P110 油管钢表面镀 Cu 与镀 Ni – P 摩擦 磨损性能的比较

王毅飞,谢发勤,姚小飞*,吴向清,马 冰 (西北工业大学航空学院 陕西 西安 710072)

摘 要:在 P110 油管钢表面分别制备了 Cu 镀层和 Ni - P 镀层,采用 SEM、EDS 和 STM 等方法对比研究了 P110 油管钢基体、Cu 镀层和 Ni - P 镀层的摩擦磨损性能,分析了磨痕形貌、磨损率和摩擦系数的异同,探讨了磨损机理.结果表明: Cu 镀层和 Ni - P 镀层的耐磨性均明显优于 P110 油管钢基体 ,且 Ni - P 镀层的耐磨性优于 Cu 镀层; P110 油管钢基体的磨痕呈磨坑形貌,磨损机理为剥层磨损和磨粒磨损; Cu 镀层的磨痕表面附着 Cu 磨屑,磨屑受压发生塑形变形,磨损机理为疲劳磨损和黏着磨损; Ni - P 镀层的磨痕呈细小的犁沟形貌,磨损机理为轻微磨粒磨损.
关键词: P110 油管钢; Cu 镀层; Ni - P 镀层;摩擦磨损
中图分类号: TG178 文献标志码: A 文章编号:1004 - 0595(2012) 01 - 0064 - 06

Comparison on Tribological Properties between Cu Coating and Ni – P Coating on P110 Oil Tube Steel Substrate

WANG Yi – fei , XIE Fa – qin , YAO Xiao – fei^{*} , WU Xiang – qing , MA Bing (School of Aeronautics Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072, China)

Abstract: Cu and Ni – P coatings on the P110 steel's substrate were deposited. The tribological properties of P110 substrate , Cu coating and Ni – P coating were comparatively investigated. The morphologies of the wear scar were analyzed by using scanning electron microscopy , energy dispersive spectroscopy and scanning tunneling microscopy and the wearing mechanism was discussed. The results show that the wear resistance of the two kinds of coatings was significantly improved as compared to that of P110 substrate. The wear resistance of Ni – P coating was better than that of Cu coating. The flaking pit was observed on the wear scar of P110 substrate , and the wear mechanisms were delamination and abrasive wear. In case of Cu coating , plastic deformation caused by adherent copper debris under compression was found on the wear scar and the wear mechanisms were fatigue and adhesive wear. The grooves on the wear scar of the Ni – P coating indicated mild abrasive wear.

Key words: P110 oil tube steel , Cu coating , Ni – P coating , friction and wear

P110 油管钢是目前高强度油管应用最为广泛的材料之一^[1],众所周知,油管是以螺纹形式进行 连接,由于螺纹在拧接过程中容易产生粘扣和划伤, 导致整个油管失效,由此引发重大的事故和经济损 失^[2-3],因此改善和提高 P110 油管钢的表面耐磨 性,以改善和提高螺纹连接的抗粘扣性能具有重要 的工程应用价值.目前大都采用表面磷化工艺对 P110 油管钢的螺纹表面进行改性^[4],改善其耐磨性 和抗粘扣性能,虽然此工艺能从一定程度上改善其 表面性能,但是螺纹的粘扣而导致的油管失效屡屡

Received 6 September 2011, revised 30 November 2011, accepted 10 December 2011, available online 28 January 2012.

^{*} Corresponding author. E – mail : yxf933@126. com , Tel : +86 - 13759876416.

The project was supported by the Science and Technology Planning Program of Shaanxi Province (2011K07-01). 陕西省科技计划项目 (2011K07-01) 资助.

发生 因此寻求改善和提高 P110 油管钢螺纹表面的 抗粘性及耐磨性的新工艺新方法成为目前的研究热 点^[5].

Cu 具有熔点高、塑性好的特点^[6] 应用在金属 材料表面可以大大降低摩擦系数,对改善金属材料 表面的摩擦磨损性能具有良好的效果,尤其对于螺 纹表面,具有很好的抗粘扣作用[7],目前,石油钻杆 接头部位的螺纹大都是采用镀 Cu 来改善其抗粘扣 性能. Ni - P 合金镀层具有较高的硬度、优异的耐磨 性和耐腐蚀性等^[8]因此 Ni - P 镀层也被广泛的应 用于改善材料表面的耐磨性,虽然镀 Cu 和镀 Ni - P 工艺研究较多 但是对其摩擦磨损性能研究相对较 少. 本文作者在 P110 油管钢表面分别进行镀 Cu 和 镀 Ni - P 对其摩擦磨损性能进行比较分析 ,旨在比 较其改善耐磨性能的优越性和局限性 揭示其摩擦 磨损机理 探讨 P110 油管钢镀 Cu 和镀 Ni - P 技术 对改善和提高其螺纹表面耐磨性的可行性 进而推 广镀 Cu 技术和镀 Ni - P 技术在石油管材工业领域 的应用.

1 实验部分

1.1 试样处理及试验

试验材料 P110 油管钢的化学成份为 C 0.31、Si 0.22、Mn 0.52、Cr 0.98、Ni 0.16、Cu 0.17、Mo 0.21、S 0.007、P 0.008、Al 0.01 和 V 0.06(均为质 量百分数),硬度为 HRC27.试样尺寸为25 mm × 20 mm × 6 mm,分别用 280、400、600、800、1 000[#]砂 纸依次打磨,用酒精清洗,然后用丙酮超声波清洗, 吹风烘干,准备进行电镀、化学镀和摩擦磨损试 验.摩擦对偶为 GCr15 轴承钢球,直径为5 mm,硬度 为 HRC62.

对 P110 油管钢试样进行镀前处理后,采用 CuSO₄ 镀液进行电镀铜,采用化学镀进行化学镀 Ni – P,分别在 P110 油管钢试样表面获得 Cu 镀层 和 Ni – P 镀层.采用 71 型显微硬度计测量镀层硬 度,载荷 1 N 时间 20 s 利用 SEM 对 P110 油管钢表 面 Cu 镀层和 Ni – P 镀层的表面形貌和横截面形貌 进行观察,利用 EDS 对 P110 油管钢表面 Cu 镀层和 Ni – P 镀层的成份进行分析.

1.2 磨损试验

用 HT - 1000 型摩擦磨损试验机对材料进行摩 擦磨损性能评价.采用球 - 盘接触形式,试验温度为 室温(30℃),试验时间30 min,试验载荷3.234 N, 磨痕半径5 mm,转速224 r/min,对应线速度为 117.23 mm/s. 磨损试验后,酒精清洗,丙酮超声波 清洗,吹风烘干.采用 M9 - <u>CSPM4000 扫描探针显</u> 微镜(STM) 对磨痕的轮廓体积进行测量,利用 SEM 对磨痕的宏观和微观形貌进行观察,利用 EDS 对磨 痕的化学成份进行分析.

2 结果与讨论

2.1 镀层微结构、成份与硬度

在 P110 表面电镀制备的 Cu 镀层厚度 25 μm, 化学镀制备的 Ni – P 镀层厚度为 10 μm,其硬度如 表 1 所示,其表面形貌和微结构如图 1 所示,P110 油管钢 Cu 镀层和 Ni – P 镀层的元素分布如图 2 所 示.分析结果显示镀层表面均匀、致密.采用划痕法、 锉边法和摩擦等方法对镀层的结合力进行检验^[9], 结果表明镀层和基体具有非常好的结合力.

表 1 P110 基体、Cu 镀层和 Ni – P 镀层的硬度值 Table 1 The hardness

of P110 substrate , Cu and Ni - P coatings

Materials	Hardness
Ni – P coatings on P110 substrate	HV420
P110 steel	HV280
Cu coating on P110 substrate	HV80

2.2 磨损率和摩擦系数

采用 STM 测量磨痕体积损失并计算了磨损率, P110 基体、Cu 镀层和 Ni – P 镀层的磨损率分别为 3.33×10^{-3} 、 1.5×10^{-3} 和 0.33×10^{-3} mm³/min 表明 镀 Ni – P 和镀 Cu 镀层的耐磨性均明显优于 P110 油 管钢基体 并且 Ni – P 镀层的耐磨性优于 Cu 镀层.

摩擦系数随滑动时间的变化如图 2 所示,由 图 2可知 Ni - P 镀层和 Cu 镀层的摩擦系数和耐磨 性均优于 P110 油管钢基体.在开始摩擦的一段时间 内,Cu 镀层的摩擦系数要低于 Ni - P 镀层,在磨损 到一定程度后,Cu 镀层的摩擦系数突增,然后又快 速减小并趋于稳定,且摩擦系数与 Ni - P 镀层的摩 擦系数几乎相当,这是由于在摩擦试验开始阶段, Cu 的摩擦阻力较小,因而摩擦系数较小,随着摩擦 磨损的进行,Cu 磨屑不断增多,磨屑在磨痕处堆积 到一定程度后,在压应力的作用下产生塑性变形,使 得摩擦阻力增大,因而导致摩擦系数增大.随着磨屑 塑性变形所需的力减小,摩擦阻力逐渐减小,摩擦系数 也因而降低,当磨损面状态趋于稳定时,摩擦系数



(a) Surface morphologies of Cu coating



(c) Cross – sectioned morphology of Cu coating



(b) Surface morphologies of Ni – P coating



(d) Cross - sectioned morphology of Ni - P coating Fig. 1 SEM micrographs of Cu coating and Ni - P coating on P110 steel

图 1 P110 油管钢表面 Cu 镀层和 Ni - P 镀层的表面形貌及横截面 SEM 图



Fig. 2 Distribution of element of Cu coating and Ni - P coating on P110 steel 图 2 P110 油管钢表面 Cu 镀层和 Ni - P 镀层的元素分布

磨损后一阶段的摩擦系数较前一阶段大.而 Ni - P 镀层硬度较 P110 基体高 且摩擦过程中产生的磨屑 较 P110 基体少很多 所以摩擦系数较 P110 基体小. 2.3 磨痕形貌

磨痕的宏观形貌如图 3 所示. 由图 3 可见: P110 油管钢基体、Cu 镀层和 Ni - P 镀层的磨痕宽度依次 减小,且深度依次变浅. 磨痕的宏观形貌说明在相同

的摩擦磨损条件下,镀Cu和镀Ni-P镀层的耐磨 性均明显地优于 P110 油管钢基体 并且 Ni - P 镀层 的耐磨性优于 Cu 镀层.

磨痕的微观形貌如图 4 所示. 结果显示 P110 油 管钢基体、Cu 镀层和 Ni - P 镀层的磨痕微观形貌截 然不同、P110油管钢基体的磨痕呈现磨坑形貌,Cu 镀层的磨痕呈表面Cu磨屑受压塑形变形状态,而



Fig. 3 Frictional traces 图 3 摩擦系数随滑动时间的变化曲线

Ni – P 镀层的磨痕则是细小的犁沟形貌,呈现少量的被挤压和刮擦的痕迹.分析原因认为 P110 油管钢 基体的硬度较高^[10],不容易被挤压变形,磨损金属



(a) P110 substrate



(b) Cu coating Fig. 4 SEM micrographs of worn surfaces 图 4 磨痕的宏观形貌 SEM 图

脱落后形成磨坑或撕裂形貌; Cu 的硬度较低^[11],容 易产生塑性变形,磨损金属易脱落,因而在受力的情 况下发生塑性变形,而 Ni – P 镀层的磨损状态主要 受高硬度的磨屑控制^[12],Ni – P 镀层抗塑性变形能 力很强,对摩材料吃入较浅,所以磨痕较窄且表面呈 现细犁沟形貌,而少量刮擦划痕是由于脱落的磨屑 颗粒受压并刮擦摩擦表面所致.

2.4 磨损机理

对磨损面和未磨损面采用 EDS 进行了化学成 份分析,EDS 分析部位如图 3 所示,结果如图 5 所 示.结果表明 P110 油管钢基体、Ni – P 镀层和 Cu 镀 层的磨损面比未磨损面的 O 含量均有不同程度的 增加,这说明 P110 油管钢基体、Ni – P 镀层和 Cu 镀 层在摩擦过程中均表现出不同程度的氧化磨损.

在滑动摩擦过程中 ,载荷通过接触点向法向和



(c) Ni – P coating



(a) P110 substrate

(b) Cu coatingFig. 5 SEM micrographs of worn surfaces图 5 磨痕的微观形貌 SEM 图

(c) Ni – P coating

切向传递^[13],不同金属材料对应变速率的反应不同 随着滑动速度的提高,表面层的应变速率提高,造成位错滑移速率低于变形速率,材料的连续性被破坏,引起显微裂纹的形成,由于载荷的反复作用,当显微裂纹扩展到表面时发生了断裂,形成了剥层

磨损^[14]. P110 基体的硬度相对较高,表面的微凸体则以较慢速度变形,在反复循环的加载过程中,表面微凸体塑性变形加剧,塑性变形不断积聚,导致次表面层的变形和裂纹产生,裂纹在次表面层集聚和扩展,当次表层的裂纹达到临界长度时,将延伸至表



Fig. 6 EDS spectra of the worn and unworn surfaces

图 6 磨损面和未磨损面的 EDS 分析

面,产生磨损碎片而剥离,即发生剥层磨损;同时, P110 基体的磨屑较硬,在一定程度上加速了磨损. Cu 镀层硬度相对较低,容易产生塑性变形,表面的 微凸体易于变形并断裂,形成磨屑;载荷在磨损过程 中产生的表面应力低于试验材料 Cu 镀层的破坏强 度,在此低应力的作用下 Cu 镀层摩擦接触表面滑 动摩擦后发生擦伤,生成大量磨屑,又因磨屑较软附 着于磨损表面,发生塑性变形而堆积,在随后的摩擦 过程中,这些被堆积的部分又被压平,如此多次反复 地塑性变形,导致裂纹形成而引起剥落,这种磨损实 质是疲劳破坏过程. 而 Ni – P 镀层的硬度相对其他 两者最高 ,具有很强的抗塑性变形能力且只发生轻 微的磨粒磨损 因此磨痕较浅较窄 ,磨损表面仅有少 量犁沟.

3 结论

a. Ni – P 和 Cu 镀层均能改善和提高 P110 油 管钢的耐磨性能 ,且 Ni – P 镀层的耐磨性优于 Cu 镀层.

b. P110 油管钢基体、Cu 镀层和 Ni - P 镀层

的磨痕形貌截然不同,P110油管钢基体的磨痕呈磨 坑形貌,Cu 镀层的磨痕呈犁沟形貌,并附着大量铜 磨屑,而Ni-P镀层的磨痕则较为平整.

c. P110 油管钢基体的主要磨损机理为剥层 磨损和磨粒磨损; Cu 镀层的磨损机理主要为疲劳磨 损和黏着磨损; Ni – P 镀层的磨损机理为磨粒磨损.

参考文献:

- [1] Li H L Han L H Zhang W L. Demand for and development of hi - performance OCTG [J]. Steel Pipe, 2009, 38(1):1 - 9 (in Chinese) [李鹤林,韩礼红,张文利. 高性能油井管的需 求与发展[J]. 钢管, 2009, 38(1):1 - 9].
- [2] Lin Y H, Fu J H, Shi T H. Mechanism of casing wear and research of measures of preventing wear [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(7): 58 - 61(in Chinese) [林元华,付建 红,施太和. 套管磨损机理及防磨措施研究[J]. 天然气工 业 2004, 24(7): 58 - 61].
- [3] Zhang Y Q, Wang X H. Review on anti-galling technology for tubing and casing[J]. Oil Field Equipment 2008 37(2):78 – 81(in Chinese) [张永强,王新虎.油套管螺纹抗粘扣技术研 究进展[J].石油矿场机械,2008,37(2):78-81].
- [4] Lee S Y , Kim G S , Kim B S. Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment [J]. Surface and Coatings Technology , 2004 , 177 – 178 : 178 – 184.
- [5] Hang Y S, Liu H W. Wear and adhesion property of low temperature chromized layer [J]. Hot Working Technology, 2008,37(20): 64-66(in Chinese) [黄元盛,刘宏伟. 低温 渗铬层耐磨性和附着性的研究[J]. 热加工工艺,2008,37 (20): 64-66].
- [6] Zhang G P. Influence of equal channel angle extrusion on the structure refinement of pure copper [J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(2): 68 - 71(in Chinese) [张国平. 等通道 转角挤压对纯铜组织细化的作用[J]. 金属热处理, 2008,

33(2): 68 - 71].

- [7] Kovacik J, Emmer S, Bielek J. Effect of composition on friction coefficient of Cu – graphite composites [J]. Wear, 2008, 265 (3/4): 417 – 421.
- [8] Shi L, Liu W M. Preparation and tribological properties of Cu/ Ni - P multilayer electrodeposited on beryllium bronze [J]. Tribology 2004, 24(5): 397 - 401(in Chinese) [石雷,刘维 民. Cu/Ni - P多层膜的制备及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦 学学报, 2004, 24(5): 397 - 401].
- [9] Zhou Z X, Cheng H B, Xue L H, et al. The methods of improving and checking adhesion of coating electroless plated [J]. Materials Review, 2006, 20(2): 79 81(in Chinese)
 [周泽翔,程海斌,薛理辉,等.改善化学镀层结合力的方法及其检测手段[J].材料导报,2006,20(2):79 81].
- [10] Sun J S. Wear of metal [M]. Beijing: Metallurgy Industrial Publication ,1992:118 - 122(in Chinese) [孙家枢. 金属的磨 损[M]. 北京: 冶金工业出版社,1992:118 - 122].
- [11] Fu R, Song BY, Gao F, et al. Study on the friction and wear properties of sintered Cu SiO₂ composites [J]. Tribology, 2007, 27(4): 377 381(in Chinese) [符蓉,宋宝韫,高飞,等. Cu SiO₂烧结材料的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2007, 27(4): 377 381].
- [12] Lin L F, Lin L B, Dai P Q. Microstructure and tribological properties of electrodeposition nanocrystalline Ni - Co - Fe - P alloy coating [J]. Tribology, 2011, (4): 340 - 345 (in Chinese) [林兰芳,林绿波,戴品强. 电沉积纳米晶 Ni -Co - Fe - P 合金镀层的组织结构与摩擦磨损性能 [J]. 摩擦 学学报 2011 (4): 340 - 345].
- [13] Doris K W. What role for contact spots and dislocations in friction and wear[J]. Wear, 1996, 200:8 - 29.
- [14] Wang W J, Liu Q Y, Zhou Z R. Study on friction and wear properties of wheel steel under rolling sliding condition [J]. Tribology, 2005, 25(5):475 479(in Chinese) [王文健,刘启跃,周仲荣. 车轮钢滚动剥离摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(5):475 479].