

5052 铝合金表面化学镀 Ni-P 镀层的组织与性能

孔德军, 付贵忠

(常州大学 机械工程学院, 常州 213016)

摘要: 利用化学镀在 5052 铝合金表面制备了 Ni-P 镀层, 通过 SEM、EDS 和 XRD 等手段对镀层表面和界面的形貌、物相、组成、结构和性能进行了表征和分析。结果表明: 化学镀 Ni-P 合金镀层为非晶态, 成分以 Ni 为主, 由直径为 10~50 μm 的颗粒组成, 颗粒分布较均匀, 界面结合状态良好; 化学镀对表面粗糙度的影响在 500 nm 以内, 镀后镀层表面粗糙度 R_a 为 384.49 nm; 镀层残余应力状态为拉应力, 其值达到 (521 ± 168.0) MPa。

关键词: Ni-P 镀层; 5052 铝合金; 表面粗糙度; 残余应力

中图分类号: TG335.22; U177.2 **文献标志码:** A

Microstructure and properties of Ni-P coatings prepared by chemical plating on surface of 5052 aluminium alloy

KONG De-jun, FU Gui-zhong

(College of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The Ni-P coating was prepared on the surface of 5052 type aluminium alloy with chemical plating, the surface and interface morphologies, compositions, microstructures and properties were characterized and analyzed by SEM, EDS and XRD, respectively. The results show that the Ni-P alloy coating by chemical plating is in an amorphous state and mainly composed of Ni element. The particles are in the diameters of 10–50 μm and evenly distributed. The interface bonding state is good; the affected scope of chemical plating on its roughness is less than 500 nm, and the roughness R_a is 384.49 nm. Its residual stress state is tensile residual stress with value of (521 ± 168.0) MPa.

Key words: Ni-P coating; 5052 aluminium alloy; surface roughness; residual stress

5052 铝合金具有较高的比强度、良好的耐蚀性和焊接性、易加工成形等优点, 主要应用于航空航天、船舶、机械、电器、汽车制造等领域^[1]。铝合金的硬度较低、摩擦因数较大、耐蚀性差等缺点影响其使用寿命和使用范围, 为了改善铝合金的性能, 需要采用表面强化处理方法。铝合金表面强化处理的方法主要有固溶强化、加工硬化、激光冲击处理、化学镀 Ni-P 强化等^[2-4]。其中, 化学镀 Ni-P 镀层可以提高铝合金表面硬度和耐磨性能, 是铝合金理想的表面改性技术之一, 受到工业界广泛关注。目前国内外学者针对铝合金表面化学镀 Ni-P 镀层进行了研究, 主要集中于镀液成分、工艺和预处理等方面^[5-6], 而对于 5052 铝合

金化学镀 Ni-P 合金镀层后组织与结构研究甚少。为此, 本文作者采用化学镀方法在 5052 铝合金表面制备 Ni-P 镀层, 通过 SEM、EDS 和 XRD 等手段分析其表面与界面形貌及化学元素分布, 并对其表面粗糙度和残余应力进行测试, 为 5052 铝合金表面改性处理的应用提供依据。

1 实验

试样为 5052 铝合金, 其化学成分(质量分数)为 Si 0.25、Cu 0.10、Mg 2.5, 其余为 Al 元素。实验步骤如

下: 预处理→施镀→镀后热处理。预处理分除油和酸浸蚀两步, 采用不含碱性除油液在 50~70 °C 下浸泡 10 min 后, 用热水清洗, 室温下酸溶液浸蚀 30 s, 取出放入镀液中施镀。化学镀 Ni-P 主要原料组成如下: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25~30 g/L、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30~40 g/L、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60~65 g/L, 用 NH_4Cl (100 g/L) 调节 pH 至 8.0 左右, 控制镀槽温度为 75~80 °C。采用 SEM 和 XRD 对化学镀处理后试样表面界面微观形貌和表层物相进行分析, 采用 EDS 和轮廓仪分析其界面化学元素以及表面粗糙度, 对镀层残余应力采用 XRD 衍射法进行测试。

2 结果与分析

2.1 表面与界面形貌

如图 1(a)所示, Ni-P 镀层由直径 10~50 μm 的颗粒组成, 颗粒形状近似球形, 以原子团簇形式沉积在铝合金基体表面, 在化学镀过程中镍的沉积表现为均匀形核机理^[7]。可以观察到镀层表面有一些微细的凹坑, 凹坑呈随机分布^[8]。由于 Ni 和 P 原子在化学镀中是一个随机堆积的过程^[9], 因此, 镀层是以非晶态的

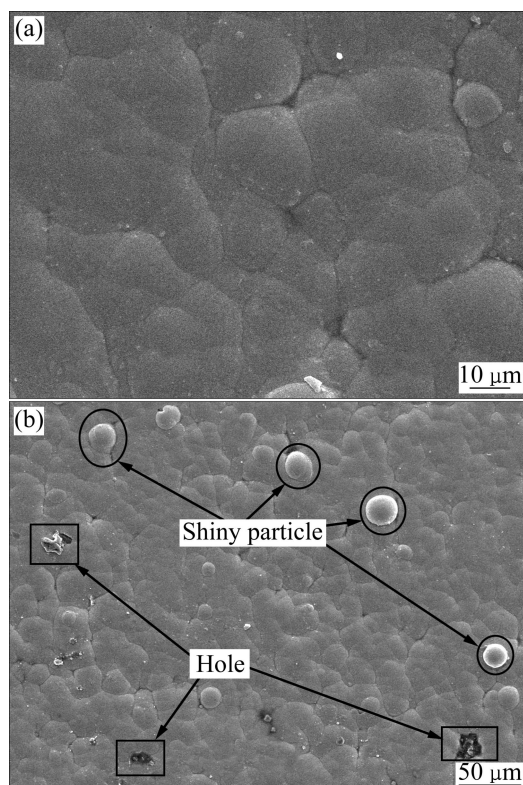


图 1 Ni-P 镀层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of Ni-P coating: (a) Amorphous surface; (b) Surface defects

形式存在的, 其显微硬度为 450~500HV。镀层经热处理后由非晶态转化为晶体, 晶粒开始重新形核和排列, 晶粒细化, 镀层硬度提高。镀层表面分布着一些发亮的小颗粒, 如图 1(b)所示, 这些小颗粒为未能沉积牢固的 Ni-P 颗粒, 同时存在小孔洞, 降低了镀层的强度和防腐性能^[10]。

图 2 所示为 Ni-P 镀层结合界面形貌。由图 2 可见: 基体表面比较平整光滑, 厚度均匀, 约为 20 μm 。镀层由原子团簇组成, 与基体结合较为紧密, 不易脱落。镀层与基体部分形成了波峰与波谷的接触形式, 增大了接触面积, 增加了铝合金表面吸附 Ni-P 分子的活动中心, 从而使镀层对基体的吸附力增大^[9], 不易脱落。

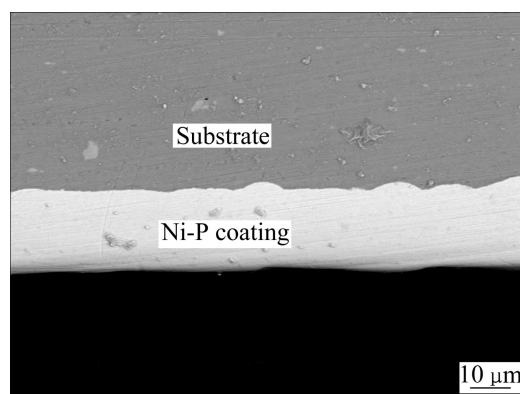


图 2 Ni-P 镀层结合界面形貌

Fig. 2 Interfacial morphology of Ni-P coating

2.2 XRD 分析

Ni-P 镀层的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3 可以看出: Ni-P 在 $2\theta \approx 45^\circ$ 处有一弥散峰, 这是非晶态的特征峰, 表明所制备的 Ni-P 合金为非晶态, 球形状的颗粒

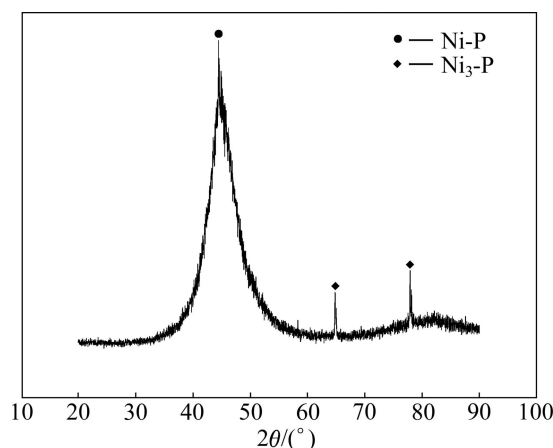


图 3 非晶态 Ni-P 镀层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of amorphous Ni-P coating

中 Ni-P 组元以非晶形式结合。P 以固溶形式存在于 Ni 晶格中, 形成 Ni 基过饱和固溶体^[11]。在该峰一侧也可看到两个较弱的 Ni₃-P 峰, 这表明有部分镀层已开始晶化, 而逐渐失去非晶态特征, 同时析出了少量的 Ni₃-P 相。其转化过程如下^[12]:



2.3 EDS 分析

Ni-P 镀层和基体结合界面的 EDS 能谱分析位置如 4(a)所示。图 4(a)中 001 点为基体 5052 铝合金能谱

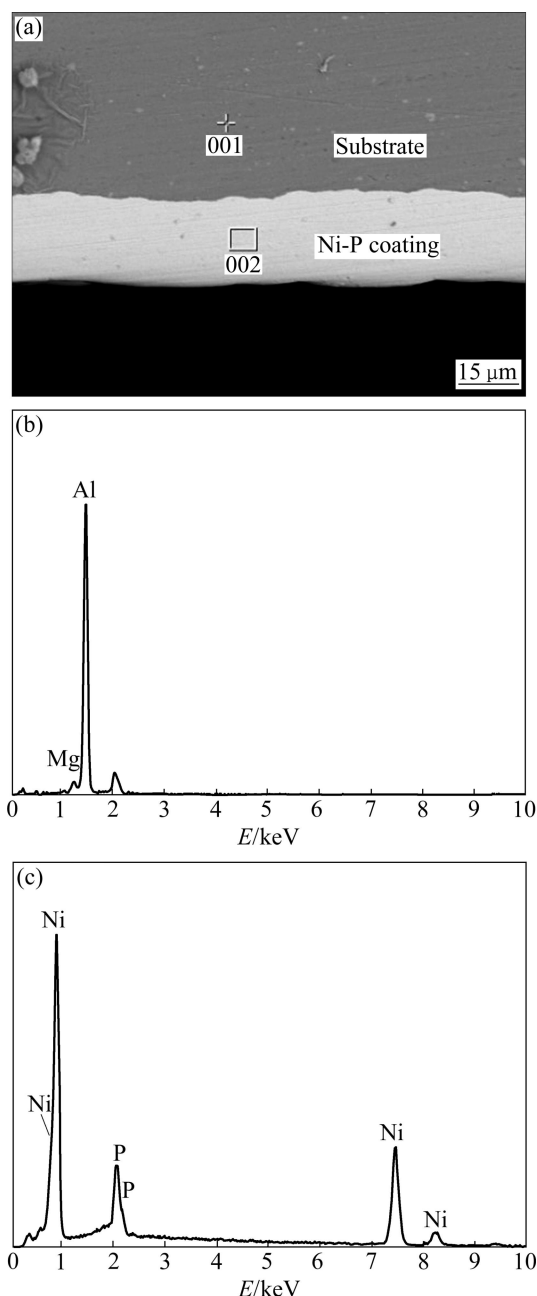


图 4 样品的镀层 EDS 能谱分析结果

Fig. 4 EDS results of samples: (a) Bonding interface of coating-substrate; (b) Substrate; (c) Ni-P coating

分析位置, 其化学成分为 Al 和 Mg, 除在 1.5 keV 处有一个很强的 Al 峰外, 在 1.3 keV 处出现了较弱的 Mg 峰(见图 4(b)), 其质量分数如下: $w(\text{Al})=97.46\%$, $w(\text{Mg})=2.54\%$ 。图 4(a)中 002 点为镀层能谱分析位置, 其化学成分为 Ni 和 P 两种元素, Ni 峰分别出现在 0.8 keV 和 7.3 keV 处, P 峰出现在 2.0 keV 处(见图 4(c))。其质量分数如下: $w(\text{Ni})=90.55\%$, $w(\text{P})=9.45\%$, 这说明镀层成分以 Ni 为主, 为高 P 镀层。

2.4 表面粗糙度

使用 Veeco Wyko NT1100 型光学轮廓仪测得 Ni-P 镀层的表面粗糙度如图 5 所示。放大倍率: 51.40; 测量方式: 垂直扫描干涉(VSI); 取样: 163.42 nm, 排列大小: 736×480。测试结果表明: Ni-P 镀层表面轮廓算术平均偏差 R_a 为 384.49 nm, 轮廓平均高度 R_q 为 568.74 μm, 轮廓总高度 R_t 为 36.34 μm, 如图 5(a)所示。由图 5(b)可见: Ni-P 在镀层表面的分布比较均匀, 但存在一些孔洞缺陷。这是由于非晶态粒子中 P 含量较高, 表层非晶中 Ni 原子高度地分散在晶态的基体表面, 使表面构造的不均匀性增加, 随着化学镀的进行, Ni 原子进一步聚集生长^[9]。Ni-P 镀层在 X 和 Y 剖面的粗糙度分析结果如图 5(c)所示。X 剖面轮廓算术平均偏差 R_a 为 0.27 μm, 轮廓平均高度 R_q 为 0.38 μm, 轮廓总高度 R_t 为 4.44 μm。Y 剖面轮廓算术平均偏差 R_a 为 0.22 μm, 轮廓的平均高度 R_q 为 0.31 μm, 轮廓的总高度 R_t 为 2.42 μm。结果表明, 化学镀对 Ni-P 镀层表面粗糙度影响很小, 其影响范围在 500 nm 以内。

2.5 残余应力

采用 X 射线衍射法在 X-350A 型应力分析仪上对基体和 Ni-P 镀层表面进行残余应力测试。定峰方法为交相关函数法。X 光管电压 25 kV, 电流 5 mA, 2θ 扫描步距 0.10°, 计数时间 0.25 s, 对于铝合金基体和 Ni-P 镀层分别用 Cr 靶 K_α 和 Co 靶 K_α 辐射。残余应力测试结果如表 1 所列。

Ni-P 镀层残余应力一般由镀层晶格参数失配所引起的外延应力、具有动能的金属原子在成核聚集的过程中形成的本征应力、热应力和由相变产生的相变应力所组成^[13], 上述 4 种应力的共同作用形成了镀层的残余应力。测试结果表明, Ni-P 镀层残余应力为拉应力。这是因为在 Ni 原子和 P 原子的形核长大过程中, 镀层和基体之间形成温度梯度, 使镀层和基体的膨胀

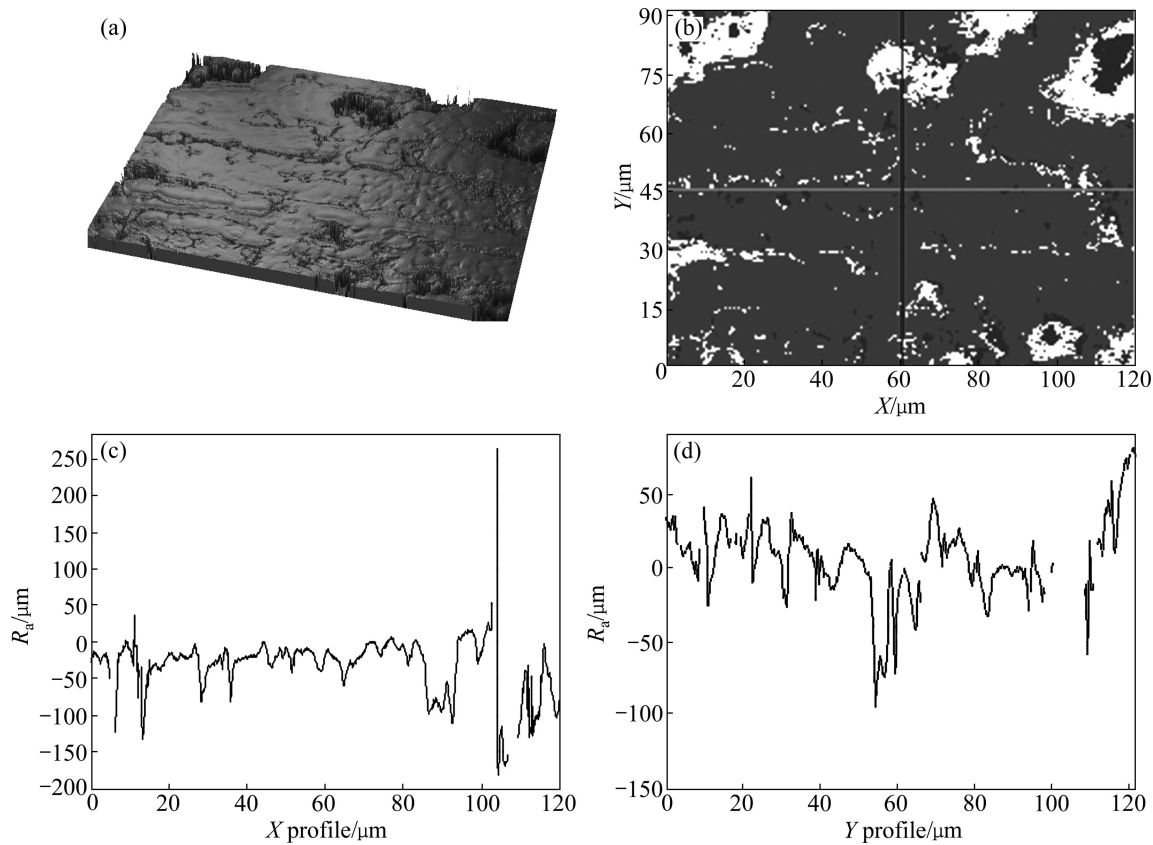


图 5 非晶态 Ni-P 镀层表面粗糙度

Fig. 5 Surface roughness of Ni-P coating in amorphous state: (a) 3D analysis; (b) 2D analysis; (c) Roughness in X profile; (d) Roughness in Y profile

表 1 Ni-P 镀层的 XRD 测试结果

Table 1 Measured results of Ni-P coating with XRD							
Sample	$\Psi/(^{\circ})$	$2\theta/(^{\circ})$	Count of peak value	Half height of breadth, $\beta/(^{\circ})$	Integrated intensity/a.u.	Integral breadth/ $(^{\circ})$	Residual stress, σ/MPa
Al alloy substrate	0	161.076	2 204	2.43	4 976	2.26	35.6±13.1
	15.0	161.150	1 705	2.48	8 899	2.29	
	25.0	161.072	1 994	2.58	5 072	2.54	
	35.0	160.393	1 951	2.53	5 001	2.56	
Ni-P coating	0	122.730	404	2.25	983	2.43	521.0±168.0
	15.0	122.085	421	2.10	1 015	2.41	
	25.0	122.679	281	2.45	615	2.19	
	35.0	122.594	415	1.78	842	2.03	

Ψ is included angle between diffraction and normal surface.

和收缩不一致, 从而使 Ni-P 镀层颗粒之间形成拉应力。非晶态 Ni-P 合金镀层呈脆性特征, 削弱了其与基体的结合结强度。因此, 工艺上可以通过热处理实现非晶态向晶态的转变, 从而提高镀层的综合力学性能。

3 结论

1) 用化学镀在 5052 铝合金表面沉积的 Ni-P 镀层

为非晶合金, 由 10~50 μm 的 Ni 和 P 原子团簇组成, 厚度约为 20 μm 。

2) 化学镀对 Ni-P 镀层表面粗糙度影响范围在 500 nm 以内, 镀后粗糙度 R_a 为 384.49 nm, 对其使用基本上没有影响。

3) 化学镀 Ni-P 非晶合金镀层的残余应力为拉应力, 其值为 (521 ± 168.0) MPa。

REFERENCES

- [1] HINO M, MURAKAMI K, MITOOKA Y, MURAOKA K, KANADANI T. Effects of zincate treatment on adhesion of electroless Ni-P coating onto various aluminum alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 814-818.
- [2] WESTERMANN I, HOPPERSTAD O S, MARTHINSEN K, HOLMEDAL B. Ageing and work-hardening behaviour of a commercial AA7108 aluminium alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 524(1/2): 151-157.
- [3] KAMIKAWA N, HUANG Xiao-xu, TSUJI N, HANSEN N. Strengthening mechanisms in nanostructured high-purity aluminium deformed to high strain and annealed [J]. Acta Materialia, 2009, 57(14): 4198-4208.
- [4] 王声波, 范 勇, 吴鸿兴, 郭大浩, 戴宇生. 7050 航空铝合金结构材料激光冲击强化处理研究[J]. 中国激光, 2004, 31(1): 125-128.
- WANG Sheng-bo, FAN Yong, WU Hong-xing, GUO Da-hao, DAI Yu-sheng. Research of strengthening 7050 aerial aluminum alloy structural material with laser shock processing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2004, 31(1): 125-128.
- [5] RAJAN A, ZHOU W. Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: Effect of substrate microstructure and plating parameters [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179(2/3): 124-134.
- [6] 刘学忠, 李 超, 王建飞, 田进涛, 尹衍升. 碳钢表面化学镀 Ni-P 及 Ni-P-PTFE 纳米非晶镀层研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(5): 379-382.
- LIU Xue-zhong, LI Chao, WANG Jian-fei, TIAN Jin-tao, YIN Yan-sheng. Study of Ni-P-PTFE coatings on carbon steel via electroless deposition [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(5): 379-382.
- [7] 任富忠, 高家诚, 谭 尊. 热处理对短碳纤维表面镍磷涂层形貌和结构的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(5): 866-869.
- REN Fu-zhong, GAO Jia-cheng, TAN Zun. Influence of heat treatment for nickel-phosphorous coatings morphology and structure on the short carbon fibers [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(5): 866-869.
- [8] 吴元驩, 应华根, 罗 伟, 严 密. 超声波化学预镀改善烧结 Nd-Fe-B 表面 Ni-P 合金结合力[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8): 1512-1516.
- WU Yuan-lu, YING Hua-gen, LUO Wei, YAN Mi. Improved adhesion of electroless Ni-P coatings on sintered Nd-Fe-B magnets by pre-plating in ultrasonic field [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(8): 1512-1516.
- [9] GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZENG Rong-chang. Influence of pH values on electroless Ni-P-SiC plating on AZ91D magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(s): 674-678.
- [10] 刘丽红, 张子华, 闫 杰, 苏少燕. 化学镀镍磷合金在海洋环境中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(5): 369-373.
- LIU Li-hong, ZHANG Zi-hua, YAN Jie, SU Shao-yan. Corrosion behavior of autocatalytic plating Ni-P coating in marine atmospheric environment [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(5): 369-373.
- [11] 宋影伟, 单大勇, 陈荣石, 韩恩厚. AZ91D 镁合金化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 的工艺与性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 625-631.
- SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, CHEN Rong-shi, HAN En-hou. Processes and properties of electroless Ni-P-ZrO₂ composite coating on AZ91D magnesium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 625-631.
- [12] 吴玉程, 邓宗钢. 非晶态镍磷合金的组织结构与性能[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 415-419.
- WU Yu-cheng, DENG Zong-gang. Microstructure and properties of amorphous Ni-P alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 415-419.
- [13] 闫 涛, 梁志杰. 激光强化电刷镀 Ni 镀层残余应力研究[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(1): 6-9.
- YAN Tao, LIANG Zhi-jie. Residual stress of Ni coatings prepared by laser enhanced electro-brush plating [J]. Plating and Finishing, 2011, 33(1): 6-9.

(编辑 陈卫萍)