

电沉积 Ni-W-P 非晶合金的组织结构与耐蚀性能

李洁琼, 姜秉元

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

摘要:研究了电沉积 Ni-W-P 非晶合金随热处理温度升高, 其结构及耐蚀性能的变化规律。结果表明, 镀态 Ni-W-P 合金在 300℃以下温度热处理后, 仍为非晶态; 随温度升高开始晶化, 到 500℃时晶化过程结束; 其腐蚀速率随热处理温度的升高增大, 于 500℃达到最大值, 而后降低。

关键词:电沉积; 非晶态合金; 晶化; 耐蚀性

中图分类号: TG174.441; TQ153.2

文献标识码:A

0 前言

为了提高机件表面的耐蚀及耐磨性能, Ni-P 化学镀及电镀已在国内外被普遍采用。但 Ni-P 非晶镀层的热稳定性较差, 硬度及耐磨性较低, 使其在较高温度和磨损环境下的应用受到限制。目前, 国内外研究的多元电沉积已有二百多种, 但实际生产应用的仅有几十种, 如何提高镀层热稳定性能及沉积过程中电流效率问题为主要研究方向之一^[1]。本研究用电镀方法, 获得 Ni-W-P 三元共沉积合金。由于高熔点元素 W 的加入, 使 Ni-P 镀层的热稳定性及硬度等有较大提高。

1 试验方法

试验材料为 20CrMo 低合金钢。工艺流程: 溶剂除油 - 水洗 - 除锈 - 水洗 - 活化 - 电镀 - 水洗 - 烘干。

Ni-W-P 镀液配方: 硫酸镍 50g/L, 次亚磷酸钠 18g/L, 钨酸钠 80g/L, 醋酸钠 20g/L; PH 值为 3.5~7.5。温度 82±2℃; 时间 1.5h; 电流密度 2~5A/dm²

2 试验内容与结果

用 H-800 型透射电镜观察 Ni-W-P 镀层镀态和不同温度热处理后的显微组织形貌并进行电子衍射分析, 结果如图 1 所示。

用 Y-4 型 X 射线衍射仪对 Ni-W-P 镀层镀态及不同热处理后的相结构进行分析, 结果见图 2。

镀层腐蚀试验采用全浸法。浸蚀剂为 10% 的 HCl 溶液, 用 TG3288 型光电分析天平测定 Ni-P 和 Ni-W-P 镀层镀态及经不同温度热处理的腐蚀失重, 腐蚀速率用 mg/(cm²·h) 表示, 结果见图 3。

3 分析与讨论

3.1 镀态合金的组织结构

Ni-W-P 镀层镀态组织形貌为胞状(图 1a), 其表面组织与 Ni-P 相比更为细小致密均匀^[2]。X 射线能谱仪测定结果表明, 磷元素在胞状物内外的分布是不均匀的, 胞内含量少, 胞壁含量高。镀态合金的电子衍射图像呈现出非晶态所特有的两个漫散射的衍射环(图 1b)。镀态合金的 X 射线衍射图在 2θ=45°附近有馒头状漫散射峰(图 2a), 这是非晶态合金的典型特征。可见 Ni-W-P 合金的镀态结构为非晶态。

3.2 非晶合金的结构弛豫

非晶态在热力学上为亚稳状态, 有向稳定态——晶态发生转变的趋势。镀态合金在随后加热温度较低的情况下, 原子不能长距离扩散, 只能进行相对位置调整, 发生结构上的松弛, 而非晶特征并未改变, 材料的这种转变为结构弛豫^[3]。

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(2000-024)

作者简介: 李洁琼(1975-), 女, 河南洛阳人, 硕士生。

收稿日期: 2003-04-29

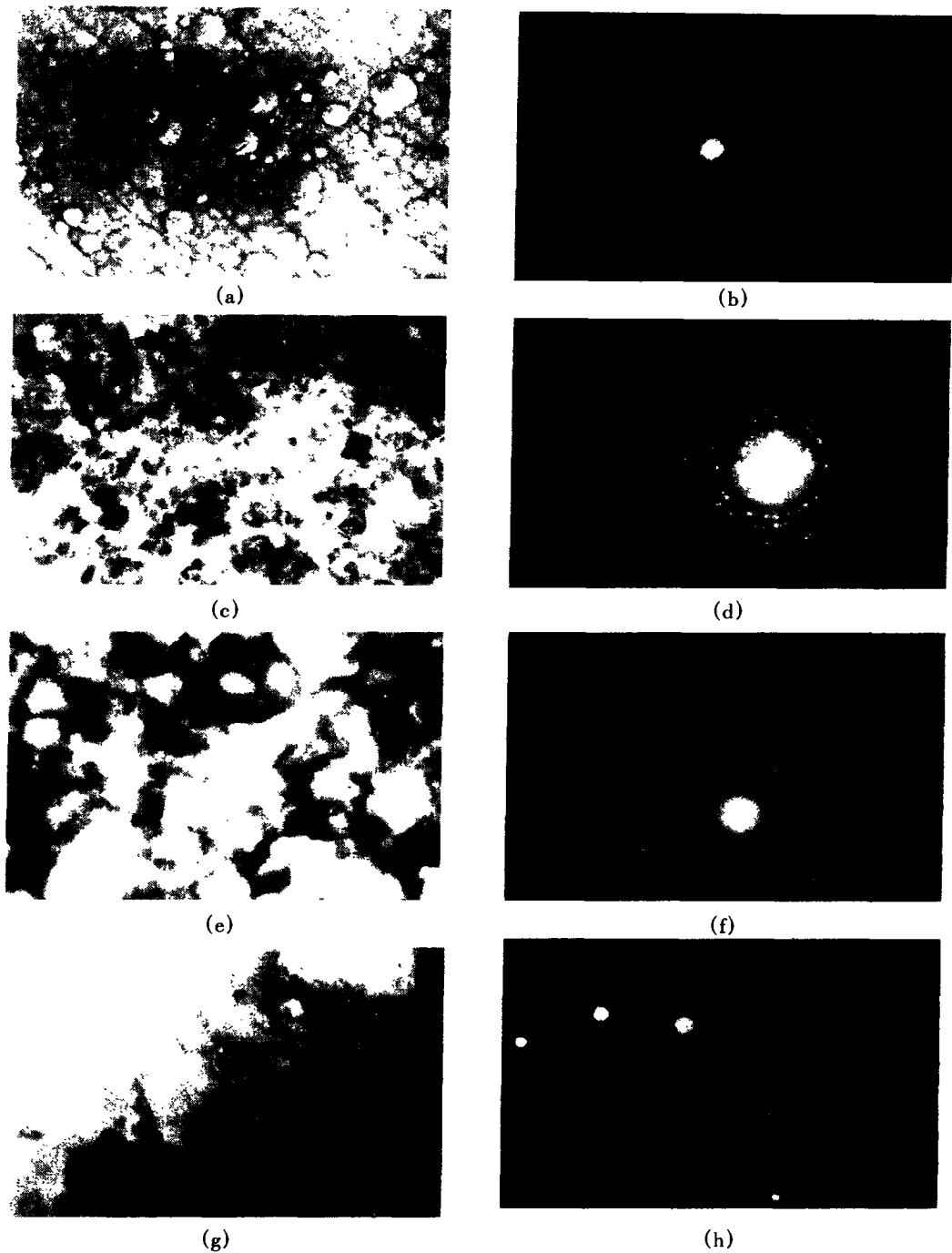


图 1 Ni-W-P 镀层显微组织(TEM)
 (a)、(b)镀态,(c)、(d)350℃,(e)、(f)400℃,(g)、(h)500℃

由图 2b 可看出, Ni-W-P 镀态合金经 300℃ 热处理后, 其 X 射线衍射图中的“馒头峰”的漫射宽化程度有所降低, 表明非晶合金内部的原子进行了调整而发生了结构弛豫。

3.3 非晶合金的晶化

非晶态是一种长程无序而短程有序的结构。随热处理温度的升高, 镀态合金中磷原子不断扩散聚集, 非晶态中短程有序富镍微区的尺寸逐渐增大, 当达到形核所需尺寸时变为晶体, 同时, 磷和钨元素的高聚集体形成相应的化合物^[4]。

由图 1c 可以看出, 经 350℃ 热处理后, Ni-W-P 合金镀层中出现了细小的析出物, 其电子衍射图像(图 1d)为间断的衍射环, 说明此时已经晶化。

经 400℃ 热处理后(图 1e), Ni-W-P 合金镀层中的析出物开始长大, 同时又不断析出新的第二相粒子,

其电子衍射图象(图 1f)与 350℃时(图 1d)相比更接近点阵状。同时,在图 2c 中出现了 Ni 相和 Ni₃P 相的衍射峰,说明 Ni-W-P 合金镀层在 400℃热处理后其晶化程度大为提高。

由图 1g 可看出,经 500℃热处理后,Ni-W-P 合金镀层中出现了明显的晶界;且有第二相镶嵌于块状组织中,其电子衍射图象完全失去了非晶环的特征而为晶体材料所特有的点阵图像,其 X 射线衍射图上多处出现 Ni 相和 Ni₃P 相的衍射峰,以及 W₂CO 相的衍射峰,说明此时该合金已完全晶化。

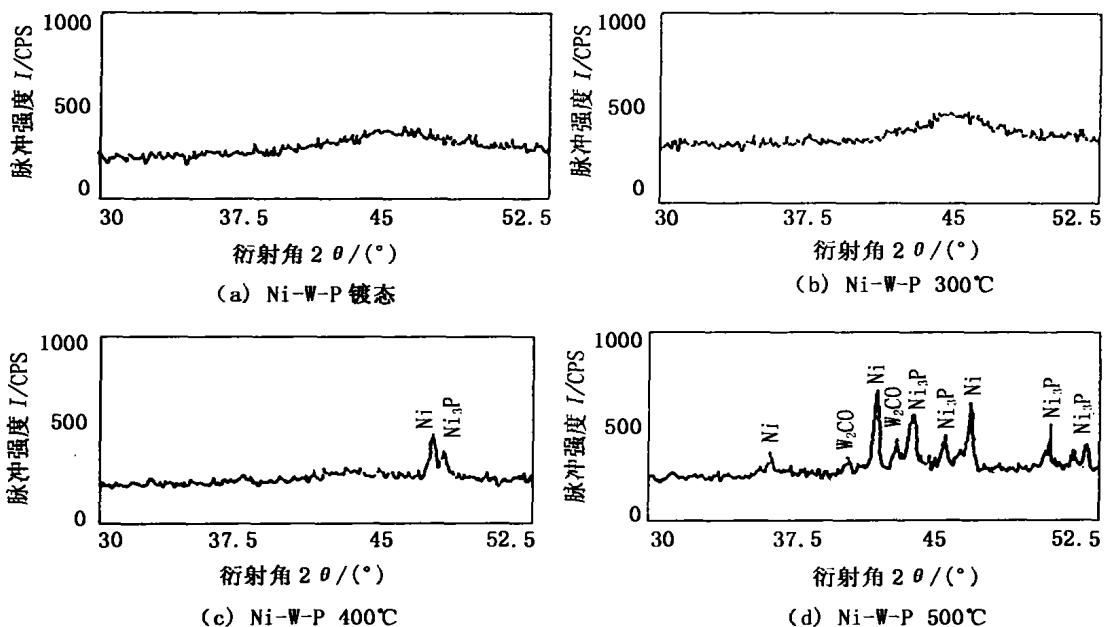


图 2 镀层 X 射线衍射图

由以上分析可知,Ni-W-P 镀层由于高熔点钨元素的加入,增强了原子间的结合力,对磷原子的扩散起钉扎作用,阻碍了第二相的析出,从而提高了合金的热稳定性^[5]。

3.4 热处理对合金耐蚀性的影响

由图 3 可以看出,镀态的非晶 Ni-P 及 Ni-W-P 合金都具有非常好的耐蚀性,这是由于非晶合金是均匀的单相组织,没有晶界等晶体缺陷,不易形成微电池。

较低温度(200℃以下)的热处理,对两种镀层的耐蚀性影响很小(图 3),这是因为此时合金虽发生了结构弛豫,但仍保持非晶结构。另外,镀态合金中磷含量高,在腐蚀介质中易在表面生成稳定的玻璃质的合金化钝化膜^[6],对材料起保护作用。

随热处理温度的升高,耐蚀性逐渐降低,Ni-P 及 Ni-W-P 分别于 400℃和 500℃左右达到最低值,且 Ni-P 镀所对应的腐蚀速率也大得多。这是因为随热处理温度的升高,非晶合金逐渐发生晶化,产生多种晶体缺陷;另外,由于 Ni₃P 的析出,使耐蚀性大大降低,在非晶体全部晶化后,耐蚀性达到最低值。

由图 3 还可看出,随热处理温度的继续提高,其耐蚀性反而又重新升高,这是由于晶化后的晶粒随温度的升高不断粗化,晶界面积不断减少所致。

4 结论

(1)电沉积 Ni-W-P 非晶合金镀层组织为胞状,细小、均匀、致密。随热处理温度的升高,首先发生结构弛豫,晶化后出现 Ni 和 Ni₃P 微晶;温度继续升高晶化过程加剧,到 500℃时晶化过程结束。(2)镀态非晶 Ni-W-P 和 Ni-P 合金都具有非常好的耐蚀性。随热处理温度的提高耐蚀性降低,分别于 500℃和 400℃左右腐蚀速率达到最大值,且前者比后者腐蚀速率明显偏大,热处理温度继续升高其耐蚀性又重新增强。

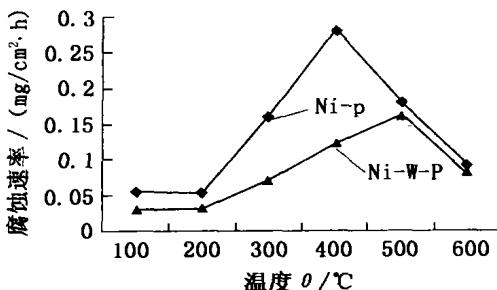


图 3 热处理对镀层耐蚀性能的影响

参考文献:

- [1] 唐密振.电镀合金原理与工艺[M].北京:国防工业出版社,1993.3-6.
- [2] 唐睿,姜秉元.化学镀 Ni-P 和 Ni-W-P 合金结构及性能的研究[J].表面技术,2000,29(3):5-7.
- [3] 贾淑果,姜秉元.电沉积 Ni-W-P 三元合金的组织结构与性能[J].材料保护,1999,32(4):6-7.
- [4] 何胜静,高梨如.非晶态材料及其应用[M].北京:机械工业出版社,1987.6-26.
- [5] 斯新位,朱勋.化学镀镍层的物理性能与磷含量的关系[J].表面技术,1997,26(5):13-14.
- [6] 李滨,李延祥.热处理对 Ni-P 基镀层耐高温腐蚀磨损性的影响[J].洛阳工学院学报,2002,23(4):28-30.

Micro Structure and Corrosion Resistance of Electro-Deposition Ni-W-P Amorphous Alloy

LI Jie-Qiong, JIANG Bing-Yuan

(Mater. Sci. & Eng. Coll., Henan Univ. of Sci. & Technol. Luoyang 471003, China)

Abstract: The change laws of structure and corrosion resistance of electro-deposition Ni-W-P amorphous alloy with temperature increasing in heat treatment are studied. The results show that the Ni-W-P plating still holds amorphous state under 300°C of heat-treatment temperature, but from 300°C begins to crystallize until 500°C, meanwhile, its corrosion rate goes high with the temperature increasing up to 500°C, then goes down.

Key words: Electro-deposition; Amorphous alloys; Crystallization; Corrosion resistance

(上接第 3 页)

Dynamics of Phase Transformation of Hot-rolled Cu-Ni-Si Alloy During Aging After Cold Deformation

WANG Dong-Feng, KANG Bu-Xi, LIU Ping, TIAN Bao-Hong, HUANG Jin-Liang

(Mater. Sci. & Eng. Coll., Henan Univ. of Sci. & Technol., Luoyang 471003, China)

Abstract: The phase transformation of Cu-Ni-Si alloy was reflected by its change of electric conductivity during aging, so, through which the dynamic equation of the alloy's phase transformation can be gained and, furthermore, on the basis of which two component equation of electric conductivity can be also attained. As a result of experiment, the calculated values of electric conductivity were well consistent with those of experiment. Consequently, the properties of alloy under some processing parameters can be forecasted so as to reduce the times and costs of experiment, and references can be provided to production.

Key words: Electrical conductivity; Aging; Copper nickel alloys; Equations of phase change