(200)的衍射峰强度明显减弱, 相对强度比I(111)/I(200)发生明显变化(见表2), 表现出(111)织构择优取向。

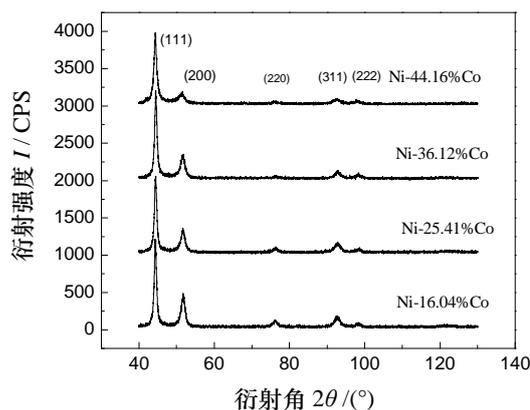


图1 电刷镀纳米晶 Ni-Co 合金镀层的 X-Ray 衍射图
Fig.1 X-ray diffraction pattern of Ni-Co alloy coatings

电刷的Ni-44.16 % Co合金镀层在TEM下的组织结构如图2所示, 镀层的衍射花样呈环状, 镀层晶粒小于100 nm属于纳米晶范畴。表3示出了通过谢乐公式 $D_{hkl} = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ 计算的对应的4种成分电刷镀层的平均晶粒尺寸, 同时一并列出了相应镀层的显微硬度。由表3可知, 在相同的刷镀工艺下制备的Ni-Co合金镀层的晶粒尺寸都是纳米级, 且随Co含量的增加, 刷镀层的晶粒尺寸减小, 硬度提高。结合X射线衍射图谱可见, 用电刷镀的方法可以制备出典型的纳米晶结构镀层, Ni-Co合金镀层的硬度提高是由于合金元素Co在Ni-Co合金镀层中起到固溶强化和细化晶粒的作用引起的而非产生第二相化合物。

表 2 电刷镀纳米晶Ni-Co合金刷镀层 $I(111)/I(200)$ Table 2 The $I(111)/I(200)$ of Ni-Co alloy coatings

| 样品名称 | Ni-16.04 % Co | Ni-25.41 % Co | Ni-36.12 % Co | Ni-44.16 % Co |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $I(111)/I(200)$ | 2.516 | 2.912 | 3.547 | 5.067 |

表 3 电刷镀纳米晶Ni-Co合金刷镀层的晶粒尺寸和显微硬度

Table 3 The grain sizes and microhardness of Ni-Co alloy coatings

| 样品名称 | Ni-16.04 % Co | Ni-25.41 % Co | Ni-36.12 % Co | Ni-44.16 % Co |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 晶粒尺寸/ nm | 18.8 | 13.8 | 13.5 | 12.7 |
| 显微硬度/ HV | 432.1 | 481.2 | 529.8 | 547.2 |

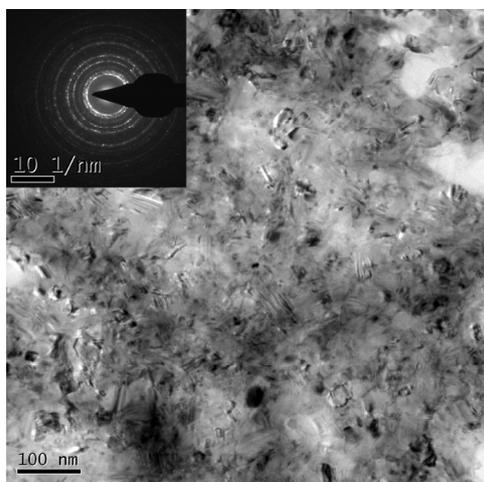


图 2 电刷镀纳米晶Ni-44.16 % Co合金镀层的TEM图

Fig.2 The TEM image of Ni-44.16 % Co alloy

2.2 低温退火对纳米晶Ni-Co合金镀层的组织结构的影

响

纳米晶Ni-44.16 % Co合金镀层在不同温度退火后的X射线衍射谱如图3所示,可见随退火温度的升高, X射线衍射峰宽化程度减弱,合金在300 °C退火后,衍射峰(111)和(200)峰宽急剧锐化,并出现明显的(311)和(222)衍射峰,表明此时合金晶粒已经开始长大。根据谢乐公式计算不同温度退火后的晶粒尺寸如表4所示。由表4可知,低温(100 °C)退火后镀层的晶粒有个明显长大阶段,并且不同Co含量的Ni-Co合金在这一温度下硬度都有轻微的提高(见图4),这与喻辉^[7]等人也发现纳米晶镍在100 °C左右经短暂时间退火后硬度会轻微增加的现象一致。一般认为这是由于在加热过程中镀层中的一些极小的晶粒和非晶区域消失而引起的^[10]。在100 ~350 °C的温度区间,镀层的晶粒开始长大,但是长大速度较缓慢,这一阶段主要

发生的是纳米晶晶界的弛豫和结构的有序化^[11]。400 °C以后Ni-44.16 % Co合金镀层的晶粒迅速长大,根据X射线衍射图谱得到在500 °C时镀层的晶粒已达微米级,对应其显微硬度在400 °C以后显著降低(见图4),由此可见镀层晶粒度的变化对镀层的硬度有着重要的影响。

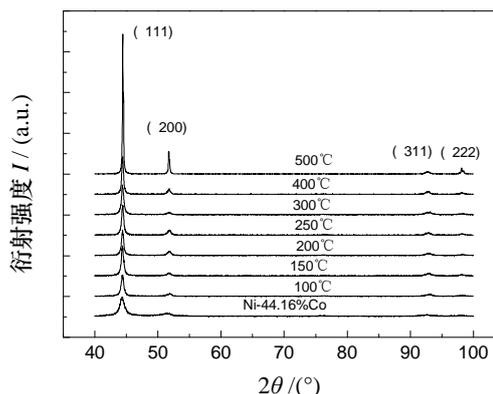


图 3 不同退火温度的Ni-44.16 % Co合金镀层的X-Ray衍射图

Fig.3 X-ray diffraction pattern of the Ni-44.16 % Co alloy after different annealing treatments

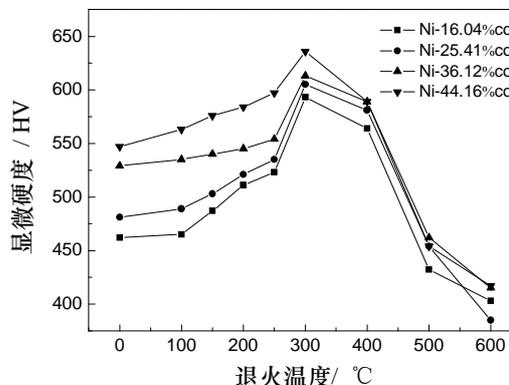
图 4 退火温度对Ni-44.16 % Co合金镀层显微硬度的影响
Fig.4 The effect of annealing temperature on microhardness of the Ni-44.16 % Co alloy

表 4 退火温度对Ni-44.16 % Co合金镀层的晶粒尺寸的影响

Table 4 The effect of annealing temperature on grain sizes of Ni-44.16 % Co alloy

| 温度 / °C | 室温 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 | 500 |
|-----------|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| 晶粒尺寸 / nm | 12.7 | 22 | 23.7 | 25.3 | 28.2 | 29.2 | 36.6 | >100 |

2.3 低温退火对纳米晶Ni-Co合金镀层耐磨性的影响

图5所示为不同温度处理的纳米晶Ni-44.16 % Co合金镀层的磨损率。由图 5 可见, 300 °C之前 Ni-44.16 % Co合金镀层的磨损率基本不变, 300~400 °C之间磨损率随着镀层加热温度的增加而升高。当热处理温度为300 °C时, Ni-44.16 % Co合金镀层表现出最好的耐磨性。此后, 随着热处理温度上升到500 °C, Ni-44.16 % Co合金镀层的磨损率急剧上升, 耐磨性骤降。结合图4和图5不同温度下 Ni-44.16 % Co合金镀层的显微硬度值, 可以认为, 镀层的耐磨性与其显微硬度成正相关关系, 即镀层的耐磨性随着其显微硬度的提高而增强。Ni-44.16 % Co在300 °C之前的硬度稍微升高, 300 °C达到最大值, 因此Ni-44.16 % Co合金镀层在300°C表现出最好的耐磨性能。当温度升高到500 °C时由于镀层晶粒迅速长大到了微米级别, 镀层硬度显著下降, 导致耐磨性的骤降。

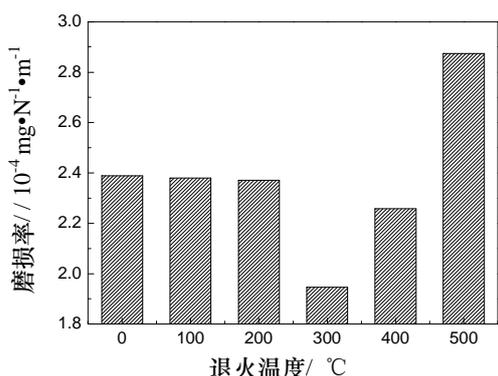


图 5 退火温度对Ni-44.16 % Co合金镀层的磨损率的影响
Fig.5 The effect of annealing temperature on wear rate of Ni-44.16 % Co alloy

2.4 低温退火对纳米晶Ni-Co合金镀层耐腐蚀性的影响

退火温度对纳米晶Ni-44.16 % Co合金镀层在 3.5 % NaCl溶液和5 % HCl溶液中浸泡腐蚀速率的

影响分别如图 6 所示。可见, 在300 °C之前随着退火温度的逐渐上升, 纳米晶Ni-44.16 % Co合金镀层的腐蚀速率都在降低, 当退火温度为400 °C时, 腐蚀速率急剧上升。说明适当温度退火可以提高纳米晶Ni-44.16 % Co合金镀层的耐蚀性。结合前面热处理温度对镀层晶粒尺寸的影响发现纳米晶Ni-44.16 % Co合金镀层随着晶粒尺寸的增大腐蚀速率有减小的趋势, 晶粒尺寸的增大和镀层内部较小晶粒的消失在一定程度上降低了晶界密度, 低温退火也使得晶内缺陷减少, 有利于镀层耐蚀性的提高。因此 300 °C以下退火, 纳米晶Ni-44.16 % Co合金镀层的晶粒尺寸增大而耐蚀性提高。但300 °C以上退火, 则发现镀层的耐蚀性下降了, 这是由于某些晶粒的明显长大, 使得镀层晶粒不均匀, 更高温度退火时, 镀层内晶粒均匀长大, 晶粒粗化占主导, 镀层逐渐向粗晶转变, 耐蚀性也随之下降。

图7(a)(b)分别为不同温度退火处理的Ni-44.16 % Co在3.5 % NaCl溶液5 % HCl溶液中的阳极极化曲线, 通过Tafel外推法获得的材料在NaCl和HCl溶

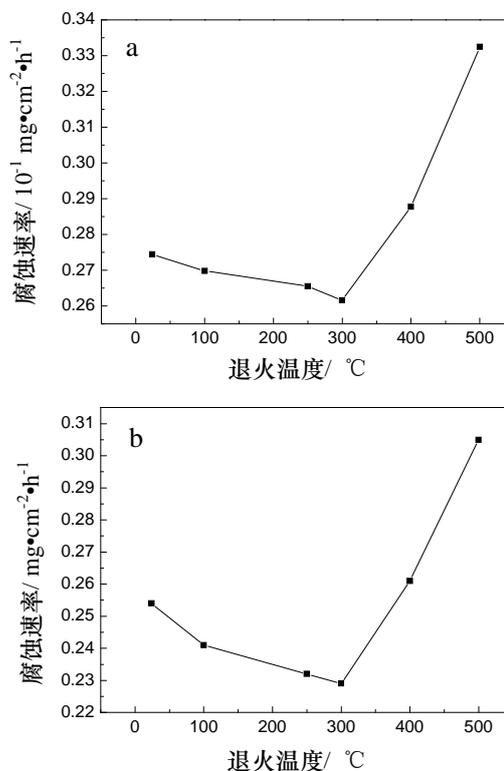


图 6 不同退火温度下的Ni-Co合金镀层在 (a) 3.5 % NaCl和 (b) 5 % HCl溶液中的腐蚀速率
Fig.6 The corrosion rate of Ni-Co alloy coating annealed at different temperature in 3.5 % NaCl solution (a) and 5 % HCl solutions (b)

液溶液中的自腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(i_{corr})列于表5中。从极化曲线可以看出五种镀层的阳极极化均表现为镀层的活性溶解,随着过电位的增大,阳极的溶解电流增大。但当过电位增大到一定程度后,阳极溶解电流密度基本保持不变,阳极由活化态转入钝化态。300 °C前随着退火温度的增加

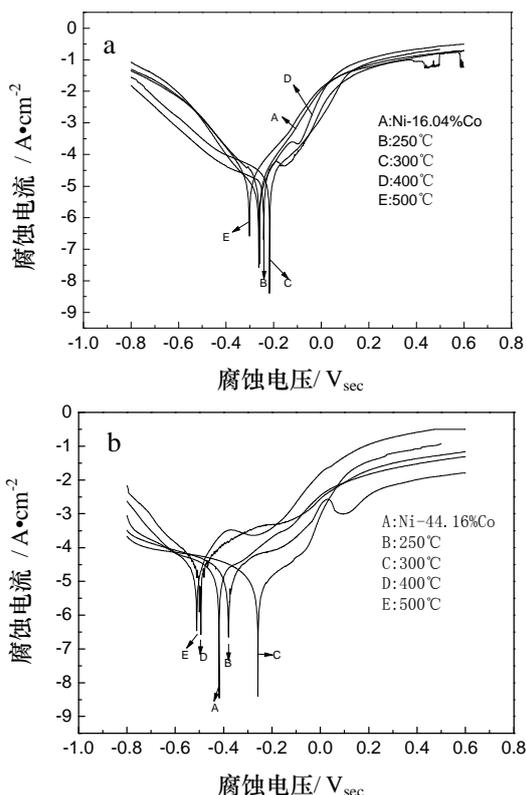


图7 不同退火温度下的Ni-44.16% Co合金镀层在(a) 3.5% NaCl和(b) 5% HCl溶液中的极化曲线

Fig.7 Tafel extrapolation curves of Ni-44.16% Co alloy coatings annealed at different temperature in 3.5% NaCl solution (a) and 5% HCl solutions (b)

表5 不同退火温度下的Ni-44.16% Co合金镀层在不同溶液中的自腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 i_{corr}
Table 5 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current (i_{corr}) of Ni-44.16% Co alloys measured in different solutions

| 退火温度/ °C | 3.5% NaCl 溶液 | | 5% HCl 溶液 | |
|-------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|
| | $E_{corr}/$ V | $i_{corr}/10^{-5}$ (A/cm^2) | $E_{corr}/$ V | $i_{corr}/10^{-5}$ (A/cm^2) |
| 未退火 | -0.419 | 2.634 | -0.260 | 1.855 |
| 250 | -0.38 | 2.588 | -0.242 | 1.028 |
| 300 | -0.207 | 2.413 | -0.217 | 0.9905 |
| 400 | -0.494 | 3.541 | -0.263 | 2.129 |
| 500 | -0.511 | 4.322 | -0.302 | 4.663 |

Ni-44.16% Co镀层的自腐蚀电位向正电位方向移动,腐蚀电流密度不断增大,镀层的耐腐蚀性能有所提高。这可能是由于300 °C下较低温退火减少了镀层内的缺陷,包括晶界结构弛豫等降低了镀层的活性溶解,使得反应速度减小,从而提高了镀层的耐蚀性。而300 °C以上温度退火时,晶粒的剧烈长大给晶内带来了大量新的缺陷,内部结构的不稳定使得镀层的活性溶解得以提高,腐蚀速率升高,耐蚀性下降。

3 结论

(1) 随着退火温度的升高,纳米晶Ni-44.16% Co合金镀层的晶粒尺寸逐渐增大,从原始晶粒尺寸12.7 nm长大到500 °C时的微米晶尺寸,合金镀层的硬度随退火温度的提高而升高,在300 °C达到最大。在300 °C以后随加热温度的升高而急剧降低。

(2) 电刷镀纳米晶Ni-44.16% Co合金镀层的耐磨性在400 °C退火处理时最好,500 °C以后急剧下降与镀层显微硬度的变化密切相关。

(3) 纳米晶Ni-44.16% Co合金镀层在300 °C退火时可以提高其耐蚀性。

参考文献:

- [1] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. Prog Mater Sci, 1989, 33 (4): 223-315.
- [2] 李国英. 表面工程手册 [Z]. 机械工业出版社, 1998: 112-118.
- [3] 杨邦朝, 陈金菊, 韩丽坤. 纳米技术在表面处理中的应用 [J]. 表面技术, 2003, 32(3): 60-61.
- [4] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 54-56.
- [5] 卢柯. 金属纳米晶体的界面热力学特性 [J]. 物理学报, 1995, 44(9): 1454-1460.
- [6] Meng Q, Zhou N, Rong Y. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation [J]. Acta Mater, 2002, 50 (18): 4563-4570.
- [7] 喻辉, 戴品强. 脉冲电沉积纳米晶体镍镀层热稳定性的研究 [J]. 金属热处理, 2005, 30(6): 16-18.
- [8] 项忠楠, 戴品强. 电刷镀镍铁合金镀层的纳米晶结构及其热稳定性 [J]. 材料热处理学报, 2008, 05: 148-152.
- [9] 钟远辉, 戴品强. 脉冲电沉积纳米晶 Ni-Co 合金镀层

(下转第 77 页)