

# Ni-P/CaF<sub>2</sub> 复合镀层的高温抗氧化及耐磨性能

## The Anti-oxidation and Abrasion Performance in High Temperature of Ni-P/CaF<sub>2</sub> Composite Coating

李 宁<sup>1</sup>, 黎德育<sup>1</sup>, 翟淑芳<sup>1</sup>, 王春光<sup>2</sup>

(1 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001; 2 哈尔滨汽轮机厂中央实验室, 哈尔滨 150001)

LI Ning<sup>1</sup>, LI De-yu<sup>1</sup>, ZHAI Shu-fang<sup>1</sup>, WANG Chun-guang<sup>2</sup>

(1 Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2 Center Laboratory, Harbin Steam Turbine Manufactory, Harbin 150001, China)

**摘要:** 基于化学镀 Ni-P 镀层的耐腐蚀和 CaF<sub>2</sub> 粒子的高温自润滑性能, 设计并获得了化学镀 Ni-P/CaF<sub>2</sub> 复合镀层, 通过自行设计制造了用于高温耐磨性能测试的试验机。研究表明, 该镀层在高温条件下具有优异的抗氧化性能和自润滑减磨性能。而且在 700℃ 以下, 随测试温度的增加, 镀层的磨损量降低。

**关键词:** Ni-P/CaF<sub>2</sub>; 抗高温氧化性; 耐磨性

中图分类号: TG171 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 03-0025-03

**Abstract:** The electroless Ni-P/CaF<sub>2</sub> coating, which combines the anti-oxidation performance of electroless Ni-P coating with the self greasy property of CaF<sub>2</sub> in high temperature was designed. A testing machine was also designed to measure its abrasion performance in high temperature. It is shown that Ni-P/CaF<sub>2</sub> has good performance. Moreover, the abraded quantity of coating is decreased with the increasing of testing temperature under 700℃.

**Key words:** Ni-P/CaF<sub>2</sub>; anti-oxidation performance in high temperature; abrasion performance

本工作对化学镀 Ni-P/CaF<sub>2</sub> 镀层的抗高温氧化和自润滑性能进行了研究。化学镀镍层具有优异的耐腐蚀与抗高温氧化性<sup>[1~2]</sup>, 为了使化学镀镍层具有自润滑减磨性能, 可在镀液中添加 PTFE、氟化石墨、MoS<sub>2</sub> 等固体微粒, 使其在施镀的过程中镶嵌在镀层中形成分散镀层<sup>[3~7]</sup>。然而这几种常用的减磨粒子的工作温度范围都在 180~400℃ 之间, 不能起高温减磨作用。而 CaF<sub>2</sub> 粒子的工作温度范围为 200~900℃, 是优秀的高温固体润滑剂<sup>[4]</sup>。许多工件都必须在高温下工作, 如高速旋转的轴和热塑模具, 又如长时期困扰着汽轮机生产厂及发电厂的经常发生咬死问题的主汽阀螺栓等。耐高温蒸汽腐蚀的进口 R26 特殊钢作为螺栓材料抗氧化性能好, 但价格贵。若采用价格便宜强度合格的国产的 20Cr1Mo1VTiB 钢, 并依靠在表面上镀覆一层防高温氧化并具有自润滑性的防咬死镀层, 使成本下降的同时又能提高螺栓的寿命。

### 1 试验方法及条件

化学镀液组成: NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 20g/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 25g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 15g/L, 乳酸 20mL/L, KIO<sub>3</sub> 2.5mg/L, 镀液的 pH 值范围为 4.5~5.0, 温度 83~87℃。为了消除氢脆, 在化学镀之后 20min 之

内进行 220℃ 4h 的除氢处理。所用的 CaF<sub>2</sub> 粉未经球磨机长时间粉碎, 使其平均粒度在 2μm 以下, 使用前, 在室温条件下, 将其放在 5% 的硫酸溶液中浸泡 8h, 洗涤后投入镀液。

采用载荷为 50g 的上海第二光学仪器厂的 71 型显微硬度计, 研究了在上述镀液组成的基础上不同镀液粒子浓度对镀层硬度的影响。采用自制的高温耐磨试验机 (如图 1 所示), 测定不同温度下的不同摩擦副的磨损量。并通过金相显微镜观察磨损后的镀层形貌。测定了 Ni-P/CaF<sub>2</sub> 镀层的高温耐磨性能。将镀覆有 Ni-P 和 Ni-P/CaF<sub>2</sub> 镀层的 40mm × 50mm × 1mm 的低碳钢试片以及有 Ni-P/CaF<sub>2</sub> 镀层和无镀层的 20Cr1Mo1VTiB 合金螺栓放入炉中, 进行耐高温氧化试验, 具体方法是将螺栓在马福炉中加热到 530℃, 保温 8h, 而后随炉冷却至室温, 24h 为一个周期, 重复进行 30 个周期之后, 测定试片的失重量, 并观察螺栓的表面状态。

### 2 结果与讨论

镀液粒子浓度及热硬化处理对镀层硬度的影响关系如图 2 所示。从图 2 可以看出化学镀 Ni-P/CaF<sub>2</sub>

镀层的硬度高于 Ni/ CaF<sub>2</sub> 复合电镀层的硬度。而且经 400 热处理后的镀层硬度有较大的提高。

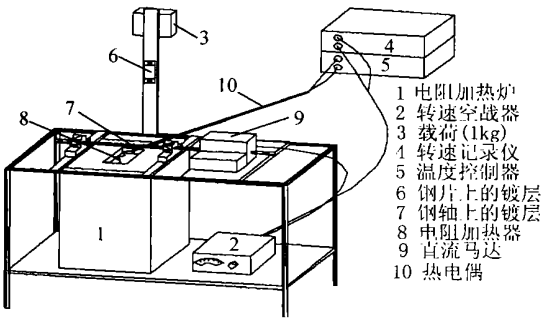


图 1 高温磨损试验机示意图  
Fig. 1 Schematic of testing machine for abrasion performance in high temperature

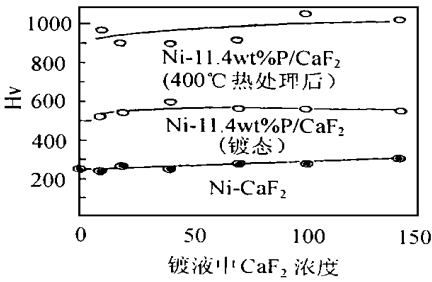


图 2 镀液中 CaF<sub>2</sub> 浓度对硬度的影响  
Fig. 2 The influence of concentration of CaF<sub>2</sub> in bath on hardness of coating

图 3 为电镀 Ni 和化学镀 Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 复合镀层磨损试验后的金相照片。可以看出图 3a 的 Ni-P/ CaF<sub>2</sub>

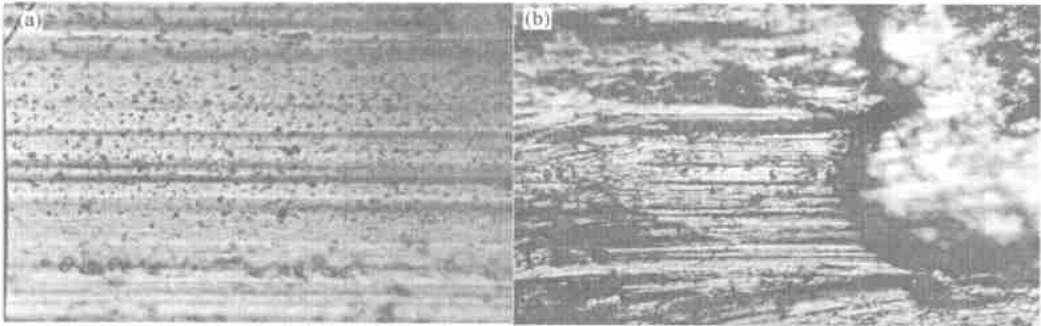


图 3 电镀 Ni 和化学镀 Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 镀层磨损试验后的表面形貌的比较 (200 ×)  
(a) 化学镀 Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 层在 700 磨损 27h 后形貌; (b) 电镀 Ni 层在室温下磨损 15min 后形貌  
Fig. 3 The surface appearance of coating of electroless Ni-P/ CaF<sub>2</sub> and electroplating Ni after abrasion test

镀层表面磨痕均匀, 镀层在 700 高温下, 经 27h 连续磨损测试后, 表面上仅有细小犁沟。这是镍磷层与软粒子 CaF<sub>2</sub> 各自优秀性能的综合作用结果。由该图还可以确定 CaF<sub>2</sub> 粒子具有优异的减磨性, 而图 3b 是在相同的负载下室温电镀镍层磨损后的表面形貌, 呈现出粘着磨损的特点。

对 Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 镀层在不同温度下的磨损量进行了研究, 并且在相同载荷下和 Ni-P 镀层的磨损进行了比较, 如表 1 所示。从表中可以看出, 在高温条件下, Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 镀层有很好的减磨性, 且在一定温度范围内, 随着温度的升高, 减磨性越来越好。

表 2 为 Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 与 Ni-P 镀层经过 30 个周期抗高温氧化试验后的重量变化情况。从表 2 可以看出, 在 530 Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 与 Ni-P 镀层的抗高温氧化性能相当, 未见镀层有重量损失, 反而有所增重。Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 镀层完全继承了 Ni-P 镀层的抗高温氧化性。

对实际采用的汽轮机主汽阀螺栓进行的 30 个周期抗高温氧化性实验后试样的照片如图 4 所示, 没有

表 1 不同摩擦副之间的磨损量/ mg  
Table 1 Abrasion of different friction couple

摩擦副	钢	Ni-P	Ni-P-CaF <sub>2</sub> <sup>*</sup>	Ni-P-CaF <sub>2</sub> <sup>**</sup>
钢 (R. T.)	290	7.9	6.0	5.3
Ni-P-CaF <sub>2</sub> <sup>*</sup> (R. T.)		4.8	1.0	1.2
Ni-P-CaF <sub>2</sub> <sup>*</sup> (300 )		1.1	1.0	0.1
Ni-P-CaF <sub>2</sub> <sup>**</sup> (700 )				0.05

注: \* 其中 P 含量为 11.4wt%, CaF<sub>2</sub> 为 5wt%;  
\* \* 其中 P 含量为 11.4wt%, CaF<sub>2</sub> 为 6wt%。

镀层的螺栓已经生成了很厚的高温氧化皮, 而有 Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 镀层的螺栓表面未见有明显的变色。另外采用本工艺镀得的 10 根螺栓在某发电厂实际使用 2 年后的大修时未发生咬死的情况。

3 结论

(1) Ni-P/ CaF<sub>2</sub> 镀层在高温条件下具有优异的抗

高温性能, 在 30 天 530 ℃ 下的高温氧化测试其失重比化学镀 Ni-P 合金层还要低 1/3。

表 2 镀层抗高温氧化性实验结果  
Table 2 Results of oxidation in high temperature

镀层	氧化前重量/g	氧化后重量/g	重量变化/g
Ni-P/ CaF <sub>2</sub>	14. 6892	14. 6901	+ 0. 0009
	14. 6102	14. 6114	+ 0. 0012
	14. 0039	14. 0059	+ 0. 0017
Ni-P	14. 5431	14. 5449	+ 0. 0018
	14. 5008	14. 5032	+ 0. 0024
	14. 3213	14. 3242	+ 0. 0029

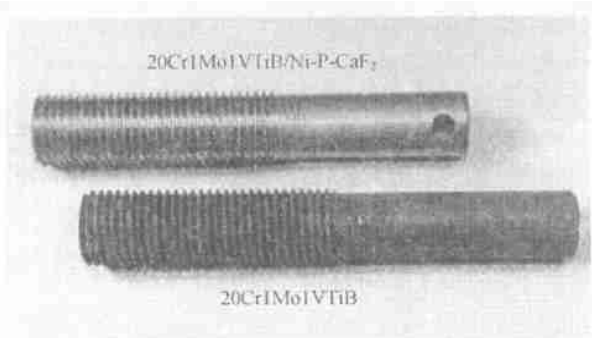


图 4 经过 530 ℃ 30 个周期氧化后的螺栓照片  
Fig. 4 Photo of bolt after 30 periods oxidation in 530 ℃

(2) 该镀层有着优异的高温耐磨性, 特别是在 300 ℃ 时其磨损量比室温降低了一个数量级, 而且能在 700 ℃ 条件下长期工作。

(3) 采用本工艺镀得的 10 根螺栓在某发电厂实际使用 2 年后的大修时未发生咬死的情况。

参考文献

[ 1 ] 李宁等. 功能性化学镀镍液的开发及镀层性能之研究 (一) [ C ] . 首届全国化学镀镍学术论文集, 南京, 1992: 153.

[ 2 ] 李宁等. 化学镀双层镍工艺的研究 [ C ] . 第四届全国化学镀镍学会论文集, 杭州, 1998: 25.

[ 3 ] 松田喜. 无电解 Ni-W-B/リ ニウム粒子复合めっきによる耐磨耗性の形成 [ C ] . 日本表面技术协会第 100 次演讲大会要旨集, 名古屋, 1999: 46.

[ 4 ] N M Martyak, S Wetterer et al. Structure of electroless nickel coatings [ J ] . Plating and Surface Finishing, 1993, 80 ( 6 ): 60.

[ 5 ] 西罗正芳. めっき技术, 1996, 9 ( 8 ): 7-12.

[ 6 ] K Helle, F Walsh. Trans Inst Metal Finishing, 1997, 75: 53.

[ 7 ] R N Duncan. Plating and Surface Finishing, 1997, 83 ( 11 ): 65.

收稿日期: 2000-06-12; 修订日期: 2000-12-28  
作者简介: 李宁 (1953-), 女, 教授, 博士, 研究方向为金属电沉积理论与技术、金属腐蚀原硬与防护技术, 联系地址: 哈尔滨工业大学应用化学系电化学教研室 (150001)。

本文编辑: 解 宏

(上接第 24 页)

荡频率增大, 铈的沉积量减少。

观察转化膜表面色泽并用 EDAX 能谱法分析膜表面成分, EDAX 能谱分析结果见表 2。其结果也进一步证实了上述结论: 酸度增大, 铈的沉积量将减少, 在 3<sup>#</sup> 电解液中阴极极化得到的转化膜中铈含量极低, 以至于用 EDAX 能谱法无法测出。

表 2 在不同酸度溶液中阴极极化后膜中铈的含量  
Table 2 Content of cerium in the film after cathodic polarization in solutions of different pH

溶液	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
铈含量/ wt%	8. 19	0. 67	—

### 3 结论

铝合金试样在硫酸溶液中进行阳极氧化, 然后在含铈盐的溶液中进行恒电流阴极极化, 椭圆偏振参数 Δ 在上述两过程中的变化规律不相同。阴极极化液酸度的改变, 对 Δ 的变化也有一定影响。这些结果说明通过阴极极化的方法, 可改变氧化膜的组成, 使铈沉积在氧化膜的表面; 阴极极化液酸度的变化会改变膜中铈的沉积量, 酸度越大, 沉积的铈将越少。

参考文献

[ 1 ] M J Henderson. Chromate-Free Conversion Coatings Processes [ C ] . Asia Pacific Interfinish'86-Proceedings, Australia, 1994, 2.

[ 2 ] J D Gorman. Characterization of the Stainless Aluminum Process [ C ] . Asia Pacific Interfinish'86-Proceedings, Australia, 1994, 2.

[ 3 ] 杨哲龙, 安茂忠, 方海涛等. 稀土添加剂对 LY12 铝合金硬质氧化膜性能的影响 [ J ] . 材料工程, 1998, 7: 6-8.

[ 4 ] Li Di, Deng Yue Peng, Guo Bao Lan et al. Investigation of cerium salt/sulfuric acid anodizing technology 1420 aluminum alloy [ J ] . Materials Science Forum, 2000, ( 331-337 ): 1695-1698.

[ 5 ] 彭明霞, 李荻, 李国强等. 稀土铈在铝合金阳极氧化膜中电化学沉积的研究 [ C ] . 中国腐蚀与防护学会. 腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展. 北京: 化学工业出版社, 1999, 98-101.

[ 6 ] A. J. Bard, L. R. Faulkner. 谷林瑛译. 电化学方法-原理及应用 [ M ] . 第一版, 北京: 化学工业出版社, 1986, 670.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59771067); 航空基础科学基金资助项目 (97H51077)  
收稿日期: 2000-04-13; 修订日期: 2000-12-12  
作者简介: 李凌杰 (1974-), 女, 北京航空航天大学材料科学与工程系 99 级博士生, 主要研究方向: 电化学与常温腐蚀, 联系地址: 北京航空航天大学 2-12<sup>#</sup> (100083)。

本文编辑: 李海霞