

铝合金化学镀 Ni-W-P 三元合金组织及性能的研究

姚怀^{1,2}, 范清华¹, 王喜然¹

(1. 河南科技大学, 洛阳 471003; 2. 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 洛阳 471003)

[摘要] 在铝合金表面化学镀 Ni-W-P 三元合金, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、差热分析(DTA)等测试手段对镀层的形貌、成分、组织结构及性能进行了研究。结果表明: 镀层完全覆盖基体, 表面由胞状物组成, 光亮均匀, 颗粒平均直径约为 7 μm。镀态时, 镀层硬度达到 HV610 左右, 属于均一单相体系, 有较高的耐腐蚀性; 若在 380 °C 进行热处理, 镀层中有 Ni 和 Ni₃P 晶体析出, 硬度达到 HV920 左右。环境温度较高时, W 的沉积可阻碍 Ni₃P 的析出, 延滞 Ni 合金的晶化过程, 使得 Ni-W-P 镀层比 Ni-P 镀层具有更好的热稳定性。

[关键词] 化学镀; Ni-W-P 合金; 组织结构; 性能

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0026-03

Study on the Microstructure and Properties of Electroless Ni-W-P Plating on Aluminium Alloy

YAO Huai^{1,2}, CHANG Qing-hua¹, WANG Xi-ran¹

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Henan Key Laboratory of Non-ferrous Metal Materials Science and Processing, Luoyang 471003, China)

[Abstract] The ternary Ni-W-P alloy coatings were deposited by electroless plating on aluminium alloy. The microstructure, constituents, organization structure and properties of the coating were investigated using XRD, SEM and DTA. The results show that the substrate is covered of Ni-W-P plating completely, the surface is composed of uniform crystalline grains, brightness and uniformity, the diameter of grains is about 7 μm, the hardness is reach to HV610, the coating is singlephase system and has better corrosion resistance. The crystallization of nickel as well as Ni₃P begin to come into being and the maximum hardness of Ni-W-P plating is about HV920 when heated at 380 °C. When the ambient temperature is high, the deposition of W can prevent the precipitation of Ni₃P and delay Ni alloy crystallization process, making Ni-W-P coatings than the Ni-P coatings has better thermal stability.

[Key words] electroless plating; Ni-W-P alloy; organization structure; properties

化学镀 Ni-P 合金镀层不仅具有较好的耐腐蚀性、耐磨性、热稳定性和机械性能, 还可赋予材料表面许多其他功能特性, 如钎焊性、可抛光性等, 因而在工业上得到广泛应用^[1-2]。随着高新技术的发展, 人们对材料的综合性能提出了更高的要求, 特别是高温下的耐蚀性和耐磨性, 因此常在 Ni-P 合金的基础上加入第 3 种元素得到三元合金膜, 如 Ni-W-P^[3-4]。Ni-W-P 合金镀层具有很多优点, 例如: 无论是镀态还是经热处理后, 结合力均较 Ni-P 镀层好; 硬度较高, 经热处理后可获得超过硬铬镀层的硬度; 熔化温度较高, 热稳定性较好; 具有较高耐酸性, 可在酸性环境中用作防护性镀层; 大大改善了 Ni-P 合金由于温度变化而引起电阻率变化的弊端, 可在电子工业上取代 Ni-P 合金用于薄膜

电阻^[5-11]。

由于化学镀获得的 Ni-W-P 合金镀层具有优良的热稳定性和比 Ni-P 合金镀层更好的耐腐蚀性及耐磨性, 因此, 该工艺不断被改进和完善。笔者以铝合金为基体, 成功地获得 Ni-W-P 化学镀层^[12], 并对其结构和性能进行了研究。

1 实验

1.1 制样

试样基体选用 H112 铝合金, 经除油和酸腐蚀后, 先在强碱性预镀液中进行闪镀, 然后在电子恒温不锈钢水浴锅(型号 DZKW-2)中进行化学镀 Ni-W-P 合金。预

镀镍溶液主要成分为:10 g/L NiSO₄,12.8 g/L C₆H₈O₇,用NaOH调节溶液pH为10~11,预镀温度为室温,时间30~60 s。化学镀Ni-W-P镀液组成如下:35 g/L NiSO₄,40 g/L Na₂WO₄,15 g/L CH₃COONa·3H₂O,25 g/L NaH₂PO₂,10 g/L (NH₄)₂SO₄,1 mg/L C₃H₆O₃,镀液pH值约为9.0,施镀温度85 °C,时间3 h。

1.2 热处理

将镀态试样在箱式电阻炉(型号SRJX-4-13)中加热1 h,电动控温,加热温度分别为200,300,350,400,450 °C。为了防止氧化,把试样放入放有木炭粉的石磨坩埚中,用木炭粉覆盖加热,加热完成后随炉冷却,取出样品。

1.3 性能测试

利用德国BRUX公司的D8ADVANCE型X射线衍射仪检测镀层的组织结构,仪器参数如下:X射线管功率3 kW,电压50 kV,电流50 mA,测角仪精度0.02°。利用日本附带能谱仪的JSM-5610LV型扫描电子显微镜观察镀层表面的微观组织形貌和测试成分组成,仪器参数如下:加速电压2~30 kV,放大倍率20~200 000倍,分辨率60 Å。采用MH-3显微硬度计测量镀层的硬度,加载量25 g,保载时间10 s。

耐腐蚀性能测试方法如下:样品先进行称量,然后分别放入温度为30 °C的15% H₂SO₄,10% HCl溶液中腐蚀30 min,取出后,用去离子水清洗,烘干后再次称量。根据试样腐蚀前后的质量、面积及腐蚀时间可计算出腐蚀率。

2 结果与分析

2.1 镀层的表面形貌及成分

经测量,镀层厚度为15.7 μm,表面光亮、呈金黄色。经能谱仪测定,镀层中Ni的含量为82.67%(质量分数,下同),P的含量为7.73%,W的含量为9.60%,属于中磷镀层。镀层的微观表面形貌见图1,可见镀层已完全覆盖基体,表面由胞状物组成,大小比较均匀,经测量,颗粒直径平均为7 μm左右,无明显

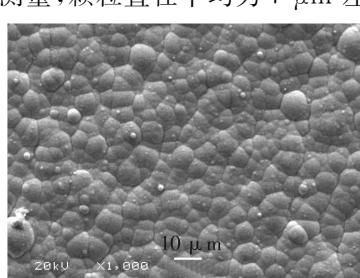


图1 Ni-W-P镀层的表面形貌

Fig. 1 SEM micrographs of surfaces of the Ni-W-P coatings

缺陷。EDS分析表明,镀层表面出现白色亮点是因为该处P含量较高。

2.2 热处理过程中镀层组织结构的变化

为了研究相变过程,对镀层进行了DTA试验,气氛为氮气,试验结果见图2。从图2可以看出,当温度达到336 °C时出现放热峰,即镀层在此温度下开始结晶,温度升高至345 °C时放热结束。

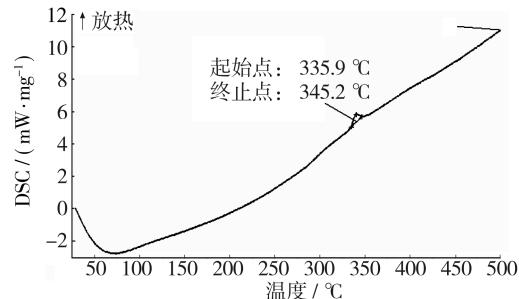


图2 Ni-W-P镀层 DTA 分析曲线

Fig. 2 DTA curve for the electroless coating Ni-W-P

分别对样品进行300,350,400,450 °C热处理,保温60 min,之后进行XRD衍射分析,分析结果见图3。从图3可以看出,镀态下的XRD图是一个漫散峰,说明镀态下的镀层组织是非晶态。加热温度为300 °C时,样品的XRD衍射峰没有发生变化,说明没有明显相变发生和新相析出;加热温度为350 °C时,Ni基发生重结晶,析出了Ni₃P,这与DTA分析结果一致;加热温度为400,450 °C时,对应Ni₃P的衍射峰增多且变得更加尖锐,说明在较高温度下热处理使得Ni₃P析出的数量增多。从XRD图可以看出,在350,400,450 °C热处理后的镀层由Ni和Ni₃P组成。中磷Ni-P镀层发生重结晶的温度一般为280~350 °C^[13],而文中制备的Ni-W-P镀层发生重结晶的温度明显高于此温度,这说明W的沉积阻碍了Ni₃P的析出,延滞了Ni合金的晶化过程,提高了镀层的热稳定性;因此,与二元Ni-P合金相比,Ni-W-P镀层显示了很好的热稳定性。

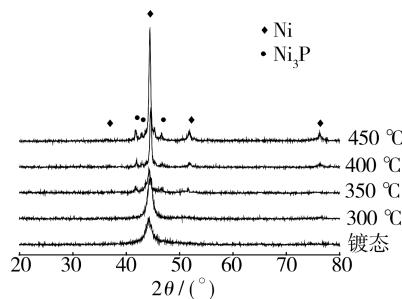


图3 Ni-W-P镀层在不同温度晶化处理后XRD分析

Fig. 3 The XRD patterns of the electroless Ni-W-P coating annealed at various heat-treated temperatures

2.3 镀层显微硬度分析

材料的硬度是决定材料耐磨性的主要因素,在相

同条件下,硬度高的材料耐磨性好。镀层的硬度测试结果见图 4,由图可见,镀层若在 380 ℃进行热处理,硬度 HV 可达最高值 920。镀层若在低于 200 ℃的温度保温 1 h,硬度随温度升高而降低,这是由于镀层发生了过饱和固溶体磷的偏聚,导致硬度逐渐降低。在 350 ℃保温 1 h 后,镀层硬度升高,这是由于 Ni 和 Ni₃P 晶体的析出引起晶格畸变,增加了镀层的塑变抗力,且 Ni₃P 具有较高强度,镀层得到强化。当在超过 380 ℃的温度下保温时,Ni 和 Ni₃P 晶体相晶粒长大,晶粒集聚粗化,使得强化作用降低,从而导致硬度降低。

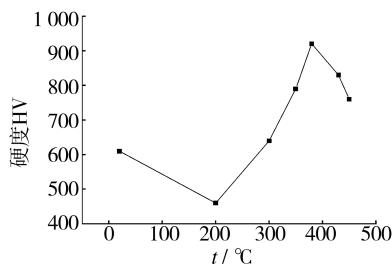


图 4 Ni-W-P 镀层硬度随加热温度的变化曲线

Fig. 4 The curve of hardness and heating temperature for the Ni-W-P plating

2.4 热处理对镀层耐腐蚀性的影响

化学镀 Ni-W-P 镀层经各温度热处理后,腐蚀实验数据见表 1。镀层镀态是非晶态,属均一单相体系,无晶界、亚晶界等晶体缺陷,很难构成电化学腐蚀微电池,腐蚀过程中因其表面 P 的富集抑制了合金的活性解溶,使得镀层具有很高的耐腐蚀性^[14],因此腐蚀率较低。热处理使镀层由非晶态组织向混晶、晶态组织转变,同时还有 Ni₃P 析出,增加了相界面、亚晶界和一定的晶体缺陷等,从而使得电化学微电池增多,因此镀层经过热处理后的腐蚀率高于镀态。热处理温度高于 350 ℃时,Ni₃P 等沉淀物集聚粗化,Ni 晶体结构进一步完善,形成电化学微电池的几率降低,使得镀层的耐腐蚀性比在较低温度下处理时有所增强。在 400 ℃以上进行热处理时,由于镀层与基体之间原子相互扩散,因此镀层具有很高的耐腐蚀性。

表 1 热处理前后镀层的腐蚀率

Tab. 1 Corrosion of heat treatment on coating

介质	腐蚀率/(mg · cm ⁻² · h ⁻¹)					
	镀态	200 ℃	300 ℃	350 ℃	400 ℃	450 ℃
15% H ₂ SO ₄	5.82	7.13	18.42	16.46	13.25	9.78
10% HCl	1.79	1.83	8.76	8.08	4.76	2.38

3 结论

1) H112 铝合金表面经过适当的前处理,可以直接化学镀 Ni-W-P 三元合金,所得镀层完全覆盖基体,

表面由胞状物组成,大小比较均匀,颗粒平均直径约为 7 μm,无明显缺陷。W 的共沉积阻碍了 Ni₃P 相析出,使 Ni-W-P 镀层比 Ni-P 镀层具有更好的热稳定性。

2) 镀态时,镀层硬度约为 HV606。经 380 ℃保温 1 h 后,镀层中有 Ni 和 Ni₃P 晶体析出,硬度达到最大值,约为 HV920。

3) DTA 和 XRD 衍射分析表明,镀层在 336 ℃开始结晶,并有 Ni₃P 晶体析出,当温度达到 360 ℃时结晶结束。镀态时,镀层属于均一单相体系,有较高的耐腐蚀性。热处理使镀层由非晶态向混晶和晶态组织转变,相对于非晶态和晶态组织,混晶态组织的耐腐蚀性较差。

[参考文献]

- Tien Shih-kang, Duh Jenq-gong, Chen Yung-I. Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties of Electroless Ni-P-W Alloy Coating During Cycle Test [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177: 532—536.
- Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, et al. Corrosion Resistance of Electroless Deposited Ni-P and Ni-W-P Alloys with Various Structures [J]. Materials Science and Engineering, 2004, 38(1): 98—103.
- El-Rehim S S A. Effect of Additives on Plating Rate and Bath Stability of Electroless Deposition of Nickel-phosphorus-boron on Aluminum [J]. Metal Finishing, 1996, 94(12): 29—33.
- 袁叔贵,陈元彩,雒敢峰,等.铝合金化学镀镍磷合金镀层的组织和相结构[J].金属热处理,1996,(2):16—20.
- Lima-Neto P D, Silva G P D, Correia A N. A Comparative Study of the Physicochemical and Electrochemical Properties of Cr and Ni-W-P Amorphous Electrocoatings [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(23): 4 928—4 933.
- Balaraju J N, Rajam K S. Electroless Deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P Alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 195(2,3): 154—161.
- Hamid Z A. Mechanism of Electroless Deposition of Ni-W-P Alloys by Adding Surfactants [J]. Surface and Interface Analysis, 2003, 35(6): 496—501.
- Koiwa I, Usuda M, Osaka T. Effect of Heat-treatment on the Structure and Resistivity of Electroless Ni-W-P Alloy Films [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1988, 135(5): 1 222—1 228.
- Balaraju J N, Jahan M, Rajam K S. Studies on Autocatalytic Deposition of Ternary Ni-W-P Alloys Using Nickel Sulphamate Bath [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3,4): 507—512.

(下转第 33 页)

3 结果及分析

2种算法拟合的模型的总均方误差和各断面均方误差非常接近,将数据绘制成断面漆膜厚度分布曲线,

并取断面 $x=40\text{ mm}$, $x=-90\text{ mm}$, $y=-15\text{ mm}$, $y=10\text{ mm}$ 进行比较,发现各断面预测值与实际测量值非常接近,而且2种算法的模型都具有较高的精度。见表4。

从程序运行方面来看,贝叶斯神经网络迭代412次

表4 试验结果及对比分析

Tab. 4 Experimental results and contrastive analysis

算法	迭代次数	总均方误差/ μm	断面均方误差/ μm			
			$x=40\text{ mm}$	$x=-90\text{ mm}$	$y=-15\text{ mm}$	$y=10\text{ mm}$
贝叶斯神经网络法	412	0.047 6	0.032 7	0.011 8	0.062 1	0.046 0
遗传算法	150	0.049 7	0.034 2	0.014 3	0.058 7	0.042 6

收敛,而且需要多次训练才能得到满意的效果;遗传算法在进化不到150代已经收敛,要优于神经网络模型。其次,贝叶斯神经网络对模型的训练样本规模有一定要求;而遗传算法在已知函数形式的情况下,所需要的测量数据可以相对少些。此外,神经网络不能提供函数的具体表达式,训练拟合的模型只是一个隐函数的形式,物理意义不明确,难以指导工程设计;遗传算法则在识别模型参数的时候,可以一并求得椭圆喷涂区域的几何参数,得到一个显函数,这对于进一步研究喷涂机器人的工艺轨迹规划非常有利,因此较为实用。

4 结论

1) 神经网络和遗传算法所拟合的模型与实际测量数据拟合的模型基本吻合,较好地完成了对实际工件沉积漆膜厚度的模拟,且具有较高的精度,证明了建模方法的正确性。

2) 相对于贝叶斯神经网络法,遗传算法迭代次数较少,建模速度较快,表现出更好的整体寻优能力,更适合油漆沉积率模型的建模。

3) 遗传算法可得到模型的具体方程表达式,为自

由曲面油漆沉积率模型的建立和工件喷涂提供了理论和算法实现依据,更方便应用于实际喷涂中工艺轨迹的优化和喷涂仿真系统的开发。

[参考文献]

- [1] 叶素萍. 汽车涂装实施清洁生产的途径[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 9—11, 18.
- [2] Hyotyniemi H. Minor Moves-global Results: Robot Trajectory Planning[C]// IEEE Conference on Decision and Control. USA: Honolulu, 1990: 16—22.
- [3] Antonio J K. Optimal Trajectory Planning Problems for Spray Coating[C]// International Conference on Robotics and Automation. 1993: 2 570—2 577. (余不详)
- [4] Asakawa Naoki, Takeuchi Yoshimi. Teachingless Spray-painting of Sculptured Surface by an Industrial Robot[C]// Proceedings-IEEE International Conference on Robotics and Automation. 1997. (余不详)
- [5] Arikán, Sahir Balkan M A, Tuna. Process Modeling, Simulation, and Paint Thickness Measurement for Robotic Spray Painting[J]. Journal of Robotic Systems, 2000, 17(9): 479—494.
- [6] 张永贵, 黄玉美, 高峰, 等. 喷漆机器人空气喷枪的新模型[J]. 机械工程学报, 2006, 42(11): 226—233.

(上接第28页)

- [10] Xu Rui-dong, Guo Zhong-cheng, Pan Jun-yi. Corrosion Resistance of Electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC-PTFE Composite Coating in Phosphoric and Ferric Chloride[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(3): 666—670.
- [11] Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, et al. Corrosion Resistance of Electrolessly Deposited Ni-P and Ni-W-P Alloys with Various Structures[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A381(1, 2): 98—103.
- [12] 姚怀, 王喜然, 范清华, 等. 溶液温度对铝合金化学镀Ni-W-P三元合金的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 61—63.
- [13] Zhang B W, Hu W Y, Zhang Q L, et al. Properties of Electroless Ni-W-P Amorphous Alloys [J]. Materials Characterization, 1996, 37: 119—122.
- [14] 卢燕平. Ni-P合金镀层在盐酸溶液中的耐腐蚀性[J]. 材料保护, 1991, 24(1): 17—20.