

# 脉冲电沉积 Ni-W-P 系多元复合镀层性能研究

刘龙玉, 郭忠诚, 张欢, 徐瑞东

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

**摘要:** 主要研究了 Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub>, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 直流及脉冲复合镀层的硬度、磨损率、相结构及形貌。结果表明: 脉冲镀层的硬度均高于直流镀层, 但 RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 复合镀层的硬度较低。四种复合镀层的硬度随热处理温度的升高而增加, 在 400℃ 时达到最大值, 此后, 热处理温度继续升高, 复合镀层硬度反而下降; 频率为 50Hz, 占空比为 0.6 和 0.8 时, RE-Ni-W-P-SiC 镀层的硬度最高。占空比为 0.8 时的镀层, 其硬度均高于占空比为 0.6 的镀层; Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 脉冲镀层的磨损率明显低于直流镀层, 且 RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub> 和 RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 脉冲镀层的磨损率最小; Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC 脉冲镀层镀态下为非晶态结构, RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub> 脉冲镀层镀态下为混晶结构, 而 RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 脉冲复合镀层镀态下为晶态结构; 脉冲镀层的晶粒粒度要小于直流镀层, 加入 RE 有细化晶粒的作用, 各种微粒均匀分布在镀层中, 镀层表面及断面没有裂纹。

**关键词:** 脉冲; 电沉积; Ni-W-P 系复合镀层

**中图分类号:** TG 174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)03-0021-05

## Study on the Properties of Electrodeposition Ni-W-P Series Multi-Composite Coatings

LIU Long-yu, GUO Zhong-cheng, ZHANG Huan, XU Rui-dong

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The hardness, wear rate, phase structure and morphologies of DC, and pulse composite coatings such as Ni-W-B-SiC, RE-Ni-W-B-SiC, RE-Ni-W-B-SiC-MoS<sub>2</sub> and RE-Ni-W-B-SiC-PTFE are studied. The results show that the hardness of pulse composite coatings is higher than that of DC composite coatings, but the hardness of RE-Ni-W-P-SiC-PTFE composite coatings is lower. The hardness of the four kinds of composite coatings increases with the rise of heat treatment temperature and reaches the highest value at 400℃, thereafter, the hardness begins to decrease. The hardness of RE-Ni-W-B-SiC composite coatings is the highest when the duty cycle is at 0.6 and 0.8 and pulse frequency is at 50Hz, and the hardness of RE-Ni-W-B-SiC composite coatings at  $r=0.8$  is higher than that at  $r=0.6$ ; the wear rates of Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC and RE-Ni-W-P-SiC-PTFE pulse composite coatings are lower than those of DC composite coatings and the wear rates of RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub> and RE-Ni-W-P-SiC-PTFE pulse composite coatings are lowest; At deposited, Ni-W-P-SiC and RE-Ni-W-P-SiC pulse composite coatings are amorphous and RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub> pulse composite coating is mixed-amorphous, but RE-Ni-W-P-SiC-PTFE pulse composite coating has been turned into crystals; the crystalline grains size of pulse composite coating is smaller than that of DC composite coatings, rare earth deposited into the coating can make crystalline grains become fine, and all kinds of grains distribute equally in the coatings and there are not

收稿日期: 2004-03-09.

第一作者简介: 刘龙玉(1951.3~), 男, 副教授. 主要研究方向: 冶金电化学.

cracks on the surface and in the section.

**Key words:** pulse; electrodeposition; Ni- W- P series composite coatings

### 0 引言

摩擦和磨损是工业中普遍存在的现象,由于摩擦和磨损而消耗大量的能源和使大量的材料受到损失.因此,如何改善摩擦表面的摩擦磨损性能从而节约能源和资源、提高机械设备可靠性等方面的问题倍受科技工作者的关注.近年来,随着材料科学的发展,复合材料已经在耐磨减摩等方面发挥了很大的作用,利用复合电沉积技术在零件表面将固体硬质微粒与基质金属共沉积形成复合镀层,是改善材料表面摩擦磨损性能的有效途径之一.许多直流电沉积的复合镀层正在机械、化工等行业得到越来越广泛的应用<sup>[1~8]</sup>.而由于脉冲电源的优点,脉冲电沉积又比直流电沉积具有更优异的物理机械性能.文中主要研究了 Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC- MoS<sub>2</sub>, RE- Ni- W- P- SiC- PTFE 4种直流及脉冲复合镀层的硬度、磨损率、结构等性能.

## 1 实验方法

### 1.1 镀液组成及工艺条件

Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O: 75 g/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O: 15 g/L, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: 90 g/L, 络合剂: 140 g/L, 添加剂: 30 mL/L, SiC (3.5~5 μm): 50 g/L, RE: 8~10 g/L, pH: 5.5~6.5, 平均电流密度: 8~10 A/dm<sup>2</sup>, 脉冲频率(f): 10~100 Hz, 脉冲占空比(r): 0.1~0.9, 温度(T): 55~60 °C, 时间(t): 1 h.

### 1.2 测试方法

采用日本岛津 EPMA-1600 型电子探针定量分析镀层中各元素的含量和表面形貌;采用日本理学 3015 型 X-射线衍射仪分析复合镀层的相结构;采用 HX-1 型显微硬度计测定复合镀层的硬度;采用 M-2000 磨损试验机测试复合镀层的磨损率.

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 热处理温度对复合镀层硬度的影响

采用直流及脉冲电流分别研究了 Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC-

MoS<sub>2</sub>, RE- Ni- W- P- SiC- PTFE 复合镀层不同热处理条件下的硬度,如图 1 和图 2 所示:脉冲电沉积获得的复合镀层,其硬度均高于直流镀层.这是因为脉冲电镀除了可减少镀层孔隙率,得到致密、均匀的镀层外,还可以消除氢脆,改善镀层的物理性能,从而提高了镀层的硬度.但 RE- Ni- W- P- SiC- PTFE 硬度低于其它复合镀层,这与 PTFE 是一种很软的聚合物有关,它与基体结合不是很紧密,会导致镀层硬度降低.

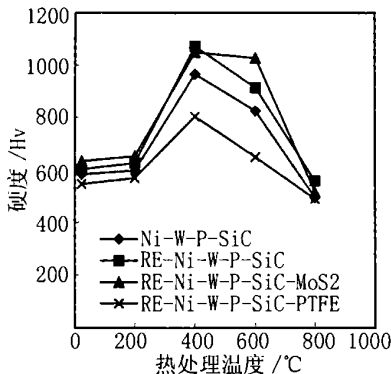


图1 热处理温度对直流复合镀层硬度的影响

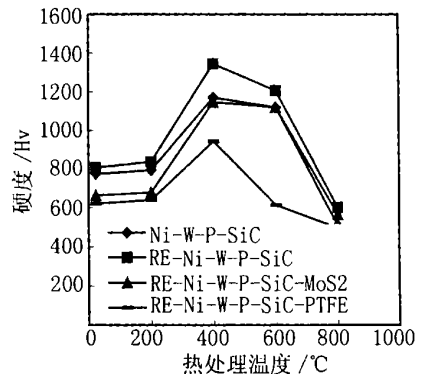


图2 热处理温度对脉冲复合镀层硬度的影响

热处理温度对 Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC- MoS<sub>2</sub>, RE- Ni- W- P- SiC- PTFE 4种直流及脉冲复合镀层的影响规律是相似的.热处理温度升高,复合镀层硬度提高,热处理温度为400 °C时,复合镀层硬度达到最大值,此后,热处理温度继续升高,复合镀层硬度反而下降.因为

当热处理温度达到400 ℃时, 镀层开始发生晶格畸变, 从非晶态中析出了许多细小的 Ni<sub>3</sub>P 及 Ni 相, Ni<sub>3</sub>P 是一种金属间化合物, 具有很高的硬度, 它的存在使镀层产生了沉积硬化, 镀层硬度达到最高值. 但随着热处理温度的进一步升高, 虽然 Ni<sub>3</sub>P 粒子增多, 但此时晶体的长大和回复效应占优势, 导致了晶粒长大和内应力的降低, 而金属化合物组分对硬度的贡献较小, 复合镀层硬度迅速下降.

## 2. 2 脉冲参数对电沉积 RE- Ni- W- P- SiC 复合镀层硬度的影响

### 2. 2. 1 脉冲频率及占空比对复合镀层硬度的影响

脉冲频率( $f$ ) 及占空比( $r$ ) 对 RE- Ni- W- P- SiC 复合镀层硬度的影响如图 3 所示. 当  $r$  分别控制在

0. 6 和 0. 8 时, 脉冲频率对 RE- Ni- W- P- SiC 复合镀层硬度的影响规律是相似的, 镀层硬度在  $f = 50\text{Hz}$  时均达到最高值. 同一脉冲频率下, 当  $r = 0. 8$  时获得的复合镀层硬度均高于  $r = 0. 6$  时获得的复合镀层. 从图 3 可以看出, 脉冲频率对镀层硬度影响较大. 主要是因为脉冲频率对镀层成分的影响较大, 镀层中某些元素

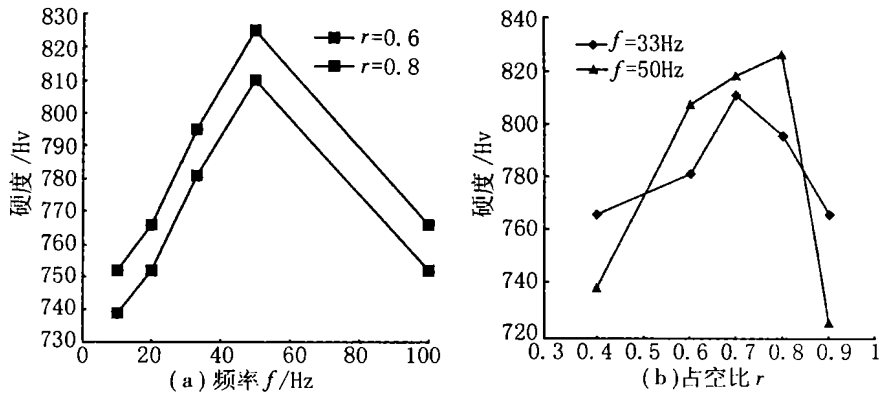


图 3 脉冲频率( $f$ )及占空比( $r$ )对 RE- Ni- W- P- SiC 脉冲复合镀层的硬度的影响

或微粒含量的高低会直接影响到镀层的性能. 当  $f = 50\text{Hz}$  时, 镀层中 W 和 SiC 含量均较高, W 含量的增加能使镀层与固溶强化的作用增强, SiC 微粒具有比基体更高的硬度, 镀层中该微粒含量的增加能起到弥散强化的作用, 因此, RE- Ni- W- P- SiC 复合镀层硬度最高.

占空比对脉冲电沉积 RE- Ni- W- P- SiC 复合镀层的硬度也有一定的影响. 当脉冲频率控制在 33 Hz 和 50 Hz 时, 所获得的 RE- Ni- W- P- SiC 复合镀层的硬度均随占空比的提高而增加, 当  $r$  分别为 0. 6 和 0. 8 时, 两种复合镀层的硬度均达到最大值, 此后硬度又开始下降.

### 2. 2. 2 复合镀层的耐磨性

Ni- W- P, Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC- MoS<sub>2</sub>, RE- Ni- W- P- SiC- PTFE 五种直流及脉冲复合镀层镀态下的磨损率如表 1 所示. 脉冲复合镀层的磨损率均明显低于相应的直流复合镀层, 特别是 Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC- PTFE 三脉冲镀层的磨损率只相当于直流镀层磨损率的 1/ 10 ~ 1/ 20, 且几种复合镀层的耐磨性均明显优于硬铬. Ni- W- P 复合镀层的磨损率较高, RE- Ni- W- P- SiC- MoS<sub>2</sub> 和 RE- Ni- W- P- SiC- PTFE 的磨损率较小. 这是因为镀层中嵌入了 MoS<sub>2</sub> 和 PTFE 这两种固体润滑剂, MoS<sub>2</sub> 和 PTFE 本身具有优良的自

表 1 不同镀层镀态下的磨损率

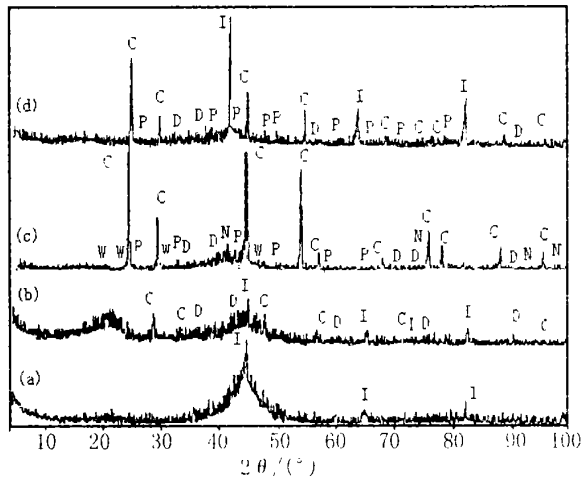
镀层类别	电源类型	磨损率/ mg·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup>
Ni- W- P	脉冲	5.90
Ni- W- P- SiC	直流	2.93
Ni- W- P- SiC	脉冲	0.31
RE- Ni- W- P- SiC	直流	2.45
RE- Ni- W- P- SiC	脉冲	0.26
RE- Ni- W- P- SiC- MoS <sub>2</sub>	直流	0.17
RE- Ni- W- P- SiC- MoS <sub>2</sub>	脉冲	0.16
RE- Ni- W- P- SiC- PTFE	直流	1.22
RE- Ni- W- P- SiC- PTFE	脉冲	0.07
硬铬	直流	23.8

润滑性, 在摩擦过程中, 镀层表面的 MoS<sub>2</sub> 或 PTFE 微粒软化, 并均匀分布于微观凸凹不平的摩擦表面, 可在接触表面形成一层均匀的 MoS<sub>2</sub> 或 PTFE 薄膜, 起润滑作用, 使镀层的摩擦系数大大降低.

## 2. 3 镀层相结构

Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC, RE- Ni- W- P- SiC- MoS<sub>2</sub>, RE- Ni- W- P- SiC- PTFE 4 种脉冲复合镀层镀态下的相结构如图 4 所示.

图4(a)表明, Ni-W-P-SiC 脉冲复合镀层镀态时在衍射角为 $45^\circ$ 的衍射峰宽矮而平缓, 衍射强度在很宽的衍射角范围内缓慢减弱, 这是非晶态结构的特征. 图4(b)表明, RE-Ni-W-P-SiC 脉冲复合镀层镀态时在衍射角为 $20^\circ$ 和 $45^\circ$ 的X-射线衍射图呈现“馒头”状峰, 说明镀层为非晶态结构. 另外, 衍射图中还有一些尖锐的衍射峰, 经测定除了有 $CeO_2$ 的衍射峰外, 还有SiC的衍射峰. 但二者的衍射峰的强度都较小. 图4(c)表明, RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub> 脉冲复合镀层镀态时在 $45^\circ$ 处有一宽度较前两种镀层窄的“馒头”状峰, 并且出现了衍射强度较高的 $CeO_2$ , Ni, Ni<sub>3</sub>P, SiC 和 WO<sub>3</sub> 的特征峰, 说明镀层是以晶态为主、小部分非晶态的混晶结构. 此时镀层中的部分Ni已经与P形成了Ni<sub>3</sub>P金属间化合物, 但衍射峰并不强. 图4(d)表明, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 脉冲复合镀层镀态时各物相的衍射峰都很强, 因此镀层已转变为晶态结构, 且部分Ni与P形成了Ni<sub>3</sub>P金属间化合物.



I - Fe; C - CeO<sub>2</sub>; D - SiC; P - Ni<sub>3</sub>P; N - Ni; W - WO<sub>3</sub>.

(a) Ni-W-P-SiC; (b) RE-Ni-W-P-SiC;

(c) RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub>; (d) RE-Ni-W-P-SiC-PTFE

图4 镀层的X-射线衍射图(镀态下)

### 2.4 镀层的表面形貌

图5是Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub>, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 直流及脉冲复合镀层的表面形貌. 可见, 与直流镀层相比, 脉冲复合镀层晶粒粒度要细小, 而且稀土的加入也能起到明显的细化晶粒的作用.

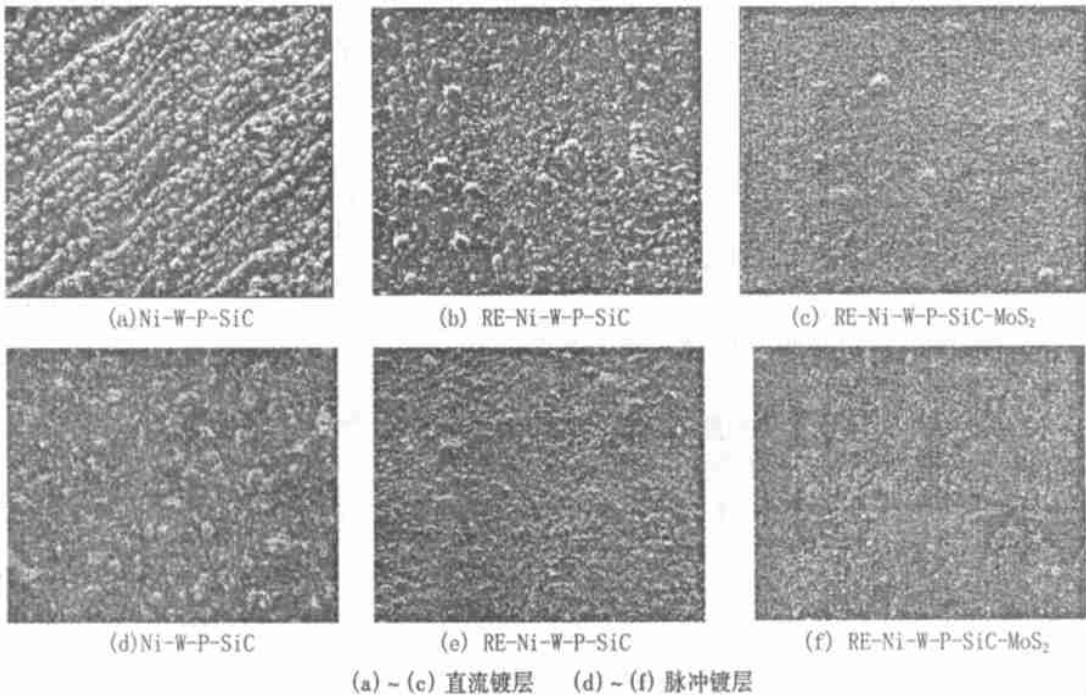


图5 电沉积 Ni-W-P-SiC 系复合镀层镀态下的表面形貌(SEM × 1000)

### 2.5 镀层的截面形貌

图6是Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC-MoS<sub>2</sub>, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 脉冲镀层镀态下的截面形貌. 可见, 脉冲复合镀层的截面均比较均匀, 稀土的加入也能改善镀层中固

体微粒(截面的黑点部分)的分散性,使PTFE和 $\text{MoS}_2$ 微粒均匀分布于微观凸凹不平的镀层中。

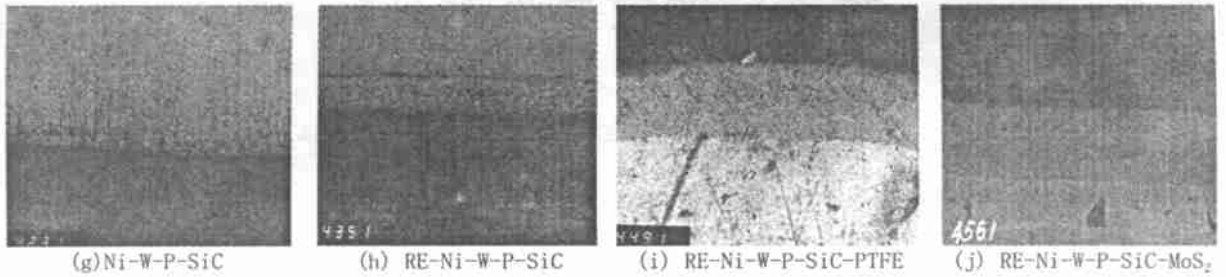


图6 脉冲电沉积 Ni-W-P-SiC 系复合镀层镀态下的截面形貌(SEM $\times$ 400)

### 3 结论

1) Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC- $\text{MoS}_2$  3种脉冲复合镀层的硬度均随热处理温度的提高而增加,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,硬度最高,此后,热处理温度继续升高,镀层硬度反而下降。且脉冲复合镀层在不同热处理温度下的硬度均明显高于直流镀层;

2) 频率为 $50\text{ Hz}$ ,占空比为 $0.6$ 和 $0.8$ 时,RE-Ni-W-P-SiC脉冲镀层的硬度最高。占空比为 $0.8$ 时脉冲镀层,其硬度均高于占空比为 $0.6$ 的脉冲镀层;

3) Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE脉冲镀层的磨损率明显低于直流镀层,其磨损率仅相当于直流镀层的 $1/10\sim 1/20$ 。且RE-Ni-W-P-SiC- $\text{MoS}_2$ 和RE-Ni-W-P-SiC-PTFE脉冲镀层的磨损率最小;

4) Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC脉冲镀层镀态下为非晶态结构,RE-Ni-W-P-SiC- $\text{MoS}_2$ 脉冲镀层镀态下为混晶结构,而RE-Ni-W-P-SiC-PTFE脉冲复合镀层镀态下为晶态结构;

5) 脉冲镀层的晶粒粒度要小于直流镀层,加入RE有细化晶粒的作用,各种微粒均匀分布在镀层中,镀层表面及断面没有裂纹。

### 参考文献:

- [1] 邓纶浩,何柳,郭忠诚,等. Ni-W-B-SiC复合电镀中B的沉积机理及其对镀层硬度的影响[J]. 材料保护, 1999, 32(6): 3~5.
- [2] 曲彦平,李德高. 化学镀Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 工艺及性能研究[J]. 表面技术, 1999, 28(6): 3~6.
- [3] 郭忠诚,杨显万,翟大成. 电沉积RE-Ni-W-P-SiC多功能复合材料的抗高温氧化性研究[J]. 功能材料, 2000, 31(6): 651~653.
- [4] 刘善淑,成旦红,应太林. 电沉积Ni-P- $\text{ZrO}_2$ 复合电极析氢催化性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(6): 4~7.
- [5] 郭忠诚,杨显万. 电沉积多功能复合材料的理论与实践[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002. 69~70.
- [6] GUO Zhong-cheng, ZHU Xiao-yun, YANG Xian-wan. Corrosion Resistance of Electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC Composite Coating[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(3): 413~416.
- [7] GUO Zhong-cheng, ZHU Cheng-yi, ZHAI Da-cheng, et al. Microstructure of Electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC Composite Coating[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(1): 50~52.
- [8] GUO Z C, ZHU X Y, XU R D, et al. Cathodic Process and Wear Resistance of Electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC Composite Coating[J]. ACTA METALLURGICA SINICA, 2002, 15(4): 369~374.