

氧化铝含量对 Ni-P 化学复合镀层摩擦学性能的影响

郑晓华¹, 刘 辉¹, 陈 琍¹, 张玲洁^{2,3}, 张 继^{2,3}, 沈 涛^{2,3}, 杨芳儿¹

(1. 浙江工业大学, 浙江 杭州 310032)

(2. 浙江大学, 浙江 杭州 310058)

(3. 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

摘 要: 采用化学镀技术制备了不同氧化铝含量的 Ni-P 复合镀层, 并用球盘式磨损试验机测试了镀层的摩擦磨损性能。利用扫描电镜、光学显微镜和 X 射线衍射仪对镀层和对偶球的表面形貌、成分及微观结构进行了表征, 分析了镀层的磨损机理。结果表明: 镀层中氧化铝质量分数最高可达 34.7%, 但镀层磷含量显著降低, Ni-P 合金基体为无定形结构; 镀层的摩擦因数(约为 0.49~0.58)高于 Ni-P 合金, 且随着氧化铝含量的增加先降低后增加, 镀层的维氏硬度从 5020 MPa 上升至 7640 MPa, 磨损率从 $1.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 单调下降至 $3.2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 镀层的主要磨损机理由粘着磨损逐步转变为磨粒磨损。

关键词: 镍磷合金; 氧化铝; 化学镀; 摩擦与磨损

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-171-06

化学复合镀技术继承了化学镀的优点, 如适镀基体广、沉积厚度均匀、耐腐蚀性优良等, 又能实现镀层功能的自主设计和调控。目前, 得到广泛关注的复合镀层主要有耐磨镀层和自润滑镀层, 如在镀液中加入 Al_2O_3 ^[1]、金刚石^[2]、 B_4C ^[3]、 WC ^[4]、 SiC ^[5]、 Si_3N_4 ^[6-8] 等硬颗粒能显著提高复合镀层的耐磨性能, 而加入石墨、CNT^[9]、PTFE^[10]、 MoS_2 ^[11,12] 等能显著降低复合镀层的摩擦因数。

由于颗粒复合量的制约, 镀层性能的提升受限, 镀层中颗粒的体积分数一般低于 30%^[1,4-6,13-17], 而高颗粒复合量镀层的报道极为有限: N. K. Shrestha 等^[18] 利用电泳技术在铜薄片上先沉积一层氧化铝电泳层, 再利用化学镀技术覆盖电泳层而获得氧化铝体积分数达 50% 电泳-化学镀复合镀层; Y. D. Hazan 等^[19] 利用多种表面活性剂对氧化铝胶体进行分散也成功制备出氧化铝体积分数达 50% 的复合镀层, 但镀层相关性能的研究较少。本实验借助于自行研制的颗粒共沉积辅助装置, 实现 Al_2O_3 颗粒的高复合量, 镀层中 Al_2O_3 的质量分数可高达 34.7% (体积分数 51.8%), 研究氧化铝含量对 Ni-P 复合镀层组织结构和摩擦磨损性能的影响, 为深入开展高颗粒复合量化学镀层的研究工作提供实验指导和理论依据。

1 实 验

Q235A 钢为基体, 尺寸为 20 mm×20 mm×1.5 mm。试样的制备工艺流程为: 砂纸打磨→机械抛光(至 Ra 0.1 μm 左右)→碱性除油→热水洗→冷水洗→10% (体积分数) 盐酸酸洗→水洗→化学镀。化学镀槽液配方及工艺参数如表 1 所示。所用氧化铝为商业 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末, 平均粒径约 1.5 μm , 纯度>99.9%, 经过预处理后烘干。镀前称取一定量的粉末, 倒入定量的槽液补充液中(配方与槽液相同)并进行超声波分散。镀覆时, 先将基体置于共沉积辅助装置中化学镀镍, 获得一定厚度的 Ni-P 合金缓冲层; 然后匀速地将补充液添加到镀槽中, 使槽液中 Al_2O_3 的用量达到 0、2、4、6、8、10、12 g/L, 采用机械搅拌, 转速为 250~350 r/min,

表 1 槽液配方及工艺参数

Table 1 Bath composition and operating parameters

Composition and conditions	Level
Nickel sulfate/g L ⁻¹	25
Sodium hypophosphite/g L ⁻¹	30
Complexant/g L ⁻¹	40
Stabilizer	Appropriate amount
Surfactant/g L ⁻¹	0.05
Temperature/°C	88 ± 2
pH	4.4~4.8

收稿日期: 2017-08-20

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LY15E010007)

作者简介: 郑晓华, 男, 1971 年生, 博士, 副教授, 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310032, 电话: 0571-88320479, E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn

镀覆时长为 50~90 min, 获得总厚度约 10~11 μm 的镀层。所得镀层在去离子水、无水乙醇中超声波清洗后, 热风干燥备用。

镀层的相结构分析采用 Thermo ARL 型 X 射线衍射仪(XRD), Cu 靶, Kα 射线(λ=0.154 056 nm), 步长 0.033 °。镀层的表面形貌采用 VEGA3 TESCAN 型扫描电镜(SEM)观察, 加速电压 20 kV。镀层的化学成分采用扫描电镜自带的能谱装置(EDS)进行分析, 采样时间为 100 s。镀层的横截面在试样裁切后经过机械抛光和化学浸蚀, 以便于观察。

镀层硬度采用 HVM-IT 维氏硬度计测量, 载荷 50 g, 取 10 次测量的平均值。镀层的摩擦磨损测试在 HT-500 型球盘式磨损试验机上进行。试样作为摩擦盘, 对偶件为表面抛光的 Si₃N₄ 陶瓷球(直径 3 mm), 法向载荷 100 g, 干滑移速度 0.176 m/s, 测试时长 15 min, 大气相对湿度 55%~65%。采用 Dektak 3 型台阶仪测出试样横截面轮廓, 然后计算磨损体积; 依据滑行距离、法向载荷和磨损体积, 计算出镀层的磨损率。

2 结果与讨论

2.1 镀层的成分与结构

表 2 为能谱法测得的镀层化学成分, 其中 Al₂O₃ 含量依据 Al 元素的含量及 Al₂O₃ 化学计量比算出。也采用硝酸溶解镀层并分离出 Al₂O₃, 称重测得 Al₂O₃ 的含量与表 2 较为接近。由表 2 可知, 随着镀液中 Al₂O₃ 用量的增加, 镀层中 Al₂O₃ 的质量分数相应增加, 但 Ni 元素和 P 元素的质量分数之比从 Ni-P 镀层的 10.3 增大至复合镀层的 20.7(Al₂O₃ 用量为 12 g/L), 这说明微米 Al₂O₃ 的加入使 Ni-P 基体的 P 含量显著降低, 与已有研究结果^[11-12,17]不同。作者认为这与 Al₂O₃ 颗粒周围 P 元素的沉积条件发生改变有关, 相关机理需要进一步研究。

图 1 为镀层的扫描电镜形貌照片。Ni-P 镀层(图 1a)表面较为光滑, 局部有胞状结构, 但难以观察到针孔(见右上角高放大倍率插图), 截面也无明显缺陷(图 1b), 而 Ni-P-Al₂O₃ 复合镀层(图 1c)表面均布着大量氧

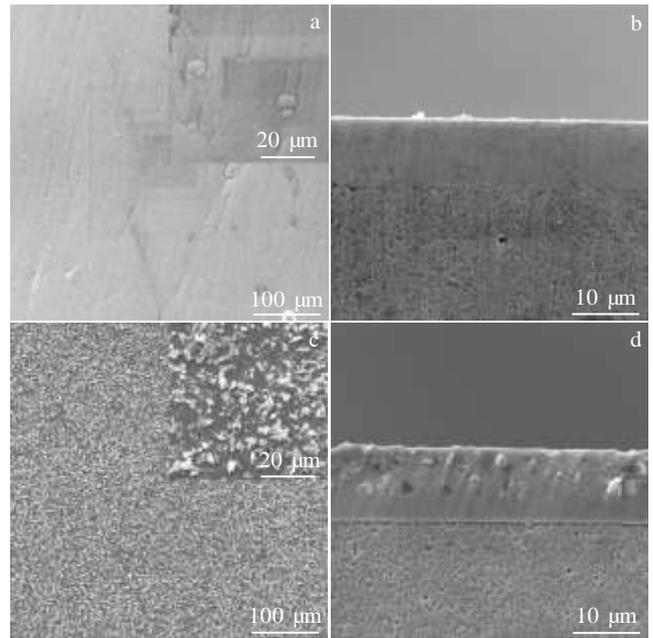


图 1 镀层的表面与截面 SEM 照片

Fig.1 SEM images of surface (a, c) and cross-section (b, d) of the coatings: (a, b) 0% Al₂O₃, and (c, d) 34.7% Al₂O₃

化铝颗粒及其团聚体, 胞状结构不明显, 针孔数量较多(见右上角高放大倍率插图)且相对粗糙。这是由于 Al₂O₃ 颗粒大量沉积并弥散分布在镀层中改变了 Ni 胞状结构生长环境的结果。共沉积过程中, Al₂O₃ 颗粒不断在试样表面驻留并逐渐被镍磷合金基质包覆, 使得复合镀层表面突起, 而最后到达表面的颗粒来不及被包覆而裸露在镀层外。当 Ni-P 合金表面沉积了大量 Al₂O₃ 颗粒后, 其结果是自催化面积和活性点数量快速下降, 降低了 Ni-P 合金的沉积速率, 因而复合镀层的沉积速率较低, 且 Al₂O₃ 含量越高, 沉积速率越低^[1,13]。也正是 Ni-P 基体沉积速率的降低导致其包覆 Al₂O₃ 颗粒的速率下降, 因而易在 Al₂O₃ 颗粒间留下缝隙从而形成镀层针孔。图 1d 中镀层的横截面由 Ni-P 合金缓冲层及上层的 Ni-P-Al₂O₃ 复合镀层(厚度约 8 μm)组成, 在复合镀层的 Ni-P 合金基体中镶嵌着许多氧化铝颗粒, 也有机械抛光时氧化铝颗粒脱落留下的孔洞, 镀层表面较粗糙。缓冲层和复合镀层之间没有出现明显的分层界面, 主要归功于镀覆过程是完全连续的。其他 Al₂O₃ 含量复合镀层的形貌与此镀层相似, 只是 Al₂O₃ 的含量和针孔数量有所降低。

图 2 为镀层的 XRD 图谱, Ni-P 镀层在 2θ 角 45° 左右出现一个极宽的散射峰, 对应于镍磷合金的无定形或微晶结构; 而复合镀层(Al₂O₃ 质量分数 34.7%)除了类似于 Ni-P 镀层的散射峰之外, 存在明显的 Al₂O₃

表 2 镀层的化学成分

Table 2 Chemical composition of the coatings (ω/%)

Element	Al ₂ O ₃ concentration in bath/g L ⁻¹						
	0	2	4	6	8	10	12
Ni	91.05	83.07	78.17	73.67	71.05	66.31	63.34
P	8.80	5.58	4.97	4.72	4.36	3.68	3.06
Al	0	5.27	8.82	11.44	13.35	15.96	18.36
O	0.15	6.08	8.04	10.17	11.24	14.05	15.24
Al ₂ O ₃ ¹	0	10.0	16.7	21.6	25.2	30.2	34.7

Note: ¹ Calculated value

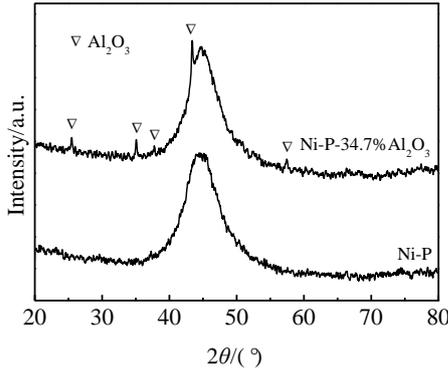


图 2 镀层的 X 射线衍射图谱
Fig.2 XRD patterns of the coatings

衍射峰(其他含量 Al₂O₃ 复合镀层的衍射图谱与此类似)。众所周知,化学镀镍磷合金在磷含量高于 7%~8% 时常呈现无定形结构,而图 2 中复合镀层的磷含量约为 3%(Ni 元素和 P 元素的含量之和归一化后 P 含量约为 4.6%),其镍磷基体仍为无定形或微晶结构,这说明大量 Al₂O₃ 颗粒共沉积时,镍磷合金难以实现晶态方式生长。

2.2 镀层硬度和摩擦磨损性能

图 3 为镀层硬度随 Al₂O₃ 含量的变化曲线,可见镀层硬度和 Al₂O₃ 含量之间呈近似线性关系,Al₂O₃ 质量分数为 34.7% 的复合镀层的硬度(HV_{0.05})7640 MPa 约为 Ni-P 镀层硬度(HV_{0.05})4560 MPa 的 1.6 倍。镀层硬度随 Al₂O₃ 含量的增加而提高这一趋势与文献[5]类似,这主要是因为 Al₂O₃ 颗粒抑制了镀层的塑性变形。

图 4 为镀层瞬时摩擦因数随测试时间的变化。图 4a 中 Ni-P 镀层的瞬时摩擦因数在磨合期内(<1 min)约为 0.22~0.3,随后快速爬升并逐渐趋于稳定,而图 4b 和图 4c 中复合镀层的瞬时摩擦因数从 0.33~0.34 平稳上升至稳定值,磨合期稍长。对瞬时摩擦因数求算术

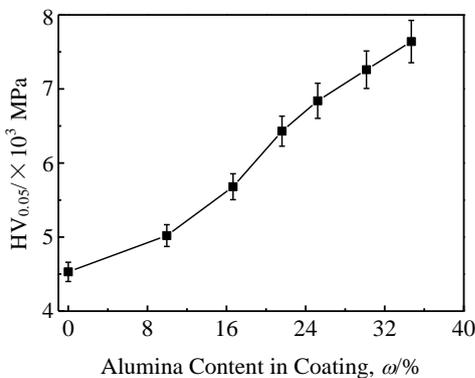


图 3 镀层硬度与氧化铝含量之间的关系

Fig.3 Dependence of hardness on alumina content of the coatings

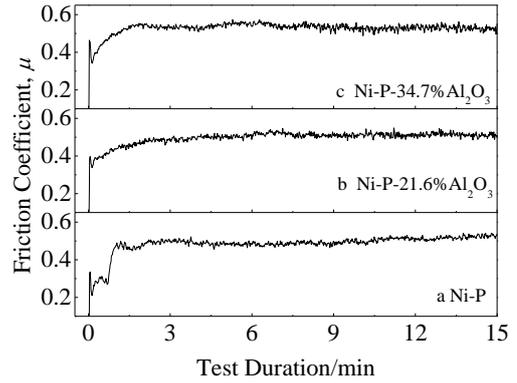


图 4 镀层的瞬时摩擦因数

Fig.4 Instantaneous friction coefficient of the coatings

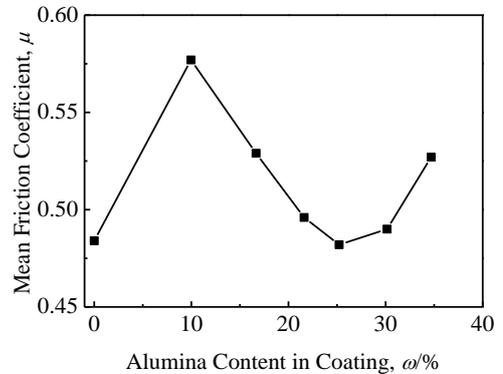


图 5 镀层的平均摩擦因数

Fig.5 Mean friction coefficient of the coatings

平均后得到镀层的摩擦因数,结果如图 5 所示,可见,复合镀层的摩擦因数与 Al₂O₃ 含量之间呈“V”型关系,且高于 Ni-P 镀层(Al₂O₃ 质量分数为 25.2% 的复合镀层例外),这说明 Al₂O₃ 颗粒的加入使复合镀层的摩擦因数升高。

图 6 为镀层及对偶球的磨损形貌照片。图 6a 中 Ni-P 镀层磨损表面划痕清晰、数量多,在其局部放大像(图 6b)中可以看到磨损表面存在较深的犁沟和明显的塑性变形,对偶球的磨损形貌(图 6c)与镀层相似。作者认为这是磨粒磨损和粘着磨损共同作用的结果。磨损初期(图 4a 前 0.9 min),对偶球表面的微凸体对 Ni-P 镀层进行犁削并发生物质转移,在球表面形成不完整的转移膜,这时镀层的摩擦因数较低;随着磨损的继续,转移膜的面积和厚度不断增加,过厚的转移膜发生脱落并被碾压,从而出现上述磨损形貌。一旦对偶球表面形成稳定的转移膜,镀层的摩擦因数将趋于稳定,且由于转移膜的成分与镀层极为相近,镀层的摩擦因数较高。

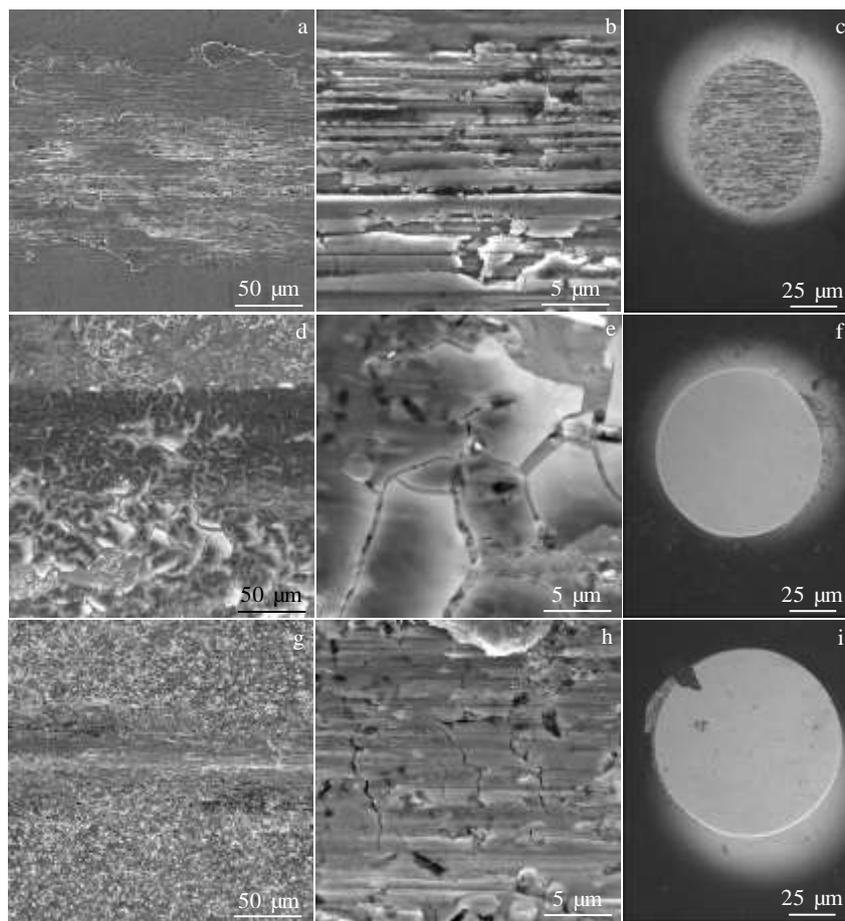


图 6 镀层及陶瓷球的磨损形貌 SEM 及 OM 照片

Fig.6 Surface morphology images of wear scars of the coatings by SEM (a, b, d, e, g, h) and ceramic counterpart balls by OM (c, f, i): (a, b) Ni-P, (d, e) Ni-P-21.6% Al_2O_3 , and (g, h) Ni-P-34.7% Al_2O_3

与 Ni-P 镀层相比,图 6g 及其局部放大像图 6h 表明, Al_2O_3 质量分数为 34.7% 的 Ni-P- Al_2O_3 复合镀层表面划痕数量少、宽度小,且对偶球磨损表面光滑平整(图 6i),作者认为该复合镀层与对偶球之间发生了“三体”摩擦。镀层表面结合不良的 Al_2O_3 颗粒在摩擦力的作用下首先脱落,充当镀层和对偶球间的第三体,从而形成对镀层表面的犁削。由于镀层 Al_2O_3 含量高而具有高硬度,因而产生的划痕也较少。尽管在磨损过程中对偶球表面可能出现 Ni-P 转移膜,但在“三体” Al_2O_3 颗粒的作用下,对偶球表面被动接受了 Al_2O_3 颗粒的抛光作用,因而不易形成稳定的转移膜。对比图 6c 和图 6i 可知,复合镀层对偶球的磨斑面积比 Ni-P 镀层的大得多,这说明复合镀层对偶球的磨损程度比 Ni-P 镀层的高。事实上,其他 Al_2O_3 含量复合镀层的磨损形貌介于图 6a 和图 6g 之间,且随着 Al_2O_3 含量的增加,镀层的犁沟效应明显减弱,而磨粒的抛光效应逐渐增强(参见图 6d~6f, Al_2O_3 质量分数为 21.6%)。

因为共沉积的 Al_2O_3 硬质相在镀层表面形成微凸体,能显著降低摩擦副的实际接触面积,从而有效减少发生粘着效应的面积。可见,随着 Al_2O_3 含量的增加, Ni-P- Al_2O_3 复合镀层的磨损由粘着磨损为主、磨粒磨损为辅逐渐过渡到以磨粒磨损为主、粘着磨损为辅的机理,此结论与文献[16, 17, 20]的结果相似。

也正是由于复合镀层的磨损机理随镀层 Al_2O_3 含量的不同而变化,镀层的摩擦因数与 Al_2O_3 含量之间呈现出“V”型关系(见图 5)。这一现象可解释为:当镀层中 Al_2O_3 含量不高时,镀层比较光滑,摩擦副的实际接触面积较大,其磨损机理虽与 Ni-P 镀层相近,但由于镀层硬度增加而使剪切强度升高,因而摩擦因数比 Ni-P 镀层高;随着镀层中 Al_2O_3 含量的增加,弥散镶嵌于镀层中的高硬度 Al_2O_3 颗粒起到主要的承载作用,摩擦副的实际接触面积减小,粘着效应逐渐降低,且脱落的 Al_2O_3 颗粒起到类似于滚动体的作用,能将单纯的滑动摩擦转化为滑动与滚动复合摩擦,从

而使镀层的摩擦因数逐渐降低并维持在较低水平。当 Al_2O_3 含量超过一定程度之后, 镀层表面粗糙度和硬度进一步升高, 此时对偶球受到 Al_2O_3 颗粒的抛光作用更为强烈并且实际接触面积增大, 摩擦过程中的阻力显著增加, 因而摩擦因数升高。复合镀层的摩擦因数最低值与镀层中 Al_2O_3 质量分数的某个区间相对应这一趋势与文献[20,21]类似, 但本实验中 Al_2O_3 临界质量分数为 25.2%, 与之差异较大。

图 7 为镀层磨损率与 Al_2O_3 含量间的关系。可见, 磨损率随着 Al_2O_3 含量的增加而单调下降, 这说明镀层中 Al_2O_3 含量的增加可以有效提高镀层的耐磨性能, 与文献[1, 17, 20]所得结果类似。这是镀层硬度上升以及摩擦磨损机理变化的结果。当镀层中 Al_2O_3 含量较低时, 镀层硬度较低但摩擦力较高, 并且粘着效应强烈, 因而镀层易在高剪切应力下造成高磨损率; 而当 Al_2O_3 含量超过临界值后, 虽然摩擦因数再度上升, 但此时镀层的磨损以“三体”摩擦为主, 施加于镀层表面的剪切应力反而可能降低, 再加上镀层的高硬度, 因而镀层的磨损率持续降低。事实上, 图 6c、图 6f 和图 6i 中对偶球磨斑尺寸的逐渐增大从另一个角度证明了高含量 Al_2O_3 镀层的高耐磨性。而且作者认为, 只要基质合金能对 Al_2O_3 颗粒保持牢固的结合和支撑, 镀层中 Al_2O_3 颗粒复合量越多, Ni-P- Al_2O_3 复合镀层的耐磨性能将越好。

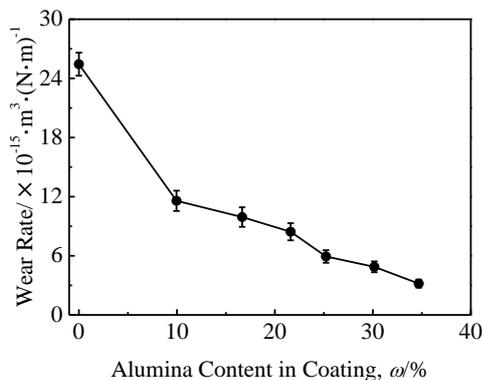


图 7 氧化铝含量对镀层磨损率的影响

Fig.7 Effect of alumina content on wear rate of the coatings

3 结论

1) 随着镀层中 Al_2O_3 含量的升高, Ni-P- Al_2O_3 复合镀层表面针孔数量增加, P 含量显著降低, Ni-P 合金基体仍然保持无定形或微晶结构。

2) 镀层硬度与 Al_2O_3 含量呈近似线性关系; 摩擦因数与 Al_2O_3 含量呈“V”形关系, 且 Al_2O_3 含量的临界点约

为 25.2%。镀层磨损率随 Al_2O_3 含量的增加而单调下降, Al_2O_3 质量分数为 34.7% 的镀层具有最佳耐磨性能。

3) 镀层的主要磨损机理由低 Al_2O_3 含量时的粘着磨损逐渐转变为高 Al_2O_3 含量时的磨粒磨损。

参考文献 References

- [1] Wu Yucheng(吴玉程), Wang Wenfang(王文芳), Ye Min(叶敏) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(S1): 64
- [2] Liu Yunfeng(刘蕴锋), Zhu Yongwei(朱永伟), Liu Tingting(刘婷婷) et al. *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2013, 33(3): 267
- [3] Araghi A, Paydar M H. *Materials and Design*[J], 2010, 31(6): 3095
- [4] Zhao C M, Yao Y W. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(1): 193
- [5] Zhang S S, Han K J, Cheng L. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(12): 2807
- [6] Das C M, Limaye P K, Grover A K et al. *Journal of Alloys and Compound*[J], 2007, 436(1-2): 328
- [7] Yang Fanger(杨芳儿), Qiu Kaifeng(裘凯锋), Zhang Ji(张继) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 564
- [8] Zheng Xiaohua(郑晓华), Yang Fanger(杨芳儿), Zhang Lingjie(张玲洁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 206
- [9] Zhao G H, Ren C, He Y D. *Surface and Coatings Technology* [J], 2012, 206(11-12): 2774
- [10] Wu Y T, Zhong C, He M F et al. *Tribology Letters*[J], 2011, 42(2): 161
- [11] Zou T Z, Tu J P, Zhang S C et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 426(1-2): 162
- [12] Yang F E, Lu Y, Zhang R et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 309(1): 187
- [13] Alirezaei S, Monirvaghefi S M, Salehi M et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 184(2-3): 170
- [14] Balaraju J N, Kalavati, Rajam K S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(12-13): 3933
- [15] Balaraju J N, Kalavati, Rajam K S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(2): 575
- [16] Alirezaei S, Monirvaghefi S M, Salehi M et al. *Wear*[J], 2007, 262(7-8): 978
- [17] Sharma A, Singh A K. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2013, 22(1): 176
- [18] Shrestha N K, Hamal D B, Saji T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 183(2-3): 247

- [19] Hazan Y D, Wemer D, Z'graggen M *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2008, 328(1): 103
- [20] Zheng Xiaohua(郑晓华), Liu Hui(刘 辉), Zhang Rong(章 荣) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(7): 1804
- [21] Wang Fang(王 芳), Yu Hongying(俞宏英), Sun Dongbo(孙冬柏) *et al.* *Electroplating and Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2007, 26(3): 1

Effects of Alumina Content on Tribological Properties of Electroless Ni-P Composite Coatings

Zheng Xiaohua¹, Liu Hui¹, Chen Li¹, Zhang Lingjie^{2,3}, Zhang Ji^{2,3}, Shen Tao^{2,3}, Yang Fanger¹

(1. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

(2. Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

(3. Zhejiang-California International NanoSystems Institute, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Ni-P composite coatings with various contents of Al₂O₃ particles were prepared by an electroless plating technique and the tribological properties of the coatings were evaluated by a ball-on-disc wear instrument. The morphology, microstructure and chemical composition of the coatings and the counterpart balls were characterized by scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), energy disperse spectrum (EDS), and X-ray diffraction (XRD) technique, and the wear mechanisms were discussed. The results show that the maximum content of Al₂O₃ in the composite coating is about 34.7 wt%, the phosphorus content of the coatings decreases greatly, and the Ni-P matrix of the composite coatings remain amorphous. The friction coefficient of the coatings is about 0.49~0.58 and higher than that of Ni-P coating. With the increase of Al₂O₃ content in the coatings, the friction coefficient decreases at first and increases later, the micro-hardness of the coatings linearly increases from 5020 MPa to 7640 MPa, and the wear rate of the coatings monotonously decreases from $1.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ to $3.2 \times 10^{-15} \text{ m}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$, and the major wear mechanism of the coatings changes from adhesive wear to abrasive wear.

Key words: Ni-P alloy; alumina; electroless plating; friction and wear

Corresponding author: Yang Fanger, Professorate Senior Engineer, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China, Tel: 0086-571-88320479, E-mail: yfe1230@163.com