

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.01.011

热处理对Ni-P-BN(h)镀层硬度和自润滑性能的影响

赵金国^{1*}, 乔勋¹, 阎治安²

(1. 西京学院 机电技术系, 陕西 西安 710123; 2. 西安交通大学 电气工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 本文对Q235钢表面先后实施化学共沉积和热处理形成Ni-P-BN(h)复合镀层, 利用电子探针显微分析仪、X射线衍射仪、扫描电镜和硬度计, 研究了热处理和镀液中六方氮化硼BN(h)含量对复合镀层自润滑性能和硬度的影响。结果表明, 镀液中BN(h)颗粒浓度变化对镀层中P含量的影响不大; 镀层经热处理后, 在表面形成体心立方Ni₃P, 增大了表面硬度, 有利于发挥BN(h)的润滑作用, 从而有效减小镀层表面的摩擦系数; 经热处理的Ni-P-BN(h)-7.5复合镀层属于自润滑性镀层, 11500 cm磨损试验中平均摩擦系数仅为0.26, 且摩擦系数波动较小。

关键词: 化学共沉积; Ni-P-BN(h); 热处理; 复合镀层; 自润滑性能

中图分类号: TG166

文献标识码: A

Effect of Heat Treatment on Hardness and Self-Lubrication of Ni-P-BN(h) Composite Coating

ZHAO Jinguo^{1*}, QIAO Xun¹, YAN Zhian²

(1. Department of mechanical and electrical technology, Xijing University, Xi'an 710123, China;

2. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this paper, chemical co-precipitation and subsequent heat treatment were applied to the surface of Q235 steel to form a Ni-P-BN(h) composite coating. The effects of heat treatment and BN(h) content in the plating solution on the self-lubricating property and hardness of the composite coating were studied by EPMA, XRD, SEM and hardness tester. The results show that the concentration change of BN(h) particles in the plating solution has little effect on the P content in the coating. After heat treatment, Ni₃P is formed on the surface of the coating, which increases the surface hardness, promotes BN(h) to play a lubricating role, thereby effectively reduces the friction coefficient of the coating surface. The heat-treated Ni-P-BN(h)-7.5 composite coating belongs to self-lubricating coating, of which the average friction coefficient in 11500 cm wear test is only 0.26, and the friction coefficient fluctuation is relatively small.

Keywords: chemical co-precipitation; Ni-P-BN(h); heat treatment; composite coating; self-lubricating

Ni-P 镀层晶格畸变较大, 晶粒尺寸较小, 易形成非晶或高纳米晶组织, 而非晶态或高纳米晶 Ni-P

合金中由于没有晶界而具有良好的耐腐蚀和耐磨性能^[1-4]。Ni-P 化学沉积自发明以来一直是一个活跃

收稿日期: 2021-03-27

修回日期: 2021-05-04

通信作者: 赵金国(1972—), 男, 山西太原人, 硕士, 副教授, 高级工程师, 主要研究方向: 汽车机械及车身结构材料研究, email: zhaojinguo1974@qq.com。

基金项目: 国家科技重大专项(2017ZX04011-010); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2020JM-645)

的研究领域,直至现在,在易损材料的腐蚀和磨损防护领域,仍有许多研究人员在关注并推动着这一技术的发展。Ni-P沉积镀层目前已被成功应用于航空航天、汽车、石化、纺织和电子等行业中,降低了由于腐蚀和磨损引起的较高的设备运行和维护成本,也证明了Ni-P沉积镀层在许多商业应用中的优越性^[5-6]。但Ni-P合金热处理后会形成裂纹缺陷、晶界、晶阶、位错等,降低其耐腐蚀性能^[7-8],且大多数工程零件都具有复杂的表面特征和相应的显微组织不均匀性,这也会对腐蚀的防护产生不利影响。因此,对涂层进行改性是保证其在恶劣环境下工作的重要途径。

为提高Ni-P镀层的力学性能和耐蚀性能,研究人员提出了Ni-P与金属、陶瓷或聚合物等共沉积的方案。铜与Ni-P共沉积可提高镀层的沉积速率和耐腐蚀性能^[9]。TiC、SiC、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、CeO₂、WO₃、Si₃N₄等陶瓷颗粒或PTFE聚合物是金属基复合体系中常用的增强体^[6,10]。这些增强体通过电镀或化学沉积技术共沉积到Ni-P涂层基体中,可提高镀层力学性能或电化学耐腐蚀性能或两者兼有^[11]。Chen等人^[12]采用溶胶-凝胶和化学镀相结合的方法沉积TiO₂,证明了该方法可有效提高涂层的硬度和耐磨性。在化学镀Ni-P复合镀层中,采用BN(h)、MoS₂或WS₂等自润滑陶瓷作为添加剂,可降低镀层表面摩擦系数。Ni-P基体中添加TiO₂^[13-14]和WO₃^[15]等氧化物陶瓷颗粒增强体,可使复合涂层的耐腐蚀性能得到提高。同样,SiC或TiC与Ni-P共沉积,形成的复合镀层的耐蚀性和耐磨性也会得到改善^[16-18]。

BN(h)是层状六方结构,由于层间靠范德华力连接,易产生滑动,因此具有良好的自润滑作用,而且还具有优异导热性、高温热稳定性、绝缘性和化学稳定性,预计添加到复合镀层会有意想不到的效果^[19]。因此,本研究利用化学共沉积在Q235钢表面镀一层Ni-P-BN(h)复合镀层,并对镀层实施了热处理,分析了镀液中BN(h)含量及热处理对Ni-P-BN(h)复合镀层硬度和摩擦系数的影响。

1 试样制备与实验方法

1.1 基材预处理

基材为50 mm×32.5 mm×0.6 mm的Q235钢,先用1 mol/L的HCl浸泡2 min,除去表面的氧化物,再

用1 mol/L的NaOH浸泡2 min,增加表面的浸润性,最后用去离子水清洗并用1 mol/L HCl冲洗1 min,最后用去离子水冲洗并用无水乙醇擦拭后自然风干。

1.2 复合化学镀Ni-P-BN(h)

复合镀液的组成为:NiSO₄·6H₂O 200 g/L、NiCl₂·6H₂O 20 g/L、NaH₂PO₄·H₂O 35 g/L、H₃BO₃ 30 g/L、C₆H₈O₇ 60 g/L、C₁₂H₂₅SO₄Na 0.1 g/L以及CH₄N₂S 0.01 g/L,表面活性剂CO-890为35 mg/L,粒径尺寸为(1±0.2) μm的BN(h)颗粒浓度为2.5~7.5 g/L。采用氨水或质量分数20%的硫酸调整镀液pH为4.5~4.7。镀液温度为70℃,化学镀时间为2 h。

1.3 热处理

将试样放入充满氩气的管式炉的加热管内,以10℃/min加热至400℃后保温1 h,最后随炉冷却至室温,所用管式炉为南京博蕴通仪器厂生产的TL1500-MIN型管式炉。

1.4 性能检测

采用布鲁克AXS公司生产的D2 PHASER型X射线衍射仪(XRD)测量镀层物相构成,扫描速率为0.1°/s,扫描范围为20°~80°,Cu靶,30 kV/10 mA。将镀层试样划分为6方块,利用FMP40型镀层测厚仪分别对不同方块表面进行测量,记录6次测量结果并求平均值,试验温度和湿度分别为20℃和60%。采用SJ-210表面粗糙度检测仪测量镀层粗糙度,测量前先用浓度99.9%的无水乙醇擦拭待测表面,再对同一镀层不同位置进行6次表面粗糙度测量并取平均值。在自制的往复式磨损试验机上进行干摩擦试验,对磨体为碳化钨球,载荷10 N,最大滑动速度32 mm/s,总摩擦距离为11500 cm。采用JXA-8200型电子探针显微分析仪(EPMA)测量镀层中P的含量变化。利用上海光学仪器厂生产的HSX-1000A型维氏硬度仪测量镀层表面硬度,载荷为100 g、下压时间10 s,每种试样测试10组硬度数据后取平均值,硬度测试点在试样上呈环形分布且间隔4 mm。采用日本JEOL公司生产的JSM-5600型扫描电镜观察磨损的镀层表面显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 复合镀层P元素含量

P含量会直接影响合金热处理后的硬度,因此对磷含量稳定性进行测试。图1为Ni-P-BN(h)镀层

中 P 含量的三维曲面,可见随着镀液中 BN(h)颗粒浓度增加,镀层中 P 含量略有减少,镀层中 P 含量随着镀液中表面活性剂浓度增加而先增大后减少。镀层 P 含量变化范围为 10.54 wt.%~11.08 wt.%,总体上 P 的含量变化不大,表明此镀液较为稳定。Hou 等人^[20]在文献中也得到了相同结果,镀层中 P 含量不会因镀液中微粒及表面活性剂浓度的变化而大幅改变。镀液中 BN(h)含量为 2.5 g/L、CO890 为 15.5 mg/L 时,镀层中 P 含量达到最高值 11.08 wt.%。

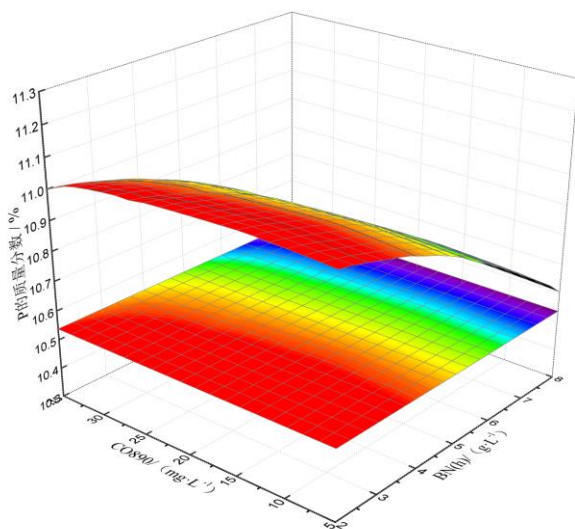


图 1 复合镀层中 P 含量三维曲面

Fig.1 3D surface of P content in composite coating

2.2 复合镀层成分分析

由图 2 可知,镀态 Ni-P-BN(h)复合镀层为非晶态结构,在 2θ 为 26.8° 和 42.0° 处有明显的 BN(h)的特征峰,表明 BN(h)颗粒已成功沉积到镀层中。经 400°C 热处理后, Ni-P-BN(h)复合镀层转变为晶态结构,分别在 2θ 为 36.3° 、 41.7° 、 42.8° 、 43.6° 、 45.2° 、 46.6° 、 50.6° 、 52° 、 52.7° 和 75.3° 处出现了 Ni_3P 特征峰。另外在 26.8° 处仍存在 BN(h)的特征峰。表明热处理后的镀层中存在 BN(h)相和 Ni_3P 相。可见, 400°C 热处理使非晶态的 Ni-P 消失,析出了晶态的 Ni_3P 。

2.3 镀层粗糙度及硬度

图 3 为镀层粗糙度及平均摩擦系数曲线,可见未经热处理的镀层和经热处理的镀层表面粗糙度均随镀层中 BN(h)微粒含量增大而增大,镀层表面由于 BN(h)微粒的添加而导致表面出现颗粒状凸起从而增大了粗糙度,其中 Ni-P-BN(h)-7.5 镀层的粗

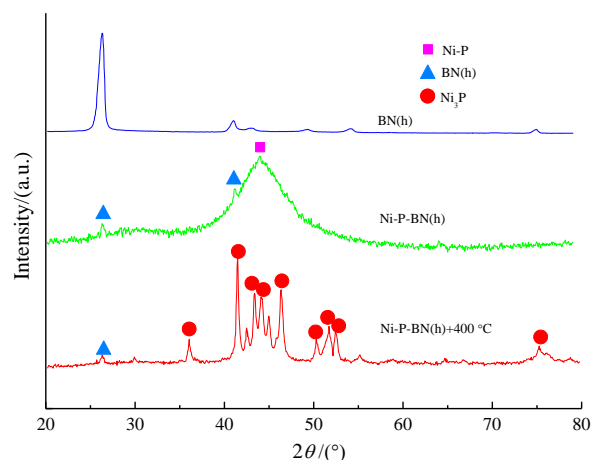


图 2 BN(h)颗粒与 Ni-P-BN(h)的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of BN(h) particles and Ni-P-BN(h) coating

糙度最大,达到 $0.847\ \mu\text{m}$ 。热处理可减小表面粗糙度数值,是由于热处理引起镀层相变所致。

由图 3 的平均摩擦系数可见,随着 BN(h)微粒含量增大,未经热处理的镀层表面平均摩擦系数先增大后减小,增大的原因应是表面凸起引起摩擦系数增大,而 BN(h)微粒含量太小不足以达到减小摩擦系数作用,当 BN(h)微粒含量提高到 $7.5\ \text{g/L}$ 后足够使得镀层表面平均摩擦系数减小。经热处理的复合镀层平均摩擦系数随着 BN(h)微粒含量增大而减小,是由于热处理后生成的体心立方 Ni_3P 引起了摩擦系数增大,使摩擦系数高于未热处理镀层,但随着 BN(h)含量增大,镀层摩擦系数减小,BN(h)微粒的添加与热处理的综合作用起到了明显的润滑作用。摩擦实验过程中, BN(h)微粒在剪切力和挤压力共同作用下沿滑移轨道铺开,填平了热处理后的高硬度镀层表面的凹坑,从而减小了摩擦系数。Ni-P-BN(h)-2.5、Ni-P-BN(h)-5.0 及 Ni-P-BN(h)-7.5 镀层的镀层厚度分别为 $19.551\ \mu\text{m}$ 、 $20.524\ \mu\text{m}$ 和 $21.245\ \mu\text{m}$,由于粗糙度变化引起了镀层厚度的微小变化。

由图 4 可见,镀液中 BN(h)颗粒浓度增大导致镀层整体硬度下降。应是六方结构的 BN(h)颗粒受力容易发生塑性变形,进而引起硬度下降,并且颗粒含量越多,硬度降低越大^[19]。另外在镀层中析出了硬度较大的体心立方的 Ni_3P 相,使热处理后的镀层硬度提高较大。

2.4 镀层表面摩擦系数

图 5 为 Ni-P-BN(h)-7.5 镀层摩擦系数曲线,可

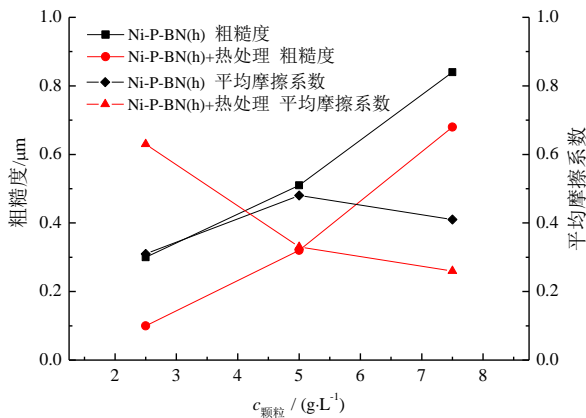


图3 粗糙度及平均摩擦系数曲线

Fig.3 Roughness and average friction coefficient curves

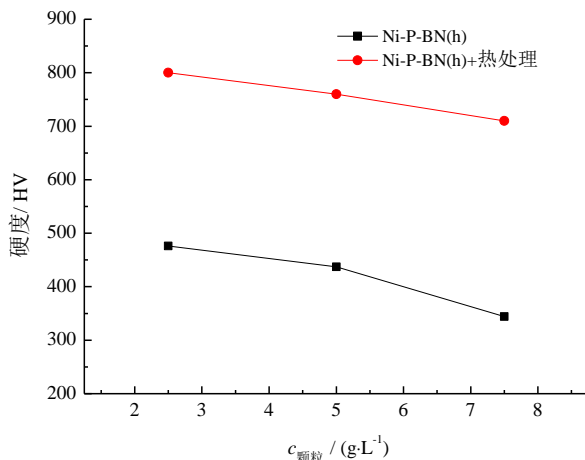


图4 镀层表面硬度曲线

Fig.4 Surface hardness curve of the coating

见摩擦系数整体上先增大后减小且上下浮动较大,平均摩擦系数为0.41。BN(h)颗粒的添加有利于减小摩擦系数,但由于表面存在球状颗粒,又导致镀层表面粗糙度增加。摩擦过程中摩擦系数先增大后减小,应是磨损期间软质陶瓷微粒被剥离出基材所致。

图6为经400℃热处理后的Ni-P-BN(h)-7.5镀层摩擦系数曲线,可见摩擦系数整体上相对较稳定,平均摩擦系数为0.26。表明复合镀层虽经400℃热处理后硬度增大,但更有利于给BN(h)微粒提供支撑,使复合镀层表现出更好的自润滑效果,且平均摩擦系数较稳定。

2.5 磨损面显微形貌

图7(a)为Ni-P-BN(h)-2.5镀层的磨损面显微形貌,呈现严重的黏着磨损形貌,摩擦面呈坑洼状且材料的剥离及磨损面积较大,磨穿较严重;图7(b)

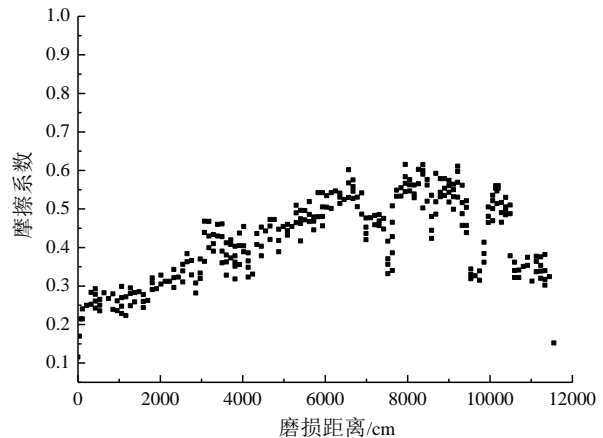


图5 Ni-P-BN(h)-7.5镀层摩擦系数曲线

Fig.5 Friction coefficient curve of Ni-P-BN(h)-7.5 coating

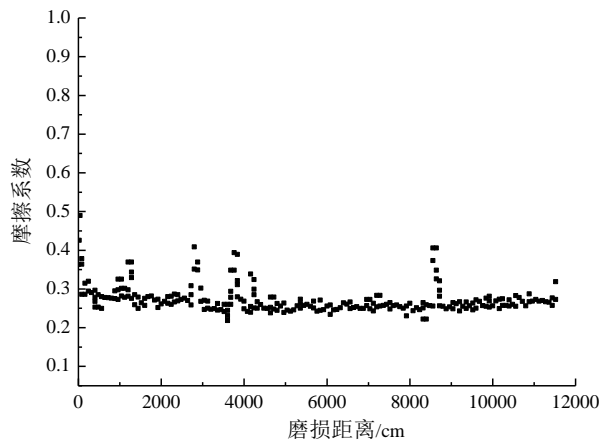


图6 热处理后Ni-P-BN(h)-7.5镀层摩擦系数曲线

Fig.6 Friction coefficient curve of Ni-P-BN(h)-7.5 coating after heat treatment

为Ni-P-BN(h)-5镀层磨损面显微形貌,可见镀层磨损处有磨损过程受挤压引起的裂纹及少量镀层剥离,导致镀层部分磨穿,但镀层表面黏着磨损不严重;图7(c)为Ni-P-BN(h)-7.5镀层磨损面显微形貌,从宏观磨损面可见磨损面积较小,微观形貌显示镀层表面无黏着磨损但出现了塑性变形,磨损表面较平坦且未磨穿。

通过上述分析可知,镀层内BN(h)微粒含量的增大有利于提高材料表面耐磨性,由于BN(h)微粒嵌镶于镀层的微小凹坑内及镀层表面,磨损过程中BN(h)微粒因受到碾压而平铺于镀层表面,参与摩擦行为,起到了保护基体不被磨损的作用。Ni-P-BN(h)-2.5镀层内的BN(h)微粒含量过小,只是填

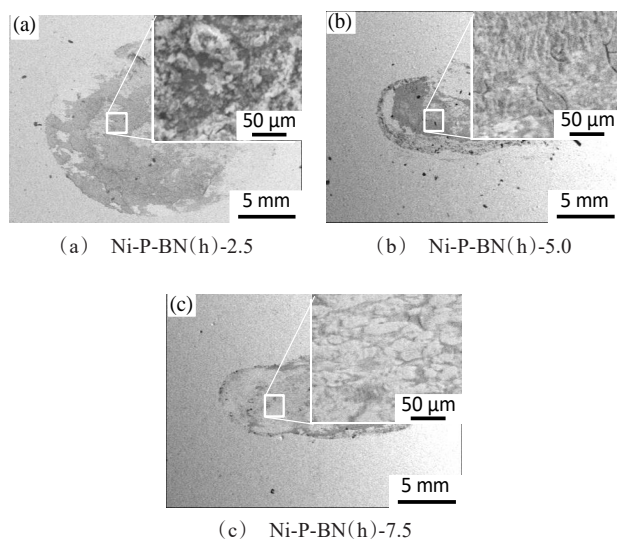


图 7 Ni-P-BN(h)镀层磨损表面形貌

Fig.7 Wear surface morphology of Ni-P-BN (H) coating

平了表面凹坑,并无多余的部分参与表面磨损,因此该镀层易在磨损过程被磨穿。Ni-P-BN(h)-5 镀层内的 BN(h)微粒含量相对较大,虽然起到了一定润滑作用但厚度不够,使镀层在磨损过程中受到挤压而产生裂纹最后导致镀层皸裂及剥落。

图 8(a)为经热处理的 Ni-P-BN(h)-2.5 镀层磨损面形貌,可看出磨损面积较大,磨损严重,微观形貌表明大量受碾压的碎片严重黏着于镀层表面上,导致镀层完全磨穿。图 8(b)为经热处理的 Ni-P-BN(h)-5 镀层磨损面形貌,磨损面积有所减小且磨损不太严重,显微形貌显示表面有洼坑,镀层未磨穿。图 8(c)为经热处理的 Ni-P-BN(h)-7.5 镀层磨损面形貌,可见磨损面积较小,磨损不严重,微观形貌显示镀层无材料剥离,只有少量刮痕且镀层未磨穿。

通过上述分析可知,经热处理的镀层内 BN(h)微粒含量的增大有利于提高材料表面的耐磨性。经热处理的镀层由于基底硬度得到提高而有利于减小磨损程度,与未经热处理的 BN(h)微粒含量相同的镀层相比,磨损量相对较小。同时因 BN(h)微粒经 400 °C 热处理后仍能保持润滑效果,使得磨损面耐磨性得到极大提高,镀层磨损性质由黏着磨损转变为自润滑磨损,提高了材料表面的耐磨性。

3 结论

(1)镀液中 BN(h)颗粒浓度在 2~8 g/L 范围内变

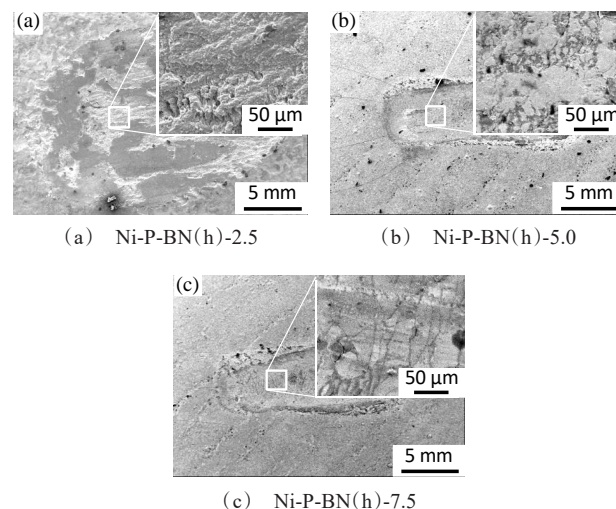


图 8 热处理 Ni-P-BN(h)镀层磨损面形貌

Fig.8 Microstructure of wear surface of heat-treated Ni-P-BN(h) coating

化,对应的化学镀的镀层中 P 含量变化范围为 10.54~11.08 wt.%,表明镀液中 BN(h)颗粒浓度变化对镀层热处理后 Ni₃P 硬化相的析出量影响不大;

(2)Ni-P-BN(h)镀层经热处理后变为自润滑性镀层,表面同时含有 Ni₃P 相和 BN(h),二者共同作用提高了镀层硬度及润滑性能,从而有效减小镀层表面的摩擦系数;

(3)经热处理的 Ni-P-BN(h)-7.5 镀层摩擦系数最小,在 11500 cm 磨损试验中的平均摩擦系数仅为 0.26,且摩擦系数波动小。

参考文献

- [1] 王迎春,马壮,吕广庶,等. 化学镀 Ni-P 合金的耐磨性研究[J]. 材料工程, 2000, 53(8): 25-27.
Wang Y C, Ma Z, Lv G S, et al. Study on wearing resistance of electroless Ni-P alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2000, 53(8): 25-27 (in Chinese).
- [2] Crobu M, Scorciapino A, Elsener B, et al. The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(8): 3364-3370.
- [3] Huang H C, Chung S T, Pan S J, et al. Microstructure evolution and hardening mechanisms of Ni-P electrodeposits[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: 2097-2103.
- [4] Balaraju J N, Selvi V E, Grips V W, et al. Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(3): 1064-

- 1074.
- [5] Gawne D T, Ma U. Structure and wear of electroless nickel coatings[J]. *Materials Science and Technology*, 1987, 3(3): 228-238.
- [6] 李富军, 叶涛, 刘定富, 等. 稳定剂对化学镀 Ni-P-TiO₂ 复合镀层性能的影响[J]. *电镀与环保*, 2019, 39(4): 37-39.
- Li F J, Ye T, Liu D F, et al. Effect of stabilizers on properties of electroless Ni-P-TiO₂ composite coatings[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2019, 39(4): 37-39 (in Chinese).
- [7] 曾宪光, 陈亚超, 彭静, 等. 镍磷氮化硅复合化学镀工艺优化[J]. *电镀与涂饰*, 2020, 39(12): 741-743.
- Zeng X G, Chen Y C, Peng J, et al. Optimization for electroless plating of nickel-phosphate-silicon nitride composite coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2020, 39(12): 741-743 (in Chinese).
- [8] Ankita S, Singh A. Corrosion and wear study of Ni-P-PTFE-Al₂O₃ coating: the effect of heat treatment[J]. *Central European Journal of Engineering*, 2014, 4(1): 80-89.
- [9] 苏琪, 刘军松, 刘定富, 等. 热处理对锌-镍-磷-纳米二氧化硅复合电镀层性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(23): 1271-1274.
- Su Q, Liu J S, Liu D F, et al. Effect of heat treatment on properties of electroplated zinc-nickel-phosphorus-nano-silica composite coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2019, 38(23): 1271-1274 (in Chinese).
- [10] 刘守法, 周兆锋. 第二相增强金属基复合材料研究进展[J]. *热加工工艺*, 2018(4): 14-16.
- Liu S F, Zhou Z F. Research progress on secondary phase-reinforced metal matrix composite[J]. *Hot Working Technology*, 2018(4): 14-16 (in Chinese).
- [11] Heshmati M, Seifzadeh D, Shoghi P, et al. Duplex Ni-Zn-Cu-P/Ni-P electroless coating on magnesium alloy via maleic acid pretreatment[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 328: 20-29.
- [12] Chen W W, Gao W, He Y D. A novel electroless plating of Ni-P-TiO₂ nano-composite coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(15): 2493-2498.
- [13] Voevodin A A, O'Neill J P, Zabinski J S. Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 116-119: 36-45.
- [14] Voevodin A A, Bultman J and Zabinski J S. Investigation into three-dimensional laser processing of tribological coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1998, 107(1): 12-19.
- [15] Gholizadeh-Gheshlaghi M, Seifzadeh D, Shoghi P, et al. Electroless Ni-P/nano-WO₃ coating and its mechanical and corrosion protection properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 769: 149-160.
- [16] Farzaneh A, Mohammadi M and Ehteshamzadeh M. Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276: 697-704.
- [17] Ma C Y, Wu F F, Ning Y F, et al. Effect of heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 9279-9284.
- [18] Franco M, Sha W, Aldic G, et al. Effect of reinforcement and heat treatment on elevated temperature sliding of electroless Ni-P/SiC composite coatings[J]. *Tribology International*, 2016, 97: 265-271.
- [19] 翟永杰, 乔世杰, 陆小龙, 等. 热处理对激光熔覆 γ -(Ni, Fe)/CrB/hBN 自润滑耐磨复合涂层力学性能的影响[J]. *材料热处理学报*. 2015, 36(12): 229-235.
- Zhai Y J, Qiao S J, Lu X L, et al. Effects of heat treatment on mechanical properties of γ -(Ni, Fe)/CrB/hBN self-lubrication anti-wear composite coatings by laser cladding[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(12): 229-235 (in Chinese).
- [20] Hou K H, Hwu W H, Ke S T, et al. Ni-P-SiC composite produced by pulse and direct current plating[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 100: 54-59.