

$n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层组织与接触疲劳性能

Microstructure and Contact Fatigue Property of Nano- SiO_2/Ni
Composite Coating Prepared by Electro-brush Plating

蒋 斌¹, 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 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

JIANG Bin¹, 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 Remanufacture Technology,

Armored Force Engineering Institute, Beijing 100072, China)

摘要: 采用电刷镀技术制备了含 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层, 测试了镀层的抗接触疲劳性能, 探讨了在镀液中加入纳米铜颗粒对镀层抗接触疲劳性能的影响。结果表明, $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层接触疲劳寿命可达一百万次以上; 在镀液中加入纳米铜后, 镀层接触疲劳寿命大幅度降低。加入纳米铜后镀层结构呈连续的层状, 疲劳裂纹在层间萌生并沿层间扩展, 导致在较短循环周次内发生失效。

关键词: 电刷镀; 纳米复合镀层; 接触疲劳性能

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)05-0034-04

Abstract: The composite coating containing $n\text{-SiO}_2$ particles was prepared by electro-brush plating and its contact fatigue life was examined by taking account of the effect of $n\text{-Cu}$ particles on it. The results showed that fatigue life of the $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ composite coating could exceed a million cycles and incorporation of $n\text{-Cu}$ particles into the plating electrolyte greatly decreased the contact fatigue life of the coating. It was showed that the structure of the coating was presented as a continuous multilayer structure, leading to the initiation of fatigue cracks between layers and the propagation along the boundaries between the layers, and contact fatigue failure in less cycles.

Key words: electro-brush plating; nano-composite coating; contact fatigue property

电刷镀技术工艺灵活, 镀层沉积速度快, 结合强度高, 适应范围广, 是机械零件修复和强化的有效手段^[1,2]。一些研究者对电刷镀镍镀层的耐磨性进行了研究, 结果^[3-5]发现, 电刷镀镍镀层能够强化一些金属基体和工件表面, 大幅度提高基体的耐磨性, 因此得到广泛的应用^[6]。由于很多用电刷镀镀层强化的零件要承受接触疲劳载荷, 因此, 研究镀层的抗接触疲劳性能就很有必要。钢基体上化学镀镍磷镀层后其抗接触疲劳性能明显下降^[7]; 快速镍电刷镀层、镍钨电刷镀镀层抗接触疲劳性能的研究表明, 在同样的接触应力下, 在基体上沉积这些镀层后会明显降低其疲劳寿命^[8]。因此, 单一镀层的抗接触疲劳性能较差。而电刷镀复合镀层由于可综合基体金属镀层和添加相两方面的性能, 有望提高单一电刷镀层的性能。电刷镀复合镀层的耐磨性研究表明^[9], 硬质相的加入可大幅度提高镀

层的耐磨性, 但在复合镀层抗接触疲劳性能研究方面的报道不多。用具有特异理化性能的纳米颗粒材料获得的纳米复合镀层, 有望能在一定程度上提高单一镀层的接触疲劳寿命。因此, 本工作利用电刷镀技术制备了 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 和 $n\text{-Cu} + n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层, 分析 $n\text{-Cu}$ 对镀层组织与接触疲劳性能的影响。

1 实验部分

实验所用基体材料为调质 30CrMnSi。 $n\text{-SiO}_2$ 和 $n\text{-Cu}$ 的平均粒径分别约为 10, 50nm, 它们在镀液中的添加量分别为 20g/L 和 0.5g/L。所用电刷镀镀液为快速镍镀液, 施镀前采用机械方法将纳米颗粒均匀分散到快速镍镀液中。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 镀复合镀层, 镀层厚度约为 70 μm 。

用 TMM T-30 在镀层断面上测试显微硬度, 载荷为 0.5N, 加载时间 15s, 测试结果为五个点的平均值。 $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 和 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层的显微硬度分别为 HV610 和 HV600。

接触疲劳实验在 JP-52 型接触疲劳试验机上进行, 试验机示意图见图 1(长度单位为 mm), 杠杆的放大比为 1:6。为使每一个滚珠对试样的接触应力尽量接近, 在 8107 止推轴承上均匀地安装 3 个 GCr15 滚珠。所用砝码重量为 70N, 加在每个滚珠上的力分别为 140N。实验按 GB10622—89 进行, 由于疲劳数据具有一定的分散性, 因此对每一镀层, 测定 5 个试样。用双参数威布尔函数处理这 5 个试样的疲劳寿命, 得到的特征寿命作为被测镀层的疲劳寿命。

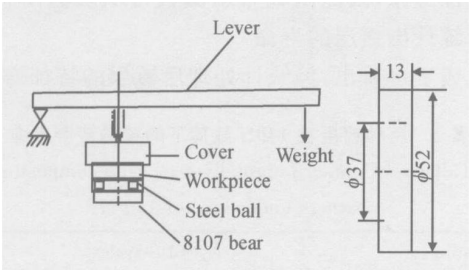


图 1 JP-52 接触疲劳试验机原理图与试样简图
Fig. 1 Sketches of JP-52 test machine and samples

用扫描电镜(SEM)分析镀层的表面形貌和疲劳断口形貌。镀层中纳米颗粒含量由扫描电镜自带的能谱仪(EDS)测试。

2 实验结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌与断面组织

图 2 示出了纳米复合镀层表面形貌的 SEM 照片。由图可见, 镀层表面形态为典型的菜花头, 一个菜花头即为一个单元, 每个单元又由更小的单元组成。 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层的表面形貌均匀, 而 $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层表面形貌比较细小, 但存在局部粗大单元。

图 3 为复合镀层的 EDS 谱线图, 其中图 3b, c 分别是图 2b 中 A 区和 B 区的 EDS 能谱图。先由能谱获得 Si 元素的含量, 再换算为 $n\text{-SiO}_2$ 的含量。成分测试结果为: $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 中的 $n\text{-SiO}_2$ 含量(质量分数, 下同)约为 1.542%, $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 中 $n\text{-SiO}_2$ 的含量为 1.540%, A 区和 B 区的 $n\text{-Cu}$ 含量分别为 18.16% 和 30.05%。

从 EDS 的结果可知, 在镀液中同时加入 $n\text{-Cu}$ 和 $n\text{-SiO}_2$ 纳米颗粒, 纳米铜颗粒不会影响 $n\text{-SiO}_2$ 纳米颗

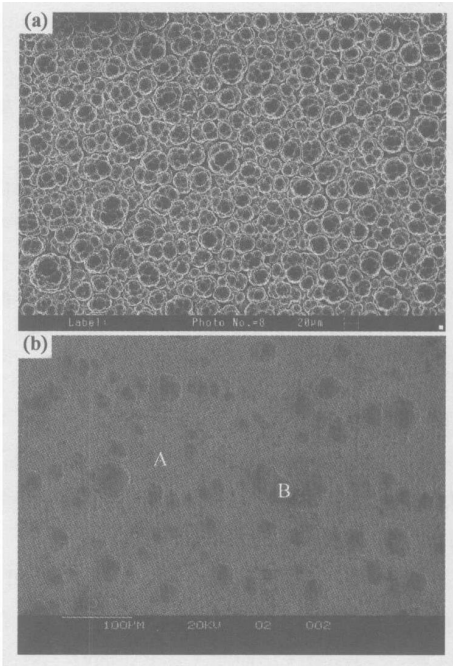


图 2 纳米复合镀层的表面形貌
(a) $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$; (b) $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$
Fig. 2 Surface morphologies of $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (a) and $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (b)

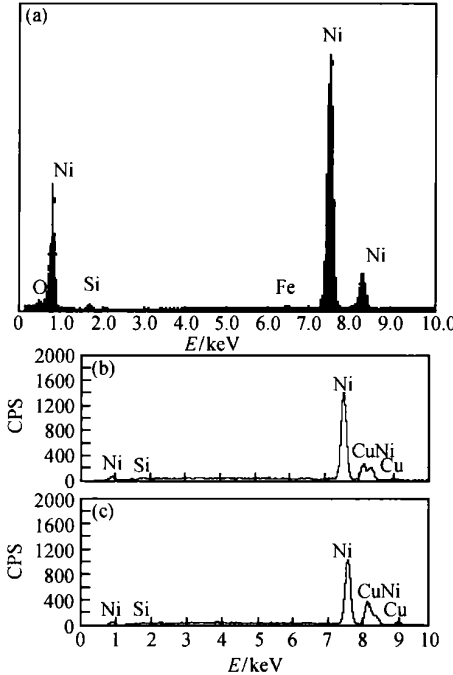


图 3 纳米复合镀层的成分 EDS 谱线
(a) $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$; (b), (c) $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$
Fig. 3 EDS of $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (a) and $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (b), (c)

粒在镀层中的沉积量。由于纳米铜颗粒是良好的导电体, 在沉积过程中更容易到达阴极表面, 虽然镀液中纳米铜含量仅为 0.5%, 但在镀层中铜的含量达到 20%, 是 $n\text{-SiO}_2$ 纳米颗粒含量的 13 倍。因此, 镀层中的纳

米颗粒含量得到大幅度的提高, 纳米颗粒对镀层的细化作用也就更明显。因此, 加入纳米铜颗粒后, 镀层的表面形貌(A 区)在一定程度上得到细化。

由 A 区和 B 区的成分分析可知, 在 B 区铜的含量高达 30 %, 而在 A 区只有 18.16 %。因此, 纳米铜在沉积过程中在 B 区发生了富集。纳米铜不仅是良好的导体, 而且表面具有极高的活性。当它弥散分布在阴极(基体)表面时, 镍离子可在纳米铜颗粒表面放电而沉积, 而且当纳米铜颗粒附在阳极(镀笔)上时, 会失去电子而成为铜离子, 它也可在已沉积的纳米铜颗粒表面发生共沉积, 因而在局部区域存在铜的富集。在铜富集处, 尖端放电效应就越严重, 晶粒就越容易长大, 因而镀层表面出现了较大的菜花头单元。

图 4 为复合镀层的断面 SEM 形貌。可见, $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层存在细小的树枝状晶, 晶粒内存在细小的不连续薄层(图 4a)。而 $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层呈连续的层状, 纳米铜的加入使镀层呈致密化趋势, 但在局部地区存在微小空洞。当导电的纳米铜颗粒弥散分布在阴极表面时, 阴极表面的电荷分布就更均匀, 提高了镀层生长过程中的形核率并使镀层表面的晶粒生长点呈均匀分布, 因而各处的生长比较均匀, 消除了原有 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层中的树枝状晶, 镀层呈连续的层状结构(图 4b)。

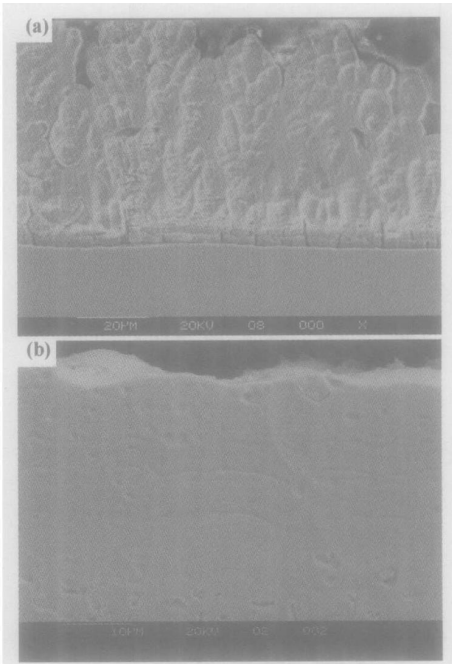


图 4 纳米复合镀层的断面 SEM 形貌
(a) $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$; (b) $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$

Fig. 4 SEM cross section morphologies of $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (a) and $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (b)

虽然加入纳米铜颗粒后, 镀层表面形貌得到一定程度细化, 但其镀层显微硬度并未有明显提高。这可能是因为纳米铜的硬度较低, 且存在局部富集, 抵消了一部分细化作用。

2.2 镀层的接触疲劳寿命

表 1 为两种镀层在 140 N 载荷下的接触疲劳寿命, 可见, 两种镀层的接触疲劳寿命有一定分散性, 寿命的最大值和最小值之比可达 10 以上。为了正确测定镀层的寿命, 必须对多试样的寿命进行统计处理来得到镀层的接触疲劳寿命。可将接触疲劳寿命视为随机变量, 用双参数威布尔函数进行处理, 绘制接触疲劳寿命(N)与失效概率($P(N)$)之间的关系曲线, 如图 5 所示。由图可见, $\ln\ln[1/(1-P(N))]$ 和 $\ln N$ 的关系接近线性分布, 因此用威布尔函数可从实验所得的试样寿命统计出镀层的寿命。

从表 2 可看出, 经统计处理后镀层的特征寿命 V_s

表 1 两种镀层在 140N 载荷下的接触疲劳寿命
Table 1 Contact fatigue lives of nano-composite coatings under load of 140 N

Coating	$N/\times 10^5$ cycles				
$n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$	1.932	9.744	9.912	10.332	23.772
$n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$	0.504	0.840	1.260	1.512	4.040

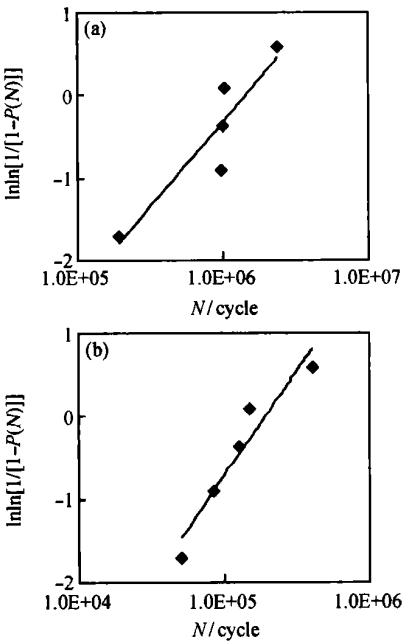


图 5 镀层疲劳寿命(N)与失效概率 $P(N)$ 的关系
(a) $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$; (b) $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$

Fig. 5 Relation between contact fatigue life and failure probability (a) $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$; (b) $n\text{-Cu}+n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$

(失效概率为 63. 2%), 中值寿命 L_{50} (失效概率为 50%), 额定寿命 L_{10} (失效概率为 10%) 和双参数威布尔函数的 b 值, 它反映镀层接触疲劳寿命的数据分散性大小。可见, 纳米铜的加入使镀层的接触疲劳寿命明显降低, $n\text{-Cu} + n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层的 V_s , L_{50} 和 L_{10} 分别降低到 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层的 14. 8%, 15. 2% 和 16. 2%。而 b 值相差不大, 说明镀层的接触疲劳寿命分散度接近。

表 2 镀层接触疲劳寿命的统计处理结果

Table 2 Life resulted from statistical treatment

Coating	$V_s/\times 10^5$ cycles	$L_{50}/\times 10^5$ cycles	$L_{10}/\times 10^5$ cycles	b
$n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$	13. 42	11. 05	4. 08	1. 893196
$n\text{-Cu} + n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$	1. 99	1. 67	0. 66	2. 032959

2.3 镀层疲劳失效机理分析

图 6 示出了镀层疲劳失效后滚道及其截面的

SEM 照片。由图可见, 镀层的疲劳裂纹在滚道表面萌生, 沿亚表层扩展, 最后发生剥落断裂。 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层的滚道上有显著塑性变形, 而 $n\text{-Cu} + n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层的滚道面呈显著的脆性断裂特征。这是因为, $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层表面形貌平整均匀, 相同接触应力时承受单元较多, 使单个菜花头单元承受的接触应力较小, 裂纹不容易萌生。即使 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层内部也是细小的薄层结构, 但整个镀层由若干小的单元构成, 使这些层状结构不连续, 在与基体平行的面上方向性很弱, 裂纹扩展路径较长, 因而疲劳寿命较长。加入纳米铜后, 镀层局部区域得到细化, 但也存在有铜元素富集的较大菜花头单元, 这些菜花头单元承受较大的载荷, 容易成为镀层的薄弱区。同时, 纳米铜加入后镀层的组织呈连续的层状结构, 在接触应力的作用下, 裂纹在表层萌生后, 将以较快的速度沿层间扩展(图 6d)。因而在相同载荷下, 纳米铜的加入降低 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层的寿命。

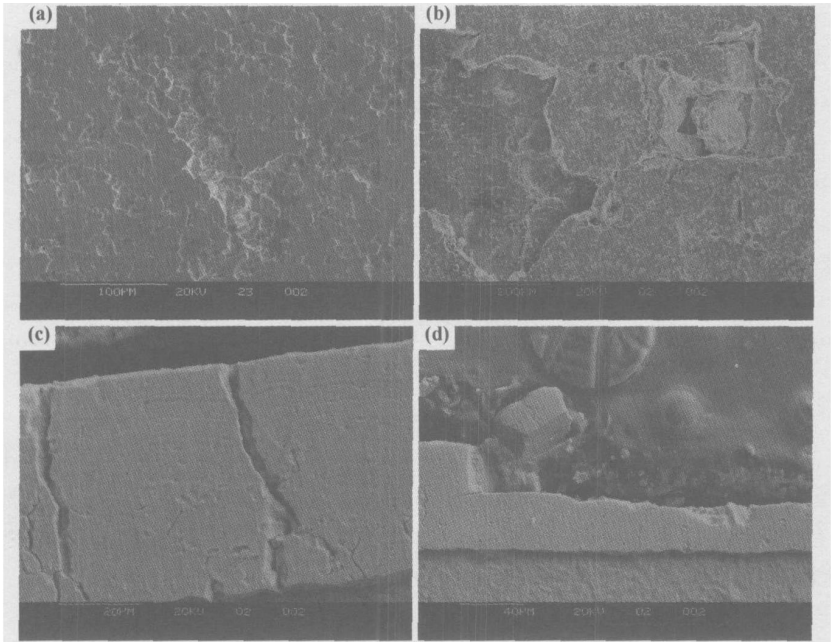


图 6 镀层滚道和断口截面的 SEM 照片 (a) $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$; (b), (c), (d) $n\text{-Cu} + n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$

Fig. 6 Fracture morphologies of the $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ coating track surface (a), $n\text{-Cu} + n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ coating track surface (b) and cross section (c), (d)

从图 6c 可见, 疲劳裂纹垂直贯穿整个镀层, 裂纹扩展倾角即裂纹与滚道面夹角为 90° 。根据 O' Regan 等的研究结果^[10], 接触疲劳裂纹为 II 型裂纹, 裂纹的扩展驱动力随裂纹扩展倾角的增大而增大。由于 $n\text{-Cu} + n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层的裂纹扩展倾角为 90° , 达到最大, 因此, 该镀层的裂纹扩展驱动力也最大, 其结果是裂纹的扩展速率很快。由图 6d 可见裂纹平行于镀层滚道面, 沿镀层的层间扩展, 使裂纹的扩展距

离最短, 最后断裂区呈脆性断裂。因此, $n\text{-Cu} + n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层的裂纹扩展速率快, 其疲劳寿命就很短。

3 结论

(1) 镀液中加入纳米铜颗粒能在一定程度上细化 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层表面形貌, 使 $n\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 镀层断面组织

(下转第 41 页)

N-ZrO₂, P-ZrO₂, S-ZrO₂ 试样,这与上述对试样承受热震温差及热应力的分析结果是一致的。由图 2 可见,氧化锆(标记为+)与钛酸铝(标记为++)的晶粒呈交错镶嵌结构,材料不易形成热震裂纹的扩展断裂,因而具有较高的抗弯强度、断裂能和抗热震性能。有望作为冶金连铸用氧化锆定径水口的更新材料。

3 结论

(1) 采用二氧化钛、 α -氧化铝、氧化锆原料,以 SiO₂-MgO, MgO-Fe₂O₃ 为复合添加剂,采用直接合成法可以制备出低热膨胀系数的 ATZ 材料。

(2) 随试样中 N-ZrO₂ 含量的提高或随着 ZrO₂ 稳定程度增加,ATZ 材料 RT~1000℃的热膨胀系数逐步降低,这与普通的多相材料热膨胀系数的计算结果相悖。

(3) 综合性能较为理想的 ATZ-5 试样,其抗弯强度为 39.15MPa,吸水率为 3.28%,热膨胀系数为 $4.46 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,抗热震性能优良,其能够承受的热震温差是原 P-ZrO₂ 试样的 1.62 倍。

参考文献

- [1] 王零森. 氧化锆陶瓷[J]. 陶瓷工程, 1997, 31(1): 40-44.
- [2] SHIN YU-SEON. Experimental evaluation of toughening mecha-

nisms in alumina-zirconia composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 82(5): 1229-1232.

- [3] LI Y, KHOR K A. Plasma spraying of Al₂O₃ and ZrSiO₄ to form ZrO₂-mullite composites [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1999, 14(5): 661-677.
- [4] JEF VLEUGELS, OMER VAN DER BIEST. Development and characterization of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (Y-TZP) composites with TiB₂, TiN, TiC, and TiC_{0.5}N_{0.5}[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 82(10): 2717-2720.
- [5] 陈沙鸥, 郭小龙, 戚凭, 等. 纳米 SiC 颗粒对 Al₂O₃ 基体中 ZrO₂ 约束稳定的影响[J]. 材料工程, 2002, (7): 16-19.
- [6] 翟华峰, 李建保, 张淑霞, 等. 原位选择性氮化法制备 t-ZrO₂-TiN 复合粉料[J]. 材料工程, 2002, (1): 32-35.
- [7] CERCHEZ L, CONSTANTINESCU S. Composite materials with ZrO₂-TiO₂ matrix and ZrO₂ containing ceramic fibres[J]. British Ceramic Transactions, 2001, 99(6): 260-265.
- [8] 王志发, 张恩堂, 张玲. 钛酸铝坩埚的制备及抗热震机理[J]. 耐火材料, 1996, 30(2): 96-98.
- [9] 宋作人. 氧化锆及其电熔复合耐火原料[J]. 耐火材料, 1998, 32(6): 352-355.
- [10] 金格瑞 W D. 陶瓷导论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 610-611.

基金项目: 河北省科技攻关计划项目(03212218)

收稿日期: 2004-06-14; 修订日期: 2005-03-21

作者简介: 王榕林(1964-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为高温结构材料, 联系地址: 河北省唐山市新华西道 46 号河北理工大学材料学院(063009)。

(上接第 37 页)

发生从大量的树枝状结构到层状结构的转变,但表面形貌存在局部粗大现象。

(2) 在 140N 载荷下,纳米铜颗粒的加入大幅度降低 t-SiO₂/Ni 镀层的接触疲劳寿命。

(3) 失效分析表明,镀层寿命降低的原因是 t-Cu + t-SiO₂/Ni 镀层的疲劳裂纹扩展驱动力达到最大,疲劳裂纹沿 t-Cu + t-SiO₂/Ni 镀层的层间扩展,呈脆性断裂。

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. 323-337.
- [2] CLARKE R D. Dalic selective brush plating and anodising [J]. Adhesion & Adhesives, 1999, 19(2-3): 205-207.
- [3] DINI J W. Brush plating recent property data [J]. Metal Finishing, 1997, 95(6): 88-93.
- [4] 徐建, 黄海, 史小强. 电刷镀技术在氧化锌电阻片成型模具修复中的应用[J]. 电瓷避雷器, 1999, 2: 40-43.

[5] 张天顺, 李耀红, 张晶瑞. 电刷镀镍及镍磷非晶态合金镀层性能研究[J]. 电镀与环保, 1999, 19(1): 13-16.

- [6] 吕钊钦, 聂成芳, 王乃钊. 电刷镀新技术研究与应用[J]. 机械工程材料, 1999, 23(3): 22-25.
- [7] DIAZ J A, PASSARELLI M, BERRIOS J A, et al. Fatigue behavior of a 4340 steel coated with an electroless Ni-P deposit [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(1): 45-56.
- [8] 黄燕滨. 刷镀层抗接触疲劳性能研究[D]. 北京: 装甲兵工程学院, 1987.
- [9] 华希俊, 陈嘉真. 金属基-陶瓷电刷镀复合镀层高温摩擦磨损性能研究[J]. 中国机械工程, 1995, 6(2): 51-54.
- [10] O' REGAN S D, HABN G T, RUBIN C A. The driving force for model II crack growth under rolling contact [J]. Wear, 1985, 101: 333-346.

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50235030)

收稿日期: 2005-01-10; 修订日期: 2005-03-30

作者简介: 蒋斌(1975-), 男, 工学博士, 讲师, 博士后, 主要从事复合镀层和轻合金材料的研究, 联系地址: 重庆大学材料学院(400044)。