

钽合金在熔融镍中的防护涂层研究

王毅飞, 李争显, 黄春良, 杨海或

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 在钽合金微弧氧化陶瓷层表面电镀镍, 分析了陶瓷层和镀镍层的形貌、成分组成及陶瓷层与镀镍层的结合情况, 研究了陶瓷层表面有无镀镍层对浇铸时钽合金在熔融镍中防护作用的影响。结果表明: 采用微弧氧化技术在钽合金表面制备的陶瓷层主要成分为 Ta_2O_5 , 厚度可达 $30\sim 35\ \mu\text{m}$; 采用 PVD 结合电镀的方法在陶瓷层表面制备的镍镀层厚度为 $20\sim 30\ \mu\text{m}$, 且镀镍层表面致密, 镀镍层与陶瓷层结合连续紧密; 无镀镍层的钽合金试样在浇铸过程中受到熔融镍的作用后表面陶瓷层会开裂失效, 导致基体与熔融镍发生反应, 无法起到防护作用; 有镀镍层的钽合金试样在受到熔融镍的作用后表面陶瓷层连续完整, 镀镍层可以有效地防止陶瓷层开裂, 显著提高陶瓷层对钽合金的防护作用。

关键词: 钽合金; 熔融镍; 陶瓷层; 镀镍层; 防护作用

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2283-05

钽合金具有高密度、高熔点、耐蚀、优异的高温强度、良好的加工性、可焊性及低的塑/脆转变温度等优点, 以其优异的动态力学性能及经氧化处理后表面形成致密、稳定、高介电常数的无定形氧化膜等特点而被广泛应用于电子、化工、航空航天、武器装备等领域^[1]。虽然钽合金有较高的熔点, 但其在高温下会与熔融镍发生反应^[2], 这种钽合金与熔融金属接触发生的反应, 通过表面改性和表面涂层技术^[3-5], 使钽合金隔绝于熔融镍从而防止反应发生, 可以起到钽合金在熔融镍中的防护作用。目前, 陶瓷层可以起到隔绝钽合金和熔融镍的作用^[6-9], 而微弧氧化技术是近年来发展起来的一种新型材料表面处理工艺, 具有工艺简单、清洁无污染、膜层均匀、应用范围广等特点^[10-12], 是在钽合金表面制备陶瓷涂层最有效、最经济、最便捷的一种方法。但微弧氧化制备的陶瓷层韧性差并有大量孔隙, 在与熔融镍接触后会由于亲润性差发生涂层开裂失效^[13]。经研究, 可在陶瓷层表面制备一层与熔融镍亲润性好且致密的金属涂层来提高陶瓷层的防护性能, 防止陶瓷层开裂失效。

基于上述分析, 本研究先利用微弧氧化在钽合金表面制备陶瓷层, 再利用 PVD 在陶瓷层上获得预镀镍层, 最后利用电镀技术在预镀镍层上获得完整的镀镍层。传统的陶瓷表面镀镍是采用化学镀的方法^[14,15], 本研究采用 PVD 和电镀相结合的方法, 克服了化学镀镍工艺复杂、制备环境严苛、溶液稳定性差、成本高、

镀层结合力差等缺点^[16-18], 是一种值得探索的陶瓷表面镀镍技术。本研究采用该工艺在钽合金微弧氧化陶瓷层制备镀镍层, 并研究了陶瓷层表面有无镀镍层对浇铸过程中钽合金在熔融镍中防护作用的影响。

1 实验

基底材料为 Ta12W 合金, 加工成 $50\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$ 的片状试样, 先经砂纸打磨表面, 再进行酸洗, 最后在超声波清洗机中用丙酮清洗, 干燥备用。

微弧氧化和电镀所用溶液均由分析纯化学试剂和去离子水配制。热冲击试验所用熔炼材料为 N6 纯镍。

微弧氧化陶瓷层制备采用西北有色金属研究院研制的 T-60 II 型厚膜氧化机。电解液采用如下钨酸盐体系配方: $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\ 20\ \text{g/L}$, $\text{NaOH}\ 3\ \text{g/L}$, $\text{EDTA}\ 2\ \text{g/L}$ 。微弧氧化过程中, 阴极为不锈钢板, 脉冲电压 $450\ \text{V}$ 、频率 $500\ \text{Hz}$ 、氧化时间 $20\ \text{min}$ 。实验中占空比均为 15% , 溶液温度控制在 $50\ \text{℃}$ 以下。微弧氧化结束后, 试样用去离子水超声清洗, 再放入干燥箱中干燥。

物理气相沉积预镀镍采用电弧离子镀膜机, 将微弧氧化后的试样超声清洗后烘干, 利用电弧离子镀在氧化钽陶瓷层表面预镀镍衬底层, 真空度 $3\times 10^{-2}\ \text{Pa}$, 温度 $220\ \text{℃}$, 时间为 $3\ \text{h}$ 。

预镀镍后的试样先经过表面酸洗, 再利用丙酮超声清洗, 最后进行电镀。电镀时采用纯镍板为阳极, 将经过镀前预处理的试样作为阴极, 电源采用

收稿日期: 2016-08-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51171155)

作者简介: 王毅飞, 男, 1986 年生, 硕士, 西北有色金属研究院腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710016, E-mail: wyf_524@sina.com

JK3000 的单路数控直流电源供应器。镍镀液组成： $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 250 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 80 g/L, 加入适量的络合剂, 用氨水调节使电镀溶液的 $\text{pH}=5$ 。用电流密度 2 A/dm^2 在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下施镀 20 min。

浇铸试验采用真空感应熔炼浇铸炉, 将试样垂直插在浇铸坩埚的石墨底上, 炉内真空度抽至 3 kPa, 将 N6 熔化后 (熔点 $1450 \text{ }^\circ\text{C}$) 由上方缓慢浇入坩埚内, 随炉冷却后取铸锭横截面进行分析, 图 1 为铸锭横截面示意图。

采用 MS-2600 型扫描电子显微镜 (SEM) 对镀层形貌及组织结构进行观察, 并用其自带的能谱仪 (EDS) 对镀层成分进行分析; 采用 D8-Advance 型 X-射线衍射仪 (XRD) 确定试样表面镀层的相组成。

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌及成分分析

从保护陶瓷层方面而言, 镀镍层能否完整包覆陶瓷层并与之紧密结合值得关注。图 2a 为陶瓷层表面微观形貌, 可见陶瓷层表面较粗糙, 存在着许多大小不一的孔洞, 呈典型的微弧氧化层形貌; 图 3 为陶瓷层表面孔径尺寸统计分布, 可以看出孔径直径集中在 $7\sim 14 \mu\text{m}$ 。图 2b 为陶瓷层截面形貌, 可以看出陶瓷层与基体结合紧密, 但涂层表面有孔洞且局部较为疏松, 陶瓷层厚度一般为 $30\sim 35 \mu\text{m}$, 局部可达 $50 \mu\text{m}$ 以上。图 4a 为 PVD 预镀镍涂层表面微观形貌, 可以看出涂层表面分布着大量的微米级细小颗粒以及少量直径约 $10 \mu\text{m}$ 的圆丘形突起, 这些圆丘形突起大小不一, 形状各异, 但都呈现中心高、四周低的特征。这是因为底层陶瓷层表面粗糙, 而靶材溅射出的大部分粒子不是垂直入射沉积在基材表面, 因此陶瓷层表面下凹处沉积的粒子的数量少于上凸处, 经长时间沉积便会造成此种圆丘型突起。图 4b 为 PVD 预镀镍涂层截面形貌, 可以看出镍镀层厚度为 $6\sim 10 \mu\text{m}$, 厚度均匀, 且与陶瓷层结合紧密, 无裂隙和孔洞等缺陷。图 5a 为电

镀镍后涂层表面微观形貌, 可以看出是典型的电镀涂层形貌, 镀层致密, 表面微观形貌为胞状, 未见明显的孔洞及其它缺陷。图 5b 为电镀镍后涂层截面形貌, 可以看出镍镀层厚度基本均匀, 厚度为 $20\sim 30 \mu\text{m}$, 且与陶瓷层的表面相互嵌合, 结合紧密, 陶瓷层孔洞消失, 表明镍镀层对微弧氧化膜起到封孔作用。图 5c 为涂层截面 EDS 线扫描分析, 可以看出 W、Ta、Ni、O 元素的分布, 镍镀层主要元素为 Ni, 基体主要为 Ta、W, 陶瓷层主要元素为 Ta、O。

图 6a 为陶瓷层 XRD 分析, 涂层主要成分为 Ta_2O_5 及 Ta 的其他氧化物。图 6b 为镍镀层 XRD 分析, 涂层主要成分为 Ni 单质。

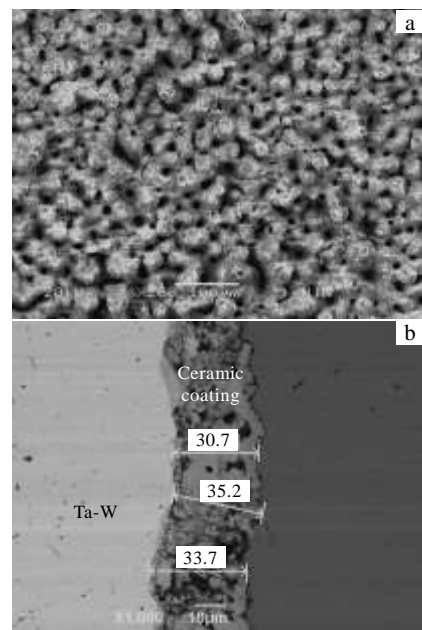


图 2 陶瓷层表面及截面形貌

Fig.2 Surface (a) and section (b) morphologies of ceramic coating

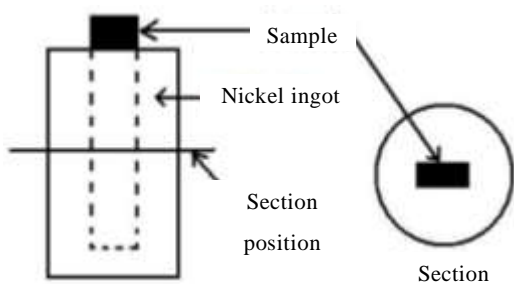


图 1 铸锭横截面示意图

Fig.1 Cross section diagram of ingot casting

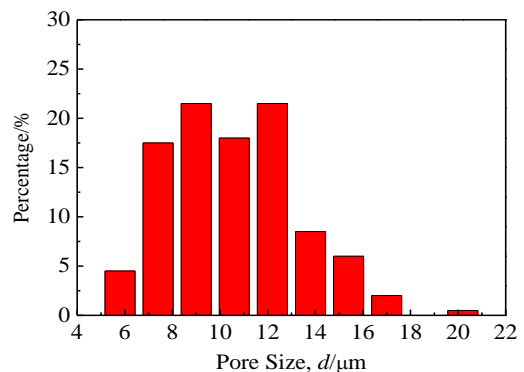


图 3 陶瓷层表面孔径尺寸统计分布

Fig.3 Aperture statistical distribution of ceramic coating

2.2 涂层的防护作用

2.2.1 无镀镍层的陶瓷层防护作用分析

图 7a 为浇铸后无镀镍层试样的宏观截面图，可以看出 Ta-W 基体和 Ni 界面有明显的扩散现象，发生了明显的界面反应，基体截面上出现了深色的反应区，基体与反应区界面凹凸不平，局部区域有瘤状凸起物，而 Ni 与反应区界面则较为平整，局部有轻微弯曲。图 7b 为浇铸后试样的微观截面图，可以看出基体与镍之间的陶瓷层是断开不连续的，这可能是由于微弧氧化制备的陶瓷层韧性差并有大量孔隙，在与熔融镍接触后，由于陶瓷和金属间的亲润性差会使陶瓷层与熔融镍接触不均匀，导致局部温度差异大，从而产生较大的表面热应力导致涂层发生开裂失效。由于陶瓷涂层发生明显断裂现象，熔融镍与基体接触发生反应，表 1 为图 7b 中 1、2、3、4 点处 EDS 分析结果，结果显示 1 点为 Ta-W 合金基体，4 点为纯 Ni，2、3 点含有 Ta、W、Ni 3 种元素，靠近基体的 2 点处 Ni 元素含量比 Ta 元素含量高，说明 Ni 元素穿过陶瓷层向基体发生扩散，基体与熔融镍反应，而靠近陶瓷层的 3 点 Ni 含量远高于 Ta 含量，说明反应时 Ta 元素也向 Ni 中发生扩散。

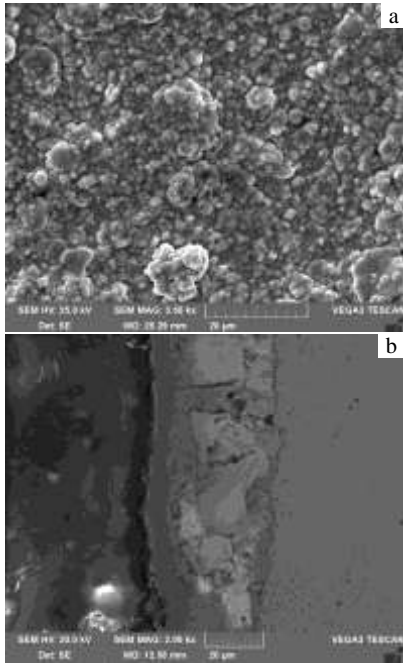


图 4 PVD 预镀镍涂层表面及截面形貌

Fig.4 Surface (a) and section (b) morphologies of nickel plating by PVD

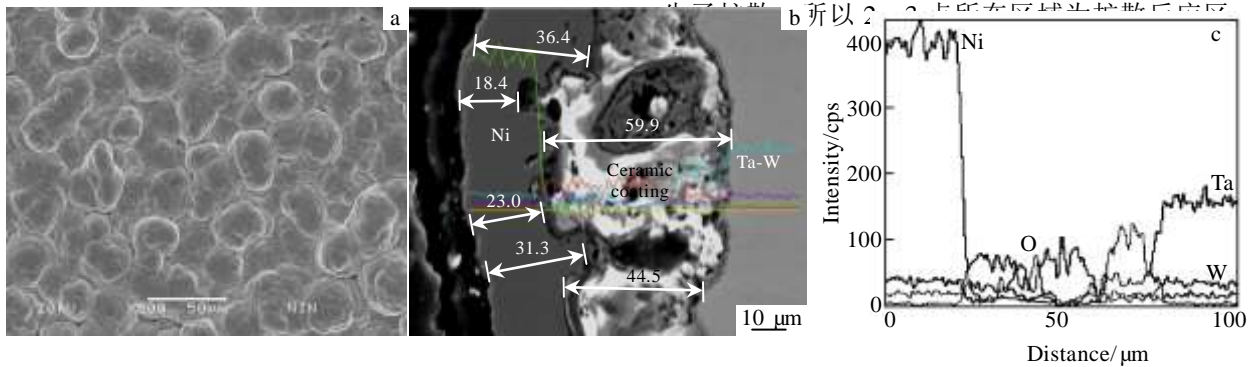


图 5 电镀镍涂层表面和截面形貌及涂层截面 EDS 线扫描分析

Fig.5 Surface (a) and section (b) morphologies of nickel plating by electroplating and EDS line scanning of corresponding Fig.5b coating section (c)

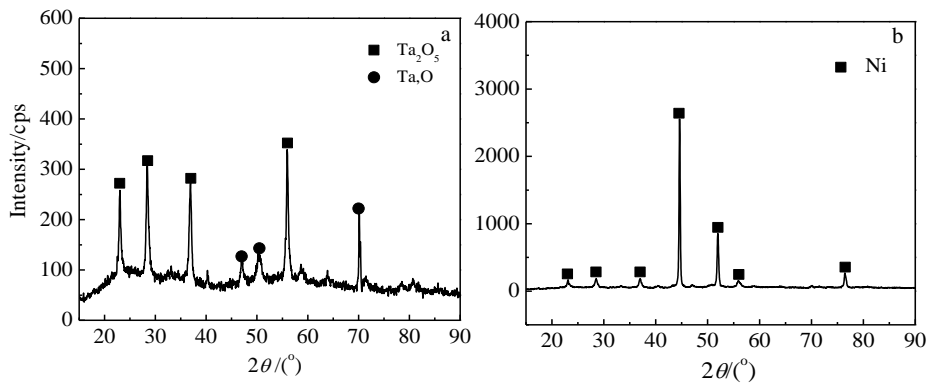


图 6 陶瓷层和镀镍层 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of coating: (a) ceramic coating and (b) nickel plating

在熔融镍中起到了防护作用。

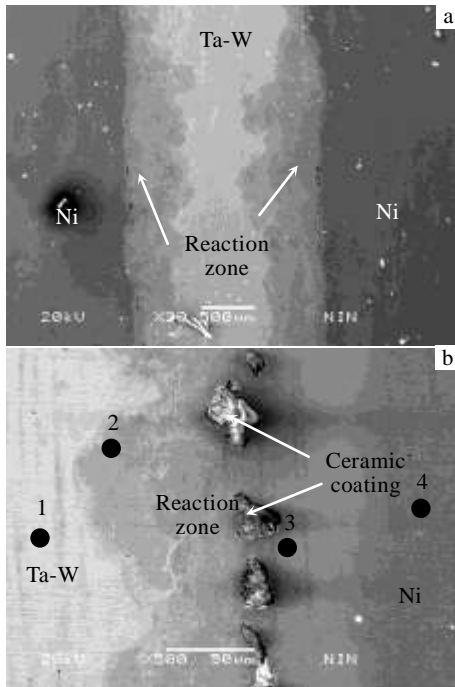


图 7 浇铸后无镀镍层试样的截面图

Fig.7 Section morphologies of sample without Ni plating after casting: (a) macro morphology and (b) micro morphology

表 1 图 7b 中浇铸后无镀镍层试样截面 EDS 分析

Table 1 EDS analysis of sample without Ni plating after casting in Fig.7b (at%)

Spot	Ni	Ta	W
1	-	91.07	8.93
2	53.98	40.44	5.58
3	84.12	13.46	2.42
4	100.00	-	-

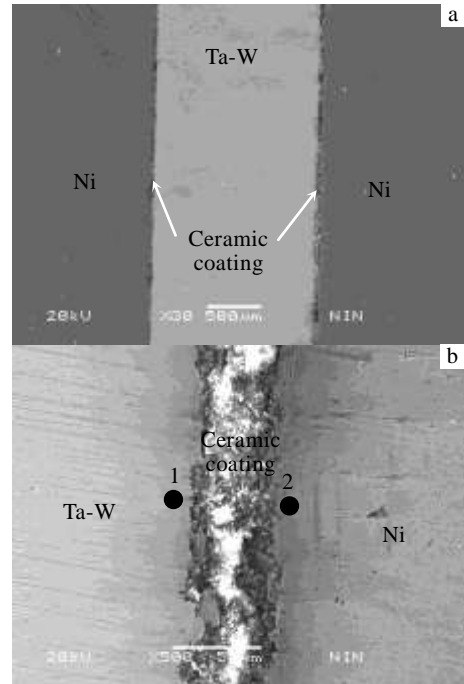


图 8 浇铸后有镀镍层试样的截面图

Fig.8 Section morphologies of sample with Ni plating after casting: (a) macro morphology and (b) micro morphology

表 2 图 8b 中浇铸后有镀镍层试样截面 EDS 分析

Table 2 EDS analysis of sample with Ni plating after casting in Fig.8b (at%)

Spot	Ni	Ta	W
1	-	91.61	8.39
2	100	-	-

2.2.2 有镀镍层的陶瓷层防护作用分析

图 8a 为浇铸后有镀镍层试样的宏观截面图,可以看出 Ta-W 基体和 Ni 界面清晰平直,没有发生扩散现象,无明显的界面反应。图 8b 为浇铸后试样的微观截面图,可以看出陶瓷涂层连续完整,有效地阻隔熔融镍与基体接触发生反应,防止 Ta-W 基体与熔融镍反应。表 2 为图 8b 中 1、2 点处 EDS 分析结果,结果显示 1 点为 Ta-W 合金基体,2 点为纯 Ni,所以陶瓷涂层有效防止 Ta-W 和 Ni 的扩散反应,说明在陶瓷层表面镍的均匀沉积对微弧氧化膜起到了封孔处理,金属与金属之间较好的亲润性可以使陶瓷层与熔融镍接触更加均匀,使陶瓷层表面温度均匀,从而降低接触面的表面应力,防止陶瓷层开裂失效,有效地对钽合金

3 结 论

1) 利用微弧氧化技术在钽合金表面制备陶瓷涂层,涂层主要成分为 Ta₂O₅,厚度可达 30~35 μm;利用 PVD 结合电镀的方法在陶瓷表面制备的镍涂层厚度为 20~30 μm,且镀镍层表面致密,镀镍层与陶瓷层结合连续紧密。

2) 只具备陶瓷层的钽合金试样在浇铸过程中与熔融镍接触后表面陶瓷层会开裂失效,导致基体与熔融镍发生反应;而陶瓷涂层外表面有镍镀层的钽合金试样在与熔融镍接触后陶瓷层连续完整,说明镀镍层可以有效防止陶瓷层开裂,显著提高陶瓷层对钽合金在熔融镍中的防护作用。

参考文献 References

- [1] Wang Hui(王 晖), Zhang Xiaoming(张小明), Li Laiping(李来平) *et al. Equipment Manufacturing Technology*(装备制造技术)[J], 2013(8): 115
- [2] Zeng Daxin(曾大新), Chen Mianji(陈勉己). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2000(1): 33
- [3] Wang Yu(王 禹), Hu Xingfang(胡行方). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2001(10): 3
- [4] Tang Yong(唐 勇), Du Jihong(杜继红), Li Zhengxian(李争显) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2013, 42(6): 59
- [5] Tului M, Marino G, Valente T. *Surface & Coatings Technology* [J], 2006, 201(5): 2103
- [6] Sealy C. *Materials Today*[J], 2004, 7(6): 14
- [7] Conrad H J, Seong W J, Pesun I J. *The Journal of Prosthetic Dentistry*[J], 2007, 98(5): 389
- [8] Lee B T, Lee C W, Youn M H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 458(1-2): 11
- [9] Timms L A, Ponton C B. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22(9-10): 1553
- [10] Laurila T, Zeng K, Kivilahti J K *et al. Microelectronics Engineering*[J], 2002, 60(1-2): 71
- [11] Laurila T, Zeng K, Kivilahti J K *et al. Thin Solid Films*[J], 2000, 373(1-2): 64
- [12] Brady M P. *13# Annual Conference on Fossil Energy Materials*[C]. USA: TN, 1999: 4
- [13] Bullied S J, Parkos J J, Persky J E. *US Patent*, 7802613[P], 2010
- [14] Li Libo(李丽波), An Maozhong(安茂忠), Wu Gaohui(武高辉). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2004, 24(5): 19
- [15] Gu Xin(谷 新), Wang Zhoucheng(王周成), Lin Changjian(林昌健). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2003, 36(9): 1
- [16] Ambat R, Zhou W. *Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 179(2-3): 124
- [17] Zhou Q J, Li J X, Chu W Y. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2010, 17(2): 241
- [18] Alirezaei S, Monirvaghefi S M, Salehi M *et al. Wear*[J], 2007, 262(7-8): 978

Protection Coating on Ta-base Alloy in Molten Nickel Environments

Wang Yifei, Li Zhengxian, Huang Chunliang, Yang Haiyu

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Nickel was continuously plated via magnetron sputtering and electroplating on the surface of Ta-based alloy processed by micro-arc oxidation, and its effects on the protection of the ceramic scale formed on the surface of Ta-based alloy to molten nickel was investigated. Results show that the ceramic scale with a thickness of 30~35 μm prepared by micro-arc oxidation is mainly Ta_2O_5 . Although the ceramic layer is continuous and bonds well to the alloy substrate, severe cracking and peeling occur when it contacts with the molten nickel during casting, which causes the reaction of the Ta-based alloy. Fortunately, the protection effect of the ceramic scale to molten nickel is greatly improved by the plated nickel layer with a thickness of 20~30 μm . The ceramic scale is still continuous and integrity after nickel casting. Thus, the nickel plating can be used as a protection coating for the ceramic scales on the Ta-based alloy prepared by micro-arc oxidation in molten nickel environments.

Key words: Ta-base alloy; molten nickel; ceramic coating; nickel plating; protection effect

Corresponding author: Wang Yifei, Master, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: wyf_524@sina.com