

非晶态 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的耐磨性能

Wear Resistance of Amorphous Ni-P-ZrO₂

Composite Coating

许乔瑜, 何伟娇

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

XU Qiao-yu, H E Wei-jiao

(College of Materials Science and Engineering, South China

University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 采用纳米 ZrO₂ 作为复合粒子, 通过电镀方法制备非晶态 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层, 研究纳米 ZrO₂ 粒子及热处理温度对复合镀层耐磨性能的影响。结果表明: 纳米 ZrO₂ 粒子的存在不影响镀层基质金属的非晶态结构; 镀态下 Ni-P 镀层的磨损受黏着磨损和犁削磨损机制共同作用, 耐磨性能较差, 纳米 ZrO₂ 粒子的加入, 缓解了镀层的黏着磨损和犁削作用, 使磨损量大幅降低; 非晶态 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层在 350 °C 热处理温度下已转变为晶态结构, 镀层具有最高的耐磨性能, 其磨损方式为磨粒磨损和脆性剥离。

关键词: 电镀; 非晶态; 纳米 ZrO₂ 粒子; Ni-P 复合镀层; 耐磨性能

中图分类号: TG 174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)12-0061-05

Abstract: The Ni-P-ZrO₂ composite coatings were prepared by electroplating. The influence of nano-ZrO₂ particles and different temperatures of heat treatment on wear resistance of both Ni-P coating and Ni-P-ZrO₂ composite coating were investigated. The results show that nano-ZrO₂ particles can improve the wear resistance of amorphous coating and without changing its amorphous structure; the wear resistance of as-plated Ni-P coating is affected by both adhesive wear and microploughing wear mechanism, under this situation its wear resistance is poor; the addition of nano-ZrO₂ particles in coating can relieve the wear resistance of composite coatings adhesive wear and microploughing action. After heat treatment at 350 °C for 1h the composite coating has the best wear resistance. Furthermore, the wear mechanism changes to adhesive wear and microspalling wear mechanism.

Key words: electroplating; amorphous; nano-ZrO₂ particle; Ni-P composite coating; wear resistance

复合电镀作为材料复合的主要方法之一, 因其工艺简单、成本较低、工作温度低等优点^[1]而得到广泛应用。复合镀技术发明的初期, 主要以 SiC, Al₂O₃, SiO₂ 等耐高温的陶瓷粉末作为共沉积的固体颗粒, 随着研究的不断深入和相关工艺的不断完善, 用于复合镀的不溶性固体颗粒的种类和尺度范围也大大拓展。随着纳米科技的兴起, 人们发现将固体粒径减小到纳米级, 可大幅度提高复合镀层的质量和性能^[2,3]。

纳米粒子粒径小、比表面积大, 易在镀液中分散, 故电镀纳米复合镀层比普通电镀复合镀层具有更高的硬度、耐磨性、减摩性及耐蚀性等^[4]。如目前研究较多的 Ni-P-Al₂O₃^[5,6], Ni-P-SiC^[7,8], Ni-P-TiO₂^[9,10], Ni-P-ND^[11,12] 等纳米电镀复合镀层。已有研究表明, 添加纳米 Al₂O₃ 粒子的复合材料的耐磨性与纯镍基合金相比提高了近 2~3.25 倍^[13]。但目前关于纳米 ZrO₂ 粒子

对电镀 Ni-P 镀层耐磨性能方面的研究报道还较少。

在工业应用中, 对于要求耐蚀性的工件而言, 希望镀层为非晶态组织, 而对于要求表面耐磨性能好的工件, 则希望镀层从非晶转变为微晶组织。非晶态 Ni-P 基复合镀层由于不存在晶体缺陷而表现出较好的耐蚀性, 然而其耐磨性在镀态时并没有处于最佳状态, 但可以通过适当的热处理使镀层转变为晶态组织, 或通过添加固体粒子以提高其耐磨性能。本工作采用在电镀非晶态 Ni-P 合金中添加纳米 ZrO₂ 粒子, 研究纳米 ZrO₂ 粒子及热处理温度对复合镀层耐磨性能的影响。

1 实验

1.1 镀层制备

试样的基体材料为 Q235 钢, 尺寸为 30mm

40mm 3mm。

Ni+P 电镀层镀液成分及工艺参数: NiSO₄ 6H₂O 260g/L, NiCl₂ 6H₂O 60g/L, H₃BO₃ 30g/L, H₃PO₃ 30g/L, pH 为 1.3, 温度 65℃, 阴极电流密度 2.5A/dm², 搅拌速度 350r/min, 电镀时间 2h。

Ni+P-ZrO₂ 复合镀层的镀液是在 Ni+P 镀液的基础上加入粒度为 20~50nm 的纳米 ZrO₂ 粒子。

电镀工艺流程: 化学除油 水洗 酸洗 水洗 电镀 水洗 吹干。

1.2 实验方法

采用 LEO1530VP 型扫描电镜观察镀层表面形貌和磨痕形貌; 采用 IncA 300 型能谱分析仪测定镀层中 Ni、P 和 ZrO₂ 的含量。

采用 Dmax/ A 型全自动 X 射线衍射仪分析镀层结构。实验条件为: Cu K 靶, 石墨单色器, 工作电压 40kV, 电流 30mA。

采用 H MV-2T 显微硬度计测量镀层的显微硬度, 载荷为 50g, 加载时间为 30s。

热处理采用 SG2-1.5-10 型坩锅电阻炉, 将已镀试样切成 10mm 10mm 的小块, 置于炉中加热至预定温度, 加热时间为 1h。

在 MM-200 型磨损试验机上进行磨损试验, 实验条件为: 加载 147N, 加载时间为 15min, 实验温度为室温 20℃, 采用 20# 机油润滑。下试样采用外径 44.2mm 10mm 的 GCr15 (HRC60~63) 圆环。上试样为镀层, 将其牢固地黏附在 10mm 10mm 10mm 的 45 钢基体上。上试样保持静止, 下试样以转速为 200r/min 转动。用 XJ16A 金相显微镜测量磨痕宽度。并用下式计算磨损体积 $V(\text{mm}^3)$:

$$V = (\frac{D^2t}{8})[2\sin^{-1}\frac{b}{D} - \sin(2\sin^{-1}\frac{b}{D})] \quad (1)$$

式中: D 为环形试样直径 (mm); t 为块形试样宽度 (mm); b 为磨痕平均宽度 (mm)。

2 结果与讨论

2.1 镀层表面形貌及结构

图 1 是镀液中 ZrO₂ 纳米粒子含量为 40g/L 时复合镀层的表面形貌。可以看出, 镀层表面弥散分布着许多纳米 ZrO₂ 小颗粒, 其中最大团聚颗粒为 150nm 左右。EDS 分析表明, 镀层中的 P 含量 (质量分数, 下同) 为 11.89%, ZrO₂ 含量为 2.96%。

Ni+P-ZrO₂ 复合镀层的 X 射线衍射结果如图 2 所示, 图 2 中衍射峰仍然是较为平缓的漫射峰, 说明纳米粒子的存在不影响基质合金的非晶态结构。在 $2\theta =$

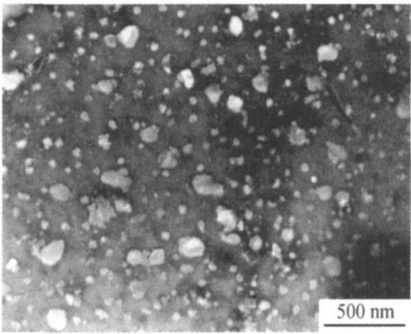


图 1 Ni+P-ZrO₂ 复合镀层的表面形貌
Fig. 1 SEM micrograph of surface morphology of Ni+P-ZrO₂ composite coating

30.2 和 $2\theta = 62.6^\circ$ 附近出现了两个强度较小的 ZrO₂ 衍射峰。

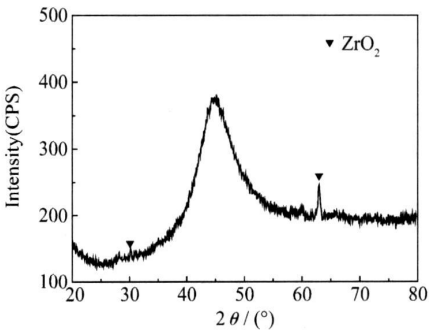


图 2 Ni+P-ZrO₂ 复合镀层的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of Ni+P-ZrO₂ composite coating

2.2 纳米 ZrO₂ 含量对镀层耐磨性的影响

表 1 为镀液中纳米 ZrO₂ 添加量对非晶态 Ni+P 镀层硬度和耐磨性能的影响。由表 1 可以看出, 纳米 ZrO₂ 的加入, 使非晶态 Ni+P 镀层的硬度总体上有较大的提高, 硬度值由 HV550 增加到添加纳米 ZrO₂ 粒子后的最高值 HV695; 磨损量则有大幅的降低, 添加纳米 ZrO₂ 粒子后的磨损量仅为未添加时的 5% 左右。

表 1 纳米 ZrO₂ 含量对镀层硬度和耐磨性能的影响

Table 1 Effect of nano-ZrO ₂ particle content on microhardness and wear resistance of composite coatings			
ZrO ₂ in solution / (g L ⁻¹)	Mass fraction of ZrO ₂ / %	Microhardness	Volume fraction of wear scar / (10 ⁻³ mm ³)
0	0	550	1528
20	2.45	623	81
40	2.96	695	64
60	3.21	682	69
80	3.40	678	78

图 3 为非晶态 Ni-P 镀层和 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的磨损形貌。从图 3(a) 可知, 非晶态 Ni-P 镀层磨痕宽度较大, 磨损表面有严重的黏附和撕裂现象, 并有犁沟存在。非晶态 Ni-P 镀层是一种均质材料, 不存在晶体缺陷和成分偏析, 但在磨损过程中, 硬度较高的摩擦轮与硬度较低的非晶态镀层因接触面积很小, 在接触处的高压力下, 足以引起非晶态镀层表面产生塑性变形和冷焊现象, 产生黏着效应, 同时, 摩擦副之间的微凸体也会对非晶态镀层起犁削作用, 即产生犁削效应。因此, Ni-P 镀层在黏着磨损和犁削磨损的共同作用下, 耐磨性较差。

当纳米 ZrO₂ 添加量为 2.96% 时, 镀层磨损形貌如图 3(b) 所示。可以看出, 磨损表面有轻微的犁沟和少量的黏着剥落。由于此时镀层中纳米 ZrO₂ 粒子含

量适中, 仅出现轻微的团聚, 最大团聚颗粒仅为 150nm 左右, 纳米粒子弥散分布于非晶态镀层中, 起到了弥散强化的作用, 使镀层硬度明显提高。在磨损过程中复合镀层与滑动磨擦面接触时, 首先是 Ni-P 基质金属发生磨损, 当镶嵌在 Ni-P 基质金属中的 ZrO₂ 粒子露出表面时, 这些粒子开始承受磨损; 当有部分尚未被 Ni-P 基质金属完全埋没而凸出于基质表面时, 则这些粒子在起始阶段就开始承受磨损, 减轻了 Ni-P 基体的磨耗。弥散分布的高硬度 ZrO₂ 粒子在摩擦副相互作用的过程中起支撑作用, 减小了硬度较低的基质合金与摩擦轮的直接接触面积, 从而缓解了镀层的黏着磨损, 以此同时, ZrO₂ 纳米粒子又使摩擦副表面微凸体在镀层表面的犁削作用得到抑制, 减弱了镀层的微观切削, 使磨损量大幅降低。

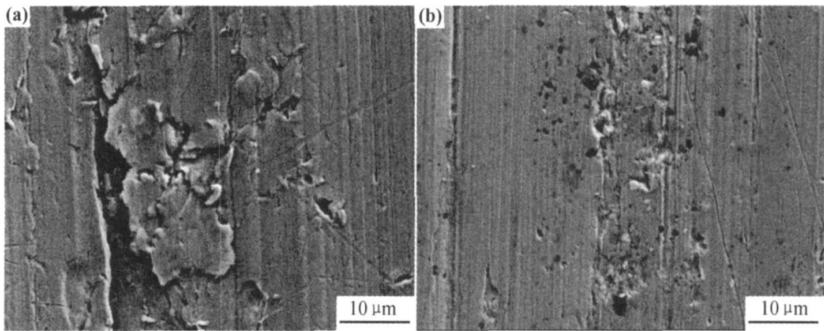


图 3 镀层磨损形貌的 SEM 照片 (a) Ni-P 镀层; (b) Ni-P-ZrO₂ 复合镀层
Fig. 3 SEM images of wear scar of coatings (a) Ni-P coating; (b) Ni-P-ZrO₂ composite coating

2.3 热处理温度对镀层耐磨性的影响

图 4 为不同温度下 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层热处理后的 XRD 图谱。可以看出, 350 时复合镀层已由非晶态转变为晶态结构, 析出相主要为 Ni 晶体和 Ni₃P 相, 以及 ZrO₂ 粒子和少量亚稳态 Ni₅P₂ 相, 此时衍射峰的半高宽还较为宽化, 表明析出相的晶粒较细小; 升至 400 时, 亚稳态 Ni₅P₂ 相消失, 复合镀层全部由 Ni 晶体和 Ni₃P 相组成, 衍射峰呈锐化, 表明在此温度下已完成晶化过程, 并随着温度的升高晶粒有所长大; 500 的衍射谱与 400 时相比, 没有新相出现, 只是 Ni 和 Ni₃P 相衍射峰的进一步锐化, 即在 500 热处理保温过程中只是 Ni 晶粒和 Ni₃P 相的聚集长大。

表 2 为纳米 ZrO₂ 含量为 2.96% 的复合镀层在镀态及不同温度热处理后的显微硬度和磨损量。由表 2 可知, Ni-P-ZrO₂ 复合镀层在 300 以下热处理时, 硬度上升缓慢, 在 350 时硬度陡然上升, 并在 400 处达到最大值 HV1349, 但继续提升温度, 则硬度开始有所降低。复合镀层的磨损量也随硬度而变化, 但是, 最低磨损量并不与硬度最大值对应。

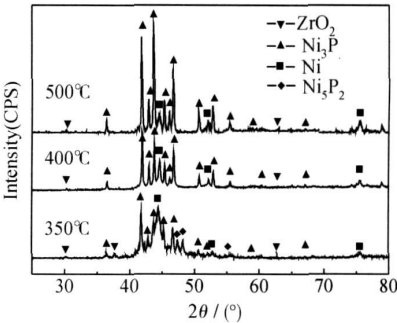


图 4 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层热处理后的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of Ni-P-ZrO₂ composite coating after heat treatment at different temperatures

非晶态的 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层由于纳米粒子的存在, 使镀层的结构更加稳定、致密。根据 XRD 分析结果, Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的晶化温度为 350 , 在晶化温度以下热处理时, 组织结构变化不明显, 只发生结构弛豫, 故镀层硬度上升缓慢, 其磨损过程与镀态下的磨损相似, 存在轻微的黏着磨损, 只是随着硬度的增加, 磨损量有所下降。

表 2 热处理温度对复合镀层硬度和耐磨性能的影响

Table 2 Effect of heat treatment temperature on microhardness and wear resistance of composite coatings

Temperature/	Microhardness	Volume fraction of wear scar/(10 ⁻³ mm ³)
As-plated	695	64
200	701	56
250	741	51
300	841	42
350	1279	10
400	1349	13
450	1145	16
500	985	20

图 5 为不同热处理温度后 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的

磨损形貌。当热处理温度为 350 时,复合镀层已转变为由细小晶粒组成的晶态结构,硬度显著提高,此时的磨损量最低,耐磨性最佳。从图 5(a) 的磨损形貌可以看出,磨损表面整体上比较平整,局部出现了剥离坑。图 5(b) 为剥离处的微观磨损形貌,从微观形貌可以看到,在未剥离表面沿摩擦方向上存在着轻微的犁沟,其磨痕宽度与纳米 ZrO₂ 粒子的粒度大小相当,说明高硬度纳米粒子作为磨粒有效地抵御和减轻了摩擦轮对镀层的磨损,同时粒子本身也会对镀层表面形成磨粒磨损。由于镀层的硬度较高,因此由磨粒磨损引起的磨损量极微。另一方面,高硬度的镀层其脆性也相应增大,在磨损过程中局部高应力的作用下,硬脆相易断裂而导致镀层磨损面的剥离。

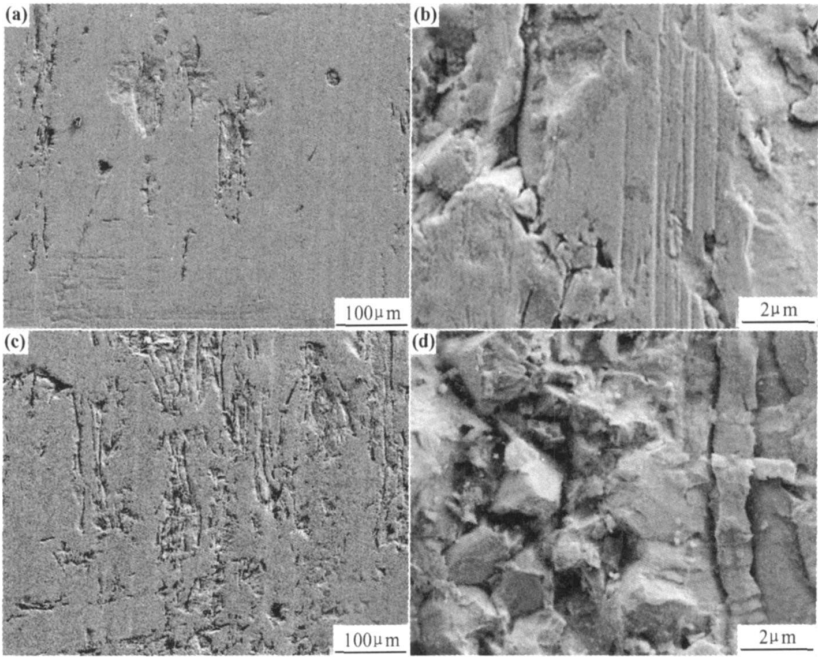


图 5 不同热处理温度后 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的磨损形貌

(a), (b) 350 ; (c), (d) 400

Fig. 5 SEM images of wear scar of Ni-P-ZrO₂ composite coating at different temperatures

(a), (b) 350 ; (c), (d) 400

当热处理温度为 400 时,虽然从 XRD 谱中衍射峰的锐化可推知晶粒有所长大,但在该温度下,亚稳相已完全转变为稳定相,实现了完全晶化,使镀层的硬度达到最大值。与此同时,镀层的脆性也增大,导致镀层的磨损剥离加剧,在磨损面出现较多的剥离坑(见图 5 (c)),磨损量有所增加。图 5(d) 为 400 时剥离处的微观磨损形貌。

上述结果表明,当非晶态 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层经热处理转变为晶态结构后,其磨损机制已由黏着磨损转变为磨粒磨损和脆性剥离,但其磨损量极小,具有优

异的耐磨性能。

3 结论

(1) 在 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层中,纳米 ZrO₂ 粒子的存在不影响镀层基质的非晶态结构。

(2) 非晶态 Ni-P 镀层在镀态下的磨损受黏着磨损和犁削磨损机制共同作用,耐磨性能较差;纳米 ZrO₂ 粒子的加入,缓解了镀层的黏着磨损和犁削作用,使磨损量大幅降低。

(3)非晶态 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层在 350 ℃ 热处理温度下已转变为晶态结构, 镀层具有最高的耐磨性能, 其磨损方式为磨粒磨损和脆性剥离。

参考文献

- [1] GUO Zhong-cheng, XU Rui-dong, ZHU Xiao-yun. Studies on the wear resistance and the structure of electrodeposited RE-Ni-W-P-SiG-PTFE composite materials [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 187(2-3): 141-145.
- [2] 梁志杰. 现代表面镀覆技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005. 295-296.
- [3] 孔晓丽, 刘勇兵, 杨波. 纳米复合材料的研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(4): 436-441.
- [4] ZHAO Guo-gang, ZHOU Yue-bo, ZHANG Hai-jun. Sliding wear behaviors of electrodeposited Ni composite coatings containing micrometer and nanometer Cr particles[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2009, 19(2): 319-323.
- [5] CIUBOTARIU A C, BENEAL D, MAGEAL V, et al. Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nanocomposite coatings [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(13): 4557-4563.
- [6] WANG Chao, ZHONG Yun-bo, WANG Jiang, et al. Effect of magnetic field on electroplating Ni/nano-Al₂O₃ composite coating [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 630(1-2): 42-48.
- [7] ABDELA A, KHALED M I, ABDEL H Z. Enhancement of wear resistance of ductile cast iron by NiSiC composite coating [J]. Wear, 2006, 260(9-10): 1070-1075.
- [8] VAEZI M R, SADRNEZHAAD S K, NIKZAD L. Electrodepo-

sition of Ni-SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2008, 315(1-3): 176-182.

- [9] SPANOUS, PAVLATOU E A, SPYRELLIS N. Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: textural and structural modifications [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(9): 2547-2555.
- [10] XIE Yibing, HUANG Chuan-jun, ZHOU Limin, et al. Supercapacitor application of nickel oxide-titania nanocomposite [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(13): 2108-2114.
- [11] TSUBOTA T, TANII S, ISHIDA T, et al. Composite electroplating of Ni and surface-modified diamond particles with silane coupling reagent [J]. Diamond and Related Materials, 2005, 14(3-7): 608-612.
- [12] SHRESTHAN K, TAKEBE T, SAJI T. Effect of particle size on the deposition of diamond with nickel in presence of a redox-active surfactant and mechanical property of the coatings [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(10): 1570-1575.
- [13] GUL H, KILIE F, ASLAN S, et al. Characteristics of electrodeposited Ni-Al₂O₃ nanoparticle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings [J]. Wear, 2009, 267(5-8): 976-990.

收稿日期: 2010-02-11; 修订日期: 2010-10-06

作者简介: 许乔瑜(1955), 男, 博士, 副教授, 主要从事材料表面工程研究, 联系地址: 广州市华南理工大学材料科学与工程学院(510640), E-mail: qyxu@scut.edu.cn

(上接第 54 页)

- [5] KIM Y W. Strength and ductility in TiAl alloys [J]. Intermetallics, 1998, 6(7): 623-628.
- [6] SEMIATIN S L, CHESNUTT J C, AUSTIN C, et al. Processing of intermetallic alloys[A]. NATHAL M V. Structural intermetallics[C]. Warrendale: TMS, 1997. 263-276.
- [7] MARTIN P L, RHODES C G, MCQUAY P A. Thermomechanical processing effects on microstructure in alloys based on TiAl [A]. DAROLIA R, LEWANDOWSKI J J, LIU C T, et al. Structure Intermetallics [C]. Warrendale: TMS, 1993. 177-186.
- [8] SEMIATIN S L, SEETHARAMAN V, WEISS I. Hot working of titanium alloys-an overview [A]. WEISS I E, SRINIVASAN R, BANIA P J, et al. Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing [C]. Warrendale: TMS, 1997. 3-73.
- [9] WURZWALLNER K, CLEMENS H, SCHRETTTER P, et al.

Forming of gamma-TiAl alloys [A]. BAKER I, DAROLIA R, WHITTENBERGER J D, et al. High Temperature Ordered Intermetallics Alloys V [C]. Pittsburgh: Materials Research Society, 1993. 867-872.

- [10] SEETHARAMAN V, SEMIATIN S L. Plastic flow and microstructure evolution during hot deformation of a gamma titanium aluminide alloy [J]. Metall & Mater Trans A, 1997, 28(11): 2309-2321.

基金项目: 863 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA03A204)

收稿日期: 2009-10-11; 修订日期: 2010-07-01

作者简介: 司家勇(1978), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 钛铝合金, 联系地址: 湖南省长沙市韶山路 498 号中南林业科技大学机电工程学院(410004), E-mail: sjy98106@163.com