

45 钢表面化学镀 Ni-B 涂层的耐蚀性及摩擦学性能 *

张明星, 曹 磊, 王艳艳, 万 勇

(青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266520)

摘 要: 针对 45 钢在海水环境中耐蚀性及耐磨性能差的问题, 采用化学镀技术在 45 钢表面上构筑 Ni-B 涂层, 利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、X 射线衍射仪和硬度计对涂层表面形貌、晶体结构和硬度进行表征, 通过电化学动电位极化评估涂层的耐蚀性能, 并考察涂层在 3.5% NaCl 溶液下的减摩和耐磨性能。结果表明: 钢表面上化学镀 Ni-B 涂层呈“花瓣”状的非晶态结构, 在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位为 -0.47 V , 相对于基体提高了 0.06 V , 自腐蚀电流密度为 $8.991 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$, 相对于基体下降近两个数量级。同时, 在 3.5% NaCl 溶液下, Ni-B 涂层的摩擦因数相对于基体下降 0.1, 磨损宽度更窄。

关键词: Ni-B 涂层; 45 钢; 耐蚀性能; 摩擦学性能; 水腐蚀

中图分类号: TG174.44; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)03-0063-07

Corrosion-resistance and Tribological Properties of Electroless Ni-B Coatings on 45 Steel

ZHANG Ming-xing, CAO Lei, WANG Yan-yan, WAN Yong

(School of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266520, Shandong)

Abstract: The Ni-B coating was electrolessly deposited on 45 steel to improve its corrosion-resistance and tribological performances. The morphological features, crystalline performance and hardness of Ni-B coating on steel were evaluated by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction spectroscopy and hardness tester, respectively. The corrosion electrochemical behavior of Ni-B coating on steel was investigated by potentiodynamic method. Moreover, its tribological behavior was evaluated under lubrication of 3.5% NaCl solution. The results show that the electroless Ni-B coating on 45 steel possesses a cauliflower-like morphology with amorphous structure. The corrosion potential is -0.47 V , which is 0.06 V higher than that of 45 steel. The current density is reduce to $8.991 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$, which is nearly two orders of magnitude lower than that of 45 steel. Meanwhile, the Ni-B coating has lower friction and wear scar width than 45 steel under lubrication of 3.5% NaCl solution.

Keywords: Ni-B coating; 45 steel; corrosion-resistance; tribological performance; water corrosion

0 引 言

45 钢由于具有良好的机械性能而广泛应用于机械制造业, 然而其表面硬度低, 耐磨和耐腐蚀性能差, 特别是在海洋性气候环境下, 45 钢表面腐蚀十分严重。零件的磨损、腐蚀和疲劳损坏大多是从表面开始的, 为了提高零件的使用寿命, 人们研究出各种性能良好的表面涂层以改善

基体的性能, 其中化学镀 Ni-B 涂层由于具有优异的结构特征^[1-2], 良好的耐磨性^[3-4]、耐腐蚀性^[5-6]以及优异的导电性能^[7]而广受关注。化学镀 Ni-B 涂层是通过溶液中含硼的还原剂(如硼氢化钠)的自催化作用使溶液中的镍离子在基体表面还原沉积得到的^[8-10]。彭淑合^[11]、Bülbül^[12-13]及 Correa^[14]等人分别在镁合金、316L

收稿日期: 2014-12-30; 修回日期: 2015-04-21; 基金项目: * 国家自然科学基金(51375249)

通讯作者: 万勇(1968—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 腐蚀材料; Tel: (0532) 8507 1980; E-mail: wanyong@qtech.edu.cn

网络出版日期: 2015-05-06 10:53; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150506.1053.001.html>

引文格式: 张明星, 曹磊, 王艳艳, 等. 45 钢表面化学镀 Ni-B 涂层的耐蚀性及摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 63-69.
Zhang M X, Cao L, Wang Y Y, et al. Corrosion-resistance and tribological properties of electroless Ni-B coatings on 45 steel [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 63-69.

不锈钢及铝镁合金表面沉积了 Ni-B 涂层,并对其性能进行了研究。但目前关于在碳钢上沉积 Ni-B 涂层的结构及性能等方面的研究报道还比较少,此外,以往的研究大多关注 Ni-B 涂层在干摩擦条件下的摩擦学性能,鉴于 Ni-B 涂层表现出良好的耐蚀性能,有必要开展 Ni-B 涂层在水腐蚀特别是盐水腐蚀条件下的摩擦学性能的研究。因此,文中采用化学镀的方法在 45 钢基体上沉积 Ni-B 涂层,研究镀层的表面形貌及结构,重点考察涂层在去离子水及 3.5% NaCl 溶液腐蚀下的摩擦学性能。

1 试验部分

1.1 薄膜的制备

将加工好的 45 钢块(尺寸为 10 mm×20 mm×4 mm)先用粒径为 80 μm 的砂纸去除加工硬化层,然后抛光至镜面。用无水乙醇(分析纯)和丙酮(分析纯)分别超声清洗 10 min,氮气吹干,放入 4 mol/L 的盐酸溶液中活化 15 s,用去离子水冲洗干净,氮气吹干。

按照表 1 所示的成分配置镀液并调节溶液 pH=14,将处理后的钢块迅速放入镀液中,88 ℃ 下恒温施镀 90 min。施镀后的样品经去离子水清洗后,氮气吹干。

表 1 Ni-B 镀液的成分

Table 1 Chemical composition of the electroless deposition of Ni-B coating (g/L)

Composition	Concentration
NaHB ₄	1.0
NiCl ₂	30
Ethylenediamine(C ₂ H ₈ N ₂)	90
NaOH	90
Pb(NO ₃) ₂	0.03

1.2 薄膜的表征

采用 Hitachi S-3500N(日本)扫描电子显微镜(SEM)观察钢块施镀前后的表面形貌。用 SPM-9500 原子力显微镜(日本岛津公司)(AFM)表征薄膜的表面形貌。利用 UMT-3 微观摩擦磨损试验机(美国 CETR 公司)测定涂层的摩擦磨损性能,对偶件为 Φ4 mm 轴承钢球。

具体试验条件:室温(20 ℃),相对湿度保持在 40%~50%,往复行程 6 mm,往复频率 2 Hz,所施加载荷 1 N,最大赫兹接触应力为 0.86 GPa,摩擦时间为 1 200 s。腐蚀试验采用滴液加入方式,腐蚀剂为去离子水和质量分数为 3.5% NaCl 水溶液。试验前,在接触区加一滴腐蚀液(约 30 μL),每 10 min 再补加一滴。

电化学测试采用荷兰 Autolab PGSTAT30 电化学工作站,电解池为三电极体系,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液为 3.5%NaCl 溶液,极化曲线测试电位范围在自然腐蚀电位附近±250 mV,扫描速度为 0.167 mV/s。

2 结果和讨论

2.1 Ni-B 涂层的结构

图 1 为 45 钢和 45 钢上 Ni-B 涂层表面形貌的 SEM 和 AFM 照片。如图 1(a)所示,未处理的 45 钢表面除部分机械加工的痕迹外,表面是十分光滑的。其 AFM 三维图(高度模式)示于图 1(b)中,利用 AFM 工作站的附带程序对表面粗糙度进行分析,显示在 20 μm×20 μm 范围内表面的粗糙度 Ra 为 24 nm。图 1(c)是 45 钢表面 Ni-B 涂层表面形貌,表明涂层具有“花瓣”结构,每个“花瓣”结构是由多个球形颗粒粘结在一起构成,分布均匀。图 1(d)为涂层的 AFM 三维图,显示在 20 μm×20 μm 范围内表面的粗糙度 Ra 为 176 nm。

图 2 为 45 钢表面 Ni-B 涂层质量随沉积时间的变化。在施镀开始 20 min 内,薄膜沉积的平均速度为 1.17 mg/min;之后的 40 min 内,沉积的平均速度增加到 1.89 mg/min,随后沉积速度开始下降;在 80 min 后,Ni-B 涂层的沉积速度几乎为零,最终得到的涂层厚度约为 20 μm。

图 3 为 45 钢表面 Ni-B 涂层的 XRD 图谱。可以看出,除了在 2θ=44.9°处有较强的衍射吸收峰(对应于 Fe(110)晶面)外,XRD 图谱呈宽阔的“馒头状”衍射峰,说明镀层表面结构为典型的非晶态结构。这与饶群力等人的研究结果相一致,镍硼合金镀层的结构随沉积过程中镍的相对沉积速度而改变,当沉积速度较慢时,涂层以非晶结构存在^[15-16]。

维氏硬度计测得钢表面上 Ni-B 涂层的硬度为 660 HV,与以往文献报道结果相一致^[6,16]。

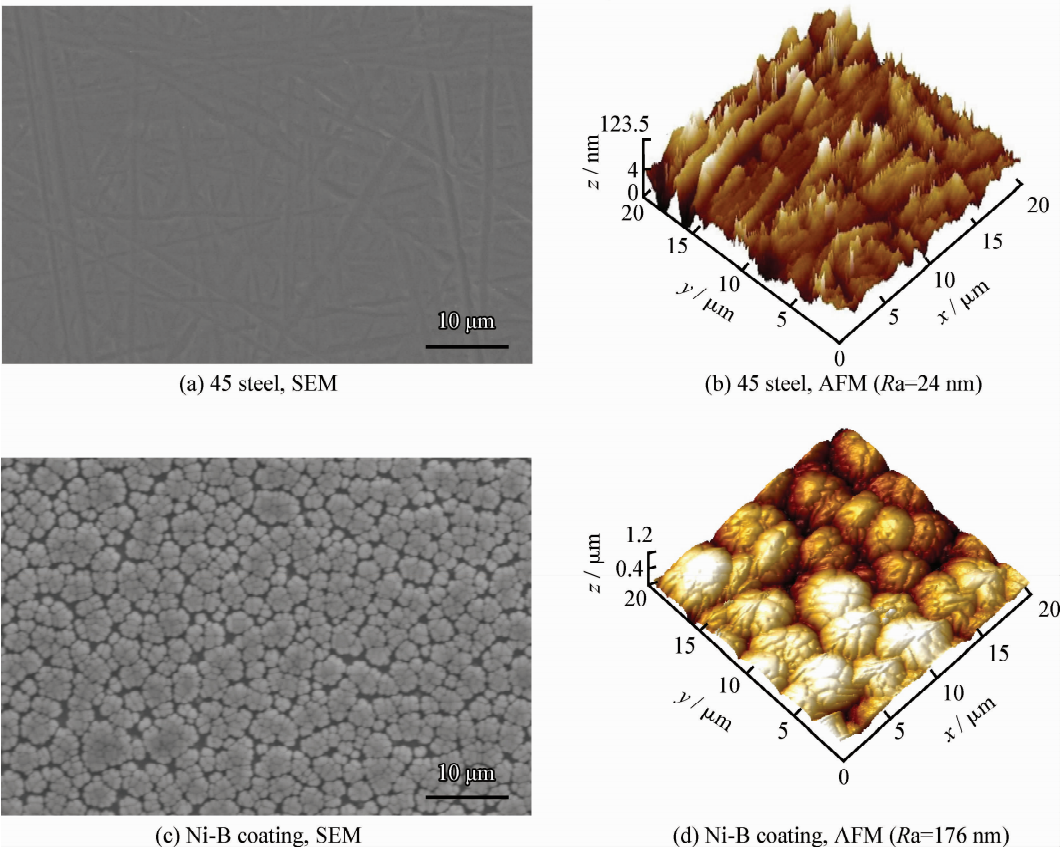


图 1 45 钢和 Ni-B 涂层表面的 SEM 形貌和 AFM 图像

Fig. 1 SEM and AFM morphologies of the uncoated and the Ni-B coated 45 steel

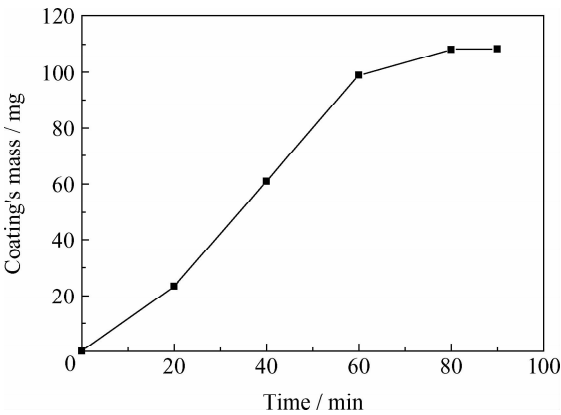


图 2 45 钢表面 Ni-B 涂层质量随沉积时间的变化

Fig. 2 Mass of the Ni-B coating as a function of the deposited times

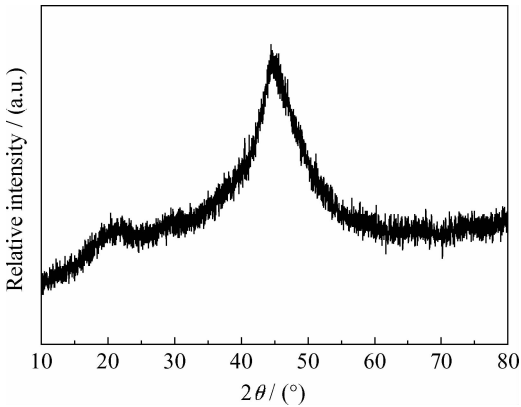


图 3 45 钢表面 Ni-B 涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD diffraction pattern of the Ni-B coating

2.2 钢表面 Ni-B 涂层的耐腐蚀性能

文中采用浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液作为腐蚀液,绘制动电位极化曲线。通过比较涂覆 Ni-B 涂层前后 45 钢基底的极化曲线可以评价镀层是否对基体起到保护作用。拟合结果(见图 4)表明,45 钢的自腐蚀电位为 -0.53 V ,而 Ni-B 涂

层的自腐蚀电位增加到 -0.47 V 。同时,与 45 钢相比,Ni-B 涂层的阳极极化曲线趋于平缓,具有较低的阳极极化电流。

以上数据表明,Ni-B 涂层能够有效提高 45 钢的耐腐蚀性能,使钢在 3.5% NaCl 溶液腐蚀介质中的腐蚀速度明显降低。但在腐蚀电压为 -0.21 V 处出现腐蚀电流密度急速增大的现象,这极有可能是

Ni-B 涂层在这一电位下被击穿的原因。

45 钢在 NaCl 溶液中的腐蚀属于典型的电化学腐蚀。在腐蚀过程中,阳极反应为金属的失电子溶解过程,阴极反应是析氢过程。NaCl 溶液中活性 Cl^- 的渗入改变了钢表面氧化膜的结构,破坏了氧化膜,加速金属阳极的溶解。而化学镀 Ni-B 合金是一种孔隙少的致密镀层,它能有效地将基体材料密封,以避免和腐蚀介质发生反应。

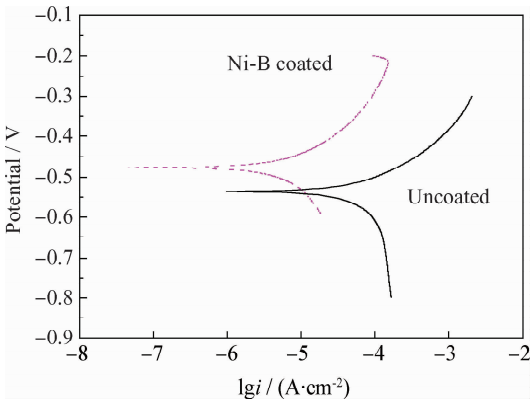


图 4 45 钢和 Ni-B 涂层的极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of the uncoated and the Ni-B coated 45 steel

2.3 Ni-B 涂层的摩擦学性能

2.3.1 干摩擦条件

采用球盘接触式摩擦磨损试验机考察了 45 钢和 Ni-B 涂层在干摩擦条件下的摩擦学性能,图 5 是摩擦因数随滑动时间的变化,图 6 是其磨痕形貌。对于 45 钢,经过短暂的磨合后,摩擦因数稳定在 0.8 左右,磨痕形貌观察(图 6(a)(b))发现,

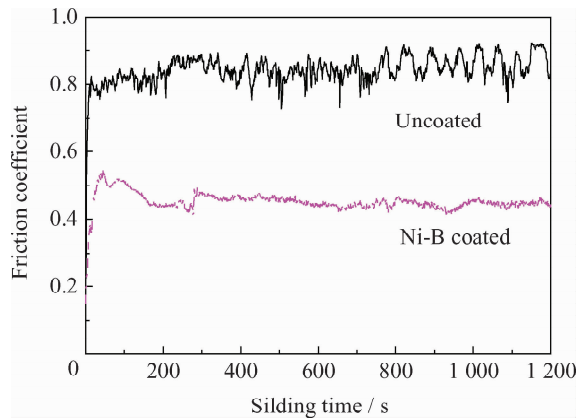
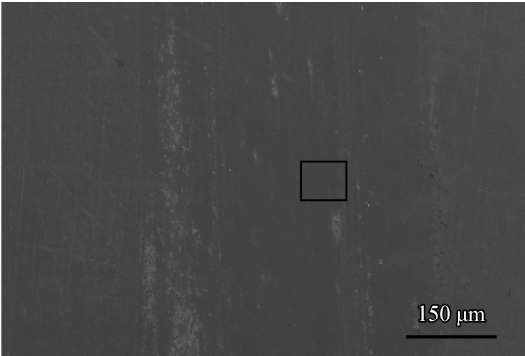
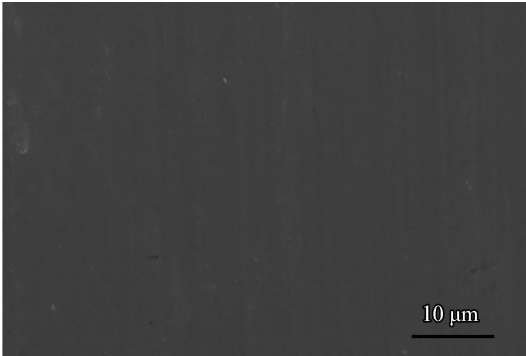


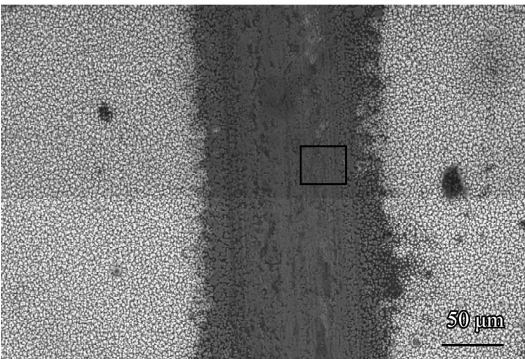
图 5 干摩擦条件下摩擦因数随滑动时间的变化
Fig. 5 Friction coefficient as a function of sliding times under the dry sliding condition



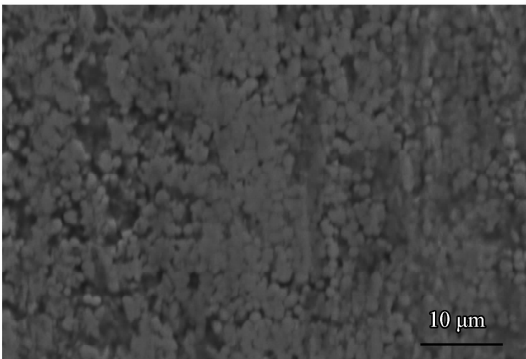
(a) 45 steel



(b) Magnification of marked area in (a)



(c) Ni-B coating



(d) Magnification of marked area in (c)

图 6 干摩擦条件下 45 钢和 Ni-B 涂层的磨痕形貌

Fig. 6 Wear scar morphologies of the uncoated and the Ni-B coated 45 steel under the dry sliding condition

磨痕上存在着沿滑动方向的犁沟,并有磨屑存在于接触区。对于 Ni-B 涂层,摩擦因数稳定在 0.43 左右。如图 6(c)(d)所示,磨痕表面形貌分析发现,除了“花瓣”颗粒状结构发生塑性变形外,并没有观察到明显的脆性断裂和剥落,同时 Ni-B 涂层的磨痕宽度也明显较窄。因此在干摩擦条件下,Ni-B 涂层可明显改善基体的摩擦学性能,其主要磨损类型是粘着磨损。

2.3.2 去离子水条件

考虑到钢表面 Ni-B 涂层具有较好的耐腐蚀性能,我们对 Ni-B 涂层在去离子水和 3.5% NaCl 水溶液中的摩擦学特性进行了表征。图 7 给出了去离子水腐蚀条件下,45 钢和 Ni-B 涂层与钢球对摩时摩擦因数随滑动时间的变化曲线,图 8 为相应的磨痕形貌。不难看出,在去离子水腐蚀下,钢-钢摩擦副的摩擦因数稳定在 0.36 左右,比干摩擦条件下的摩擦因数大幅降低(0.8),但观察其磨痕表面(图 8(a)(b))发现,与干摩擦下磨痕形貌(图 6(a)(b))相比,表面出现了更明显的犁沟,并且存在由于腐蚀产生的小坑,这与试验过程中在接触区观察到腐蚀液呈现铁锈颜色相一致。

对于 Ni-B 涂层,滑动一开始时摩擦因数增大到 0.5 左右,但经过大约 100 s 的滑动后,摩擦因数突然降低并逐步下降至 0.27 左右,而且随滑动时间的延长,摩擦因数呈缓慢下降的趋势。这可能是由于在滑动过程中水与 Ni-B 涂层之间发生摩擦化学反应造成的。从磨痕形貌(图 8(c)(d))来看,表面上“花瓣”颗粒状结构发生塑性变形,同时部分颗粒被磨去,表面呈现不连续的颗粒状结

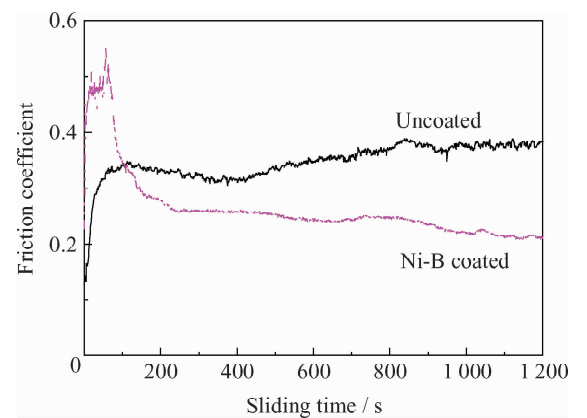


图 7 去离子水条件下摩擦因数随滑动时间的变化
Fig. 7 Friction coefficient as a function of sliding times under the water condition

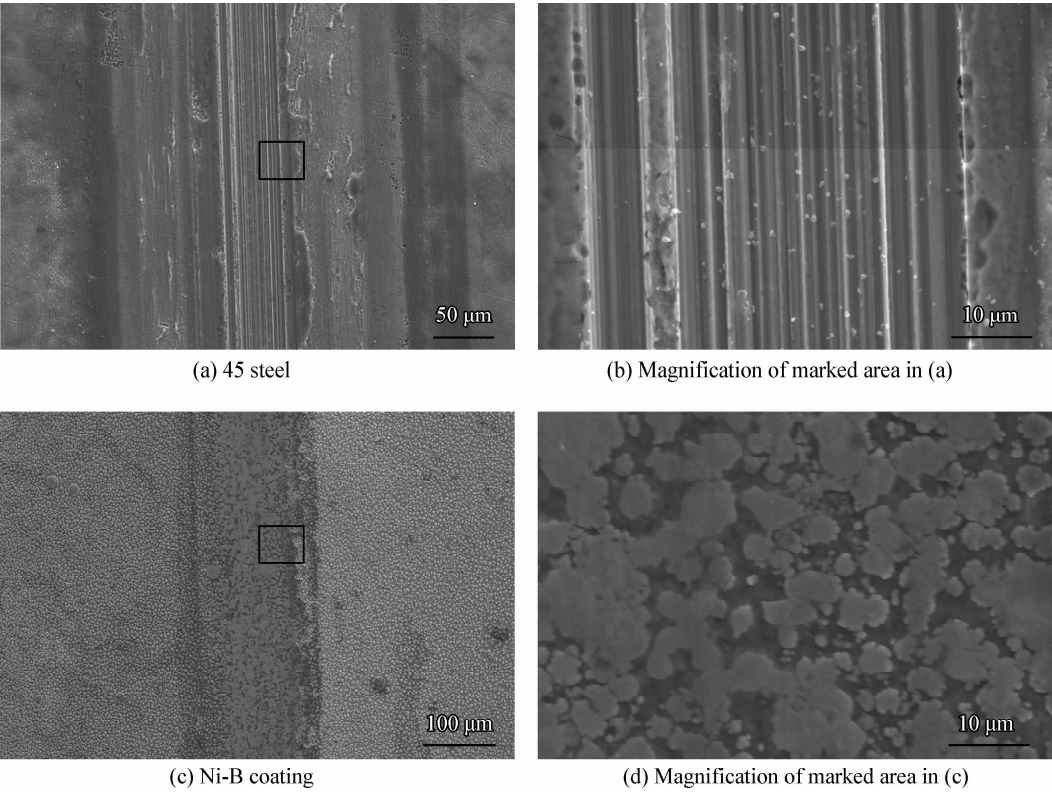


图 8 去离子水条件下 45 钢和 Ni-B 涂层的磨痕形貌

Fig. 8 Wear scar morphologies of the uncoated and the Ni-B coated 45 steel under the water lubrication condition

构,但表面上并没有明显的腐蚀现象。这说明, Ni-B 涂层可明显改善基体在去离子水腐蚀下的摩擦学性能,其磨损机制仍以粘着磨损为主。

2.3.3 3.5%NaCl 溶液条件

进一步考察钢表面 Ni-B 涂层在 3.5% NaCl 溶液腐蚀下的摩擦学性能,结果示于图 9,图 10 为相应的磨痕形貌。对于 45 钢,经磨合后摩擦

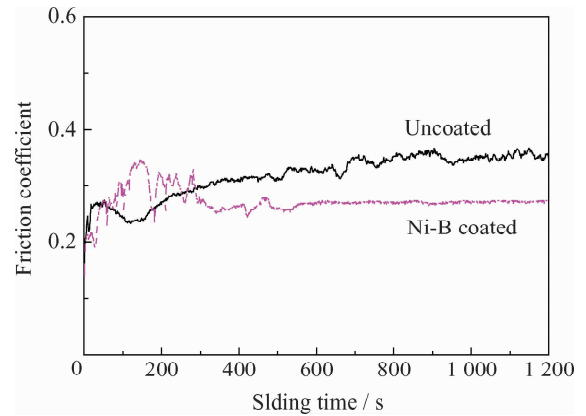


图 9 3.5%NaCl 溶液下摩擦因数随滑动时间的曲线
Fig.9 Friction coefficient as a function of sliding times under the 3.5% NaCl water condition

因数稳定在 0.35 左右,尽管与去离子水腐蚀下的数值相当,但从磨痕形貌观测(图 10(a)(b))发现,表面出现了更明显的犁沟,同时存在着比去离子水腐蚀下更为严重的腐蚀磨损,这主要是因为溶液中 Cl^- 渗入并破坏钢表面氧化物薄膜造成的。而对于钢表面 Ni-B 涂层,如图 9 所示,滑动开始时摩擦因数波动较大,但滑动 300 s 后,摩擦因数稳定在 0.25 左右,对磨痕形貌(图 10(c)(d)),未发现明显的腐蚀现象,磨痕宽度也明显小于未保护钢的磨痕宽度,说明在 3.5 %NaCl 水溶液腐蚀下 Ni-B 涂层也可以明显改善 45 钢的摩擦学性能。

图 11 为不同腐蚀条件下 45 钢表面 Ni-B 涂层磨痕深度随滑动时间的变化。从图中可以看出,在干摩擦条件下磨痕深度约 $14\text{ }\mu\text{m}$,而在水腐蚀和 3.5%NaCl 腐蚀条件下,磨痕深度曲线十分接近,都在 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右,几乎是干摩擦条件下磨痕深度的 1/4,这表明 45 钢表面镍硼涂层在水和 3.5%NaCl 条件下比干摩擦条件下具有更好的耐磨性。

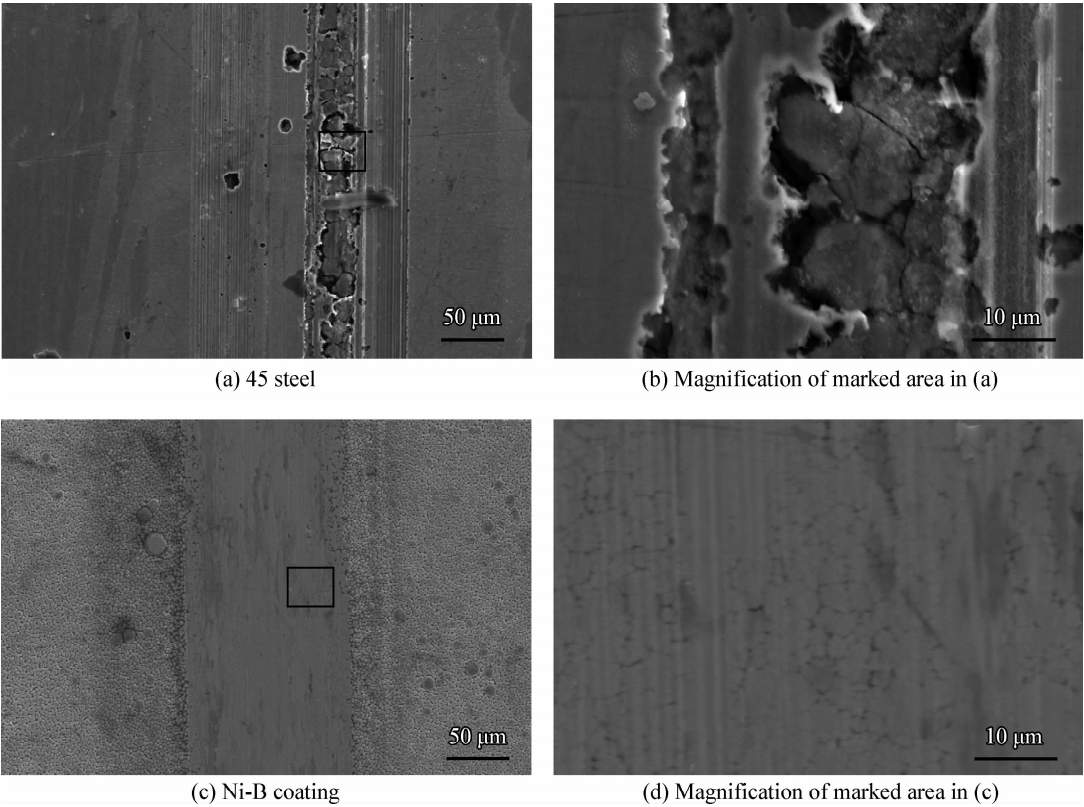


图 10 3.5%NaCl 条件下 45 钢和 Ni-B 涂层的磨痕形貌

Fig.10 Wear scar morphologies of uncoated and Ni-B coated 45 steel under the 3.5% NaCl water condition

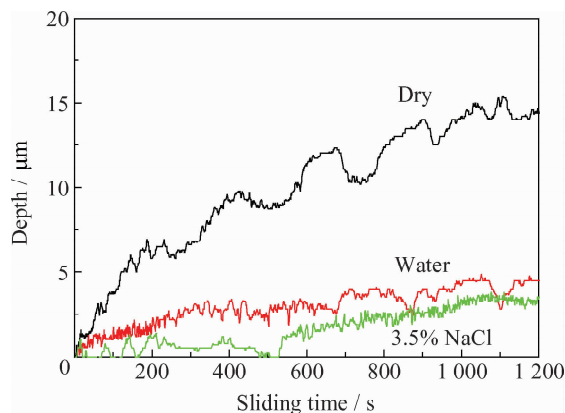


图 11 不同腐蚀条件下涂层磨痕深度随滑动时间的变化
Fig. 11 Depth of the wear tracks of Ni-B coatings as a function of sliding times under different corrosion

3 结 论

(1) 45 钢表面化学镀 Ni-B 涂层呈现“花瓣”结构,为非晶态,对 45 钢具有良好的腐蚀保护作用。

(2) 在干摩擦、水腐蚀和 3.5% NaCl 水溶液腐蚀下,Ni-B 涂层具有明显的减摩耐磨性能,其磨损机制主要以粘着磨损为主。

参考文献

- [1] Saito T, Sato E, Matsuoka M, et al. Electroless deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B alloys using dimethylamineborane as a reducing agent [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(5): 559-563.
- [2] Ogihara H, Udagawa K, Saji T. Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(11/12): 2933-40.
- [3] Duncan R N, Arney T L. Operation and use of sodium-borohydride-reduced electroless nickel [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1984, 71(12): 49-54.
- [4] Riddle Y M, Bailer T O. Friction wear reduction via an Ni-B electroless bath coating for metal alloys [J]. *Journal of Metals*, 2005, 57(4): 40-45.
- [5] Baskaran I, Sakthi R, Narayanan T S, et al. Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(24): 6888-94.

- [6] 邝刘伟, 范希梅, 郝军, 等. 化学镀 Ni-B 合金镀层性能 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2011, 31(4): 315-318.
Kuang L W, Fang X M, Hao J, et al. Studies on properties of electroless Ni-B [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2011, 31(4): 315-318 (in Chinese).
- [7] Tsukimura M, Inoue H, Ezawa H, et al. Ni-B electroless plating as cap layer for Ag multi-level metallization [J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(7): 1615-20.
- [8] Anik M, Korpe E, Sen E. Effect of coating bath composition on the properties of electroless Ni-B coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(9): 1718-27.
- [9] Vitry V, Kanta A F, Delaunois F. Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(7): 1879-85.
- [10] Vitry V, Kanta A F, Dille J, et al. Structural state of electroless Ni-B deposits (5 wt % B): characterization by XRD and TEM [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(16): 3444-9.
- [11] 彭淑合, 贾飞, 唐毅, 等. 镁合金直接化学镀 Ni-B 镀层的腐蚀电化学行为研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(2): 191-193.
Peng S H, Jia F, Tang Y, et al. Corrosion electrochemical behavior of Ni-B coating on Magnesium Alloy AZ91D prepared by directly electroless plating [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2009, 21(2): 191-193 (in Chinese).
- [12] Bülbül F, Altun H, Küçük Ö, et al. Tribological and corrosion behaviour of electroless Ni-B coating possessing a blackberry like structure [J]. *Metals and Materials International*, 2012, 18(4): 631-637.
- [13] Bülbül F, Altun H, Küçük Ö, et al. Investigation of structural, tribological and corrosion properties of electroless Ni-B coating deposited on 316L stainless steel [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology*, 2013, 227(6): 629-639.
- [14] Correa E, Leta A A, Guerra L, et al. Tribological behavior of electroless Ni-B coating on magnesium and AZ91D alloy [J]. *Wear*, 2013, 305(1/2): 115-123.
- [15] Rao Q L, Bi G, Lu Q H, et al. Microstructure evolution of electroless Ni-B film during its depositing process [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 240(1): 28-33.
- [16] Krishnaveni K, Sankara Narayanan T S N, Seshadri S K. Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 190(1): 115-121.