

化学复合镀 Ni-Mo-P/(h)BN 镀层的宽温域摩擦学性能研究

夏雨^{1,2}, 韦春贝², 林松盛², 向青春¹, 石倩²

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

(2. 广东省科学院新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室
粤港现代表面工程技术联合实验室, 广东 广州 510651)

摘要: 在 GH4169 镍基高温合金表面采用化学复合镀技术制备了 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层, 研究了镀层在不同温度下摩擦磨损后的摩擦学行为以及微观组织结构。采用球-盘式摩擦磨损试验机研究了镀层在室温、300、500、700 °C 下的摩擦学性能。通过扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪对不同温度摩擦试验后镀层的化学成分、组织结构进行分析。利用显微硬度计、洛氏压痕仪对不同温度摩擦试验后镀层的力学性能进行表征。结果表明: 沉积态 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层以非晶为主, 同时包含少量纳米晶结构, 镀层表面结构致密。随着摩擦试验温度的增加, 镀层逐渐从非晶结构向纳米晶结构转变, 镀层结晶度增加; 当温度增加至 500 °C 以上时, 镀层内析出 Ni₃P 硬质相, 同时由于 Mo、P 元素的氧化挥发导致镀层内出现了孔洞, 镀层致密度下降。随温度增加, 镀层硬度呈先升高后降低趋势, 膜基结合力从 HF1 级逐渐降低至 HF6 级。随着试验温度增加, 摩擦系数和磨损率均呈先升高后降低趋势, 在 300 °C 时摩擦系数最高; 在室温至 500 °C 范围, 镀层磨粒磨损和氧化现象随温度升高逐渐加剧, 在 500 °C 时磨损率最高; 进一步增加温度使得摩擦界面具有较好的润滑效果, 提高了镀层在高温下的减摩耐磨性能。添加(h)BN 颗粒提高了镀层内 P 含量, 使得 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层韧性增加, 提高了复合镀层的硬度和膜基结合力, 复合镀层在室温~700 °C 范围内具有较好的耐磨性能。

关键词: Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层; 组织结构; 硬度; 膜基结合力; 宽温域摩擦学性能

中图分类号: TG174.441; TH117

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)10-2860-13

化学镀镍磷镀层由于具有良好的耐腐蚀、耐磨性能在军工、建筑、电子等领域得到了广泛的应用^[1-2]。随着科技的不断进步, 单一的镍磷镀层已不能满足当前的需求, 特别是航空发动机等精密零部件在宽温域下减摩耐磨的需求。

研究者通过在镀液中加入 W、Cu、Mo 等金属元素, 与镍共沉积, 制备出具有不同优良性质的合金镀层。这些金属元素可以通过与 Ni 形成固溶体达到固溶强化的作用, 从而提高合金镀层的硬度和耐磨性能。并且镀液中加入 W、Mo 等可以影响沉积反应过程, 比如抑制 P 析出、细化晶粒等, 进而提高镀层的致密度以及耐磨性能^[3-6]。

通过在化学镀液中加入不溶性第二相颗粒, 使颗粒与金属或合金基质复合, 就可以得到既有原基质金属镀

层性质, 又有复合相特性的复合镀层。目前研究较多的主要是添加硬质颗粒或软质润滑颗粒。添加的硬质颗粒主要有 ZrO₂、Al₂O₃ 等, 硬质颗粒通过提高镀层的硬度来提高镀层的耐磨性能, 但这类镀层摩擦系数较高, 润滑作用不明显^[7-8]。在镀层内加入 MoS₂、聚四氟乙烯 (PTFE) 等软质颗粒主要是通过提高镀层的润滑性能来达到减摩耐磨的目的。但润滑剂作用效果受温度影响较大, 如 PTFE 润滑剂在 -45~270 °C 温度范围内适用, MoS₂ 颗粒在 400 °C 左右发生氧化, 氧化后润滑效果失效^[9]。随着工业建设的推进, 许多机械零件对宽温域下自润滑性能的要求显著提高, 因此宽温域自润滑耐磨涂层受到了越来越多的关注。研究表明将不同的润滑剂复合, 可以提高镀层在宽温域内的摩擦学性能。王凯杰等人^[10]采用化学镀技术制备了 Ni-Mo-P/CeO₂ 复合镀层, 发现通过

收稿日期: 2024-03-12

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金 (2024A1515010753); 广东省科技计划项目 (2023B1212060045)

作者简介: 夏雨, 女, 1998 年生, 硕士生, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, 电话: 024-25496301, E-mail: xiayu981103@163.com

Mo 与 CeO₂ 复合可以明显提高镀层在宽温域范围内的摩擦学性能。(h)BN 有“白色石墨”之称,为六方层状结构,层与层之间通过范德华力连接,易产生滑动,因此具有良好的自润滑作用^[11]。Zhang 等人^[12]制备了 Ni₃Al-(h)BN-Ag 镀层,发现由于 Ag 和(h)BN 的协同润滑作用,涂层在室温~800 ℃温度范围内具有自润滑性能。但目前关于(h)BN 颗粒化学复合镀相关研究较少。

本研究以 GH4169 镍基高温合金为基体,在化学镀 Ni-Mo-P 复合镀层中加入(h)BN,研究 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层在室温、300、500、700 ℃下的微观组织结构和摩擦学性能。

1 实 验

基体材料为 GH4169 合金,其尺寸为 Φ20 mm×5 mm。基体用 800#的砂纸打磨后依次放入丙酮和无水乙醇中超声清洗 25 min,以除去基体表面的油污,用去离子水对其进行清洗烘干后,放入氢氟酸和硝酸混合溶液中酸洗 7 min,放入 20%HCl 溶液中活化 2 min,最后放入镀液中反应,获得 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层试样,镀液成分和实验参数见表 1 和表 2, (h)BN 粉末粒径为 200 nm。

表 1 化学复合镀 Ni-Mo-P/(h)BN 镀液成分

Table 1 Composition of electroless Ni-Mo-P/(h)BN deposit	
Constituent of bath	Concentration/g·L ⁻¹
NiSO ₄ ·6H ₂ O	30
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	30
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	30
Lactic acid	10
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.6
Sodium dodecyl sulfate	0.05
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	0.006

表 2 化学复合镀 Ni-Mo-P/(h)BN 的工艺参数

Table 2 Process conditions of electroless Ni-Mo-P/(h)BN deposit	
Parameter	Value
pH	9.5
Temperature/℃	90
Time/h	1
(h)BN particle content/g·L ⁻¹	4
Stir speed/r·min ⁻¹	200

由于(h)BN 粒子具有憎水性,几乎不溶于水,且颗粒细小,表面能极大,在镀液中容易团聚和沉降,影响了(h)BN 粒子在镀层中的均匀分布和镀层中颗粒的含量,故在化学镀之前对(h)BN 颗粒进行活化处理,使用 HNO₃:H₂O=5:2 的混合溶液浸泡 50 min 后多次用去离子水进行漂洗,过滤,最后进行烘干。同时制备 Ni-Mo-P 镀层作为对比试验。

使用 NOVA Nano SEM 450 型场发射扫描电子显微镜对镀层的表面形貌和摩擦磨损试验后镀层的磨痕形貌进行观测,并利用能谱仪分析镀层的成分。利用 Smartlab 9 kW 型 X 射线衍射仪分析镀层经过不同温度摩擦后非磨损表面处的相结构,测试选用 Cu 靶,扫描范围为 10°~90°,电压 40 kV,电流 100 mA,掠射角度为 2°~3°。

使用 MH-500D 型显微硬度计测量镀层硬度,载荷 50 g,加载时间 15 s,随机取点测量 5 次取平均值。使用洛氏硬度计通过观察压痕边缘的形貌定性地判断镀层与基体间的结合力,压痕等级标准如图 1 所示。

使用 UMT-tribolab 摩擦磨损试验机测试镀层在宽温域下的摩擦学性能,测试温度为室温(25 ℃)、300、500、700 ℃。对磨球为 Φ6 mm 的 Si₃N₄ 磨球,法向载荷为 2 N,转速为 200 r/min,摩擦半径为 5 mm,测试时间为 30 min。通过 Dektak XT 三维表面轮廓仪对镀层的磨

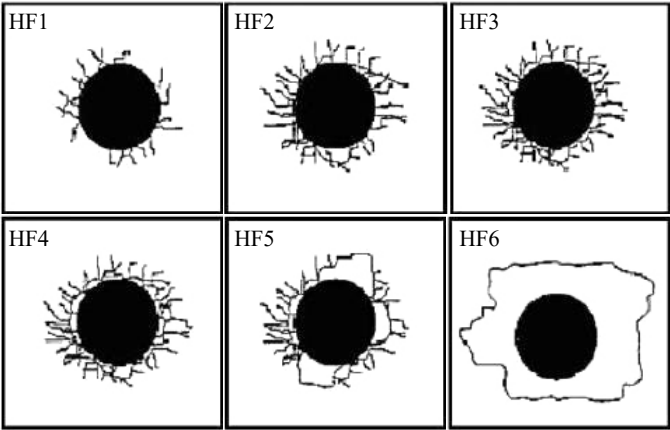


图 1 压痕等级标准图

Fig.1 Standard diagram of indentation grade

痕截面轮廓进行测量,可计算出磨损面积,每个样品取 5 个测量点计算取平均值。磨损率 W 计算公式为:

$$W = \frac{V}{LF_N} \quad (1)$$

其中, V 为磨损体积 (mm^3), L 为滑动距离 (m), F_N 为法向载荷 (N)。

2 实验结果

2.1 表面形貌及成分

图 2 为沉积态 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层表面背散射图。可以发现, Ni-Mo-P 镀层表面比较平整细腻,而添加(h)BN 颗粒后 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层出现了大量凸起现象,并且在镀层内分布有深色团聚体。对团聚体进行能谱分析,可以发现存在 N,因此深色团聚体应为(h)BN 颗粒,由于 B 属于轻元素,很难检测出。复合镀层内大量凸起结构可能是(h)BN 纳米颗粒与 NiP 合金共沉积,颗粒被 NiP 合金包裹其中导致。

图 3 为沉积态 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层截面图。在同样沉积条件下沉积 1 h, Ni-Mo-P 镀层厚度为 $4.9 \mu\text{m}$, Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层厚度为 $14.8 \mu\text{m}$ 。说明添加(h)BN 纳米颗粒,明显提高了镀层的沉积速率。这可能是因为纳米颗粒(h)BN 具有较高的比表面能,很容易吸附在 Ni 颗粒上,并与 Ni 颗粒共同沉

积在衬底上,提高衬底活性,从而提高沉积速率^[13]。

图 4、图 5 分别为 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层在不同温度摩擦磨损试验后非磨痕区域的表面形貌。沉积态 Ni-Mo-P 镀层(图 4a)表面平整,结构致密。随着摩擦实验温度的升高,表面粗糙度增加,镀层出现细小的孔隙。当摩擦温度升至 700°C 时,镀层出现鼓泡脱落现象。沉积态 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层(图 5a)呈胞状凸起结构,表面组织均匀致密,胞状凸起之间结合紧密。随着摩擦试验温度的升高,胞状凸起结构减少,胞状组织边界模糊,表面更加平整,如图 5b、5c 所示。当摩擦温度升至 700°C 时,表面出现了大量的沟壑,但沟壑深度较浅,晶粒内存在较多的孔隙。随着摩擦温度的升高,镀层内热能增加,原子振动能量增大,镀层中原子的扩散能力增强,大量原子出现远距离迁移^[14],使得镀层内存在晶粒长大、元素化合反应以及挥发等现象。图 4d 和图 5d 显示出扩散、氧化以及元素挥发后的形貌特征。

表 3 为 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层经不同温度摩擦磨损试验后非磨痕区域的 EDS 成分分析结果。与 Ni-Mo-P 镀层相比,室温下(h)BN 纳米颗粒的添加使镀层中 Mo 元素的含量降低了 $1.11\text{at}\%$, P 元素的含量从 $5.67\text{at}\%$ 增加了 $4.95\text{at}\%$, 达到 $10.62\text{at}\%$ 。由此可见 BN 纳米颗粒添加到镀液中,促进了 P 元素的析出,使得镀层内 P 含量明显提高。这可能是由于镀液中

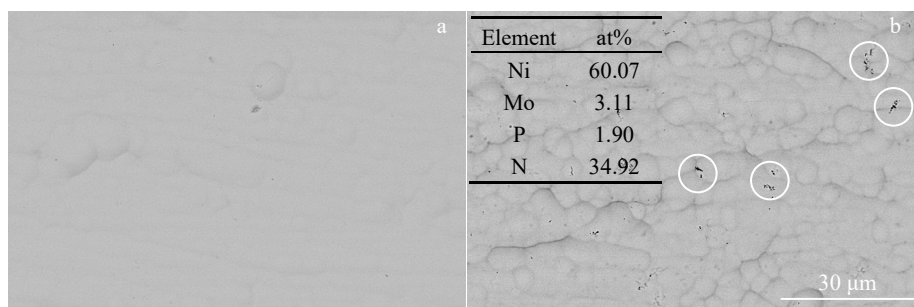


图 2 沉积态 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层表面背散射扫描图

Fig.2 Backscattered electron images of the surface of the deposited coatings: (a) Ni-Mo-P coating and (b) Ni-Mo-P/(h)BN composite coating

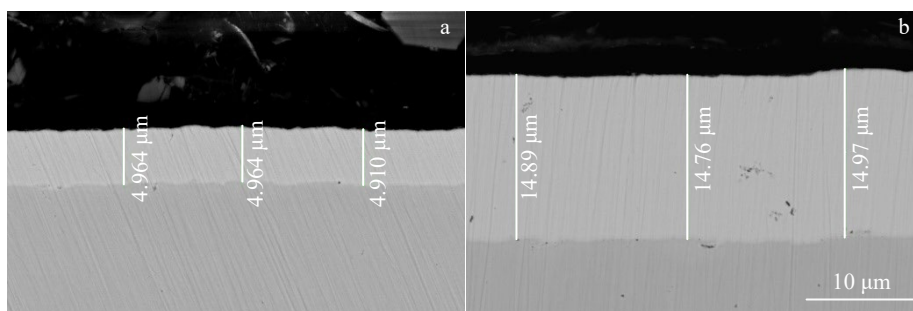


图 3 沉积态 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层的截面图

Fig.3 Cross section of deposited coatings: (a) Ni-Mo-P coating and (b) Ni-Mo-P/(h)BN composite coating

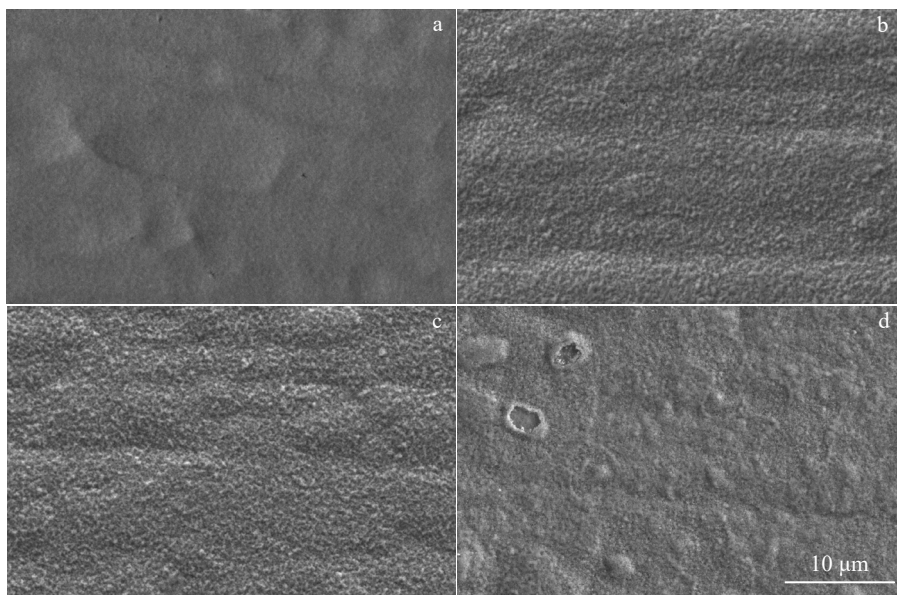


图 4 Ni-Mo-P 镀层在不同温度摩擦试验后非磨痕区域的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of Ni-Mo-P coating in the non-abrasive region after friction test at different temperatures: (a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 500 °C, and (d) 700 °C

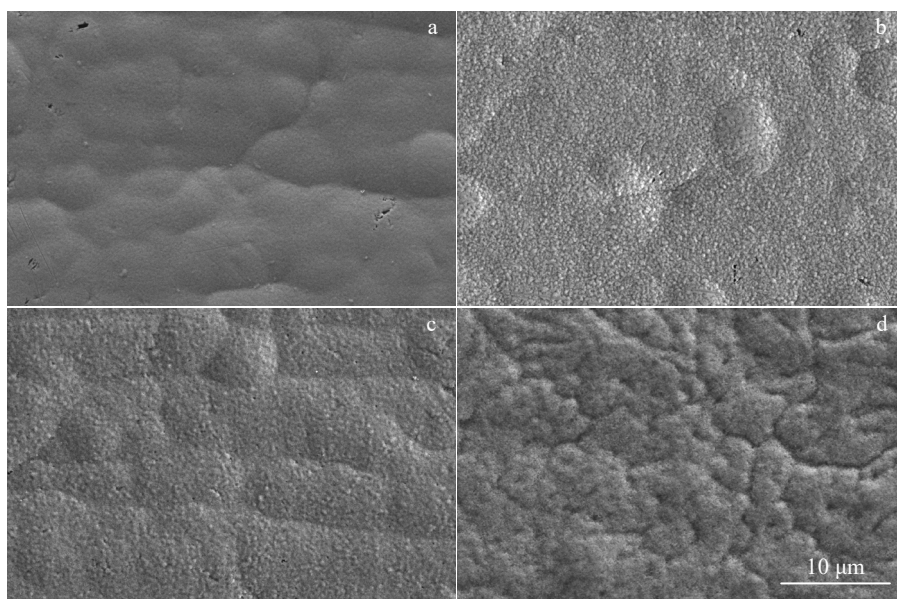


图 5 Ni-Mo-P(h)BN 镀层在不同温度摩擦试验后非磨痕区域的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of Ni-Mo-P(h)BN coating in the non-abrasive region after friction test at different temperatures (a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 500 °C, and (d) 700 °C

添加的阴离子型表面活性剂吸附在颗粒表面, 使得颗粒表面带有一定的负电性, 导致颗粒更容易与 Ni^{2+} 离子相互吸附, 而不是直接沉积在衬底上, 从而导致 Ni^{2+} 沉积速率受到一定地抑制, 此时 P 沉积速率更高, 这使得镀层内 P 含量增加^[15]。研究表明, 当 P 含量达到 10at% 时, 晶体结构向非晶化转变, 这有利于提高镀层致密

性, 提高镀层的耐腐蚀性, 但却不利于提高镀层硬度和耐磨性^[16]。随着温度的增加, 镀层中 O 含量逐渐增加, 300 °C 时 O 含量增幅不大, 表明镀层氧化非常轻微; 500 和 700 °C 时 O 含量呈倍数增加, 镀层发生了明显的氧化。并且随着温度增加, P 含量逐渐降低, 温度增加到 500 °C 以上时, Mo 含量发生了明显降低; 700 °C 时,

表 3 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 镀层在不同温度摩擦磨损试验后非磨痕表面成分

Table 3 Surface composition of non-wear mark of Ni-Mo-P and Ni-Mo-P/(h)BN coatings after friction wear test at different temperatures (at%)

Type of deposited coating	Coating temperature/℃	Ni	Mo	P	B	N	O
Ni-Mo-P	25	84.53	5.12	5.67	-	-	4.36
Ni-Mo-P	300	83.73	6.47	3.62	-	-	5.17
Ni-Mo-P	500	66.83	4.97	2.60	-	-	24.75
Ni-Mo-P	700	45.32	2.75	1.30	-	-	47.24
Ni-Mo-P/(h)BN	25	81.97	4.01	10.62	-	-	3.40
Ni-Mo-P/(h)BN	300	80.02	3.50	9.52	-	0.18	6.77
Ni-Mo-P/(h)BN	500	61.39	2.58	8.86	-	1.17	26.00
Ni-Mo-P/(h)BN	700	48.06	0.48	0.40	0.02	3.95	47.09

Ni-Mo-P 镀层内 Mo 和 P 含量分别降低至 2.75at%和 1.30at%，Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层内的 Mo 和 P 含量分别仅为 0.48at%和 0.40at%。从图 4d 和图 5d 可以看出，镀层表面存在大量的沟壑和鼓泡剥落，这应是镀层表面发生较为严重的氧化，镀层内的 Mo 与 O 发生氧化形成挥发性的 MoO_3 ，同时 P 氧化形成挥发性的氧化物，使得镀层内形成了较多孔洞，镀层致密性下降^[17]。另外，可以观察到在高温下 Ni-Mo-P/(h)BN 镀层内检测出了 N 元素。

2.2 物相分析

图 6 为 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层经过不同温度摩擦试验后非磨痕区域的 XRD 图谱。在 $2\theta=44.5^\circ$ 和 $2\theta=76.4^\circ$ 处的 Ni (111)和 Ni (220)衍射峰出现了往小角度偏移的现象，这是因为 Ni 相析出还伴随着 Ni-Mo 固溶体的形成，Ni 的原子半径小于 Mo 的原子半径，当 Ni 原子被 Mo 原子所取代时，晶格发生畸变，晶面间距将会变大，Ni-Mo 固溶体使 Ni 衍射峰向低角度位置偏移^[18]，Mo 的固溶强化作用有利于提高镀层的硬度。由

图 6 可以发现，在 300 ℃以下，镀层的相结构没有发生明显的变化，镀层主要由 Ni (111)组成。随着温度增加，Ni (111)峰强明显增加。

根据 XRD 图谱中 Ni (111)峰和 Ni_3P (231)峰的宽度，使用 Scherrer 方程（公式（2））计算出平均晶粒尺寸^[19]，使用公式（3）计算出镀层的结晶度，计算结果见表 4。

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

(2)

其中， D_{hkl} 为平均晶粒尺寸（nm）， λ 为入射 X 射线的波长（nm）， θ 为衍射峰的布拉格角， β_{hkl} 为衍射峰的半峰宽。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_a}$$

(3)

其中， X_c 为结晶度， I_c 为晶体部分的衍射积分强度， I_a 为非晶部分的衍射积分强度， K 为单位物质中晶体部分和非晶部分的相对散射因子。

根据表 4 的晶粒尺寸和结晶度计算结果，沉积态的镀层主要由非晶组织组成，同时含有一定量的纳米晶。随

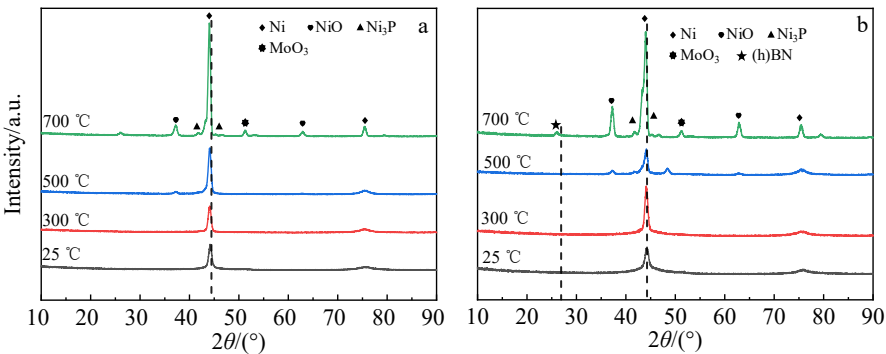


图 6 不同温度摩擦磨损试验后 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Ni-Mo-P coating (a) and Ni-Mo-P/(h)BN composite coating (b) after friction wear test at different temperatures

表 4 不同温度摩擦磨损试验后镀层的平均晶粒尺寸和结晶度
Table 4 Average grain size and crystallinity of coatings after friction wear test at different temperatures

Type of deposited coating	Coating temperature/°C	Average grain size, D_{hkl}/nm		Crystallinity, $X_c/\%$
		Ni	Ni ₃ P	
Ni-Mo-P	25	13.3	-	14.98
Ni-Mo-P	300	13.8	-	20.86
Ni-Mo-P	500	14.3	12.6	26.76
Ni-Mo-P	700	18.4	23.8	31.03
Ni-Mo-P(h)BN	25	8.4	-	15.95
Ni-Mo-P(h)BN	300	13.3	-	26.18
Ni-Mo-P(h)BN	500	17.1	19.3	35.60
Ni-Mo-P(h)BN	700	22.1	38.9	51.94

温度的增加, 镀层逐渐从非晶结构向纳米晶结构转变。经过 300 °C 热处理后镀层的晶粒尺寸和结晶度有所增加。当温度达到 500 °C 时, 镀层内出现了微弱的 NiO 相和 Ni₃P 相衍射峰; 当温度达到 700 °C 时, NiO 相增加明显, 同时出现了 MoO₃ 的特征峰; 并且随着温度的增加, 镀层的晶粒尺寸和结晶度明显提高, 这将有利于提高镀层的硬度。一般认为, P 含量达到 10at% 时镀层组织非晶化^[20], 然而 Ni-Mo-P(h)BN 镀层 P 含量达到了 10.62at% 时, 镀层的结晶度仍与 Ni-Mo-P 镀层相当。沉积态的 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 镀层的相结构差别不大, 但当温度达到 500 °C 以上时, (h)BN 的添加促进了晶粒生长, 提高了镀层的结晶度, 并且 NiO 相含量明显提高, 这将有利于提高镀层在高温下的硬度和承载能力。在 700 °C 时, Ni-Mo-P(h)BN 镀层的氧化更加明显, NiO 相的峰强明显提高。

2.3 硬度

图 7 为 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层在

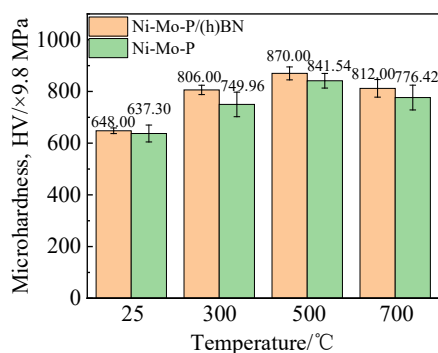


图 7 不同温度摩擦磨损试验后镀层的显微硬度

Fig.7 Microhardness of coatings after friction wear test at different temperatures

不同温度摩擦磨损试验后非磨痕区域的显微硬度。可以看出, 随着摩擦温度的升高, 镀层的显微硬度呈现先上升后下降的趋势, 在 500 °C 时达到最大值, Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层硬度 (HV) 分别达到 8247.09 MPa 和 8526 MPa; 700 °C 时镀层硬度虽有所下降, 但仍高于沉积态镀层硬度; (h)BN 的添加提高了镀层的硬度。一般地, 随着 P 含量增加, 镀层非晶化将导致镀层硬度下降。然而本试验中 (h)BN 颗粒添加后虽然 P 含量明显提高, 但镀层的结晶度并未下降, 说明 (h)BN 颗粒添加对提高镀层的结晶性具有一定的有利作用, 这导致镀层硬度反而有少量提高, 并且在升温过程中, 镀层由非晶向晶体转化的几率更高, 这有利于提高镀层在高温下的硬度和承载能力。在高温下, Ni-P 合金的转变过程一般包含 Ni-P 合金由非晶组织向晶态组织的转变和 Ni₃P 相的析出。在升温过程中, Ni₃P 相析出并分布在镀层内, 起到弥散强化的作用, 阻碍位错运动, 抑制了塑性变形, 提高了镀层的硬度^[21]。当温度达到 700 °C 时, 虽然镀层由于氧化产生挥发性物质, 使得镀层内产生了一定的孔洞, 并且 Ni₃P 硬质相发生部分分解, 这些将导致镀层硬度下降; 但镀层内形成了大量的硬质氧化物相, 并且镀层晶化程度进一步提高, 这使得镀层在高温下仍保持较高的硬度。

2.4 膜基结合力

图 8 为 Ni-Mo-P 镀层经过不同温度摩擦磨损试验后非磨痕区域镀层的洛氏压痕形貌。可以发现: 沉积态镀层的压痕边缘出现少量裂纹, 膜基结合力等级为 HF1 级。随着摩擦磨损温度的升高, 压痕边缘裂纹增多; 500 °C 时, 压痕边缘放射性裂纹显著增加, 压痕中心出现环状和放射性交叉裂纹, 同时压痕边缘出现镀层剥落 (如图 8c 所示); 700 °C, 压痕边缘镀层大面积剥落, 膜基结合力下降至 HF6 级。图 9 为 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层经过不同温度摩擦磨损试验后非磨痕区域镀层的洛氏压痕形貌。可以发现: 沉积态镀层的压痕边缘未出现任何的裂纹和剥落现象, 压痕中心存在轻微的细小裂纹 (如图 9a 所示), 膜基结合力最好, 镀层表现出优良的韧性和结合力。随着摩擦磨损温度的升高, 300 °C 时压痕边缘出现了一些裂纹, 膜基结合力仍达到 HF1 级; 当温度达到 500 °C 时, 压痕边缘放射性裂纹显著增加, 同时压痕中心产生了较多的环状和放射性交叉裂纹。这是由于随着温度增加, 镀层内由于发生结晶化及形成 Ni₃P 硬质相和氧化相等因素, 使得镀层硬度提高, 韧性降低, 因而压痕边缘和中心产生大量的裂纹。但相比于 Ni-Mo-P 镀层, Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层压痕周边裂纹更短。当温度达到 700 °C 时, 压痕边缘的涂层大量剥落, 这是由于镀层表面氧化以及挥发较为严重, 表面的疏松

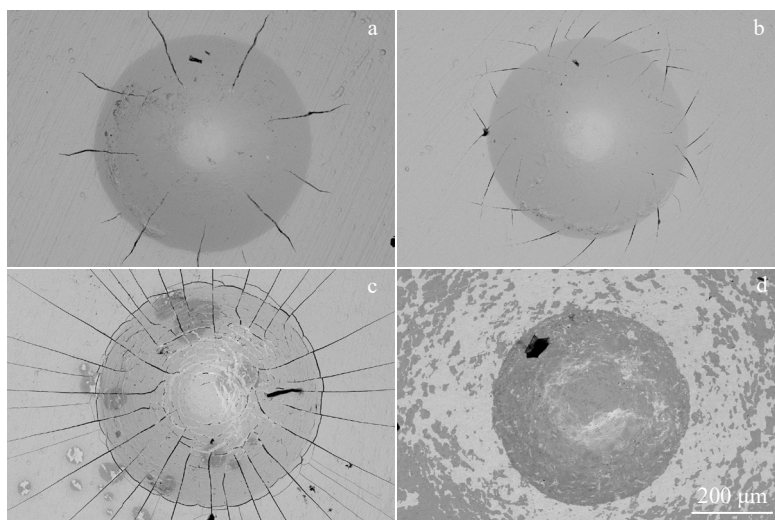


图 8 Ni-Mo-P 镀层在不同温度摩擦试验后的压痕形貌

Fig.8 Indentation morphologies of Ni-Mo-P coating after friction test at different temperatures: (a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 500 °C, and (d) 700 °C

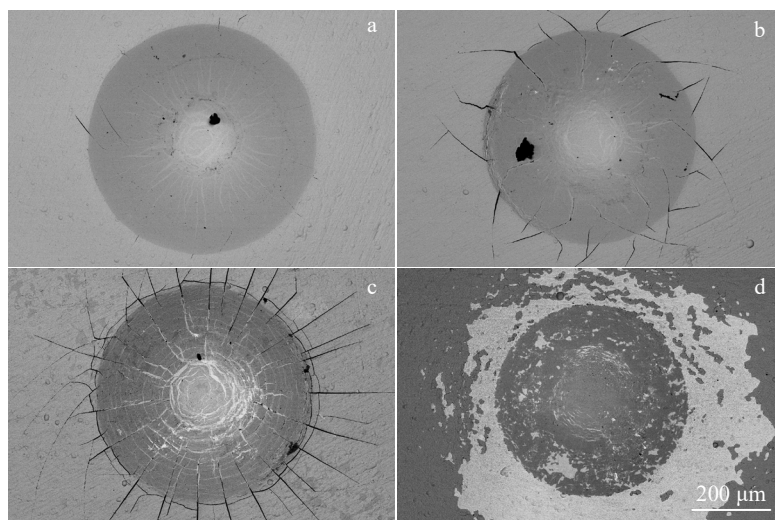


图 9 Ni-Mo-P(h)BN 镀层在不同温度摩擦试验后的压痕形貌

Fig.9 Indentation morphologies of Ni-Mo-P(h)BN coating after friction test at different temperatures: (a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 500 °C, and (d) 700 °C

层在载荷作用下发生了剥落，膜基结合力下降至 HF6 级。因此可知，(h)BN 的添加增强了镀层与基体之间的结合力，镀层韧性增加；随着温度的增加，膜基结合力由 HF1 级逐渐降低至 HF6 级。

2.5 摩擦学性能

图 10 为 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P(h)BN 镀层不同温度下的摩擦系数曲线，随温度增加呈先升高后降低的趋势。图 10a 可以看出，在室温下，Ni-Mo-P 镀层摩擦系数曲线较为平稳，平均摩擦系数为 0.80；300 °C 时摩擦曲线波动较大，试验后期摩擦曲线逐渐稳定，平均摩擦系数为 1.00；当温度提高到 500 °C 时平均摩擦系数降低至 0.71；

700 °C 时镀层的平均摩擦系数进一步降低至 0.60。由图 10b 可以看出，在室温下，Ni-Mo-P(h)BN 镀层经过短暂的磨合期后迅速稳定平均摩擦系数为 0.86；300 °C 时摩擦系数逐渐上升到 1.11，摩擦后期的摩擦系数最高；当温度提高到 500 °C 时平均摩擦系数降低至 0.69，摩擦曲线较为稳定。700 °C 时镀层的摩擦系数进一步降低，但前 15 min 波动较大，15 min 后逐渐上升，平均摩擦系数为 0.53。可见，在室温以及 300 °C 下摩擦系数较高，500 °C 后摩擦系数逐渐降低，添加(h)BN 颗粒降低了镀层在高温下的平均摩擦系数。

图 11 为不同温度下 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN

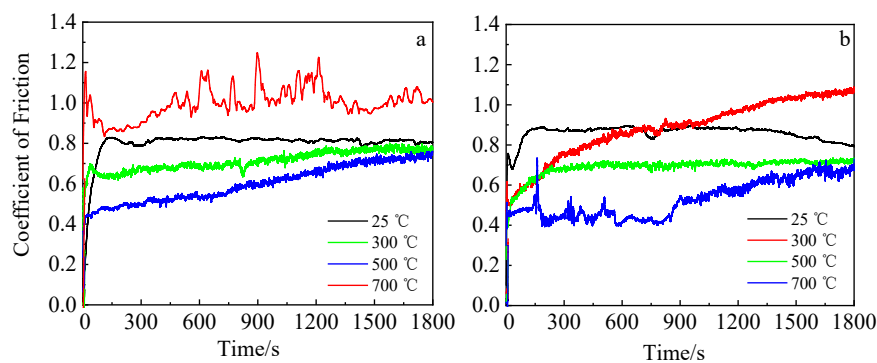


图 10 不同温度摩擦磨损实验后 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层的摩擦系数曲线

Fig.10 Coefficient of friction curves after friction wear test at different temperatures: (a) Ni-Mo-P coating and (b) Ni-Mo-P(h)BN composite coating

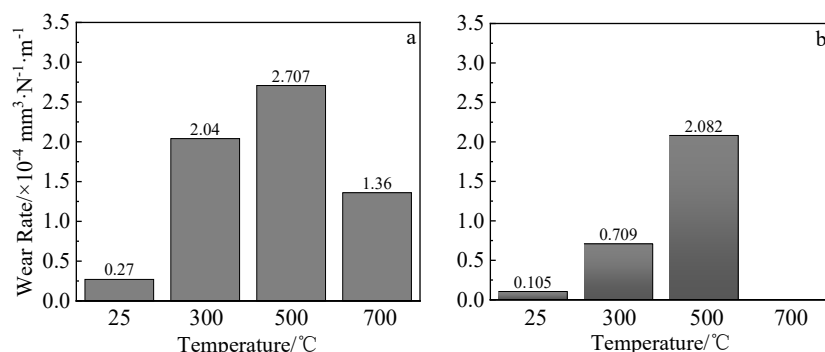


图 11 不同温度摩擦磨损实验后 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层的磨损率

Fig.11 Wear rates after friction wear test at different temperatures: (a) Ni-Mo-P coating and (b) Ni-Mo-P(h)BN composite coating

复合镀层的磨损率。随着温度增加, Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层的磨损率均呈先升高后降低的趋势, 在 500 °C 时镀层的磨损率最高, 耐磨性能最差。700 °C 下 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层由于磨屑黏着在磨痕内而无法测量磨损率, 但相比于 500 °C 时其磨损率降低, 在后文中将作进一步分析。相比于 Ni-Mo-P 镀层, Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层在室温至 700 °C 范围内均表现出更低的磨损率, 不同温度下的磨损率分别为 0.105×10^{-4} 、 0.709×10^{-4} 、 $2.082 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

图 12 为 Ni-Mo-P 镀层在不同温度下的磨痕形貌以及对磨球表面磨斑形貌。25 °C 摩擦试验后放大磨痕, 发现磨痕内存在大量的犁沟, 大量磨屑经对磨球碾压黏着在磨痕内, 对摩擦界面反而起到保护作用。结合图 13 磨痕轮廓, 室温下 Ni-Mo-P 镀层磨痕深度和宽度最小, 耐磨性能较好。在 300 °C 下, 磨痕内以及对磨球表面产生大量松散的磨屑, 松散的硬质磨屑颗粒将加剧摩擦界面的磨粒磨损。在 500 °C 时, 磨痕内黏着磨屑严重, 同时磨痕内存在大量硬质磨屑颗粒, 磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损, 对磨球表面磨屑增多, 磨痕深度最深, 镀层

磨损最严重。700 °C 磨痕内存在犁沟, 相比 500 °C 磨痕内硬质颗粒减少, 磨痕表面较为光滑, 对磨球表面磨屑较少, 摩擦界面出现了一定的润滑效果。图 14 为 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层在不同温度下的磨痕形貌以及对磨球表面磨斑形貌。25 °C 摩擦试验后磨痕表面较为光滑, 放大后发现磨痕内存在犁沟, 磨痕内亦有磨屑黏着现象, 但黏着的磨屑致密性好, 没有裂纹以及剥落等迹象, 对摩擦界面起到良好的保护作用, 磨痕表面和对磨球表面磨屑较少。对磨痕内进行成分分析(如表 5 所示)发现, 磨痕内 O 含量较少, 磨痕内基本未发生氧化。根据图 13 的磨痕截面轮廓以及图 15 的磨痕宽度和深度, 在室温下镀层平均磨损深度只有 $1.08 \mu\text{m}$, 镀层磨损较轻, 镀层具有较好的耐磨性能。当摩擦磨损温度升至 300 °C 时, 磨痕内犁沟加重, 并且磨痕表面以及边缘和对磨球表面的磨屑增加。对磨痕内的成分分析发现, 磨痕内 O 含量与室温下相当, 这表明在 300 °C 下摩擦磨损时镀层基本未发生氧化, 镀层仍具有较好的抗氧化性能, 磨损机制以磨粒磨损为主。但与室温磨痕相比, 300 °C 下的磨痕深度增加到 $7.77 \mu\text{m}$, 对磨球表面的磨损面积

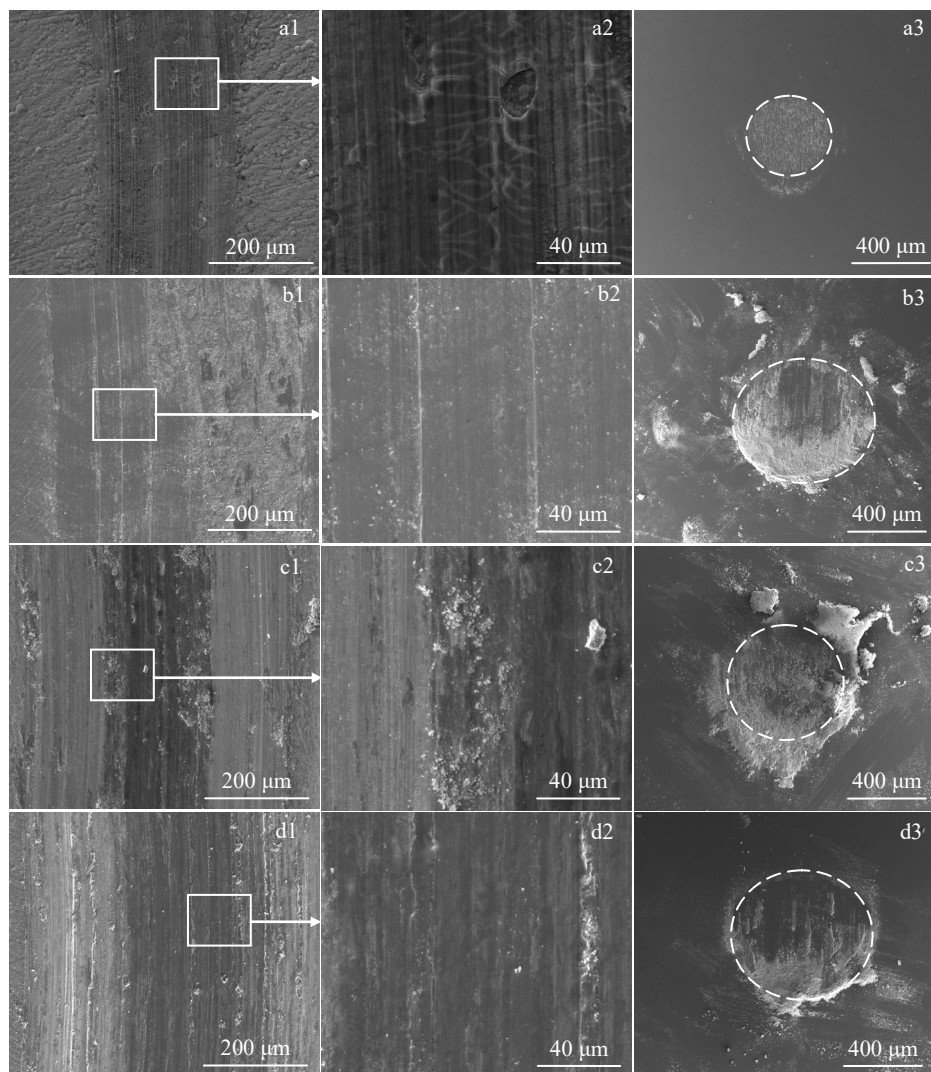


图 12 Ni-Mo-P 镀层在不同温度摩擦试验后的磨痕形貌和磨斑形貌

Fig.12 Morphologies of wear marks (a1–a2, b1–b2, c1–c2, d1–d2) and wear spots (a3, b3, c3, d3) of Ni-Mo-P coating after friction test at different temperatures: (a1–a3) 25 °C, (b1–b3) 300 °C, (c1–c3) 500 °C, and (d1–d3) 700 °C

也增大, 这表明镀层和对磨球均遭受了更严重的磨损。当摩擦磨损温度升至 500 °C 时, 磨痕内犁沟减少, 磨痕表面变得更光滑, 这说明在此温度下摩擦界面出现了一定的润滑相, 但磨痕内存在撕裂的痕迹, 镀层被撕裂后又黏着在磨痕内, 并且对磨球表面也黏着有大量的磨屑。对磨痕内的成分分析发现, 磨痕内存在大量的 O, 摩擦界面发生了较为严重的氧化, 并且此时能检测到少量的 Fe 和 Cr 元素, 这是由于镀层磨损较严重, 被大量磨损后镀层厚度变薄, EDS 测试时可以检测到基体成分。因此在 500 °C 时镀层磨损机制为磨粒磨损、氧化磨损和黏着磨损。根据磨痕轮廓分析结果, 此时磨痕深度最深, 对磨球表面的磨损面积也最大, 镀层和对磨球都发生了严重的磨损。当摩擦磨损温度达到 700 °C 时, 磨痕内出现了大量的熔融状黏着物, 说明摩擦过程中生成

了软化润滑相, 在摩擦过程中起到了润滑作用, 熔融的磨屑黏着在磨痕内, 对摩擦界面起到保护作用; 同时对磨球表面未出现磨屑, 对磨球磨损非常轻微, 摩擦界面具有较好的润滑效果。结合磨痕内 EDS 成分分析结果, 磨痕内存在大量的 O, 摩擦界面发生了严重的氧化。从磨痕轮廓可以发现, 由于磨痕内黏着有大量的熔融磨屑, 无法准确测量出真实的磨损体积, 但从未黏着磨屑区域的磨痕深度可以发现, 此时磨痕深度仍低于 300 和 500 °C 下的磨痕深度, 700 °C 下的磨损比 300 和 500 °C 下的轻微。

综上所述, Ni-Mo-P 镀层磨损中产生的磨屑黏着在磨痕内, 但黏着的磨屑存在大量的裂纹和剥落现象, 高温下磨粒磨损更加严重; Ni-Mo-P/(h)BN 复合镀层磨痕内黏着的磨屑更加稳定, 韧性更好, 并且高温下磨粒磨

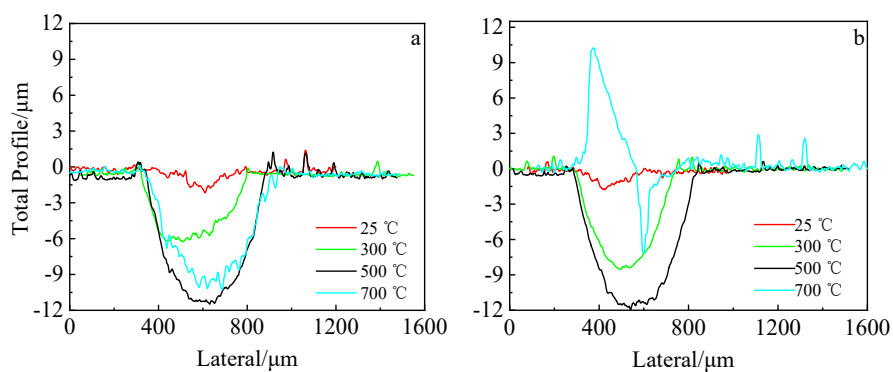


图 13 不同温度摩擦试验后 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层的磨痕截面轮廓

Fig.13 Cross-sectional profiles of wear marks after friction test at different temperatures: (a) Ni-Mo-P coating and (b) Ni-Mo-P(h)BN composite coating

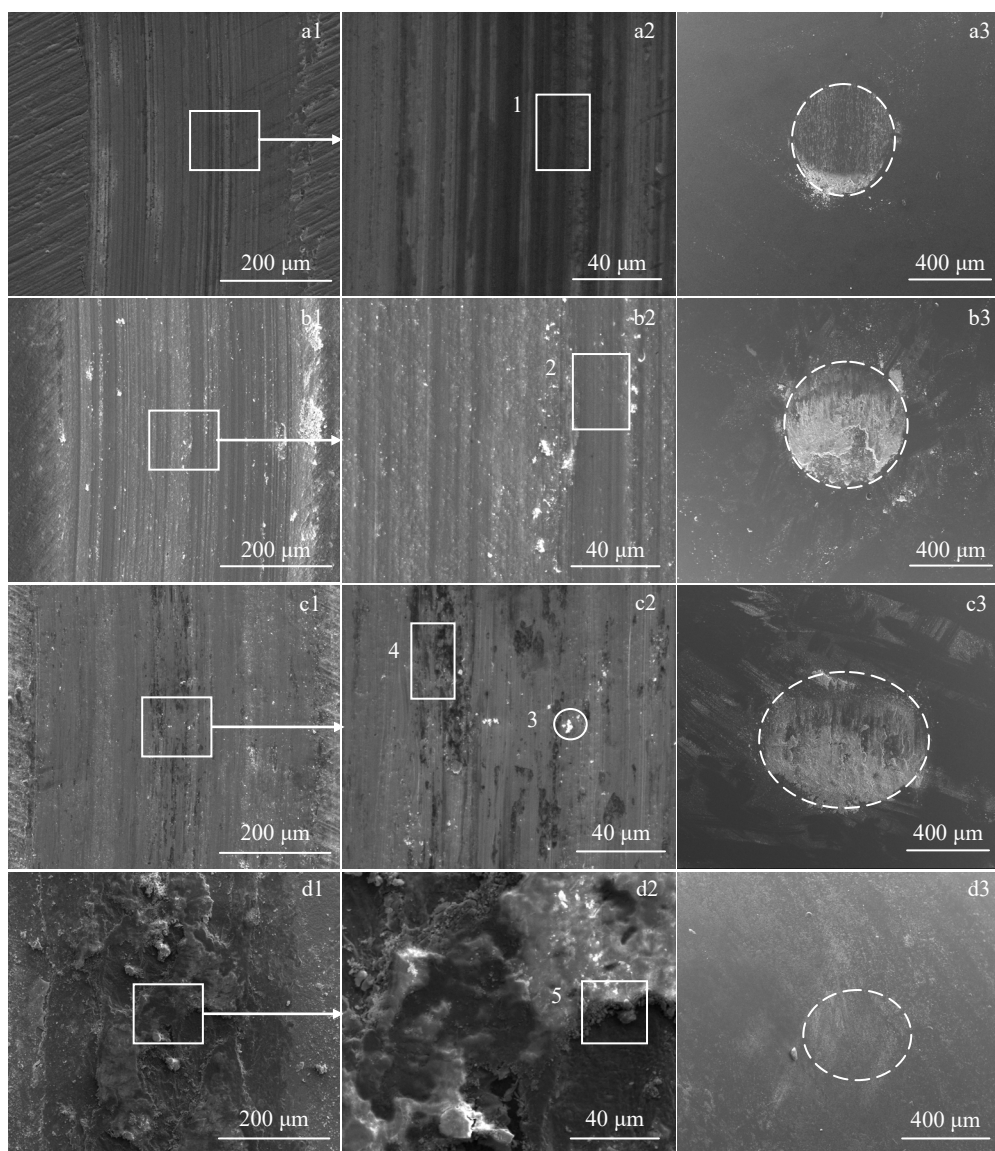


图 14 Ni-Mo-P(h)BN 镀层在不同温度摩擦试验后的磨痕形貌和磨斑形貌

Fig.14 Morphologies of wear marks (a1-a2, b1-b2, c1-c2, d1-d2) and wear spots (a3, b3, c3, d3) of Ni-Mo-P(h)BN coating after friction test at different temperatures: (a1-a3) 25 °C, (b1-b3) 300 °C, (c1-c3) 500 °C, and (d1-d3) 700 °C

表 5 图 14 中 Ni-Mo-P(h)BN 镀层不同温度摩擦磨损试验后磨痕成分

Table 5 Composition of wear marks of Ni-Mo-P(h)BN coating in Fig.14 after friction wear test at different temperatures (at%)

Area	Ni	Mo	P	B	N	O	C	Fe	Cr
1	87.27	6.57	2.19	-	-	2.63	1.34	-	-
2	85.15	5.80	3.72	-	-	3.15	2.18	-	-
3	40.97	2.97	1.94	-	-	51.00	2.01	0.70	0.41
4	64.81	3.91	3.00	-	-	21.66	2.25	2.20	1.17
5	43.51	2.66	1.50	-	-	50.17	1.36	0.54	0.26

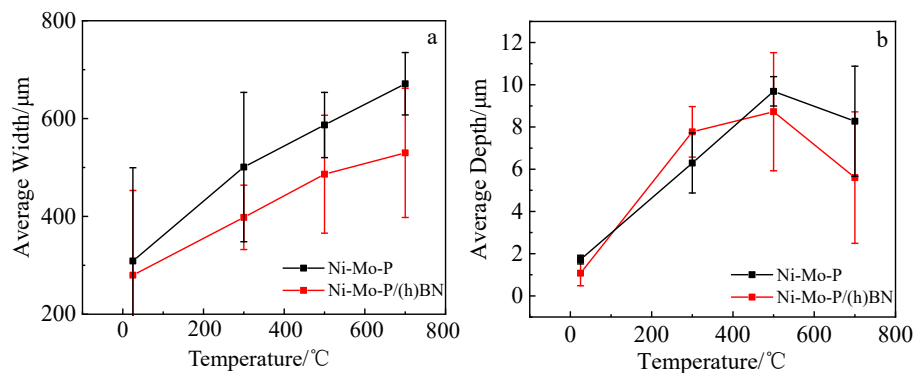


图 15 不同温度摩擦试验后镀层的平均磨痕宽度和平均磨痕深度

Fig.15 Average width (a) and average depth (b) of wear marks of coatings after friction test at different temperatures

损较轻，润滑性能较好。因此，在室温至 700 ℃ 范围内，Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层比 Ni-Mo-P 镀层具有更好的耐磨性能。

3 分析与讨论

纳米(h)BN 颗粒添加促进了 Ni 和 P 的沉积，并对不同元素的沉积速率产生了较大的影响，如表 3 所示 P 含量由 Ni-Mo-P 镀层的 5.67at% 增加到 Ni-Mo-P(h)BN 镀层的 10.62at%，P 含量几乎增加了一倍。通常 P 含量增加会使镀层非晶化，然而在本试验中 P 含量增加并未使镀层结晶度降低，但却使得镀层内的 Ni 晶粒尺寸由 13.3 nm 降低到 8.4 nm（如表 4 所示），这将有利于提高镀层的致密度和韧性，同时不会降低镀层硬度。同时镀层中由于 Mo 原子的固溶强化作用，有利于提高镀层的硬度，因此 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层同时具备良好的韧性和硬度。在高温摩擦磨损过程中，镀层在热力作用下将发生组织结构演变，在发生晶化的同时容易形成 Ni₃P 硬质相，提高了镀层在高温下的力学性能。相比于 Ni-Mo-P 镀层，Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层在高温下晶化转变率更高，因而复合镀层在高温下具有更高的硬度。另外，根据图 4 和图 5 观察可知，在高温下

Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层表面由于挥发而存在更多的孔隙，但 Ni-Mo-P 镀层则出现镀层剥落等现象。这可能与镀层内挥发物含量有关。Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层内含有大量的 P，因此在镀层表面及内部大量弥散分布，在高温下 P 氧化挥发后留下了细小的孔隙，为挥发性物质的及时排出提供了通道。而 Ni-Mo-P 镀层内 P 含量较低，因此在高温下氧化时镀层表面很快形成一层连续而致密的氧化物膜，这将导致镀层内部由于氧化而挥发的 P 等氧化物无法及时排除，在镀层内部的孔隙部位聚集，并不断膨胀，最后导致表面的氧化膜被顶破。由于 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层在高温下产生了大量的孔隙，这导致了氧容易通过这些孔隙到达镀层内，使得镀层发生较多的氧化，从图 6 的 XRD 图谱结果中可以发现，在 700 ℃ 下 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层的 NiO 相衍射峰更加明显。

随着摩擦磨损温度的增加，镀层的摩擦系数呈先升高后降低的趋势，在 500 ℃ 时开始出现一定的润滑现象，摩擦系数有所降低，700 ℃ 时摩擦系数进一步降低，但摩擦系数波动较多；镀层的磨损率呈先升高后降低的趋势，在 500 ℃ 时磨损率最大。根据前文的分析，沉积态的 Ni-Mo-P(h)BN 镀层具有良好的韧性和硬度，并且镀

层结构致密, 因此镀层具有良好的耐磨性能。随着摩擦磨损温度的增加, 在热力耦合作用下镀层组织结构发生了明显的变化。温度达到 300 °C 时, 镀层由非晶结构向纳米晶结构转变, 因而使得镀层硬度增加, 但同时也导致镀层韧性有所降低, 脆性增加, 使得磨粒磨损现象增加, 摩擦系数和磨损率均较高。当温度进一步增加到 500 °C 时, 镀层内形成了 Ni_3P 硬质相, 镀层晶化更加明显, 此时镀层硬度最高, 镀层脆性进一步增加, 在摩擦过程中更容易发生脆性剥落而产生硬质颗粒磨屑, 脆性颗粒在磨痕内形成三体摩擦, 加剧了磨粒磨损现象。同时, 在高温作用下, 摩擦界面发生了一定程度的氧化, 形成 MoO_3 和 NiO 等氧化物。 MoO_3 是典型的 Magnéli 相, 由于 Magnéli 相的结构缺陷, 导致其不稳定, 自由能较大, 在外力的作用下原子之间的键很容易断裂, 从而表现出易剪切的现象, 在摩擦过程中可起到润滑减磨的作用, 降低摩擦系数, 有利于提高镀层的摩擦学性能^[22]。但由于产生的润滑相数量有限, 润滑相无法形成稳定而连续的润滑膜, 在磨痕内形成不连续的黏着现象, 因此摩擦界面发生了磨粒磨损、氧化磨损、黏着磨损多重磨损机制, 导致镀层磨损最严重。当温度增加到 700 °C 时, 镀层发生了严重的氧化, 摩擦界面产生了大量的 MoO_3 和 NiO 氧化物, 并且高温下氧化物发生了软化熔融现象, 因而润滑作用增加, 摩擦系数进一步降低。由于 Ni-Mo-P(h)BN 镀层在高温下形成了更多的氧化物, 为界面提供了充足的润滑相, 因而在高温下表现出更好的减摩耐磨性能。并且由于镀层仍保持较高的硬度, 因而能够提供较好的支撑作用, 使得镀层在 700 °C 下仍保持较好的耐磨性能。

4 结 论

1) 沉积态 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层以非晶结构为主, 包含少量纳米晶, 结构致密。添加 (h)BN 纳米颗粒使镀层沉积速率增加, 镀层中 P 含量由 5.67at% 增加到 10.62at%。

2) 随着温度增加, 镀层的平均晶粒尺寸和结晶度增大, 500 °C 以上时形成 Ni_3P 硬质相以及 NiO 、 MoO_3 等氧化物, 镀层组织逐渐粗化, 表面孔隙增加。随着温度的升高, 镀层显微硬度呈现先上升后下降的趋势, 膜基结合力由 HF1 级逐渐降低到 HF6 级。(h)BN 纳米颗粒添加提高了镀层在宽温域下的韧性和硬度。

3) 随着摩擦试验温度增加, 镀层摩擦系数呈现先上升后下降的趋势; 500 °C 以上出现润滑效果, Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层摩擦系数随温度升高逐渐分别降低至 0.60 和 0.53。镀层磨损率呈现先升高后降低的趋势, 在 500 °C 时磨损率最高, 耐磨性能最差。相

对于 Ni-Mo-P 镀层, Ni-Mo-P(h)BN 复合镀层在室温至 700 °C 范围内表现出较好的耐磨性能。

参考文献 References

- [1] Liu Ying(刘 颖), Chen Jiazhao(陈家钊), Tu Mingjing(涂铭旌) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 1998, 4(1): 72
- [2] Liu Hong(刘 宏), Bian Jiansheng(卞建胜), Li Sha(李 莎) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2012, 41(4): 91
- [3] Ranganatha S, Venkatesha T V, Vathsala K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2012, 51(23): 7932
- [4] Ma Zhuang(马 壮), Wang Chong(王 菴), Li Zhichao(李智超). *Plating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 2008, 30(5): 4
- [5] Zhang Yi(张 翼), Fang Yongkui(方永奎), Duan Jiguo(段吉国). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2003, 28(3): 28
- [6] Huang Xiaomei(黄晓梅), Tian Chuan(田 川), Li Yang(李 阳). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2016, 36(2): 22
- [7] Wang Yuxin, Shu Xin, Wei Shanghai *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 630(5): 189
- [8] Wang Rongguang, Sawada Hiroki, Kido Mitsuo. *Materials Science Forum*[J], 2010, 654-656: 2767
- [9] Mohammadi M, Ghorbani M. *Journal of Coatings Technology and Research*[J], 2011, 8(4): 527
- [10] Wang Kaijie(王凯杰), Wei Chunbei(韦春贝), Zhang Jiaping(张佳平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4602
- [11] Li Fan(李 钊), Zhang Dengjun(张登君), Li Baohou(李报厚) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2002, 2(5): 425
- [12] Zhang Shitang, Zhou Jiansong, Guo Baogang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 473(1-2): 462
- [13] Zhang Yin(张 银), Kang Min(康 敏), Fu Xiuqing(傅秀清) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2019, 27(6): 55
- [14] Azina C, Mráz S, Greczynski G *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(13): 4436
- [15] Sheu H H, Jian S Y, Lin M H *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12(6): 5464
- [16] Dietz G, Schneider H D. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 1990, 2(9): 2169
- [17] Hu Xiaojun(胡晓军), Zhang Teng(张 腾), Shu Qifeng(束奇峰) *et al. 08' National Conference on Metallurgical Physical Chemistry*(2008 年全国冶金物理化学学术会议)[C]. Beijing: The Chinese Society of Rare Earths, 2008: 4
- [18] Fateh N, Fontalvo G A, Gassner G *et al. Wear*[J], 2007,

- 262(9-10): 1152
- [19] Zhang J, Li S, Sun Q L *et al. Materials Research Express*[J], 2019, 6(9): 096432
- [20] Färber B, Cadel E, Menand A *et al. Acta Materialia*[J], 2000, 48(3): 789
- [21] Aly I H M, Younan M M, Nageeb M T. *Metal Finishing*[J], 2003, 101(4): 37
- [22] Aouadi S M, Gao H, Martini A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 257: 266

Tribological Properties of Electroless Ni-Mo-P/(h)BN Composite Coatings in Wide Temperature Range

Xia Yu^{1,2}, Wei Chunbei², Lin Songsheng², Xiang Qingchun¹, Shi Qian²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

(2. National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangdong-Hong Kong Joint Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Ni-Mo-P coating and Ni-Mo-P/(h)BN composite coating were prepared on the surface of GH4169 nickel-based superalloy by electroless composite plating technique. The tribological behaviour and microstructure of the coatings after friction wear test at different temperatures were investigated. The tribological properties of the coatings at room temperature, 300, 500 and 700 °C were investigated by ball-disc friction and wear test machine. The chemical composition and microstructure of the coatings after friction wear test at different temperatures were analyzed by scanning electron microscope, energy spectrometer and X-ray diffractometer. The mechanical properties of the coatings after friction wear test at different temperatures were characterized by microhardness tester and Rockwell indentation tester. The results show that the deposited Ni-Mo-P coating and Ni-Mo-P/(h)BN composite coating are predominantly amorphous structure containing a small amount of nanocrystalline, and the surface of the coatings is dense. The coatings transform from amorphous to nanocrystalline structure with the increase in the temperature of friction wear test. As the temperature increases, the coatings undergo a transformation from amorphous to nanocrystalline structure, accompanied by an increase in crystallinity. When the temperature increases above 500 °C, the precipitation of Ni₃P hard phase in the coatings occurs, and the oxidative volatilisation of the Mo and P elements results in the formation of pores within the coating and reduction in its density. As the temperature increases, the hardness of the coatings exhibits a fluctuating trend, initially rising and then declining. Concurrently, the adhesion strength between the film and substrate exhibits a gradual decline, progressing from HF1 grade to HF6 grade. With the increase in test temperature, the coefficient of friction and wear rate are both increased first and then decreased, and the highest coefficient of friction is observed at 300 °C. In the range of room temperature to 500 °C, the wear and oxidation of the coatings gradually aggravate with the increase in temperature, and the highest wear rate is observed at 500 °C. Further increasing the temperature makes the friction interface have a better lubrication effect, which improves the friction reduction and wear-resistant performance of the coatings at high temperature. The incorporation of (h)BN particles into the coating enhances the P content, thereby increasing the toughness of the Ni-Mo-P/(h)BN composite coating, improving the hardness of the composite coating, and strengthening the film-substrate bonding. Furthermore, the composite coating exhibits superior wear resistance within the temperature range of room temperature to 700 °C.

Key words: Ni-Mo-P/(h)BN composite coating; microstructure; hardness; adhesion strength between the film and substrate; wide temperature range tribological property

Corresponding author: Wei Chunbei, Ph. D., Professorate Senior Engineer, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, P. R. China, Tel: 0086-20-37238071, E-mail: weichunb@163.com