

纳米金刚石的加入对镁合金 Ni-P 镀层组织和性能的影响

毕晓勤, 韦亚琳

(河南工业大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 目的 提高镁合金化学镀层的力学性能。方法 选择出一组优良镁合金化学镀 Ni-P 工艺参数, 在 Ni-P 镀液中加入不同的纳米金刚石浓度。通过观察所得镀层的微观组织形貌, 对比镀层形貌组织; 通过对复合镀层进行热处理, 分析镀层组织结构的变化; 通过测定金刚石加入前后镀层的摩擦系数, 检测了复合镀层的耐磨损性能; 通过查看镀层腐蚀斑点数目, 检测复合镀层的耐腐蚀性能。**结果** 随着纳米金刚石浓度的增加, 复合镀层的形貌越好, 当纳米金刚石加入量达到 6 g/L 时, 所得复合镀层的微观形貌均匀、致密。热处理使镀层结构由非晶态变为结晶态, 显微硬度明显提高。金刚石的加入致使镀层的摩擦系数降低且稳定, 相比化学镀 Ni-P 镀层, 加入金刚石后的复合镀层的腐蚀斑点数较少。**结论** 纳米金刚石的加入大大提高了镀层的力学性能。

关键词: 纳米金刚石; 化学复合镀; 微观形貌; 热处理; 摩擦系数; 耐腐蚀

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)12-0068-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.12.011

Effets of Addition of Nano-diamond on Structure and Properties of Ni-P Composite Coating of Magnesium Alloy

BI Xiao-qin, WEI Ya-lin

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve mechanical properties of magnesium alloy electroless plating. Different concentrations of nano-diamond were added in Ni-P plating solution by selecting reasonable Ni-P plating process parameters of magnesium alloy electroless plating. The coating morphology was compared by observing microstructure morphology of the obtained coating. Changes of coating structure were analyzed based on heat treatment of the composite coating. Wear resistance of the composite coating was detected by measuring friction coefficients of the coating before and after the diamond was added. Corrosion resistance of the composite coating was detected by checking quantity of corrosion spots on the coating. With the increase of nano-diamond concentration, morphology of the composite coating improved. The microstructure morphology was uniform and dense when 6 g/L of nano-diamond was added. Coating structure transformed from non-crystalline to crystalline and microhardness increased significantly as a result heat treatment. The friction coefficient of coating reduced and was stable when diamond was added. Compared with Ni-P coating subject to electroless plating, less corrosion spots were present on the composite coating after nano-diamond was added. Mechanical properties of the coating are improved greatly since nano-diamond is added.

收稿日期: 2016-03-03; 修订日期: 2016-04-26

Received: 2016-03-03; Revised: 2016-04-26

作者简介: 毕晓勤 (1967—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向金属基复合材料的制备及表面处理。

Biography: BI Xiao-qin(1967—), Female, Doctor, Professor, Research focus: composites preparation and surface treatment on metal matrix.

KEY WORDS: nano-diamond; electroless composite plating; microstructure morphology; heat treatment; friction coefficient; corrosion resistance

在航空航天、电子工业、汽车运输等行业中, 相比其他金属或其合金材料, 镁及其合金因具有低密度、高强度、良好的阻尼特性和高热导电性等优点而非常具有竞争力^[1-2]。然而在空气和水环境中, 较高的腐蚀性和较差的耐磨性限制了它们的应用^[3-4]。为了提高镁合金的耐磨、耐蚀性能, 化学镀可以作为一种有效的途径^[5]。

大量实验研究表明, 用化学镀自催化的方法在金属及其合金表面获得稳定的 Ni-P 合金镀层, 不仅需要的装置设备较少、成本较低, 同时也会像其他沉积(例如电沉积)一样在镀件上形成稳定良好的镀层。近年来, 随着纳米技术的日益成熟, 纳米化学复合镀得到了国内外研究者的广泛关注。纳米金刚石不仅具备纳米材料独特的物理、化学性能^[6-7], 同时兼具金刚石的高硬度、强耐磨等特性。若能将纳米金刚石均匀沉积在镀层中, 将极大影响化学镀层的表面特性和物理性能, 拓展镁合金的应用范围。本文研究了纳米金刚石的加入对镀层组织性能的影响及热处理对复合镀层结构的影响。

1 实验

1.1 试样材料及镀液组成

选用 AZ91D 镁合金为基体(10 mm×10 mm×10 mm), 纳米金刚石粒度为 50 nm, 配置成不同浓度的悬浮液以备使用。镀液成分为^[8-9]: 碱式碳酸镍 10 g/L, 次磷酸钠 15~25 g/L, 柠檬酸钠 6.5 g/L, 氢氟酸 10 mL/L, 氨水 35 mL/L, 硫脲 2 mg/L, 适量加速剂丁二酸, 适量光亮剂糖精。在配制镀液时, 当镀液温度将要升到设定温度(85±2) °C 时, 再将作为还原剂的次磷酸钠加入到镀液中, 施镀过程用体积比为 2:10 的硫酸和体积比为 1:3 的氨水调制镀液 pH 值稳定为 6, 施镀过程用 DW-3 数显无极恒速搅拌机以 300 r/min 的搅拌速度不停搅拌。

1.2 方法

1.2.1 试样的预处理

基体试样施镀前必须先对其进行预处理: 基体

打磨→称量→碱洗→酸洗→活化, 各步间需用蒸馏水冲洗。使用由粗(400、600、800 目)到细的(1000、1200、1500 目)砂纸依次打磨基体, 使基体各面均光亮、无杂质后称量。镁合金作为难镀基体^[10], 施镀前需对其进行碱性、酸洗和活化处理。其中, 碱洗配方及工艺为: 60 g/L 氢氧化钠, 15 g/L 磷酸三钠, 在 65 °C 下清洗 10 min; 酸洗配方及工艺为: 质量分数为 85% 的磷酸溶液, 室温下清洗 30 s; 活化配方及工艺为: 40% 氢氟酸溶液, 室温下清洗 15 min^[11]。

纳米金刚石因其表面效应使其极易团聚^[12], 加入纳米颗粒后的镀液因纳米粒子较大的比表面积和较高的表面活性而变得极不稳定, 因此化学复合镀前必须对纳米金刚石进行解团聚分散处理。取 4、6、8 g 处理过的金刚石粉分别与十二烷基苯磺酸钠(20、30、40 mg)、聚乙二醇(20、30、40 mg)和少量蒸馏水混合, 超声波分散 30 min, 然后加入少量镀液超声振荡 30 min, 再加入余下的镀液磁力搅拌 1 h^[13]。

1.2.2 试验方法

预处理后, 将 AZ91D 镁合金基体放入配好的复合镀液中进行 1 h 的 Ni-P-纳米金刚石复合镀。施镀过程中, 温度保持在(85±2) °C 之间, 镀液 pH 值维持在 6。而后在 350 °C 的高温下热处理 1 h。加入纳米金刚石的质量浓度分别为 4、6、8 g/L。

1) 镀层形貌观察。用光学显微镜观察镀层形貌, 在 500X 显微镜下观察镀层形貌特征, 分析镀层沉积状况。

2) 镀层显微硬度测试。对所得镀层进行表面抛光, 用 FM-700 型显微硬度计测镀层显微维氏硬度, 每个试样测 3 次, 取平均值。维氏硬度计算公式如下:

$$HV = \frac{2p \sin \frac{136}{2}}{d^2} = \frac{1.8544p}{d^2} \quad (1)$$

式中: p 为压力; d 为压痕对角线长的平均值。

3) 镀层 X 射线衍射测试。采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance X 射线衍射仪测镀层的相结构, 分析镀层结构状态。测试参数为: 管电压

40 kV, 管电流 100 mA, Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 扫描范围为 $15^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $8 (^\circ)/\text{min}$, 步长为 0.01° 。

4) 磨损实验。采用 MMW-1 立式万能摩擦磨损试验机检测镀层的摩擦系数, 试验力 100 N, 加载速度 5 N/min, 下试样转速 200 r/min, 加载时间 1000 s。

2 结果与分析

2.1 加入不同纳米金刚石浓度对镀层形貌组织的影响

在镀液中加入质量浓度分别为 4、6、8 g/L 的纳米金刚石所表现出的镀层表面形貌如图 1 所示。当加入的纳米金刚石的质量浓度为 4 g/L 时, 如图 1a 所示, 镀层表面的沉积致密性较差, 较少的纳米金刚石在镀层中沉积, 有明显基体层裸露, 镀层平整性、光洁度均较差。当加入的纳米金刚石质量浓度为 6 g/L 时, 如图 1b 所示, 所得镀层的微观

组织结构致密, 晶胞颗粒分布均匀、无较大间隙, 纳米金刚石颗粒较均匀地分布在镀层中, 镀层表面平整、光洁, 无明显孔洞、毛刺等缺陷, 显微硬度计测得显微硬度可达到 850HV。当加入的纳米金刚石质量浓度为 8 g/L 时, 如图 1c 所示, 当镀液中含有较高的纳米金刚石浓度时, 在镀层沉积过程中, 纳米金刚石会因纳米颗粒的表面效应为极易发生团聚, 形成自催化活化中心, 吸引颗粒聚集, 阻碍纳米金刚石与 Ni-P 合金的共沉积, 致使镀层结构不均匀。纳米颗粒较少, 在搅拌速度为 300 r/min 的施镀过程中, 纳米颗粒会不断地粘附在器皿壁或搅拌棒上, 只有少量的纳米颗粒沉积在基体表面。纳米颗粒较多, 因纳米粒子聚集在自催化反应发生的镀件表面, 减少了 Ni-P 的反应界面, 降低了 Ni-P 的沉积速率, 同时因纳米粒子的小尺寸效应、高活化性和大比表面积等^[12]原因使纳米金刚石颗粒在镀液中团聚, 致使在镀层中沉积呈堆积状, 纳米颗粒无法均匀分散开, 导致镀层不均匀。

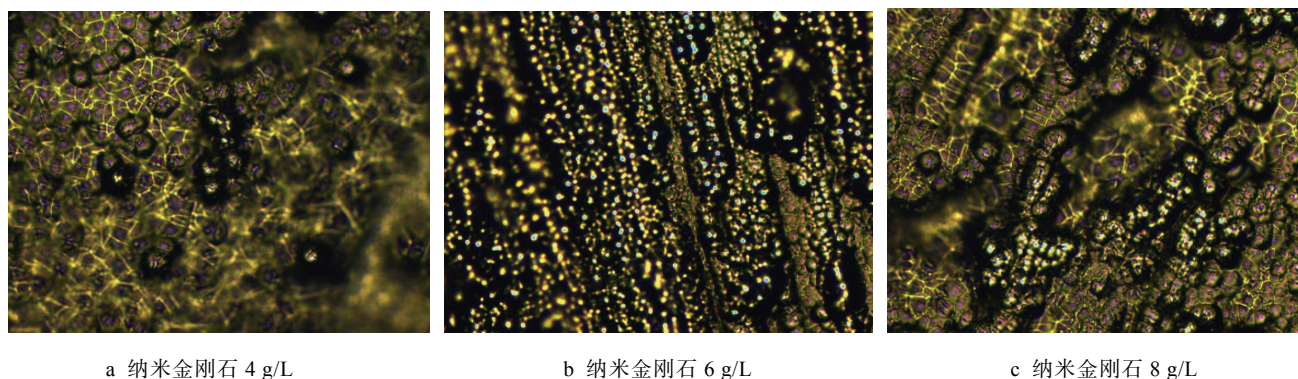


图 1 加入不同的金刚石浓度所表现出的镀层表面形貌(500×)

Fig.1 Appearance of the composite coating after adding different diamond concentrations (500×)

2.2 加入不同纳米金刚石浓度对镀层显微硬度的影响

对不同工艺参数所得 Ni-P 镀层试样进行显微硬度测试, 可知在 pH=6, 温度为 85°C , 还原剂质量浓度为 20 g/L 时, Ni-P 合金镀层的硬度最高, 为 650.5 HV。在化学镀 Ni-P 镀液中加入不同纳米金刚石浓度, 分别为 4、6、8 g/L, 镀后在 350°C 的高温下热处理 1 h, 对所得复合镀层试样进行显微硬度测试, 实验结果如表 1 所示。

由表 1 所示, Ni-P-纳米金刚石复合镀层的显微硬度较 Ni-P 合金的显著提高, 因金刚石作为硬质材料具有较高的硬度, 同时纳米金刚石作为增强

表 1 不同纳米金刚石浓度镀层经热处理前后镀层显微硬度变化

Tab.1 The different nano-diamond concentration of coating microhardness change before and after heat treatment

纳米金刚石浓度 (g·L ⁻¹)	未经热处理镀层显微 硬度(HV)	热处理后镀层显微 硬度(HV)
4	791	976
6	850	1026
8	815	981

相弥散分布在镀层中, 降低了镀层的孔隙率, 使复合镀层的显微硬度显著增高。热处理后的镀层硬度较未经热处理的镀层高, 热处理使镀层结构由非晶态转变为结晶态, 镀层硬度显著提高。随着纳米金刚石浓度

的增加, 复合镀层的硬度先增加后减小, 较少的纳米金刚石浓度在镀层中分散不均, 较多的纳米金刚石浓度导致团聚, 复合镀层硬度都有所下降。当纳米金刚石的质量浓度为 6 g/L 时, 复合镀层的致密性和均匀性都较好, 显微硬度最高, 达到 1026HV。

2.3 复合镀层热处理前后微观组织结构的变化

加入纳米金刚石所得复合镀层未经热处理 XRD 图谱如图 2 所示, XRD 图谱可作为研究晶体物质和某些非晶态物质微观结构的重要依据^[14]。由图 2 可以看出, 未经过热处理的复合镀层主要由 Ni 和金刚石相组成, 复合镀层结构主要呈现非晶态。研究发现, 化学镀 Ni-P 合金镀层中主要由 Ni 相组成, 镀层结构也以非晶态为主, 这表明加入纳米金刚石并不会改变镀层的微观组织结构。

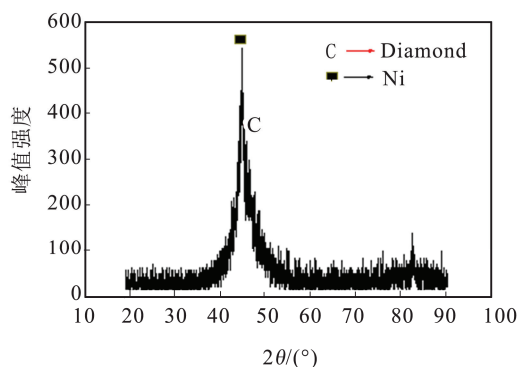


图 2 复合镀层未经过热处理条件下 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of composite coating without heat treatment

为增强复合镀层的物理性能, 将试样放到箱式电阻炉中, 在 400 °C 的环境下热处理 1 h, 结果如图 3 所示。在高温条件下, P 离子和 Ni 离子发生反应生成了 Ni_3P , 复合镀层的结构状态由非晶结构转变为结晶状态, 在持续高温过程中, 从过饱和固溶体中不断析出长大强化相 Ni_3P , 第一相粒子 Ni 作为稳固相在镀层中依旧均匀分布, 同时作为第二相粒子的纳米金刚石均匀分布在镀层中, 阻碍了晶体之间的位错运动, 从而影响其塑性变形性能^[15]。用显微硬度计测试镀层的硬度, 热处理后镀层的硬度得到了提高, 可达到 1026HV。

2.4 纳米金刚石加入前后镀层摩擦系数的变化

因金刚石自身特性和纳米粒子的特有性质, 当

纳米金刚石均匀分布在镀层中时, 镀层因纳米金刚石的自身硬度、强度使镀层的物理性能得到提高, 如图 4 所示, Ni-P 镀层的摩擦系数较高且变化幅度较大, 因为 Ni-P 镀层的承载能力较差, 摩擦中产生的热量和应力可导致镀层脆性断裂^[16]。Ni-P-纳米金刚石复合镀层的摩擦系数整体保持在较小范围内, 且变化幅度较小, 摩擦系数稳定。试验表明, 纳米金刚石的加入使镀层的摩擦系数减小, 抗变塑性增强, 复合镀层的磨损率较低。

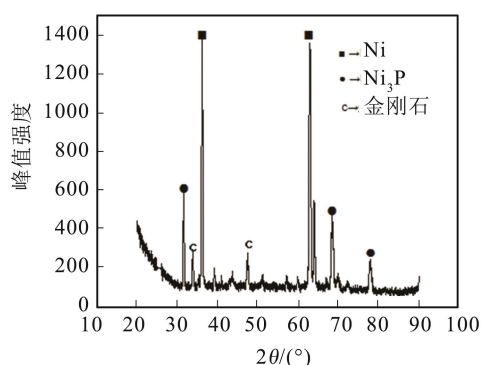


图 3 复合镀层经过热处理后所测 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of composite coatings with heat treatment

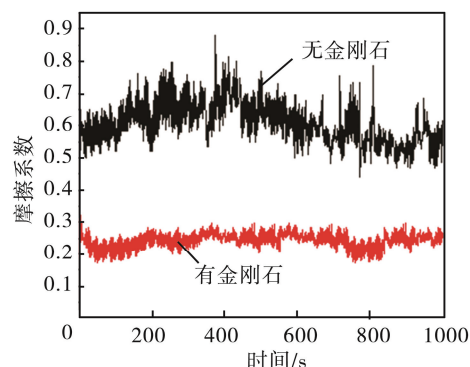


图 4 纳米金刚石对复合镀层摩擦系数的影响

Fig.4 Nano-diamond influences composite coating friction coefficient

2.5 纳米金刚石的加入对镀层耐腐蚀性能的影响

裸露的 Mg 及其合金在空气和水中极易氧化腐蚀, 试验采用盐水浸泡法测试镀层的耐腐蚀性能^[17], 通过检验单位面积镀层的腐蚀点数检测镀层的耐腐蚀性能。将试样浸泡在 3.5%NaCl 溶液中 2 h, 观察腐蚀斑点数, 以此判断镀层的耐蚀性。

由表 2 可知, Ni-P-纳米金刚石复合镀层的腐蚀斑点密度低于 Ni-P 镀层, 实验表明, 镀层厚度的增加比纳米金刚石的加入对镀层孔隙率的影响更

表 2 镀层腐蚀斑点数目
Tab.2 Number of plating corrosion spots

厚度/ μm	腐蚀斑点数/ cm^{-2}	
	Ni-P	Ni-P-纳米金刚石
12 \pm 1	5.0	2.9
15 \pm 1	3.5	1.7
18 \pm 1	1.2	0.7

大。随着镀层厚度的增加, 腐蚀斑点的密度减小, 镀层的空隙率较低, 致密性较好, 镀层的耐腐蚀性能越好。而纳米金刚石的加入更易使镀层厚度增加, 纳米金刚石紧密分布在 Ni-P 镀层中形成复合镀层, 从而大大降低了镀层的孔隙率, 提高了镀层的耐腐蚀性能。

3 结语

当纳米金刚石的质量浓度达到 6 g/L 时, 表面胞状组织更致密、均匀, 硬度达到 850HV, 继续增加浓度, 纳米金刚石团聚基体表面, 覆盖催化活性中心, 致使复合镀层致密下降, 镀层力学性能变差。

热处理后的复合镀层组织结构由晶态转变为非晶体, 因镀层内部应力作用, 镀层硬度可达到 1026HV。

Ni-P-纳米金刚石复合镀层的摩擦系数比 Ni-P 镀层的摩擦系数低且稳定在较小范围内, 复合镀层的耐磨性较强。

镀层孔隙率因纳米金刚石的加入大大降低, 且复合镀层越厚, 镀层耐磨性越好。

参考文献

- [1] 王新印, 周雅茹, 张鉴清, 等. 镁及镁合金析氢的研究现状[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 129—141.
WANG Xin-yin, ZHOU Ya-ru, ZHANG Jian-qing, et al. Research Status of Hydrogen Evolution During Magnesium Alloy's Corrosion Process [J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 129—141.
- [2] SEIFZADEH D, RAJABALIZADEH Z. Environmentally-Friendly Method for Electroless Ni-P Plating on Magnesium Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 218: 119—126.
- [3] LIU Y, THOMPSON G E. Anodicilm Growth on an Al-21at%Mg Alloy[J]. Corrosion Science, 2002, 44(5): 1133—1142.
- [4] YU Liu-hui, HUANG Wei-gang, ZHAO Xu. Preparation and Characterization of Ni-P-nano TiN Electroless Composite Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(12): 4154—4159.
- [5] LI Zhong-hou, ZHENG Feng, DAI A-gan. Direct Electroless Ni-P Plating on AZ91D Magnesium Alloy [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(S3): 1823—1826.
- [6] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nanomaterials and Nanostructures[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [7] 严东生, 冯瑞. 材料新星-纳米材料科学[M]. 长沙: 湖南出版社, 1997.
YAN Dong-sheng, FENF Rui. Material Nova-Nanomaterials[M]. Changsha: Hunan Publishing, 1997.
- [8] DELONG H K. Plating on Magnesium[J]. Metal Finishing Guideline, 1978, 76(1): 175—183.
- [9] DENNIS J K, WANMK Y Y, WAKE S J. Plating on Magnesium Alloy Die Casting[J]. Trans IMF, 1985, 63: 74—80.
- [10] 刘新宽, 向阳辉, 王渠东, 等. Mg 合金的防蚀处理[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 211—213.
LIU Xin-kuang, XIANG Yang-hui, WANG Qu-dong, et al. Corrosion Control Technologies for Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(4): 211—213.
- [11] 沟引宁, 黄伟九. 镁合金直接化学镀 Ni-P-SiC 镀液配方及施镀工艺. 中国: CN101665930A[P]. 2010-03-10.
GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu. Magnesium Alloy Direct Electroless Ni-P-SiC Plating Formulations and Process. china: CN101665930A[P]. 2010-03-10.
- [12] 许向阳. 纳米金刚石的解团聚与稳定分散研究[D]. 湖南: 中南大学, 2007.
XU Xiang-yang, Deagglomeration and Stable Dispersion of Detonation Nanodiamond Particles[D]. Hunan: Central South University, 2007.
- [13] 杨战争, 吕广庶, 蔡刚毅. Ni-P-纳米金刚石化学复合镀研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(10): 5—7.
YANG Zhan-zheng, Lyu Guang-shu, CAI Gang-yi. Study on Electroless Ni-P-nanodiamond Composite Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2006, 25(10): 5—7.
- [14] 李忠, 王丽娜, 季付翔, 等. 化学镀 Cu-Co-P 非晶合金及其催化性能表征[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 67—68.
LI Zhong, WANG Li-na, JI Fu-xiang, et al. Preparation of Cu-Co-P Amorphous Alloy by Electroless Deposition and Characterization of Catalytic Properties[J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 67—68.
- [15] MAZAHARI H, ALLAHKARAM S R. Deposition Characterization and Electrochemical Evaluation of Ni-P-nano-diamond Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 4574—4580.
- [16] QUEREIA G, GRIGORESCU I, CONTRERAS H, et al. Friction and Wear Behaviour of Several Hard Material [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard materials, 2001(19): 359—369.
- [17] 李兴成, 陈菊芳. 镁合金表面等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 陶瓷涂层的耐腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 20—21.
LI Xing-cheng, CHEN Ju-fang. Research on Corrosion Resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Ceramic Coating Prepared by Plasma Spraying on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2012, 41(2): 20—21.