

Yb 添加量对非晶态化学镀 Ni-Yb-P 镀层耐磨性能的影响

许乔瑜, 谢江芳, 何伟娇

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

[摘要] 采用化学镀方法制备了非晶态 Ni-P 和 Ni-Yb-P 镀层,研究了稀土元素 Yb 添加量对镀层硬度和耐磨性能的影响。结果表明,Ni-Yb-P 镀层的硬度随着 Yb 添加量的增加而提高,当镀液中 $\text{YbN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的添加量为 200 mg/L 时,镀态下镀层的耐磨性能最佳。磨损试验发现,镀态下非晶态 Ni-P 镀层的磨损机制为粘着磨损和犁削磨损,其耐磨性能较差;随着稀土添加量的增加,镀层耐磨性能提高,但稀土添加量过高时,镀层耐磨性能又会下降。

[关键词] 非晶态; 化学镀; Ni-Yb-P 镀层; 耐磨性能

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0038-03

Effect of Yb Addition Content in Solution on Wear Resistance of the Amorphous Ni-Yb-P Coating

XU Qiao-yu, XIE Jiang-fang, HE Wei-jiao

(College of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

[Abstract] The amorphous Ni-P and Ni-Yb-P coatings were prepared by means of electroless plating. The influence of different content of Yb on the hardness and wear resistance were researched. It shows that the hardness of Ni-Yb-P coating is increased with the increasing of Yb content, and the coating has the optimum wear resistance when the addition content of $\text{YbN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is 200 mg/L. The wear test shows that adhesion wear and microploughing wear both affect the process of plated Ni-P coating so that the wear resistance is worse. With the increase of Yb addition content, the wear resistance of coatings is improved, however, more Yb additon content can decline coatings' wear resistance.

[Key words] amorphous; electroless plating; Ni-Yb-P coating; wear resistance

化学镀 Ni-P 镀层具有耐磨性、耐腐蚀性好等优点,被广泛应用于化学、机械和电子等工业领域^[1-2]。为了进一步提高镀层的机械性能和摩擦性能,人们在其中引入了第三种元素(如 W,Co 和 Cu^[3-5])、微米或纳米粒子(如 SiC, Al_2O_3 和 TiO_2 ^[6-8])以及稀土元素(如 Ce,La,Y 等)^[9-10]。

稀土元素具有很高的化学活性和较大的原子半径,已应用于电镀、转化膜及化学热处理等表面处理工程中。有研究发现,可通过在化学镀 Ni-P 镀液中加入适量的稀土元素,使化学镀 Ni-P 合金镀层的耐蚀、耐磨、软磁等性能得到改善^[11-12]。目前对 Ni-La-P 和 Ni-Ce-P 镀层的研究较多,且大多数研究集中在镀层的耐蚀性能上。文中在酸性化学镀 Ni-P 镀液中添加 Yb 元素,获得了 Ni-Yb-P 镀层,研究了镀层的组织形貌、硬度和耐磨性能。

1 试验

1.1 化学镀

基材材料采用尺寸为 30 mm×40 mm×2 mm 的 Q235 冷轧钢板。化学镀工艺流程如下:热碱浴除油→热水冲洗→酸洗除锈→冷水冲洗→乙醇冲洗→冷水冲洗→活化→冷水冲洗→化学镀→冷水冲洗→吹干。活化采用 10%(文中未注明的百分数均为质量分数)的 HCl 溶液。

通过前期优化试验,确定了以酸性化学镀镍液获得 Ni-P 镀层的工艺条件^[13]: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20 g/L, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ 5 g/L, pH 值为 4.4(用 10%稀醋酸溶液和 10%NaOH 溶液调节),

[收稿日期] 2012-06-11; **[修回日期]** 2012-07-26

[作者简介] 许乔瑜(1955—),男,广东梅县人,博士,副教授,主要研究方向为金属材料表面工程。

施镀温度为 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$, 施镀时间为 2 h。在此基础上向镀液中加入 $0 \sim 300 \text{ mg/L}$ $\text{YbN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 以获得 Ni-Yb-P 合金镀层。

1.2 表征方法

用 1530VP 型扫描电镜 (LEO 公司) 观察样品的表面形貌, 用 Inca-300 型能谱分析仪测定镀层中 Ni, P 和 Yb 的含量。镀层显微硬度的测定采用 MH-5D 显微硬度计, 载荷为 50 g, 加载时间为 30 s。镀层相结构的分析采用 Dmax/III A 型全自动 X 射线衍射仪, 实验条件为: Cu-K α 靶, 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA。

在 M-2000 型磨损试验机上进行耐磨性能检测试验。下试样采用 $\phi 44.2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 GCr15 钢圆环, 硬度 60~63HRC; 上试样为切割后尺寸 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的镀层试样。试验时, 下试样以 214 r/min 的转速转动, 上试样保持静止, 加载载荷 147 N, 加载时间 10 min, 试验温度 20°C , 采用 20# 机油润滑。磨损试验完成后, 测定磨痕宽度, 并计算出磨损体积 V, 公式为:

$$V = 2 \times 7 \times \frac{bh}{3}$$

式中: b 为磨痕宽度; $h = R - \sqrt{R^2 - b^2/4}$ (R 为对磨环半径)。

2 结果及讨论

2.1 稀土添加量对镀层表面形貌及成分的影响

图 1 是镀液中添加不同量 $\text{YbN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (后文

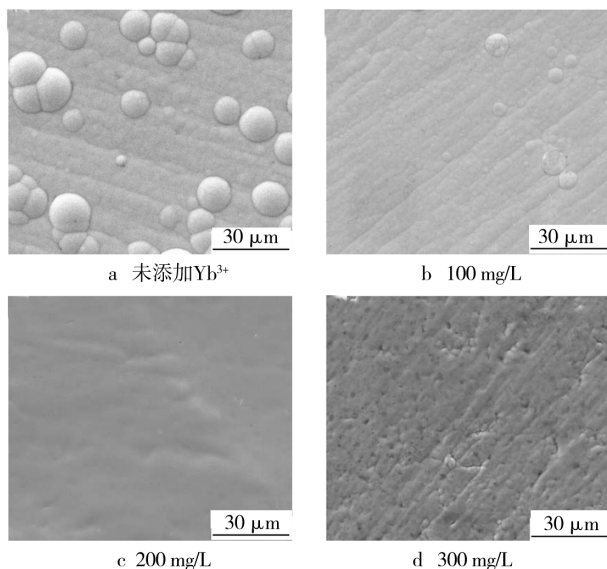


图 1 添加不同量 Yb^{3+} 所得镀层的 SEM 图

Fig. 1 SEM micrographs of coatings with different addition content of Yb^{3+} in solution

简称 Yb^{3+}) 所获镀层表面的形貌图。可以看出, 未添加稀土 Yb^{3+} 的 Ni-P 镀层表面呈现大量的胞状结构, 如图 1a 所示。随着镀液中稀土 Yb^{3+} 添加量的增加, 镀层表面胞状颗粒逐渐变小, 当 Yb^{3+} 的添加量达到 200 mg/L 时, 镀层具有平整的表面。不过, 进一步提高镀液中 Yb^{3+} 的含量时, 镀层表面的平整度降低, 粗糙度增加。胞状物产生的原因是, 由于已形成镀层的位置浓度下降, 使还原反应难以进行, 因而有利于在其它部位形核。当镀液中加入适量的稀土元素后, 由于其较高的活性, 易在缺陷处成为具有催化活性的核心, 提供优良的生长环境, 使晶核均匀长大, 故镀层表面平整。

当 Yb^{3+} 的添加量达到 200 mg/L 时, 能谱分析仪测得镀层中 Ni, P 和 Yb 的质量分数分别为 80.49%, 12.86% 和 6.65%, 而相同工艺条件下所得 Ni-P 镀层中 Ni 和 P 的质量分数分别为 86.76% 和 13.24%。由此可见, 稀土的加入降低了镀层中的磷含量。

2.2 稀土添加量对镀层硬度的影响

图 2 为镀液中添加不同量 Yb^{3+} 所得 Ni-Yb-P 镀层的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 随着镀液中 Yb^{3+} 含量增加, 镀层结构逐渐由非晶态向晶态转变。当 Yb^{3+} 的添加量小于 200 mg/L 时, 镀层衍射峰呈现较为宽化的半高宽, 表明镀层仍为非晶态结构; 当 Yb^{3+} 的添加量增加到 300 mg/L 时, 镀层已完全转变为晶态结构。

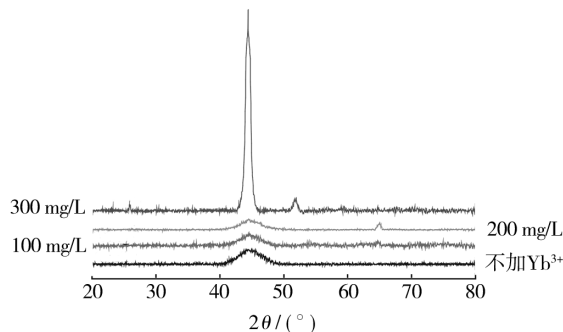


图 2 添加不同量 Yb^{3+} 所得镀层的 XRD 图谱

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of coatings with different addition content of Yb^{3+} in solution

表 1 是镀液中添加不同量 Yb^{3+} 所得镀层的镀态硬度值。由表 1 可知, 镀态下, Ni-P 镀层的硬度相对较低, 稀土元素 Yb 的加入使镀层的硬度总体上有所提高, 且硬度值随着稀土添加量的增加而增大。

在晶态结构的镀层中, 存在的晶界、位错、空位等缺陷会导致晶格畸变, 使镀层的微观塑性变形抗力增大, 从而使显微硬度增大。由此说明, 随着镀液中 Yb^{3+} 添加量的增加, 镀层获得相应的晶态结构, 这对硬度起到了一定的提高作用。

表 1 镀液中 Yb^{3+} 添加量对 Ni-P 镀层硬度的影响Tab.1 Effect of Yb^{3+} addition content in solution on the hardness of Ni-P coatings

Yb^{3+} 添加量 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	100	200	300
镀层硬度	567	594	640	689

2.3 稀土添加量对镀层耐磨性的影响

图 3 给出了镀液中 Yb^{3+} 含量对 Ni-Yb-P 镀层耐磨性能的影响。由图 3 可以看出,随着镀液中 Yb^{3+} 含量的增加,所得镀层的磨损体积量逐渐减小,说明耐磨性能逐渐提高。当 Yb^{3+} 添加量大于 200 mg/L 时,由于过量的 Yb^{3+} 使得镀层表面粗糙度增加,表面质量下降,因此镀层的磨损体积量稍有增大,耐磨性能稍有下降。

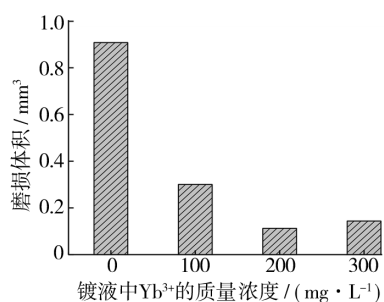
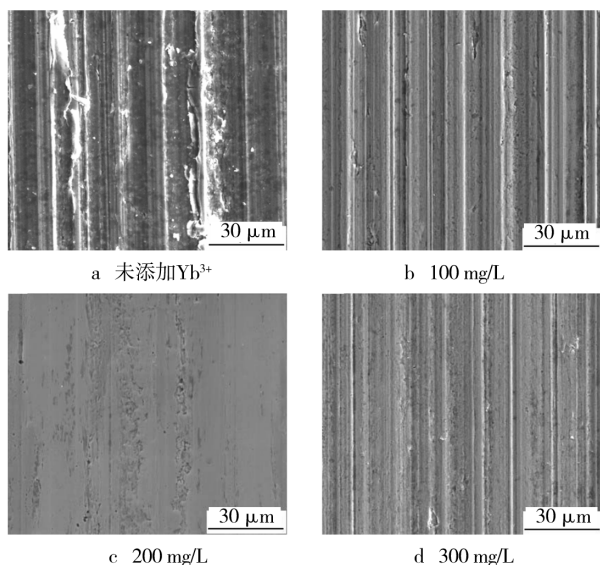
图 3 添加不同量 Yb^{3+} 所得镀层的耐磨性能Fig. 3 Wear resistance of coatings with different addition content of Yb^{3+} in solution

图 4 为镀液中添加不同量 Yb^{3+} 所得镀层的磨损形貌。从图 4a 可以看出, Ni-P 镀层有较宽的磨痕, 磨损面有犁沟存在, 并有严重的粘附和撕裂现象。硬度较低的非晶态 Ni-P 镀层与硬度较高的摩擦轮组成的

图 4 添加不同量 Yb^{3+} 所得镀层的磨损形貌Fig. 4 Wear surface morphologies of coatings with different addition content of Yb^{3+} in solution

摩擦副在磨损过程中,接触处的高压力使非晶态镀层磨损面发生塑性变形,导致出现冷焊现象,形成粘着效应;与此同时,硬度较高的摩擦轮对镀层磨损面起犁削作用,形成犁削效应。因此,在粘着磨损和犁削磨损两种机制的作用下,非晶态 Ni-P 镀层的耐磨性能较差。

从图 4b 和 c 可以看出,随着镀液中 Yb^{3+} 含量增加, Ni-Yb-P 镀层的粘着磨损和犁削磨损现象减少,表明镀层的耐磨性能得到提高。当镀液中 Yb^{3+} 含量为 200 mg/L 时,镀层磨损表面比较平整,只有轻微的犁沟和少量的剥落现象,如图 4c 所示,结合图 3 分析结果可知,该镀层具有最好的耐磨性能。Ni-Yb-P 镀层耐磨性能的提高与稀土 Yb 元素的特性有关。Yb 是一种表面活性元素,在化学镀过程中,会优先吸附于镀层基体上成为形核质点,使镀层的形核率增加,晶粒细小,起到细晶强化作用。在磨损过程中的高压作用下,镀层中细化的晶粒能承受较大的变形量,使镀层组织的塑性变形较均匀,减轻了磨损过程中的粘着效应,因而提高了镀层的耐磨性能。此外, Yb 原子具有较大的原子半径,固溶于镀层中能引起较大的晶格畸变,起到固溶强化作用,但因其固溶量甚少,因而对镀层硬度的提高有限。

由图 4d 可知,镀液中 Yb^{3+} 含量为 300 mg/L 时,镀层磨损面出现轻微的犁沟,并伴随着磨损体积增大。这是由于镀液中过量的 Yb^{3+} 降低了镀速,使镀层表面粗糙度增加,虽然此时镀层由于完全转变为晶态结构,硬度达到最大值,但由于镀层表面平整程度变差,在磨损过程中受力不均匀,因此耐磨性能稍微降低。

3 结论

- 1) 镀液中 Yb^{3+} 含量为 200 mg/L 时获得的 Ni-Yb-P 镀层表面平整且致密、光亮,表面质量达到最佳。
- 2) Ni-Yb-P 镀层的硬度随着镀液中 Yb^{3+} 含量的增加而提高。
- 3) 镀态下,非晶态 Ni-P 镀层的磨损机制为粘着磨损和犁削磨损,其耐磨性能较差。稀土 Yb^{3+} 的加入提高了镀层的耐磨性,镀液中 Yb^{3+} 含量为 200 mg/L 时,镀层具有最佳的耐磨性能。

[参 考 文 献]

- [1] KANTA A F, VITRY V, DELAUNOIS F. Wear and Corrosion Resistance Behaviors of Autocatalytic Electroless Plating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486 (1/2): L21-L23.

(下转第 72 页)

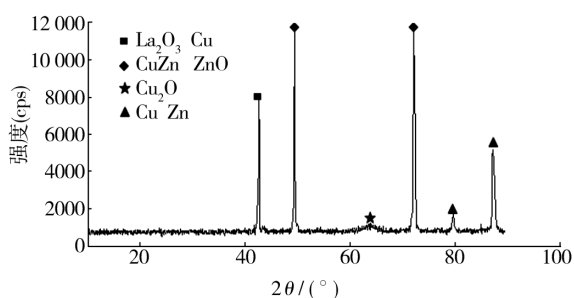


图4 XRD谱

Fig. 4 XRD spectra

和 Cu 等相。由电化学反应可知,铜合金的腐蚀中,纯铜为阳极,故溶液中存在 Cu^{2+} , Cu^{2+} 在特定的条件下还原为 Cu^+ ; CuZn 作为阴极,不参加反应, CuZn 可能是由于钝化膜层薄而对基体衍射的结果^[5-6]。所以推测,钝化膜的主要成分包括 Cu_2O , ZnO 及 La_2O_3 。

3 讨论

由于 La/BTA 的协同作用,使试样阳极极化曲线的腐蚀电流减小,腐蚀电位正移,说明 La/BTA 抑制了阳极反应;Nyquist 图显示, La/BTA 钝化膜的耐蚀性能最强,说明 La/BTA 对铜缓蚀有良好的协同作用。铜试样经 La/BTA 处理后,表面形成的稀土转化膜具有龟裂状结构,与复合材料 6061-SiC 的表面结构

相似,均匀、致密,具有很好的耐蚀性。La/BTA 钝化膜的主要成分应为 Cu_2O , ZnO 及 La_2O_3 , BTA 可能吸附在基体表面或与稀土形成络合物,从而阻止基体的腐蚀。

[参考文献]

- [1] 赵楠. 添加少量 SnAl 的铜合金的耐蚀性能研究[D]. 长沙:中南大学,2002.
- [2] 罗正贵,闻获江. 铜的腐蚀及防护研究进展[J]. 武汉化工学院学报,2005,27(2):17-20.
- [3] HINTON B R W. Corrosion Prevention and Chromates: the end of an Era[J]. Metal Finishing, 1991, 89(9):55-61.
- [4] HINTON B R W. Cerium Conversion Coating for the Corrosion Protection of Aluminum[J]. Materials Forum, 1986, 9(3):162-173.
- [5] 张保红. 铜锌合金着色技术及其机理的研究[D]. 天津:河北工业大学,2005.
- [6] BARRERA A, VINIEGRA M, BOSCH P, et al. Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 Catalysts Prepared by Sol-gel: Characterization and Catalytic Activity in the NO Reduction by H_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001(34):97-111.
- [7] CHEONG Woo-jae, LUAN Ben L, SHOESMITH David W. Protective Coating on Mg AZ91D Alloy—The Effect of Electroless Nickel (EN) Bath Stabilizers on Corrosion Behavior of Ni-P Deposit[J]. Corrosion Science, 2007, 49(4):1777-1798.
- [8] WU F B, TIEN S K, CHEN W Y, et al. Microstructure Evaluation and Strengthening Mechanism of Ni-P-W Alloy Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178:312-316.
- [9] 宣兆龙,张倩. Ni-Co-P/EG 复合材料制备及其电磁性能研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(4):22-24.
- [10] LIU Y, ZHAO Q. Study of Electroless Ni-Cu-P Coatings and Their Anti-corrosion Properties[J]. Applied Surface Science, 2004, 228(1/2/3/4):57-62.
- [11] GOU Y N, HUANG W J, ZENG R C, et al. Influence of pH Value on Electroless Ni-P-SiC Plating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 20(2):674-678.
- [12] HAMDY A S, SHOEIB M A, HADY H, et al. Corrosion Behavior of Electroless Ni-P Alloy Coatings Containing Tungsten or Nano-scattered Alumina Composite in 3.5% NaCl Solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(1):162-171.
- [13] CHEN W W, GAO W, HE Y D. A Novel Electroless Plating of Ni-P-TiO₂ Nano-composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(15):2493-2498.
- [14] 朱焱,尤莲,宋婷婷. 稀土镧对化学镀镍-磷工艺及性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(3):20-22.
- [15] LI J Z, TIAN Y W, LI Y, et al. Effect of Rare Earth Addition on Structure and Properties of Ni-P Coating on SiC_p/Al Composites[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(5):769-773.
- [16] 郭毅,鲁彦玲,杜仕国. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(4):63-65.
- [17] SONG Y H, WEI G, XIONG R C. Properties and Structure of RE-Ni-W-P-SiC Composite Coating Prepared by Impulse Electrodeposition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2):363-367.
- [18] 许乔瑜,何伟娇. 非晶态化学镀 Ni-P-Yb-ZrO₂ 复合镀层的工艺研究[J]. 表面技术, 2010, 39(6):75-79.

(上接第40页)