

不同 h-BN 含量 Ni-P-WS₂-BN 化学镀层的组织结构及磨损性能

杨芳儿, 蔡晨斌, 黄寅迪, 郑晓华

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014)

摘要: **目的** 通过化学镀共沉积技术在 Ni-P-WS₂ 镀层中引入六方氮化硼 (h-BN) 纳米粉末, 以进一步提升其硬度和耐磨性, 改善其摩擦学性能。**方法** 将六方氮化硼 (h-BN) 纳米粉末与二硫化钨 (WS₂) 纳米粉末共沉积制备 Ni-P-WS₂-BN 复合镀层, 并对其进行 400 °C×1 h 的惰性气氛热处理。采用扫描电镜、X 射线衍射仪、摩擦磨损试验机等对镀层的化学成分、组织结构及摩擦学性能进行表征, 考察 h-BN 用量及热处理对复合镀层的影响。**结果** 随着镀液中 h-BN 用量的增加, 镀层中 h-BN 含量持续上升, 镀层的表面粗糙程度先升高、后降低, 胞块结构有致密化倾向, 硬度由 321HV_{0.1} 上升至 522HV_{0.1}, 磨损率从 $1.82 \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降至 $0.95 \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 平均摩擦因数介于 1.61~2.00, 且呈先降后升的趋势 (h-BN 用量为 3.0 g/L 时达到最小值)。经热处理后, 镀层硬度可达 457~822HV_{0.1}, 磨损率从 $1.24 \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降至 $0.31 \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 平均摩擦因数降至 0.93~1.29。复合镀层的磨损以磨粒磨损机制为主。**结论** h-BN 粉末的共沉积和 400 °C 退火处理可显著提高复合镀层的硬度和耐磨性, 大幅度降低摩擦因数和磨损率, 改善复合镀层的综合性能。

关键词: 六方氮化硼; 二硫化钨; 镍磷合金; 化学镀; 热处理; 磨损率

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)08-0284-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.024

Microstructure and Tribological Properties of Electroless Ni-P-WS₂-BN Composite Coatings with Different Contents of h-BN

YANG Fang-er, CAI Chen-bin, HUANG Yin-di, ZHENG Xiao-hua

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT: The introduction of hexa-boron nitride (h-BN) nano-powders to the Ni-P-WS₂ electroless coatings by co-deposition technique are expected to enhance the hardness, wear resistance and tribological properties of the composite coatings. In this research, hexa-boron nitride (h-BN) nano-powders were co-deposited with WS₂ nano-powders and then the Ni-P-WS₂-BN

收稿日期: 2021-06-03; 修订日期: 2021-10-21

Received: 2021-06-03; Revised: 2021-10-21

基金项目: 浙江省重点研发计划 (2019C01088)

Fund: Key Research and Development Program of Zhejiang Provincial (2019C01088)

作者简介: 杨芳儿 (1962—), 女, 教授级高级工程师, 主要研究方向为纳米涂层及表面改性。

Biography: YANG Fang-er (1962-), Female, Professorate senior engineer, Research focus: nano-coating and surface modification.

通讯作者: 郑晓华 (1971—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面工程、电接触材料。

Corresponding author: ZHENG Xiao-hua (1971-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering, electrical contact material.

引文格式: 杨芳儿, 蔡晨斌, 黄寅迪, 等. 不同 h-BN 含量 Ni-P-WS₂-BN 化学镀层的组织结构及磨损性能[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 284-290.

YANG Fang-er, CAI Chen-bin, HUANG Yin-di, et al. Microstructure and Tribological Properties of Electroless Ni-P-WS₂-BN Composite Coatings with Different Contents of h-BN[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 284-290.

composite coatings were prepared. Subsequently, the as-plated coatings were annealed at 400 °C for 1 h under an inert atmosphere. The chemical composition, microstructure and tribological properties of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and wear testing. Furthermore, the effects of h-BN dosage and heat treatment on the properties of the composite coatings were studied. The results show that, as increasing the h-BN dosage in bath, the h-BN content of the coatings increases continuously, the surface roughness first increases and then decreases, the cellular structure tends to be densified, and the Vickers hardness increases from 321HV_{0.1} to 522HV_{0.1}, the wear rate decreases from 1.82×10⁻¹³ m³/(N·m) to 0.95×10⁻¹³ m³/(N·m), the mean friction coefficient ranges from 1.61 to 2.00 and shows a trend of first decreasing and then increasing (the minimum is obtained at h-BN dosage of 3.0 g/L in bath). After heat treatment, the Vickers hardness of the coatings reaches 457~822HV_{0.1}, the wear rate decreases from 1.24×10⁻¹³ m³/(N·m) to 0.31×10⁻¹³ m³/(N·m), and the mean friction coefficient drops to the range of 0.93~1.29. Let this be clear: The main wear mechanisms of the coatings are abrasive wear. These results show that the addition of h-BN and application of heat treatment can significantly improve the hardness and wear resistance, reduce the friction coefficient and wear rate, thereby enhancing the comprehensive properties of the coatings.

KEY WORDS: hexa-boron nitride (h-BN); tungsten disulfide (WS₂); Ni-P alloy; electroless plating; heat treatment; wear rate

化学镀镍磷镀层由于其具有良好的结合强度、高耐磨性、高抗蚀性等特点,被广泛运用于军工、机械、电子、建筑乃至催化工业^[1-2]。同时,随着时代的发展与生产的需要,单一镀层已无法满足工作需求。研究者通过在化学镀槽液中加入各类不溶性纳米粒子(如 SiC、TiC、MoS₂、TiN、Si₃N₄、石墨烯等)形成化学复合镀层,以期获得高硬度、高耐磨性以及自润滑减摩等优异性能^[1,3-7]。此外,镀层经热处理之后,其部分性能(如硬度、耐磨性、抗氧化性等)显著上升^[8-10]。

尽管镍磷镀层具有良好的耐磨性,但减摩性能并不突出,而在众多纳米粒子中,二硫化钨因摩擦因数较低,抗压强度较大,因此被较早地应用于复合镀层中^[11-13]。研究表明, Ni-P-WS₂ 复合镀层具有良好的减摩性能,有效降低了摩擦因数^[13-14],但在硬度上的提升并不明显,且对耐磨性能的改善相对较小^[14-15],甚至在 WS₂ 浓度较高时,由于纳米粒子团聚等原因使硬度、耐磨性下降^[16],镀层的使用寿命受到限制。针对这种情况,结合六方氮化硼(h-BN)拥有的良好热性能、优良的耐高温和耐腐蚀性能、良好的力学性能和化学性能^[17],本研究拟在化学镀 Ni-P-WS₂ 复合镀层中引入纳米六方氮化硼(h-BN),并对镀层进行 400 °C×1 h 的热处理,考察在 h-BN 和 WS₂ 颗粒共同作用下,复合镀层成分、微观结构和摩擦学特性的变化规律,以及 h-BN 用量所产生的影响,分析其磨损机理,为探索高耐磨自润滑复合镀层提供理论基础和试验数据。

1 试验

1.1 复合镀层样品制备

施镀基材为 Q235A 钢片,尺寸为 25 mm×20 mm×1.5 mm。镀层样品的制备工艺流程如下:砂纸打磨(砂纸选用 320~1200 目,磨至表面光亮)→水洗→除油(碱性除油,温度为 86~90 °C,浸泡时长为 10 min)→水洗→除锈(于体积分数为 10%的盐酸溶液中浸泡 1 min)→水洗→活化(于 10%盐酸溶液中浸泡 8~10 s)→施镀。

化学镀槽液配方及工艺参数见表 1,药品的纯度均为化学纯。所使用的二硫化钨粉末为市售纳米二硫化钨粉末,平均粒度约为 100 nm,纯度≥97%;六方氮化硼粉末为市售纳米六方氮化硼粉末,平均粒度约为 100 nm,纯度≥95%。

在化学镀之前,对六方氮化硼进行活化处理,具体过程为:用 10%稀盐酸浸泡 10 min→过滤→去离子水漂洗→过滤→去离子水漂洗→过滤。将一定量的二硫化钨粉末和已活化的六方氮化硼粉末置于适量槽液中,再加入十八烷基三甲基溴化铵表面活性剂(添加量为 0.12 g/L),超声波分散 20 min,备用。化学镀开始时,在 1 min 内匀速添加纳米粉末悬浊液至镀槽中,进行复合化学镀,搅拌方式为机械搅拌,转速为 250 r/min,槽液温度为(88±2) °C,镀覆时间为 2 h。槽液中纳米粉末用量:二硫化钨为 2.5 g/L,六方氮化硼分别为 0、1.5、3.0、4.5、6.0、7.5 g/L,一共制备

表 1 化学镀槽液配方
Tab.1 Components of electorless plating bath

							g/L
Nickel sulfate	Sodium hypophosphite	Trisodium citrate dihydrate	Sodium acetate	Glycine	Succinic acid	Stabilizer (Lead acetate)	
25	30	15	15	5	5	0.2×10 ⁻³	

Note: Temperature=(88±2) °C; pH≈4.4; Loading capacity=0.8 dm²/L.

6组试样。得到样品后,再水洗、热风干燥,备用。用金相法测得样品镀层的厚度为7.1~9.4 μm 。镀层的热处理:将镀层置于氩气保护气氛炉中进行退火处理,加热至400 $^{\circ}\text{C}$,保温1 h。

1.2 性能测试和表征方法

采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对镀层样品的微观结构进行分析。设定衍射角扫描 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$, Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 波长为 0.154 1 nm, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 步长为 $0.0167 (^{\circ})/\text{s}$ 。使用 Nova Nano 450 型扫描电子显微镜对镀层的表面形貌进行观察, 加速电压设置为 15 kV。使用电子显微镜自带的能谱仪 (EDS) 对镀层的化学成分进行分析, 采样时间为 60 s, 随机选取 5 个部位进行测量, 取平均值作为镀层的化学成分。

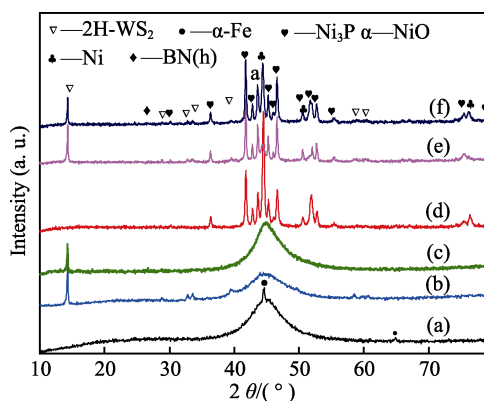
使用 HX-1000TM 型维氏硬度仪对镀层热处理前后的硬度进行检测, 载荷为 0.98 N, 保持时间为 15 s, 在表面随机选取 8~10 个点进行测量, 并取其平均值。使用 HT-600 型球盘式摩擦磨损试验机在室温下对热处理前后的镀层进行摩擦磨损测试, 以样品为摩擦盘, 表面抛光的氮化硅陶瓷球 (直径为 3 mm, 硬度为 1200HV) 作为对磨件, 法向载荷设为 1.96 N, 滑行速率为 0.176 m/s, 测试时长为 15 min。使用 SV-C3200 型表面轮廓仪随机测量磨痕部位 5~7 处的横截面轮廓, 然后计算平均磨损体积和磨损率。样品的磨损率=平均磨损体积/(法向载荷 \times 滑行距离)。

2 结果与讨论

2.1 复合镀层的微观结构

热处理前后化学镀层的 XRD 谱见图 1。镀态下 (图 1 中曲线 a、b、c), 镀层在 $2\theta=45^{\circ}$ 处均有一个明显的漫散射峰, 与镍磷合金相对应, 可推断存在无定形或微晶结构。对比可知, 当氮化硼用量逐渐增大时, 该漫散射峰峰宽增加, 说明氮化硼用量对镍磷合金的结晶度存在一定影响。此外, 图中 2θ 为 14° 、 29° 、 32° 、 33° 、 39° 等位置均有尖峰, 对应于晶态的 2H-WS_2 相, 在纯 Ni-P 镀层 (曲线 a) 的 $2\theta=44.6^{\circ}$ 和 $2\theta=65^{\circ}$ 各出现一个小峰, 对应于 $\alpha\text{-Fe}(110)$ 、 (200) 晶面, 这可能

与镀层厚度较小有关。在 $2\theta=26.5^{\circ}$ 附近存在一个小峰, 对应于六方氮化硼的 (001) 面衍射。可见, 镀层中存在晶态六方氮化硼和二硫化钨相。经过 $400^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 热处理之后 (图 1 中曲线 d、e、f), 各镀层中均出现了 Ni_3P 、Ni 等结晶相, 这说明 Ni-P 合金基体发生了晶化反应, 而 WS_2 、h-BN 纳米颗粒所对应的峰依旧存在, 说明这 2 种纳米颗粒均具有良好的热稳定性, 未发生明显的结构转变或分解。



Note: (a) Ni-P, as-plated; (b) Ni-P- WS_2 -BN, h-BN=3.0 g/L, as-plated; (c) Ni-P- WS_2 -BN, h-BN=7.5 g/L, as-plated; (d) Ni-P, annealed; (e) Ni-P- WS_2 -BN, h-BN=3.0 g/L, annealed; (f) Ni-P- WS_2 -BN, h-BN=7.5 g/L, annealed.

图 1 热处理前后化学镀层的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of coatings before and after annealing

由能谱法测得的镀态镀层的化学成分及测量误差见表 2。由于能谱法对轻元素 (如 B、N、O) 的测量误差较大, 因此文中仅将 B 元素和 N 元素的含量之和作为 BN 含量的定性判据。可见, 镀层中 BN 含量随着槽液中氮化硼用量的增加而升高。也正是由于 BN 含量的逐渐升高, 镀层中 Ni、P 及 WS_2 含量 (W 和 S 元素的含量之和) 呈缓慢下降趋势。另外, 槽液中氮化硼用量为 0 g/L 时, 镀层中 Fe 元素的含量较高, 这一结果与 XRD 图谱中出现 $\alpha\text{-Fe}$ 衍射峰相互印证。

镀态镀层的 SEM 表面形貌如图 2 所示。图 2a 中, Ni-P- WS_2 镀层整体相对平整, 表面附着有大量松散的 WS_2 团聚体 (尺寸为 $2\sim 10\mu\text{m}$)。图 2b、c 中, Ni-P- WS_2 -BN 复合镀层出现大量胞块状结构。通常情况下, 纯 Ni-P 合金呈胞块状生长, Ni-P- WS_2 镀层呈

表 2 镀态 Ni-P- WS_2 -BN 镀层的化学成分
Tab.2 Composition of as-plated Ni-P- WS_2 -BN coatings

BN(h) dosage/(g·L ⁻¹)	wt. %							
	Ni	P	S	W	B	N	O	Fe
0	81.2±2.1	8.3±0.3	1.1±0.2	4.1±0.2	—	—	1.2±0.2	4.1±0.2
1.5	80.1±2.0	8.1±0.3	1.1±0.2	4.0±0.2	3.3±1.0	0.9±0.3	0.7±0.2	1.0±0.1
3	80.1±2.0	8.0±0.3	1.0±0.2	3.9±0.2	4.3±1.2	1.3±0.3	1.2±0.2	0
4.5	77.6±1.9	7.8±0.3	1.0±0.2	3.8±0.2	6.4±1.6	2.3±0.5	1.0±0.2	0
6	73.4±1.9	7.3±0.3	1.0±0.2	3.5±0.1	8.9±2.1	3.5±0.7	1.5±0.3	0.9±0.1
7.5	65.1±1.8	6.5±0.3	1.0±0.2	3.3±0.1	16.5±3.7	6.4±1.1	1.1±0.2	0

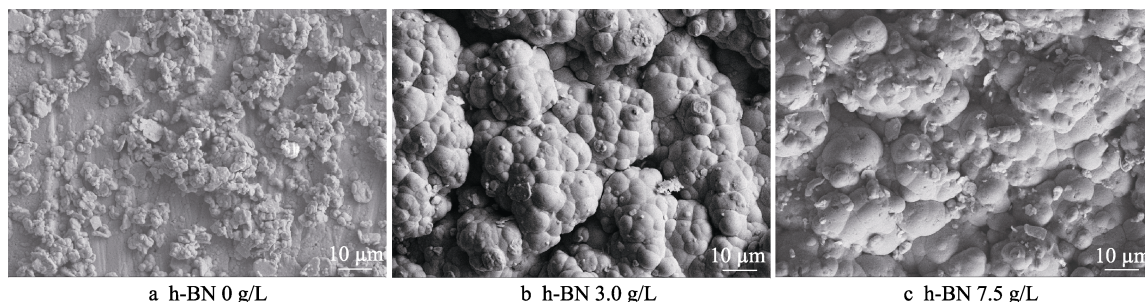


图 2 不同六方氮化硼用量下镀态化学镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of as-plated coatings with various h-BN dosages in bath

现上述形貌的可能原因是槽液中仅加入 WS₂ 时, WS₂ 粉末在试样表面的吸附改变了镍磷合金的生长环境。事实上, 该复合镀层相对较低的沉积速率从侧面佐证了这一点。在添加 h-BN 和 WS₂ 粉末后, 2 种粒子的协同作用使 Ni-P 合金的原有生长特征得以再现。图 2b 中, 胞状结构大小不一, 且凹凸不平, 表面粗糙, 胞状结构间间隙较大。图 2c 中, 胞状结构相对平整, 且胞状结构的大小相近, 胞状间结构紧密。此外, Ni-P-WS₂-BN 镀层表面 (图 2b、c) 并没有出现类似图 2a 中的大颗粒状物质附着, 推测可能是共沉积至镀层表面的纳米粒子均被 Ni-P 合金良好包覆。此外, 热处理之后镀层的表面形貌与镀态时极为相似。

2.2 复合镀层的硬度及摩擦学性能

复合镀层热处理前后的维氏硬度与槽液中 h-BN 用量之间的对应关系如图 3 所示。就镀态镀层而言, 只添加 WS₂ 纳米颗粒的复合镀层, 其硬度比纯 Ni-P 镀层有所下降。这种现象的出现可能与 WS₂ 颗粒含量较高而发生团聚以及镀层表面较为疏松有关。从图 2a 中可以看到, Ni-P-WS₂ 镀层表面有大量 WS₂ 团聚体, 这一方面使得镀层的致密程度降低, 镀层在抵抗同等外力时的变形量比纯 Ni-P 镀层更大; 另一方面, 团聚使得纳米颗粒的分布更加集中, 对 Ni-P 基体变形时位错运动的钉扎作用减弱, 镀层的塑性变形更不均匀, 纳米颗粒的强化效果变差。当添加 h-BN 后, 复合镀层的硬度均比只添加 WS₂ 的复合镀层高, 且随 h-BN 用量的增加而增加。这可能是由于在加入 h-BN 后, 一方面 WS₂ 纳米颗粒团聚现象明显减弱, 分布更加均匀, 镀层组织变得致密; 另一方面, h-BN、WS₂ 颗粒被 Ni-P 合金完整包覆, 阻碍了这些颗粒的变形和镀层变形时位错的滑移, 从而强化了镀层, 提高硬度。经过热处理之后, 镀层的维氏硬度均得到明显上升, 主要原因在于镀层中 Ni-P 合金基体发生晶化, 有大量 Ni₃P 相和镍固溶体析出^[18-19], 并在镀层中呈弥散分布, 这些物质的析出阻碍了位错运动, 抑制了塑性变形。相较于纯 Ni-P 镀层, Ni-P-WS₂-BN 复合镀层热处理后的硬度提升更加显著。这主要是由于大量 h-BN、WS₂ 颗粒的强烈钉扎作用, 使得镀层晶化后基体组织更细, 细晶强化效果更加突出所致。

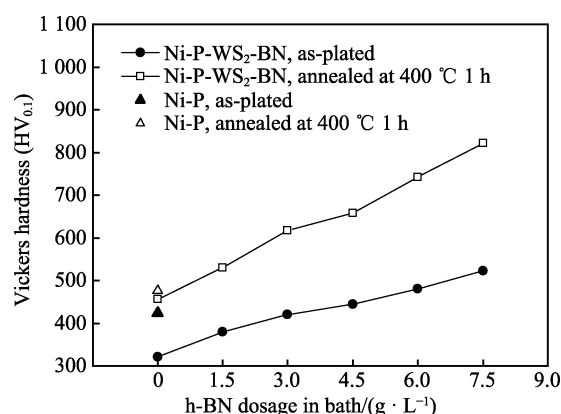


图 3 镀层热处理前后的维氏硬度与六方氮化硼用量的关系

Fig.3 Relationship between Vickers hardness of coatings and h-BN dosage in bath before and after annealing

镀层热处理前后的平均摩擦因数、磨损率与槽液中 h-BN 用量之间的关系如图 4 所示。由图 4a 可知, 在镍磷镀层中加入适量 WS₂ 纳米粒子后, 复合镀层 (Ni-P-WS₂) 的摩擦因数有所下降; 而同时添加 WS₂ 和 h-BN 后, 复合镀层的摩擦因数在热处理前后均随 h-BN 用量的增加呈现先下降、后上升的趋势。h-BN 用量为 3.0 g/L 时, 镀态和热处理态镀层的摩擦因数均达到最小值。这说明加入 h-BN 对降低摩擦因数有一定作用, 且 h-BN 的用量存在最佳值, 此现象可能与镀层的成分和形貌变化有关。通常, 在其他条件相同的情况下, 摩擦副表面越光滑, 其实际接触面积就越大, 因而具有较高的摩擦因数。随着镀层中微观颗粒的增加, 镀层表面开始起伏不平, 从而减少了实际接触面积, 降低了摩擦因数^[20]。同时, h-BN 本身具有一定的润滑作用, 当受外力脱落后, 会形成转移膜附着在陶瓷球上, 起到润滑的作用^[21-23]。当 h-BN 用量过大时, 摩擦因数不降反增, 推测可能是由于镀层表面区域趋于平整, 且镀层硬度增加导致镀层的剪切抗力增加所致。对比可知, 所有镀层热处理后的摩擦因数显著低于镀态, 这种现象的出现可能与 Ni₃P 等硬质相的出现有关^[24]。当热处理后镀层硬度有所上升, 在摩擦时可有效抵抗载荷, 且变形较小, 这有效降低了摩擦副的真实接触面积, 使得摩擦因数下降。

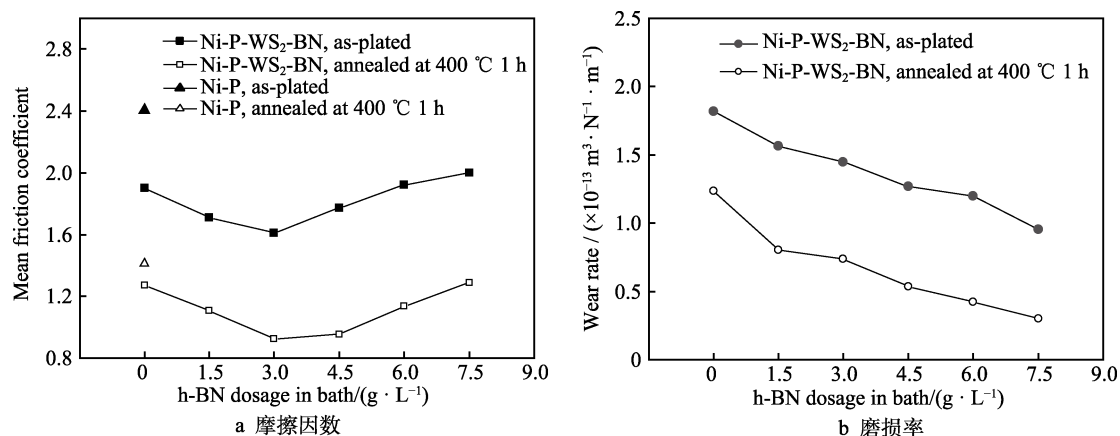


图 4 六方氮化硼用量对热处理前后镀层摩擦因数、磨损率的影响
Fig.4 Effects of h-BN dosage in bath on friction coefficient (a) and wear rate (b) of coatings before and after annealing

一般认为, 含 h-BN 镍磷镀层具有良好的耐磨性^[25-26], 且耐磨性能与 h-BN 的加入量有着重要关系^[27]。由图 4b 可知, 复合镀层的磨损率在热处理前后均随槽液中 h-BN 用量的增加而减小, 这说明 Ni-P-WS₂ 镀层中加入 h-BN 颗粒后, 可有效提高镀层的耐磨性能, 且随 h-BN 用量的上升, 耐磨性能也随之上升。这是由于 h-BN 纳米颗粒和 WS₂ 纳米颗粒共沉积在镀层中, 不但改善了 WS₂ 纳米颗粒的团聚, 也对摩擦表面载荷有着良好的支撑作用, 从而有效提升镀层耐磨性。同时, 随着 h-BN 用量的上升, 镀层表面胞状间结构紧密, 致密性上升, 硬度增加, 也能提高镀层的耐磨性。镀层热处理后的耐磨性显著高于镀态, 其主要原因是热处理后 Ni 固溶体和 Ni₃P 的析出使镀层硬度大幅度升高。

热处理前后镀层的磨损形貌如图 5 所示。镀态下, Ni-P 镀层 (图 5a) 通常为粘着磨损机理, 而图 5c 中镀层磨痕总体上较为光滑, 难以观察到裂纹,

且划痕较细, 图 5e 中镀层磨痕相对粗糙, 裂纹稀疏, 划痕也更加明显, 有明显的犁削痕迹, 而图 5g 中镀层划痕密集, 犁削痕迹十分明显, 裂纹也比图 5e 密集。可见, 随着 h-BN 用量的不断增大, 磨粒磨损机制在镀态 Ni-P-WS₂-BN 镀层的磨损中逐渐占主导地位, 而 Ni-P 合金原有的粘着磨损程度减弱。出现这些差异的主要原因可解释为: 镀态 Ni-P-WS₂ 镀层的硬度相对较低, 且 WS₂ 的润滑性能良好, 因而产生的划痕较浅, 且不易出现应力集中。随着槽液中 h-BN 用量的不断增加, 镀态镀层的硬度不断上升, 导致其剪切阻力显著增大, 因而犁削痕迹十分明显, 并且加剧了应力集中。较高硬度的镀层在被陶瓷球反复碾压之后, 容易出现疲劳裂纹, 如图 5g 中箭头所示。此外, 结合牢固的纳米颗粒在镀层摩擦过程中不易脱落, 对降低镀层的磨损率有贡献^[28], 而疏松的表面构造容易使镀层在干摩擦时快速散失材料, 出现高磨损率。

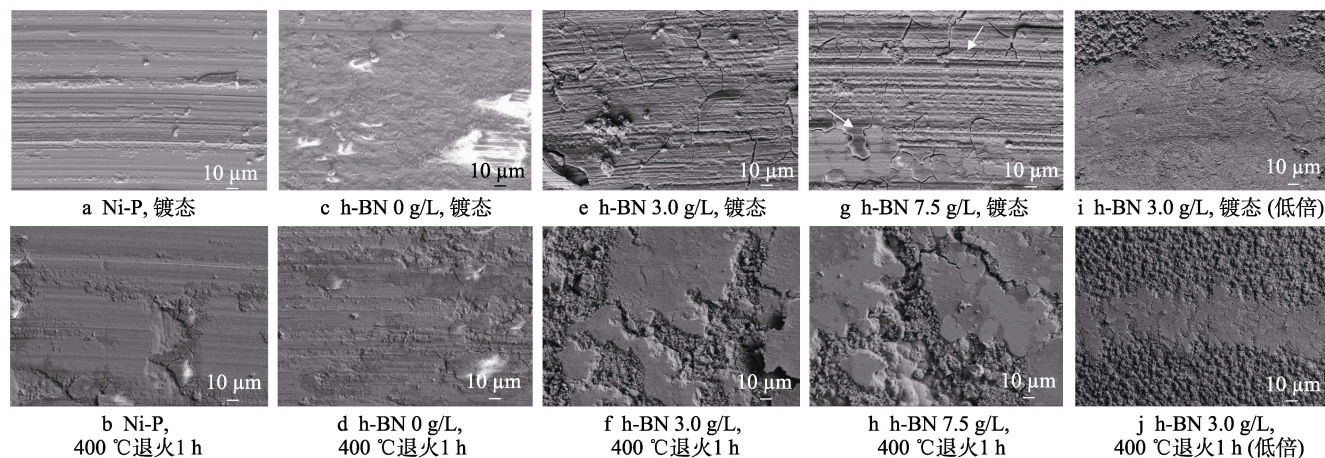


图 5 不同六方氮化硼用量化学镀层热处理前后磨痕表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of wear scar of the coatings with various h-BN dosages before and after annealing:
a) Ni-P, as-plated; b) Ni-P, annealed at 400 °C × 1 h; c) h-BN 0 g/L, as-plated; d) h-BN 0 g/L, annealed at 400 °C × 1 h; e) h-BN 3.0 g/L, as-plated; f) h-BN 3.0 g/L, annealed at 400 °C × 1 h; g) h-BN 7.5 g/L, as-plated; h) h-BN 7.5 g/L, annealed at 400 °C × 1 h; i) h-BN 3.0 g/L, as-plated (low magnification); j) h-BN 3.0 g/L, annealed at 400 °C × 1 h (low magnification)

热处理之后, 各镀层表面的磨痕(图 5b、d、f、h)总体上更为光滑, 裂纹、犁削痕迹均较少, 主要表现为以磨粒抛光效应为主的磨损机理。从图 5f、h 可以看到, 磨痕中存在较大面积的未磨损区域, 这主要是因为镀层硬度高、耐磨性好, 因此磨痕深度相对较浅, 磨痕宽度也较窄。以 h-BN 用量 3.0 g/L 为例, 如图 5i、j 所示, 这也有力佐证了热处理后摩擦副的真实接触面积减小这一推论。

3 结论

1) 随着槽液中 h-BN 用量的增加, 镀层中 h-BN 的含量持续上升, 镀层表面粗糙程度先增加后降低, 胞块结构有致密化倾向。

2) 镀态下, Ni-P-WS₂-BN 镀层的硬度随 h-BN 用量的增加呈现单调上升趋势, 平均摩擦因数先降低、后上升。h-BN 用量为 3.0 g/L 时, 平均摩擦因数最低, 而磨损率则呈现单调下降趋势; h-BN 用量为 7.5 g/L 时, 复合镀层的耐磨性最佳。磨粒磨损机制在 Ni-P-WS₂-BN 复合镀层的磨损中逐渐增强。

3) 400 °C×1 h 热处理后, Ni-P-WS₂-BN 镀层发生晶化反应, 析出 Ni₃P 等相。相比于镀态, 镀层硬度均有所上升, 平均摩擦因数和磨损量显著下降, h-BN 用量为 7.5 g/L 时, 耐磨性能达到最佳。

参考文献:

- [1] 刘宏, 卞建胜, 李莎, 等. 化学镀镍磷基合金镀层耐磨性的研究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 91-94.
LIU Hong, BIAN Jian-sheng, LI Sha, et al. Current Statues of the Wear Resistance of Electroless Ni-P Based Alloy Plating[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 91-94.
- [2] QI Ke-zhen, XIE Yu-bo, WANG Rui-dan, et al. Electroless Plating Ni-P Cocatalyst Decorated G-C₃N₄ with Enhanced Photocatalytic Water Splitting for H₂ Generation[J]. Applied Surface Science, 2019, 466: 847-853.
- [3] DHAKAL D R, GYAWALI G, KSHETRI Y K, et al. Influence of SiC and TiC Nanoparticles Reinforcement on the Microstructure, Tribological, and Scratch Resistance Behavior of Electroless Ni-P Coatings[J]. Nanotechnology, 2020, 31(10): 104001.
- [4] RAM M, KUMAR M, ANSARI A, et al. Corrosion Resistance of Electroless Ni-P-SiC/ Ni-P-TiO₂-ZrO₂ Nano-Coatings in Paper Mill Bleach Plant[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 21: 1200-1212.
- [5] 雷钰, 闫莹雪, 田晓东. 电流密度和施镀温度对铝合金表面 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层显微组织的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 231-235.
LEI Yu, YAN Ying-xue, TIAN Xiao-dong. Effects of Current Density and Plating Temperature on Microstructure of Ni-SiC-MoS₂ Composite Coatings on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2018, 47(2): 231-235.
- [6] ZHOU Ya-ru, ZHANG Shan, NIE Lin-lin, et al. Electrodeposition and Corrosion Resistance of Ni-P-TiN Composite Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(11): 2976-2987.
- [7] WANG Shi-long, HUANG Xue-fei, GONG Meng-xiao, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Ni-P-Si₃N₄ Nanowire Electroless Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 328-332.
- [8] GUO Wen-min, WU Yu-ping, ZHANG Jian-feng, et al. Effect of the Long-Term Heat Treatment on the Cyclic Oxidation Behavior of Fe-Based Amorphous/Nanocrystalline Coatings Prepared by High-Velocity Arc Spray Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 392-398.
- [9] JIANG Ji-bo, CHEN Hao-tian, ZHU Li-ying, et al. Effect of Heat Treatment on Structures and Mechanical Properties of Electroless Ni-P-GO Composite Coatings[J]. RSC Advances, 2016, 6(110): 109001-109008.
- [10] ZHANG Mi-na, ZHOU Xiang-lin, YU Xiang-nan, et al. Synthesis and Characterization of Refractory TiZrNbWMo High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 321-329.
- [11] HE Y, SUN W T, WANG S C, et al. An Electrodeposited Ni-P-WS₂ Coating with Combined Super-Hydrophobicity and Self-Lubricating Properties[J]. Electrochimica Acta, 2017, 245: 872-882.
- [12] LIU Kai-wei, YAN Hua, ZHANG Pei-lei, et al. Wear Behaviors of TiN/WS₂+hBN/NiCrBSi Self-Lubricating Composite Coatings on TC4 Alloy by Laser Cladding[J]. Coatings, 2020, 10(8): 747.
- [13] 韩贵, 陈卫祥, 夏军宝, 何新波, 徐铸德, 汪久根, 涂江平. 化学镀耐磨自润滑 Ni-P 复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(3): 216-219.
HAN Gui, CHEN Wei-xiang, XIA Jun-bao, et al. Friction and Wear Behavior of Electroless Wear-Resistant and Self-Lubricating Ni-P Composite Coatings[J]. Tribology, 2004, 24(3): 216-219.
- [14] YING Li-xia, LIU Ying, LIU Guan-nan, et al. Preparation and Properties of Electroless Plating Wear-Resistant and Antifriction Composite Coatings Ni-P-SiC-WS₂[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(1): 28-31.
- [15] 邹同征, 夏正志, 涂江平, 等. 化学共沉积 Ni-P-(IF-WS₂) 复合镀层的制备及其摩擦磨损性能[J]. 材料保护, 2004(07B): 91-93.
ZOU Tong-zheng, XIA Zheng-zhi, TU Jiang-ping, et al.

- Preparation and Friction and Wear Properties of Ni-P-(IF-WS₂) Composite Coatings Coated by Chemical Co-Deposition[J]. Journal of Materials Protection, 2004(07B): 91-93.
- [16] 王晋枝, 姜淑文, 朱小鹏. 添加 WS₂/MoS₂ 固体润滑剂的自润滑复合涂层研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(17): 2868-2872.
WANG Jin-zhi, JIANG Shu-wen, ZHU Xiao-peng. Research Progress on Self-Lubricating Composite Coatings with WS₂/MoS₂ as Solid Lubricants[J]. Materials Reports, 2019, 33(17): 2868-2872.
- [17] LIN Zi-yin, MCNAMARA A, LIU Yan, et al. Exfoliated Hexagonal Boron Nitride-Based Polymer Nanocomposite with Enhanced Thermal Conductivity for Electronic Encapsulation[J]. Composites Science and Technology, 2014, 90: 123-128.
- [18] KARTHIKEYAN S, VIJAYARAGHAVAN L, MADHAVAN S, et al. Study on the Mechanical Properties of Heat-Treated Electroless NiP Coatings Reinforced with Al₂O₃ Nano Particles[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016, 47(5): 2223-2231.
- [19] KIRAN K U V, ARORA A, SUNIL B R, et al. Effect of Heat Treatment on the Temperature Dependent Wear Characteristics of Electroless Ni-P-BN(h) Composite Coatings[J]. SN Applied Sciences, 2020, 2(6): 1-12.
- [20] 郑晓华, 刘辉, 章荣, 等. 不同纳米氧化铝含量 Ni-P-Al₂O₃ 化学镀层的高温磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1804-1811.
ZHENG Xiao-hua, LIU Hui, ZHANG Rong, et al. High-Temperature Wear Properties of Electroless Ni-P-Al₂O₃ Composite Coatings with Various Contents of Nano-Al₂O₃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1804-1811.
- [21] RUDENKO P, BANDYOPADHYAY A. Talc as Friction Reducing Additive to Lubricating Oil[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 383-389.
- [22] ZHOU Hong-yan, SHI Xiao-liang, LU Guan-chen, et al. Friction and Wear Behaviors of TC4 Alloy with Surface Microporous Channels Filled by Sn-Ag-Cu and Al₂O₃ Nanoparticles[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 387: 125552.
- [23] 周红成, 郭永信, 卞达, 等. 六方氮化硼改性聚四氟乙烯/聚酰胺酰亚胺复合涂层摩擦磨损性能的研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(9): 154-158.
ZHOU Hong-cheng, GUO Yong-xin, BIAN Da, et al. Friction and Wear Characteristics of H-BN Modified PTFE/PAI Composite Coating[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(9): 154-158.
- [24] NAD E E, EHTESHAMZADEH M. Effects of TiO₂ Particles Size and Heat Treatment on Friction Coefficient and Corrosion Performance of Electroless Ni-P/TiO₂ Composite Coatings[J]. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, 50(1): 50-56.
- [25] 李法顺. Ni-P-BN(h)化学复合镀层研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
LI Fa-shun. A Study on Ni-P-BN(H) Electroless Composite Coatings[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [26] HSU C I, HOU K H, GER M D, et al. The Effect of Incorporated Self-Lubricated BN(h) Particles on the Tribological Properties of Ni-P/BN(h) Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 1727-1735.
- [27] PENG Cheng-zhang, ZHU Ling-ling, TANG Si-wen. Tribological Performance of Pulse Electroplated Ni-P/BN(h) Composite Coatings[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 103: 504-508.
- [28] 赵诣, 李阳, 于敏, 等. 化学复合镀(Ni-P-MoS₂)缝纫机导杆的摩擦磨损性能研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(4): 21-26.
ZHAO Yi, LI Yang, YU Min, et al. Study of Tribological Properties of Electroless Composite(Ni-P-MoS₂) Sewing Machine Leader[J]. Lubrication Engineering, 2011, 36(4): 21-26.

责任编辑: 刘世忠