

## Ni-P 纳米晶镀层的摩擦学性能研究

张敬尧<sup>1,2</sup>, 谈宇<sup>1</sup>

(1. 扬州大学 机械工程学院, 扬州 225127; 2. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094)

**[摘要]** 采用化学沉积方法获得了 Ni-P 纳米晶和非晶两种镀层, 对镀态镀层进行低温去应力退火处理。分析了镀层成分和结构, 研究了组织结构和退火工艺对镀层摩擦学性能的影响规律及其内在机制。结果表明: Ni-P 纳米晶镀层的摩擦学性能明显优于同条件下(仅改变镀液中的络合剂)制备的非晶镀层, 镀层磨损机制发生了变化; 适当地去应力退火有助于进一步提高镀层的显微硬度, 达到降磨减摩的效果。

**[关键词]** 纳米晶镀层; 摩擦学性能; 组织结构; 去应力退火

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)05-0041-03

## Study on Tribological Property of the Ni-P Nanocrystalline Coating

ZHANG Jing-yao<sup>1,2</sup>, TAN Yu<sup>1</sup>

(1. Institute of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China;

2. Institute of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210094, China)

**[Abstract]** The two coatings of Ni-P amorphous and nanocrystalline structure were obtained by electroless plating. Moreover the as-deposited coatings were treated with stress-off annealing of low temperature. The composition and structure of the coatings were analyzed. Effects of anneal process and coating organize structure on tribological property of coating, as well as its inner mechanism, were studied. The result shows that the tribological property of Ni-P nanocrystalline coating is superior to that of amorphous one at the same condition(only changing the complex agent in the bath), and different wear mechanism between the two coatings is discovered too. The excellent friction and wear alleviation coating with higher micro-hardness is obtained owing to the proper anneal process.

**[Key words]** nanocrystalline coating; tribological property; organize structure; stress-off annealing

材料的摩擦学性能与其表面状态密切相关, 因此改善材料表面性能成为提高材料使用性能的关键所在。纳米科学技术诞生于 20 世纪 80 年代末期, 并迅速崛起, 而纳米材料与表面技术的结合, 对于纳米(晶)材料和表面纳米技术的应用和产业化起着至关重要的推动作用<sup>[1]</sup>。

沉积合成是目前世界上制备纳米晶材料的三大技术之一<sup>[2]</sup>, 运用工艺成熟的化学镀镍技术可以获得晶粒尺寸达纳米级的 Ni-P 纳米晶镀层。与微米晶或非晶结构 Ni-P 镀层相比, 纳米晶镀层表现出了更加优异的力学性能, 在机械产品抗磨减摩方面具有广泛的应用前景。笔者采用化学沉积方法获得 Ni-P 纳米晶镀层, 拟分析其在组织结构和摩擦学性能上与非晶镀层的差异, 并探讨组织结构和退火工艺对镀层摩擦学性能的影响规律及其内在机制。

## 1 实验

### 1.1 化学沉积

基体材料为供应状态下的普通中碳钢, 将其加工成两类试样, 即外径 31 mm、内径 15.5 mm 的圆环和  $\phi 5 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  的销。化学沉积实验在 HH-S4 型数显恒温水浴锅中进行。镀液基本成分为: 30 g/L 硫酸镍, 28 g/L 次亚磷酸钠, 以乳酸和乙酸作为络合剂。改变乳酸和乙酸的浓度(其他工艺参数和条件均相同), 沉积得到两种不同结构的镀层, 即 Ni-P 纳米晶镀层和非晶态镀层<sup>[3]</sup>。所用试剂均为分析纯。施镀工艺条件如下: 镀液 pH 为 5.2, 施镀温度  $(89 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 基体经常规前处理后进入镀槽, 施镀时间 2 h。

### 1.2 镀层成分及组织结构表征

Ni-P 镀层中的含磷量采用 Jobin JY-60M 型电感

**[收稿日期]** 2012-05-03; **[修回日期]** 2012-05-29

**[作者简介]** 张敬尧(1975—), 女, 湖南人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为表面工程。

耦合等离子质谱仪(ICPM)进行测量;用 Philips X'Pert MPD 型 X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$  辐射)分析镀层结构;用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察分析镀层磨损前后的表面形貌。

### 1.3 性能测试

将所得镀层试样分别在普通箱式电阻炉中进行  $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 0.5\text{ h}$  和  $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 0.5\text{ h}$  热处理,对镀态镀层和热处理后的镀层进行显微硬度测定和摩擦磨损实验。用 HV-1000 型显微硬度计测定镀层的显微硬度,载荷 100 g,加载时间 10 s。在 MVF-1A 型摩擦磨损试验机上进行销-盘式干摩擦磨损实验,点接触方式,下试样圆盘为经热处理的镀层,绕中心旋转,上试样销为镀态或经热处理的镀层,固定不动。试验条件如下:室温,实验载荷为 30 N,滑动线速度为 60 r/min。用干摩擦系数和比磨损率评价镀层的摩擦磨损特性。

## 2 结果与分析

### 2.1 镀层组织结构

研究表明,Ni-P 镀层的组织结构很大程度上取决于镀层的磷含量。根据 Ni-P 二元相图可知,当磷含量由低至高增加时,Ni-P 镀层结构呈现出“多晶态 $\rightarrow$ 非晶与纳米晶混合态 $\rightarrow$ 非晶态”转变的趋势。而镀层磷含量可以通过调节沉积参数、向基础镀液中加入添加剂以及对镀态镀层进行后处理等方法进行控制。本研究在化学沉积实验中,保持镀液其他组分及沉积工艺参数不变,选用不同的络合剂——0.138 mol/L 乳酸+0.414 mol/L 乙酸或仅 0.345 mol/L 乳酸,获得两种镀层。测得两种镀态镀层的含磷量(以原子数分数计,后同)分别是 7.97% 和 11.47%,其 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见,含磷量为 11.47% 的镀层在  $2\theta=45^{\circ}$  附近呈现非晶态结构典型的漫散峰特征;而含磷量为 7.97% 的镀层,其衍射图谱中出现了面心立方结构镍的(111)和(200)衍射峰,且衍射峰均发生了宽化,表明该镀层为典型的纳米晶结构。

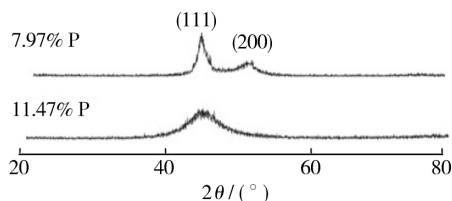


图 1 不同磷含量 Ni-P 镀层的 X 射线衍射图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni-P coatings with different phosphorus content

### 2.2 镀层显微硬度

镀层显微硬度是反映镀层性能的一个重要指标,

图 2 为两种结构的镀层在镀态和经过不同温度热处理后的显微硬度变化趋势。纳米晶镀层的显微硬度明显高于同状态下的非晶结构镀层,而在低温下进行短时热处理进一步提高了镀层的硬度。有研究表明<sup>[4]</sup>,镀层硬度随着晶粒尺寸减小至纳米级而显著升高,因此本试验中,是 Ni 晶粒的纳米化使得该结构的镀层具有高硬度。对两种结构的镀层进行短时间低温热处理,发现其硬度都呈现增加的趋势,但引起强化的原因可能存在差异。对于非晶态镀层,热处理过程中逐渐析出的第二相(如 Ni<sub>3</sub>P)是导致镀层硬度增大的原因。而对于本身具有纳米晶结构的镀层,其硬度增大可能与热处理过程中,纳米晶粒发生松弛有关<sup>[5]</sup>,即晶粒内部位错数量的减少和位错滑移阻力的增大使得镀层强化;另一方面,温度升高使得磷元素在纳米晶界上偏聚并钉扎位错,也可能使得镀层强化。

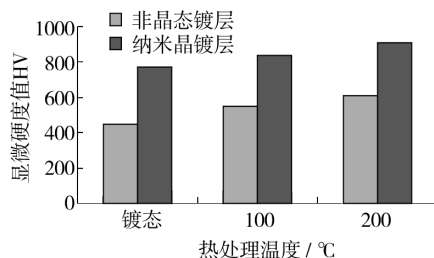


图 2 镀态及热处理态镀层的显微硬度变化  
Fig. 2 Change of microhardness of as-deposited and heat-treated coatings

### 2.3 镀层摩擦磨损性能

根据 Archard 定律<sup>[6]</sup>,在相同的实验条件下,材料的抗磨性与其硬度成正比,即材料晶粒的细化有利于降低其磨损损失。王立平的研究<sup>[7]</sup>也表明,Ni 镀层的耐磨性随晶粒尺寸的纳米化显著提高,而镀层稳定磨损阶段的摩擦因数随之逐渐降低,说明 Ni 晶粒尺寸的纳米化对镀层强度和耐磨性有明显的增强作用。

对两种组织结构的镀态镀层及其分别于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理 0.5 h 的镀层试样进行了干摩擦磨损实验,以摩擦系数和比磨损率为指标,比较了镀层结构及退火工艺对镀层摩擦学性能的影响,见图 3 和表 1。

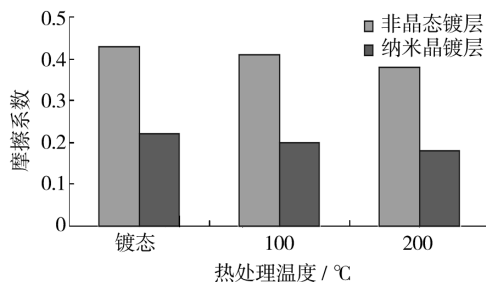


图 3 镀层结构及退火温度对镀层摩擦系数的影响  
Fig. 3 Effect of coating structure and anneal temperature on the friction coefficient of coatings

表 1 镀层结构及退火温度对镀层比磨损率的影响

Tab.1 Effect of coating structure and anneal temperature on the wear loss of coatings

镀层	比磨损率/( $\times 10^{-4}$ mg $\cdot$ N $^{-1}$ $\cdot$ m $^{-1}$ )	
	非晶态 Ni-P 镀层	纳米晶 Ni-P 镀层
镀态	1.62	1.39
100 $^{\circ}$ C 热处理	1.48	1.14
200 $^{\circ}$ C 热处理	1.38	1.02

由图 3 可知,本实验条件下所得 Ni-P 非晶态镀层的摩擦系数介于 0.38~0.43 之间,而 Ni-P 纳米晶镀层的摩擦系数则介于 0.18~0.22 之间,显然相同处理状态下,后者具有更低的摩擦系数。正是纳米晶优异的表面性能使镀层摩擦系数显著降低,从而改善了镀层的摩擦学性能。对镀层进行短时的低温热处理后,发现两种镀层的摩擦系数均呈下降趋势,这是因为热处理有助于提高镀层硬度和表层抗变形能力。从表 1 数据可知,纳米晶镀层的比磨损率低于相同处理状态下的非晶镀层,显示了纳米晶镀层优异的耐磨性。

## 2.4 镀层磨损前后的表面形貌分析

图 4 为两种结构的镀层磨损前后的表面形貌图。图 4a 和 b 显示,镀态镀层具有明显的胞状结构,且纳米晶镀层的组织更加均匀、致密。图 4c 和 d 显示,非晶态镀层磨损表面出现了较深的犁沟,镀层剥落现象严重,出现了层片状磨屑堆积,表明非晶态镀层虽然结构均匀、细致,但由于表面硬度不高,抵抗塑性变形的能力很差,磨损机制主要为粘着磨损;而纳米晶镀层的磨损表面较光滑,仅出现了较浅的犁沟,显示出纳米晶镀层优异的抗塑性变形能力和抗粘着能力,磨损表面分布有细小磨屑,呈现出一定的微磨粒磨损特征。镀层的表面形貌分析与镀层摩擦学性能实验的结果相一致。

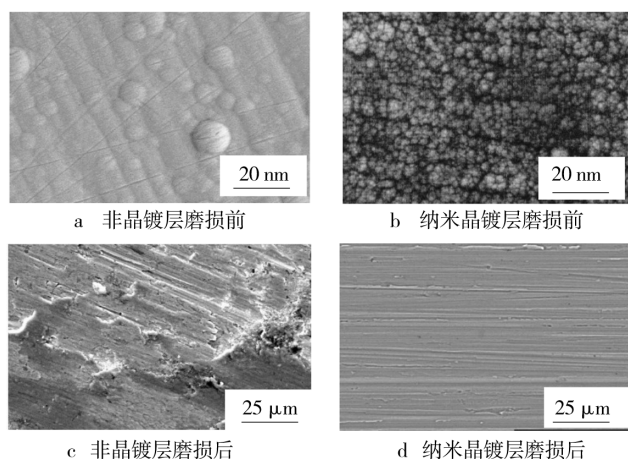


图 4 镀层磨损前后表面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM of surface morphology of coatings before and after wear

## 3 结论

1) Ni-P 镀层的组织结构对镀层的摩擦学性能具有较大的影响。改变镀液添加剂配比得到的纳米晶镀层较非晶结构镀层的摩擦学性能更为优异,表现为前者的显微硬度更高,而摩擦系数和比磨损率较低。镀层磨损前后表面形貌的差异,也揭示了两种结构的镀层具有不同的磨损机制。

2) 热处理工艺的実施对镀层的摩擦学性能起到增益作用。短时的低温去应力退火可进一步提高镀层显微硬度,优化镀层降磨减摩效果。

## [参 考 文 献]

- [1] 孙冬柏,樊自拴,俞宏英,等. 高耐蚀耐磨非晶纳米复合涂层的研究进展[J]. 热喷涂技术,2009(2):1-6.
- [2] 卢柯,周飞. 纳米晶体材料的研究现状[J]. 金属学报,1997,33(1):99-103.
- [3] YAN M, YING H G, MA T Y. Improved Microhardness and Wear Resistance of the As-deposited Electroless Ni-P Coating[J]. Surf Coat Technol, 2008, 202: 5909-5913.
- [4] 王立平,肖少华,高燕,等. 脉冲电流密度对电沉积纳米晶镍组织和硬度的影响[J]. 电镀与精饰,2005,27(3):40-42.
- [5] CHANG L, KAO P W, CHEN C H. Strengthening Mechanisms in Electrodeposited Ni-P Alloys with Nanocrystalline Grains[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(2): 713-716.
- [6] JEONG D H, GONZALEZ F, ERB U, et al. The Effect of Grain Size on the Wear Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel Coatings[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 493-499.
- [7] 王立平,薛群基,张俊彦,等. 电沉积纳米晶材料摩擦学尺寸效应研究[J]. 润滑与密封,2006(7):34-36.