doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.02.016

微晶和纳晶 Co-Ni-Fe 合金摩擦磨损特性的比较*

林兰芳¹,林绿波²,戴品强^{2,3}

(1. 集美大学 轮机工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108; 3. 福建工程学院 材料科学与工程系, 福州 350108)

摘 要:用脉冲电沉积技术制备了表面平整光亮的纳晶 Co-Ni-Fe 合金镀层。将纳晶镀层退火获得微晶 Co-Ni-Fe 合 金镀层。采用 XRD、TEM、EDS 等方法研究了微晶和纳晶镀层的微观组织结构和合金成分。在干滑动条件下测定了 微晶和纳晶镀层的摩擦磨损性能,并研究了磨痕的组织结构和硬度变化。结果表明:微晶和纳晶镀层均为单相面心立 方结构。微晶和纳晶镀层磨损过程的塑性变形机制存在明显差异。摩擦磨损使纳晶发生晶粒长大,而对其硬度影响不 大;摩擦磨损使微晶镀层表面发生纳米化,且存在明显的加工硬化现象。纳晶镀层的耐磨性能优于微晶镀层,但两者 的主要磨损机制均为粘着磨损。

关键词:脉冲电沉积;纳米晶;Co-Ni-Fe;耐磨性;磨损机制 中图分类号:TG115.58 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2011)02-0083-05

Comparison of Friction and Wear Characteristics of Microcrystalline and Nanocrystalline Co-Ni-Fe Alloy

LIN Lan-fang¹, LIN Lv-bo², DAI Pin-qiang^{2,3}

(1. College of Marine Engineering, Jimei University, Xiamen Fujian 361021; 2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108; 3. Department of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108)

Abstract: Nanocrystalline Co–Ni–Fe alloy was synthesized by pulsed electrodeposition. The structure, surface morphology and composition of microcrystalline(mc) and nanocrystalline(nc) coatings were studied by XRD, TEM, SEM and EDS. The dry sliding friction and wear characteristics were investigated by using friction and wear tester. The results indicated that the wear resistance of nc fcc Co–Ni–Fe alloy coating is better than its mc counterpart. Sliding wear developed two entirely different substructures in mc and nc coatings. Under the extensive plastic deformation, surface nanocrystallization occurred in the former and deformation–induced grain growth in the latter. Microhardness in the mc alloy coating was increased due to work hardening and surface nanocrystallization. On the contrary, microhardness remained at slightly lower levels for nc alloy coating probably due to grain coarsening. The main wear mechanism of both mc and nc alloy coating is adhesive wear. **Key words:** pulsed electrodeposition; nanocrystalline; Co–Ni–Fe; friction and wear characteristics; wear mechanism

0 引 言

对许多工程应用而言, 耐磨性能是材料最重要 的力学性能之一, 因为材料在服役过程中超过 50 % 的失效是因磨损引起的。近年来, 随着纳米材料制 备技术的不断进步, 人们对纳米材料的使用性能也 越来越重视。纳米材料具有很高的强度和硬度, 可 望作为耐磨件应用, 近年来人们对纳米材料的摩擦

收稿日期:2010-10-26;修回日期:2011-04-01 基金项目: *福建省自然科学基金(E0810006) 作者简介: 林兰芳(1964---),女(汉),福建莆田人,副教授,硕士。 磨损性能进行了一些研究^[1-3]。利用脉冲电沉积制备 的纳晶 Ni(10~20 nm)镀层的耐磨性是普通多晶 Ni(10~100 um)的 100~170 倍,而摩擦因数仅为普 通多晶 Ni 的 45 %~50 %^[4]。镀态和退火态纳米晶 Ni-P 合金镀层的耐磨性与其硬度成线性关系^[5]。纳 米 WC-Co 复合镀层,当 WC 颗粒细化到 70 nm 时, 其耐磨性能是原来微米 WC-Co 复合镀层的 2 倍^[6]。 纳米材料属于介稳定材料,摩擦磨损过程中机械载 荷和摩擦热的作用必将对其组织结构和耐磨性产 生影响,但目前人们对此了解甚少。 文中采用脉冲电沉积技术制备了纳晶 Co-Ni-Fe 合金镀层,并对其进行高温退火获得同 成分的微晶 Co-Ni-Fe 合金镀层。比较微晶和纳晶 Co-Ni-Fe 合金的耐磨性能,研究摩擦磨损过程中 其微观组织结构和硬度的变化及其磨损机制,为纳 米晶材料的应用提供依据。

1 试验材料与方法

采用纯度 99.99 %的镍板做阳极,经表面处理的 紫铜片做阴极。镀液主要成分为: Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O、 NiCl₂·6H₂O、H₃BO₃、FeSO₄·7H₂O、CoSO₄·6H₂O、 KCl、C₆H₅Na₃O₇、CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na、糖精、抗坏 血酸、1,4-丁炔二醇。其工艺参数如表 1 所示。

表 1 制备纳晶 Co-Ni-Fe 镀层的工艺参数 Table 1 The parameters of nc Co-Ni-Fe alloy

A	
工艺	参 数
рН	3.5
阴极电流密度/(A/dm ²)	6
镀液温度/ ℃	45
占空比/ ms	$t_{\rm on} = 4; t_{\rm off} = 6$
搅拌速率/ (r/min)	1300

采用 DHV-1000 型显微硬度计测定合金镀层 的硬度值,载荷 0.98 N,加载时间 15 s。摩擦磨损 后硬度测量位置为磨痕中心的较平区域;用 XL30 ESEM-TMP 型环境扫描电镜附带的能谱仪测定合 金镀层成分;Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微 镜观察纳晶 Co-Ni-Fe 镀层的组织结构,暗场像统 计退火前后晶粒尺寸的分布;D/max Ultima III型全 自动 X 射线粉末衍射仪测定合金镀层磨损前后的 结构,用谢乐公式计算合金镀层的平均晶粒尺寸 d。 为避免未磨损区域对测定结果的影响,文中采用线 切割将未磨损区域切除。 摩擦磨损试验在 HSR-2M 型高速往复摩擦试 验机上进行。采用直径为 6 mm 的 GCr15 钢球作为 对磨件,其硬度约为 670 HV_{0.1},试验载荷 30 N, 往复频率 300 r/min,试验时间 10 min。摩擦因数曲 线由电脑系统自动计算绘出。磨损量的测定通过在 精度为万分之一的电子天平上称量磨损前后的质 量损失获得,磨损量用 W_{loss} 表示。磨损形貌由 JSM-6380 型扫描电镜观察得到。

2 试验结果与分析

2.1 纳晶Co-Ni-Fe镀层的成分与组织结构
纳晶Co-Ni-Fe镀层的电子能谱分析如图1所
示。经测定纳晶镀层中各元素的质量分数为:
45.05% Co, 40.47% Ni, 14.48% Fe。





纳晶Co-40.47 %Ni-14.48 %Fe合金镀层的TEM 明暗场像、选区电子衍射花样及晶粒尺寸分布如 图2所示。由图可知,镀层晶粒细小而均匀,经统 计得其平均晶粒尺寸为7.2 nm。图2(b)中选区电子 衍射花样很好地证实了这一点。镀态镀层的选区电



图2 纳晶Co-Ni-Fe合金镀层的TEM明场像(a)、暗场像和选区电子衍射花样(b)及晶粒尺寸分布(c) Fig.2 Bright field (a), dark field TEM images, SAED patterns (b) and grain size distribution (c) of nanocrystalline Co-Ni-Fe coating

子衍射花样是具有晶粒尺寸细小的纳米晶所特有 的衍射环,且可知合金镀层的晶体结构为单相面心 立方结构。

2.2 微晶Co-Ni-Fe合金镀层组织结构

微晶Co-Ni-Fe镀层由纳晶镀层经900 ℃退火 1 h获得,其XRD图谱如图3所示。由图知,经900 ℃ 退火后,镀层的晶体结构仍为单相面心立方结构, 即镀层在退火过程中并未发生晶体结构的变化。与 镀态相比,经900 ℃退火后镀层的衍射峰峰形明显 锐化,峰强明显增强,说明合金镀层的晶粒已发生 急剧长大,由金相观察得其晶粒尺寸为50~70 μm。



图 3 微晶和纳晶 Co-Ni-Fe 合金镀层的 XRD 图谱 Fig.3 X-ray diffraction patterns of mc and nc Co-Ni-Fe coating

2.3 微晶和纳晶Co-Ni-Fe合金镀层摩擦磨损性能

微晶和纳晶Co-Ni-Fe镀层的摩擦因数随滑行 时间的变化情况如图4所示。纳晶的摩擦因数为 0.663,磨损量为1.2 mg,微晶的摩擦因数为0.764, 磨损量为1.6 mg。与纳晶Co-Ni-Fe镀层相比,在摩 擦磨损过程中,微晶镀层具有更高的摩擦因数和更 大的磨损量,且摩擦因数的峰值明显较高。在摩擦 磨损的跑合阶段,微晶镀层的摩擦因数急剧上升, 随着摩擦磨损的进行,微晶镀层表面形成纳米化和 加工硬化,使得摩擦因数变小,接着稳定在0.76左 右。对纳晶Co-Ni-Fe镀层而言,摩擦磨损过程中的 塑性变形并不产生加工硬化,因而其摩擦因数很快 达到稳定态。由此可见,纳晶镀层的摩擦磨损性能 确实优于微晶镀层,但镀层的初始状态并不能完全 用于衡量镀层的摩擦磨损性能,其摩擦磨损性能会 随着磨损过程中组织结构的变化而变化。



图 4 微晶和纳晶 Co-Ni-Fe 镀层摩擦因数与时间的关系 Fig.4 The relationship between friction coefficient of mc and nc Co-Ni-Fe coatings and sliding time

微晶和纳晶Co-Ni-Fe镀层经摩擦磨损后的表 面形貌如图5所示。由图可知,微晶和纳晶Co-Ni-Fe 镀层经摩擦磨损后均呈现出明显粘着磨损的形貌, 但微晶镀层的粘着痕迹更为明显,表现为明显的镀 层剥落。由于采用往复式摩擦磨损方式,球体与镀 层接触面积相对较小,镀层与摩擦副之间存在较高



图 5 微晶和纳晶 Co-Ni-Fe 合金经摩擦磨损后表面形貌 Fig.5 Wear morphologies of mc and nc Co-Ni-Fe coatings after friction and wear

2.4 摩擦磨损对镀层组织结构及硬度的影响

纳晶Co-Ni-Fe镀层摩擦磨损前后的XRD图谱 如图6所示。由图可见,经摩擦磨损试验后镀层衍 射峰的峰形稍微变窄,峰强则略有升高。由谢乐公 式计算得纳晶Co-Ni-Fe镀层摩擦磨损前后的晶粒 尺寸分别为11.4 nm和19 nm。镀层的(200)晶面与 (111)晶面的衍射强度之比I₍₂₀₀₎/I₍₁₁₁₎由试验前 0.114增大到试验后0.216,说明摩擦磨损过程有利 于镀层(200)织构的形成。由此可知,摩擦磨损 过程中的塑性变形会导致纳晶Co-Ni-Fe镀层晶粒 长大和织构转变。这与大量的研究结果相吻合,即 外加应力可驱使纳米晶粒发生显著长大^[7-13]。因为 在外加应力作用下,位错和晶界发生强烈的相互作 用,引起晶界迁移导致纳米晶粒的长大^[14-15]。



图 6 纳晶 Co-Ni-Fe 合金镀层摩擦磨损前后的 XRD 图 Fig.6 X-ray diffraction patterns of nc Co-Ni-Fe alloy prior to and after friction-wear test

微晶Co-Ni-Fe合金镀层摩擦磨损前后的XRD 图谱如图7所示。经试验后镀层的衍射峰强度已急 剧下降,峰形有所宽化。由谢乐公式计算得经摩擦 磨损试验后合金镀层的晶粒尺寸仅为41.6 nm。镀层 的(200)晶面与(111)晶面的衍射强度之比*I*(200)/*I*(111) 由试验前的0.096减小到试验后的0.074。可见,摩 擦磨损过程中的塑性变形会导致微晶Co-Ni-Fe合 金镀层表面形成纳米化,且使得合金镀层从(200) 织构向(111)织构转变。Qi等^[16]发现微晶Ni镀层在摩 擦磨损过程中其表面会形成一层纳米晶粒,晶粒沿



图 7 微晶 Co-Ni-Fe 合金摩擦磨损前后的 XRD 图 Fig.7 X-ray diffraction patterns of mc Co-Ni-Fe coating prior to and after friction-wear test

着滑行方向拉长,而微晶中存在着高密度位错。

微晶和纳晶Co-Ni-Fe镀层摩擦磨损前后的硬 度变化如表2所示。由表2可知,纳晶镀层摩擦磨损 过程中的塑性变形并不能提高合金镀层的硬度,反 而略有下降,即不存在加工硬化现象。这与摩擦磨 损过程中纳米晶合金的晶粒长大及微结构变化有 关。而微晶镀层摩擦磨损过程中的塑性变形可使得 合金镀层的硬度得到明显提高,由试验前的 220 HV_{0.1}增大到试验后的399 HV_{0.1},存在明显的加 工硬化现象。

表 2 镀态和退火态Co-Ni-Fe合金摩擦磨损前后硬度变化 Table 2 The microhardness of nc and mc Co-Ni-Fe coatings prior to and after friction-wear test

样品	纳晶镀层	微晶镀层
试验前硬度/HV _{0.1}	523	220
试验后硬度/HV _{0.1}	511	399

3 结 论

(1) 脉冲电沉积技术制得纳晶Co-40.47 % Ni-14.48 % Fe镀层的晶体结构为单相面心立方结构。

(2)微晶和纳晶镀层的塑性变形机制存在明显的差异。摩擦磨损过程中的塑性变形可使得纳晶镀层发生晶粒长大,而对其硬度影响不大;塑性变形使微晶镀层表面发生纳米化,且存在明显的加工硬化现象。

(3) 微晶和纳晶镀层的主要磨损机理均为粘着 磨损。但纳晶镀层的摩擦磨损性能优于微晶镀层。

参考文献:

- Jeong D H, Gonzalez F, Palumbo G, et al. The effect of grain size on the wear properties of electro –deposited nanocrystalline nickel coatings [J]. Scripta Materialia, 2003, 44 (3): 493-499.
- [2] McCrea J L, Palumbo G, Hibbard G D, et al. Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe–Ni alloys [J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2003, 5 (3): 252-258.
- [3] Zhang Y S, Han Z, Lu K. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure of pure copper[J]. Wear, 260 (9-10): 942-948.
- [4] Jeong D H, Erb U, Aust K T, et al. The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–P coatings [J]. Scripta Materialia, 2003, 48 (8): 1062-1072.
- [5] Farhat Z N, Ding Y, Northwood D O, et al. Effect of grain size on friction and wear of nannocrystalline aluminum [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 206 (2): 302-313.
- [6] Fischer T E, Jia K. Abrasion resistance of naonostructured and conventional cemented carbides [J].Wear, 1996, 200(1-2): 310-318.
- [7] Zhang K, Weertman J R, Eastman J A. Rapid stress-driven grain coarsening in nanocrystalline Cu at ambient and cryogenic temperatures [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87 (6): 061921.
- [8] Zhang K, Weertman J R, Eastman J A. The influence of time, temperature and grain size on indentation creep in high–purity nanocrystalline and ultrafine grain copper [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(22): 5197-5199.
- [9] Wang Y B, Li B Q, Sui M L, et al. Deformationinduced grain rotation and growth in nanocrystalline Ni [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92 (1): 011903.
- [10] Fan G J, Fu L F, Choo H, et al. Uniaxial tensile plastic deformation and grain growth of bulk nanocrystalline alloys [J]. Acta Materialia, 2006, 54 (18): 4781-4792.
- [11] Brandstetter S, Zhang K, Escuadro A, et al. Grain coarsening during compression of bulk nanocrystalline nickel and copper [J]. Scripta Materialia, 2008, 58 (1): 61-64.

- [12] Pan D, Nieh T G, Chen M W. Strengthening and softening of nanocrystalline nickel during multistep nanoindentation [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(16): 161922.
- [13] Liao X Z, Kilmametov A R, Valiev R Z, et al. High-pressure torsion-induced grain growth in electrodeposited nanocrystalline Ni [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(2): 021909.
- [14] Farkas D, Frøseth A, Van Swygenhoven H. Grain boundary migration during room temperature deformation of nanocrystalline Ni [J]. Scripta Materialia, 2006, 55(8): 695-698.
- [15] Farkas D, Mohanty S, Monk J. Strain–driven grain boundary motion in nanocrystalline materials [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 493 (1-2): 33-40.
- [16] Qi Z Q, Jiang J C, Meletis efstathios I. Wear mechanism of nanocrystalline metals [J]. Journal of Nanoscience and Nanothchnology. 2009, 9(7): 4227-4232.

作者地址:厦门市集美区	石鼓路17	76号	361021
集美大学 轮机工程学院			
Tel: 139 0605 5329	E-mail:	llf66666@sina.	com.cn
* * * * * * * * * * * * * *	* * * * *	* * * * * * * * *	* * * *
・本刊讯・			

《钛及钛合金表面处理技术和应用》出版

由屠振密、李宁和朱永明编著的《钛及钛合金 表面处理技术和应用》重点对钛及钛合金电化学表 面处理技术的原理、工艺、膜层特性和应用等进行 了全面论述。内容包括钛及钛合金特性及应用、表 面处理前准备、化学氧化、阳极氧化、微弧氧化、 化学镀、电沉积、转化膜处理、电化学加工、电泳 涂装和纳米化处理等的表面处理技术、表面膜层特 性及应用概况等,并结合钛及钛合金的应用实例进 行了详细的介绍。

《钛及钛合金表面处理技术和应用》可供国防 工业方面工程技术人员使用和参考,也可供腐蚀与 防护、金属材料和金属表面处理专业的教学、科研 和工程技术人员阅读和使用,还可供高等院校、科 研院所相关专业的师生及科研人员使用。现已由国 防工业出版社出版,定价46元。