

非晶态镍磷合金的组织结构与性能^①

吴玉程 邓宗钢

(合肥工业大学材料科学与工程系, 合肥 230009)

摘 要 研究了化学沉积非晶态镍磷合金的组织结构与性能。结果表明, 随着沉积层中磷含量的增加, 合金的非晶化趋势提高, 非晶态镍磷合金层的硬度和耐磨性能下降, 且明显低于晶态镍磷合金; 经过大于 613 K 的时效处理, 非晶态镍磷合金晶化且有 Ni_3P 生成, 沉积层的硬度和耐磨性得以提高并超过晶态合金; 非晶态镍磷合金经过时效处理晶化后且组织结构发生变化, 耐腐蚀性能下降, 硬化性能则提高。

关键词 非晶态 镍磷合金 组织结构 硬化性能

中图法分类号 TG113.12 TG113.25

化学沉积态的镍磷合金, 其组织结构不是固定的, 随着沉积层中的磷含量改变, 镍磷合金的组织结构从晶态固溶体逐渐向非晶态过渡^[1]。显然, 镍磷合金组织状态的改变会引起性能的变化^[2, 3]。根据应用的对象和性能要求, 必须选择恰当的处理条件与组织状态, 镍磷合金才能产生相应的性能。

镍磷合金突出的性能便是抗腐蚀和耐磨性能^[4]。非晶态镍磷合金产生具有比晶态合金更优异的抗腐蚀性能, 且应用效果很好, 这已有大量的研究报导^[5, 6]。但是非晶态镍磷合金的耐磨未必达到抗蚀的水平, 何况许多场合既要求耐磨又要抗蚀, 非晶态镍磷合金的两种性能不能获得最佳配合。由此, 作者针对目前有关非晶态镍磷合金耐磨性能的研究与应用的提法, 认为非晶态镍磷合金的硬化与耐磨能力有限, 可是其性能的潜力很大, 故进行本文的工作。

1 实验方法

1.1 镍磷非晶态合金的制备

非晶态镍磷合金沉积的基体材料为 45 钢 (淬火+ 回火处理, HRC 47), 尺寸 7 mm × 7 mm × 30 mm; 铜片 20 mm × 30 mm。试样经过预处理后, 进行化学沉积处理。沉积采用典型的酸性溶液, 其组成为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20~ 30 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10~ 20 g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15~ 30 g/L, Pb^{2+} 0.01 g/L, 操作条件为 pH 4.2~ 5.0, 温度 80~ 90 °C。

非晶态镍磷合金的磷含量分别为 8.5%, 10.0%, 11.7%, 沉积层厚度为 30~ 40 μm。对镍磷合金进行时效处理, 处理温度 448~ 873 K, 时间在 1 h 内变化。

1.2 组织与性能测试分析

采用 D-max/rB X-ray 衍射仪和 H-800 透射电镜决定镍磷合金沉积层的组织结构, 在 DSC-2C 型示差热扫描仪上研究镍磷合金的组织结构变化, 扫描速度 10 °C/min。用 Olympus 光学显微镜, S-570 扫描电镜观察沉积层的显微组织和磨损表面形貌。

用浸泡法测定腐蚀失重, 溶液为 5% NaCl, 10% HCl, 室温; 分别以三块试样浸泡三个周期(每周期 20 d)测定失重量, 取其平均

① 国家机械工业发展基金资助项目 91J50503 收稿日期: 1997- 08- 26; 修回日期: 1998- 03- 23

吴玉程, 男, 36 岁, 副教授

值。硬化性能则以显微硬度和耐磨性能来反映。采用 71 型显微硬度计, 载荷 1N, 保载时间 30s; 在 MM-200 磨损试验机上按常规进行滑动磨损试验。用 DM-5 读数显微镜测量磨痕宽度, 然后根据下列公式计算出磨损体积, 以作出 $\Delta V-t$ 磨损曲线。

$$\Delta V = [R^2 \cdot \arcsin b/2R - b/2 \sqrt{R^2 - (b/2)^2}] \cdot L \quad (1)$$

式中 V —磨损体积, mm^3 ; R —下试样半径, mm ; L —磨痕长度, mm ; b —磨痕宽度, mm 。

2 实验结果与分析

2.1 镍磷非晶态合金的形成与热稳定性

化学沉积镍磷合金是一种可以控制的, 自催化的化学还原过程。沉积层的成分受控于磷含量的变化, 改变溶液的组分和操作条件, 就能得到不同磷含量的 Ni-P 合金, 且组织结构发生变化, 如图 1 所示。

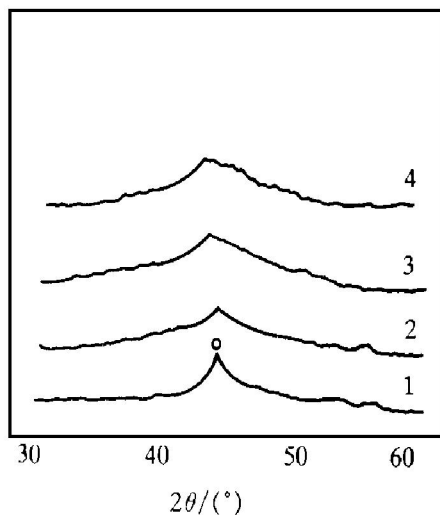


图 1 Ni-P 合金的 X 射线衍射图像

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni-P alloys

1—7.0% P; 2—8.5% P;
3—10.0% P; 4—11.7% P

磷原子的加入, 干扰了镍的沉积结晶, 使结晶逐渐变得不完善, 随着磷含量的提高, 镍磷合金向非晶态过渡。图 1 是 Ni-P 合金的 X 射线衍射图像, 由图可以看出, 随着沉积层中

磷含量的增加, X 射线衍射线条愈加漫散宽化, 在 $2\theta = 45^\circ$ 处呈最大衍射强度, 并向两侧漫散开来, 呈“馒头”状, 表现出典型的非晶态特征, 尤其是 Ni-P 合金的磷含量超过 7.0% 时, 其非晶态特点更加明显。

从图 2, 3 的 DSC 扫描曲线和 X 射线衍射图像可知, 在小于 573 K 温度加热, 非晶态镍磷合金仍保持其状态, 但 DSC 曲线有所变化, 衍射强度在 $2\theta = 45^\circ$ 处增大, 说明在较低温度下加热, 给非晶态镍磷合金体系提供了一定的能量, 系统中原子发生迁移, 逐渐发生结构弛豫^[7], 使原子组态进一步改变, 体系向稳定态发展。

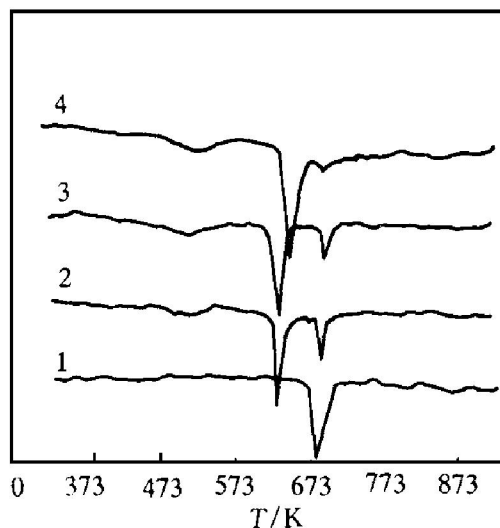


图 2 Ni-P 非晶态合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of amorphous Ni-P alloys

1—7.0% P; 2—8.5% P;
3—10.0% P; 4—11.7% P

达到一定温度时, 非晶态镍磷合金经低温结构弛豫, 逐渐向晶态转化。8.5% P, 10.0% P 和 11.7% P 合金分别处于亚共晶和过共晶(共晶点 11.0% P)成分, 具有不同的晶化过程。加热到 613 K, 亚共晶合金首先析出镍晶体, 然后有 Ni_3P 析出, 在 DSC 曲线上出现两个放热峰, 与 XRD 图像对应, 温度再升高, 完全转变成晶态; 过共晶非晶态合金在 613 K 晶化析出 Ni_3P , 随着温度升高, Ni_3P 数量增多, 非晶部分又转变成 Ni_3P 和 Ni, 然后完全

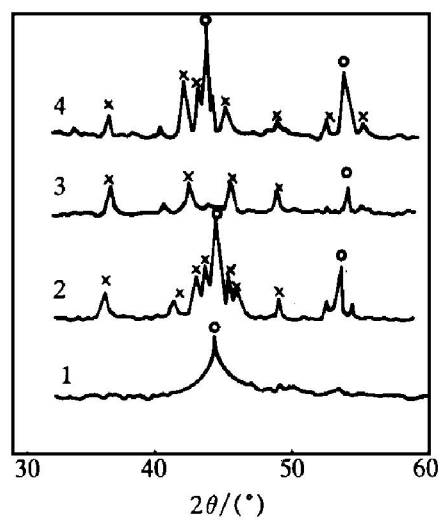


图 3 Ni-P 非晶态合金的 XRD 图像

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of amorphous Ni-P alloys

1—10.0% P, 613 K; 2—10.0% P, 673 K;
3—11.7% P, 613 K; 4—11.7% P, 673 K

晶化。

2.2 非晶态镍磷合金的硬化特性

从表 1 可以看出，非晶态镍磷合金的硬度低于晶态合金沉积层，随着磷含量的提高而降低。通常非晶态合金具有高强度和高硬度，非晶态镍磷合金表现出低的硬度，这与非晶态 Ni-P 合金的组织状态和沉积特点有关。晶态镍磷合金系镍的过饱和固溶体，磷的固溶造成镍晶格畸变和细化晶粒^[8]，故合金层具有较高的硬度；非晶态镍磷合金沉积过程中，磷的大量增多，镍的晶格特征逐渐丧失，磷原子和镍原子的关系不在是固溶的情况，而是混合中有所偏聚，类似液-固两相混合的组织状态自然强度不够。

镍磷非晶态合金经过时效处理，其组织状

表 1 非晶态 Ni-P 合金的硬度(Hv0.1)

Table 1 Hardness of amorphous Ni-P alloys (HV0.1)

Alloy state	7.0% P	8.5% P	10.0% P	11.7% P
As plated	560	495	480	470
473 K, 1 h	630	550	520	500
613 K, 1 h	710	745	820	870
673 K, 1 h	960	990	1 030	1 020
873 K, 1 h	470	540	615	640

态发生变化，合金的硬度也随之改变。对于 7.0% P 晶态固溶体合金，时效处理温度提高，沉积层内磷原子在一定的晶面上偏聚，引起更大的晶格畸变，以及磷的偏聚区与镍晶格构成的共格关系产生的应力场，都使沉积层硬度上升。所以 473, 613 K 温度加热，硬度呈上升趋势，温度升高到 673 K，沉积层内沉淀析出弥散细小的第二相 Ni₃P，硬度达到最大值，超过 673 K 加热，第二相聚集粗化，硬度便下降，其整个硬化过程符合沉淀强化机制；非晶态 Ni-P 合金随着加热温度的提高，逐渐发生晶化和系统内原子组态的调整，故经过 473 K 时效处理，合金硬度开始上升，加热到 613 K 晶化物出现，增加了整个组织的塑性变形抗力，硬度迅速升高，到 673 K 时合金已晶化完毕，组织中已有很多的 Ni₃P 存在，硬度达到最高值，然后晶粒长大，组织粗化，硬度开始下降，非晶态 Ni-P 合金的硬化过程在于 Ni₃P 的分散强化作用。

从加热到 673 K 以后的硬度值可看出，随着沉积层中磷含量的增加，合金的硬度值越高，而且硬度值下降的趋势愈加缓慢。结合每一成份 Ni-P 合金的 673 K 硬度值和磷含量与 Ni₃P 的体积分数关系^[9]来看，磷含量对最高硬度值的影响并不大，也可以说 673 K 时所产生的强化效果差不多，但是磷含量增加，硬质相的体积分数加大，对于保持较高温度处理后的硬化性能具有关键作用。

2.3 非晶态镍磷合金的耐磨性能

由图 4, 5 可以发现，沉积态非晶态镍磷合金的耐磨性和硬度具有同样的变化趋势，磷含量越高，非晶态镍磷合金的磨损体积越大，磨损体积高于晶态合金。这由于非晶态的结构组态决定了原子结合力比较弱，在磨损过程中，原子容易发生滑动，整个组织抵抗塑性变形的能力差，使得磨损体积加大；而晶态镍磷合金具有很高的晶格畸变程度，造成的应力场增加了合金的塑变抗力，不容易发生磨损。

经过时效处理后，非晶态镍磷合金将逐步

发生晶化, 组织状态产生根本性的转变, 合金

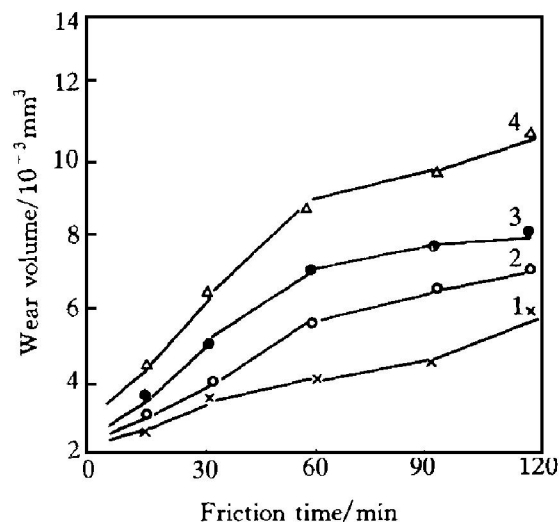


图4 镍磷合金的磨损特性曲线

Fig. 4 Wear curves of Ni-P alloys

1—7.0% P; 2—8.5% P; 3—10.0% P; 4—11.7% P

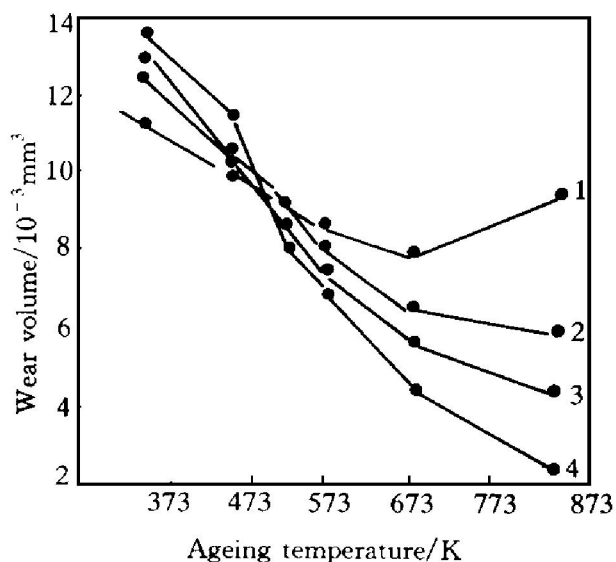


图5 时效对镍磷合金耐磨性的影响

Fig. 5 Effects of aging on wear resistance of Ni-P alloys

1—7.0% P; 2—8.5% P; 3—10.0% P; 4—11.7% P

的耐磨性也随之变化。非晶态镍磷合金在发生晶化后, 其磨损体积开始低于晶态合金, 随着时效处理温度上升, 磷含量高的合金, 耐磨性高于低磷含量的合金; 温度超过 673 K, 低磷晶态合金的硬度降低, 磨损体积又呈上升趋势, 但是高磷(原非晶态)合金的硬度也下降, 可是磨损体积却一直降低, 这与高磷含量合金的 Ni_3P 体积分数比例高, 硬度下降趋势缓慢

有关, 由此说明, 硬度不是控制镍磷合金磨损性能的唯一因素, 合金的组织对于控制磨损起了关键作用。

2.4 非晶态镍磷合金的耐腐蚀性能

表2是非晶态镍磷合金的腐蚀失重数据。由此说明, 非晶态镍磷合金较同类晶态合金具有更少的失重, 且磷含量越高, 失重数值越小, 耐腐蚀性能更好, 但相差不太大; 经过在 $673\text{ K} \times 1\text{ h}$ 时效处理后, 非晶态镍磷合金晶化, 腐蚀性能下降, 磷含量较高的合金, 耐蚀性能相对高些, 显示出磷含量对腐蚀性能影响的差异。尽管时效处理也对晶态合金产生同样的影响, 耐蚀性降低的幅度要比非晶态的小, 这表明非晶态对耐腐蚀性能保证的重要性。可见时效处理晶化会影响到腐蚀性能。

表2 镍磷合金的腐蚀失重 ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{h}$)

Table 2 Corrosion loss of Ni-P alloy

Alloys	5% NaCl		10% HCl	
	As plated	673 K, 1 h	As plated	673 K, 1 h
7.0% P	0.46	0.69	1.02	1.56
8.5% P	0.27	0.56	0.62	0.84
10.0% P	0.21	0.38	0.48	0.72
11.7% P	0.13	0.24	0.29	0.53

3 结语

非晶态镍磷合金的耐腐蚀性能很好, 但是, 硬化和耐磨性并不如意, 只有经过时效处理, 才使硬度, 耐磨性能提高, 硬化性能得以充分发挥。然而, 时效处理使非晶态镍磷合金的组织状态发生了根本性的转变, 要保持非晶态镍磷合金的组织状态只有根本组织组成或提高硬度, 如研究在非晶态镍磷合金基体中, 复合第二相^[10], 既能保持非晶态特征, 又使硬度和耐磨性能大大提高。

REFERECENS

- 1 Wu Yucheng (吴玉程), Deng Zonggang (邓宗钢) and Wei chunjin (魏纯金). Transacions of Metal

- Heat Treatment(金属热处理学报), 1990, 11(4): 11–18.
- 2 Mandich N V. Metal Finishing, 1992, (5): 25–27.
- 3 Winters N V. Plating & Surface Finishing, 1994, (4): 72–77.
- 4 Tulsi S S. Trans IMF, 1986, 64(4): 73–76.
- 5 Duncan R N. Materials Performance, 1983, (1): 28–34.
- 6 Wu Yucheng(吴玉程). Corrosion and Protection of Chemical Industry(化工腐蚀与防护), 1991, (1): 28–37.
- 7 Shanghai Institute of Steel & Iron(上海钢铁研究所). Translations of Metal Glass. Shanghai: Shanghai Scientific Reference Press, 1980.
- 8 Wu Yucheng(吴玉程). Developing Trends of Electroless Nickel Plating. Hefei: Anhui Conference of Heat Treatment, 1993, 11.
- 9 Hamo N W. Modern Electroplating. Beijing: Machinery Industry Press, 1982.
- 10 Wu Yucheng(吴玉程). Journal of Materials Engineering(材料工程), 1998, (1).

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF AMORPHOUS Ni-P ALLOYS

Wu Yucheng and Deng Zonggang

*Department of Materials Science & Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China*

ABSTRACT The microstructure and properties of amorphous nickel phosphorus alloys processed by electroless deposit have been studied. The results show that the amorphous tendency of the alloys rises with phosphorus content, and the hardness and wear resistance decrease, which are obviously lower than that of crystal Ni-P alloy. While the amorphous Ni-P alloys is aged at higher temperature than 613 K, they crystallize to precipitate Ni₃P, so that the hardness and wear resistance of the coatings increase and are superior to the crystal alloy; after aging treatment to crystallize, amorphous Ni-P alloys possess lower corrosion resistance and greater hardening properties.

Key words amorphous Ni-P alloy microstructure hardening properties

(编辑 朱忠国)