

电沉积 Ni-La₂O₃ 纳米复合镀层的 摩擦磨损性能

薛玉君, 朱 荻, 靳广虎, 赵 飞

(南京航空航天大学 机电学院, 江苏 南京 210016)

摘要: 用复合电沉积方法制备了 Ni-La₂O₃ 纳米复合镀层, 研究了 La₂O₃ 纳米颗粒含量对纳米复合镀层摩擦磨损性能的影响, 并用扫描电子显微镜分析了其磨损机理。结果表明, 在干摩擦条件下, 随着 La₂O₃ 纳米颗粒含量的增加, 纳米复合镀层的摩擦系数降低, 耐磨性能提高; La₂O₃ 质量分数为 3.1% 的纳米复合镀层的摩擦系数最低, 耐磨性能最佳; 纯 Ni 镀层呈现严重的粘着磨损特征, 而纳米复合镀层主要呈现轻微磨粒磨损特征。

关键词: 电沉积; Ni-La₂O₃ 纳米复合镀层; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3; TQ153.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2005)01-0001-06

近年来, 纳米复合镀层(涂层)的制备及其摩擦学性能研究受到了广泛关注^[1,2]。将纳米固体颗粒引入镀液中, 利用其与金属离子的共沉积, 可以得到具有特殊性能的纳米复合镀层^[3]。同普通复合镀层相比, 纳米复合镀层通常具有更高的硬度以及更好的耐磨、减摩和耐蚀性能, 是一种具有重要应用价值的纳米复合材料^[1,4]。迄今, 复合电沉积中采用的纳米颗粒主要有 Al₂O₃、SiC、ZrO₂ 及 TiO₂ 等^[5~9]。稀土氧化物 La₂O₃ 具有近似于层状的六方晶体结构, 其作为高温润滑材料已得到了广泛应用^[10,11]。纳米 La₂O₃ 与镍共沉积形成的复合镀层在高温下具有优良的抗氧化性能, 这是因为 La₂O₃ 纳米颗粒能减小裂纹产生和扩展几率所致^[12]。但目前有关 La₂O₃ 纳米颗粒对复合镀层摩擦磨损性能影响的研究报道很少。鉴于此, 本文作者采用复合电沉积方法制备了不同 La₂O₃ 纳米颗粒含量的 Ni-La₂O₃ 纳米复合镀层, 并考察了复合镀层的摩擦磨损性能。

1 实验部分

1.1 试样制备

试验采用的稀土 La₂O₃ 纳米颗粒的平均粒径为 60 nm, 纯度大于 99.99%。以电解镍板作为阳极, 不锈钢片作为底材, 采用复合电沉积方法制备 Ni-La₂O₃ 纳米复合镀层。电沉积前, 对不锈钢基体进行

磨光、清洗及稀酸浸蚀活化等前置处理, 以增强镀层与基体的结合强度。所采用的电解液配方及工艺条件为: 400 g/L Ni(NH₂SO₃)₂ · 4H₂O, 15 g/L NH₄Cl, 30 g/L H₃BO₃, 0.1 g/L 十二烷基硫酸钠, 0~30 g/L 纳米 La₂O₃; 电流密度 2 A/dm², 温度 50℃, 磁力搅拌。所制备的镀层厚度为 80~100 μm。

1.2 性能测试

采用 LEO-1530VP 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察镀层及其磨损表面形貌, 采用能谱仪 (EDS) 测定镀层中 La 的质量分数, 通过换算得到镀层中 La₂O₃ 纳米颗粒的含量。采用 HXS-1000A 型显微硬度计测量镀层的显微硬度, 载荷 0.5 N, 加载时间 10 s, 取 5 点平均值作为镀层的显微硬度。利用类似于销-盘式摩擦磨损试验机, 在室温干摩擦条件下评价 La₂O₃ 纳米颗粒含量不同的几种镍基纳米复合镀层的摩擦磨损性能; 试样尺寸为 20 mm × 50 mm × 1 mm, 偶件为 45# 钢环 (内径 97 mm, 外径 105 mm, 厚度 11 mm, 表面硬度 53~58 HRC, 同复合镀层接触端面表面粗糙度 R_a = 0.3~0.5 μm); 摩擦副接触形式为面接触; 转速 300 r/min, 载荷 15 N, 试验时间 10 min。通过测量摩擦力矩 T 确定摩擦系数, 按 $\mu = T / (p \times r)$ 计算摩擦系数, 其中 p 为载荷, r 为偶件钢环的半径。试样磨损前后均经丙酮清洗, 用精度为 0.1 mg 的电子分析天平测定试样的磨损质量损失。

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (2002032192); 国防预研基金资助项目 (1500E002)。

收稿日期: 2004-03-18; 修回日期: 2004-06-17; 联系人薛玉君, email: yjxue2000@yahoo.com.cn

作者简介: 薛玉君, 男, 1971 年生, 博士, 目前主要从事纳米复合材料制备及其摩擦学性能研究, 现工作单位河南科技大学机电学院



2 结果与讨论

2.1 镀层的显微硬度

表 1 列出了 Ni 及不同组成的 Ni 基复合镀层的显微硬度测试结果。可以看出, 含 La_2O_3 纳米颗粒的

复合镀层的显微硬度明显比纯 Ni 镀层的高, 且复合镀层的显微硬度随纳米颗粒含量的增加而增大。这表明引入 La_2O_3 纳米颗粒可以有效地提高 Ni 镀层的显微硬度。其原因在于, 一方面 La_2O_3 纳米颗粒具有弥散强化效应^[13], 可阻碍金属基体的位错运动并限制晶界

表 1 Ni 及不同组成的 Ni 基复合镀层的显微硬度测试结果

Table 1 Microhardness of Ni coating and Ni-based composite coatings of different compositions

Sample No.	Coating	Concentration of La_2O_3 in electrolyte / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	La_2O_3 content in coating w /%	Microhardness HV
1	Ni	0	0.0	307.3
2	Ni La_2O_3	5	1.1	409.7
3	Ni La_2O_3	10	1.5	460.5
4	Ni La_2O_3	20	2.8	513.2
5	Ni La_2O_3	30	3.1	537.8

滑移, 从而提高显微硬度; 另一方面, 纳米颗粒作为新的晶核生长点可使晶粒增长速度减缓, 并导致镀层中的晶粒细化, 从而显著提高材料的力学性能。

2.2 纯 Ni 镀层和 Ni 基复合镀层的微观形貌

图 1 和图 2 分别示出了纯 Ni 镀层和 Ni 基纳米

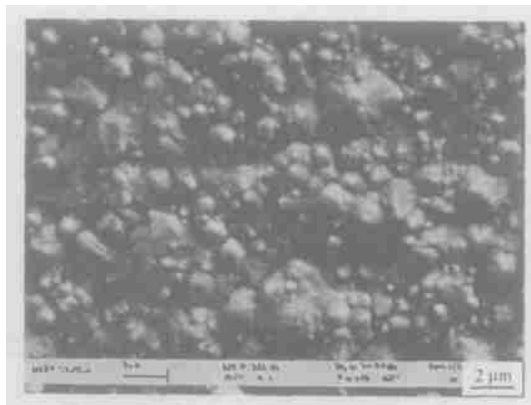


Fig 1 SEM morphology of pure Ni coating

图 1 纯 Ni 镀层表面形貌 SEM 照片

复合镀层的表面形貌 SEM 照片。可见, 纯 Ni 镀层的晶粒粗大且组织不均匀; 而 Ni 基纳米复合镀层的晶粒细小、组织较致密。与此同时, La_2O_3 纳米颗粒的含量越高, 则其晶粒细化特征越明显[见图 2(a, b 和 c)]。据此可知, 引入 La_2O_3 纳米颗粒对 Ni 镀层具有细晶强化作用, 可改善镀层的微观组织, 提高其显微硬度, 从而改善其摩擦磨损性能。

2.3 镀层的摩擦磨损性能

图 3 示出了 La_2O_3 纳米颗粒含量对镀层摩擦系数及磨损质量损失的影响。可以看出, 纳米复合镀层的摩擦系数均比纯 Ni 镀层的小, 且随着纳米颗粒含量的增加而降低, 当 La_2O_3 含量为 3.1% 时, 纳米复

合镀层的摩擦系数最低, 而纯 Ni 镀层的摩擦系数最大[见图 3(a)]。与此同时, 纯 Ni 镀层的磨损质量损失最大; La_2O_3 含量较低 (1.1%) 的复合镀层的磨损质量损失同纯 Ni 镀层的相比有所降低; 随着纳米 La_2O_3 含量的增加, 复合镀层的磨损质量损失显著降低; 当 La_2O_3 含量提高到 3.1% 时, 相应的纳米复合镀层的磨损质量损失降低至纯 Ni 镀层的约 1/6, 显示出优良的耐磨性能。

2.4 镀层磨损表面形貌分析

图 4 示出了纯 Ni 镀层及不同组成的 Ni 基纳米复合镀层磨损表面形貌 SEM 照片。可以看出, 纯 Ni 镀层磨损表面存在撕裂和大片层剥落迹象, 呈现严重粘着磨损特征[见图 4(a)]。这主要是由于硬度较低、纯 Ni 镀层在干摩擦条件下的承载能力较差, 在摩擦热的作用下易发生软化和粘着剥落所致。含 1.1% La_2O_3 的纳米复合镀层磨损表面的粘着和犁沟迹象依然较明显[见图 4(b)], 但是未出现大片剥落。这同图 3(b) 所示结果一致, 表明即使镀层中的纳米颗粒含量较低, 其依然可起一定的弥散强化作用, 从而在一定程度上减轻磨损。随着 La_2O_3 纳米颗粒含量的提高, 复合镀层磨损表面粘着和犁沟迹象逐渐减轻[参见图 4(c 和 d)], 当 La_2O_3 纳米颗粒含量为 3.1% 时, 相应的纳米复合镀层的粘着和磨粒磨损迹象极为轻微[参见图 4(e)]。这同其相应的抗磨性能相一致[参见图 3(b)]。

可以认为, La_2O_3 纳米颗粒之所以能够显著改善 Ni 基复合镀层的摩擦磨损性能, 其主要原因在于纳米颗粒的弥散强化效应及晶粒细化效应。与此同时, 镶嵌在复合镀层中的纳米颗粒在摩擦过程中随着复合镀层的磨损而逐渐裸露于接触表面并起承载作用,

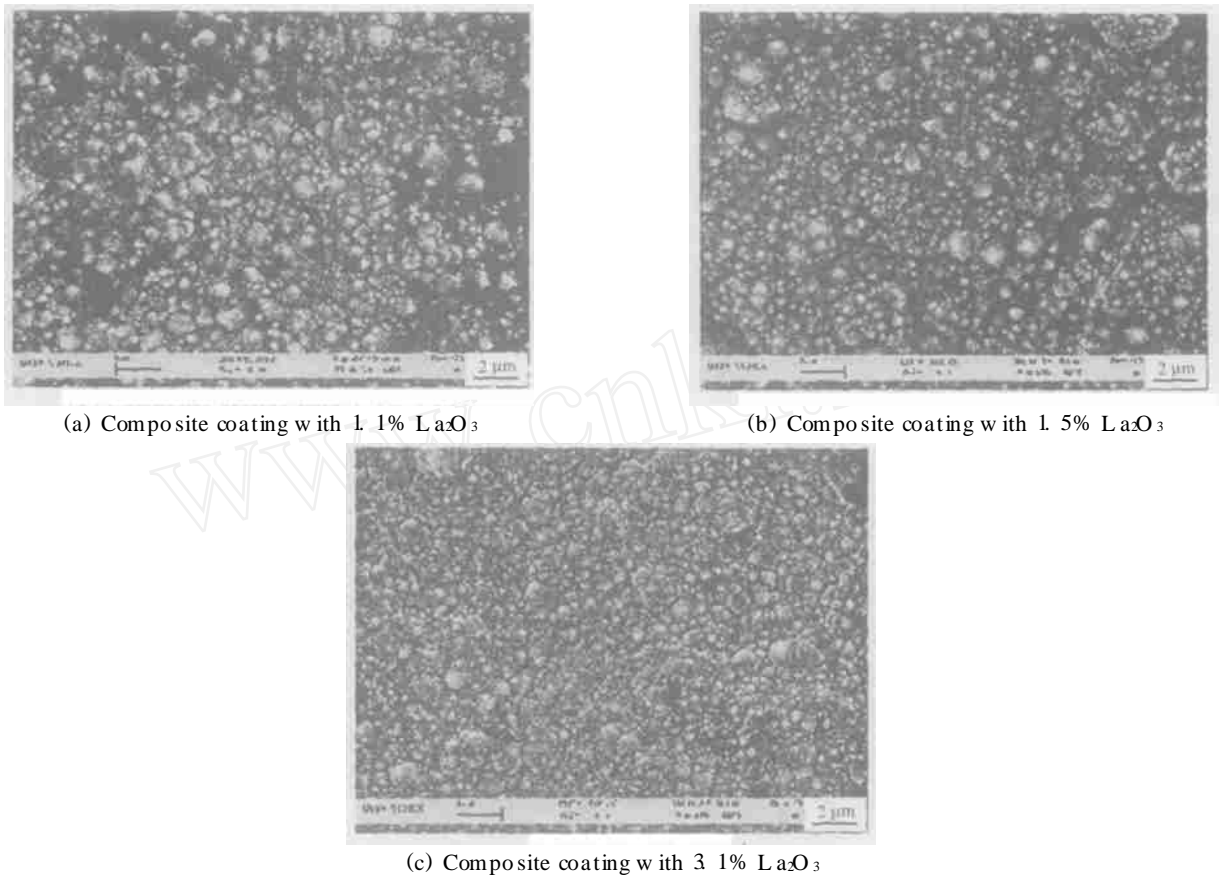


Fig 2 SEM morphologies of nanocomposite coatings with different compositions
图 2 不同组成的纳米复合镀层的表面形貌 SEM 照片

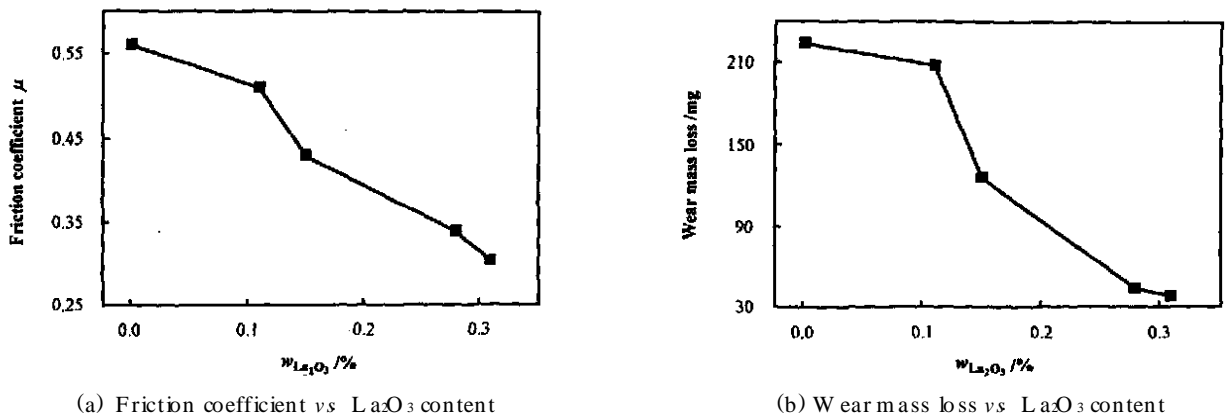


Fig 3 Effects of content of La₂O₃ nanoparticles on friction and wear properties of coatings

图 3 纳米颗粒含量对镀层摩擦磨损性能的影响

从而抑制粘着区的扩展和剥落, 增强镀层抗粘着磨损的能力; 而具有近似层状六方晶体结构的 La₂O₃ 纳米颗粒还可能起一定的润滑作用^[10, 11], 从而减轻摩擦磨损。由于 La₂O₃ 纳米颗粒的弥散强化效应、晶粒细化效应、承载及润滑作用等均同其在复合镀层中的含量密切相关, 因此, 从提高 Ni 基复合镀层抗磨性能的角度而言, 应尽可能提高复合镀层中 La₂O₃ 的含量

(3.1%)。

综上所述, La₂O₃ 纳米颗粒的弥散位错强化和细晶强化效应是复合镀层摩擦磨损性能改善的主要原因。一方面, 当 La₂O₃ 纳米颗粒均匀弥散分布于镀层中时, 纳米颗粒附近的金属晶格发生严重畸变, 缺陷增多, 基体 Ni 位错运动和变形受阻, 镀层的硬度和强度提高。另一方面, 根据 Hall-Petch 公式: $\sigma = \sigma_0 + k \sqrt{d}$

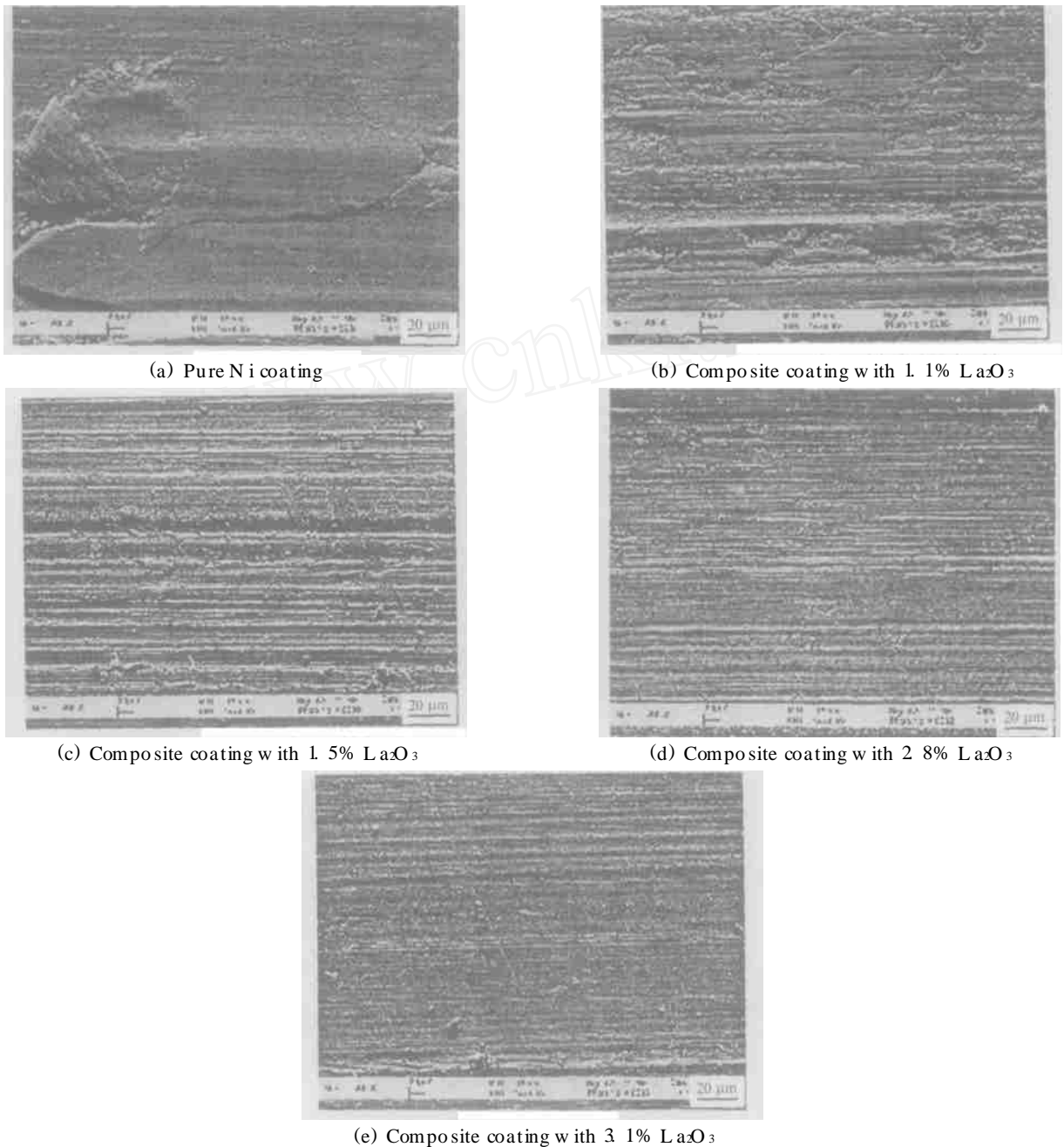


Fig 4 SEM morphologies of worn surfaces of pure Ni coating and various nanocomposite coatings

图 4 纯 Ni 镀层和不同组成的 Ni 基纳米复合镀层磨损表面形貌 SEM 照片

$K_s \cdot d^{-1/2}$ (其中 σ_s 表示屈服强度, σ_f 表示单晶体的屈服强度, K_s 表示晶界对变形的影响系数, d 表示晶粒尺寸), 随着晶粒尺寸 d 减小, 屈服强度 σ_s 增大; 换言之, 复合镀层组织的细化有利于明显提高其屈服强度, 从而增强其抗磨能力。此外, 具有层状六方晶体结构的稀土氧化物 La_2O_3 在摩擦过程中可起一定的自润滑作用, 从而减轻摩擦磨损。由于上述多方面的共同作用, 故 $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ 纳米复合镀层的摩擦磨损性能显著优于纯 Ni 镀层。

3 结论

a 引入 La_2O_3 纳米颗粒可以明显提高 Ni 基镀层的显微硬度, 细化其晶粒, 从而显著提高镀层的抗磨性能。

b 纯 Ni 镀层在干摩擦条件下同 45# 钢配副时发生严重粘着磨损; 而纳米复合镀层在相同条件下发生轻微擦伤。这表明复合镀层中的 La_2O_3 纳米颗粒可以经由弥散强化和细晶强化效应而导致 Ni 基复合镀

层磨损机理发生明显改变, 从而显著减轻复合镀层的摩擦磨损

含 Ni 基复合镀层的摩擦系数和磨损质量损失均比纯 Ni 镀层的低, 且随 La₂O₃ 纳米颗粒含量的增加而降低; La₂O₃ 纳米颗粒含量为 3.1% 的纳米复合镀层的摩擦系数最低, 抗磨性能最佳

参考文献:

- [1] 孙建春, 王健, 彭晓东. 纳米复合镀层的沉积机理及其摩擦特性的研究现状[J]. 材料导报, 2003, 17 (4): 61-62
Sun J C, Wang J, Peng X D. Current status of research on deposition mechanism of nanocomposite coatings and their tribological characteristics[J]. Materials Review, 2003, 17 (4): 61-62
- [2] 冶银平, 张永胜, 孙晓军, 等. Ni/聚氨酯纳米复合涂层的制备及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (2): 104-107.
Ye Y P, Zhang Y S, Sun X J, et al. Preparation and tribological behavior of Ni/polyurethane nanocomposite coatings[J]. Tribology, 2003, 23 (2): 104-107.
- [3] 蒋斌, 徐滨士, 董世运, 等. 纳米复合镀层的研究现状[J]. 材料保护, 2002, 35 (6): 1-3
Jiang B, Xu B S, Dong S Y, et al. Nanopowder composite coatings[J]. Materials Protection, 2002, 35 (6): 1-3
- [4] 刘小兵, 王徐承, 陈煜, 等. 复合电沉积的最新研究动态[J]. 电化学, 2003, 9 (2): 117-125
Liu X B, Wang X C, Chen Y, et al. Recent progress in the research on electrodeposition of composite coatings [J]. Electrochemistry, 2003, 9 (2): 117-125
- [5] 徐龙堂, 徐滨士, 周美玲, 等. 电刷镀镍/镍包纳米 La₂O₃ 颗粒复合镀层微动磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2001, 21 (1): 24-27.
Xu L T, Xu B S, Zhou M L, et al. Antifretting properties of Ni/Ni-coated nano-La₂O₃ composite coating prepared by electro-brush plating[J]. Tribology, 2001, 21 (1): 24-27.
- [6] Vidrine A B, Podlaha E J. Composite electrodeposition of ultrafine Al₂O₃ particles in nickel matrices Part I: Citrate and chloride electrolytes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31: 461-468
- [7] Benea L, Bonora P L, Borello A, et al. Preparation and investigation of nanostructured SiC-nickel layers by electrodeposition[J]. Solid State Ionics, 2002, 151: 89-95
- [8] Wang S C, Wei W C J. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78: 574-580
- [9] Li J, Jiang J, He H, et al. Synthesis, microstructure, and mechanical properties of TiO₂/Ni nanocomposite coatings[J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21: 939-941
- [10] 何忠义, 刘棉, 章家立, 等. 稀土在高温摩擦中的应用研究概况[J]. 华东交通大学学报, 2001, 18 (1): 62-65
He Z Y, Liu M, Zhang J L, et al. A survey on high temperature tribology research of the rare earth[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2001, 18(1): 62-65
- [11] 熊党生. 添加稀土化合物对镍基自润滑合金机械及高温磨损特性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31 (2): 144-147.
Xiong D S. The effect of rare earth compounds on the mechanical and high-temperature tribological properties of Ni-based self-lubricating alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31 (2): 144-147.
- [12] Peng X, Li T, Wu W, et al. Effect of La₂O₃ particles on microstructure and cracking-resistance of NiO scale on electrodeposited nickel films [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A 298: 100-109
- [13] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.

Friction and Wear Properties of Electrodeposited Ni-La₂O₃ Nanocomposite Coatings

XU E Yu-jun, ZHU Di, JIN Guang-hu, ZHAO Fei

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Ni-La₂O₃ nanocomposite coatings were prepared using composite electrodeposition method. The friction and wear properties of the nanocomposite coatings sliding against AISI1045 steel in a pin-on-disc (?) contact configuration under unlubricated condition were investigated, with the effect of the nano-La₂O₃ content on the friction and wear behaviors of the composite coatings to be emphasized. The worn surfaces of the composite coatings were analyzed using a scanning electron microscope and compared with that of the electrodeposited pure Ni coating. It was found that the incorporation of the nano-La₂O₃ particulates contributed to decrease the friction coefficient to some extent and to reduce the wear mass loss significantly.

Moreover, the friction and wear behaviors of the nanocomposite coatings were closely related with the nano-

La_2O_3 content. Namely, the nanocomposite coating with a lower nano- La_2O_3 content of 1.1% showed somewhat increased wear-resistance than the pure Ni coating, while the composite coating with a higher nano- La_2O_3 content had much better wear-resistance than the pure Ni coating. The increased wear-resistance of the composite coatings was attributed to the dispersive strengthening effect and grain-size-decreasing effect of the nano- La_2O_3 , which made the hardness and compactness of the composite coatings increased, and hence the wear-resistance was greatly increased. Besides, the incorporation of the nano- La_2O_3 particulates also led to difference in the wear mechanisms of the composite coatings as compared with the pure Ni coating. Namely, the pure Ni coating was characterized by severe adhesion wear and scuffing, while the nanocomposite coatings were dominated by slight abrasive wear. This observation agreed well with the corresponding wear-resistance of different coatings. In addition, it was suggested to keep a higher content in the composite coatings so as to acquire the optimal wear-resistance.

Key words: electrodeposition; Ni- La_2O_3 nanocomposite coating; friction and wear properties

Author: XUE Yu-jun, male, born in 1971, Ph. D., e-mail: yjxue2000@yahoo.com.cn