

工艺参数对 Ni-SiC 复合镀层组织和性能的影响

Effects of Technology Parameters on Microstructure and Properties of Ni-SiC Composite Coatings

毕晓勤

(河南工业大学 材料科学与工程学院, 郑州 450007)

BI Xiao-qin

(College of Materials Science and Engineering,

Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

摘要: 采用复合电镀技术在铸铁基体材料上制备了 Ni-SiC 复合镀层。研究了 SiC 粒度、浓度、阴极电流密度等工艺参数对复合镀层的微观组织和显微硬度的影响。研究表明: 在相同浓度条件下, SiC 粒度较小的镀层表面平整、细密、均匀; SiC 粒度较大的镀层表面较粗糙, 部分 SiC 颗粒没有被基质金属 Ni 完全包裹住。在相同粒度条件下, SiC 浓度增加, 镀层中的 SiC 颗粒含量随之增加。在一定浓度范围内, 镀层硬度随着 SiC 粒度的增加而有所降低。且镀层硬度随着 SiC 浓度的增加而增加, 也随着阴极电流密度的增加而增加。

关键词: 复合电镀; SiC; 工艺参数; 微观组织; 显微硬度

中图分类号: T Q153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)05-0039-04

Abstract: The Ni-SiC composite coatings on the iron-based sample were prepared by the composite electrodeposition. The effect of the granularity and content of SiC and the voltaic consistency on the microstructure and microhardness of the composite coatings was studied. The results showed that the coating with little granular SiC was close and even, and the coating with big granular SiC was rough, which a little of SiC was not packed completely by Ni alloy. With increase of the SiC concentration, the content of SiC in the coatings rose accordingly under the condition of the same granularity. With increase of the SiC granularity, the microhardness of the coatings reduced in the definite range of SiC concentration. The microhardness of the coatings went up with increase of the SiC concentration and the voltaic consistency.

Key words: composite electrodeposition; SiC; technology parameter; microstructure; microhardness

摩擦、磨损是造成材料失效的主要形式, 采用表面处理技术提高材料表面的耐磨性是一种行之有效的手段。采用复合镀技术制备的复合镀层是一类以基质金属为均匀连续相和以不溶性固体颗粒为分散相的金属基复合材料镀层。在镀层中加入硬度较高的微粒, 如 SiC、Al₂O₃、金刚石等硬质微粒, 这些颗粒弥散分布在镀层中能有效提高材料表面的耐磨性能。因此, 复合镀技术在表面工程领域发挥着重要作用^[1-3]。

作为一种表面处理技术, 镀层的性能是镀层得以发挥作用的的关键技术指标, 直接表征材料表面强化的效果; 在电镀过程中, 工艺参数和镀层的性能之间有着密切联系。本工作通过实验在瓦特镀镍液中加入微粉 SiC 颗粒作为第二相, 采用复合电镀技术在铸铁试样板上制备了 Ni-SiC 复合镀层。选取 SiC 粒度、浓度、

阴极电流密度等几个主要工艺参数, 考察上述工艺参数对 Ni-SiC 复合镀层微观组织和显微硬度等的影响, 研究工艺参数对镀层组织和性能的影响规律。

1 实验方法

1.1 工艺流程

采用 15mm × 50mm × 3.0mm 的铸铁作为被镀基体材料, 进行以下的实验流程操作: 基体表面机械打磨—电化学除油—电化学浸蚀—活化处理—镀液配制—电镀工艺(空镀、上砂、加厚)—试样组织观察与性能检测—结果分析。

镀液的组成: 硫酸镍 300g/L; 氯化镍 45g/L; 硼酸 35g/L; 分散剂 0.1g/L。镀液温度为 60℃, pH 值 4~4.5。

1.2 工艺参数

1.2.1 SiC 参数

选取两种粒度 $1\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 。选取三种浓度 10, 20g/L 和 30g/L。

1.2.2 电流密度

空镀 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 。选取两种上砂电流密度 0.5, $0.8\text{A}/\text{dm}^2$ 。

1.3 试样组织观察与性能检测

X11-3 型体视显微镜和 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对镀层的表面组织形貌进行观察。采用 HX-1 型显微硬度计测定复合镀层的显微硬度。

2 实验结果与讨论

2.1 工艺参数对镀层微观组织的影响

2.1.1 SiC 粒度对镀层微观组织的影响

不同粒度的 SiC 在镀层上形成的沉积状况如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在相同浓度条件下 ($30\text{g}/\text{L}$), 粒度较小的 N+SiC 镀层表面比较平整、细密, SiC 颗粒分布较为均匀(图 1a); 粒度较大的 N+SiC 镀层表面

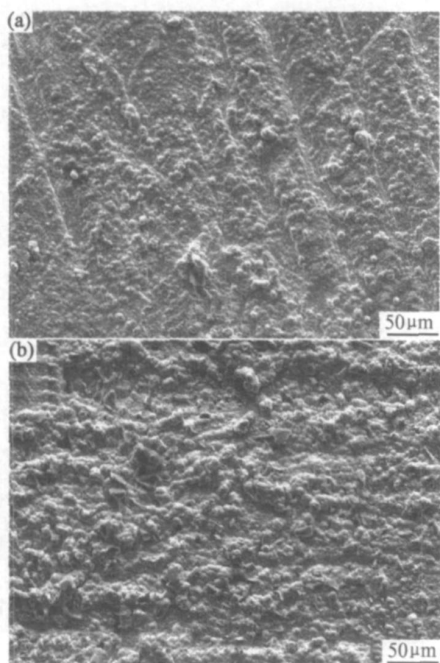


图 1 不同粒度的 SiC 镀层表面形貌

(a) $1\mu\text{m}$; (b) $10\mu\text{m}$

Fig. 1 The microstructure morphology of the coatings with different granular SiC

(a) $1\mu\text{m}$; (b) $10\mu\text{m}$

其电沉积过程产生影响。在本实验条件下研究发现, SiC 颗粒粒度越小, 颗粒分布越均匀、细密, 其形成的镀层质量越好。经分析认为: 当 SiC 颗粒的粒度较大时, 一方面颗粒在阴极表面上发生吸附的难度加大; 另一方面, 大体积的颗粒嵌合到复合镀层内部的作用时间较长, 且由于体积大也不容易被嵌合牢固, 因此, 复合镀层表面较粗糙, 部分 SiC 颗粒没有被金属完全包裹住。当 SiC 颗粒的粒度较小时, 在搅拌作用下通过流动层和扩散层较容易达到阴极表面, 吸附在阴极表面上的颗粒数量增多, 被不断沉积的 Ni 基质金属镀层所捕获的粒子数量也随之增多; 且由于颗粒体积小, 颗粒嵌合到复合镀层内部的作用时间较短, 颗粒也更容易嵌入到复合镀层中并容易被嵌合牢固, 因此, 沉积到复合镀层中的粒子分布较为均匀、细密, 无团聚现象出现。

2.1.2 SiC 浓度对镀层微观组织的影响

图 2 所示为不同浓度的 SiC 镀层表面组织形貌。由图 2 可以看出, 在相同粒度条件下 ($10\mu\text{m}$), 浓度较小的 N+SiC 镀层表面 SiC 颗粒含量较少, 分布上没有大的团聚体出现, 但有少量瘤状物出现(图 2a); 浓度较大的 N+SiC 镀层表面 SiC 颗粒含量明显增多, 堆积较密集, 分布较为均匀(图 2b)。

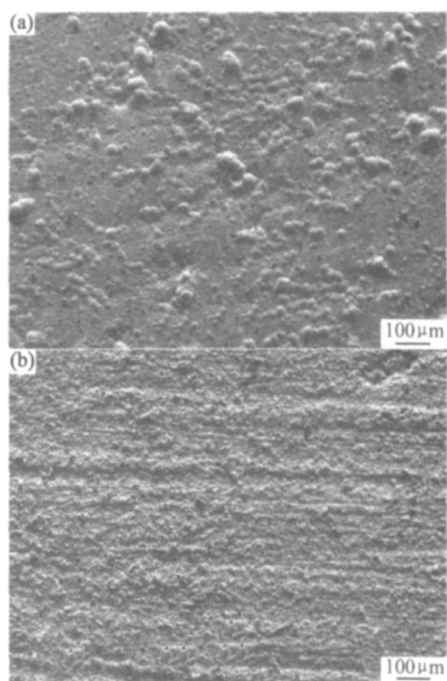


图 2 不同浓度的 SiC 镀层表面形貌

(a) $10\text{g}/\text{L}$; (b) $30\text{g}/\text{L}$

Fig. 2 The microstructure morphology of the coatings with different content of SiC

(a) $10\text{g}/\text{L}$; (b) $30\text{g}/\text{L}$

较粗糙, 表面有一些瘤状物, SiC 颗粒分布有堆积现象, 部分 SiC 颗粒没有被金属完全包裹住(图 1b)。

研究表明^[4-7]: 在复合镀过程中, 颗粒的粒度会对

从实验结果可知, 在相同条件下, SiC 颗粒浓度增加, 镀层中的 SiC 颗粒含量相应增加。这是因为颗粒

浓度的增加,使得镀液中颗粒的悬浮量增加,高浓度的磨料在单位时间内通过搅拌作用输送到阴极表面并沉积到阴极表面的数量就增加,颗粒进入镀层的几率就越大,从而使镀层中的 SiC 共沉积量增大。当然,镀层中的颗粒含量并不是随着颗粒浓度的不断增加而一味增加^[8-10]。这是因为,一方面,随着颗粒浓度的增加,磨料颗粒之间的团聚、黏结将随之加重,在一定程度上阻碍了基质金属与颗粒的共沉积;另一方面,阴极表面吸附量是有限的,随着颗粒浓度的增加,颗粒在阴极表面上的吸附力将减弱,颗粒易被流动的电镀液带走。因此,制定复合电镀工艺参数时,在颗粒浓度控制在一定范围内的前提下,颗粒浓度大,其镀层的质量会更好。

2.2 工艺参数对镀层硬度的影响

镀层的耐磨性能在很多情况下取决于镀层的硬度。本工作对所制备的试样测定了其显微硬度值。

2.2.1 SiC 粒度对镀层硬度的影响

SiC 粒度对镀层硬度的影响见图 3。对比图 3 中不同 SiC 浓度条件下的 SiC 粒度对镀层硬度的影响,可以看到,在低浓度时(10g/L),粒度较小的镀层硬度低于粒度较大的镀层硬度;而随着浓度的增加,粒度较小的镀层硬度高于粒度较大的镀层硬度。实验结果表明,在一定 SiC 浓度范围内,镀层硬度随着 SiC 粒度的增加而有所降低。

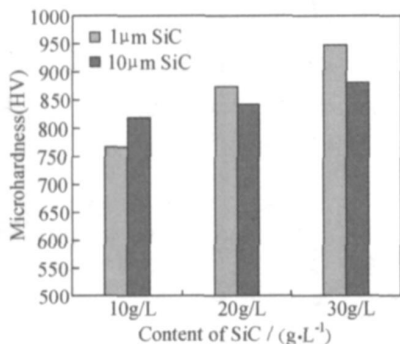


图3 SiC 粒度对镀层硬度的影响

Fig. 3 Effects of the SiC granularity on the hardness of the coatings

实验结果分析认为, SiC 粒度小, 较容易吸附在阴极表面上并容易被基质金属嵌合牢固, 其镀层内部组织结构较致密, 这些大量的、细小的颗粒因弥散分布在镀层中, 其弥散强化效果明显, 相应地促进了镀层硬度的提高。当 SiC 粒度增大时, 大颗粒嵌合到镀层内部的作用时间较长, 且也不容易被嵌合牢固, 则导致镀层中 SiC 颗粒的沉积量减少、镀层内部组织结构不致密, 在相同浓度条件下, 颗粒粒度大, 颗粒的弥散分布程度就小, 颗粒的弥散强化作用相应地减弱, 则镀层硬度较

低。而在低浓度时(10g/L)表现出的颗粒粒度增加导致镀层硬度提高的现象, 分析认为, 在低浓度时, 无论颗粒大小, 镀液中颗粒的悬浮量都小, 颗粒沉积到镀层中的几率相差不大, 颗粒均能被基质金属所捕获并牢固嵌合; 此时, 粒度大的 SiC 在外加载荷下, 因局部承受抗力的面积较大, 则能承受较大的载荷作用, 由此在宏观上表现出其镀层的硬度比粒度小的镀层硬度要大。

2.2.2 SiC 浓度对镀层硬度的影响

SiC 浓度对镀层硬度的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出, 无论 SiC 粒度大小, 随着 SiC 浓度的增加, 镀层硬度都是升高的; 并且, 加入 SiC 的镀层硬度均高于空镀层(未加 SiC 颗粒)的硬度。实验结果表明, 第二相颗粒的加入对镀层起到了明显的强化作用, 同时颗粒浓度的增加, 促进镀层硬度的提高。由实验结果可知, SiC 的颗粒及其浓度对镀层的硬度具有显著影响。

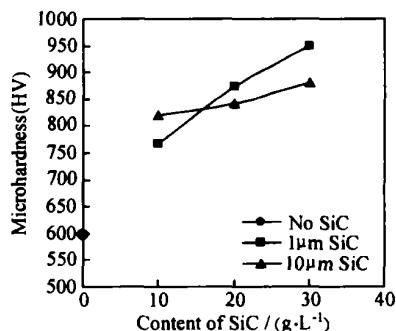


图4 SiC 浓度对镀层硬度的影响

Fig. 4 Effects of the SiC concentration on the hardness of the coatings

根据图 2 以及上述分析可知, SiC 颗粒浓度增加, 镀层中的 SiC 颗粒含量相应增加。由于 SiC 颗粒硬度高, 以第二相颗粒形态分散在基质金属中, 可以强化镀层金属, 使镀层不易软化。镀层强度的提高使得 SiC 更易牢固地镶嵌于基质金属中。牢固镶嵌的 SiC 颗粒在材料表面可以直接承受载荷。镀层中的 SiC 颗粒含量越大, 颗粒能起到抗压质点的作用越大, 在同等载荷下, 抗压质点承担的压力越小, 即使颗粒周围产生裂纹, 扩展的机会也会减小, 因此, SiC 复合镀层的硬度随 SiC 浓度的增加而增加。

2.2.3 阴极电流密度对镀层硬度的影响

在其他工艺条件不变的情况下, 阴极电流密度与镀层硬度的关系如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着阴极电流密度的增加, 镀层硬度增加。

实验结果表明, 阴极电流密度的增加对 N+SiC 的共沉积有促进作用。原因是随着阴极电流密度的增

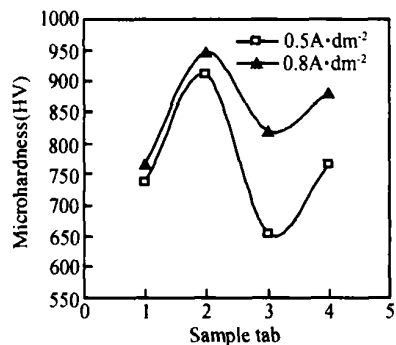


图 5 阴极电流密度对镀层硬度的影响

Fig. 5 Effects of the voltaic consistency on the hardness of the coatings

加, 阴极过电位会增高, 电沉积过程中的电场力相应增强, 则阴极对吸附少量正离子的 SiC 颗粒的静电吸附力随之增强。而阴极电流密度提高也同时加快了基质金属镍的沉积速度, 基质金属对 SiC 颗粒的包裹能力增强, SiC 颗粒随同基质金属不断沉积且共沉积速度增大, 从而有利于镀层中 SiC 颗粒含量增加, 最终促进镀层硬度的提高。研究表明^[11-13]: 当电流密度过大时, 颗粒向镀层传输并且沉积在镀层中的速率逐渐落后于金属沉积速度, 而且氢的析出对颗粒和金属共沉积产生负面作用。因此, 为了获得良好的复合镀层, 要严格控制阴极电流密度。

3 结论

(1) 在相同浓度条件下, SiC 粒度较小的镀层表面平整、细密, SiC 颗粒分布较为均匀; 而 SiC 粒度较大的镀层表面较粗糙, SiC 颗粒分布不均匀, 部分 SiC 颗粒没有被基质金属完全包裹住。

(2) 在相同粒度条件下, SiC 浓度增加, 镀层中的 SiC 颗粒含量随之增加。在一定范围内, 浓度越大, 其镀层的质量越好。

(3) 在一定的 SiC 浓度范围内, 镀层硬度随着 SiC 粒度的增加而有所降低。

(4) 含有 SiC 颗粒的镀层硬度高于空镀层的硬度, 并且镀层硬度随着 SiC 浓度的增加而增加。

(5) 在其他工艺条件相同的情况下, 随着阴极电流密度的增加, 镀层硬度增加。

参考文献

[1] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.

[2] 徐龙堂, 徐滨士. 电刷镀镍/镍包纳米 Al₂O₃ 颗粒复合镀层微动磨损性能研究[J]. 摩擦学报, 2001, 1(1): 24-27.

[3] 严祥成, 刘磊. 电沉积耐磨复合镀层的研究与进展[J]. 电镀与环保, 2004, 3(24): 5-9.

[4] 彭元芳, 曾振欧. 电沉积纳米复合镀层的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(6): 17-21.

[5] MULLER H. Al₂O₃ nanoparticle distribution in plated nickel composite films[J]. Nanostructured Materials, 2003, 10(8): 1285-1292.

[6] JEONG D H, PALUMBO G. The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 493-496.

[7] 谢华, 钱匡武. N+P-金刚石三元化学复合镀工艺及沉积机理[J]. 材料保护, 2002, 35(9): 22-24.

[8] 蒋斌, 徐滨士. n-Al₂O₃-Ni 复合镀层的组织与滑动磨损性能研究[J]. 材料工程, 2002, (9): 33-36.

[9] CHEN X H, DENG F M. Carbon Nanotubes-Ni Composite Coating with High wearability[C]. Beijing: 3rd International Symposium on Tribology-Fatigue, 2001.

[10] 李卫东, 胡进. 有关复合电沉积机理研究[J]. 武汉大学学报, 2000, 6(12): 695-700.

[11] CHANG Yu-chi, CHANG Ying-yin. Process aspects of the electrolytic codeposition of molybdenum disulfide with nickel[J]. Electrochimica Acta, 2001, 43(3): 315-324.

[12] KIM S K, YOO H J. Formation of bilayer N+SiC composite coatings by electrodeposition[J]. Surf Coat Technol, 2000, 108: 564-569.

[13] SAUTER F K. Electrodeposition of dispersion hardened nickel-Al₂O₃ alloys[J]. J Electrochem Soc, 1998, 110: 557-561.

收稿日期: 2006-08-03; 修订日期: 2007-02-21

作者简介: 毕晓勤(1967-), 女, 博士, 副教授, 主要从事材料表面改性技术及其应用的研究和金属基复合材料、超硬材料烧结制品以及电镀制品等的工艺、组织、性能的研究, 联系地址: 河南省郑州市中原路 195 号河南工业大学材料科学与工程学院(450007)。

(上接第 38 页)

[J]. 金属热处理学报, 1998, 19(2): 34-38.

[7] 朱日彰, 何业东, 其慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995. 119-125.

[8] REDDY K P R, SMIALEK J L, COOPER A R. ¹⁸O tracer studies of Al₂O₃ scale formation on NiCrAl alloys[J]. Oxid Met, 1982, 17: 429-436.

[9] JAMES L S, JOSEPH D, DARRELL J G. Oxidation behavior of FeAl+Hf, Zr, B[J]. Oxid Met, 1990, 34: 259-266.

基金项目: 河南省重点攻关项目(0423023500); 河南省自然科学基金项目(0511021600); 洛阳市科技计划项目(040221)

收稿日期: 2006-10-26; 修订日期: 2007-03-18

作者简介: 张伟(1957-), 男, 高级工程师, 博士, 现主要从事材料的腐蚀与防护研究工作, 联系地址: 河南省洛阳市联盟路市委党校 5 号家属楼中门 602 室(471003)。