

化学复合镀 Ni-P-金刚石旋转弯曲疲劳性能的研究

周巧琴

(福州大学测试中心, 福建 福州 350002)

[摘要] 为研究 Ni-P 镀及 Ni-P-金刚石化学复合镀对 40Cr 钢疲劳性能的影响, 采用成组对比法进行旋转弯曲疲劳试验, 并用 SEM 对疲劳断口进行对比分析。结果表明: 与 40Cr 基底相比, Ni-P 镀件及 Ni-P-金刚石镀件的疲劳寿命显著降低, 经热处理后寿命进一步降低。镀态时 Ni-P-金刚石镀件比 Ni-P 镀件寿命相对较长, 而热处理后 Ni-P 镀件寿命略长。与基底相比, Ni-P-金刚石镀件主要是由于裂纹扩展区寿命降低, 而经热处理后的 Ni-P-金刚石镀件主要是裂纹萌生阶段寿命降低。综合试验结果得到: 镀件的疲劳寿命主要取决于 3 个因素, 一是镀层自身的脆性; 二是镀层与基底间的结合; 三是施镀过程中的吸氢。

[关键词] Ni-P-金刚石; 化学复合镀; 旋转弯曲疲劳

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0049-03

Study on the Properties of Rotating Bending Fatigue of Electroless Ni-P-diamond Composite Coating

ZHOU Qiao-qin

(Instrumental Analysis and Measurement Center, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

[Abstract] To study the influence of electroless nickel-phosphorus deposition or electroless nickel-phosphorus-diamond deposition on the fatigue property of 40Cr, the rotating bending fatigue experiments were finished by group comparative method, and the break morphology was observed by SEM. Results show that the fatigue life of samples with Ni-P coating or Ni-P-diamond composite plating is reduced comparing with 40Cr matrix material, and the fatigue life of rotating bending decreases more after heat-treatment. The fatigue life of samples with Ni-P-diamond composite plating is longer than that of samples with Ni-P plating, but the life of Ni-P plating sample becomes little longer than that of Ni-P-diamond composite plating samples after heat-treatment. The decline of fatigue life of specimens deposited is contributed to the decline of crack extending life, while the decline of fatigue life of specimens after heat-treatment is contributed to the decline of crack initiation life. The fatigue life of specimens with electroless coatings depends on three factors: the brittleness of the coating, the binding force between the coating and the matrix, and hydrogen-adsorption of matrix during the deposition process.

[Key words] Nickel-phosphorus-diamond; Electroless composite plating; Rotating bending fatigue

0 引言

化学复合镀镍是在化学镀镍的溶液中加入不溶性、惰性的各种固体微粒如 SiC、Al₂O₃、TiN 和金刚石等, 使之与镍磷合金共沉积, 从而获得各种不同物理化学性质镀层的一种工艺^[1]。由于金刚石复合镀层具有优良的物理化学性能, 如高硬度、低摩擦因数、化学稳定性及生物相容性等, 故广泛应用在航天工业、机械加工业、电器电子工业、地质钻探工业、建筑业等领域^[2-6]。利用金刚石作为复合粒子可获得硬度高、耐磨性能优异的复合镀层。对金刚石复合镀层的硬度、耐磨性等, 目前已有

大量的研究^[7-9], 而一个非常重要的问题是在提高硬度和耐磨度的同时, 复合镀层对疲劳性能的影响这方面的研究还很少, 本文主要研究了 Ni-P-金刚石不同复合镀件的旋转弯曲疲劳性能。

1 试验方法

1.1 镀液组成及施镀工艺

硫酸镍: 25g/L, 次亚磷酸钠: 20g/L, 醋酸钠: 14g/L, 络合剂: 柠檬酸 + 乳酸 (适量), 稳定剂: 碘酸钾 (适量), 温度: (86 ± 1) °C, pH 值: 4.4 ~ 4.6。

复合镀时加入 8g/L 的金刚石, 施镀 1h, 同时采用磁力搅拌器加热和搅拌。本研究采用的金刚石是深圳市宝安永美工具厂生产的六方金刚石, 粒径为 1μm 左右。

1.2 旋转弯曲疲劳试验样品的制备及试验方法

对于来自相同母体的不同种类试样, 如同一材料经过不同

[收稿日期] 2008-04-05

[基金项目] 福建省科技立项费用资助项目 (K96008); 福州大学科技发展基金资助项目 [XKJ (YM) 20017]

[作者简介] 周巧琴 (1974-), 女, 福建建阳人, 工程师, 在读硕士, 研究方向为材料显微分析。

的热处理后分出的不同种类试样,可以用对比分析的疲劳试验方法来比较不同热处理对材料疲劳性能的影响,同样地,基底材料经不同表面镀覆后镀件的疲劳性能也可以用对比试验的方法来加以研究。对比试验方法有成组对比法和成对对比法。成组对比法是将做比较的试样分为几组,在相同应力水平下进行试验,每组试样个数不少于5个,然后对每组试样的几个数据进行统计分析,得到反映两两间(组与组间)差异性的 t 变量。对比试验的前提是试验应在中等寿命区进行($10^4 \sim 10^5$),以保证对数疲劳寿命满足正态分布,才能采用相应的数据处理方法。

旋转弯曲疲劳试验采用成组对比疲劳试验法。作对比的试样有5组,第1组:基底40Cr,即未施镀试样;第2组:基底+Ni-P镀层(镀态);第3组:基底+Ni-P-金刚石复合镀层(镀态);第4组:基底+Ni-P-金刚石复合镀层($400^\circ\text{C} \times 1\text{h}$,空冷);第5组:基底+Ni-P镀层(经 $400^\circ\text{C} \times 1\text{h}$,空冷)。试验在PWC-600型纯弯曲疲劳试验机上进行。同样根据对比试验的要求,选择载荷为392.266N,试样标距部分应力560MPa。加载频率80Hz。

旋转弯曲疲劳断口形貌在XL30-ESEM型环境扫描电镜上观察拍照。

2 镀层形貌

沉积态的Ni-P镀层及Ni-P-金刚石复合镀层的形貌如图1所示。由图1a可见,Ni-P镀层不含颗粒,由于化学镀是一个均匀的沉积过程,镀层形貌反映出的是镀件原始表面的形貌特征,

原始镀件表面只经过简单磨制,因而镀层可见磨痕状线条,图中圆圈形貌是Ni-P镀层特有的胞状物。Ni-P-金刚石复合镀层中分布着许多颗粒,如图1b,颗粒分布比较均匀。

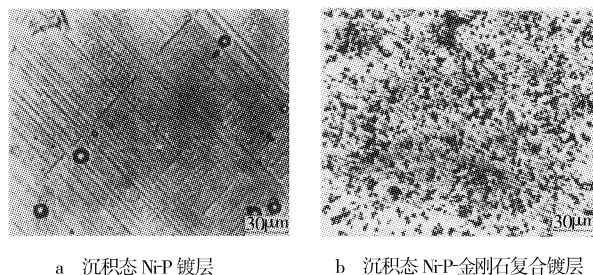


图1 镀层镀态表面形貌

Figure 1 Micrographs of coatings as deposited

3 对比试验结果及分析

旋转弯曲疲劳试验采用5组试样进行对比,根据对比试验的数据处理方法,对每组试样5个值计算方差 S 。由方差和 X 的平均值计算出代表 i 、 j 两组数据之间差异性的 t 变量(公式1),选用1个衡量两两间差异显著性的标准,取显著度 $\alpha = 5\%$ (即置信度为95%),由于自由度 $v = 2n - 2 = 8$,查表得衡量标准 $t_\alpha = 2.306$ (所得结果如表1所示)。

$$t_{ij} = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}_j}{\sqrt{S_i^2 + S_j^2}} \sqrt{n} \quad n = 5 \quad (1)$$

表1 对比试验结果

Table 1 Results of comparative tests

样品	基底 40Cr		基底 + Ni-P 镀层(镀态)		基底 + Ni-P-金刚石 复合镀层(镀态)		基底 + Ni-P 镀层 ($400^\circ\text{C} \times 1\text{h}$,空冷)		基底 + Ni-P-金刚石复合 镀层($400^\circ\text{C} \times 1\text{h}$,空冷)	
	$N(10^4)$	$X = \lg N$	$N(10^4)$	$X = \lg N$	$N(10^4)$	$X = \lg N$	$N(10^4)$	$X = \lg N$	$N(10^4)$	$X = \lg N$
1	9.80	4.99	7.80	4.89	11.20	5.05	5.76	4.76	4.83	4.68
2	10.6	5.03	7.30	4.86	7.20	4.86	3.00	4.48	4.28	4.63
3	12.3	5.09	10.9	5.03	8.00	4.90	3.18	4.50	4.55	4.66
4	9.30	4.97	7.53	4.87	10.6	5.02	4.00	4.60	4.60	4.66
5	9.40	4.97	8.00	4.90	7.10	4.85	4.80	4.68	5.00	4.70
平均值	10.28	5.01	8.27	4.91	8.80	4.94	4.15	4.60	4.66	4.67
方差	0.002 6		0.004 7		0.008 6		0.014 1		0.000 6	

注: N 为循环周次, X 是为计算 t 变量而对 N 取的对数, $X = \lg N$ 是疲劳试验数学计算中固有的公式。

通过比较 t_{ij} 与 t_α ,如果 $t_{ij} > t_\alpha$,则2组试样的疲劳寿命有显著差异,反之,则差异不明显。据此,可以得到下列结论:

1) 基底与Ni-P镀件相比较, $t_{12} = 2.618 > 2.306$,说明Ni-P镀件与基底的寿命有显著差别,通过比较寿命平均值可见,基底镀上Ni-P镀层后,平均寿命下降20%左右。

2) 基底与Ni-P-金刚石镀件, $t_{13} = 1.479 < 2.306$,说明Ni-P-金刚石镀件与基底的寿命的差别并不显著,但通过比较寿命平均值可见,基底镀上Ni-P-金刚石镀层后,平均寿命下降15%左右。

3) 基底与经热处理的Ni-P镀件相比较, $t_{14} = 13.4 > 2.306$,说明经热处理后的Ni-P镀层与基底的寿命有显著差别,通过比较寿命平均值可见,Ni-P镀件经热处理后,平均寿命与基底相

比下降近60%左右。

4) 基底与经热处理的Ni-P-金刚石镀件相比较, $t_{15} = 7.1 > 2.306$,说明经热处理后的Ni-P-金刚石镀件与基底的寿命有显著差别,通过比较寿命平均值可见,Ni-P-金刚石镀件经热处理后,平均寿命与基底相比下降50%左右。

5) 未经热处理的Ni-P镀件与Ni-P-金刚石镀件相比, $t_{23} = 0.582 < 2.306$,说明两者疲劳寿命相当。但比较平均寿命可见,Ni-P-金刚石镀件的疲劳寿命要略长于Ni-P镀件。

6) 经 $400^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 的热处理的Ni-P镀件与Ni-P-金刚石镀件相比, $t_{45} = 1.29 < 2.306$,说明两者疲劳寿命没有显著差异。但比较平均寿命可见,经热处理的Ni-P镀件疲劳寿命要略长于经热处理的Ni-P-金刚石镀件。

7) 未经热处理的 Ni-P 镀件与经过热处理的 Ni-P 镀件相比, $t_{24} = 7.37 > 2.306$ 。说明热处理前后的 Ni-P 镀件的疲劳寿命存在显著差异, 从平均寿命可知, 热处理使 Ni-P 镀件的疲劳寿命降低 40% 左右。

8) 未经热处理的 Ni-P-金刚石镀件与经过热处理的 Ni-P-金刚石镀件相比, $t_{35} = 5.04 > 2.306$, 说明经热处理与未经热处理的 Ni-P-金刚石镀件的疲劳寿命存在显著差异, 从平均寿命可知, 热处理使 Ni-P-金刚石镀件的疲劳寿命降低超过 50%。但从平均疲劳寿命看, 却是热处理后 Ni-P-金刚石镀件的疲劳寿命与基底疲劳寿命差异更大。这是由于经热处理后 Ni-P 镀件的 5 个试样寿命相当接近, 其方差很小, 而经热处理后 Ni-P-金刚石镀件的 5 个试样寿命数据的差异较大, 其方差较大。由公式 (1) 可见, 由于基底方差都一样, 因而另一种作比较的试样方差小会导致 t 参数变大。对 Ni-P 或 Ni-P-金刚石镀件而言, 虽然经热处理后 Ni-P-金刚石镀件的平均寿命降低幅度更大, 但由于子样试验数据分散性较大, 方差较大, 导致其 t 参数变小。因而可以说 t 参数反映了 2 种样品寿命差异性的置信度, 虽然差异大, 但由于获得这一差异的数据分散性大, 因而这种差异的置信度降低, 而虽然两者差别值小, 但数据分散性小的试样, 其差异的置信度更高。所以差异的显著性与差异的幅度并没有必然的联系。只有作比较的 2 种样品方差接近时, t 参数与平均疲劳寿命差异的幅度才相符合。

4 疲劳断口形貌观察

图 2、图 3、图 4 分别显示了基底、Ni-P-金刚石镀件及经热处理后的 Ni-P-金刚石镀件断口上 3 个区域的形貌, 由图可见, 基底与 Ni-P-金刚石镀件相比, 疲劳源条纹均很清晰精细 (图 2a, 3a), 但 Ni-P-金刚石镀件的裂纹扩展区条带不明显, 有解理特征, 可见许多微裂纹, 是脆性条带的特征 (图 3b), 而基底裂纹扩展区显示出韧性条带的特征 (图 2b), 终断区均可见韧窝 (图 2c、图 3c), 但基底的韧窝特征更大、更深。说明与基底相比, 镀态时镀件疲劳裂纹萌生改变不大, 而基底的脆化是其疲劳寿命降低的主要原因。造成这一现象的原因在于施镀过程中 (包括酸洗) 基底产生吸氢, 氢在试样中以原子形式存在, 原子态的氢集中在裂纹前端塑性区, 降低晶格聚力, 使裂纹扩展速度加快, 裂纹扩展阶段解理特征明显。Ni-P-金刚石镀件由于在施镀过程中不断搅拌, 因此, 镀件吸氢现象有所减弱, 故其寿命比 Ni-P-镀件略高一些。基底与热处理后的 Ni-P-金刚石镀件相比, 热处理后的 Ni-P-金刚石镀件, 疲劳源纹路很不清晰 (图 4c), 且很难找到疲劳源, 但其裂纹扩展区也有韧性条带 (图 4b), 且其终断区也显示出与基底相似的明显韧窝特征 (图 4c)。说明与基底相比, 经热处理后镀件的疲劳裂纹萌生很快, 而镀态时镀件的脆化经热处理后得到改善。造成其疲劳性能降低的原因在于镀层的脆化。组织分析表明, 镀层镀态为非晶态, 非晶态镀层处于热力学上的不稳定状态, 经 400℃、1h 的热处理后镀层发生晶化, 生成 Ni 和 Ni₃P 相, 镀层硬度大幅提高, 但同时变得很脆。在疲劳加载过程中, 脆性镀层产生裂纹, 且由于热处理造成基底与镀层界面处 Ni、Fe 元素的扩散, 使得界面结合力提高, 镀层开裂后直接切入基底, 使得裂纹萌生大大加速, 裂纹可直接切入基

底使基底萌生裂纹; 另一方面, 经热处理后由于镀态时吸氢的逸出, 使基底脆性得到改善, 因而裂纹扩展阶段解理特征不明显。

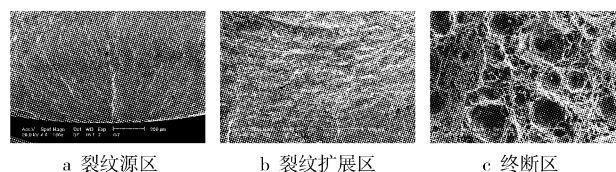


图 2 基体的疲劳断口形貌

Figure 2 Morphology of base fatigue break

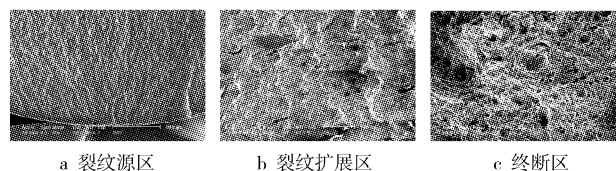


图 3 沉积态 Ni-P-金刚石镀层的疲劳断口形貌

Figure 3 Morphology of fatigue break of Ni-P-D specimen (as deposited)

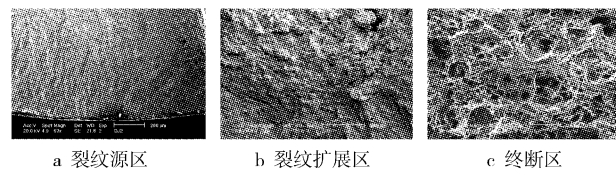


图 4 400℃、1h 的热处理 Ni-P-金刚石镀层的疲劳断口形貌

Figure 4 Morphology of fatigue break of

Ni-P-D specimen hot treated at 400℃ for 1h

5 结 论

综合旋转弯曲疲劳的试验结果可知:

- 1) 与 40Cr 基底相比, Ni-P 镀件与 Ni-P-金刚石镀件的疲劳寿命降低, 经热处理后疲劳寿命进一步降低。镀态时 Ni-P-金刚石镀件比 Ni-P 镀件寿命相对较长, 而热处理后 Ni-P 镀件寿命略长。
- 2) 与 40Cr 基底相比, 镀态时 Ni-P 镀件与 Ni-P-金刚石镀件主要是疲劳扩展阶段的寿命降低, 是由于基底的脆化造成的; 经热处理后镀件主要是疲劳裂纹萌生阶段的寿命降低, 这是由于热处理后镀层变脆, 并且由于热处理造成基底与镀层界面处 Ni、Fe 元素的扩散, 使得界面结合力提高, 镀层开裂后直接切入基底, 使得裂纹萌生大大加速。
- 3) 与基底相比, 镀件疲劳寿命的改变主要取决于 3 个因素, 一是镀层自身的脆性; 二是镀层与基底间的结合; 三是施镀过程中的吸氢。

[参 考 文 献]

- [1] 刘英, 张振国. 化学复合镀镍-磷-金刚石镀层性能的研究[J]. 热加工工艺, 2004, (3): 26-30
- [2] Garcia I, Franssaer J, Celis J P. Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 148 (2/3): 171-178

(下转第 64 页)

- [J]. Acta Materialia, 2002, 50:2075-2084
- [10] Liu G, Wang S C, Lou X F, et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening [J]. Scripta Materialia, 2001, 44:1791-1795
- [11] Dai K, Villegas J, Stone Z, et al. Finite element modeling of the surface roughness of 5052 Al alloy subjected to a surface severe plastic deformation process [J]. Acta Materialia, 2004, 52:5771-5782
- [12] Wang X Y, Li D Y. Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3939-3947
- [13] 赵新奇, 徐政, 张俊宝, 等. 40Cr 钢表面纳米层的微观结构 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 706-710
- [14] Wang Tiansheng, Yu Jinku, Dong Bingfeng. Surface nanocrystallization induced by shot peening and its effect on corrosion resistance of 1Cr18Ni9Ti stainless steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 4777-4781
- [15] Raja K S, Namjoshi S A, Misra M. Improved corrosion resistance of Ni-22Cr-13Mo-4W alloy by surface nanocrystallization [J]. Materials Letters, 2005, 59: 570-574
- [16] 邱诗龙, 任瑞铭, 王生武. 高能喷丸表面纳米化对工业纯钛疲劳性能的影响 [J]. 金属热处理, 2005, 30:282-285
- [17] 熊天英, 王吉孝, 金花子, 等. 0Cr18Ni9Ti 钢焊接接头表面纳米化及接头抗 H_2S 应力腐蚀性能的研究 [J]. 材料保护, 2005, 38(1):13-16
- [18] Umemoto M, Huang B, Tsuchiya K, et al. Formation of nanocrystalline structure in steels by ball drop test [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 383-388
- [19] Umemoto M, Todaka K, Tsuchiya K. Formation of nanocrystalline structure in carbon steels by ball drop and particle impact techniques [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375-377:899-904
- [20] Masahide Satoa, Nobuhiro Tsujib, Yoritoshi Minaminob, et al. Formation of nanocrystalline surface layers in various metallic materials by near surface severe plastic deformation [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2004, 5: 145-152
- [21] 王东坡, 宋宁霞, 王婷, 等. 纳米化处理超声金属表面 [J]. 天津大学学报, 2007, 40(2):228-233
- [22] Bohdan N Mordiyuk, Georgiy I Prokopenko. Ultrasonic impact peening for the surface properties' management [J]. Journal of Sound and Vibration, 2007, 308: 855-866
- [23] Mordiyuk B N, Prokopenko G I. Fatigue life improvement of a-titanium by novel ultrasonically assisted technique [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 437: 396-405
- [24] Tian J W, Villegas J Z, Yuana W, et al. A study of the effect of nanostructured surface layers on the fatigue behaviors of a C-2000 superalloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 468-470:164-170
- [25] Villegas Juan C, Dai Kun, Leon L, et al. Nanocrystallization of a nickel alloy subjected to surface severe plastic deformation [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 410-411:257-260
- [26] Zhang H W, Hei Z K, Liu G, et al. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment [J]. Acta Materialia, 2003, 51:1871-1881
- [27] 刘刚, 周蕾. 工程金属材料的表面纳米化技术(2) [J]. 纳米科技, 2006, 4(2):51-56
- [28] 李瑛, 王福会. 表面纳米化对金属材料电化学腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(1):6-8, 12
- [29] 吕爱强, 张洋, 刘春明, 等. 表面纳米化 316L 不锈钢在酸性介质中腐蚀性能的研究 [J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(2):129-132
- [30] 石继红, 武保林, 刘刚. 316L 不锈钢表面纳米化后腐蚀性能研究 [J]. 材料工程, 2005, 10: 42-46
- [31] 王志平, 王吉孝, 纪朝辉, 等. 表面纳米化 0Cr18Ni9Ti 焊接接头抗应力腐蚀性能 [J]. 焊接学报, 2007, 28(1):5-8

(上接第 35 页)

[参 考 文 献]

- [1] 张德生. 冶金设备用传热铜材料及表面强化技术 [J]. 山东冶金, 2002, 16(10):35-37
- [2] 赵必能. 铜的表面硬化技术 [J]. 国外金属热处理, 1993, 14(6): 48-50
- [3] 石子源, 丁志敏. 纯铜的表面弥散硬化及其性能 [J]. 大连铁道学院学报, 1998, 19(1):30-32
- [4] 张运, 武建军. 铜铝合金的内氧化 [J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(2):91-94
- [5] 周国洪, 李华伦, 胡锐. 铜铝合金的氧化分析 [J]. 西北工业大学学报, 2002, 20(2):176-178
- [6] 王武孝. 影响内氧化生成 Al_2O_3/Cu 表面复合层厚度及组织的因素 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(3):56-59
- [7] 万怡灶, 王玉林. Al_2O_3/Cu 合金复合材料的磨损特性研究 [J]. 材料工程, 1997, 20(11):6-11

(上接第 51 页)

- [3] 吕正茂, 李成明, 吕反修. 金刚石复合镀层的研究现状 [J]. 表面技术, 2003, 32(6):1-3, 10
- [4] 郭忠诚. 电沉积多功能复合材料的研究现状与展望 [J]. 云南冶金, 2002, 31(3):128-137
- [5] 周海飞, 魏洪侠, 王俊. 铸铝表面制备环保型 Ni-P-金刚石化学复合镀层 [J]. 表面技术, 2007, 36(5):50-52
- [6] 黄高山, 陶莉. 酸性化学镀镍-磷工艺研究 [J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(2):15-18
- [7] 谢华, 钱匡武, 陈文哲. Ni-P-金刚石化学复合镀层的耐磨性 [J]. 机械工程材料, 2002, 26(10):19-23
- [8] 廖强, 杜楠, 赵晴, 等. 化学复合镀镍-磷-金刚石工艺及性能的研究 [J]. 材料工程, 2006, 增 1:334-337
- [9] 张信义, 邓宗钢. 热处理对 Ni-P-金刚石复合镀层的结构及性能的影响 [J]. 热加工工艺, 1996, 3:32-33