

文章编号:1671-6833(2008)04-0038-04

铜基镀镍料浆包渗铬层组织和性能研究

王红星¹, 林萍华^{1,2}, 储成林¹, 盛晓波¹, 董寅生¹

(1. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189; 2. 淮海大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 硬度低和耐磨性较差制约了铜在冶金设备领域的应用. 为了提高铜金属表面硬度和耐磨性, 采用镀镍料浆包渗铬技术对铜表面进行渗铬, 制备渗铬层, 并对其微观组织、扩散特性及显微硬度和耐磨性进行了研究. 结果表明: 铜表面经镀镍渗铬处理后, 在镍层表面获得 50 μm 的渗铬层, 渗层组织为镍铬固溶体相; 渗层硬度由外层的 345 HV 逐渐降低到镍镀层的 120 HV 和铜基体的 70 HV, 渗层显微硬度随铬含量的降低而降低. 渗铬处理将铜和镍的摩擦系数由原来的 0.8 和 0.6 降低到 0.45.

关键词: 铜基体; 料浆包渗铬; 耐磨性

中图分类号: TG 115.5*8

文献标识码: A

0 引言

铜具有导电性、导热性、韧性等许多优良特性, 在实际生产中获得了广泛应用, 如冶金行业的高炉风口、连铸机结晶器零部件等都铜材制造^[1-2]. 但其硬度较低, 耐磨性能差, 而且在高温条件下极易氧化, 影响零部件的使用寿命, 限制了其应用范围^[3].

改善和提高铜材表面的抗氧化性能和抗磨损性能一般有两种方法: 一是整体合金化, 二是表面涂覆进行改性. 整体合金化虽可以提高其性能, 但同时会削弱铜的高导电、导热性能. 文献[4]报道了 Cu-Be 合金化后, 虽提高了铜的耐磨性能, 但是与纯铜相比, 降低了导热性能. 而采用表面涂覆技术, 可以在不牺牲铜的导热、导电性能的前提下, 提高铜的表面抗氧化性能和耐磨性能. 目前对铜表面进行改性的方法主要有固体粉末包渗法在铜表面进行渗铝^[5-6]、渗钛^[1]、渗硅^[7]和等离子喷涂技术^[8-11]. 在众多的表面技术中, 固体粉末技术, 具有操作过程简单, 不需要专门的设备, 加

工成本低, 而且适用于处理形状复杂的零件, 涂层和基体结合牢固且存在漏渗的现象. 浆料包渗法在具有固体粉末漏渗优点的同时, 克服了固体粉末包渗漏渗的不足, 渗层厚度均匀, 并且涂层和基体呈冶金结合.

在铜表面先预镀 Ni 层, 然后在 Ni 镀层表面进行浆料包渗法渗铬处理, 利用 Cu 与 Ni 以及 Ni 与 Ni-Al 金属间化合物间结合强度高的特点, 制备具有 Cu-Ni 扩散层、Ni 镀层、渗铬层的复合涂层. 研究了渗铬层微观组织、元素的扩散特性及耐磨性能.

1 试验方法

1.1 电镀纯镍实验

将纯度为 99.99% 的紫铜块切割成尺寸为 15 mm × 10 mm × 2 mm 的试样, 用 800# 金相砂纸磨亮, 用 10% 的 NaOH 溶液清除试样表面的油污, 再用 10% 的 H₂SO₄ 清洗, 然后在瓦特型镀镍溶液中电镀. 镀液组成及工艺参数见表 1. 将电镀后的试样清洗、烘干备用.

表 1 镀液组成及工艺参数

Tab. 1 Compositions of plating and parameters

组成	含量 (g/L)	参数	
NiSO ₄ · 6H ₂ O	300	pH	3.5 ~ 4.0
H ₃ BO ₃	40	Current density/(mA · cm ⁻²)	10
NiCl ₂ · 6H ₂ O	50	Plating time/h	72

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-14

基金项目: 东南大学自然科学基金项目(9212002232)

作者简介: 王红星(1971-), 男, 浙江绍兴人, 东南大学博士生, E-mail: wangzhao2000922@163.com.

1.2 料浆包渗铬实验

采用粒径为 $74\ \mu\text{m}$ 的工业纯铝粉为还原剂, Cr_2O_3 为供铬剂, NH_4Cl 作为活化剂, 蛋白质(鸡蛋清)为粘结剂, Al_2O_3 为惰性添加剂制备浆料。渗剂配方为质量分数 10% 的铝粉、40% 的 Cr_2O_3 、45% Al_2O_3 和 5% NH_4Cl 。分别称取各种组份放入研钵中, 研磨 5 min, 使混合均匀。然后, 加入适量的鸡蛋清, 用玻璃棒搅拌均匀, 调制成膏状涂覆于试样 Ni 镀层表面。把涂覆好的试样放入真空干燥箱, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下真空干燥 1 h。取出试样, 放入自制的真空炉中抽真空, 用纯度为 99.99% 的氩气洗炉三次, 然后通入氩气, 升温至 $850\ ^\circ\text{C}$, 保温 12 h, 随炉冷却至室温后取出。

用 WTM-2E 可控气氛微型摩擦磨损实验仪进行球-盘式磨损试验, 对磨材料为 $\Phi\ 2\text{mm}$ 的 Si_3N_4 球, 硬度为 $1\ 590\ \text{HV}_{300}$, 试样为 Cu 基体、Ni 镀层和不同条件制备的渗层。测试载荷 7.5 N, 转速 500 r/min, 回转半径为 4 mm, 滑动时间 30 min。采用 HVS-1000 显微硬度计测定涂层的显微硬度。载荷为 100 g, 保压时间都为 15 s。

采用 FEI SIRION 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析渗层表面的形貌特征; 利用能谱 (EDX) 分析渗层截面成分分布, X 射线衍射 (XRD, D/MAX-RA) 分析渗层表面的相组成。用 OLYMPUS-B202 光学显微镜观察渗层的显微组织。

2 实验结果与分析

2.1 渗铬层的表面形貌和相结构

图 1 分别为铜表面镀镍经 $850\ ^\circ\text{C}$ 、12 h 渗铬处理后渗层表面形貌、试样截面组织及渗层表面元素 EDS 能谱分析。从图 1(a) 可看出, 渗层表面呈结晶态形貌, 晶粒尺寸较大, 但渗层比较平整、存在少量的空洞。对渗层表面进行微区 EDS 元素能谱分析, 表明渗层表面含有 Al、Cr 和 O 元素, 原子数分数分别为 2.04%、15.93% 和 1.03%。从图 1(b) 看出, 铜表面镀镍料浆包渗铬后, 形成 Cu 基体/Ni 镀层/渗铬层的复合结构。经腐蚀后, 最外层的白亮区为渗铬层, 这种相随着铬原子浓度的不同, 其耐蚀性也不同, 铬浓度高, 耐腐蚀性好, 在金相照片上呈白色, 而低铬区或无铬区的耐腐蚀性相对较差, 因此呈黑色; 中间层为镍镀层, 镍镀层呈多边形结构。

图 2 为铜表面镀镍经 $850\ ^\circ\text{C}$ 、12 h 渗铬处理后渗层表面的 XRD 物相分析。从 XRD 图谱中看

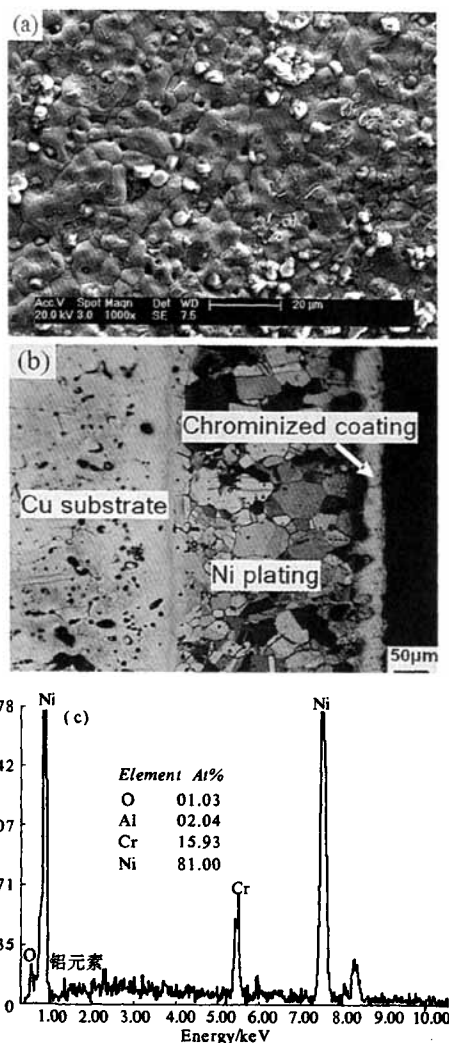


图 1 铜表面镀镍 $850\ ^\circ\text{C}$ 12 h 渗铬后, 渗层表面形貌、试样截面组织及渗层表面元素 EDS 能谱

Fig.1 (a) SEM surface morphologies; (b) microstructure in cross section; (c) EDS component analysis of coating after chromizing at $850\ ^\circ\text{C}$ for 12 h

出, 与未处理的镍镀层的衍射峰相比较, 渗铬后镍镀层在晶面 (200) 出现了择优生长, 镍的衍射特征峰都有不同程度的左移现象, 其中晶面 (111) 左移达 0.6° , 料浆包渗铬后, 没有形成新的物质, 为 Cr 在 Ni 中的固溶体。因晶格常数的变化而引起镍晶体特征峰的左移现象。这是由于: ①是由于镍镀层渗 Cr 后, Cr 原子的扩散渗入而引起镍原子晶格产生畸变, Ni 标准晶格常数 $a = 0.3523\ \text{nm}$, 原子半径为 $0.125\ \text{nm}$, Cr 标准晶格常数 $a = 0.4588\ \text{nm}$, 原子半径为 $0.128\ \text{nm}$, Al 标

准晶格常数 $\alpha = 4.049 \text{ nm}$, 原子半径为 0.157 nm . 同时 Al 原子渗入将排挤它周围的 Ni 原子, 这种状态必然引起能量升高, 这种升高的能量称为晶格畸变能. 组元间的原子半径相差越大, 畸变能越高, 晶格越不稳定. 从而也引起镍的晶格常数发生变化.

镍镀层渗铬处理后, 采用 Bragg 方程式(1)来计算晶面(111)、(200)和(220)晶面间距 d , 然后将式(1)计算所得 d 值代入式(2)就可得到晶格常数 α .

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

式中: n 为整数, 称为反射级数, 取 1; λ 为 X 射线波长, 0.15418 nm ; d 为晶面间距, nm ; θ 为 X 射线入射角度.

由于 Ni 为立方晶格, 其面间距公式如下:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

式中: d 为晶面间距, nm ; α 为晶格常数, nm ; h, k, l 为晶面指数系数.

根据式(1)和(2)可得 Ni 渗铬处理前后的晶格常数分别为: 0.3519 nm 和 0.3561 nm , 可见, 渗铬处理后, 镍的晶格常数增大.

固溶度的增加也会引起点阵常数的变化. 利用 Ni 镀层晶格常数的变化, 根据 Vegard 定律^[12]可以计算 Cr 在 Ni 中的溶解度为

$$w = (\alpha_{\text{Ni,sub}} - \alpha_{\text{Ni}}) / (\alpha_{\text{Cr}} - \alpha_{\text{Ni}}) \quad (3)$$

式中: w 为镍镀层中 Cr 的固溶量; $\alpha_{\text{Ni,sub}}$ 为原始镍镀层镍的晶格常数; α_{Ni} 为经过渗 Cr 后的镍的晶格常数; α_{Cr} 为 Cr 的晶格常数.

通过式(3)计算可得经 850°C 料浆包渗 12 h 后, Cr 在镍镀层的固溶度为 6.19% .

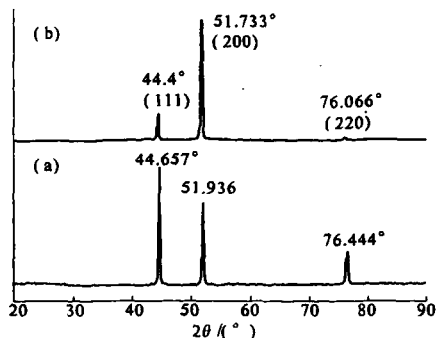


图2 铜表面镀镍 850°C 、12 h 渗铬后, 渗层表面 XRD 图谱, (a) 未处理镍层; (b) 渗铬处理后

Fig.2 XRD patterns of pre-treatment nickel plating

2.2 渗铬层截面元素的分布

对渗铬层截面的元素 Cr 进行 EDS 线扫描,

并进行拟合, 结果如图 3 所示. 图中表明, 渗层中铬元素随着扩散深度的增加而降低, 从表面到镍镀层连续变化, 在整个渗层中没有成分的突变点, 表面渗铬层与镍镀层冶金结合, 不存在类似于涂镀层的表面改性层与基体的结合性问题^[13].

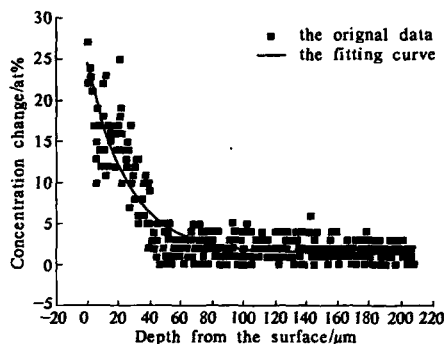


图3 铜表面镀镍 850°C 、12 h 渗铬后, 渗层截面铬原子浓度的分布曲线

Fig.3 Distribution curves of Cr element in cross section after chromizing at 850°C for 12 h

料浆包渗铬中, 扩散系统可以用气-固扩散偶来描述. 设扩散系数为常数, 则扩散方程为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

初始条件及边界条件为: $c(x, 0) = 0, x > 0$; $1c(0, t) = c_0, t > 0$. 扩散方程的解为:

$$c(x, t) = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5)$$

式(5)两边对 x 求导并取对数, 得到:

$$\ln[-c'(x, t)] = \ln \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (6)$$

由式(6)可以看出, 在扩散系数为常数的前提下, $\ln[-c'(x, t)] \sim x^2$ 呈直线关系, 直线的斜率为 $-\frac{1}{4Dt}$. 对成分分布实验数据进行拟合, 拟合得到的曲线如图 3 中的实线, 拟合方程为:

$$c'(x, t) = 3.57662 + 18.26472 \exp \left(-\frac{x}{41.49134} \right) + 18.23149 \exp \left(-\frac{x}{41.49394} \right) \quad (7)$$

式(7)对 x 求导, 得到

$$c'(x, t) = -0.4402 \exp \left(\frac{-x}{41.49134} \right) - 0.4394 \exp \left(\frac{-x}{41.49394} \right) \quad (8)$$

把式(8)代入式(5)得到:

$$\ln c'(x, t) = -1.5296 + 0.04819x \quad (9)$$

得到直线的斜率为 0.048 19, 则有: $\frac{1}{4Dt} = 0.048 19$, 将时间 $t = 12 \text{ h} = 432 00 \text{ s}$ 代入, 得到扩散系数为: $D = 4.804 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

在料浆包渗铬过程中, 由于电镀生成的镍镀层内部存在许多针孔, 这些针孔成了活性原子扩散的快速通道, 加快了活性原子在镍镀层中的扩散速度.

2.3 渗铬层的截面显微硬度分布

图4为试样截面的硬度分布曲线. 从图可看出, 渗Cr层的显微硬度值由最外层的 345 HV 逐渐降低到镍镀层的 120 HV 和铜基体的 70 HV 左右, 且该曲线的变化规律与图3渗层中Cr含量的分布变化规律一致. 由于表层Cr含量最高, 固溶强化效果明显, 晶格畸变大, 因此渗层的硬度值最高, 随着Cr含量的降低, 渗层的硬度也以同样趋势下降.

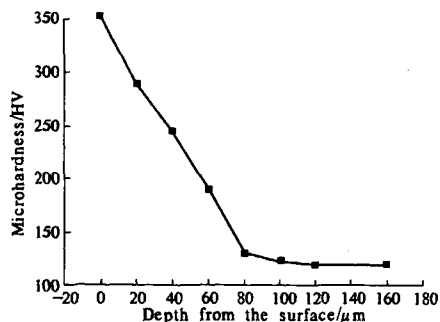


图4 铜表面镀镍 850 °C、12 h 渗铬后, 试样截面显微硬度的分布

Fig. 4 The relationship between diffusion thickness and microhardness of coating after chromizing at 850 °C for 12 h

2.4 渗铬层的摩擦学性能

图5为铜基体、镍镀层和渗铬层摩擦系数和滑动时间的关系. 从图看出, 铜的摩擦系数为0.8, 镍镀层为0.6, 而渗铬层摩擦系数降低到0.45. 这是由于料浆包渗铬后, 镍镀层表面由于铬原子的扩散渗入, 产生固溶强化形成固溶体, 提高了表面硬度, 且渗层成分梯度分布与基体结合牢固, 不易剥落, 使得纯铜经表面镀镍料浆包渗铬后的抗磨损性能得到明显改善.

3 结论

(1) 采用电镀-料浆包渗铬方法, 在纯铜表面制备出Cu基体/Ni镀层/渗铬层的复合涂层, 铬原子浓度由表及里呈梯度分布, 表面铬原子数分数为23.5%, 扩散深度达50 μm. 显微硬度随铬

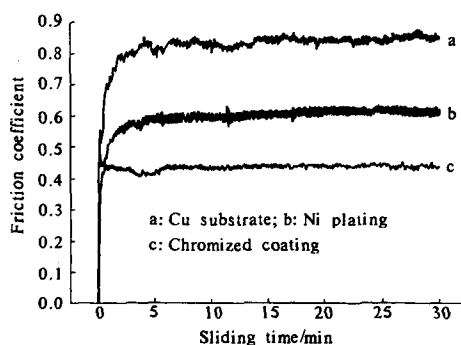


图5 Cu基体、Ni镀层和渗铬层的摩擦系数与时间的关系
Fig. 5 The relation between sliding time and friction coefficient of chromized coating, Cu substrate and Ni plating

原子浓度的减少而降低.

(2) 由于镍镀层表面渗铬处理后, 产生固溶强化效果, 室温摩擦系数由铜的0.8, 镍镀层的0.6降低到0.45, 表现出一定的耐磨效果.

参考文献:

- [1] BATENI M R, MIRDAMADI S, ASHRAFIZADEH F. Oxidation behaviour of titanium coated substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 139 (2-3): 192-199.
- [2] 任虎平, 杨贵荣, 宋文明. 铜及铜合金表面改性技术的研究进展 [J]. 铸造, 2005, 54 (3): 213-216.
- [3] 石子源, 丁志敏. 纯铜的表面弥散硬化及其性能 [J]. 大连铁道学院学报, 1998, 19 (1): 30-32.
- [4] SUBRAMANIAN C, CAVALLARO G, WINKELMAN G. Wear maps for titanium nitride coatings deposited on copper and brass with electroless nickel interlayers [J]. Wear, 2000, 241 (2): 228-233.
- [5] 孙远敬, 岳立新, 张亚玲. 纯铜多元共渗及热处理工艺研究 [J]. 煤矿机械, 2006, 27 (6): 1021-1022.
- [6] 张毅, 田保红, 陈小红. 纯铜稀土催渗渗铝及其内氧化 [J]. 铸造技术, 2006, 27 (3): 134-136.
- [7] 沈复初, 毛志远, 郇剑, 等. 铜表面气体渗硅渗层的抗氧化性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9 (3): 163-167.
- [8] KANG H K. Microstructure and electrical conductivity of high volume Al_2O_3 -reinforced copper matrix composites produced by plasma spray [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190 (2-3): 448-452.
- [9] 张跃飞, 陈飞, 苏永安. 纯铜弧光离子渗钛的研究 [J]. 金属热处理, 2002, 27 (4): 27-28.
- [10] 袁庆龙, 张跃飞, 苏永安. 纯铜等离子渗钛层的高温氧化 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25 (2): 103-105.

(下转第50页)

Morphology Characterization of MgCl_2 - Supported Catalyst and Low Yield Polymer Particle with LVSEM

ZHENG Xue-jing¹, Joachim Loos²

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, 5600MB Eindhoven, The Netherlands)

Abstract: The morphologies of MgCl_2 - supported Ziegler - Natta catalyst and polymer particles with very low yield is observed by using low voltage scanning electron microscopy (LVSEM). It shows that MgCl_2 is very sensitive to air. Exposed to air for more than 10 s dramatically changes the morphologies of the particle. LVSEM can give images with very high resolution at low voltage, e. g. 1 keV. No additional coating of the sample surface is needed because charging is not an issue for the chosen imaging conditions. Due to the minimized time exposed in air, it is a good option to maintain the real morphology of the catalyst by using LVSEM.

Key words: LVSEM; catalyst; morphology; characterization

(上接第 41 页)

[11] 张跃飞,袁庆龙,陈 飞,等. 纯铜双层辉光离子渗钛组织形成机理及性能分析[J]. 电子显微学报, 2004, 23(2): 163 - 167.

[12] 冯 端. 金属物理[M]. 北京: 科学出版社, 2000, 108 - 110.

[13] SERGIY D, FRANK H, CHRISTIAN K, et al. Niobium and titanium diffusion in the high niobium - containing Ti - 54Al - 10Nb alloy [J]. Intermetallics, 2006, 14(1): 1 - 8.

Study on Microstructure and Property of Chromized Coating on Cu - based/Nickel Plating by Slurry Pack Cementation

WANG Hong-xing¹, LIN Ping-hua^{1,2}, CHU Cheng-lin¹, SHENG Xiao-bo¹, DONG Yin-sheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The low hardness and decreased wear resistance of pure copper limit their metallurgical application. To enhance the microhardness and wear resistance on the surface of pure copper the chromized coating has been developed by a process with two steps: the first one was electrodeposition of Ni, followed by the second one of chromizing on nickel plating using slurry pack cementation method at 850 °C for 12 h. The microstructure, microanalysis diffusion, microhardness analyses and wear resistance were investigated. The results show that the phase of chromized coating with 50 μm in thickness mainly consists of chromium solid solution in nickel. The microhardness of surface decreases gradually from 345 HV of the chromized coating to HV 120 of nickel plating and 70 HV of pure copper. Friction coefficient of chromized coating at room temperature decreases from 0.8 of pure copper and 0.6 of nickel plating to 0.45 of chromized coating.

Key words: copper substrate; nickel plating; slurry pack cementation chromizing; wear resistance