

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2015.02.006

磷元素对 Ni-W-P 镀层硬度和磨损性的影响

成威, 廖秋慧

(上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201600)

摘要:为研究磷的质量分数大小对 Ni-W-P 镀层的硬度和磨损性的影响,采用化学沉积的方法制备 Ni-W-P 合金镀层。通过扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)及 X 射线衍射法(XRD),分析研究了 Ni-W-P 镀层的微观组织结构、成分和形貌特点。对 Ni-W-P 镀层进行硬度测试及干摩擦磨损实验,分析研究镀层热处理前后的显微硬度及磨损性能。研究表明磷元素质量分数的大小对硬度影响至关重要,其磨损的主要形式是粘着磨损。

关键词:化学镀;Ni-W-P;热处理;耐磨性

中图分类号: TG15;TG115.21

文献标志码: A

文章编号: 1005-2895(2015)02-0023-05

Influence of Phosphorus Content on Ni-W-P Alloy Coating Hardness and Wearability

CHENG Wei, LIAO Qiuhui

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600, China)

Abstract: For the study of the influence of phosphorus content on Ni-W-P coating hardness and wear resistance, the chemical deposition method was used for the preparation of Ni-W-P alloy coating. By scanning electron microscopy (SEM)/(EDS) and XRD diffraction method, the Ni-W-P coating microstructure, composition and morphology characteristics were analyzed. Based on Ni-W-P coating hardness testing and dry friction and wear experiments, the microhardness and wear performance of the coating had been studied before and after the heat treatment. The results prove that the content of phosphorus element crucially influence the hardness, and the main form of the wear is adhesive wear.

Key words: Electroless; Ni-W-P; heat treatment; abrasion resistance

随着科学技术的日益发展,对化学镀 Ni-P 合金镀层的使用逐渐趋于多样化及其功能的特殊化,其良好耐磨性和较高硬度成为该化学镀广泛使用的重要因素。经过大量实验研究表明,在此基础上,加入第 3 类元素 W,利用其高热稳定性、高熔点的优点,可以使镀层得到进一步强化。

目前国内外通常把镀层沉积速度作为化学镀 Ni-W-P 优化指标^[1],却往往忽略了镀层耐磨性和元素磷在镀层中所起到的重要作用。利用镀层沉积速度与其耐磨性相结合,对镀层耐磨机理进行研究,优化 Ni-W-P 合金镀成分及工艺参数,可以提高镀层的物理性能,同时生产中延长使用寿命^[2-4]。本文主要对 Ni-W-P 镀层耐磨机理进行了深入研究,系统全面的讨论 P 质

量分数对化学镀 Ni-W-P 镀层硬度和耐磨性的影响,对研究化学镀作出指导意义,为进一步推广应用化学镀提供强有力的理论基础。

1 实验

1.1 实验材料

首先,选择材料 Q235 作为基体,尺寸大小为 15 mm × 20 mm × 1 mm。其次,确定最佳的镀液配方,其中包含钨酸钠、次磷酸钠、硫酸镍、柠檬酸钠等。最后,对样品镀层进行不同温度的热处理,本文设置的热处理温度为 400 ℃ 和 600 ℃,观察镀层结构和性能变化。

1.2 实验器材

采用 X 射线衍射仪对化学镀 Ni-W-P 三元合金镀层结构进行 X 射线衍射分析,采用扫描电镜及能谱仪

收稿日期:2014-08-01;修回日期:2014-09-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51275283);上海工程技术大学研究生创新项目(14KY0516)

作者简介:成威(1990),男,山东淄博人,硕士研究生,主要研究方向为材料加工工程。E-mail:1933525831@qq.com

对 Ni-W-P 镀层磨损区的形貌进行微观分析,采用摩擦磨损试验机对化学镀 Ni-W-P 合金镀层进行耐磨实验,采用显微硬度测试仪测定镀层硬度值。

2 讨论和结果

2.1 镀层表面形貌特征

使用能谱仪确定 Ni-W-P 镀层的化学成分,得到镀层中 3 种元素的质量分数分别为: Ni 为 3.4%, W 为 5.89%, P 为 7.6%。通过查阅文献可知^[5-7]: 由于磷元素质量分数的不同,相应的镀层则呈现出不同的状态。当磷元素的质量分数低于 4% 时, Ni-W-P 镀层呈现出晶态。当磷元素的质量分数在 4% ~ 8% 之间时, Ni-W-P 镀层呈现出混晶态。当磷元素的质量分数高于或者远高于 8% 时, Ni-W-P 镀层呈现出非晶态。相对于磷元素对于镀层状态结构的影响,而 W 的质量分数对镀层结构的影响相比之下并不大。综上可知,决定 Ni-W-P 镀层状态结构的关键因素是磷元素的质量分数而不是 W 元素。本文研究的 Ni-W-P 镀层则呈现出混晶态和高磷态,其分别用 1C 和 3B 表示。

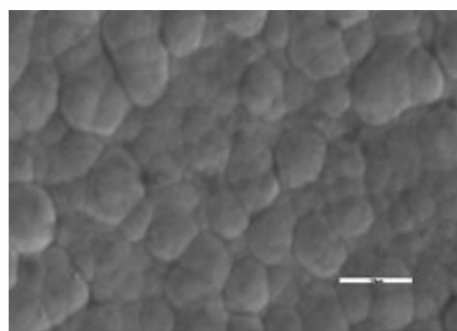
利用扫描电镜分别观察样品 1C 镀态镀层和 3B 镀态镀层,然后进行热处理。分别把样品 1C 镀态镀层和 3B 镀态镀层进行 400 °C 和 600 °C 退火处理,观察热处理后化学镀 Ni-W-P 合金镀层表面形貌(如图 1 和图 2 所示),并对比 2 种镀层。

由图 1(a)可以看出,样品 1C 镀层在镀态状态下表面形貌呈现出明显的胞状凸起,镀态边缘则变现为清晰的胞状边缘。经过退火处理后,提高了镀层内部原子的扩散速度,从而促进了其内部固体原子的扩散,以至于再通过提高热处理温度,导致样品镀层在不同的退火温度下,其表面平整度逐渐趋于平滑(图 1(b)和图 1(c)),之前清晰明显的胞状边缘变得模糊,明显的胞状凸起逐渐减轻。对于磷的质量分数占比相对较高的样品 3B 镀层,由图 2(a)、(b)和(c)可知其表面与之前的 1C 镀层相比较为平整,胞状凸起非常不明显。

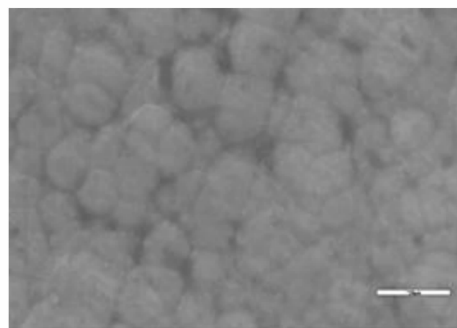
2.2 镀层 XRD 定量分析结果

当温度低于 300 °C 时,镀层内 Ni 晶粒首先是从一维无序的小片开始晶化,其大小约为 0.55 nm。处于 300 °C 退火的镀层中, Ni 相的晶粒尺寸逐渐长大到约 9.6 nm。处于 400 °C 退火的镀层中, Ni₃P 相开始析出,其尺寸达到 39.3 nm,而 Ni 相的尺寸增加到 29.95 nm。退火温度在 600 °C 时, Ni 相和 Ni₃P 相的晶粒尺寸迅速长大,超出 100 nm。

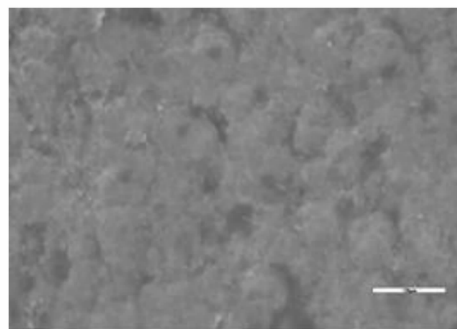
图 3 是根据两试样 1C 和 3B 镀层各相的晶化程度计算结果所绘制的曲线。



(a) 样品 1C 镀态镀层



(b) 样品 1C 在 400 °C 热处理下镀层



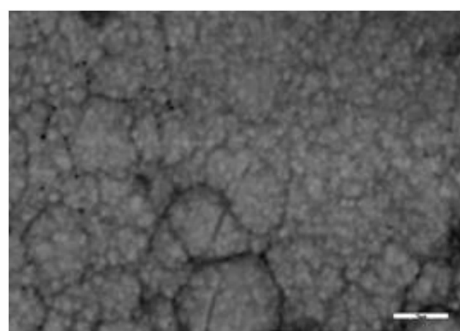
(c) 样品 1C 在 600 °C 热处理下镀层

图 1 样品 1C 在 400 °C 和 600 °C 热处理下镀层

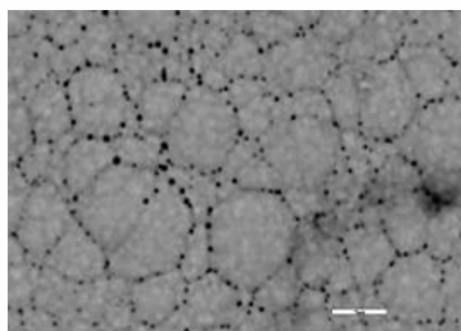
Figure 1 Plating coating of sample 1C under 400 °C and 600 °C heat treatment

从非晶相的积分强度 ($I_{\text{amorphous}}$) 与总强度 (I_{total}) 的比值可以看出镀层中有残存的非晶相。在图 3(c) 中, 3B 的比值 (0.992 8) 高于 1C (0.858 6), 意味着 3B 的非晶化程度更高。从 300 °C 到 400 °C, 3B 和 1C 的 $I_{\text{amorphous}}/I_{\text{total}}$ 比值锐减或变化不大, 说明镀层的晶化反应主要发生在这一温度范围; 在 400 °C ~ 600 °C 时, $I_{\text{amorphous}}/I_{\text{total}}$ 比值进一步降低, 但即使达到 600 °C, 镀层中仍残留有一些非晶相, 3B 中残留的非晶相 ($I_{\text{amorphous}}/I_{\text{total}} = 0.395$) 相对于 1C ($I_{\text{amorphous}}/I_{\text{total}} = 0.002$) 更多些。

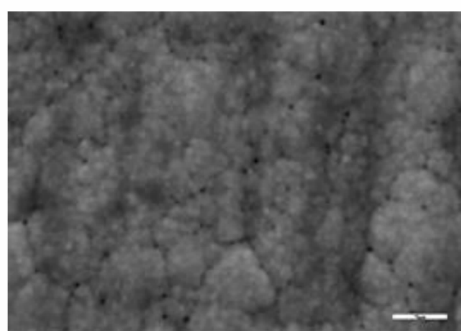
此外, 注意到在 400 °C 发生晶化反应时, 3B 和 1C 镀层中 Ni₃P 和 Ni 相转变的质量分数基本相同, 但 Ni₃P 的质量分数均高于 Ni 的质量分数; 温度超过



(a) 样品 3B 镀态镀层



(b) 样品 3B 在 400 °C 热处理下镀层



(c) 样品 3B 在 600 °C 热处理下镀层

图 2 样品 3B 在 400 °C 和 600 °C 热处理下镀层

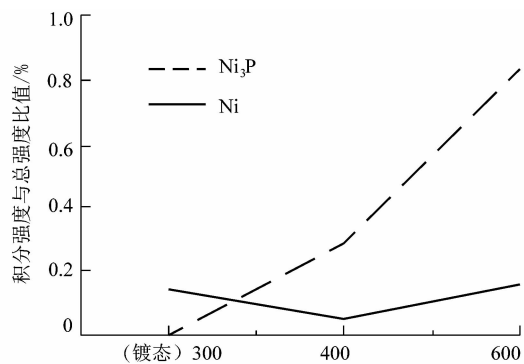
Figure 2 Plating coating of sample 3B under 400 °C and 600 °C heat treatment

400 °C 直至 600 °C, 3B 镀层 Ni_3P 的质量分数不断增大, 而且 Ni_3P 转变的质量分数始终大于 Ni 的质量分数; 对于 1C, 400 °C 之后, Ni 的质量分数增大, 而 Ni_3P 的质量分数变化不大。这一结果意味着 400 °C 所提供的晶化反应能量大部分用于 Ni_3P 的析出, 使镀层中 Ni_3P 转变的质量分数高于 Ni 的质量分数; 对于 3B 镀层而言, 加热到更高温度由于有剩余的 P 可进一步发生 Ni_3P 的晶化反应, 所以 Ni_3P 转变的质量分数增大。

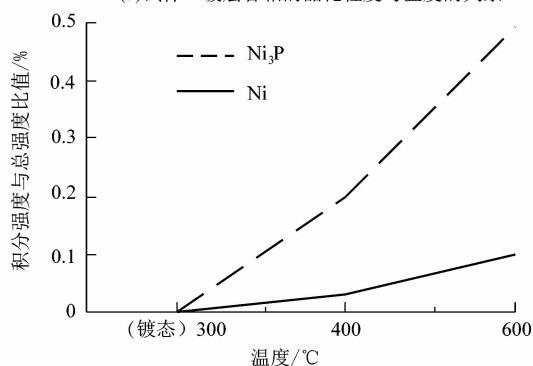
2.3 P 质量分数与热处理前后镀层硬度的关系

1C 镀层和 3B 镀层经过不同热处理温度处理后, 通过图 4 可以看出 2 种镀层的显微硬度呈现出明显的变化规律。

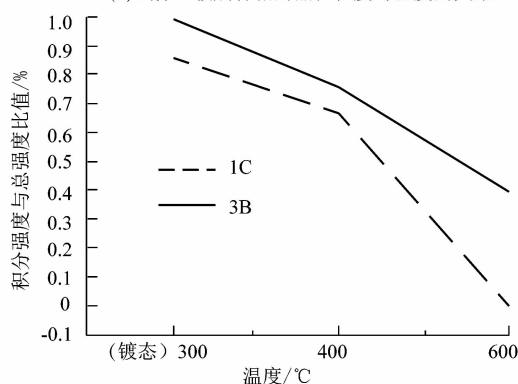
在镀态时, 可知 1C 镀层的硬度明显高于 3B 镀



(a) 试样 1C 镀层各相的晶化程度与温度的关系



(b) 试样 3B 镀层各相的晶化程度与温度的关系



(c) 试样 1C 和 3B 镀层非晶态晶化程度与温度的关系

图 3 试样 1C 和 3B 镀层各相的晶化程度与温度的关系

Figure 3 Relationship of samples 1C and 3B coats in each phase between crystallization degree and temperature

层。由于 1C 镀层与 3B 镀层相比, 前者镀层内部晶粒晶化程度相对较高, 并且在 2 种 Ni-W-P 镀层中 Ni 的质量分数并不相同, 1C 镀层中 Ni 的质量分数比 3B 大, 两者大约相差 0.08。随着温度不断升高, 直到 400 °C 时, 2 种镀层硬度明显不断升高。这是因为在 1C 镀层和 3B 镀层中都开始发生晶化反应不断析出 Ni_3P 相, 并伴随形成大量的 Ni 相。大量实验^[8]证明 Ni_3P 相和 Ni 相可以促使镀层硬度明显升高, 这就促成 2 种镀层硬度到达峰值。继续升高温度直到 600 °C

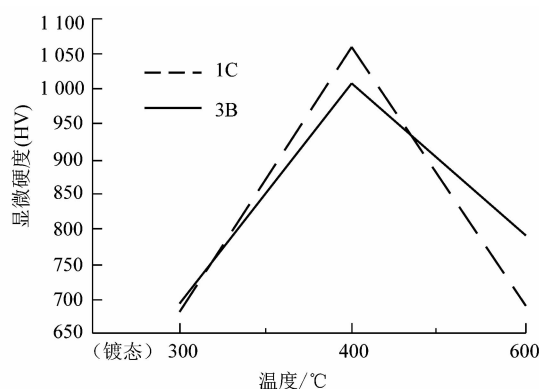


图4 1C和3B镀层在不同热处理温度下的显微硬度变化规律

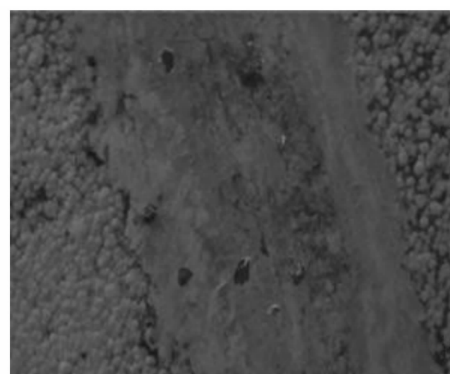
Figure 4 Microhardness change rule of 1c and 3b coating under different heat treatment temperature

时,期间1C和3B镀层的硬度逐渐下降。在1C镀层中,所含有的晶化相 Ni_3P 和Ni两者质量分数有明显变化, Ni_3P 远远大于Ni的质量分数。温度升高后镀层内形成的Ni相晶粒尺寸远远超出了纳米级(178 nm)。当热处理温度达到600 °C,不仅Ni相晶粒尺寸变得更大,而且 Ni_3P 相晶粒也迅速生长,晶粒尺寸增大至约189 nm。在3B镀层中也存在Ni相和 Ni_3P 相晶粒尺寸增大的现象发生,但与1C镀层相比,效果较小。因而在热处理温度超过400 °C以后的高温条件下,1C镀层其硬度表现为显著下降。但在600 °C的高温下,3B镀层的硬度明显高于1C镀层。

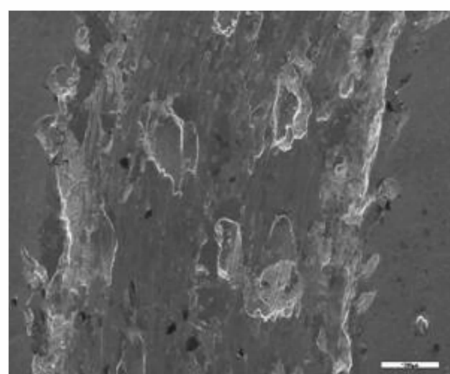
2.4 P质量分数与热处理前后镀层耐磨性的关系

对样品1C镀层和3B镀层经400 °C热处理后进行耐磨实验,图5为磨损表面形貌的扫描电镜照片。

可见1C镀层在热处理前后,无论在镀层内部是否存在 Ni_3P 相的析出,无论 Ni_3P 相析出量的多少,Ni-W-P镀层表面都表现出相似的磨损特征。根据文献^[9-11]报道,Ni-W-P镀层磨损性能主要是以粘着磨损机制为主导。对于1C镀层来说,镀态时的热处理前磨损宽度与400 °C热处理后磨损宽度相比,明显大很多,而且磨损程度比较严重。造成此种结果的原因是因为尽管400 °C热处理后镀层内部析出的Ni数量有所减少,且相对于镀层内部 Ni_3P 相的大量析出,Ni数量可以忽略不计,从而使镀层的整体硬度达到峰值。另外在较硬基体支撑下镀层中耐磨质点 Ni_3P 相与摩擦副接触,经过400 °C热处理后在镀层表面逐渐趋于纳米化,形成由Ni和 Ni_3P 相构成的纳米化表面^[12],这促使1C镀层内部原子晶粒的粘着倾向大大降低,有效地发挥了其耐磨的特性。



(a) 1C样品400 °C磨损表面形貌



(b) 3B样品400 °C磨损表面形貌

图5 1C和3B样品400 °C磨损表面形貌

Figure 5 Wear surface morphology of 1C and 3B sample under 400 °C

对于3B镀层,不仅在热处理前的镀态状态下其表面硬度不高,而且在发生 Ni_3P 相析出晶化反应之前其表面硬度也不是很高。在镀层内部由于原子之间具有较好的亲和性和很好的相溶性,使得固体原子间排列致密,之间形成的作用力相对较大。由于切变力的存在,其加速镀层的剥落而造成其磨损^[13]。在通过400 °C热处理后,3B镀层内部 Ni_3P 相逐渐发生晶化反应,促使镀层的耐磨硬度逐渐升高,并且达到峰值。镀层内部 Ni_3P 相析出的数量逐渐增多,质量分数相对较高,提高了镀层整体内部的晶化程度。相比之下没有发生晶化反应的低硬度非晶相质量分数较小。继续升高温度,3B镀层的硬度在达到峰值后明显降低,内部晶化的Ni相晶粒明显生长,晶粒尺寸显著增大。但在镀层中作为软基体与配对副粘着^[14],局部存在剥落现象,镀层整体的粘着磨损程度与400 °C时的磨损镀层相比。这种状态下就是以粘着磨损机制为主导的化学沉积非晶态Ni-W-P合金磨损形式。

图6是1C镀层和3B镀层磨损率随温度的变化规律图。2种镀层在磨损率与温度之间的关系基本上表现为随着热处理温度的升高,其磨损率逐渐降低,硬

度却逐渐增大;当温度达到 400 ℃ 时两镀层的磨损率降到最小值,此时两镀层则恰好处于硬度峰值。

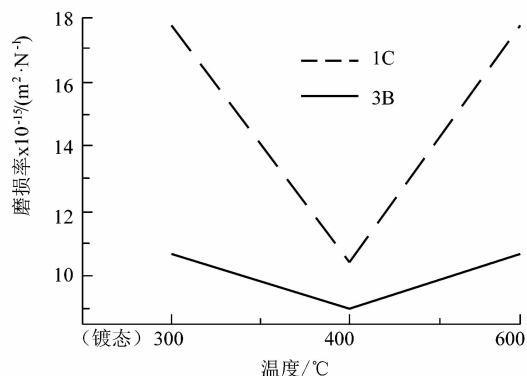


图 6 1C 和 3B 磨损率随温度的变化图

Figure 6 1C and 3B wear rate with temperature variation

2 种镀层在经过热处理后镀层内部逐渐晶化,析出 Ni 相和 Ni₃P 相颗粒变得细小。析出耐磨质点的 Ni₃P 相不仅使 2 种镀层的机制得以强化,提高其硬度,而且热处理后镀层与基体内部原子之间排列致密^[15],结合力逐渐增大,镀层整体的耐磨硬度明显提升。但在磨损率到达极值之后,继续提高温度,不但没有继续降低磨损率,提高硬度,反而使得镀层内部晶粒进一步生长变大,镀层磨损率回升,硬度显著降低,耐磨性下降。

非晶态样品 3B 经过低温热处理后形成混合结构镀层,该混合结构镀层是由 Ni 非晶相及其晶相构成的。由于其与摩擦副存在较强粘着倾向,则粘着磨损成为在干摩擦条件下的磨损主要表现形式。经过高温(Ni₃P 析出温度以上)热处理后的镀层,其内部存在大量弥散分布在 Ni 基体中的 Ni₃P 相。较硬的 Ni₃P 相颗粒在摩擦力传递过程中起主要作用,应力集中加剧,磨粒磨损表现出片状犁屑的特征^[16]。

3 结语

1) 化学沉积 Ni-W-P 合金镀层的硬度不仅仅取决于镀层的内部结构,而且还受镀层中 P 所占质量分数的多少、晶化程度、晶粒尺寸等因素的影响。但其中 P 质量分数的多少对硬度影响特别明显。P 质量分数较小时,镀层显微硬度随 P 的增加而提高;当 P 质量分数较大时,增加 P,镀层硬度没有提升反而降低。

2) 化学沉积 Ni-W-P 合金镀层在发生 Ni₃P 相的析出晶化反应之前,其磨损的主要形式是粘着磨损。但是随着镀层内部发生晶化反应,逐渐有 Ni₃P 弥散分布在镀层中,镀层的磨损形式则主要表现为磨粒磨损。

2 种镀层磨损率与硬度之间的关系表现为镀层硬度升高,其磨损率降低;两镀层最小极值磨损率均出现在硬度达到最大时。

参考文献:

- [1] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论与实践[J]. 北京:国防工业出版社,2000.
- [2] 耿冰爽. 化学镀 Ni-W-P 三元合金工艺、组织结构及性能研究[D]. 太原:太原理工大学,2008.
- [3] 田丰,张昱. 20 g 高磷 Ni-P 化学镀研究与应用[D]. 沈阳:沈阳理工大学,2009.
- [4] 胡燕,曲彦平. 化学镀 Ni-W-P 在硫酸中的耐蚀机理研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学,2009.
- [5] 储凯,傅建,谢明立. Ni-P 合金化学镀层高温耐磨性研究[J]. 四川工业学院学报,2000,19(2):20-22.
- [6] KIM Y S, SOHN H J. Mathematical modeling of electroless nickel deposition at steady state using rotating disk electrode [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996,143(2):505-509.
- [7] HOMMA T, YAMAZAKI T, OSAKA T. An in situ study on electroless-deposition process by scanning tunneling microscopy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(3):732-736.
- [8] RAICHEFF R, ZAPRIANOVA V. Effect of crystallization on the electrochemical corrosion behavior of some nickel-based amorphous alloys [J]. Journal of Materials Science Letters,2000,19(1):3-5.
- [9] BERRIOS J A, STAIA M H, HERNANDEZ E C, et al. Effect of the thickness of an electroless Ni-P deposit on the mechanical properties of an AISI 1 045 plain carbon steel [J]. Surface and Coatings Technology,1998,108/109:466-472.
- [10] HUMBERT E, TOSSER A J. Variations in the curie temperature of electrodeposited Ni-P layers[J]. Journal of materials science letters, 1998,17(12):167-168.
- [11] PALANIAPPA M, SESHADRI S K. Structural and phase transformation behaviour of electroless Ni-P and Ni-W-P deposits [J]. Materials Science and Engineering: A,2007, 460/461:638-644.
- [12] TIEN S K, DUH J G, CHEN Y I. Structure, thermal stability and mechanical properties of electroless Ni-W-P alloy coatings during cycle test [J]. Surface and Coatings Technology, 2004,177/178(30):532-536.
- [13] WANG Z B, TAO N R, LI S, et al. Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel [J]. Materials Science and Engineering:A,2003,352(1/2):144-149.
- [14] LI Zhonghou, CHEN Zhiyong, LIU Shasha, et al. Corrosion and wear properties of electroless Ni-P plating layer on AZ91D magnesium alloy [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2008,18(4):819-824.
- [15] 李沙,郭荣新,卞建胜,等. 退火对化学镀合金晶化及耐蚀性的影响[J]. 表面技术,2011,40(5):11-12.
- [16] 毕虎才,卫英慧,侯利峰,等. 热处理温度对 AZ91D 化学镀 Ni-P 镀层性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程,2005,29(6):15-16.
- [17] SONG J Y, YU Jin. Residual stress measurements in electroless plated Ni-P films [J]. Thin Solid Films, 2002, 415(1/2):167-172.