

文章编号:1001-3849(2005)01-0001-03

# (Ni-P)-WC 纳米微粒复合电镀的研究

王吉会, 尹 玫

(天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

**摘要:**研究了 WC 纳米微粒质量浓度、阴极电流密度、pH 值、温度、搅拌方式等工艺参数对 (Ni-P)-WC 纳米微粒复合镀层沉积速度的影响,并通过正交试验,确定了复合电镀的最佳工艺参数。对镀层的表面形貌、成分及不同热处理条件下的硬度进行了观察与测定,实验结果表明,镀层表面均匀,有质量分数为 2.0%~3.5% 的 WC 纳米微粒的镀层;热处理后硬度可达 1 240 HV。

**关键词:** (Ni-P)-WC 纳米微粒复合镀层;WC 纳米微粒;显微硬度

**中图分类号:** TQ153.2      **文献标识码:** A

## Study of (Ni-P)-WC Nanoparticle Composite Electroplating Process

WANG Ji-hui, YIN Mei

(Material Science &amp; Engineering College, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The influence of electroplating parameters, such as content of WC particle, current density, pH value, temperature and stirring mode, on the rate of deposition of (Ni-P)-WC composite coating were investigated, and the optimum parameters for Ni-P-WC composite plating were determined by orthogonal experiments. The surface morphology, composition and micro-hardness of the composite coating were observed and measured. The results show that the composite coatings have a smooth surface with 2.0%~3.5% WC involved, and have a higher hardness. After heat treatment at 500℃, the hardness of the composite coatings is as high as 1 240 HV.

**Keywords:** Ni-P-WC nanoparticle composite coating; nanometer particle WC; micro-hardness

### 1 引言

复合电沉积是通过将一种或多种不溶性微粒均匀地共沉积于基质金属沉积层中,从而使复合镀层兼有基质金属沉积层和镶嵌微粒的性能。故复合镀层具有强度、硬度高,耐磨性好,抗氧化性和耐蚀性优良等特性<sup>[1]</sup>。近年来随着纳米技术的发展,逐渐以纳米级不溶性微粒取代了微米微粒,从而使镀层具有纳米材料的特性,镀层的性能变得更优异<sup>[2]</sup>。如纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、纳米 SiC 进入复合镀层后,使镀层的硬度、耐磨性及耐蚀性都大大提高<sup>[3]</sup>。朱龙章等研究了

含微米级 WC 的复合电沉积,发现镀层的硬度较其它微粒复合镀层高很多<sup>[4]</sup>;WC 属于超硬粒子,且其在镀液中分散效果较好。故本文采用 WC 纳米微粒,并研究工艺参数对沉积速度及镀层性能的影响,以期获得硬度高,耐磨性能好的镀层。

### 2 实验方法

实验材料为 30 mm×20 mm×5 mm 的 Q235 钢。实验前,均对试样进行化学除油、除锈、研磨、抛光、水洗等处理,以备电镀。

基础镀液配方为:硫酸镍 20~30 g/L,次磷酸

收稿日期:2004-03-30

作者简介:王吉会(1966-),男,河北栾城人,天津大学材料科学与工程学院副教授,博士。

钠 24~30 g/L, 乙酸钠 7~12 g/L, WC 微粒 0~2 g/L (经行星磨磨机长时间的球磨制得, 平均粒径为 50 nm 左右), pH 3.5~5, 阴极电流密度 2~6 A/dm<sup>2</sup>, 温度 45~65℃, 搅拌方式选用超声波搅拌和电磁搅拌。

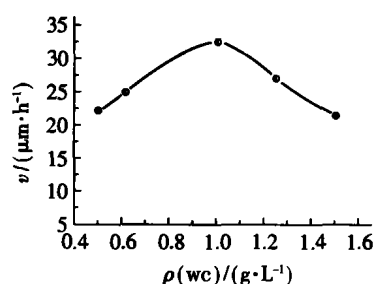
在电镀过程中, 首先分别对各工艺参数进行研究, 即在其它参数不变的情况下, 改变某一参数值来讨论其对电沉积速率的影响; 在此基础上, 通过四因素三水平的 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验确定复合电镀的最佳工艺参数组合。

沉积速率(μm/h)是通过测量镀层的厚度并除以电镀时间得到的。用 MH6 型显微硬度计测量热处理前后镀层的硬度。用 PhilipsXL30ESEM 扫描电镜观测镀层表面形貌, 并用 STEREOSCAN200 型能谱仪进行成分分析。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 WC 微粒质量浓度与镀层沉积速率的关系

镀层的沉积速率与镀液中 WC 质量浓度的关系如图 1 所示。随着镀液中 WC 质量浓度的增加, 沉积速率逐渐增大; 当 WC 质量浓度超过 1 g/L 后, 沉积速率开始下降。这是由于在相同的实验条件下, 当镀液中 WC 质量浓度增加时, 通过搅拌传输到阴极的微粒数量相应增加, 微粒进入镀层的几率也就变大, 加速了金属离子的沉积, 从而镀层的沉积速度加快<sup>[5]</sup>; 若继续增加 WC 微粒的质量浓度, WC 微粒的大量吸附会导致电流密度增大, 从而引起电极表面大量析氢, 因此使镀层的沉积速率下降。



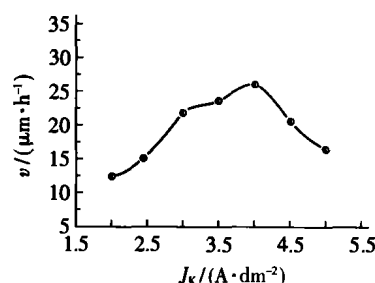
(pH 4.8;  $J_K$  为 4 A/dm<sup>2</sup>; 62℃)

图 1 沉积速率( $v$ )与 WC 质量浓度 $[\rho(WC)]$ 的关系曲线

#### 3.2 阴极电流密度与镀层沉积速率的关系

图 2 是镀层的沉积速率与阴极电流密度的关系曲线。随着阴极电流密度的增加, 沉积速率先增加后减少; 在电流密度 4 A/dm<sup>2</sup> 处, 镀层的沉积速率最高。一般来说, 阴极电流密度增大, 阴极的过电位增

高, 阴极对吸附正离子固体微粒的静电引力也会增强, 从而有利于微粒与金属的共沉积。但另一方面, 当阴极电流密度过大时, 将在阴极区域产生大量的氢气, 进而妨碍微粒与基质金属的共沉积<sup>[5]</sup>。

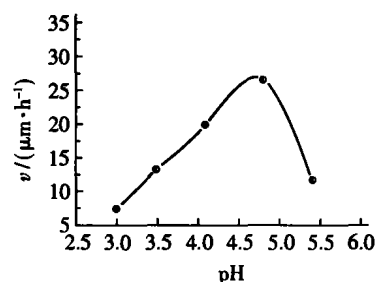


(pH 4.8; WC 1 g/L; 62℃)

图 2 沉积速率( $v$ )与阴极电流密度( $J_K$ )的关系曲线

#### 3.3 pH 值与镀层沉积速率的关系

沉积速率随镀液 pH 值的变化规律, 如图 3 所示。随镀液 pH 值的增大, 沉积速率也逐渐增加; 但当 pH 大于 4.8 后, 沉积速率明显降低。其可能的原因是: 在酸性镀液中进行电沉积时, 阴极区域析出的 H<sub>2</sub> 会对金属离子的还原产生不利的影响, 所以 pH 值较低时, 沉积速率随 pH 值的增大而增大; 而当 pH 超过 4.8 后, 阴极区因 H<sup>+</sup> 离子的还原而发生局部碱化, 从而在阴极表面附近常会产生高分散度的金属氢氧化物胶体 Ni(OH)<sub>2</sub>, 导致 Ni<sup>2+</sup> 的浓度降低, 使沉积速率变小<sup>[5]</sup>。因而在 pH 4.8 镀液中, 共沉积的速率最高。



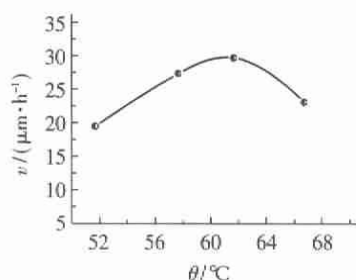
( $J_K$  为 4 A/dm<sup>2</sup>; WC 1 g/L; 62℃)

图 3 沉积速率( $v$ )与 pH 值的关系曲线

#### 3.4 温度与镀层沉积速率的关系

图 4 是沉积速率与温度的关系曲线。起初, 沉积速率随温度的上升而增加, 当达到 62℃ 后, 沉积速率开始下降。产生这种现象的可能原因是: 一方面随温度的上升, 镀液内粒子的热运动加强, 从而使其平均动能增加, 微粒到达阴极表面的数量增多, 进入镀层的几率增大, 加速了与金属离子的沉积; 当温度达到一定值后, 继续升高会使阴极过电位下降, 电场力

减弱,阴极对吸附正离子微粒的静电引力减弱,且温度的继续升高会使纳米微粒运动速率进一步加快,其在阴极表面停留的时间也相对缩短,造成基质金属还来不及将纳米微粒包裹住,微粒就已经脱落了,不利于与金属的共沉积。



(pH 4.8;  $J_K$  为  $4\text{ A}/\text{dm}^2$ ; WC  $1\text{ g}/\text{L}$ )

图4 沉积速率( $v$ )与温度的关系曲线

### 3.5 搅拌方式对镀层厚度的影响

由试样镀层的表面观察可以看出,在电磁搅拌下,由于溶液以旋转方式运动,纳米微粒和基质金属与阴极碰撞的机会相对比较少,所以镀层较薄。而采用超声波震荡时,由于超声波的高能量和空化效应,对聚集的微粒有分散作用,可使纳米微粒在镀液中分布更均匀,且悬浮性好,不易团聚成大颗粒而沉下去,因而镀层的厚度均匀,且平整致密。

### 3.6 工艺参数优化

在以上工作的基础上,对沉积参数进行了四因素(微粒质量浓度、阴极电流密度、pH值、温度)、三水平(WC质量浓度为0.5、1.0、1.5 g/L; pH为4.1、4.8、5.5; 电流密度为3、4、5 A/dm<sup>2</sup>; 温度55、58、62℃)  $L_9(3^4)$ 的正交试验,试验结果发现:最佳的工艺参数为WC微粒质量浓度1 g/L、阴极电流密度4 A/dm<sup>2</sup>、温度62℃、pH 4.8; 且在最佳工艺条件下镀层中WC的质量分数可达到3.5%,镀层表面均匀、平整,硬度可高达965 HV。

### 3.7 镀层表面形貌、成分与硬度

在最佳施镀工艺下,(Ni-P)-WC纳米微粒镀层的表面形貌如图5所示。镀层表面均匀、致密; 沉积物颗粒的平均直径约为0.5 μm,大于纳米粉的粒度。能谱分析的结果表明,镀层确有Ni、P、W等元素存在; 经计算镀层中WC的质量分数为2.0%~3.5%。说明,WC纳米微粒是被Ni-P包裹着而进入镀层的<sup>[4]</sup>。

利用真空退火炉,对(Ni-P)-WC纳米微粒复合

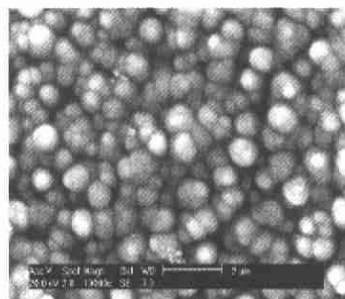


图5 (Ni-P)-WC纳米微粒镀层的表面形貌(10 000×)

镀层进行了真空退火处理; 退火后镀层的硬度变化如图6。退火处理前, 镀层的硬度为965 HV; 经400、500℃的热处理后, 镀层的硬度明显增大, 在500℃热处理后硬度升高到1 240 HV。这与Ni-P合金固溶体脱溶分解、析出弥散的共格Ni<sub>3</sub>P相、从而引起的点阵畸变有关。而在200、300、600℃的热处理后, 或由于镀层内应力的松弛; 或由于弥散Ni<sub>3</sub>P相的长大, 镀层的硬度有所下降或维持不变。

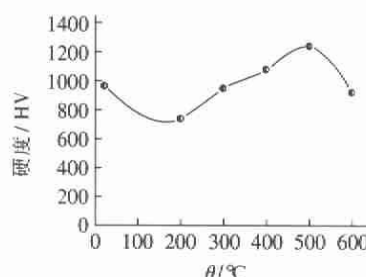


图6 镀层的硬度与热处理温度的关系曲线

## 4 结 论

1) 在(Ni-P)-WC纳米微粒复合电沉积过程中, 随WC质量浓度、阴极电流密度、温度、pH值的增加, 沉积速率先增后减; 最佳的工艺参数为WC 1 g/L、阴极电流密度4 A/dm<sup>2</sup>、温度62℃、pH 4.8及进行超声波搅拌。

2) 在最佳施镀条件下,(Ni-P)-WC纳米微粒复合镀层的表面均匀、致密; 镀层中WC的质量分数为3.5%。

3) 镀层经400、500℃热处理后, 硬度明显增大; 在500℃热处理后硬度可达1 240 HV。

### 参考文献:

- [1] 郭忠诚, 杨显万. 电沉积多功能复合材料的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 3-11.

(下转第7页)

氢键、范德华力及改性剂结合等作用以单点锚固或多点锚固的形式紧密地结合在颗粒表面上,当它们完全展布于粒子表面时,就形成了一层保护膜,对粒子间的各种缔合力起到减弱或屏蔽作用,阻止粒子间的絮凝,并利用胶状体的悬浮作用使粉体在溶液中自由移动而不至于下沉;另一部分为亲介质的溶剂化的聚合物链,它可伸展于分散介质中,其长度一般在10~15 nm之间,当两个吸附有超分散剂的颗粒相互接近时,由于伸展链的空间阻碍而不会絮凝,从而维持了稳定的分散状态<sup>[5]</sup>。

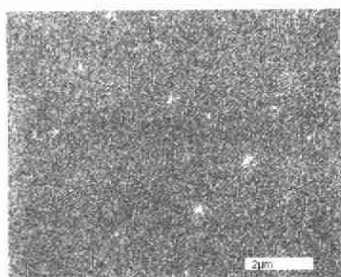


图4 4-1试样的表面形貌(5 000×)

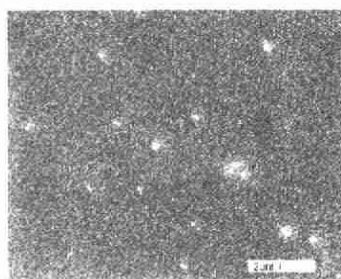


图5 4-7试样的表面形貌(5 000×)

羧酸类的B5,其相对分子质量大于200,pH值很低,与同是酸性镀液的相容性极好,因此其 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分散液在施镀状态下几乎不受到任何影响,使 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒仍能保持室温下的分散状态,颗粒细小,分布均匀。

对比实验发现,只用乙醇分散 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末所得到的镀层形貌中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒也很细小,甚至比加表面活性剂十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠得到

的微粒还要小,这说明表面活性剂运用不当时,反倒会起到相反的效果。但只用乙醇分散时,镀层中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒分布不均匀;局部区域微粒细小,而其它大部分区域却找不到微粒。

综合镀速、镀层形貌、性能以及价格等因素,我们最终选取羧基酸B5+乙醇作为分散介质,因为其价格低廉,与镀液的相容性极好,对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米微粒复合镀的分散效果最好。虽然复合量不是很多,但随后的磨损实验表明<sup>[6]</sup>,其弥散分布的颗粒对提高耐磨性确实起到了良好的作用。

### 3 结 论

1)将纳米微粒应用于化学复合镀中,必须将纳米微粒先制成单分散液。

2)室温下对纳米微粒分散好的介质在实际工作条件下可能有变化,因此,表面活性剂应用不当会起到相反的效果。

3)在(Ni-P)- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米微粒复合镀中,以羧基酸类的B5+乙醇作为分散介质所获得的镀层组织最好。

### 参考文献:

- [1] 黄新明,吴玉程,郑玉春,等.分散方法对纳米颗粒化学复合镀层组织和性能的影响[J].电镀与精饰,1999,21(5):12-15.
  - [2] 相英伟,张晋远,金成海.化学复合镀纳米金刚石粉的研究[J].材料工程,2000,(4):22-25.
  - [3] 章跃,丁红燕.匀相沉淀法制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ [J].新技术新工艺,2001,(6):43-45.
  - [4] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2001.260-265.
  - [5] 徐燕莉.表面活性剂的功能[M].北京:化学工业出版社,2000.212-214.
  - [6] 周广宏,丁红燕.Ni-P-Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层的磨损机理[J].金属热处理,2004,29(7):39-41.
- (上接第3页)
- [2] 曲彦平,宋影伟,李德高,等.Ni-P- $\text{TiO}_2$ (纳米)化学复合镀工艺和性能研究[J].材料保护,2003,36(4):38-40.
  - [3] 郑薇梅,李自林,童洁,等.镍基纳米氧化铝化学复合镀研究[J].表面技术,2003,32(5):23-25.
  - [4] 朱龙章,张元庆,陈宇飞,等.电沉积镍-钴-碳化钨复合镀层的研究[J].电镀与涂饰,1999,18(1):4-7.
  - [5] 郭鹤桐,张三元.复合镀层[M].天津:天津大学出版社,2000.44-56.
  - [6] 周白杨,卢志红,高诚辉,等.Ni-Fe-P/金刚石电沉积层组织结构的研究[J].材料保护,2003,36(3):32-34.