

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.09.001

45钢杆件化学镀Ni-Co-P及Ni-W-P镀层的性能比较

谭宇硕^{1*}, 容旭巍², 韩瀚¹,

(1. 石家庄邮电职业技术学院, 河北 石家庄 050021; 2. 石家庄学院 机电学院, 河北 石家庄 050035)

摘要: 本文在45钢杆件表面采用化学镀方法制备了Ni-P、Ni-Co-P以及Ni-W-P三种合金镀层, 比较并分析了三种镀层的物相结构、结合力、表面形貌、成分、硬度、耐磨性能和耐蚀性能, 以期明确Ni-Co-P镀层、Ni-W-P镀层的适用场合, 从而使杆件的耐磨性能或耐蚀性能得到更大程度的提高。结果表明, 三种镀层都具有非晶态结构, 与基体的结合力较好, 表面粗糙度相差不大。三种镀层的硬度分别是45钢硬度的2.9倍、3倍、3.2倍, 磨损量和腐蚀失重较45钢也都明显降低, 都可以用作45钢的表面保护层。相比之下, Ni-Co-P镀层更适用于提高杆件的耐蚀性能, Ni-W-P镀层更适用于提高杆件的耐磨性能。

关键词: Ni-Co-P镀层; Ni-W-P镀层; 化学镀; 硬度; 耐磨性能; 耐蚀性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Comparison of Properties of Ni-Co-P Coating and Ni-W-P Coating Prepared by Electroless Plating on Surface of 45 Steel Rod-Shaped Parts

TAN Yushuo^{1*}, RONG Xuwei², HAN Han¹

(1. Shijiazhuang Posts and Telecommunications Technical College, Shijiazhuang 050021, China; 2. School of Electrical and Mechanical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: In this paper, Ni-P, Ni-Co-P and Ni-W-P alloy coatings were prepared on the surface of 45 steel rod-shaped parts by electroless plating method. The phase structure, binding force, surface morphology, composition, hardness, wear resistance and corrosion resistance of the three coatings were compared and analyzed, so as to determine the applicable conditions of Ni-Co-P coating and Ni-W-P coating, and then improve the wear resistance or corrosion resistance of rod-shaped parts to a greater extent. The results show that all of the three coatings have amorphous structure, good adhesion to the substrate and little difference in surface roughness. The hardness of these three coatings is 2.9 times, 3

收稿日期: 2020-04-11

修回日期: 2020-05-16

通信作者: 谭宇硕, email: teacher_tan05@126.com

基金项目: 石家庄市科技技术研究与发展计划项目(191130751)

times, 3.2 times of that of 45 steel and the wear and corrosion weight loss of these three coatings are significantly lower than that of 45 steel, indicating that all of these three coatings can be used as surface protection layer for 45 steel. In contrast, Ni-Co-P coating is more suitable for improving the corrosion resistance of rod-shaped parts, and Ni-W-P coating is more suitable for improving the wear resistance of rod-shaped parts.

Keywords: Ni-Co-P coating; Ni-W-P coating; electroless plating; hardness; wear resistance; corrosion resistance

45钢被用于制造各种起导向和支撑作用的杆件,这类杆件对外观、耐磨性能和耐蚀性能等有较高的要求。为保证杆件色泽光亮而且具有较好的耐磨性能和耐蚀性能,在工业中一般采用化学镀Ni-P方式^[1]。然而在不同的应用场合,化学镀Ni-P已经无法完全满足要求。为进一步提高Ni-P镀层的性能,除了镀后处理(包括热处理、封孔、钝化处理等)外,通过向镀液中加入其它金属盐从而得到三元合金镀层,如Ni-Zn-P镀层、Ni-Co-P镀层、Ni-W-P镀层等,也是可行的解决方案。已有不少学者比较了Ni-P镀层和Ni-Co-P镀层的性能以及Ni-P镀层和Ni-W-P镀层的性能,发现在相同的测试条件下,Ni-Co-P镀层或Ni-W-P镀层的耐磨性能、耐蚀性能较Ni-P镀层都有提高^[2-6]。然而,针对某些特殊的应用要求在Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层两者当中应该如何选取,从而使杆件的耐磨性能或耐蚀性能得到更大程度的提高,目前还不太明确,这方面的报道较少。本文采用优化的镀液配方和前期研究得到的最佳工艺条件,分别在45钢杆件表面化学镀Ni-P、Ni-Co-P以及Ni-W-P三种合金镀层,并比较了三种合金镀层的性能,以期明确Ni-Co-P镀层、Ni-W-P镀层的适用场合,从而针对杆件某方面应用要求合理选择化学镀Ni-Co-P或Ni-W-P,使杆件的耐磨性能或耐蚀性能得到更大程度的提高。

1 实验

1.1 材料

实验材料为深圳市艾锦金属科技有限公司提供的45钢,制备成尺寸为30 mm×18 mm×1.5 mm的试样,并在试样边部钻孔。试样预处理工序及各工序使用的试剂或工具见表1。

1.2 化学镀Ni-P、Ni-Co-P和Ni-W-P合金

表2为优化的镀液配方和前期研究得到的最

表1 预处理工序及各工序使用的试剂或工具

Tab.1 Pretreatment process and reagent or tool used in each process

编号	工序	试剂或工具
1	抛光	电动磨头,1350 r/min,2 min
2	脱脂	除油液,60~70 °C,15~20 min
3	清洗	去离子水
4	活化	体积分数10%的盐酸,2 min
5	清洗	去离子水

佳工艺条件。根据前期研究得到的沉积速度,分别调节施镀时间,保证Ni-P镀层、Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层的厚度均为12 μm左右。

表2 镀液配方和工艺条件

Tab.2 Bath formula and process conditions

镀液配方和工艺条件	Ni-P	Ni-Co-P	Ni-W-P
NiSO ₄ ·6H ₂ O/(g·L ⁻¹)	20~25	20~26	14~18
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O/(g·L ⁻¹)	26~30	16~20	26~30
CoSO ₄ ·7H ₂ O/(g·L ⁻¹)	—	12~16	—
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/(g·L ⁻¹)	—	—	40~45
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O/(g·L ⁻¹)	20~25	35~50	45~50
NH ₄ Cl/(g·L ⁻¹)	—	20~26	—
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na/(mg·L ⁻¹)	50~60	50~60	50~60
pH	4.6~4.8	8.0~8.2	9.0~9.2
温度/°C	80	86	86

1.3 镀层性能测试

采用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪对镀层进行物相结构分析,实验条件:管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描角度范围20 °~80 °。

参考GB/T 5935-1986配制溶液:20 g/L氯化钠+10 g/L铁氰化钾,采用贴滤纸法测试镀层孔隙率。参考GB/T 5270-2005,采用划格法测试镀层结合力。

采用配备了能谱仪的JSM-6360LV型扫描电子显微镜对镀层进行表面形貌观察和成分分析,采用SJ-210型粗糙度仪测量镀层表面粗糙度。

采用HV-1000型维氏硬度计测试镀层硬度,施加在金刚石压头上的载荷为0.98 N,加载时间为15 s,各测五个点,同步记录硬度值。采用UMT型摩擦磨损试验机测试镀层耐磨性能,实验条件:对磨副轴承钢球(GCr15)、法向载荷1.96 N、旋转速度100 r/min、磨损时间8 min。

通过NaCl溶液浸泡实验测试镀层耐蚀性能,实验条件:溶液温度25℃、浸泡120 h。每隔24 h对试样称重,计算腐蚀失重。

2 结果与分析

2.1 镀层物相结构分析

图1为Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层的XRD谱图。从图1中看出,在 2θ 为 45° 附近,Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层都出现了宽化的衍射峰,说明两种镀层都具有非晶态结构。Ni-P镀层已被大量研究所证实为非晶态结构,在此不进行分析。结构化学理论指出,Fe、Co、Ni等过渡元素和B、Si、P等类金属元素的电负性相差较大,这使得它们之间的相互作用较强,极容易形成非晶态合金^[7]。非晶态材料具有长程无序、短程有序等特点,没有如同晶态材料般的结构缺陷,这使其具有较好的抵御局部腐蚀和磨损破坏的能力。

2.2 镀层结合力、表面形貌和成分分析

划格法测试结果表明,被分割成网格状的Ni-P

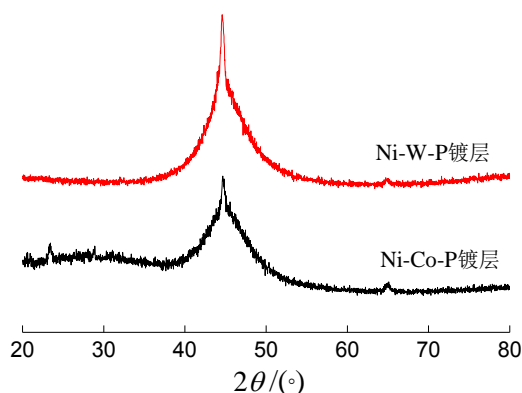
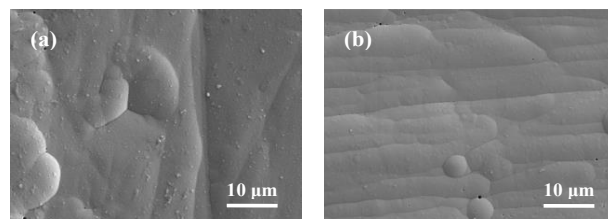


图1 Ni-Co-P和Ni-W-P镀层的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of Ni-Co-P coating and Ni-W-P coating

镀层、Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层均未出现剥落现象,说明镀层与基体的结合力较好,这是保证镀层性能得到充分发挥的基本前提。

图2为Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层的表面形貌。可见两种镀层都具有胞状形貌,且胞状物呈不均匀分布。前者的胞状物尺寸较大,但表面孔隙少。后者的胞状物尺寸较小,但表面孔隙多,沿着胞状物边界和条状沟壑处可见一些微小孔隙。对于化学镀层来说,孔隙不可避免,只是孔隙率高与低的区别。与Ni-P镀层(孔隙率为2.0个/ cm^2)相比,Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层的孔隙率都有所降低,分别为0.5个/ cm^2 和1.2个/ cm^2 ,前者明显低于后者,这有利于保证Ni-Co-P镀层具有良好的耐蚀性能。Ni-P镀层、Ni-Co-P镀层、Ni-W-P镀层的表面粗糙度相差不大,分别为0.356、0.348和0.351 μm 。



(a) Ni-Co-P镀层 (b) Ni-W-P镀层

图2 Ni-Co-P和Ni-W-P镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of Ni-Co-P coating and Ni-W-P coating

表3为Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层的成分,可知Ni-Co-P镀层的元素组成为Ni、Co、P、C和O,Ni-W-P镀层的元素组成为Ni、W、P、C和O。在两种镀层中都检测到C和O元素,这可能与镀层表面吸附有关。Ni-Co-P镀层中Ni、Co、P三种特征元素的质量分数分别为75.38%、6.02%、6.57%,Ni-W-P镀层中Ni、W、P三种特征元素的质量分数分别为77.35%、5.57%、6.89%,两种镀层都属于中磷镀层。

表3 Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层的成分

Tab.3 Composition of Ni-Co-P and Ni-W-P coating

元素含量/ (wt.%)	Ni	Co	W	P	C	O
Ni-Co-P镀层	75.38	6.02	—	6.57	10.12	1.91
Ni-W-P镀层	75.35	—	5.57	6.89	10.35	1.84

2.3 镀层硬度和耐磨性能分析

从表4中看出,Ni-P镀层、Ni-Co-P镀层、Ni-W-P镀层的硬度分别为532.1、550.7和593.4 HV,分别是45钢硬度的2.9、3.0和3.2倍。

45钢表面化学镀Ni-P、Ni-Co-P或Ni-W-P后其硬度提高的原因是,Ni-P镀层、Ni-Co-P镀层或Ni-W-P镀层在45钢表面沉积过程实际上是对45钢的硬化处理过程^[8]。

表4 45钢和三种镀层的硬度比较

Tab.4 Comparison of hardness of 45 steel and three coatings

样品	测试值/HV					平均值/HV
	测点1	测点2	测点3	测点4	测点5	
45钢	187.6	174.2	191.7	185.0	175.8	182.9
Ni-P镀层	533.1	528.7	540.0	536.5	522.3	532.1
Ni-Co-P镀层	565.2	543.1	550.6	532.8	562.0	550.7
Ni-W-P镀层	593.2	602.3	588.0	600.6	583.4	593.4

图3为45钢和三种镀层的磨损量。由图3可知三种镀层的磨损量都显著低于45钢的磨损量。

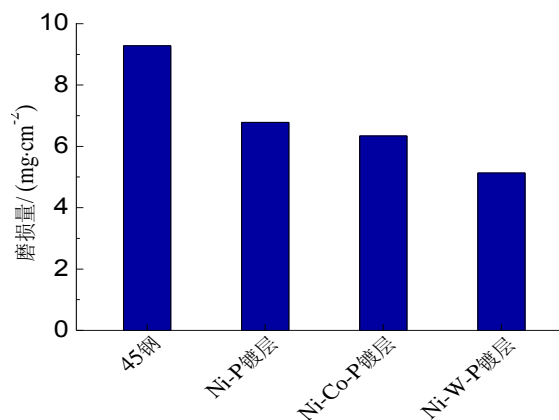


图3 45钢和三种镀层的磨损量

Fig.3 Wear loss of 45 steel and three coatings

该现象是由于45钢相对于对磨副轴承钢球来说属于偏软材料,在连续摩擦过程中会造成较大的磨损量,因此耐磨性能较差。而三种镀层相对于对磨副轴承钢球来说属于偏硬材料,尤其是Ni-W-P镀层,组织致密且自身硬度较高,使其不容易发生局部破坏和塑性变形,能够保持良好的韧性,因此磨损程度较轻,具有良好的耐磨性能。相比较而言,Ni-W-P镀层更适用于提高45钢的耐磨性能。

2.4 镀层耐蚀性能分析

从图4中看出,浸泡24 h后,Ni-P镀层、Ni-Co-P

与Ni-P镀层相比,Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层的硬度都有所提高,这是因为Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层都属于三元合金镀层,受多种不同金属元素的影响,沉积过程中会产生较大的内应力,从而表现出较高的硬度。Ni-W-P镀层的硬度较Ni-Co-P镀层提升了约8%,其原因是W原子与Ni、P原子共沉积形成了三元固溶体,引起较大的内应力,从而表现出较高的硬度。

镀层、Ni-W-P镀层的腐蚀失重很接近(约为0.4 mg/cm²),明显低于45钢的腐蚀失重。但随着浸泡时间延长,三种镀层的腐蚀失重显现出差异。例如,浸泡72 h后,Ni-Co-P镀层的腐蚀失重为0.89 mg/cm²,较Ni-W-P镀层的腐蚀失重下降了14%,较Ni-P镀层的腐蚀失重下降了20.5%。一般来说,腐蚀失重越低意味着镀层的耐蚀性能越好。虽然三种镀层都呈非晶态结构,不会发生NaCl溶液沿着晶界渗透的现象^[9],但孔隙的存在为NaCl溶液侵入镀层内部并逐步扩散创造了通道。由于Ni-Co-P镀层的孔隙率低于Ni-W-P镀层和Ni-P镀层,其致密度较高,对NaCl溶液侵入镀层内部形成较强的阻挡,故Ni-Co-P镀层的耐蚀性能好于Ni-W-P镀层和Ni-P镀层。

在整个浸泡实验周期内,Ni-P镀层、Ni-Co-P镀层、Ni-W-P镀层的腐蚀失重都明显低于45钢,说明三种镀层都可以起到较好的抗腐蚀作用,对45钢提供有效的保护。相比较而言,Ni-Co-P镀层更适用于提高45钢的耐蚀性能。

图5为Ni-Co-P镀层和Ni-W-P镀层浸泡120 h后的表面形貌,从图5(a)中看出,Ni-Co-P镀层表面显现出较多孔隙,最大的直径为微米级,最小的直径为亚微米级甚至纳米级,胞状物没有出现被腐蚀迹象。从图5(b)中看出,Ni-W-P镀层表面也显现出较多孔隙,出现了明显的腐蚀区域,胞状物遭到

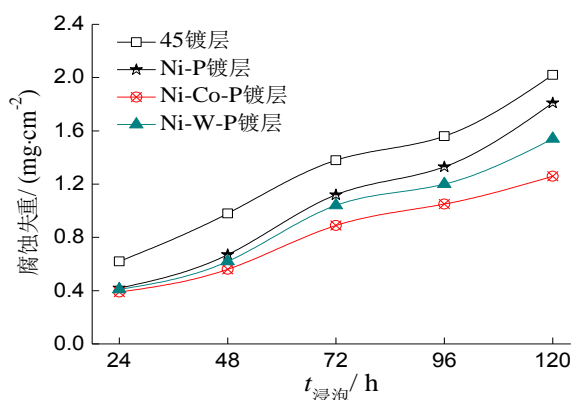


图4 45钢和三种镀层的腐蚀失重

Fig.4 Corrosion weight loss of 45 steel and three coatings

一定程度的腐蚀。相比较而言, Ni-Co-P 镀层的腐蚀程度较轻, 证实了其耐蚀性能较好。

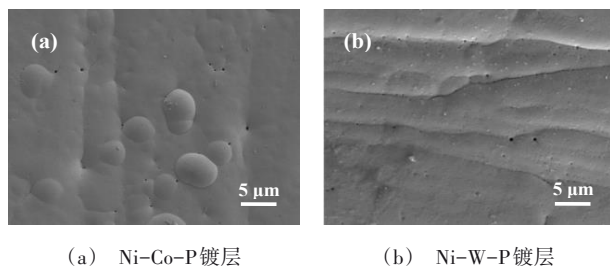


图5 Ni-Co-P和Ni-W-P镀层浸泡120 h后的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of Ni-Co-P coating and Ni-W-P coating immersion for 120 h

3 结论

(1) Ni-P 镀层、Ni-Co-P 镀层、Ni-W-P 镀层都具有非晶态结构, 与基体的结合力较好, 表面粗糙度相差不大。三种镀层都可以用作 45 钢的表面保护层, Ni-Co-P 镀层更适用于提高杆件的耐蚀性能, Ni-W-P 镀层更适用于提高杆件的耐磨性能。

(2) Ni-P 镀层、Ni-Co-P 镀层、Ni-W-P 镀层的耐蚀性能显现出差异主要由于孔隙率不同, Ni-Co-P 镀层的孔隙率最低, 其耐蚀性能相对较好。Ni-P 镀层、Ni-Co-P 镀层、Ni-W-P 镀层的耐磨性能显现出差

异主要由于硬度和沉积机理不同, W 原子与 Ni、P 原子共沉积过程中会引起较大的内应力, 故其硬度最高, 耐磨性能相对较好。

参考文献

- [1] 张庆乐, 付传起, 雍帆, 等. 四硼酸钠对化学镀镍磷非晶镀层镀速及耐蚀性能的影响[J]. 功能材料, 2015, 46(1): 1144-1147.
Zhang Q L, Fu C Q, Yong F, et al. The effect of sodium tetra borate on the deposition rates and corrosion resistance of electroless Ni-P amorphous coating[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(1): 1144-1147 (in Chinese).
- [2] Sarkar S, Baranwal R, Biswas C, et al. Optimization of process parameters for electroless Ni-Co-P coating deposition to maximize micro-hardness [J]. Materials Research Express, 2019, 6(4): 1547-1553.
- [3] 王梓杰, 王帅星, 周海飞, 等. 快速化学镀 Ni-Zn-P 合金工艺及镀层性能[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 25-30.
Wang Z J, Wang S X, Zhou H F, et al. Rapid electroless technique for Ni-Zn-P alloy coating and its properties [J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 25-30 (in Chinese).
- [4] Pranee R, Kanokwan S, Yuttanant B, et al. Factors affecting on the corrosion resistance of electroless Ni-Zn-P coated steel [J]. Key Engineering Materials, 2017 (751): 125-130.
- [5] Luo H, Leitch M, Zeng H B, et al. Characterization of microstructure and properties of electroless duplex Ni-W-P/Ni-P nano-ZrO₂ composite coating[J]. Materials Today Physics, 2018(74): 36-42.
- [6] 陶胜. Q235 碳钢化学镀 Ni-Fe-P 及 Ni-W-P 研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [7] 景欢旺. 结构化学[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [8] Yosuke K, Hiroshi F, Hiroyuki M. Age-hardening mechanism for nanocrystalline Ni-P alloys synthesized by electrodeposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2014 (253): 154-160.
- [9] 王冬朋. 非晶态结构对锆镍金属玻璃点蚀行为影响的研究[D]. 北京: 中国科学院金属研究所, 2012.