

Ni₂P₂金刚石化学复合镀层的耐磨性

谢 华^{1,2}, 钱匡武^{1,2}, 陈文哲²

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083;
2. 福州大学材料科学与工程学院, 福建福州 350002)

摘 要: 研究了 Ni₂P 镀层、Ni₂P₂纳米金刚石及 Ni₂P₂微米金刚石复合镀层在不同的热处理温度、载荷及金刚石含量下的耐磨性, 并分析了复合镀层提高基质金属耐磨性的机理。结果表明: 三种镀层的磨损量均随着热处理温度的提高而下降, 并在 400 ℃ 时达到最小值; 载荷增加, 磨损量增大, 在不同热处理温度及载荷下, Ni₂P₂微米金刚石复合镀层均显示出最好的耐磨性。当微米金刚石加入量在 4~8g/L 时, 镀层的耐磨性最好。复合镀层提高耐磨性的原因在于复合粒子在基质金属表面形成突起, 起到了支撑载荷、避免粘着磨损及减小摩擦系数的作用。

关键词: 金刚石; 复合镀层; 耐磨性

中图分类号: O794; TG174.41 文献标识码: A 文章编号: 100023738(2002)1020019204

Wear resistance of Electroless Ni₂P₂Diamond Composite Coating

XIE Hua^{1,2}, QIAN Kuangwu^{1,2}, CHEN Wenzhe²

(1. Central South University, Changsha 410083, China; 2. Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The wear resistance of electroless Ni₂P coating, Ni₂P nano diamond composite coating and Ni₂P micro diamond composite coating was studied. The mechanism of improving wear resistance by composite coating was analyzed. It is shown that wear resistance of the three coatings is improved when heat treatment temperature is raised, and the best temperature is 400 ℃. Ni₂P micro diamond composite coating presents the best wear resistance under different temperatures and different loads. Composite coating improves wear resistance by sticking out of the base metal, so that it can sustain pressure, avoid adhesion and decrease friction coefficient.

Key words: diamond; composite coating; wear resistance

1 引 言

化学镀镍层具有优良的耐蚀性(特别是非晶镀层),但其耐磨性尚不足^[1]。近年来,依靠加入高硬度、高耐磨性的硬质粒子,使之与镍一起沉积所得到的复合镀层,大大提高了镀镍层的耐磨性,同时保持了镀镍层的耐蚀性^[2,3]。用复合镀来生产金刚石工磨具具有独到的优点,由于制造温度低,金刚石不存在热损耗,磨具尺寸易于控制,工件易于修补^[4]。复合镀技术在化工、机械、纺织等领域都有广阔的应用前景,其应用的核心就是镀层的耐磨性,因此对复

合镀层的耐磨性及其耐磨机理进行深入研究是十分必要的。目前虽有不少这方面的工作,但缺乏系统深入的研究^[5],特别是对影响复合镀层耐磨性的两个重要因素:颗粒粒径及颗粒含量研究很少。本工作作用两种粒径的金刚石作为复合粒子,研究了热处理温度、载荷及金刚石含量对 Ni₂P₂金刚石复合镀层的耐磨性的影响,并通过分析磨损数据及磨损形貌提出了复合镀层的耐磨机理。

2 试验方法

化学镀镍配方及复合镀工艺:硫酸镍 25g/L,次亚磷酸钠 20g/L,醋酸钠 14g/L,络和剂 适量,稳定剂 适量,温度 86 ±1 ℃,pH 值 4.4~4.6。

进行复合镀时加入适量金刚石。纳米金刚石由北京理工大学提供,采用爆轰合成,爆轰高压 > 20 GPa,温度 > 3 000 K,粒径 5~15nm^[6],微米金刚石粒径 0.5~1μm。

收稿日期:2001208209;修订日期:2001209220

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:谢华(1972-),女,贵州毕节人,福州大学讲师,中南大学博士研究生。

导师:钱匡武教授

磨损试验在 M2200 型磨损试验机上进行,用环块式摩擦。施镀于上试样(块)上,尺寸 10mm × 10mm × 10mm,以 45 钢作为基底,硬度 45 ~ 48HV。对磨件为 GCr15 钢环,淬、回火后硬度 62 ~ 66HV,尺寸为 <40mm × <16mm × 10mm,外径表面粗糙度 $R_a = 0.63\mu\text{m}$,磨损时采用 40[#] 机油润滑,滴速 14d/min,下试样转速 200r/min,磨损时间 40min。磨损量用体积磨损量表示,通过读取摩擦力矩来计算摩擦系数 μ 。即:

$$\mu = \frac{T}{R \times P}$$

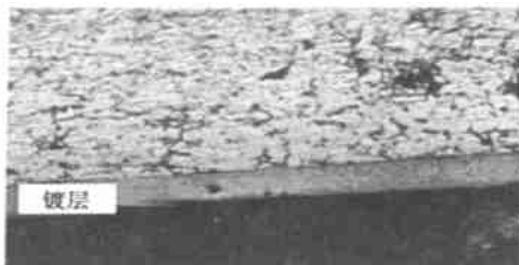
式中 T 为摩擦力矩; R 为下试样半径; P 为载荷。

磨损后的试样经丙酮清洗,在 MM26 型光学显微镜上用相衬技术观察磨损形貌。

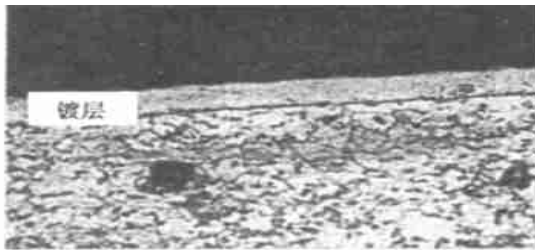
3 结果及讨论

3.1 镀层组织

图 1 为 Ni₂P 镀层及 Ni₂P₂金刚石复合镀层的横截面组织,可见镀层厚度约为 20 μm ,在 Ni₂P₂金刚石复合镀层中可见细小颗粒。



(a) Ni₂P 镀层



(b) Ni₂P₂微米金刚石复合镀层

图 1 两种镀层的横截面形貌

Fig. 1 Section micrograph of two coatings

(a) Ni₂P coating (b) Ni₂P₂ microdiamond coating

3.2 不同条件下的磨损量

3.2.1 不同热处理温度下的磨损量

图 2a 为 Ni₂P 镀层、Ni₂P₂纳米金刚石以及 Ni₂P₂微米金刚石复合镀层经不同温度热处理后的磨损量的变化(热处理时间均为 1h)。可见,Ni₂P₂微米金刚

石复合镀层具有最好的耐磨性,其次是 Ni₂P₂纳米金刚石复合镀层,Ni₂P 镀层的耐磨性最差,但纳米金刚石复合镀层对 Ni₂P 镀层耐磨性的提高作用很小。三种镀层的耐磨性均随着热处理温度的提高而提高,并在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最佳耐磨性,这是由于热处理时 Ni₂P 基质发生晶化,硬度明显增加,导致耐磨性提高。其中 Ni₂P 镀层以及 Ni₂P₂纳米金刚石复合镀层耐磨性受热处理温度的影响十分显著,晶化后磨损量陡降。而 Ni₂P 微米金刚石复合镀层的耐磨性随热处理温度的变化并不明显,因而镀态时 Ni₂P₂微米金刚石复合镀层与 Ni₂P 镀层的耐磨性差异最为显著。由于热处理所带来的耐磨性的变化是由 Ni₂P 基质的晶化引起的,说明 Ni₂P₂微米金刚石复合镀层的耐磨性并不主要取决于 Ni₂P 基质,更主要的作用因素是复合粒子,显然其磨损的机制已经改变。而 Ni₂P 纳米金刚石复合镀层的耐磨性主要由 Ni₂P 基质决定,纳米金刚石的加入并没有明显改变 Ni₂P 镀层的耐磨性及磨损机制。

3.2.2 不同载荷下磨损量

图 2b 为三种镀层在不同载荷下的磨损量的变化(试样均经 350 $^{\circ}\text{C}$ × 1h),可见,三种镀层的磨损量均随载荷的增加而增加,Ni₂P₂微米金刚石镀层具有最好的耐磨性,其次是 Ni₂P₂纳米金刚石复合镀层,Ni₂P 镀层最差,载荷越大,差别越明显。Ni₂P 镀层在载荷增至 98N 后,磨损量有一个明显变化,而 Ni₂P₂微米金刚石镀层的磨损量随载荷的变化较为平缓,这种镀层抵抗高载的能力很好。Ni₂P₂纳米金刚石镀层的磨损量在载荷超过 147N 后也明显增加,显然这种复合镀层的耐磨性不如 Ni₂P₂微米金刚石复合镀层,特别是在较高的载荷下差别更明显。

3.2.3 不同金刚石含量的磨损量

图 2c 为金刚石加入量不同时 Ni₂P₂微米金刚石复合镀层耐磨性的比较(试样均经 350 $^{\circ}\text{C}$ × 1h)。可见,金刚石加入量并不是越多越好,金刚石加入量达 4g/L 时,磨损量比加入量为 2g/L 时明显下降;8g/L 时,磨损量最小,耐磨性最好;此后,进一步增加金刚石的加入量,磨损量有所增加。因此,金刚石加入量在 4 ~ 8g/L 时镀层可获得较佳的耐磨性。定量金相分析显示,此时金刚石间距约为 2 μm 。

3.3 磨损机制分析

上述试验结果表明,微米金刚石的加入,明显提高了 Ni₂P 镀层的耐磨性,在不同的载荷和不同热处理温度下,其磨损量均最小;纳米金刚石的加入虽也

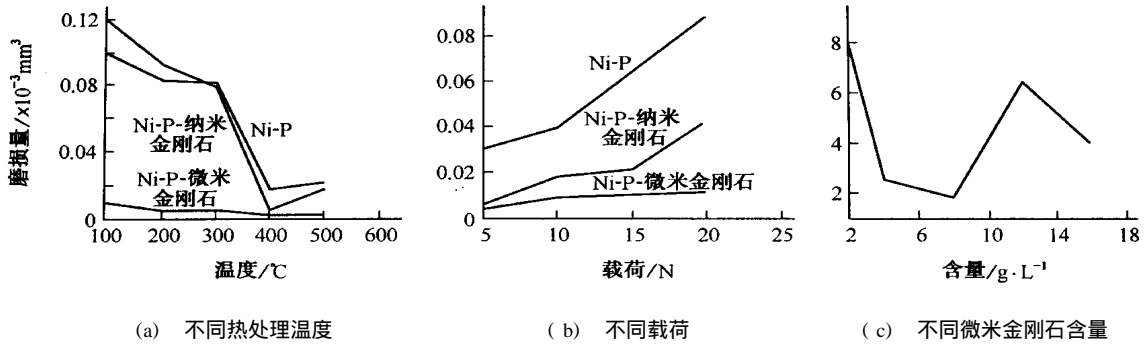


图2 不同条件下的磨损量分析

Fig. 2 Wear resistance of three coatings under different conditions

(a) different heat treatment temperatures (b) different loads (c) different adding amounts of microdiamond

可以提高 Ni₂P 镀层的耐磨性,但其作用并不明显。Ni₂P 镀层或 Ni₂P₂纳米金刚石复合镀层的磨损量随热处理温度或载荷的变化明显,而加有微米金刚石的镀层变化不大,曲线平缓;由于这种变化是基质 Ni₂P 的组织结构变化或其磨损特征变化所致,而微米金刚石对镀层耐磨性起到了关键性的作用,从而掩盖了基质 Ni₂P 的作用。金刚石如何提高 Ni₂P 镀层耐磨性的呢?根本原因是金刚石突出于基质 Ni₂P 表面。图 3 为 Ni₂P₂金刚石镀层表面的磨损形貌,可见金刚石在镀层表面形成了微小突起。图 4 为 Ni₂P 镀层及 Ni₂P₂金刚石复合镀层磨损后表面的轮廓,显示出的凹槽是线摩擦形成的磨痕。可见 Ni₂P 镀层磨损后磨痕较深,表面十分平滑,而 Ni₂P₂微米金刚石表面磨损后的轮廓图磨痕很浅,几乎看不到凹槽,但高低不平的形貌说明其表面存在许多突起。而且,与 Ni₂P₂微米金刚石复合镀层对磨的工件表面也显示出明显的沟槽痕迹,而与 Ni₂P 或 Ni₂P₂纳米金刚石表面对磨的工件上则比较平滑,显然沟槽的痕迹是由于金刚石突起刮擦对磨件形成的。

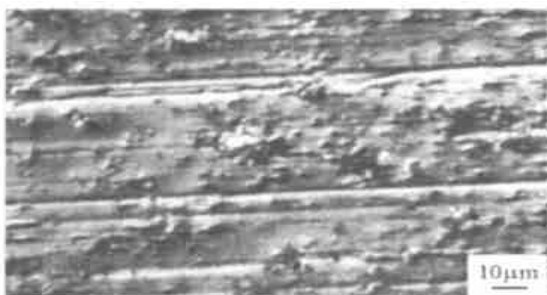


图3 金刚石在镀层表面形成突起

Fig. 3 Diamond sticking out of the coating

金刚石在基质金属表面所形成的突起首先起到承载作用,高强度、高硬度的金刚石大幅度提高了镀

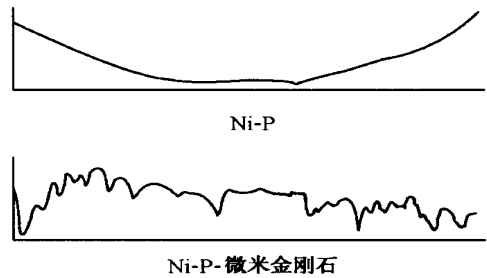


图4 表面轮廓图

Fig. 4 Surface contour of wear coatings

层的承载能力,使得镀层在高载下仍显示出较好的耐磨性;其次,金刚石突起较大程度地避免了基质金属与对磨件的直接接触,大大减小了粘着磨损的发生。图 5 为 Ni₂P 镀层及 Ni₂P₂金刚石复合镀层在不同载荷下的磨损形貌,可见 Ni₂P 镀层在 98 N 载荷下,已出现明显的粘着磨损特征,当载荷超过 98N 时其磨损量大幅度增加。而 Ni₂P 微米金刚石复合镀层在 196N 的载荷下仍以磨粒磨损特征为主;对 Ni₂P₂纳米金刚石复合镀层来说,由于纳米金刚石极易团聚,它在镀层中是以微米级团聚体的形式存在^[6],相互间的结合很弱,在磨损载荷的作用下容易分离,而且纳米金刚石粒径太小,不能形成突起,也不能承载,当载荷超过 147N 后,这种镀层也明显显示出粘着磨损的特征。图 6 为不同载荷下三种镀层的摩擦系数随时间的变化。可见 Ni₂P₂金刚石复合镀层的摩擦系数最小。

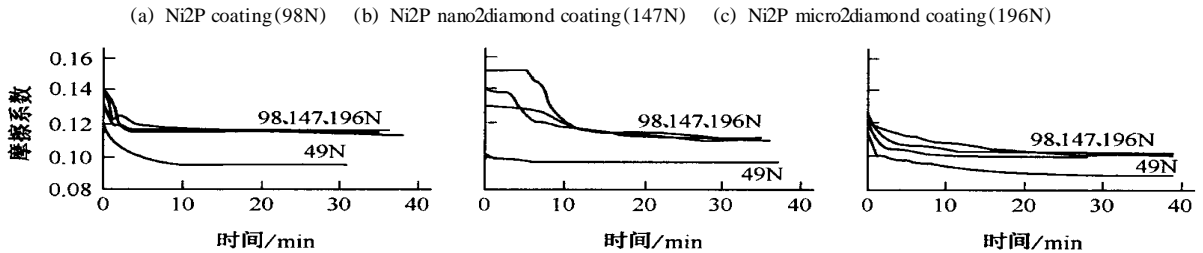
由于复合镀层中复合粒子与基质 Ni₂P 间是机械结合,容易脱落,图 7 为 Ni₂P₂微米金刚石镀层磨损区域中两粒金刚石的成分点分析,由图 7a 可见,图中的金刚石尚未脱落,其 C 含量很高,而图 7b 中的金刚石下方形成了一个曳尾,显然是脱落后形成的沟槽,其 C 含量也是很低的,金刚石脱落后会形



(a) Ni2P 镀层 (98N) (b) Ni2P2纳米金刚石镀层(147N) (c) Ni2P2微米金刚石镀层(196N)

图5 镀层表面的磨损形貌

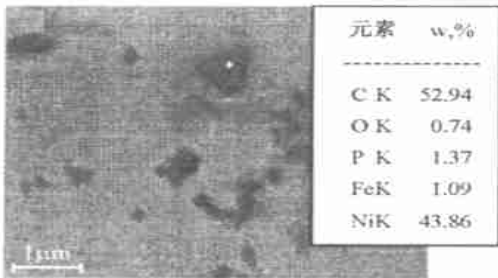
Fig.5 Surface morphology of wear coatings



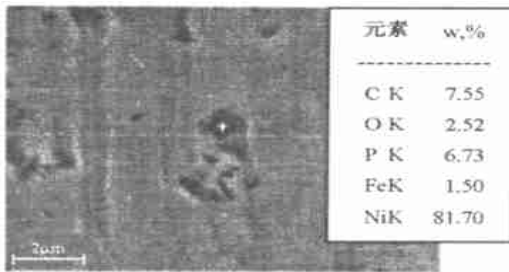
(a) Ni2P 镀层 (b) Ni2P2纳米金刚石复合镀层 (c) Ni2P2微米金刚石复合镀层

图6 三种镀层在不同载荷下的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of coatings under different loads (a) Ni2P coating (b) Ni2P nano2diamond composite coating (c) Ni2P micro2diamond composite coating



(a) 未脱落的金刚石



(b) 已脱落的金刚石

图7 未脱落与脱落的金刚石

Fig.7 Diamond which had not (a) and which had dropped off (b) 成磨粒磨损。复合镀层中复合粒子的含量并不是越多越好,但也不能太少,如果能保证基质 Ni - P 对复合粒子的支撑,粒子越多,其承载能力越强,因而,金刚石的含量存在一个最佳的范围,金刚石分布

也有一个合理的间距,Ni - P - 微米金刚石复合镀层的最佳加入量约 4 ~ 8g/L,此时金刚石的间距约为 2µm。

4 结论

(1) Ni2P 镀层、Ni2P2纳米金刚石及 Ni2 P2微米金刚石复合镀层的耐磨性随热处理温度的提高而提高,并在 400 时达到最佳值。载荷增加,磨损量增大,Ni2P 微米金刚石复合镀层在不同载荷下磨损量最小,且变化不大。

(2) Ni2P 微米金刚石复合镀层具有优良耐磨性是由于金刚石在基质金属表面形成突起,起到了支撑载荷、避免粘着磨损及减小摩擦系数的作用。

(3) 当微米金刚石加入量为 4 ~ 8g/L 时,耐磨性最好。此时,金刚石间距约为 2µm。

参考文献:

[1] 靳新位,朱勋,等. 化学镀镍层的物理和化学性能与磷含量的关系[J]. 表面技术, 1997,26(5):12 - 14.
 [2] 朱诚意,郭忠诚,刘中华. 国内复合镀层最新进展及应用[J]. 电镀与环保, 1998,18(1):3 - 7.
 [3] 李淑苓,李谷松,丁炳哲,等. 几种复合镀层的研究[J]. 表面技术,1993,22(1):15 - 18. (下转第 25 页)

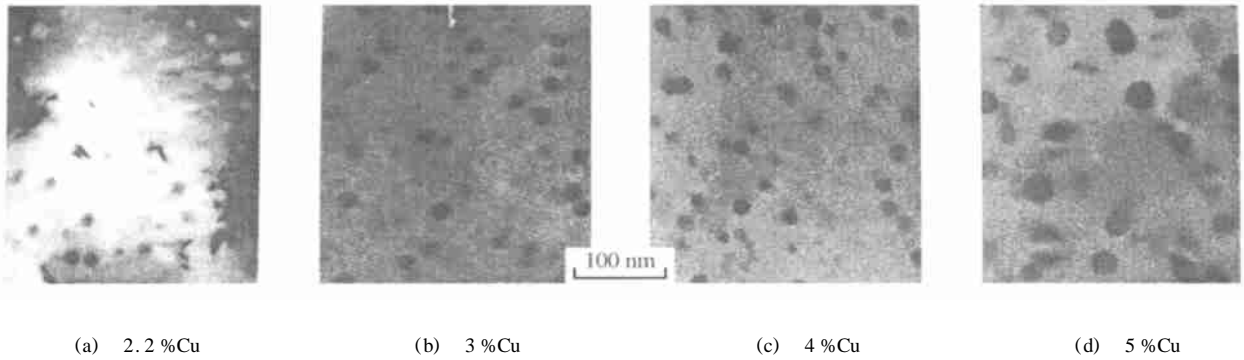
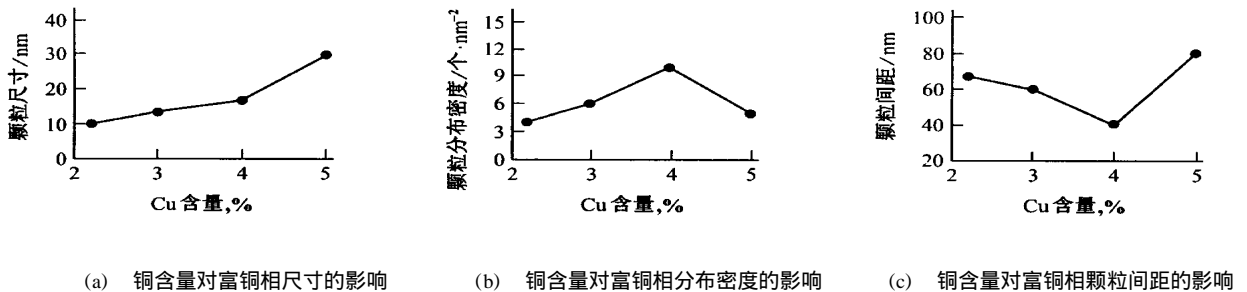


图4 钢中富铜相的分布(1 150 ×25min,空冷+650 ×2 000h,空冷)

Fig. 4 Distribution of Cu-rich phase



(a) 铜含量对富铜相尺寸的影响 (b) 铜含量对富铜相分布密度的影响 (c) 铜含量对富铜相颗粒间距的影响

图5 铜含量对富铜相的影响

Fig. 5 Effect of Cu addition on the Cu-rich phase

(a) Effect of Cu addition on the size of the Cu-rich phase (b) Effect of Cu addition on the distribution of the Cu-rich phase (c) Effect of Cu addition on the particle distance of the Cu-rich phase

塑性均达到最高。

日本住友金属公司将 Super304H 钢的铜含量定在 2.5%~3.5%,并且认为^[1]最佳值为 3%。但根据我们的试验结果,铜含量为 4%的试样的持久强度和持久塑性均为最高,由于试验条件所限,本试验只进行了力学性能测试,对 Super304H 钢的工艺性能、抗腐蚀性能未做研究。因此,我们认为,在实际生产中,铜含量在标准 2.5%~3.5%范围中偏上限控制,会有助于提高 Super304H 钢的持久强度。

4 结 论

(1) Super304H 钢中的主要强化相为 $M_{23}C_6$ 、MC、 M_6C 型碳化物及富铜相。

(2) 固溶于 Super304H 钢基体中的铜,在时效过程中,以细小、弥散分布的球状富铜相的形式析

出,成为强化相。

(3) 相同时效时间下,随铜含量的增加,富铜相析出量增加。铜含量为 4%时,富铜相析出充分,质点细小,弥散分布,分布密度高,在尺寸和数量上均达到强化基体的最佳状态。铜含量达到 5%时,富铜相聚集长大。

(4) 铜的加入显著提高了 Super304H 钢的持久强度,4%Cu 试验钢具有较高的持久强度和持久塑性,因此,Super304H 钢的生产中,应当选择标准规定的上限铜含量。

参考文献:

- [1] Sawaragi Y. The Development of a new 1828 austenitic stainless steel (0. 1C218Cr29Ni23Cu2Nb, N) with high elevated temperature strength for fossil fired boilers[J]. Mechanical Behaviour of Material. 1991, 4.

(上接第 22 页)

- [4] 郭鹤桐,张三元. 复合镀层[M]. 天津:天津大学出版社, 1991.
[5] 黄新民,邓宗钢. 热处理对化学沉积 Ni₂P₂SiC 复合镀层耐磨性的影响[J]. 材料保护,1996,29(3):11-13.

- [6] 陈鹏万,恽寿榕,黄风雷. 爆轰合成超细金刚石的性质及应用[J]. 超硬材料与工程,1997,(3):1-5.