

电沉积超细晶与纳米晶镍镀层的摩擦学行为比较

吕 鏖^{1,2}, 汪笑鹤², 胡振峰², 徐滨士²

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 装甲兵工程学院, 北京 100072)

摘 要: 采用无/有柔性摩擦辅助电沉积技术在不含添加剂的 Watts 镀液中制备了超细晶和纳米晶镍镀层。对比研究了两种镍镀层的显微结构、纳米压痕力学性能以及干摩擦磨损行为。研究表明, 纳米晶镍具有比超细晶镍更加细小均匀的晶粒尺寸、更大的纳米压痕硬度、弹性模量以及硬模比。2 种镀层的主要磨损机制均为粘着磨损, 但因载荷不同而表现出不同的摩擦学行为。在低载荷 (1~3 N) 下, 纳米晶镍的表面粗糙度低, 磨损表面相对平整致密, 因而摩擦系数相对较低; 在高载荷 (5 N) 下, 纳米晶镍的氧化磨屑疏松, 磨损表面较为粗糙, 因而摩擦系数相对较高; 在测试载荷条件下, 纳米晶镍的磨痕深度和磨损体积更小, 其耐磨性更优。

关键词: 电沉积; 纳米晶(NC); 超细晶(UFG); 纳米压痕; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0555-06

电沉积镍镀层作为一种重要的工业多用途表面装饰金属材料, 在航空、核电力、医疗、石油化工、微机电系统、再制造等行业获得广泛应用^[1-4]。然而, 不含添加剂的传统电沉积镍镀层晶粒尺寸粗大, 硬度、强度以及耐磨等性能不高, 服役寿命有限, 应用受到一定限制。大量研究表明, 当镍镀层的晶粒尺寸细化到超细晶或纳米晶时, 其硬度、强度、耐磨、抗疲劳和抗局部腐蚀等性能得到显著提高^[5-10]。因此, 电沉积超细晶和纳米晶镍镀层可提高材料服役性能, 延长材料使用寿命, 同时也有望扩宽其应用领域和应用范围。

摩擦磨损是材料的重要失效形式之一, 其影响因素众多。电沉积纳米晶镍镀层的摩擦学行为与其成分组成^[11-13]、晶粒尺寸^[8,9,14]、晶体结构^[15,16]、测试条件^[17,18]、润滑环境^[18-21]、织构、内应力以及磨屑存在状态^[22]等有关。国内外在此方面开展了大量的研究工作, 但耐磨性对比对象通常为粗晶镍, 另外, 载荷大小对电沉积超细晶和纳米晶镍镀层耐磨性的影响也鲜见报道。为此, 本实验对比研究电沉积超细晶和纳米晶镍的结构、纳米压痕力学性能和摩擦学行为, 以期对镍镀层的耐磨性应用提供依据。

1 实 验

采用无/有柔性摩擦辅助电沉积技术制备了超细晶和纳米晶镍镀层。基体材料、镀覆面积、镀液组成、

工艺流程和实验装置等详见文献[23], 但柔性摩擦介质采用猪鬃。具体电沉积工艺条件: 镀液温度 50 °C, 阴极移动速度 12 m/min, 电流密度 4 A/dm², 电沉积时间 60 min。

采用JEM-2100型透射电子显微镜 (TEM) 分析电沉积镍镀层的微观结构, 并用分析软件统计暗场像下的晶粒尺寸分布; 采用Nano indenter 600纳米压痕仪测量镍镀层的力学性能, 主要包括弹性模量和纳米压痕硬度, 压头为正三棱锥金刚石压针 (Berkovich), 压入深度为2000 nm, 加载速率为10 nm/s, 最大压痕深度保载时间10 s, 每个试样测量5点, 取其平均值。采用UMT-3型多功能摩擦磨损试验机 (CETR) 研究镀层的室温干摩擦磨损性能, 自动记录摩擦系数随滑移时间和磨痕深度变化曲线。摩擦副为直径4 mm的GCr15钢球, 硬度为63 HRC, 相对湿度为40%~50%。试验参数: 载荷1, 3, 5 N, 振幅5 mm, 频率5 Hz, 时间20 min。利用奥林巴斯LEXT OLS4000 3D测量激光共焦显微镜测量镍镀层的磨损体积, 取3次测量平均值。利用Philips Quanta200型扫描电子显微镜 (SEM) 及其附带的能谱 (EDS) 观察镍镀层的磨损形貌并确认磨屑成分。

2 结果与讨论

2.1 镀层结构

图 1 为无/有柔性摩擦辅助电沉积镍镀层的 TEM

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51005244); 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2011CB013405)

作者简介: 吕 鏖, 男, 1986 年生, 博士生, 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: lb594287163@126.com

照片及其晶粒尺寸分布。由图 1 可知，2 种电沉积镍镀层均由多晶构成，并呈面心立方结构，但晶粒形状和尺寸存在较大差异。无柔性摩擦辅助电沉积镍镀层表面晶粒形状极不规则，以块状居多，晶粒尺寸的跨度在 30~500 nm，主要集中在 250 nm 以下，平均晶粒尺寸为 151.9 nm，因此该镀层为超细晶(UFG)镍镀层；而柔性摩擦辅助电沉积镍镀层表面存在众多晶粒尺寸细小的等轴晶和一定数量的纳米孪晶，晶粒尺寸相对规则，晶粒尺寸跨度在 10~150 nm，大都在 100 nm 以下，平均晶粒尺寸为 64.4 nm，因此该镀层为纳米晶(NC)镍镀层。选区电子衍射斑点的断续或近连续也进一步表明了两者晶粒尺寸存在差异，前者晶粒尺寸相对粗大，而后者晶粒尺寸相对细小均匀。

2.2 纳米压痕力学性能

图 2 为 2 种电沉积镍镀层的纳米压痕曲线。由图 2 可见，与超细晶镍镀层分散的纳米压痕曲线相比，纳米晶镍镀层的纳米压痕曲线几乎重合，表明纳米晶镍镀层的结构均匀，这进一步确认了 TEM 观察的结果。在最大压痕深度，超细晶镍镀层的最大深度载荷在 200~370 mN；而纳米晶镍镀层的最大深度载荷在 450 mN 左右，后者所需载荷更大，表明其硬度更高。

表 1 给出了 2 种电沉积镍镀层的纳米压痕力学性能。纳米晶镍的硬度、弹性模量以及硬模比分别为 5.42 GPa、212.9 GPa 和 0.025，高于超细晶镍的 3.53 GPa、191.3 GPa 和 0.018，表明前者具有更好的力学性能，这与镀层的结构特点有关。纳米晶镍镀层晶粒尺寸更细小、晶界体积和内聚力更大，抵抗外力变形能力更强，因而有利于强化镀层的耐磨性。

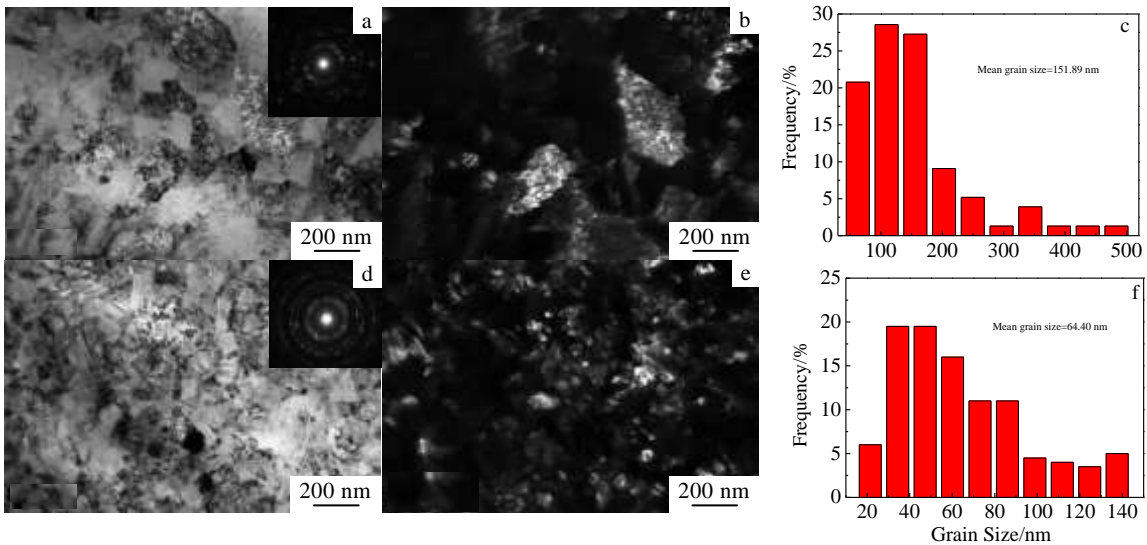


图 1 电沉积镍镀层的 TEM 照片及其晶粒尺寸分布

Fig.1 TEM images and grain size distributions of electrodeposited Ni coatings: (a) bright-field image and selected area electron diffraction pattern, (b) dark-field image, (c) grain size distribution of electrodeposited Ni without flexible friction; (d) bright-field image and selected area electron diffraction pattern, (e) dark-field image, (f) grain size distribution of electrodeposited Ni with flexible friction

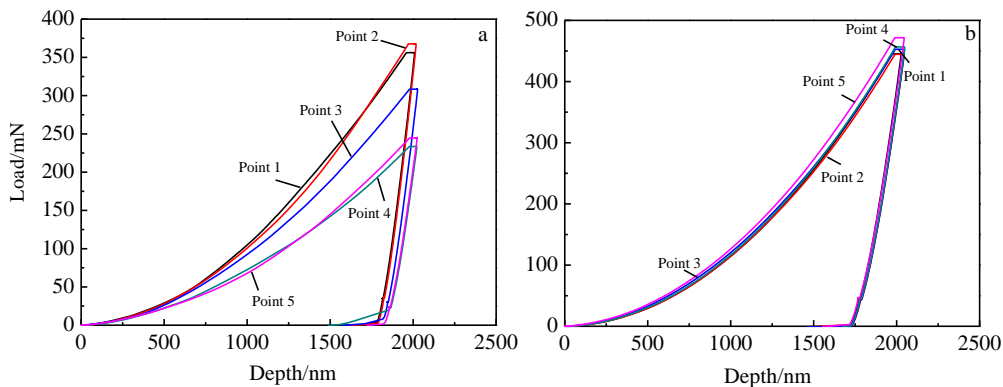


图 2 2 种电沉积镍镀层纳米压痕曲线

Fig.2 Nanoindentation curves of two electrodeposited Ni coatings: (a) UFG and (b) NC

表 1 电沉积镍镀层的纳米压痕力学性能

Table 1 Nanoindentation mechanical properties of electrodeposited Ni coatings

Ni coatings	Nanohardness, H/GPa	Elastic modulus, E/GPa	H/E
UFG	3.53 ± 0.80	191.3 ± 27.5	0.018 ± 0.0042
NC	5.42 ± 0.14	212.9 ± 3.8	0.025 ± 0.0007

2.3 摩擦学行为

图 3 为 2 种电沉积镍镀层在不同载荷下的摩擦系数变化。由图 3 可见，2 种镍镀层的摩擦系数随滑移时间的变化趋势相似，随滑移时间增加，摩擦系数均先升高后降低，随后在波动中趋于平稳，但纳米晶镍的波动变化更小；随载荷增大，超细晶镍的摩擦系数大幅度降低，从 1 N 载荷下的 1.05 左右下降到 3~5 N 载荷下的 0.8 左右；而纳米晶镍的摩擦系数变化受载荷影响相对较小，摩擦系数在 0.78~0.88，在 3 N 的载荷下摩擦系数最小为 0.78。此外，对比相同载荷下 2 种镍镀层的稳态摩擦系数可以发现，在 1~3 N 载荷下，纳米晶镍的摩擦系数相对较低；在 5 N 的载荷下，超细晶镍的摩擦系数相对较低。

摩擦系数随载荷的变化反映了两种镍镀层初始结构、表面粗糙度和磨损表面状态的差异。在低载荷（1~3 N）的摩擦过程中，球盘接触应力和剪切力未超过纳米晶镍的断裂强度^[19]，纳米晶镍镀层磨损较轻，磨屑生成量和脱落量均较少，因而摩擦系数相对平稳；同时由于纳米晶镍的晶粒尺寸细小，其初始表面粗糙度和磨损表面粗糙度较超细晶镍的低，因而其摩擦系数相对较低。在高载荷（5N）的摩擦过程中，两种镍镀层磨损均加剧，磨屑增多，磨损表面可能发生很大成分和结构变化，因而初始表面粗糙度对镀层摩擦系数的贡献减弱，磨损表面状态影响变得突出。纳米晶镍在高载荷下的磨损磨屑更细小和疏松，磨损后表面变得相对粗糙，而超细晶镍的加工硬化能力较强，尽管本身硬度和硬模比较低，磨损较为严重，但磨屑更多被氧化，并与镀层表面粘附较为牢固，5 N 比 3 N 载荷下超细晶镍摩擦系数波动次数更少便证明了此观点（图 3a），因而磨损摩擦表面相对平整，其摩擦系数也相对较低。

图 4 为 2 种电沉积镍镀层在不同载荷下的磨痕深度和磨损体积。由图 4 可见，在相同的载荷条件下，纳米晶镍镀层的磨痕深度和摩擦体积比超细晶镍镀层的更小，其耐磨性更优。这是由于纳米晶镍晶粒尺寸细小，晶界面积更大，其硬度和硬模比更高，因而在磨损过程中提升了其抗摩擦副的接触应力和剪切力作用，降低了镀层的磨损或磨屑的脱落（见图 5），因而使得纳米晶镍镀层的耐磨性更好。

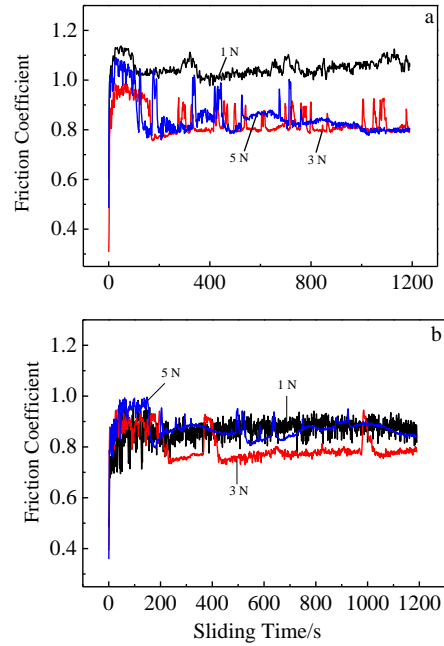


图 3 2 种电沉积镍镀层在不同载荷下的摩擦系数变化
Fig.3 Friction coefficient variation of two electrodeposited Ni coatings at different load: (a) UFG and (b) NC

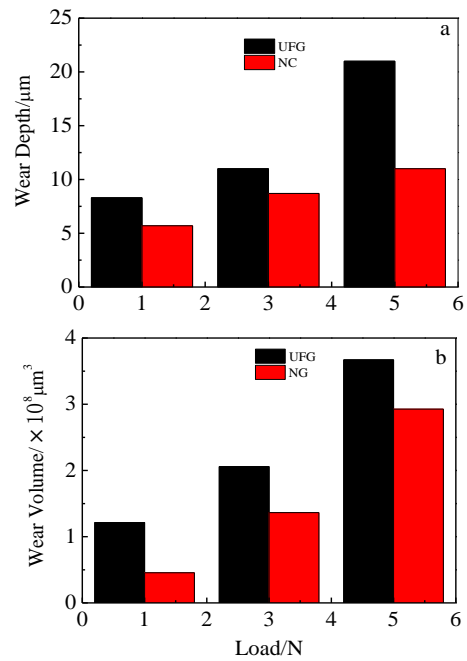


图 4 2 种电沉积镍镀层在不同载荷下的磨痕深度和磨损体积
Fig.4 Wear depth (a) and wear volume (b) of two electrodeposited Ni coatings at different load

图 5 和图 6 为 2 种电沉积镍镀层在不同载荷下的磨损形貌。由图 5 和图 6 可见，2 种镍镀层磨损表面粘附了不同程度的磨屑，能谱分析结果表明（表 2），

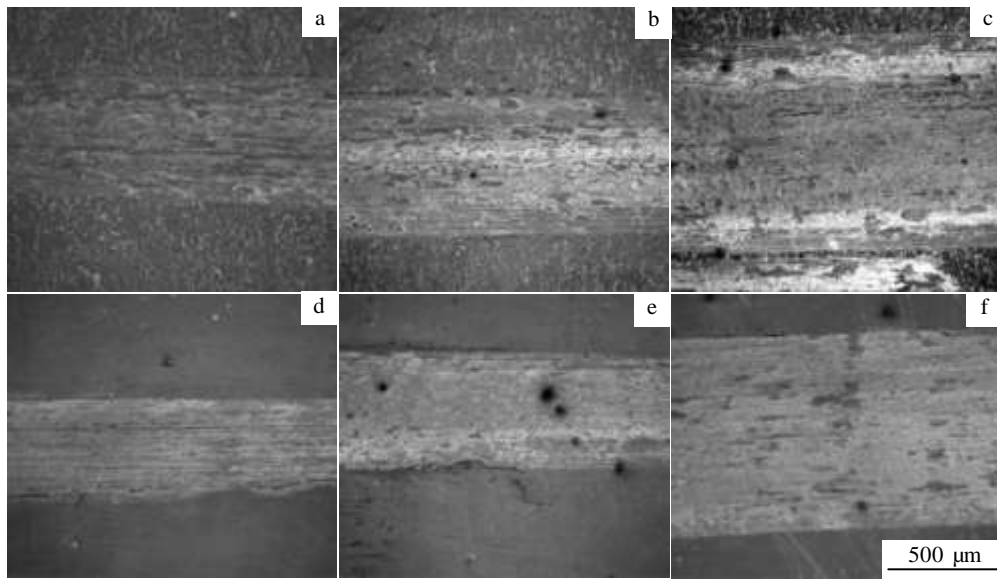


图 5 2 种镍镀层在不同载荷下的磨损形貌

Fig.5 Wear morphologies of two Ni coatings at different load: (a) UFG, 1 N; (b) UFG, 3N; (c) UFG, 5 N; (d) NC, 1 N; (e) NC, 3 N; and (f) NC, 5 N

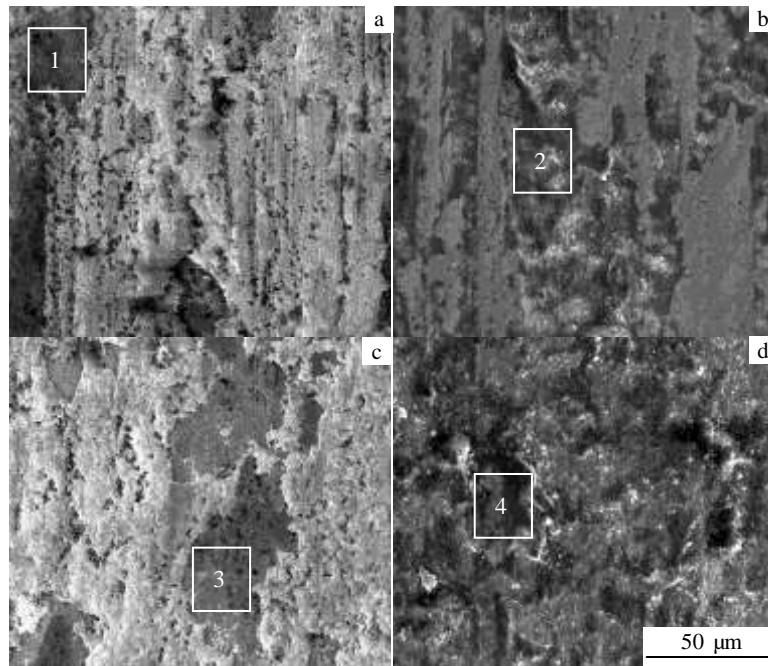


图 6 2 种电沉积镍镀层在不同载荷下的放大磨损形貌

Fig.6 Magnified wear morphologies of two electrodeposited Ni coatings at different load: (a) UFG, 1 N; (b) UFG, 5 N; (c) NC, 1 N; and (d) NC, 5 N

磨屑主要为镍和铁的机械氧化混合物，因此两者的磨损机制均以粘着磨损为主；随载荷增大，两种镍镀层的磨痕宽度均加大，磨损均加剧，但在相同的低载荷

(1~3 N)下，纳米晶镍镀层的磨痕宽度更窄，磨屑粘附更少，磨损表面更加光滑(图 5d、5e 和 6c)，因而其摩擦系数相对较低。然而，在相同的高载荷(5 N)下，

表2 图6中1~4分析点能谱结果

Table 2 EDS results of point 1~4 in Fig.6 ($\omega/\%$)

Points	Ni	Fe	O	C
1	67.68	3.67	23.06	5.58
2	69.39	1.96	22.48	6.16
3	59.25	9.58	24.76	6.41
4	79.37	1.78	12.89	5.96

纳米晶镍镀层磨损加剧, 氧化磨屑中镍含量增高(见表2), 同时磨屑细小和疏松, 磨损表面变得较为粗糙, 这从放大的图6d中可以更清楚的看出; 而超细晶镍镀层的磨损表面磨屑较为致密平整(图6b), 同时磨屑氧含量较高(表2), 起到一定减磨作用, 因而超细晶镍的摩擦系数相对较低。

对于粘着磨损而言, 根据 Archard 定律^[8,24], 降低摩擦系数和应用载荷、提高硬度均可以增加镀层的耐磨性。与超细晶镍镀层相比, 纳米晶镍镀层的硬度、硬模比更高, 同时其低载荷下的摩擦系数也相对较低, 而高载荷下的纳米晶镍的摩擦系数尽管略微提升, 但硬度和硬模比对耐磨性的影响更大。所在, 在测试载荷条件下, 纳米晶镍镀层表现为良好的耐磨性。

3 结 论

1) 采用无/有柔性摩擦辅助电沉积技术在不含添加剂的 Watts 镀液中制备出超细晶和纳米晶镍镀层, 超细晶镍镀层的平均晶粒尺寸为 151.9 nm, 纳米晶镍镀层的平均晶粒尺寸为 64.4 nm。

2) 纳米晶镍镀层具有比超细晶镍镀层更优的纳米压痕力学性能。纳米晶镍的硬度、弹性模量以及硬模比分别为 5.42 GPa、212.9 GPa 和 0.025, 高于相同测试条件下超细晶镍的 3.53 GPa、191.3 GPa 和 0.018。

3) 2种电沉积镍镀层的磨损机制均以粘着磨损为主, 但摩擦学行为与载荷大小有关。在低载荷(1~3 N)下, 纳米晶镍的摩擦系数相对较低; 在高载荷(5 N)下, 超细晶镍的摩擦系数相对较低; 但在测试载荷条件下, 纳米晶镍具有比超细晶镍更好的耐磨性。

参考文献 References

[1] Schlesinger M, Paunovic M. *Modern Electroplating, 5th ed*[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2010: 79
 [2] Oriňáková R, Turoňová A, Kladeková D *et al. Journal of*

Applied Electrochemistry[J], 2006, 36: 957

- [3] Palumbo G, Gonzalez F, Brennenstuhl A M *et al. Nanostructured Materials*[J], 1997, 9: 737
 [4] Fritz T, Mokwa W, Schnakenberg U. *Electrochimica Acta*[J], 2001, 47: 55
 [5] Nieh T G, Wang J G. *Intermetallics*[J], 2005, 13: 377
 [6] Ebrahimi F, Bourne G R, Kelly M S *et al. Nanostructured Materials*[J], 1999, 11(3): 343
 [7] Hanlon T, Kwon Y N, Suresh S. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49: 675
 [8] Jeong D H, Gonzalez F, Palumbo G *et al. Scripta Materialia*[J], 2001, 44: 493
 [9] Mishra R, Basu B, Balasubramaniam R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 373: 370
 [10] Wang Liping, Zhang Junyan, Gao Yan *et al. Scripta Materialia* [J], 2006, 55: 657
 [11] Haseeb A S M A, Albers U, Bade K. *Wear*[J], 2008, 264: 106
 [12] Gajewska-Midzialek A, Szeptycka B, Derewnicka D *et al. Tribology International*[J], 2006, 39: 763
 [13] Carpenter C R, Shipway P H, Zhu Y. *Wear*[J], 2011, 271: 2100
 [14] Wasekar N P, Haridoss P, Seshadri S K *et al. Wear*[J], 2012, 296: 536
 [15] Wang Liping, Gao Yan, Xue Qunji *et al. Applied Surface Science* [J], 2005, 242: 326
 [16] Wang Liping, Gao Yan, Xu Tao *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2006, 99 : 96
 [17] Prasad S V, Battaile C C, Kotula P G. *Scripta Materialia*[J], 2011, 64: 729
 [18] Shafiei M, Alpas A T. *Wear*[J], 2008, 265: 429
 [19] Shafiei M, Alpas A T. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2007, 38: 1621
 [20] Xia Yanqiu, Wang Liping, Liu Xuqing *et al. Tribology Letter*[J], 2008, 30: 151
 [21] Ma Guoliang, Yang Jianqun, Liu Yong *et al. Tribology Letter*[J], 2013, 49: 481
 [22] Ma C, Wang S C, Wang L P *et al. Wear*[J], 2013, 306: 296
 [23] Lv Biao(吕 鏢), Hu Zhenfeng(胡振峰), Wang Xiaohe(汪笑鹤) *et al. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*[J], 2014, 28(4): 255
 [24] Schuh C A, Nieh T G, Yamasaki T. *Scripta Materialia*[J], 2002, 46: 735

Comparison of Tribological Behavior between Ultrafine-grained and Nanocrystalline Ni Coatings by Electrodeposition

Lv Biao^{1,2}, Wang Xiaohe², Hu Zhenfeng², Xu Binshi²

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: Ultrafine-grained and nanocrystalline Ni coatings were prepared without/with a flexible friction assisted electrodeposition technique from the additives-free Watts bath. The microstructure, nanoindentation mechanical properties and dry friction and wear behavior of both the deposits were comparatively studied. The results show that nanocrystalline Ni has much higher nanohardness, elastic modulus, the ratio of nanohardness to elastic modulus than ultrafine-grained Ni. The wear mechanism of both deposits is mainly adhesive wear, but the tribological behavior is different due to the load discrepancy. At low load (1~3 N), nanocrystalline Ni has lower surface roughness and relatively smoother worn surface, resulting in a lower coefficient of friction; however, at high load (5 N), nanocrystalline Ni has a relatively coarse worn surface as a result of loose oxidation worn debris, causing a higher coefficient of friction. At all the testing load, nanocrystalline Ni possesses much smaller wear depth and wear volume, and much better wear resistance.

Key words: electrodeposition; nanocrystalline; ultrafine grain; nanoindentation; friction and wear

Corresponding author: Lv Biao, Candidate for Ph. D., School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-10-66717351, E-mail: lb594287163@126.com