

第四次学术会议论文选载

镍基自润滑减摩复合镀层的研究

郭鹤桐* 唐致远

This article presents a research procedure of two kinds of self-lubricating(antifriction)composite coatings of Ni-BN and Ni-(CF)_n with nickel as the substrate holder. The contents of particles, the hardness of coatings, the behavior at high temperature, the properties of antifriction and resistance to abrasion have been checked and investigated. It has been proved that the self-lubricating composite coatings of the new version has the following advantages: refractoriness, resistance to corrosion, nonexistence of waste gas that pollutes the environment, low vapour pressure as well as low coefficient of friction and long service life-span. So it opens up broad prospects for space navigation, and mechanical, electronic, metallurgical, chemical and many other fields of industry.

前 言

减少机械摩擦件和模具的摩擦与磨损问题的研究,在当前努力提高生产经济效益的任务中,是一项意义重大的课题。据1966年英国发表的一篇资料报导,由于他们注意到较好地將摩擦学知识用于生产实践,每年可节约五亿英镑以上。

添加固体或液体润滑剂作为减摩的有效措施,已经广泛地应用于生产。但是,由于固体或液体润滑剂难以紧密地粘附于机件表面,使用一段时间后就会大量地脱落,因而,必须不断地补加新的润滑剂,才能使机件保持一定的润滑性。这在使用中非常不便。另外,在某些特殊情况下,例如高温或高真空条件下工作的机件,不允许使用一般的固体或液体润滑剂。在摩擦接触面上镀复一定厚度的韧性金属(例如铅锡合金等)使之起到自润滑作用,是解决这类问题的一种方法。近年来,有些人又提出把具有自润滑性能的固体微粒与金属共沉积形成减摩复合材料,以降低机械零部件的摩擦与磨损^[1, -3]在生产实践中已经取得了一些良好的效果。这种减摩复合材料具有耐高温、耐腐蚀、无废气污染、蒸气低($<10^{-9}$ g)、摩擦系数小、使用寿命长等优点。因而它在宇航、机械、电子、冶金、化工等许多工业领域中有着广阔的发展前途。

* 天津大学应用化工系

我们研究的是以镍为基质金属，分别与氮化硼和氟化石墨形成的Ni—BN和Ni—(CF)_n自润滑减摩复合镀层。我们对这些镀层的硬度，耐高温性能，减摩性能和磨损情况，进行了测量和研究，它为制备抗高温的干式润滑材料和摩擦学的研究提出了一条新的途径。

实 验 方 法

实验中使用普通的镀镍溶液进行电镀，其组成如下：

NiSO ₄ ·6H ₂ O	250克/升
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45克/升
H ₃ BO ₃	40克/升
pH	4.3

所选用的BN和(CF)_n微粒的粒度均在0.5微米以下。由于(CF)_n是憎水性的固体微粒^[4]，故在将它们加入镀液前应先进行润湿处理。将微粒加入镀液后通过搅拌使之充分悬浮，阴极附近的镀液流速为8.8厘米/秒。

复合电镀实验条件如下：

电流密度：	10安/分米 ²
温 度：	50℃
电镀时间：	20分钟

在镀液中微粒含量不同的条件下进行电镀。用重量法分别测出相应复合镀层中微粒的含量（以体积百分数表示）。分析方法如下：

将复合镀层自基体上剥下后称重，然后以1:1的HNO₃溶解镀层，再用1G6的耐酸漏斗过滤、干燥、称重。最后求出微粒在镀层中的含量。

以631型显微硬度计测量各种复合镀层的显微硬度。

以摩擦磨损试验机对复合镀层的摩擦系数和磨损情况进行测量*。

实验条件如下：

负 载：	2 千克
摩擦面压强：	6.67 千克/厘米 ²
磨 轮 直 径：	50 毫米
磨 轮 材 料：	45# 钢
磨 轮 转 速：	200 转/分
磨 损 时 间：	15 分钟

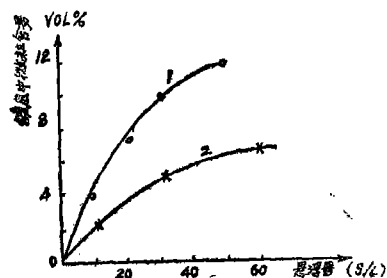
为了检验减摩复合镀层的耐高温性能，我们将镀层在氮气氛下加热700℃，恒温2小时，然后，再在相同的条件下测试它们的显微硬度和摩擦系数。

用扫描电镜对纯镍和复合镀层的表面及断面进行观察并拍摄了部分扫描电镜显微照片。

* 摩擦系数实验由天津大学机零教研室协助进行。

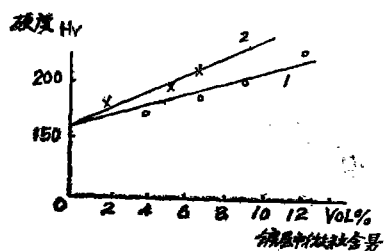
实 验 结 果 及 讨 论

实验测出的复合镀层中微粒含量与镀液中微粒悬浮量的关系示于图一中。由图中可以看出，随着镀液中微粒悬浮量的增加，镀层中微粒含量也增大。镀液中 $(CF)_n$ 悬浮量由30克/升提高到60克/升时，复合镀层中 $(CF)_n$ 的含量仅由5.3%增加到6.5%，进一步提高 $(CF)_n$ 在镀液中悬浮量，复合镀层中 $(CF)_n$ 含量的变化并不太明显。但是，当镀液中BN的悬浮量由30克/升提高到50克/升时，复合镀层中BN的含量却可由9.0%增加到12.0%。如果使镀液中BN的悬浮量进一步增加，则镀层中BN的含量还会显著地增加。但是我们发现，当复合镀层中BN含量超过12.0%时，镀层将明显地变脆。因此，应将镀液中BN微粒的悬浮量控制在30克/升以下为宜。



图一、复合镀层中微粒含量与溶液中微粒悬浮量的关系

1 — Ni-BN;
2 — Ni- $(CF)_n$



图二、复合镀层的显微硬度与镀层中微粒含量的关系

1 — Ni-BN;
2 — Ni- $(CF)_n$

由实验测量出的镀层显微硬度与镀层中微粒含量间的关系（见图二）。可以看出，镀层的显微硬度随镀层中微粒含量的增加而增大。这是由于微粒对镀层的弥散强化作用所致。

当BN或 $(CF)_n$ 微粒与基质金属镍共沉积时，由于金属晶面上存在有这类微粒，因而使晶面上出现了比纯镍晶面更多的缺陷。这些缺陷为镍的电沉积提供了更多的生长点，在晶粒生长过程中，使晶格的位错密度增大，因而镀层得以强化。

Orowan^[5]根据运动位错线受到弥散微粒的阻碍、弯曲，绕过微粒，同时在微粒周围留下位错圈，导出了微粒弥散金属基复合材料的剪切屈服强度的增量 ($\Delta\tau$) 与相邻两微粒间的平均距离 (λ) 成反比^[6]：

$$\Delta\tau \propto \frac{1}{\lambda}$$

另外，根据Lamb等人的计算^[7]，可近似地将镀层的维氏硬度 (H_v) 与剪切屈服度 (τ) 的关系表示为：

$$H_v \sim C\tau$$

式中C为由材料特性所决定的常数。

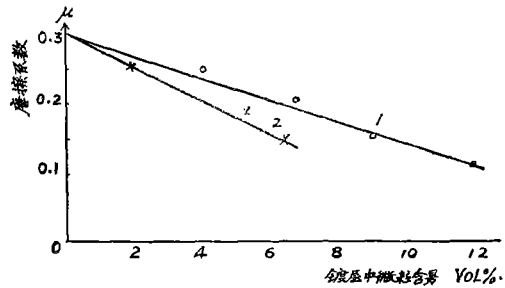
由上面两式可得出：

$$\Delta H_v \propto \frac{1}{\lambda}$$

式中 ΔH_v 是由于弥散微粒进入金属所引起的材料硬度的增大值。

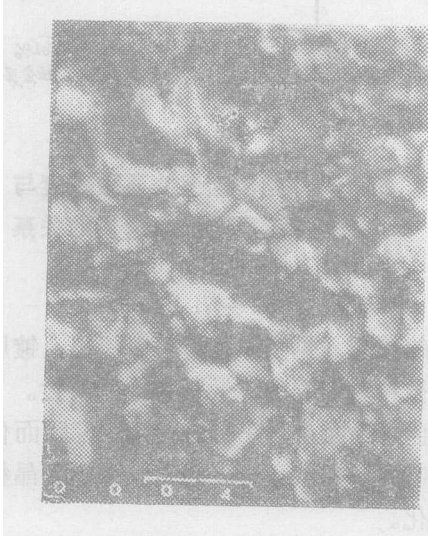
从上式我们可以看出，镀层硬度的增加与镀层中相邻微粒间的平均距离成反比。如果微粒在复合镀层中分散得很均匀，那么复合镀层的硬度将随着镀层中微粒含量的增加而增大。图二中的实验结果与上述理论关系基本上一致。

由图三表示的复合镀层摩擦系数与镀层中微粒含量的关系，可以看出这两种减摩复合镀层的摩擦系数均随镀层中微粒含量的增加而降低。在机件摩擦面工作过程中，存在于镀层中的BN或 $(CF)_n$ 微粒（见图四一图七），伴随着基质金属的磨损，将不断地脱落而补充到摩擦面上，起到润滑、减摩的作用。在这种情况下，复合镀层中微粒含量越多，则镀层的摩擦系数也就越小。



图三、复合镀层的摩擦系数与镀层中微粒体积含量之间的关系

- 1 —— Ni - BN;
- 2 —— Ni - $(CF)_n$



图四、纯镍镀层的表面二次电子象 (x 2700)



图五、Ni - $(CF)_n$ 复合镀层的表面二次电子象 (x 2700)

表1 各种镀层的磨损实验结果

	纯镍镀层	Ni - BN (82%)	Ni - $(CF)_n$ (6.5%)
磨损量 (克/分厘米 ²)	9.11×10^{-4}	4.40×10^{-5}	6.67×10^{-5}

如上所述，复合镀层中微粒含量增加时，镀层的硬度提高，摩擦系数降低。因此，材料

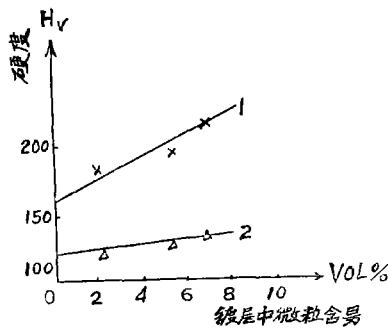


图六、Ni-BN复合镀层的表面二次电子象 (x 2700)



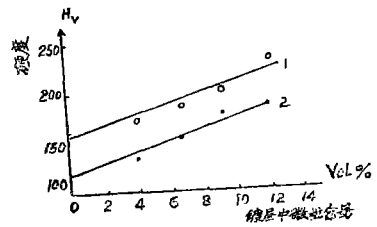
图七、Ni-(CF)_n复合镀层的断面二次电子象 (x1200)

的磨损量应当明显地减少。由表 1 我们可以看出, Ni-BN和Ni-(CF)_n两种复合材料的磨损量, 均比纯镍镀层减少了约一个数量级。也就是说, 这种复合材料的使用寿命, 可比纯镍镀层提高将近十倍左右。



图八、高温处理前后Ni(CF)_n复合镀层硬度的比较

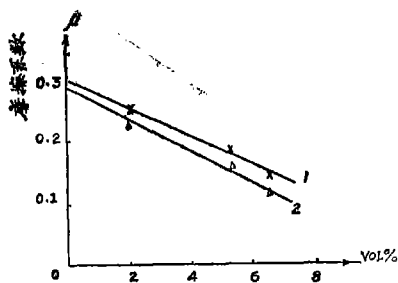
1—未经高温处理; 2—经过高温处理



图九、高温处理前后Ni-BN复合镀层硬度的比较

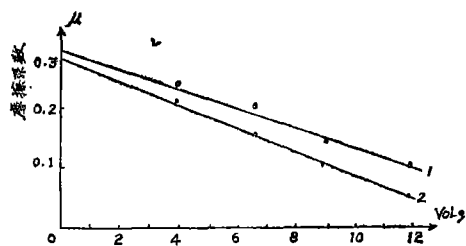
1—未经高温处理; 2—经过高温处理

将Ni-BN和Ni-(CF)_n两种减摩复合镀层在700℃下高温处理后, 再测量其硬度和摩擦系数, 实验结果如图八——图十一所示。由图八和图九可以看出, 经高温处理后, 复合镀层的硬度显著降低。图十和图十一表明, 高温处理也将使复合镀层的摩擦系数有所减小。这是因为复合镀层在高温处理过程中, 基质金属镍经受了退火, 使得电沉积的镍晶格中的缺陷减少, 晶粒变粗, 质变软, 因而镀层的硬度明显降低。另一方面, 在高温下表面金属部分重结晶, 使得表面能有所下降, 镀层表面变得较为平滑些, 加以基质金属变软, 因而容易磨合, 故摩擦系数有所减小。经测试结果表明, 这两种复合镀层经高温处理后其减摩性能仍然良好。它们为提高模具等机件寿命的研究, 开辟了一条新的途径。



图十、高温处理前后Ni - (CF)_n
复合镀层摩擦系数的比较

1 —— 未经高温处理； 2 —— 经过高温处理



图十一、高温处理前后Ni - BN
复合镀层摩擦系数的比较

1 —— 未经高温处理； 2 —— 经过高温处理

结 论

应用复合电镀的方法可以制备出Ni - BN 和 Ni - (CF)_n自润滑减摩复合镀层。这类复合镀层的硬度随镀层中微粒含量的增加而提高，镀层的摩擦系数随镀层中微粒含量的增加而减小。这种复合材料的磨损量远远小于纯镍。复合镀层经高温处理后，仍然具有良好的摩擦性能。这就为它们在模具等机件中的应用提供了可能。

参 考 文 献

- [1] 松本诚臣, 实务表面技术, No.3, 120, 1975
- [2] M.Pushpavanam et al., Electroplating and Metal Finishing, Vol.27, No.5, P.10-14, 1974
- [3] Charles E. Vest et al., Metal Finishing, Vol. 65, No. 11, P.52-58, 1967
- [4] 美国专利3,756,925自身能补充的固体润滑镀层及其制备方法
- [5] E.Orowan, J. Inst. Metals, 78, 451, 1947
- [6] 汪复兴, 金属物理, 机械工业出版社, 1980
- [7] V.A.Lamb, J. Electrochem. Soc., 117, 31, 1970

铝氧化封闭溶液中的防斑剂

目前, 国外已经找到一种防止铝氧化膜层在热水封闭过程中形成黑斑的方法, 即在热水封闭溶液中加入一种防斑剂来代替通常使用的镍盐。所谓的防斑剂, 可以是多羧酸盐、多羟基酸盐、多羟基羧酸盐及磷酸 [R·PO(OH)₂]。其中以磷酸的效果为最佳。

防斑剂的添加量一般为 2~3 g/l, 溶液的pH为5.5~6.5之间, 温度在95℃以上。至于封闭的时间则根据具体情况和要求来定。目前, 在欧洲的一些国家一般1求至少为2.5分钟/微米, 而美国则比共短4倍。

(晨光辑)