

文章编号: 1004-0609(2003)04-0979-05

Ni-W 合金电刷镀层的高温氧化与高温磨损特性^①

揭晓华, 陈元迪, 谢光荣, 胡社军, 卢国辉

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510090)

摘 要: 用电刷镀方式制备了 Ni-W(D) 合金镀层, 测试了镀层在不同温度下的氧化与滑动磨损速率, 用扫描电镜观察了试样磨损表面的形貌。结果表明: Ni-W(D) 合金刷镀层在 600 ℃ 以下具有较高的抗氧化能力, 超过 700 ℃ 时由于氧化膜中 WO₃ 的增加, 镀层抗氧化能力下降; 500 ℃ 以下时, 由于镀层氧化膜的减摩作用, Ni-W(D) 合金刷镀层的磨损机理主要是轻微磨粒磨损; 600 ℃ 以上时, 镀层的磨损机理主要为镀层剥落和粘着磨损, 磨损速率较大。

关键词: Ni-W(D) 合金; 电刷镀; 高温氧化; 高温磨损

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

电刷镀是一种在材料表面进行电沉积金属或合金镀层的技术, 最初只是在零部件的维修方面得到应用。随着科学研究的不断深入, 该技术显示出许多优于其他金属涂覆技术的优点, 如工艺的灵活性、镀层的多样性和应用的广泛性, 从而越来越受到重视。近年来, Ni 基合金电刷镀层已被应用于材料的表面强化^[1, 2], 并取得了良好的技术经济效益, 尤其是 Ni-W(D) 合金电刷镀层, 已被成功地应用于多种耐磨材料^[3-5]。但对其高温氧化与高温磨损机理的研究却未见报道, 为此, 作者研究了 Ni-W(D) 合金电刷镀层的高温氧化与高温磨损机理。

1 实验

1.1 镀层制备

Ni-W 合金刷镀液的配方为: 393 g/L NiSO₄·7H₂O, 23 g/L Na₂WO₄·2H₂O, 31 g/L H₃BO₃, 42 g/L H₃C₆H₅O₇·H₂O, 6.5 g/L NaSO₃, 3.0 g/L CoSO₄·7H₂O, 5 g/L NaF, 以及少量的乙酸和甲酸。基体材料为 3Cr2W8V 钢。试样表面的电刷镀工艺为: 表面准备→电净→冷水冲洗→强活化液活化→冷水冲洗→弱活化液活化→冷水冲洗→电刷镀 Ni-W 工作层。电净的工作电压为 14~16 V, 正极性接法; 活化的工作电压为 12~14 V, 反极性接法; 电刷镀 Ni-W 层的工作电压为 10~12 V, 正极性接法, 刷镀电流密度为 20~50 A/dm², 刷镀时阳极相对于工件的

运动速度为 10~16 m/min, 刷镀液的温度为 24 ℃, 刷镀液的 pH 值为 1.4~2.4。

1.2 高温氧化实验

试样采用棒状 3Cr2W8V 钢, 刷镀后制成尺寸为 d 18 mm × 10 mm 的小试样, 再补镀试样的 2 个端面。高温氧化实验采用静态等温氧化法, 在普通箱式炉中进行。实验前试样经丙酮清洗并吹干, 然后放入坩锅中与坩锅一同加热, 温度分别为 500, 600, 700 ℃, 每隔一定时间取出, 连同坩锅一起称量质量。以氧化前后试样单位面积上的质量变化 $\Delta m/S$ 来衡量材料的抗氧化能力。每个数据取 5 个试样的平均值。

1.3 高温磨损实验

高温磨损实验在 MG-200 型实验机上进行, 采用标准的环-盘型试样, 上试样为环试样, 材质为 3Cr2W8V 钢刷镀 Ni-W(D) 合金, 转速为 200 r/min; 对磨试样为盘试样, 材质为调质态 45 钢, 固定不动, 硬度为 HRC 38, 载荷为 100 N, 温度分别为 400, 500, 600 ℃, 无润滑干摩擦。用 TG328B 型天平称量, 每 2 min 称 1 次, 用质量损失量来衡量材料的磨损抗力。刷镀层的相结构用 Dmax/RC 型 X 射线衍射仪进行分析, 采用 Cu 靶 K_α 辐射。在 JSM-35 型扫描电镜上观察磨损试样的表面形貌。镀层显微硬度采用 MVK-3 型显微硬度计测定。

① 基金项目: 广东茂名科技基金资助项目(MM200105)

收稿日期: 2002-08-27; 修订日期: 2002-12-16

作者简介: 揭晓华(1959-), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 揭晓华, 教授; 华南师范大学 高校教师村 B 座 1804 号, 510631; E-mail: jiexh@163.net; 传真: 020-38458569

2 结果与分析

2.1 镀层组织

Ni-W(D) 合金镀液是在 Ni-W 镀液的基础上加入少量 Co 组成的, 镀层的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可见, 经刷镀后, Ni-W(D) 合金镀层的组织主要为镍基固溶体组成, W 和 Co 主要以置换固溶体形式存在于 Ni 基体中, 起着固溶强化作用。利用 JXA-8000R 型电子探针对镀层进行成分分析, 得出镀层的化学成分见表 1。

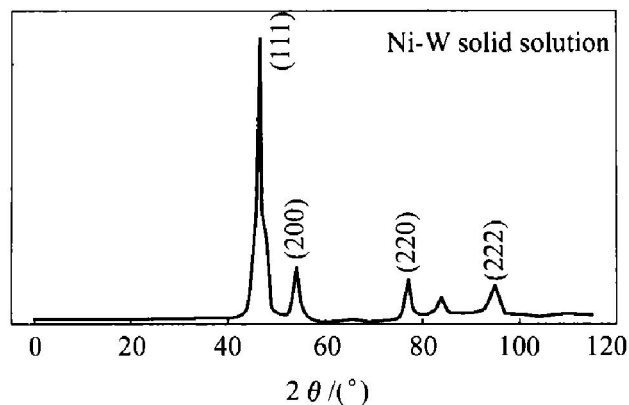


图 1 镀层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of coating layer

表 1 镀层的化学成分

Table 1 Composition of coating layer (mass fraction, %)

Ni	W	Co	Balance
79.94	8.83	6.39	4.84

2.2 高温氧化特性

高温氧化实验的结果如图 2 所示。600 °C 以下各温度下的氧化动力学曲线近似满足抛物线 $(\Delta m/S)^2 = K_p t + C$ 规律, 用最小乘法得出的各温度下的氧化动力学曲线如下:

500 °C 时,

$$(\Delta m/S)^2 = 0.0021465t - 0.001525$$

600 °C 时,

$$(\Delta m/S)^2 = 0.0035615t - 0.003264$$

700 °C 时,

$$(\Delta m/S)^2 = 0.01389t - 0.00115 \quad (1 \sim 6 \text{ h})$$

各温度下氧化速度有差异, 这是因为氧化膜的增长主要依靠氧离子和金属 Ni 离子的扩散来进行, 作为一种受扩散速度所控制的动力学过程, 服从 Arrhenius 定律:

$$K_p = A e^{-Q/RT}$$

式中 K_p 为氧化速度常数, A 为常数, T 为温度, Q 为反应激活能。

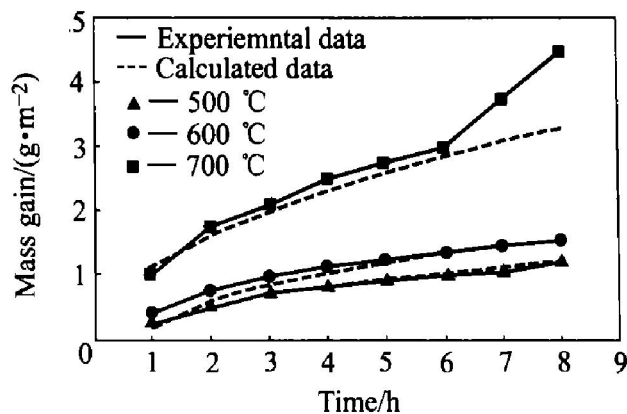


图 2 镀层的高温氧化实验结果

Fig. 2 Oxidation kinetics curves of coating at different temperatures

公式表明: 加热温度越高, 反应速度常数 K_p 越大, 反应速度越快。与文献[5]相比, 镀层在 600 °C 以下, 其氧化增量仅是常用热作模具钢 3Cr2W8V 的 1/10 左右, 体现了良好的抗氧化能力。温度超过 700 °C 时, 镀层的抗氧化能力下降, 此时氧化动力学曲线可分成 2 部分: 前段为抛物线, 后段为直线。

众所周知, 金属 Ni 在元素周期表中位于过渡族元素 Fe、Co 之后, 有着与 Fe 和 Co 近似的原子尺寸与物理化学性质。当金属 Ni 氧化时, 生成一种 p 型半导体 NiO 膜^[6], 其氧化膜增长速率低于金属 Fe 和 Co。这是因为 NiO 的晶格参数小, 它保证了 NiO 膜的致密性。另外, 晶体中阳离子空穴浓度低, 因此, 镀层的抗氧化性能明显优于基体材料 3Cr2W8V 钢。但当温度高于 700 °C 时, 膜中 W 的氧化速率加快^[7]。在研究 WC-Ni 涂层高温摩擦学特性时, 文献[8]指出 W 的开始氧化温度在 519 °C, 600 °C 以上时, X 射线衍射谱线上才出现较为明显的氧化产物 WO₃ 衍射峰。由于氧化膜在生长过程中, 膜与基体之间将产生应力, 应力大小的主要影响因素是氧化物与金属的体积比, 即 P-B 比, 即氧化膜的体积与生成这些膜所消耗的金属的体积之比^[9]。NiO 的 P-B 比为 1.52, WO₃ 的 P-B 比为 3.4^[8]。又由于 WO₃ 与 NiO 的膨胀系数不同, 因而, 当 WO₃ 生成时必然会在氧化膜内造成很大的应力, 而膜中应力松弛的主要途径是氧化物的开裂或脱落, 这必将使得氧化膜中裂纹增多, 从而造成镀层的氧化速度加快。当镀层氧化膜多处破裂后, 氧化膜不再具有保护作用, 故其氧化动力学曲线呈现直线形式。

2.3 高温磨损特性

图 3 所示为镀层在各温度下的磨损质量损失与对磨实验时间的关系。可见: 500 ℃以下, 镀层与对磨试样摩擦一定时间后均进入一稳定期, 该期间磨损速率很小, 并且, 温度越高稳定期的时间越短。镀层在 400, 500, 600 ℃温度下的摩擦因数分别为 3.4, 2.3, 4.1, 表明温度越高摩擦因数越小, 超过 600 ℃时摩擦因数又变大。图 4 所示为镀层在各温度下摩擦实验后的磨损面形貌。从图 4(a) 可见, 400 ℃时, 试样磨损面上只有轻微划痕, 无明显粘着痕迹, 说明镀层只发生轻微磨粒磨损; 图 4(b) 显示 500 ℃时犁沟宽度变窄, 同时出现少许白色氧化物颗粒, 说明镀层产生一定程度的氧化, 氧化膜在摩擦过程中起到一定的减摩作用; 图 4(c) 表明, 600 ℃时, 磨损面特征与 4(a), 4(b) 明显不同, 出现大量材料脱落痕迹, 白色氧化物明显增多, 这表明磨损机理的不同。

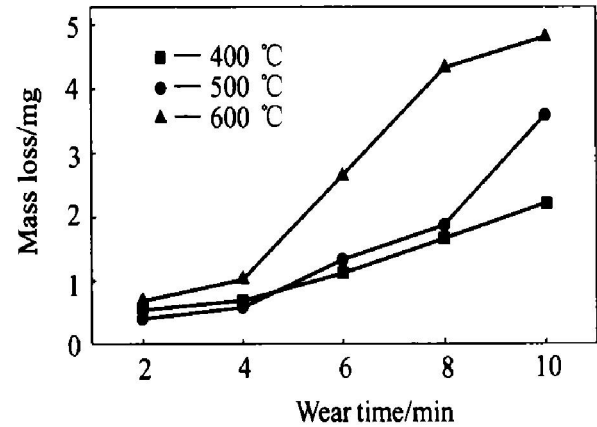


图 3 磨损质量损失与对磨时间的关系
Fig. 3 Wear rate of coating layer

金属材料在高温下发生的磨损必然与高温氧化密切相关。本实验温度范围为 400~ 600 ℃, 加上摩擦升温, 镀层必将发生氧化。从试样磨损面的颜色来看, 400 ℃时为浅灰色, 500 ℃时为金黄色, 600 ℃时又变成浅蓝色, 这种变化与文献[10] 报道的结果颇为相似。颜色的差异说明镀层表面氧化膜的厚度不同, 即不同温度下发生的氧化速率不同。已有研究结果表明^[11, 12]: 氧化膜的厚度与性质会直接影响到镀层的磨损机理。本实验 400 ℃时的磨损率较小是因为镀层在 400 ℃还保持了较高的硬度, 能够抵抗对磨试样上硬微凸体的压入, 硬微凸体只对镀层产生轻微犁削作用, 因此犁沟深度偏小。500 ℃时镀层硬度虽然已经下降, 但镀层的氧化速度也加快了, 已能形成较为完整的氧化膜。资料表明:

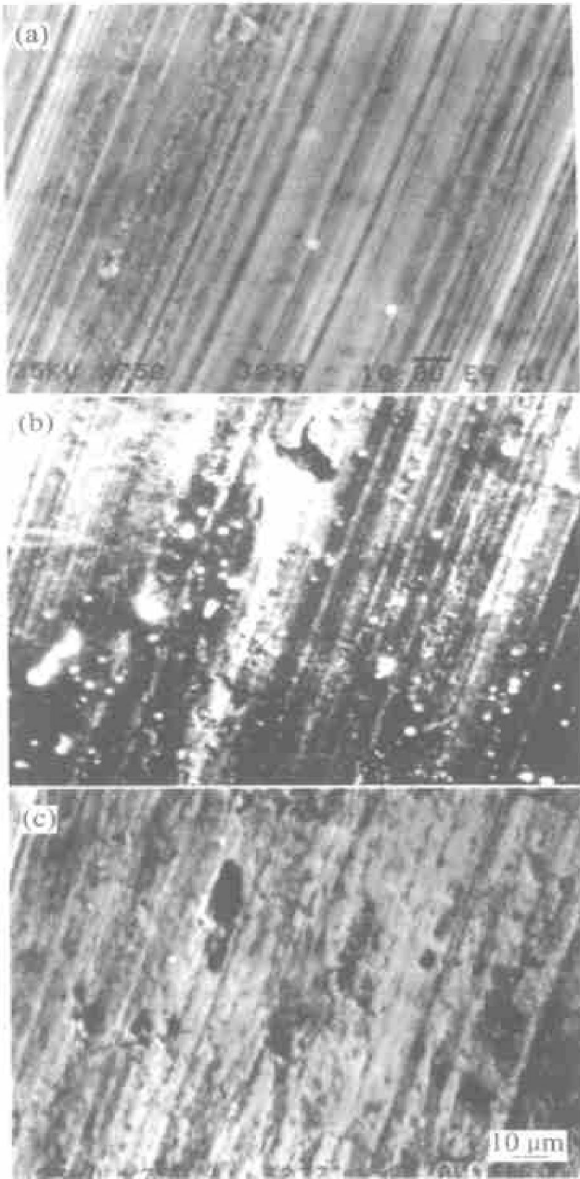


图 4 各温度下的磨损面形貌
Fig. 4 SEM morphologies of worn surface of coating layer at different temperatures
(a) —400 ℃; (b) —500 ℃; (c) —600 ℃

NiO 与基体的附着力很高因而不易脱落, 而且NiO膜的可塑性也很好, 能经受一定的塑性变形, 因此这层氧化膜能起到良好的减摩作用。500 ℃时摩擦因数比 400 ℃时低, 也证实了这一点。所以 500 ℃实验初期 2~ 4 min 内磨损率反而比 400 ℃时小, 4~ 8 min 阶段磨损率与 400 ℃时基本接近, 实验后期磨损又增大且超过 400 ℃时的, 这可能是由于氧化膜破裂与脱落所致。实验温度为 600 ℃时, 对磨件上能够起硬磨粒作用的微凸体数量减少, 对镀层的犁切作用变弱, 因此, 磨损面上犁沟数量变少, 本来磨损质量损失量应该下降, 但此时基体硬度下降过多, 不足以对镀层提供有力支撑, 使得镀层易于脱落(如图 4(c) 所示), 以至磨面上可见多处脱落痕迹。在此温度下, 虽然氧化速度加快, 镀层表面

有氧化膜的生成,但膜的生成与脱落共存,由于氧化膜与镀层硬度差距加大,氧化膜的脱落速度大于生成速度,氧化膜起不到保护作用,镀层将与对摩偶件直接接触,在此温度下则易于发生粘着磨损,在粘着点上造成撕裂。图 5 所示为对摩偶件盘试样的能谱分析结果。结果表明:对摩件上有 Ni, W 元素的存在,其化学成分已偏离了 45 钢,说明两摩擦副之间有材料的相互转移,证实了粘着磨损的发生。

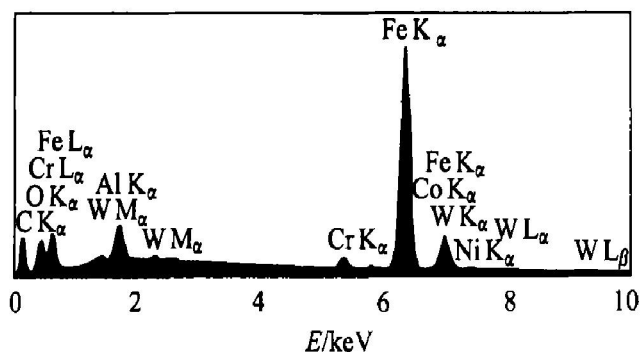


图 5 对摩盘试样磨损面的能谱图

Fig. 5 EDAX analysis of worn surface of disk specimens

3 结论

1) Ni-W(D) 合金刷镀层在 600 °C 以下时具有较高的抗氧化能力,但温度达到 700 °C 时,由于膜中内应力较大的 WO_3 的增加,使得镀层抗氧化能力有所下降。

2) 500 °C 以下, Ni-W(D) 合金刷镀层的磨损机理主要是轻微磨粒磨损,其原因可能是镀层中完整的氧化膜起到减摩作用。

3) 600 °C 以上时,磨损速率加大,镀层磨损机理主要为镀层剥落与粘着磨损,原因是温度升高导致基体硬度下降,使镀层失去有力支撑从而容易产生剥落。

REFERENCES

- [1] Hong L X. A study on the microstructure and properties of brush-plated Ni-Cr-SiC composite coatings[J]. Metal Finishing, 1994, 92 (11): 76-78.
- [2] Zheng M. A study on the properties of brush plated Co-W-P composite coatings[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1994, 45(3): 145-149.
- [3] 徐龙堂, 徐滨士. 电刷镀镍/镍包纳米 Al_2O_3 颗粒复合镀层的微动磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(1): 24-27.
- XU Long-tang, XU Bin-shi. Anti-fretting properties of Ni/Ni-coated nano- Al_2O_3 composite coating prepared by electrobrush plating[J]. Tribology, 2001, 21(1): 24-27.
- [4] 郭必新. 电刷镀 Ni-W(D) 合金工业应用[J]. 电镀与环保, 1997, 17(6): 7-9.
- GUO Bin-xin. Application of brush plated Ni-W(D) alloy layer in industry[J]. Plating and Environment Protection, 1997, 17(6): 7-9.
- [5] 徐江, 揭晓华. 大型覆盖件拉伸模具的电刷镀表面强化[J]. 热加工工艺, 1999(3): 51-53.
- XU Jiang, JIE Xiaohua. The brush plating of the large size covering in drawing dies in truck[J]. Hot Working Technology, 1999(3): 51-53.
- [6] 胡树兵. 离子镀 TiN 涂层的高温氧化特性[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(增刊 1): 205-209.
- HU Shu-bing. Oxidation properties of TiN coating by ion plating at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(S1): 205-209.
- [7] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 9-10.
- SUN Qiu-xia. Material Corrosion and Protection[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. 9-10.
- [8] 查家宁, 王静波, 黄业中. WC-Ni 金属陶瓷高温摩擦学性能[J]. 固体润滑, 1990, 10(4): 262-265.
- ZHA Jia-nin, WANG Jing-bo, HUANG Ye-zhong. Friction and wear properties of WC-Ni at elevated temperature[J]. Solid Lubrication, 1990, 10(4): 262-265.
- [9] Box N. 金属高温氧化导论[M]. 赵公台译. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 79-80.
- Box N. Elements of Metal Oxidation at High Temperature [M]. ZHAO Gong-tai transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987. 79-80.
- [10] 华希俊. 钴基陶瓷复合镀层的高温磨损特性[J]. 中国机械工程, 1995, 6(2): 51-53.
- HUA Xi-jun. Friction/wear performance of brush plating metallic matrix ceramic composite coating in high temperature[J]. China Mechanical Engineering, 1995, 6(2): 51-53.
- [11] 揭晓华, 毛志远. Ni-Cr-B-Si 合金等离子喷涂层的高温磨损特性[J]. 摩擦学学报, 1998, 18(4): 311-313.
- JIE Xiaohua, MAO Zhi-yuan. Sliding wear behavior of plasma sprayed Ni-Cr-B-Si coating at high temperature[J]. Tribology, 1998, 18(4): 311-313.
- [12] 胡树兵. TiN/Ni-W 复合镀层滑动磨损特性[J]. 摩擦学学报, 1998, 21(4): 250-253.
- HU Shu-bing. Sliding wear behavior of TiN/Ni-W coating [J]. Tribology, 1998, 21(4): 250-253.

Oxidation and wear behaviors of Ni-W brush plated coating at elevated temperature

JIE Xiao-hua, CHEN Yuan-di, XIE Guang-rong, HU She-jun, LU Guo-hui

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: The Ni-W alloy coating layer was prepared by brush plating. The oxidation and wear rate of the coating at elevated temperature were determined, the phases presence of the coating layer were examined by the X-ray diffraction, and the worn surfaces were observed with a scanning electron microscope in order to analyze the coating wear mechanism. The results show that, the brush plated layer is characterized by slight oxidation below 600 °C; above 700 °C the oxidation resistance decreases evidently due to the WO_3 formed in the oxidation film; a relatively low wear rate is observed below 500 °C and the wear mechanism is scratching abrasion; while test temperature is above 600 °C, the wear rate increases obviously, the main wear mechanisms are adhesive wear and spalling of the coating layer

Key words: Ni-W alloy; brush plating; oxidation; high temperature wear behavior

(编辑 陈爱华)