

电沉积 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的摩擦磨损与耐铝液侵蚀性能

彭成章, 朱玲玲

(湖南科技大学 机械设备健康维护重点实验室, 湘潭 411201)

摘要: 研究电沉积 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的干摩擦磨损性能和耐铝液侵蚀性能, 采用扫描电镜(SEM)观察 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的磨损表面形貌以及铝与 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的界面结构。结果表明: Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层(镀态)与淬火 45 钢对摩时的摩擦因数为 0.45~0.55, 磨损表现为疲劳剥落; 经 400 °C 热处理后, Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层与淬火 45 钢对摩的摩擦因数为 0.20~0.24, 磨损机理表现为轻微粘着和磨蚀; 铝液在 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层表面的润湿角为 109°, Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层具有良好的耐铝液侵蚀性能。

关键词: Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层; 脉冲电沉积; 耐蚀性能; 疲劳剥落; 粘着; 磨蚀

中图分类号: TQ153.2 文献标志码: A

Tribological properties and erosion resistance of electroplated Ni-P/nano-Al₂O₃ composite coatings to aluminum liquid

PENG Cheng-zhang, ZHU Ling-ling

(Hunan Provincial Key Laboratory of Health Maintenance for Mechanical Equipment,
Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The tribological properties under dry sliding condition and erosion resistance of Ni-P/nano-Al₂O₃ composite coatings pulse electroplated to aluminum liquid were investigated. The worn surface morphologies of the coatings and the interface structures between aluminum and Ni-P/nano-Al₂O₃ composite coatings were observed by scanning electron microscopy (SEM). The results demonstrate that the friction coefficient of the as-deposited composite coatings against quenched 45 steel is 0.45–0.55; its wear mechanism is fatigue flake. The friction coefficient of 400 °C heat-treated composite coatings against quenched 45 steel is 0.20–0.24; their worn surfaces exhibit slight adhesion and abrasion. The wetting angle of the aluminum liquid on the composite coatings is 109°, showing that the composite coatings present good erosion resistance to the aluminum liquid.

Key words: Ni-P/nano-Al₂O₃ composite coating; pulse electroplating; erosion resistance; fatigue flake; adhesion; abrasion

复合镀是通过在普通镀液中添加不溶性的固体颗粒, 使基质金属与固体颗粒共同沉积而形成复合镀层的一种表面改性技术。复合镀层综合了基质金属和固体颗粒物质的性能, 具有比单一基质金属或合金更优良的耐磨、减摩和耐蚀等特殊性能^[1], 例如, Ni/SiC^[2]、Ni-P-SiC^[3-4]、Ni-P/Cr₂O₃^[5]、Ni-W-P-SiC^[6]、Ni-BN^[7]

耐磨复合镀层, Ni-P/BN(h)^[8-9]、Ni-PS- MoS₂^[10]、Ni-P/PTFE^[11]、Ni-graphite^[12]减摩复合镀层。复合镀层已经在石油、化工、汽车、机械等行业中获得了广泛应用。

Al₂O₃ 的硬度高、化学稳定性好, 具有优异的耐磨性能和抗金属熔体侵蚀性能。BADARULZAMAN

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50764004); 江西省教育厅科技资助项目(赣教技字[2007]202 号)

收稿日期: 2010-02-03; 修订日期: 2010-05-04

通信作者: 彭成章, 副教授, 博士; 电话: 0731-58290624; E-mail: pcz2002@sohu.com

等^[13]研究了工艺参数对电沉积 Ni/ α -Al₂O₃ 复合镀层结构的影响。张卫国等^[14-15]用化学镀制备了 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层, 经 400 ℃热处理后镀层硬度达到了 1 185HV, 耐磨损性能提高 20%。周琦等^[16]研究了表面活性剂对镍-磷-纳米氧化铝复合镀的影响, 研究表明, 用三乙醇胺阳离子表面活性剂对纳米 Al₂O₃ 粒子进行分散, 可以获得纳米 Al₂O₃ 粒子的含量较多且分散均匀的复合镀层。高加强等^[17]关于纳米氧化铝对化学镀镍-磷合金晶化行为的影响进行了研究, 与 Ni-P 合金镀层相比, 纳米氧化铝使其晶化温度降低。上述 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层主要采用化学镀方法制备, 关于电沉积方法制备 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层的文献报道较少, 而关于 Ni-P/Al₂O₃ 复合镀层耐铝液侵蚀性能的研究鲜见报道。本文作者采用脉冲电沉积方法制备 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层, 对 Ni-P/ 纳米 Al₂O₃ 复合镀层在干摩擦条件下的摩擦磨损性能和耐铝液侵蚀性能进行研究, 试图提高在铝合金铸轧、铸造和高温挤压等成形过程中工模具的耐铝液侵蚀能力以及改善工模具与铝合金产品间的润滑状态。

1 实验

1.1 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的干摩擦磨损实验

在 XP-5 型数控销-盘式摩擦磨损试验机上进行 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的干摩擦磨损实验。盘试样为淬火 45 钢, 销试样为不同含量纳米 Al₂O₃ 的复合镀层(镀态, 400 ℃热处理)。淬火 45 钢的硬度为 614.8HV_{0.2}。淬火 45 钢和复合镀层对摩面的表面粗糙度为 0.2~0.4 μm, 载荷为 30 N, 转动速度为 100 r/min, 线速度为 0.115 m/s, 运行时间为 15 min。采用 JSM-6380LV 型扫描电镜(SEM)观察复合镀层的磨损表面形貌。

1.2 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的耐铝液侵蚀性能实验

在真空炉内进行耐铝液侵蚀性能实验。为了进行对比分析, 采用热轧 45 钢、Ni-P 合金镀层和 Ni-P/20 g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层为基体, 尺寸为 45 mm×45 mm×5 mm; 铝材为工业纯铝, 尺寸为 12 mm×12 mm。试验时将铝试样放置于基体表面中心。实验参数如下: 真空度 2.6×10^{-3} Pa, 加热温度 675 ℃, 保温 4 min; 随炉冷却。用游标卡尺测量铝液在基板表面的铺展直径, 沿铺展直径方向切开、磨平后测定铝液在基板表面的润湿角。采用 JSM-6380LV 型扫描电镜(SEM)观察铝/基体接触界面的结合状态。

2 结果与讨论

2.1 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的组织与性能

图 1 所示为镀液中悬浮的纳米 Al₂O₃ 质量浓度为 20 g/L 时 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层镀态时的 SEM 像。图 2 所示为复合镀层镀态以及 400 ℃热处理后复合镀层的 XRD 谱。由图 1 和 2 可以看出, Ni-P/纳米 Al₂O₃,

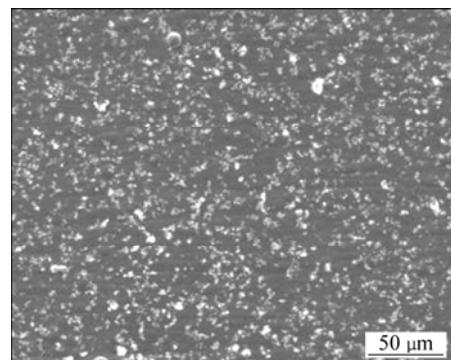


图 1 Ni-P/20 g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层的 SEM 像

Fig.1 SEM image of Ni-P/20 g/L nano-Al₂O₃ composite coating

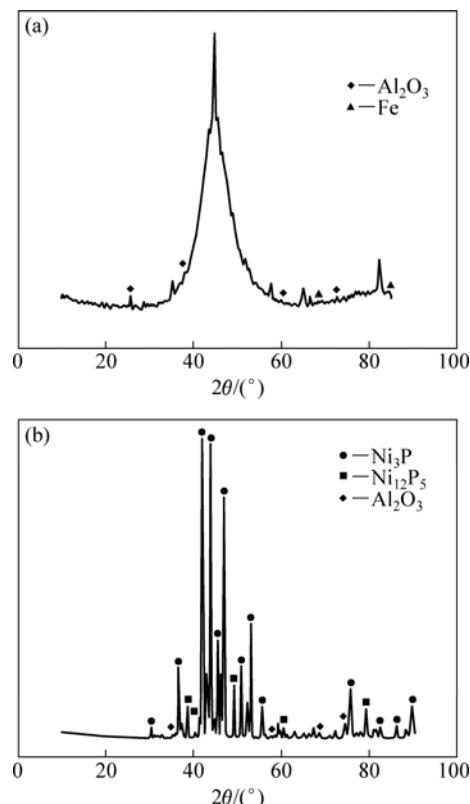


图 2 Ni-P/20 g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层镀态及 400 ℃热处理后的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of Ni-P/20 g/L nano-Al₂O₃ composite coatings as-deposited (a) and heat treated at 400 ℃ (b)

复合镀层镀态时呈非晶态结构, 是一种介稳定的过饱和 Ni-P 合金, 纳米 Al₂O₃ 颗粒镶嵌在 Ni-P 合金镀层内, 而 Fe 的衍射峰是由 Q235 基体产生的。经 400 ℃ 热处理后复合镀层内析出了大量弥散的 Ni₃P 颗粒和少量 Ni₁₂P₅ 颗粒。

表 1 所列是镀液中悬浮的纳米 Al₂O₃ 质量浓度为 0~20 g/L 的 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层镀态时和 400 ℃ 热处理后的显微硬度。经热处理, 由于镀层内析出大量细小的 Ni₃P 粒子, 对镀层起到弥散强化, 因而热处理后镀层的硬度显著提高。

表 1 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的显微硬度

Table 1 Microhardness of Ni-P/nano-Al₂O₃ composite coatings

Composite coating	HV _{0.2}	
	As-deposited	400 ℃ heat-treated
Ni-P	430.6	536.5
Ni-P/10 g/L nano-Al ₂ O ₃	550.4	712.0
Ni-P/15 g/L nano-Al ₂ O ₃	586.5	902.8
Ni-P/20 g/L nano-Al ₂ O ₃	677.2	972.2

2.2 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的摩擦磨损特性

图 3 所示为不同纳米 Al₂O₃ 质量浓度的 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层在摩擦过程中摩擦因数随时间的变化曲线。Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层(镀态)与淬火 45 钢对摩时的摩擦因数为 0.45~0.55, 摩擦因数相对较高, 与对摩偶件均为淬火 45 钢的摩擦因数相近。400 ℃ 热处理后 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层与淬火 45 钢对摩时摩擦因数较低, 为 0.20~0.24。但复合镀层中纳米 Al₂O₃ 的质量浓度对 2 组对摩材料的摩擦因数影响比较小, 摩擦因数主要取决于 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的组织结构。

图 4 所示为 Ni-P/20 g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层材料的磨损表面形貌。从图 4 可以看出: 镀态条件下, 复合镀层与淬火 45 钢对摩的磨损表面出现严重的块状剥落, 其磨损形式主要为疲劳磨损; 经 400 ℃ 热处理后复合镀层与淬火 45 钢对摩的磨损表面较光滑, 出现轻微粘着和少量浅的磨蚀坑。这是因为镀态状态时复合镀层是一种过饱和 Ni-P 固溶体; 其次, 在电沉积过程中阴极同时发生析氢反应, 氢气吸附在沉积镀层表面, 一部分残留在复合镀层内, 形成氢脆。因此, 复合镀层呈镀态时内部存在较大的内应力, 在对摩过程中法向应力和摩擦力的交互作用下容易诱发微裂纹, 并不断扩展和剥离, 在摩擦表面产生许多疲劳剥落坑,

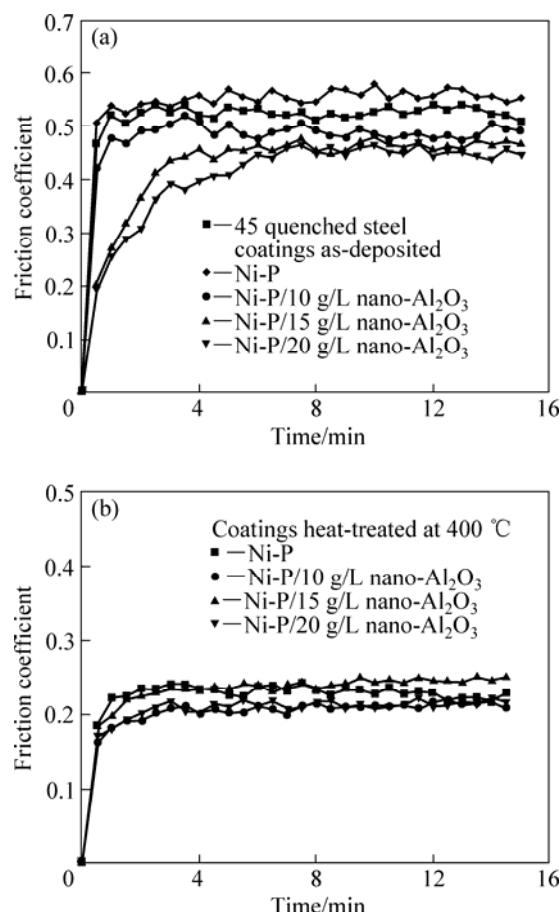


图 3 复合镀层摩擦因数的变化曲线

Fig.3 Changes of friction coefficients with time in pin-on-disc tests for composite coatings as-deposited (a) and heat-treated at 400 °C (b)

导致摩擦表面粗糙度增大, 从而摩擦因数较大。

复合镀层经 400 ℃ 热处理后, 残存在镀层内的氢气在热激活作用下从镀层表面逸出, 氢脆消失, 同时镀层内析出大量细小的 Ni₃P 粒子, Ni-P 固溶体过饱和程度减轻, 镀层内部应力降低, 因而在 Ni₃P 粒子弥散强化作用下复合镀层硬度显著提高的同时韧性得到极大提高, 从而改善了复合镀层的疲劳性能。其次, 复合镀层材料在热处理过程中镀层内合金元素(主要为 Ni)与基体 Fe 发生热扩散, 镀层/基体的界面结合强度提高, 也改善了复合镀层的疲劳性能。因此, 热处理后的复合镀层与淬火 45 钢对摩后, 没有发生塑性变形和疲劳剥落。在磨损过程中, Ni 基体首先被磨损, 使作为耐磨增强相的 Ni₃P 和纳米 Al₂O₃ 粒子逐渐凸显出来, 并承载了对摩偶件的压力。由于 Ni₃P(四方晶胞)粒子和纳米 Al₂O₃ 与 Fe、Ni 原子的相容性差, 在摩擦过程中接触点间的粘着力小, 因而粘着现象较轻。当粒子与基体的结合力不足以抵抗摩擦力时, 第二相粒

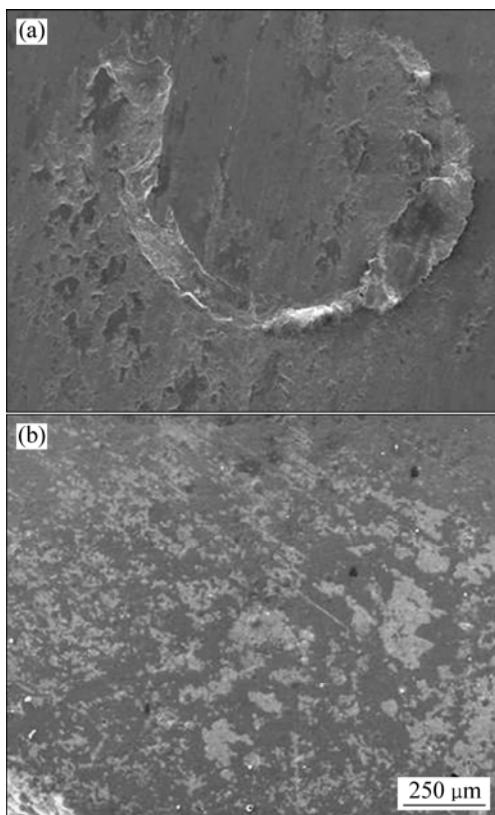


图 4 Ni-P/20 g/L 纳米 Al_2O_3 复合镀层的磨损表面的 SEM 像

Fig.4 SEM images of worn surfaces of Ni-P/20 g/L nano- Al_2O_3 composite coatings as-deposited (a) and heat treated at 400 °C (b)

子脱落，在摩擦表面产生磨蚀坑，但由于粒子尺寸较小，起到类似于抛光作用，使得磨损表面较光滑，因而摩擦因数较小。

2.3 Ni-P/纳米 Al_2O_3 复合镀层的耐铝液侵蚀性能

图 5 所示为铝液在 45 钢、Ni-P 合金镀层和 Ni-P/20 g/L 纳米 Al_2O_3 复合镀层表面的铺展情况。对铝液在 3 种材料表面的铺展直径进行测量，分别为 22.8、20.62 和 17.2 mm，润湿角分别为 52°、91° 和 109°。从铺展直径和润湿角的测量结果可以看出，铝液在 45 钢表面的接触角较小，铺展性最好，且明显地观察到铝液沿 45 钢材料表面润湿；铝液与 Ni-P/20 g/L 纳米 Al_2O_3 复合镀层的湿润性较差。

图 6 所示为沿铺展直径方向切开的铝与基体的界面结合状态。由图 6 可知：铝液在较短时间内在 45 钢基体中产生了较厚的扩散层，界面产生了良好的冶金结合；铝液与复合镀层的接触界面清晰可见，但镀层与基体 Fe 产生了一定厚度的扩散层，说明镀层和 Fe 基体结合较好。表 2 和 3 所列分别为铝/45 钢界面

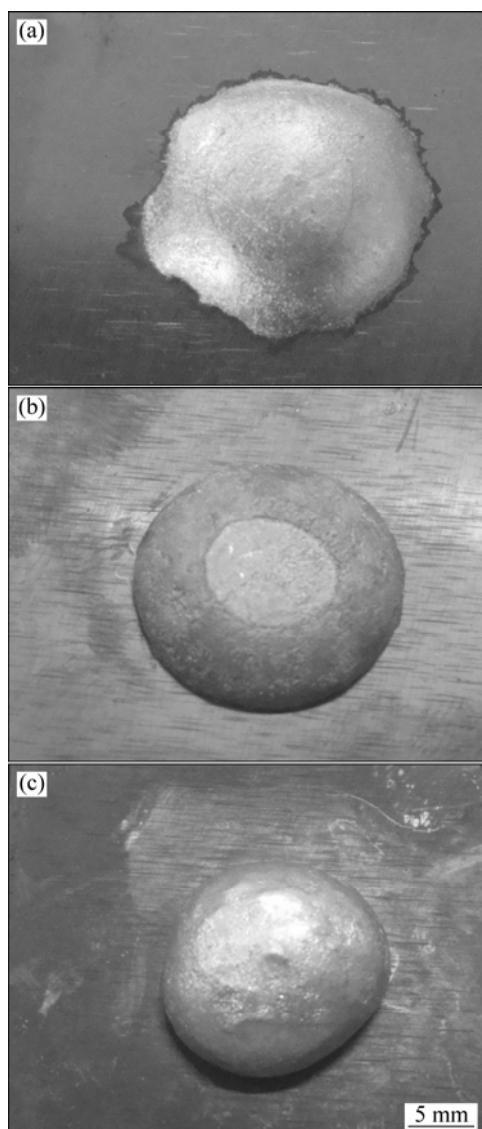


图 5 铝液在 45 钢、Ni-P 合金镀层和 Ni-P/20 g/L 纳米 Al_2O_3 复合镀层表面的铺展情况

Fig.5 Aluminum spreading states on surface of 45 steel (a), Ni-P alloy coating (b) and Ni-P/20 g/L nano- Al_2O_3 composite coating (c)

和铝/复合镀层结合界面的能谱线分析结果。可以看出，Al 在 45 钢基体中的浓度由表至里呈梯度分布。由 Fe-Al 相图可知，675 °C 时 Al 在 α -Fe 中的固溶度为 23%，说明 Fe 和 Al 具有良好的相容性。扩散层靠铝侧 Al 的浓度大于 23%，将形成 FeAl_2 或 FeAl 相，扩散层靠铁侧主要是 Fe-Al 固溶体相。而 Al 在 Ni 中的最大溶解度不到 0.4%，几乎不溶于 P，图 6(b)中位置 2、4 处 Al 的存在是由于镀层中存在 Al_2O_3 物质的缘故。铝液在 Ni-P/20 g/L 纳米 Al_2O_3 复合镀层表面只发生界面反应，产生较薄的金属化合物 Al_3Ni 或 AlP 层，不利于铝液在复合镀层上的铺展。因此，Ni-P/20

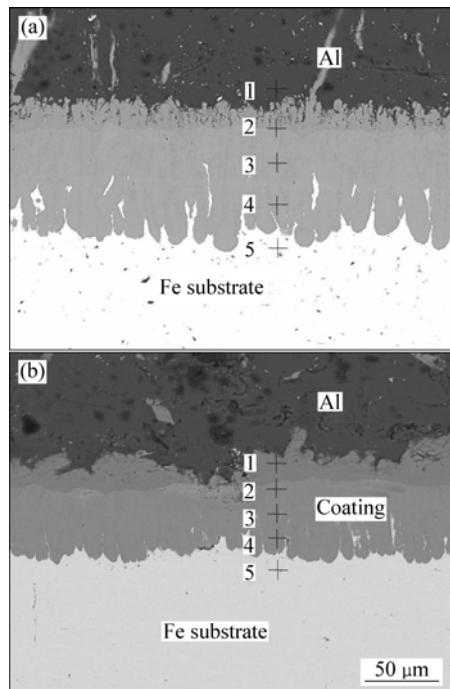


图 6 铝/45 钢和铝/Ni-P/20 g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层的界面结构

Fig.6 Interface structures between aluminum and 45 steel (a) and between aluminum and Ni-P/20 g/L nano-Al₂O₃ composite coating (b)

表 2 图 6 中对应位置的铝/45 钢界面区域的化学成分

Table 2 Chemical compositions in interface region between aluminum and 45 steel shown in Fig.6

Position	Mass fraction/%	
	Al	Fe
1	100	—
2	55.51	44.49
3	55.09	44.91
4	28.85	71.15
5	—	100

表 3 铝/Ni-P/20 g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层界面区域的化学成分

Table 3 Chemical compositions in interface region between aluminum and Ni-P/20 g/L nano-Al₂O₃ composite coating shown in Fig.6

Position	Mass fraction/%			
	Al	Fe	Ni	P
1	56.11	—	29.77	14.12
2	13.43	—	55.17	31.40
3	—	—	29.20	70.80
4	6.97	—	71.33	21.70
5	—	71.46	28.54	—

g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层表现出良好的耐铝液侵蚀性能。

3 结论

1) Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层(镀态)与淬火 45 钢对摩时的摩擦因数为 0.45~0.55, 磨损为疲劳剥落; 经 400 °C热处理后的Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层与淬火 45 钢对摩时, 摩擦因数为 0.2~0.24, 具有明显的减摩效果, 其磨损机理为轻微粘着和磨蚀。

2) 铝液在Ni-P/20 g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层表面的润湿角为 109°, 润湿性差, 表明 Ni-P/20 g/L 纳米 Al₂O₃ 复合镀层具有良好的耐铝液侵蚀性能。

REFERENCES

- [1] ABDEL S H, SHOEIB M A, HADY H, ABDEL SALAM O F. Corrosion behavior of electroless Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202: 162~171.
- [2] NABEEN K, SHRESTHA, MASABUMI M, TETSUO S. Composite plating of Ni/SiC using azo- cationic surfactants and wear resistance of coatings[J]. Wear, 2003, 254: 555~564.
- [3] 张恒, 沈献民. Ni-P/SiC 耐磨性化学复合镀工艺参数优化[J]. 郑州大学学报, 2004, 36(3): 54~58.
ZHANG Heng, SHEN Xian-min. Optimization of technology parameter of Ni-P/SiC wear resistance composite electroless plating[J]. Journal of Zhengzhou University, 2004, 36(3): 54~58.
- [4] 罗建东, 阮锋, 刘慧平. (Ni-P)-SiC 复合电刷镀[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(1): 19~21.
LUO Jian-dong, RUAN Feng, LIU Hui-ping. (Ni-P)-SiC composite brush plating[J]. Plating and Finishing, 2007, 29(1): 19~21.
- [5] 刘铁虎. Ni-P-Cr₂O₃ 化学复合镀层耐磨性的研究[J]. 润滑与密封, 2002(6): 45~46.
LIU Tie-hu. Study on wear resistance of Ni-P-Cr₂O₃ composite electroless plating[J]. Lubrication Engineering, 2002(6): 45~46.
- [6] 张欢, 郭忠诚, 蒋琪英, 胡文远, 唐敬友, 樊北旭. 稀土-Ni-W-P-SiC 脉冲复合镀层的耐蚀性研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(3): 116~120.
ZHANG Huan, GUO Zhong-cheng, JIANG Qi-ying, HU Wen-yuan, TANG Jing-you, FAN Bei-xu. Study on corrosion resistance of RE-Ni-W-P-SiC composite coating prepared by pulsing current plating[J]. Transaction of Material and Heat Treatment, 2007, 28(3): 116~120.
- [7] POMPEI E, MAGAGNIN L, LECIS N, CAVALLOTTI P L.

- Electrodeposition of nickel-BN composite coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 2571–2574.
- [8] LEON O A, STAIA M H, HINTERMANN H E. Deposition of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 108/109: 461–465.
- [9] LEON O A, STAIA M H, HINTERMANN H E. Wear mechanism of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200: 1825–1829.
- [10] 黄仲佳, 熊党生. Ni-PS-MoS₂ 复合镀层的制备及摩擦磨损性能[J]. 郑州大学学报, 2008, 29(4): 42–46.
HUANG Zhong-jia, XIOANG Dang-sheng. Preparation and friction and wear performance of Ni-PS-MoS₂ composite coating[J]. *Journal of Zhengzhou University*, 2008, 29(4): 42–46.
- [11] 张秋道, 张丽娟, 宋来洲, 许光辉. 化学复合镀 Ni-P-PTFE 镀层性能的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1999, 31(1): 127–129.
ZHANG Qiu-dao, ZHANG Li-juan, SONG Lai-zhou, XU Guang-hui. Study of Ni-P-PTFE electroless[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 1999, 31(1): 127–129.
- [12] ZHAO Hai-jun, LIU Lei, HU Wen-bin, SHEN Bin. Friction and wear behavior of Ni-graphite composites prepared by electroforming[J]. *Materials & Design*, 2007, 28: 1374–1378.
- [13] BADARULZAMAN N A, PURWADARIA S, MOHAMAD A A, AHMAD Z A. The production of nickel-alumina composite coating via electroplating[J]. *Ionics*, 2009, 5: 603–607.
- [14] 张卫国, 穆高林, 姚素薇. Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的制备及其耐磨性能[J]. 有色金属, 2008, 60(2): 25–28.
ZHANG Wei-guo, MU Gao-lin, YAO Su-wei. Synthesis and wear resistance of electroless Ni-P/nano-Al₂O₃ composite coatings[J]. *Nonferrous Metals*, 2008, 60(2): 25–28.
- [15] 姚素薇, 穆高林, 张卫国. 化学镀 Ni-P/纳米 Al₂O₃ 复合镀层结构及性能研究[J]. 材料保护, 2007, 40(10): 26–28.
YAO Su-wei, MU Gao-lin, ZHANG Wei-guo. Properties of electroless Ni-P/nano-Al₂O₃ composite coatings[J]. *Journal of Materials Protection*, 2007, 40(10): 26–28.
- [16] 周琦, 邵忠宝, 贺春林, 邵忠财, 才庆魁, 高维娜. 表面活性剂对镍-磷-纳米氧化铝复合镀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(1): 27–30.
ZHOU Qi, SHAO Zhong-bao, HE Chun-lin, SHAO Zhong-cai, CAI Qing-kui, GAO Wei-na. Effect of surfactants on electroless deposition Ni-P-nano-Al₂O₃ composite coating[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2007, 27(1): 27–30.
- [17] 高加强, 刘磊, 沈彬, 朱建华, 胡文彬, 丁文江. 纳米氧化铝粒子对化学镀镍-磷合金晶化行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 64–68.
GAO Jia-qiang, LIU Lei, SHEN Bin, ZHU Jian-hua, HU Wen-bin, DING Wen-jiang. Crystallization behavior of nano-Al₂O₃ composite coatings prepared by electroless plating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(1): 64–68.

(编辑 龙怀中)