

n-Al₂O₃/Ni 复合镀层的组织与滑动磨损性能研究

Study on Microstructures and Sliding Wear Performance

of n-Al₂O₃/Ni Composite Coating

蒋斌^{1,2}, 徐滨士², 董世运², 丁培道¹ (1 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044;
2 装备再制造技术国防科技重点实验室, 装甲兵工程学院, 北京 100072)

JIANG Bin^{1,2}, XU Bin-shi², DONG Shi-yun², DING Pei-dao¹

(1 Material Science and Engineering College, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2 State Key Laboratory of Remanufacturing Technology,

Armored Force Engineering Institute, Beijing 100072, China)

摘要: 用电刷镀技术制得了镍基 n-Al₂O₃ 复合镀层, 并对镀层的滑动磨损性能进行了试验研究。纳米复合镀层的表面形貌比较细腻, 镀层中纳米粒子分布均匀, 与基质金属结合紧密。镀层显微硬度达到 HV 700, 比快速镍镀层提高约 40%。滑动磨损试验结果表明, 随着纳米粒子含量的增大, 镀层的耐磨性提高, 摩擦系数也呈增大趋势; 但当镀层中 n-Al₂O₃ 粒子的超过 2.56% (质量分数) 时, 镀层的耐磨性显著下降。纳米复合镀层的磨损机制以疲劳磨损为主, 而快速镍镀层以粘着磨损为主。

关键词: 电刷镀; 纳米复合镀层; 滑动磨损; 磨损机制

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 09-0033-04

Abstract: The nano-composite coating containing n-Al₂O₃ was prepared by electro-brush plating, and the sliding wear performance of the coatings was investigated. Its surface morphology is flat and compact. The nanoparticles in the coating are integrated tightly with the nickel and the distribution in the coating is uniform. Hardness of the coating can reach to HV 700, higher 40% than the quick speed nickel coating. The results of sliding wear testing show that the wear resistance and friction coefficient of the nano-composite coatings increase with the increase of the n-Al₂O₃ particle content. When the n-Al₂O₃ is above 2.56% (mass fraction), the wear resistance decreases significantly. The wear mechanism of the nano-composite coating is mainly fatigue wear and that of the pure nickel coating is mainly adhesion wear.

Key words: electro-brush plating; nano-composite coating; sliding wear; wear mechanism

复合镀层在强化材料表面等方面具有显著的效果^[1]。在电镀、化学镀及电刷镀中加入直径较小的固体颗粒能获得比普通复合镀层高的硬度、耐磨性、减摩性^[2-4], 但由于其加入的颗粒多为微米级, 镀层性能受到了限制。纳米粒子具有不同于微观和宏观物质的许多介观特性, 使其具有比普通材料高得多的强度与硬度, 展现了广阔的应用前景, 已有研究^[5,6]表明, 将纳米颗粒应用于复合镀层能有效提高镀层的性能。但目前复合镀层的研究集中在复合电沉积机理和工艺以及复合镀层的性能方面, 对复合镀层的组织结构研究较少, 而镀层的性能与其组织结构密切相关。因此研究复合镀层的组织结构与其性能的关系对改善镀层性能具有重要意义。本文采用电刷镀技术制备了含 n-Al₂O₃ 粒子的复合镀层, 对其组织与滑动磨损性能进行了研究, 并与单一镍镀层进行了对比。

1 试验材料及方法

快速镍基纳米电刷镀液配方如表 1。n-Al₂O₃ (中科院化工冶金所提供) 平均粒度为 30 nm, 基体材料为 30Cr 钢。电刷镀电源型号为 DSD-75-S, 电刷镀工艺流程为: 电净 活化 打底 镀工作层。

滑动磨损试验在 T-11 高温磨损试验机上进行, 图 1 为试验示意图。在室温下无润滑测试, 对偶件为 GCr15 钢球, 直径为 6.35mm。试样尺寸为 $\Phi 5.4\text{mm} \times 6\text{mm}$, 镀层厚度为 0.100mm, 载荷为 3N, 转速 0.2m/s, 滑动行程 500m。用失重法确定镀层的磨损量, 称重前后把试样放在丙酮中用超声波洗净。用 LEO-1450 型扫描电镜观察纳米复合镀层磨损表面。

用 JSM-840 型扫描电镜观察复合镀层的表面形

貌。镀层中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子含量 (质量分数, 下同) 通过 LEO-1450 型扫描电镜配备的能谱仪确定。用 H-800 型透射电镜观察复合镀层微观组织与结构。

表 1 快速镍基纳米电刷镀液

Table 1 Nano-electro brush plating solution

镀液成分	浓度/g/L
硫酸镍	254
柠檬酸铵	56
醋酸铵	23
草酸铵	0.1
氨水 (25%)	105
添加剂	微量
纳米 Al_2O_3 粒子	10~40

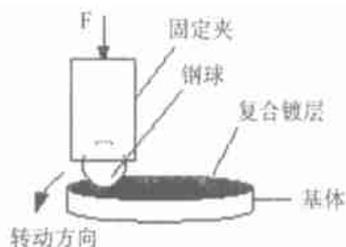


图 1 T-11 滑动磨损试验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of T-11 sliding wear test

2 试验结果与分析

2.1 镀层的表面形貌观察与组织分析

图 2 为快速镍镀层 (图 2a) 和纳米复合镀层 (图 2b) 的表面形貌, 是典型的菜花头状的晶簇, 每个晶簇由多个细小的晶胞组成。对比两图可见, 在相同电刷镀工艺下, 在镀液中加入纳米粒子可使镀层表面晶粒细小均匀、平坦, 结合紧密而没有明显的孔洞。因此, 纳米粒子具有细化镀层晶粒的作用。在对镀液中纳米粒子含量为 20g/L 的复合镀层的 TEM 观察中发现, 复合镀层中纳米粒子弥散分布在镀层基质金属晶粒的晶界处和晶粒内部 (图 3b); 且纳米粒子与基质金属 Ni 的结合紧密、牢固, 界面完整无裂纹、孔洞等缺陷; 镀层晶粒细小, 约为 50nm , 而快速镍镀层 (图 3a) 晶粒约为 60nm 。所以, 进入镀层中的纳米粒子一方面在晶界处可阻挡镀层晶粒的长大, 起到细晶强化的作用, 在晶粒内部可阻碍晶粒内位错的滑移来强化镀层; 另一方面, 起到硬质相的作用来强化镀层。

2.2 镀层中纳米粒子含量与显微硬度的关系

由图 4 可见, 镀层中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量随镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加而增加, 当镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量超过 20g/L 时, 镀层中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加趋于平缓。

镀液中纳米粒子含量增加, 纳米粒子与试样表面碰撞并发生吸附的几率随之增加, 因此镀层中的纳米粒子

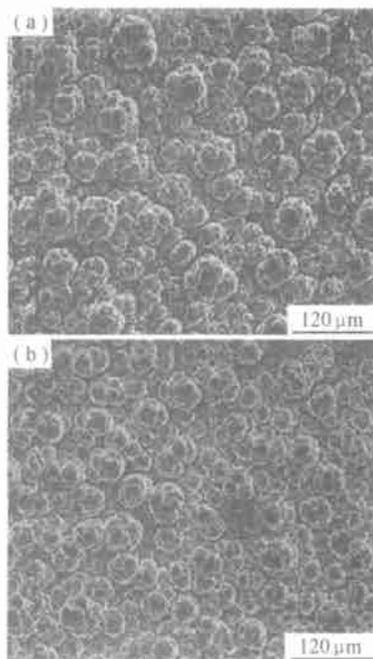


图 2 (a) 快速镍镀层和 (b) 纳米复合镀层 (镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量为 20g/L) 的表面形貌

Fig. 2 Morphology of (a) Nickel coating and (b) nano-composite coating (containing 20g/L $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ in solution)

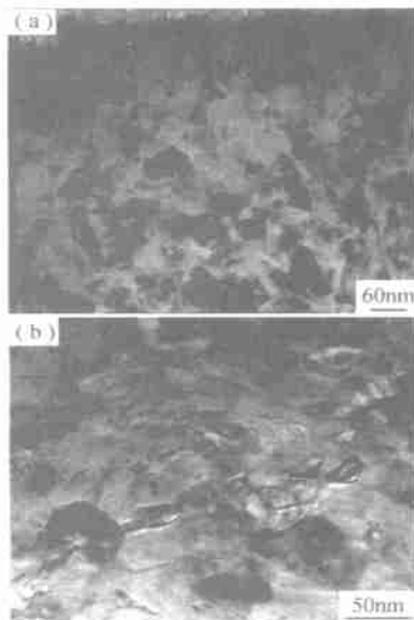


图 3 (a) 快速镍镀层和 (b) 纳米复合镀层 (镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量为 20g/L) 的微观结构

Fig. 3 Microstructure of nickel coating (a) and nano-composite coating (b) (containing 20g/L $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ in solution)

含量也相应增加。当含量过高时,在试样表面吸附的纳米粒子数量超过了基质金属镍的包容能力,多余的粒子在镀液冲刷和镀笔的擦拭下,又回到镀液中。因此,镀层中粒子的含量增加变得缓慢。图 5 表明,镀层中的纳米粒子能显著提高镀层的显微硬度(将快速镍镀层的 HV 508 提高到纳米复合镀层的 HV 630 以上),在镀液中纳米粒子含量为 20g/L 时其镀层中的纳米粒子含量为 2.56%,此时,镀层的硬度达到 HV 700,提高幅度达 40%。这与纳米粒子的加入使镀层晶粒细化,纳米粒子与镀层结合紧密,在镀层中起到了明显的强化作用有关。

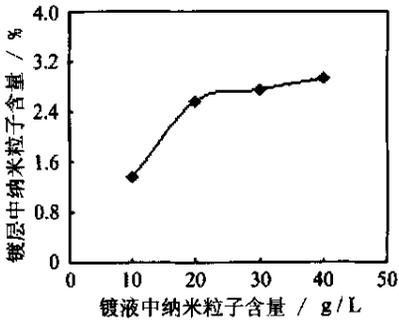


图 4 镀液中纳米粒子对镀层中纳米粒子含量的影响

Fig. 4 Effect of particle content in solution on the particle content in coating

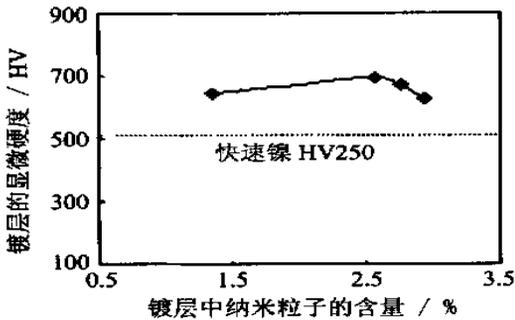


图 5 镀层中纳米粒子含量对镀层显微硬度的影响

Fig. 5 Effect of particle content in coating on hardness of coating

2.3 纳米复合镀层的滑动磨损性能

图 6 为快速镍镀层和纳米复合镀层的典型的摩擦系数随滑动距离变化的曲线图,镀层的摩擦系数随着滑动距离的增加而增加,然后降低,最后趋于稳定。图 7 为镀液中纳米粒子含量对镀层平均摩擦系数和镀层磨损量的影响。由图可见,在试验条件下随着镀液中纳米粒子含量的增加,相应镀层的摩擦系数有增大的趋势,镀液中纳米粒子含量为 40g/L 时镀层的摩擦系数最大。同时,在镀液中加入纳米粒子能使镀层

的磨损量大幅降低,当镀液含 20g/L n-Al₂O₃ 时,镀层磨损量仅为 2.59mg,而在同样试验条件下快速镍镀层的磨损量高达 6mg。另外,随着镀液中纳米粒子含量的增加,相应镀层的耐磨性显著提高,但镀液中纳米粒子含量超过 20g/L 后,镀层耐磨性逐渐降低。

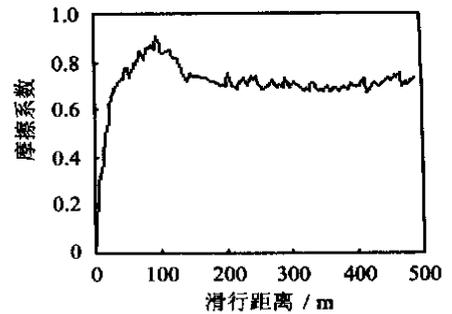


图 6 滑行距离与镀层摩擦系数的典型关系

Fig. 6 The typical relation between the sliding distance and the friction coefficient

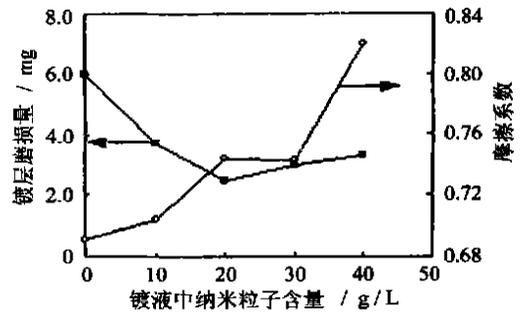


图 7 镀液中纳米粒子含量对镀层磨损量和摩擦系数的影响

Fig. 7 Effect of the nano-particle content on the quantity of wear and the friction coefficient of coating

2.4 镀层滑动磨损表面的观察与分析

图 8 为快速镍镀层与纳米复合镀层磨损表面的 SEM 照片。可见在相同试验条件下,快速镍镀层由于较低的硬度,且镀层中的微裂纹较多,使镀层的抗剪切力较低,因此其磨损表面上平行排列着比较深的连续分布的犁沟(图 8a),并有一定程度的粘着撕裂现象(图 8b),它属于粘着磨损。从前面的组织形貌分析可得,具有高硬度的 n-Al₂O₃ 粒子在基质金属 Ni 中起着支撑强化作用,细化基质金属晶粒,使镀层的硬度提高;且使镀层中微裂纹等缺陷的数量大大减少,能减少磨损过程中裂纹萌生源的数量并抑制裂纹在镀层中的扩展,使抗磨损性能得到改善。在磨损过程中,一部分磨屑在磨痕上起到磨粒的作用,在磨损表面上形成了划痕。而在接触应力和摩擦力的循环作用下,裂纹在镀层的亚表面或表面形成并沿亚表面扩展,应力的循环作用使已形成的裂纹面相互摩擦,从而形成鳞

片花样。因此纳米复合镀层的磨损表面有少量不连续的磨痕(图8c, d, e), 明显的鳞片花样和层状剥落, 在稳定阶段纳米复合镀层的磨损机制主要为疲劳磨损。但当镀液中纳米粒子含量达到 40g/L 时, 镀层中纳米粒子含量为 2.92%, 使镀层的基质金属与纳米粒子形成一种简单的机械结合, 造成镀层的连续相 Ni

的内聚力下降, 镀层的脆性增大, 在磨损表面可见明显的脆性剥落(图8f)。在滑动磨损过程中, 镀层在接触应力与摩擦力的循环剪切作用下, 镀层很容易被切削下来形成磨粒, 这些磨粒会导致镀层的磨损量增大。因此, 当镀层中纳米粒子的含量超过 2.56% 后, 镀层的耐磨量增加, 其耐磨性呈下降的趋势。

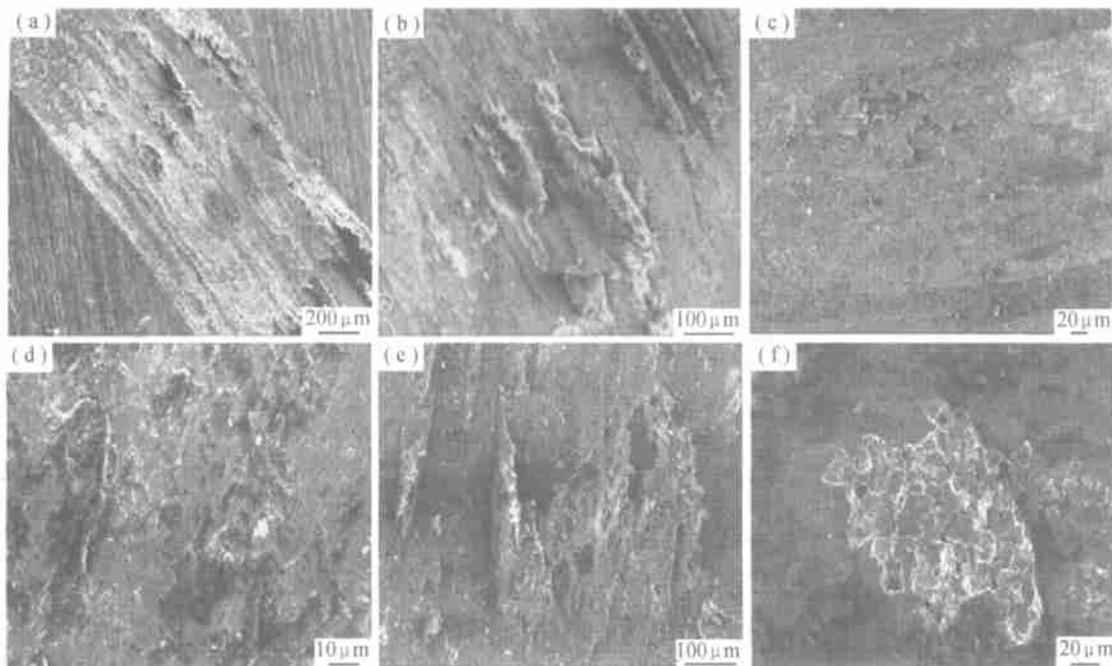


图8 快速镍镀层(a, b)和镀液中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子含量分别为(c) 10g/L, (d) 20g/L, (e) 30g/L, (f) 40g/L的纳米复合镀层磨损表面形貌

Fig. 8 Worn surface morphologies of Ni coating (a, b) and nano-composite coatings containing (c) 10g/L, (d) 20g/L, (e) 30g/L, (f) 40g/L $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ particle in solution

3 结论

(1) 采用电刷镀技术在快速镍镀液中加入 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子能获得表面形貌细腻平整、组织致密的纳米复合镀层。

(2) 镀层中 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的含量随镀液中纳米粒子含量的增加而增加, 相应镀层的显微硬度也随之增加, 最高增幅达到 40%。

(3) 在给定试验条件下, 纳米复合镀层的耐磨性和摩擦系数随镀液中纳米粒子含量的增加而提高, 但当镀液中纳米粒子含量超过 20g/L 时, 镀层的耐磨性呈下降的趋势。

(4) 纳米复合镀层的磨损机制以疲劳磨损为主, 而快速镍镀层以粘着为主。

参考文献

[1] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工

业出版社, 1999.

- [2] R S Saifullin. Physical Chemistry of Inorganic Polymers and Composite Materials [M]. Ellis Horwood, Chichester, UK, 1991.
- [3] S Surviliene. Effect of MoO_2 and TiO_2 on electrodeposition and properties of chromium coating [J]. Surface and Coating Technology, 2001 (137): 230—234.
- [4] 李君等. 电沉积 Ni-PSZ 复合镀层摩擦磨损行为的研究 [J]. 摩擦学学报, 1997, 17 (4): 308—313.
- [5] 徐龙堂. 电刷镀镍基含纳米粉复合镀层性能、结构和共沉积机理 [D]. 北京工业大学博士论文, 2000.
- [6] 黄新民, 吴玉程, 郑玉春. 纳米颗粒对复合镀层性能的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22 (6): 11.

基金项目: 973 项目子课题 (项目编号 G1999065009)

收稿日期: 2002-01-28;

修订日期: 2001-05-20

作者简介: 蒋斌 (1975-), 男, 重庆大学博士研究生, 联系地址: 北京长辛店杜家坎 21 号院士办 (100072)。