

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2014.03.008

电沉积裂纹 Ni-W 合金镀层的摩擦磨损性能

李东山, 徐立新, 王龙支

(兰州交通大学机电工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 采用电沉积法在 45# 钢表面制备了表面有裂纹和无裂纹两种 Ni-W 合金镀层, 研究了两种 Ni-W 合金镀层在干摩擦和润滑油条件下的摩擦磨损性能。研究结果表明, 与无裂纹 Ni-W 合金镀层相比, 裂纹 Ni-W 合金镀层的裂纹织构效应使得镀层在干摩擦和润滑油条件下表现为较低的摩擦系数和磨损率, 其磨损率在干摩擦时降低了 23%, 在润滑油条件下降低了 10%。结果表明, 裂纹沉积 Ni-W 合金涂层与无裂纹沉积 Ni-W 合金涂层相比, 具有更低的摩擦系数和磨损率作为干燥和润滑油条件下的表面纹理化的结果。

关键词: Ni-W 合金镀层; 裂纹织构; 摩擦系数; 磨损率

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Friction and Wear Properties of Electrodeposited Crack Ni-W Alloy Coating

LI Dong-shan, XU Li-xin, WANG Long-zhi

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Gansu Lanzhou 730070, China)

Abstract: Crack and crack-free Ni-W alloy coatings have been prepared on 45# steel surface by electroplating method. Friction and wear properties of the two coatings have been studied under dry and oil-lubricant conditions. Results show that compared with crack-free Ni-W alloy coating, the crack Ni-W alloy coating exhibits a lower friction coefficient and wear rate as a result of "surface texturing effect" under both dry and oil-lubricant conditions. And the wear rate has been reduced by 23% and 10% under dry condition and oil-lubricant condition respectively.

Keywords: Ni-W alloy coating; crack texture; friction coefficient; wear rate

引言

材料表面微造型技术, 又称作表面织构技术, 是通过机械、刻蚀及激光等加工手段, 对摩擦副表面进行细微的加工, 使表面形貌发生改变进而改进材料摩擦学性能。近年来, 表面织构技术已经在密封面、导轨及活塞运动系统等机械部件中应用, 在提高工件承载能力、延长服役寿命和减轻摩擦磨损中表现出了巨大潜力^[1-4]。适当的表面几何造型可

显著改善摩擦副材料的摩擦磨损性能, 延长其使用寿命, 对提高摩擦副表面性能和润滑效果具有较大的工程价值, 对节约能源、保护环境起到了重要的作用^[5-8]。

通常在电镀硬铬时会在镀层表面原位生成裂纹图案, 这种裂纹为“裂纹织构”。存在裂纹织构的镀层在摩擦磨损时起到了储存润滑油和磨屑的功能, 在很大程度上提高了硬铬镀层的摩擦磨损性能^[9]。尽管镀硬铬工艺使工程机械运动或传动部件的耐磨损

收稿日期: 2013-06-21

修回日期: 2013-09-09

能力及服役寿命得到大幅度提升,但硬铬施镀过程及其废液处理对人体和环境带来很大危害。

Ni-W 合金具有较高的抗拉强度、硬度及较好的摩擦耐磨性和耐蚀性,可作为功能性代铬镀层^[10-12]。通过设计类似硬铬裂纹织构来提高 Ni-W 合金镀层摩擦磨损性能是否可行,是值得研究、探讨的课题。本文制备了 W 质量分数小于 10% 的存在裂纹织构的 Ni-W 合金镀层^[13-14],考察了在干摩擦和油润滑条件下的摩擦磨损性能并与无裂纹 Ni-W 镀层做了比较,为推广应用代替裂纹铬的镀层提供实验数据和理论依据。

1 实验

1.1 镀液及工艺条件

实验采用两种镀液,镀液 1 采用柠檬酸盐溶液,主要成分 16 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 90 g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 27 g/L NH_4Cl , 16 g/L NaBr , 2 g/L 糖精, 0.08 g/L 1,4-丁炔二醇, 0.08 g/L 十二烷基硫酸钠,镀液 θ 为 75℃, pH 为 8.5, J_k 为 1 A/dm²。镀液 2 采用酸性镀液,主要成分 250 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 g/L H_3BO_3 , 50 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 8 g/L Na_2SO_4 , 2 g/L 糖精, 0.08 g/L 1,4-丁炔二醇, 0.08 g/L 十二烷基硫酸钠,镀液 θ 为 60℃, pH 为 3.5, J_k 为 15 A/dm²。所用化学试剂均为分析纯,用二次蒸馏水配制,采用硫酸或氢氧化钠调节 pH,使其保持恒定。阳极采用纯镍板,阴极为 45#钢试样, d 为 26 mm, δ 为 6 mm,电镀 t 均为 1 h。试样前处理按一般前处理方法。实验用 MD-30 型数控双脉冲电镀电源,加热装置为 DF-101S 集热式恒温加热器,在 500 mL 烧杯中施镀,磁力搅拌方式。

1.2 镀层性能测试

在 CSM-TRB 栓盘式摩擦实验机上进行摩擦磨损试验。摩擦的上试样是 $\Phi 6$ 的 GCr15 不锈钢球,下试样是 Ni-W 镀层。在室温下做线性往复式运动, f 为 5 Hz,振幅 5 mm,干摩擦载荷为 5 N,润滑油摩擦载荷为 20 N,润滑油型号是 CF-4 和 15W-40。试样磨损率用公式 $k = \frac{V}{SF}$ 计算,其中 V 为磨损体积,由表面轮廓仪读出的磨痕截面积乘以磨痕长度计算, S 是总的摩擦距离, F 是载荷。在 JSM-5600 LV 型扫描电子显微镜(SEM) 上观察镀层表面和磨痕形貌,用连接在扫描电子显微镜上的能谱仪(EDS)

分析镀层中 W 含量。镀层显微硬度采用 MV-5-VM 型显微硬度仪测定,载荷 0.49 N,加载 t 为 10 s,每个样品测试 10 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 镀层形貌分析

镀层的 EDS 分析结果见图 1。图 1(a) 为镀液 1 制备的无裂纹 Ni-W 合金镀层表面形貌和组成,由图 1(a) 可以看到,镀层表面均匀光整,没有产生裂纹;镀层中钨的原子数分数为 4.38%。由于镀液 1 采用柠檬酸(盐)体系,沉积时所用电流较小,得到无裂纹 Ni-W 镀层。图 1(b) 是镀液 2 制备的原位形成的裂纹织构化的 Ni-W 合金镀层表面形貌和组成,由图 1(b) 可以看出,镀层表面裂纹分布均匀,其中裂纹的形成主要与电镀过程中的氢脆和残余应力有关^[15];镀层中钨的原子数分数为 5.16%。镀液 2 采用酸性体系,沉积时所用电流较大,形成 Ni-W 镀层的裂纹源于沉积时镀层应力释放。

无裂纹 Ni-W 合金镀层 σ 是 878 HV,裂纹 Ni-W 合金镀层 σ 是 946 HV。与 Ni-Co 合金镀层类似, Ni-W 合金镀层结构亦为置换型固溶体结构^[16],其中 Ni 为溶剂原子、W 为溶质原子,合金镀层中的 W 引起了 Ni 晶格畸变。由于 W 原子半径比 Ni 原子半径大,所以镀层中 W 元素利于提高镀层显微硬度及降低晶粒尺寸。根据 K. R. Sriraman^[17] 分析结果可知, W 原子数分数在 5% 左右时 Ni-W 合金镀层的晶粒尺寸约为 20 nm。

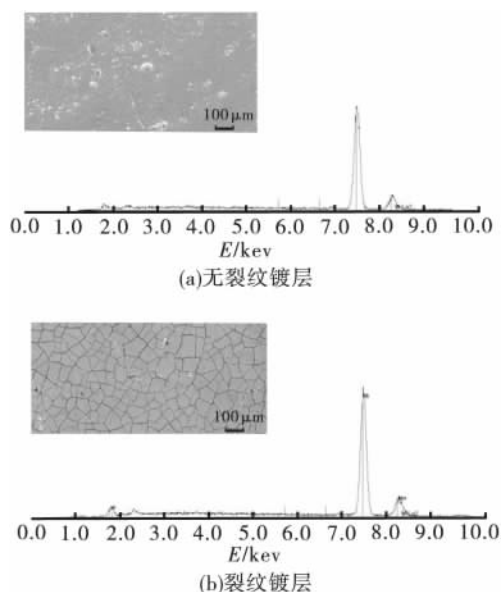


图 1 Ni-W 合金镀层表面形貌及成分分析

2.2 镀层的干摩擦磨损性能

Ni-W 合金镀层干摩擦实验结果见图2。

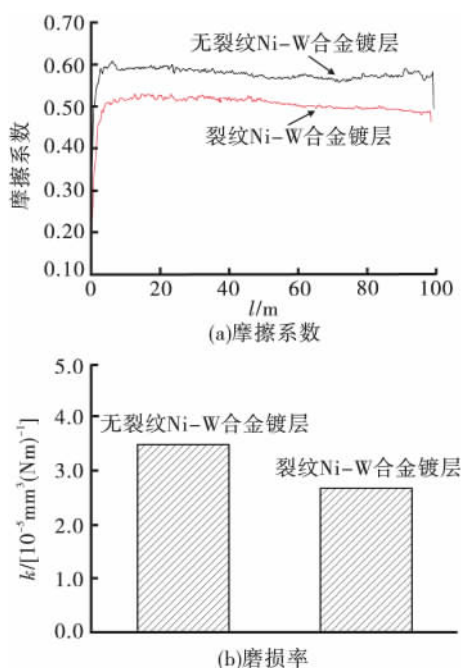


图2 干摩擦时两种Ni-W合金镀层的摩擦性能

图2(a)为干摩擦条件下无裂纹Ni-W合金镀层和裂纹Ni-W合金镀层的摩擦系数随距离变化曲线,载荷是5N,摩擦总距离是100m。两种镀层在摩擦初始阶段都出现了一个迅速上升的阶段,这主要是镀层表面微突体所引起的整体接触宏观应力场变为分散的微观应力场引起的^[18]。随着摩擦过程的进行,摩擦接触面上微突体发生塑性变形,镀层表面逐渐变得光滑,摩擦系数趋于稳定。图2(a)中裂纹Ni-W合金镀层的平均摩擦系数是0.50,无裂纹Ni-W合金镀层的平均摩擦系数是0.57,裂纹Ni-W合金镀层的平均摩擦系数明显低于无裂纹Ni-W合金镀层的平均摩擦系数,说明Ni-W合金镀层裂纹织构效应具有良好的减摩功效。这主要是由于镀层表面的裂纹织构减小了摩擦表面的接触面积,储存了磨损颗粒,从而减少摩擦表面的磨粒磨损和犁沟同时降低了黏着效应的作用^[18-21]。图2(b)为干摩擦时两种Ni-W合金镀层的磨损率,裂纹Ni-W合金镀层的磨损率是 $2.68 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{Nm}$,无裂纹Ni-W合金镀层的磨损率是 $3.49 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 。与无裂纹Ni-W合金镀层相比,裂纹Ni-W合金镀层的磨损率降低了23%,说明Ni-W合金镀层裂纹织构效应提高了镀层耐磨损能力。裂纹Ni-W合金镀层的减磨功效是由于在摩擦过

程中产生的磨屑储存在了裂纹中,减小了磨粒磨损。

Ni-W合金镀层干摩擦试验的表面形貌见图3。图3(a)为无裂纹Ni-W合金镀层的磨损表面形貌照片,磨损形式主要表现为严重磨粒磨损和塑性变形行为。沿着往复滑动方向上,磨损表面深浅不一的犁沟,犁沟两侧发生了一定量的塑性变形;同时磨损表面可观察到片状材料剥落现象,主要由于摩擦过程中“三体磨损”的硬质颗粒黏附在摩擦配件表面,对镀层表面产生了微观切削作用,进而严重影响磨损接触区正常的磨损,加速磨粒磨损。图3(b)为裂纹Ni-W合金镀层在干摩擦时的磨损形貌照片。图3(c)为裂纹Ni-W合金表面的放大形貌。通过比较可以看出,摩擦后镀层表面变得平整,在摩擦过程中产生的磨屑几乎全部储存在裂纹中,镀层表面很少,有效避免摩擦过程中产生的硬质颗粒对镀层表面磨粒磨损程度,摩擦表面始终保持正常接触状态。原因是裂纹织构薄膜表面形成了一种横向上软-硬交替结构薄膜。裂纹织构薄膜表面剥落总在靠近沟槽边缘处发生收缩并终止。这种横向梯度结构可以起到“缓冲带”的作用吸收断裂能量,同时有利于摩擦所引起的剪切应力的释放和抑制了薄膜脱落的扩大。裂纹织构的储存形貌和“缓冲带”作用的共同作用使薄膜具有优异的耐磨性能。

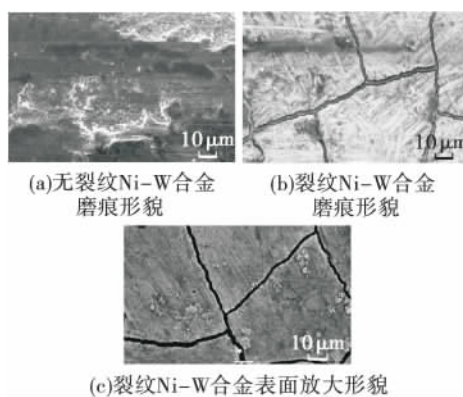


图3 Ni-W合金镀层干摩擦后表面形貌照片

2.3 镀层在油润滑下的摩擦磨损性能

Ni-W合金镀层在油润滑条件下的摩擦磨损性能试验结果见图4。图4(a)为Ni-W合金镀层的摩擦系数随距离变化曲线,载荷20N,摩擦距离400m。裂纹Ni-W合金镀层的平均摩擦系数小于无裂纹镀层,其中裂纹Ni-W合金镀层平均摩擦系数为0.101,无裂纹Ni-W合金镀层平均摩擦系数为0.106。表明在润滑情况下,Ni-W合金的裂纹织构起到了减摩作用。微细形貌润滑理论有别于经典润

滑理论,微细形貌润滑理论指出每个微细形貌区域存在压强分布,并且认为所产生的动压分布能够有效支撑外载荷^[22]。同时 Hamilton^[23]认为即使在两表面相互平行的条件下,也能提供足够的油膜压力支撑外部载荷,起到降低摩擦磨损的作用。裂纹织构化表面产生流体动压效应增加了薄膜承载能力、储存润滑介质给接触表面提供润滑剂以防止咬合^[24]。

图4(b)为Ni-W合金镀层的磨损率,其中裂纹Ni-W合金镀层的磨损率是 $6.91 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,无裂纹Ni-W合金镀层的磨损率是 $7.72 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。与无裂纹Ni-W合金镀层相比,裂纹Ni-W合金镀层的磨损率降低了10%,说明在油润滑摩擦过程中,由于织构形貌具有良好的流体动压性能、储油和储存磨屑等功效,使得裂纹Ni-W合金镀层有良好的减摩耐磨性能。

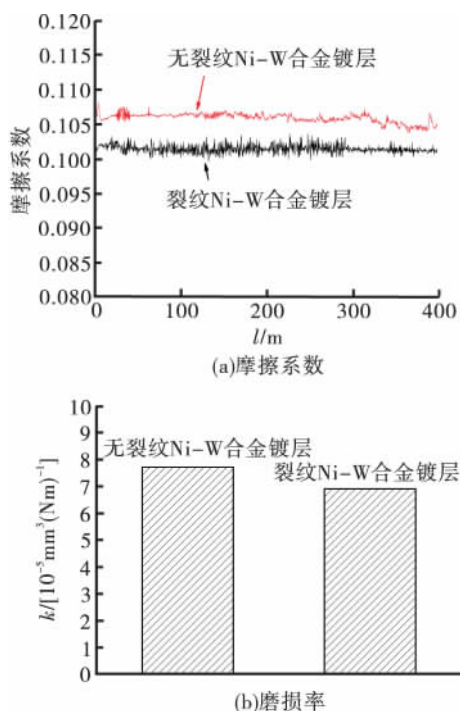


图4 油润滑摩擦时两种Ni-W合金镀层的磨损性能

在油润滑条件下Ni-W合金镀层磨损表面形貌照片见图5。图5(a)为无裂纹Ni-W合金镀层磨损表面形貌照片。由图5(a)可以观察到,无裂纹Ni-W合金镀层表面产生了材料剥落现象及犁削沟槽,主要表现为疲劳式磨损和塑性变形;由于镀层和钢球以点-面形式接触使其摩擦接触界面应力极大,超过镀层承载强度极限,使得镀层产生局部材料脱落,加速了Ni-W合金镀层的磨损^[25]。图5(b)为裂纹Ni-W合金镀层磨损形貌照片,磨损痕

迹几乎观察不到。镀层进行表面织构化后,在摩擦接触面形成的凹坑及沟槽通过捕获摩擦过程中所产生的磨屑,从而减小了三体磨损的发生;而存储在沟槽内部的润滑介质提高了摩擦副在边界润滑阶段的抗卡死能力^[24];在相对运动的平行表面间产生流体动压力,提高润滑膜刚度,延长动压润滑的发生范围,进而提高镀层的承载能力。这进一步证明了在润滑条件下,Ni-W合金镀层的织构效应具有一定的减摩抗磨作用。

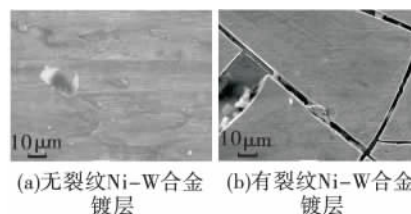


图5 油润滑摩擦时Ni-W合金表面形貌照片

实验结果证实了裂纹Ni-W合金镀层的织构效应使其表现出良好的减摩耐磨性能,然而实验过程中发现裂纹Ni-W合金镀层局部存在镀层剥落问题,主要与镀层脆性大及其与基材结合强度相对较弱有关。通过调整和优化镀层工艺条件改善裂纹镀层韧性及其膜基结合强度来提升裂纹Ni-W合金的摩擦磨损性能,正在进一步实验研究中。

3 结论

1) 采用两种不同工艺制备出表面裂纹织构的Ni-W合金镀层和表面无裂纹Ni-W合金镀层。

2) 相对于无裂纹Ni-W合金镀层,干摩擦条件下表面织构化的裂纹Ni-W合金镀层摩擦系数降低了0.07,磨损率降低了23%;油润滑条件下表面织构化的裂纹Ni-W合金镀层摩擦系数降低了0.005,磨损率降低了10%。

3) 裂纹Ni-W合金镀层的减摩耐磨性能主要归结为:在干摩擦下裂纹Ni-W合金镀层能捕获摩擦时产生的磨粒,从而减小摩擦过程中产生的硬质颗粒的三体磨损;在油润滑条件下,裂纹Ni-W合金镀层中的裂纹能储存润滑介质和磨屑,结合摩擦副的流体动压效果,有效提高了摩擦副在边界润滑阶段的抗卡死能力。

参考文献

- [1] 杨卓娟,韩志武,任露泉.激光处理凹坑形仿生非光滑表面试件的高温摩擦磨损特性研究[J].摩擦学学报,2005,25(4):374-378.

- [2] 万轶,熊党生.激光纹理化改善不锈钢摩擦性能的研究[J].哈尔滨工业大学学报,2006,38(7):137-139.
- [3] 刘一静,袁明超,王晓雷.表面织构对发动机活塞/缸套摩擦性能的影响[J].中国矿业大学学报,2009,38:866-871.
- [4] 汪家道,陈大融,孔宪梅.规则凹坑表面形貌润滑研究[J].摩擦学学报,2003,(23):52-55.
- [5] Wakuda M, Yamauchi Y, Kanzaki S, et al. Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact[J]. Wear, 2003, 254: 356-363.
- [6] 刘先兰,邵锦钟,金潇明.仿生非光滑表面耐磨性的影响因素[J].表面技术,2012,(01):92-94.
- [7] Sung I H, Lee H S, Kim D E. Effect of surface topography on the frictional behavior at the micro/nano-scale[J]. Wear, 2003, 254: 1019-1031.
- [8] 历建全,朱华.表面织构及其对摩擦学性能的影响[J].润滑与密封,2009,(34):94-97.
- [9] 朱自华.浅析微裂纹蚀的电镀工艺[J].电镀与精饰,2000,22(4):27-28.
- [10] 周婉秋,郭鹤桐,姚素薇.电沉积镍-钨非晶态合金及其耐蚀性[J].材料保护,1996,29(11):6-9.
- [11] 李振良,杨防祖,姚士冰,等.镍钨合金电结晶机理[J].厦门大学学报(自然科学版),1999,38(2):230-234.
- [12] Younes O, Gilead E. Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys[J]. Electrochem Solid-state Lett. 2000, 3(12):543-545.
- [13] 吴化,韩双,吴一.电沉积方法制备纳米晶 Ni-W 合金工艺研究[J].表面技术,2009,38(2):65-69.
- [14] Eliaz N, Sridhar T M, Gileadi E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 2893-2904.
- [15] Rupert Timothy J, Schuh Christopher A. Sliding wear of alloy Ni-W: Structural evolution and the apparent breakdown of Archard scalings[J]. Acta Materialia, 2010, 58: 4137-4148.
- [16] Liping Wang, Gao Y, Xu T, et al. Graded composition and structure in alloy Ni-Co alloys for decreasing internal stress and improving tribological properties[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38: 1318-1324.
- [17] Sriraman K R. Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited alloy Ni-W alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 418: 303-311.
- [18] Hogmark S, Hedenqvist P. Tribological characterization of thin hard coatings[J]. Wear, 1994, 179(1/2): 147-154.
- [19] 刘明朗,黄忠佳.激光表面织构在摩擦学中的应用[J].材料保护,2012,(05):48-50.
- [20] 赵文杰,王立平,薛群基.织构化提高表面摩擦学性能的研究进展[J].摩擦学报,2011,(06):22-31.
- [21] 纪敬虎.摩擦副表面微凹形槽织构相关摩擦学理论及实验研究[D].江苏:江苏大学,2012:2-3.
- [22] Anno J N, Walowit J A, and Allen C M. Microasperity Lubrication[J]. ASME Journal of Lubrication Technology, 1968(91):351-355.
- [23] Hamilton D. B, Walowit J A, Allen C M. A Theory of Lubrication by Microirregularities[J]. ASME Journal of Basic Engineering, 1966(88):177-185.
- [24] 丁奇.微尺度织构化非晶碳基薄膜的可控制备及其摩擦学行为[D].兰州:兰州化学物理研究所,2012:33-34.
- [25] 陈亚军,王志平,纪朝辉,等.等离子与电弧喷涂 Ni-Cr-Al 镀层结合强度和磨粒磨损性能[J].材料热处理学报,2011,32(2):119-123.

(上接第4页)

参考文献

- [1] 蒲德礼,龚苹.镀镍液中铁杂质的影响及处理方法[J].电镀与涂饰,2006,26(5):31-32.
- [2] Yusuke Kowase, Nabeen Shrestha K, Tetsuo Saji. Preparation of coloured composite films of Ni/organic pigments by immersion plating over zinc surface[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 5526-5531.
- [3] 栾清华,陈锋,陈艳芳.镀液中锌镍含量比对酸性液电镀 Zn-Ni 合金的影响[J].热加工工艺,2009,38(12):99-103.
- [4] Parijat Bhatnagar, Free Michael L. Selective electrodeposition of zinc-nickel alloy through porous medium[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6083-6087.
- [5] Kavitha B, Santhosh P, Renukadevi M, et al. Role of organic additives on zinc plating[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 3438-3442.
- [6] 卢瑶琳,刘天成,李晓刚.电沉积铁镍合金纳米晶薄膜微结构与耐蚀性能[J].材料科学与工艺,2013,21(1):31-42.
- [7] Mosavat S H, Shariat M H, Bahrololoom M E. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings[J]. Corrosion Science, 2012, 59: 81-87.
- [8] Li G Y, Lian J S, Niu L Y, et al. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 191: 59-67.
- [9] Byk T V, Gaevskaya T V, Tsybul'skaya L S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 5817-5823.