

提高齿轮轴耐磨性的研究*

王 细 法

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

摘要 采用化学镀镍方法, 在 20 Mn 钢齿轮轴的表面上沉积 0.013~0.018 mm 厚的 Ni-P 合金镀层, 再经 300 °C 恒温热处理 2 h, 使镀层转变为晶体结构, 其表面洛氏硬度(HR)大于 62, 达到进口同类产品的技术指标.

关键词 化学镀, 沉积速度, 热处理, 硬度

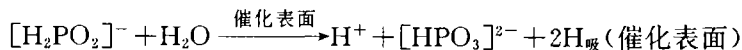
分类号 TG 174.44

作为汽车配件的齿轮轴, 要求表面具有较高的硬度与良好的耐磨性能. 某汽车公司长期以来, 均由美国克莱斯勒汽车公司进口这一配件. 该公司采用化学镀与热处理相结合方法提高齿轮轴的耐磨性, 国内尚没有这方面资料的报道. 为使该产品国产化, 于是提出了这一研究课题. 如用 20 Mn 钢经淬火后加工的齿轮轴, 其表面洛氏硬度(HR)在 52~62 范围内, 未能达到该公司所提出的 $HR > 62$ 的技术指标. 为此, 我们采用化学镀镍的方法, 在齿轮轴表面上沉积 0.013~0.018 mm 厚的 Ni-P 合金镀层, 再经 300 °C 恒温热处理 2 h, 使过饱和固溶体的镀层转变为排列有序的细晶结构镀层. 因此, 镀层硬度和耐磨性等物理性能大大提高. 经抽样测试, 其表面镀层硬度均大于 HR65; 经安装试车运行 8×10^5 km, 其性能良好, 因而满足了与进口配件相同的技术指标.

1 化学镀镍的反应过程

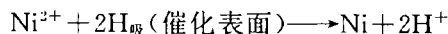
在酸性化学镀镍溶液中, 以硫酸镍为主盐, 次亚磷酸钠为还原剂, 在催化剂条件下发生的氧化-还原反应过程. 化学沉积过程可按下述的反应方程式进行.

(1) $[H_2PO_2]^-$ 在催化表面上脱氢的氧化反应为



由 $[H_2PO_2]^-$ 失去电子并脱氢生成 $[HPO_3]^{2-}$, 其氧化反应电位 $\varphi_{H_3PO_3/H_3PO_2}^0 = -0.50$ V.

(2) 吸附在催化表面上的活泼氢使 Ni^{2+} 还原, 活泼氢本身氧化为 $[H]^+$ 的还原反应为

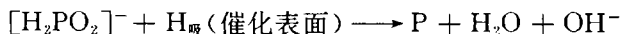


由 Ni^{2+} 得到电子变为金属镍沉积在工件表面上, 该还原反应电位 $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0.25$ V. 氧化-还原反应的电位差为 $E^0 = \varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 - \varphi_{H_3PO_3/H_3PO_2}^0 = 0.25$ V. 由于氧化-还原反应的电位差较大, 表明

* 本文 1996-11-15 收到

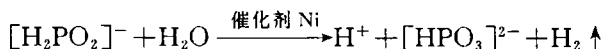
镍还原析出的可能性大,且有较快的沉积速度。

(3) 部分 $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ 被氢原子还原生成单质P进入镀层,生成Ni-P合金的还原反应为



在酸性化学镀镍溶液中, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 既是还原剂,又是提供产生单质P的主盐。反应过程中所产生的Ni-P合金镀层,含磷量约为8%左右,镀层为典型的连续固体溶体。

(4) $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ 在脱氢过程中,还存在氢的还原反应为



由此可见,在酸性化学镀镍溶液中,以次亚磷酸钠为还原剂的镍还原过程中,存在着氢气不断析出,溶液中 $[\text{HPO}_3]^{2-}$ 也不断累积。这些反应付产物,必须采取一定措施加以排除,才能确保还原反应的顺利进行。

2 溶液组成与工作条件

2.1 溶液组成

要保证正常的沉积速度,并获得均匀、光滑的镀层,溶液组成除包含主盐硫酸镍、还原剂次亚磷酸钠外,还必须含有络合剂、增速剂、稳定剂、光亮剂和缓冲剂等。(1) 络合剂。在溶液中,络合剂与 Ni^{2+} 生成稳定的络合物,起到稳定槽液,抑制亚磷酸镍沉淀,避免化学镀镍溶液自发

分解和控制镍沉积速度(v)的作用。络合剂均为有机酸和它们的盐类。例如,柠檬酸、乳酸、羟基乙酸、琥珀酸、水杨酸等,以及它们的盐类。它们的浓度对沉积速度的影响,如图1所示^[1]。配方: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 $21.875 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中,以乳酸在 $30 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 下可获得最佳的镍沉积速度。同时乳酸又是很好的增速剂,促使次亚磷酸根离子中的氢和磷之间的键结合力变弱,使氢在催化表面上更容易移动和脱氢,提高镍的沉积速度。乳酸在槽液中又能起缓冲剂的作用,使槽液组成简化,便于控制。(2) 稳定剂和光亮剂。即使选择纯度较高的化学药品来配制槽液,也不可避免会带入微量的金属杂质或

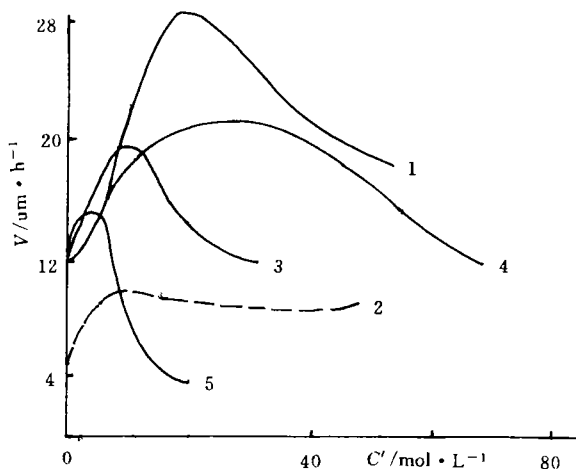


图1 化学镀镍的沉积速度和各种有机酸浓度之间的关系

曲线: 1为乳酸, 2为甘氨酸, 3为琥珀酸, 4为氨基乙酸, 5为邻苯二酸

灰尘之类的固体微粒或胶团,这将会导致溶液中 Ni^{2+} 的还原,或是镀液中产生亚磷酸镍沉淀,而引起镀液的自发分解。若往镀液中添加微量稳定剂,它优先被固体微粒或胶团粒子吸附,阻碍了 Ni^{2+} 在这些粒子上的还原,抑制镀液的自发分解,尽可能控制 Ni^{2+} 的还原反应仅在被镀工件表面上进行。通常使用含硫化合物,如硫脲作为酸性化学镀镍溶液的稳定剂。它对镀液的沉积速度非常敏感,只要含 HS^- $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对镀液就能起到有效的稳定作用。若超过 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 将会导致还原反应停止。由于稳定剂也是催化剂的毒物,用量超过,将催化剂毒

化,反应难以进行. 硫脲也是化学镀镍的光亮剂,保证镀层具有良好的延展性和光亮度. 考虑到硫脲的稳定剂和光亮剂的作用,通常用量控制在 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围.

2.2 工作条件

工作条件直接影响镀液的稳定性,沉积速度,镀层的含磷量以及镀层的质量.

(1) 槽液的 pH 值和温度. 槽液的 pH 值和温度的变化,直接影响沉积速度和镀液的稳定性. 当温度低于 70°C , $\text{pH} < 4$ 时,反应速度很慢,几乎停止反应. 因此,在停止生产时,可将温度降至室温, pH 值调至 3.2,维持溶液的稳定性. 随着槽液温度和 pH 值的升高,沉积速度相应增大^[1],当温度高于 95°C 以及 $\text{pH} > 6$ 时,反应速度剧烈;若槽液组分浓度偏高时,将呈现沸腾状态,此时最易产生溶液自发分解现象,导致溶液的破坏. 考虑到溶液的稳定性和适宜的沉积速度,槽液 $\text{pH} = 4.6 \sim 4.8$,温度为 $88 \sim 92^\circ\text{C}$. 在这样的条件下,镀层含磷量约 8% 左右, pH 值的变化,温度的波动,还直接影响镀层含磷量的变化. 为了维持含磷量恒定,经常用稀 NaOH 溶液调整槽液的 pH 值在规定范围内,化学镀过程中,保持温度波动在 $\pm 2^\circ\text{C}$,还必须防止局部过热现象.

(2) 空气搅拌. 空气搅拌是保证镀层质量的必要条件. 反应过程中,有 H_2 不断产生,采用空气搅拌,使槽液均匀翻动,停留在工件表面上的 H_2 或沉淀物及时赶跑,避免出现镀层毛刺,针孔等疵病. 其次,由于空气搅拌,提高槽液的流动性,能迅速调整槽液的温度趋于均匀,防止槽液出现局部过热现象而造成自分解. 第三由于空气搅拌提高槽液的流动性,在工件表面周围产生的 $[\text{HPO}_3]^{2-}$ 能迅速散开,均匀分布到整个槽液中去,防止局部 $[\text{HPO}_3]^{2-}$ 离子浓度偏高而产生亚磷酸镍沉淀. 由此看来,空气搅拌在化学镀镍过程中有着十分重要的意义,是获得光亮细洁镀层的关键.

(3) 过滤. 由药品带来的杂质或反应过程中所产生的沉淀微粒,若不及时过滤排除,这些杂质微粒大部分均是活化中心,镍沉积反应将会在槽液中进行,会导致溶液的自分解. 同时,这些杂质或沉淀物停留于工件表面上,会产生共沉积,造成镀层毛刺、粗糙,影响镀层的质量. 为此,槽液要采取连续过滤或定期过滤,以保证槽液的清洁,并尽可能让反应只停留在工件表面上进行.

2.3 溶液组成和工件条件

硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $21 \sim 25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 次亚磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $23 \sim 27 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 乳酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, $27 \sim 32 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$; 硫脲 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 温度为 $88 \sim 90^\circ\text{C}$; $\text{pH} 4.6 \sim 4.8$.

3 热处理

由上述化学镀镍溶液中所获得的 Ni-P 镀层,含磷量约 8% 左右,镀层为过饱和固溶体,呈非晶态^[2].

经热处理后,它才能大大发挥优异的理化性能. 经过 $220 \sim 260^\circ\text{C}$ 热处理过的镀层,其结构开始发生变化,形成均匀连续的 Ni-P 质点;当温度达到 320°C 时,镀层失去原有无定形结构特征,开始结晶. 连续加热, Ni_3P 质点集聚,形成镍基体和 Ni_3P 组成的两相合金. Ni_3P 为稳定的体心立方晶格^[3]. 这时镀层硬度显著增大,根据齿轮轴的硬度指标,规定在 300°C ,恒温热处理

2h, 镀层硬度均大于 HR 65(表 1).

表 1 齿轮轴的硬度比较

| 项 目 | 进口齿轮轴 | 试验齿轮轴 | | | | |
|---------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] |
| 基 材 | Ms 钢 | 20Mn 钢 | | | | |
| 外径/mm | 20.365~20.370 | 20.365~20.370 | | | | |
| 镀层厚度/mm | 0.013~0.018 | 0.013~0.018 | | | | |
| 洛氏硬度/HR | >62 | 65 | 65 | 70 | 70 | 70 |

4 结果与讨论

将化学镀镍与热处理方法相结合, 应用于齿轮轴的加工, 不仅零件表面光洁度提高, 机械性能明显改善, 零件经 300 ℃ 恒温热处理 2 h 后, 镀层结合力完好, 从未发现镀层鼓泡等不良现象. 完全达到进口同类产品的技术指标, 如表 1 所示. 同时, 将镀液量扩大至 110 L 试验一段时间, 性能稳定, 易于控制. 为了保证化学镀的顺利进行, 应注意下述两个问题.

(1) 掌握组分浓度的变化规律. 在化学镀镍过程中, 硫酸镍和次亚磷酸钠的消耗量, 可通过沉积的 Ni-P 镀层的质量(表 2)和化验的实际消耗量(表 3)获得. 从中找出负载量为 0.87 dm² · L⁻¹ 镀复 0.013~0.018 mm 厚的镀层, 需 65 min, 消耗硫酸镍浓度为 3.3 g · L⁻¹, 次亚磷酸钠浓度为 3.9 g · L⁻¹, 恰好按 1 : 1.2 这一比例关系变化. 表中 $\Phi_{前}$ 为镀前外径, $\Phi_{后}$ 为镀后外径, $W_{前}$ 为镀前质量, $W_{后}$ 为镀后质量, $W_{增}$ 为镀层质量, B 为波密度.

表 2 0.013—0.018 mm Ni-P 镀层的质量

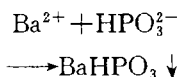
| 工 件 | $\Phi_{前}/\text{mm}$ | $W_{前}/\text{g}$ | $\Phi_{后}/\text{mm}$ | $W_{后}/\text{g}$ | $W_{增}/\text{g}$ |
|----------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|------------------|
| 1 [#] | 20.367 | 304.5 | 20.390 | 305.5 | 1.000 |
| 2 [#] | 20.369 | 306.8 | 20.384 | 307.7 | 0.900 |
| 3 [#] | 20.369 | 305.6 | 20.383 | 306.5 | 0.900 |
| 4 [#] | 20.369 | 304.9 | 20.385 | 305.9 | 1.000 |
| 5 [#] | 20.367 | 305.1 | 20.384 | 306.2 | 1.100 |

表 3 镀液组分浓度化验结果 (g · L⁻¹)

| 工 件 | NiSO ₄ · 6H ₂ O | NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O | Na ₂ HPO ₃ | pH | B | $t/^\circ\text{C}$ | h/min |
|----------------|---------------------------------------|---|----------------------------------|-----|------|--------------------|----------------|
| 1 [#] | 23.9 | 25 | 4.15 | 4.8 | 7.0 | 92 | 14 : 27 |
| | 20.75 | 20.92 | 7.814 | 4.1 | 7.5 | 92 | 15 : 32 |
| 2 [#] | 23.0 | 25.0 | 7.814 | 5.0 | 8.0 | 92 | 10 : 07 |
| | 19.0 | 21.13 | 13.72 | 4.1 | 9.0 | 92 | 11 : 12 |
| 3 [#] | 23.0 | 25.0 | 13.72 | 4.8 | 9.5 | 92 | 9 : 28 |
| | 19.75 | 21.62 | 19.11 | 4.1 | 10.0 | 92 | 10 : 32 |
| 4 [#] | 23.0 | 25.0 | 19.11 | 4.8 | 11.0 | 92 | 9 : 09 |
| | 19.75 | 21.33 | 27.90 | 4.1 | 11.5 | 92 | 10 : 14 |
| 5 [#] | 23.0 | 25.0 | 27.90 | 4.8 | 11.5 | 92 | 9 : 31 |
| | 20.5 | 21.84 | 35.69 | 4.1 | 12.0 | 92 | 10 : 36 |

(2) [HPO₃]²⁻ 的影响与排除. [HPO₃]²⁻ 为反应过程中的付产物, 随反应的延续而不断累积(表 3), 溶液的比重也相应增大. 图 2 表示 [HPO₃]²⁻ 的含量(C) 随镀复时间的变化关系. 当

$[\text{HPO}_3]^{2-}$ 的浓度大于 $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,应增加槽液中络合剂的含量,防止生成亚磷酸镍而使槽液出现混浊现象;当浓度大于 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液粘稠状较为明显,镍沉积速度下降;当浓度大于 $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镀层的光泽性下降,并有粗糙感觉.此时,要保持槽液澄清并依然正常工作是很困难的,应进行槽液的再生处理.通常,添加 $[\text{Ba}]^{2+}$ 与 $[\text{HPO}_3]^{2-}$ 生成白色沉淀,而过滤去除.其反应式为



由于槽液中的 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 也会生成溶解度很小的 BaSO_4 沉淀,

故在再生槽液时,必须同时考虑由于同时生成 BaSO_4 沉淀所消耗 $[\text{Ba}]^{2+}$ 的用量.

综上所述,只要严格控制操作条件,及时按反应过程中组分的变化规律,补充药品至规定的范围.当槽液中的 $[\text{HPO}_3]^{2-}$ 浓度累积到一定程度时,必须给予排除再生.这样,槽液可以长期使用,并能获得满意的效果.只要我们在生产实践中进一步摸索,将促进本方法更为完善.

参 考 文 献

- 1 章葆澄. 电镀工艺学. 北京: 北京航空大学出版社, 1993. 240~250
- 2 瞿金坤, 黄子勋. 化学镀镍. 北京: 北京航空学院出版社, 1987. 1~68
- 3 国家机械工业委员会编. 高级电镀工艺学. 北京: 机械工业出版社, 1988. 192~208

A Study on How to Improve the Abrasion Resistance of Gear Shaft

Wang Xifa

(Dept. of Chem. & Biochem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By adopting electroless nickel plating, a coat of nickel phosphorus alloy $0.03 \sim 0.018$ in thickness is deposited on the surface of 20 manganese steel gear shaft. After heat treating at constant temperature of 300°C for 2 hours, the coat changes into crystal structure. It has a surface Rockwell hardness larger than 62, which approaches the technical indices of imported similar products.

Keywords electroless plating, deposition rate, heat treatment, hardness

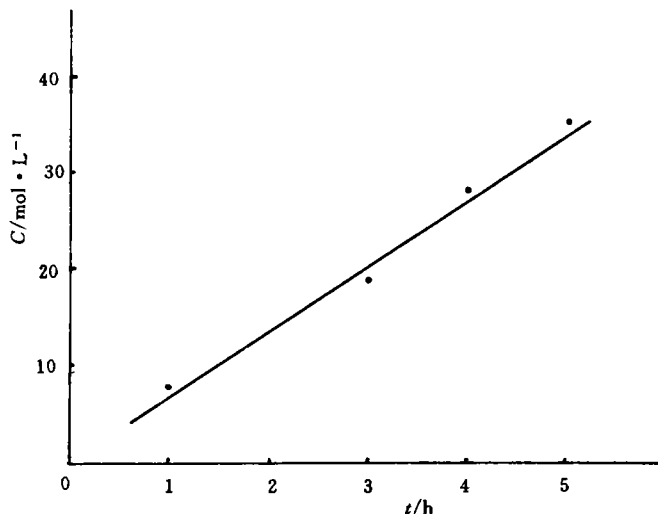


图 2 亚磷酸钠在镀液中含量与镀覆时间关系