

纳米 SiC 浓度对 Ni/纳米 MoS₂ 基复合镀层结构和耐磨性能的影响

Effect of Nano-SiC Content on Microstructure and Wear Resistance of Ni/Nano-MoS₂ Based Composite Coating

王红星,谈淑咏,柳秉毅,沈 彤

(南京工程学院 材料工程学院 江苏省先进结构材料及
应用技术重点实验室,南京 211167)

WANG Hong-xing, TAN Shu-yong, LIU Bing-yi, SHEN Tong

(Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application
Technology of Jiangsu Province, School of Materials Engineering,
Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

摘要: 采用双脉冲复合电镀技术,在瓦特型镀液中,制备含纳米 SiC 的 Ni/MoS₂ 基复合镀层。研究纳米 SiC 浓度对复合镀层微观形貌、组织结构、显微硬度和摩擦性能的影响。结果表明:镀液中添加纳米 SiC 后, Ni/MoS₂ 复合镀层的微观形貌产生明显的变化,随镀液中 SiC 浓度的增加,复合镀层表面致密度提高;镀液中纳米 SiC 浓度在 1.0~1.5g/L 时,组织由 Ni+MoS₂+SiC 组成;纳米 SiC 为 1.5g/L 时,显微硬度达到最大,为 505HV,摩擦因数为 0.28,分别为纯 Ni/MoS₂ 的 1.6 倍和 1/2。复合镀层的磨损机制以磨料磨损为主。

关键词: Ni/MoS₂ 基复合镀层;纳米 SiC;耐磨性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.10.010

中图分类号: 156.8⁺6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)10-0060-06

Abstract: Ni/MoS₂ based composite coatings containing nano-SiC particles was prepared by double-pulse electrodeposition in Watts nickel plating solution. The effect of content of nano-SiC in the solution on the micro morphology, microstructure, hardness and friction properties of coating was investigated. The results show that the micro morphology of Ni/MoS₂ composite coating changes obviously after adding nano-SiC particles in electrolyte, the density of the coating surface increases with the increasing of the concentration of nano-SiC particles in electrolyte, the microstructure of coatings is mainly composed of nickel, MoS₂ and SiC, when the content of nano-SiC ranging from 1.0-1.5g/L, the hardness of composite coatings increased with increasing the content of nano-SiC in electrolyte, when nano-SiC is 1.5g/L in electrolyte, the microhardness of coating reaches the maximum value of 505 HV and the friction coefficient of coating is 0.28, which is about 1.6 times and 1/2 of pure Ni/MoS₂ composite coating respectively; and the wear mechanism of coatings is mainly abrasive wear.

Key words: Ni/MoS₂ base composite coating; nano-SiC; wear resistance

复合电镀是通过金属电沉积的方法,将一种或几种不溶性固体颗粒(Al₂O₃, SiC, TiC 等)均匀地夹杂到金属基质中,形成具有特殊性能的镀层。随着电镀技术和纳米制备技术的发展,纳米复合镀层已成为国内外许多学者关注的热点。采用复合电镀技术,以纳米颗粒替代微米颗粒,可制备比微米复合镀层各项性能更为优异的纳米复合镀层。

目前,在镍基复合镀层中,加入不溶性颗粒如

Al₂O₃^[1-3], BN^[4], SiC^[5-7], Si₃N₄^[8], TiC^[9] 等高硬度的颗粒形成具有高硬度和高耐磨性的复合镀层;另外,加入具有自润滑性的颗粒如 PTFE^[10], MoS₂^[11,12] 和 WS₂^[13] 等形成具有减摩性能的复合镀层。而在镀液中同时加入这两种不同性质的颗粒,可得到既有较好耐磨性又有良好自润滑性的复合镀层。Wu 等^[14] 采用化学镀制备了 Ni-P-SiC-PTFE 复合镀层,研究表明, Ni-P-SiC-PTFE 复合镀层的减摩性能优于 Ni-P-SiC, 而

耐磨性能又高于 Ni-P-PTFE 镀层,表现出良好的减摩-耐磨综合性能;Huang 等^[15]采用化学镀的方法,分别制备了纯 Ni 镀层, Ni-SiC, Ni-PTFE 和 Ni-SiC-PTFE 复合镀层,研究表明, Ni-SiC-PTFE 复合镀层综合了 Ni-SiC 和 Ni-PTFE 的优点,滑动磨损量为纯镍镀层的 1/7;Wang 等^[16]采用微弧氧化技术,在铝合金表面制备了 Al₂O₃/PTFE 复合镀层,与单一的 Al₂O₃ 层相比,复合镀层具有更低的磨损量、低而稳定摩擦因数;Huang 等^[17]首先对 MoS₂ 颗粒包覆 Al₂O₃,然后采用复合电镀的方法,在镀镍溶液中制备 Ni/MoS₂/Al₂O₃ 复合镀层,显微硬度和耐磨性能明显高于单一的 Ni/MoS₂ 镀层。王兰等^[18]采用化学镀制备了 Ni-P-SiC-MoS₂ 复合镀层,镀层的硬度低于 Ni-P-SiC 而高于 Ni-P-MoS₂ 镀层,摩擦磨损性能都优于 Ni-P-SiC 和 Ni-P-MoS₂ 镀层。丁元柱等^[19]采用电刷镀技术,制备了具有良好的耐磨减摩纳米 SiC-MoS₂/Ni 复合刷镀层。

复合电沉积技术具有工艺简单、成本低、可以在常温下操作、不影响主体材料内部性质等优点,在耐磨减摩复合材料的研究与开发中占有重要的地位。采用双脉冲电源共沉积制备 Ni-MoS₂-SiC 复合镀层的研究鲜见报道。本工作在前期研究^[20]的基础上,主要研究了 Ni/MoS₂ 复合镀层基础上,镀液中添加纳米 SiC 颗粒,研究复合镀液中纳米 SiC 颗粒浓度对 Ni/MoS₂ 复合镀层组织结构及摩擦性能的影响,这方面的研究具有一定的理论意义与实用价值。

1 实验方法

以纯镍板为阳极,99.99%的紫铜块切割成尺寸为 15mm×10mm×2mm 的试样为阴极,采用双脉冲电源,在纯铜上沉积 Ni-MoS₂ 基纳米复合镀层。电镀液组成为:硫酸镍(NiSO₄·6H₂O)300g/L、氯化镍(NiCl₂·6H₂O)30g/L、硼酸(H₃BO₃)30g/L 和适量的表面活性剂十二烷基硫酸钠。复合镀液中纳米 MoS₂ 颗粒的粒径为 40nm,加入浓度为 2.5g/L,纳米 SiC 的粒径为 40nm,镀液中加入量为 0.5,1.0g/L 和 1.5g/L。电沉积工艺参数及条件:正向电流密度为 2A/dm²,反向电流密度为 0.2A/dm²,脉冲频率为 1kHz,脉冲占空比为 0.5,镀液温度采用水浴控制在 30℃,镀液采用机械搅拌,转速为 200r/min,电镀时间为 10h。电镀前,纳米颗粒加入预先配制好的镀液中,机械搅拌 0.5h,再超声波震荡 15min 后,加入镀液并机械搅拌 15min 后复合镀。

采用 WTM-2E 型可控气氛微型摩擦磨损仪。测试条件:Si₃N₄ 球为对磨材料,直径 φ4mm;载荷 200g,转速为 250r/min,环境温度为室温,磨痕半径为 4mm。采用 FM-700 型显微硬度机测试,所加载荷为 100g,加载时间为 15s,在试样截面 5 个不同部位测试硬度,取平均值。

采用 JSM-6380LV 扫描电镜(SEM)配能谱分析仪(EDS)分析渗层表面及磨损表面的微观形貌;采用 Bruker D8 Advance 型转靶 X 射线衍射仪(XRD)分析镀层结构,旋转靶为铜靶,采用 CuK_α 射线,管电流 40mA,管电压 40kV,步长 0.02°,扫描速率为 5.0(°)/min。

2 实验结果与分析

2.1 镀液中纳米 SiC 浓度对镀层微观形貌和结构的影响

图 1 为镀液中添加不同浓度纳米 SiC 颗粒后, Ni/MoS₂ 基复合镀层的微观形貌。其中,图 1(a)为未添加纳米 SiC 颗粒,图 1(b)~(d)为镀液中分别添加 0.5,1.0g/L 和 1.5g/L 纳米 SiC 颗粒。镀液中添加纳米 SiC 颗粒后,对复合镀层的微观形貌有明显的影响。从图 1 中微观形貌看出,镀液中未添加纳米 SiC 时, Ni-MoS₂ 复合镀层疏松;镀液中添加 0.5g/L SiC 后,镀层的致密度没有明显改善;随着镀液中纳米 SiC 颗粒的浓度增加到 1.0g/L SiC 时,复合镀层的致密性提高,如图 1(c)所示;继续增加镀液中 SiC 的浓度到 1.5g/L 时,复合镀层的微观形貌无明显变化。这是由于 MoS₂ 是导电性微粒,当纳米颗粒被吸附到镀层上,镍离子不但沉积在镀镍层表面,还覆盖在纳米颗粒上并突出镀层表面,镍离子在这些突点处沉积的速率比较快;突点覆盖有镍金属层也更易于捕获镀液中的 MoS₂,并形成了树枝状组织成长^[21]。镀液中添加非导体的纳米 SiC 颗粒后, SiC 颗粒本身导电性能差,不会直接作为镍结晶形核的有利场所而参与电沉积过程,在吸附了大量阳离子的纳米碳化硅颗粒在阴极表面黏附,颗粒可以通过它们吸附离子层促进离子输送到阴极表面,对镍结晶产生了扰动作用,改变了 MoS₂ 在镀液中单独存在时的生长方式;另一方面,由于纳米颗粒量多,碰撞几率加大,出现团聚体,镀层中 SiC 粒子增多,形成表面堆积,复合镀层表面呈“菜花”状。经 EDS 分析,镀液中分别添加 0.5,1.0g/L 和 1.5g/L 纳米 SiC 颗粒后,镀层中 Si 的原子分数分别为 1.70%, 2.34% 和 3.27%。

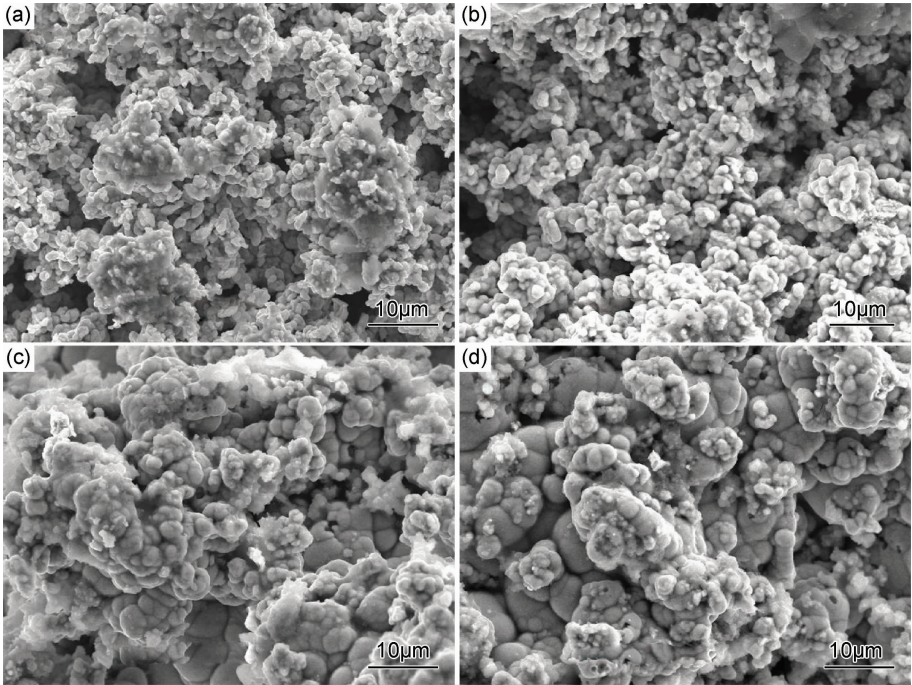


图 1 镀液中不同 SiC 浓度时复合镀层的微观形貌 (a)未添加;(b)0.5g/L;(c)1.0g/L;(d)1.5g/L
Fig. 1 SEM images of the surface of composite coatings with different SiC content in the solution
(a)without addition SiC;(b)0.5g/L;(c)1.0g/L;(d)1.5g/L

图 2 为镀液中添加不同浓度纳米 SiC 颗粒后,Ni-SiC 复合镀层截面微观形貌。由图 2 看出,本实验镀液中纳米 SiC 颗粒添加量在 0.5~1.5g/L 范围内,纳米 SiC 颗粒较均匀分散在镀层内,且含量随镀液中颗

粒浓度的增加而增加。

图 3 为镀液中不同 SiC 浓度时复合镀层 XRD 图谱。从图 3 看出,镀液中添加 0.5g/L 纳米 SiC 后,衍射图谱中没有出现SiC衍射峰,由于复合镀层内纳米

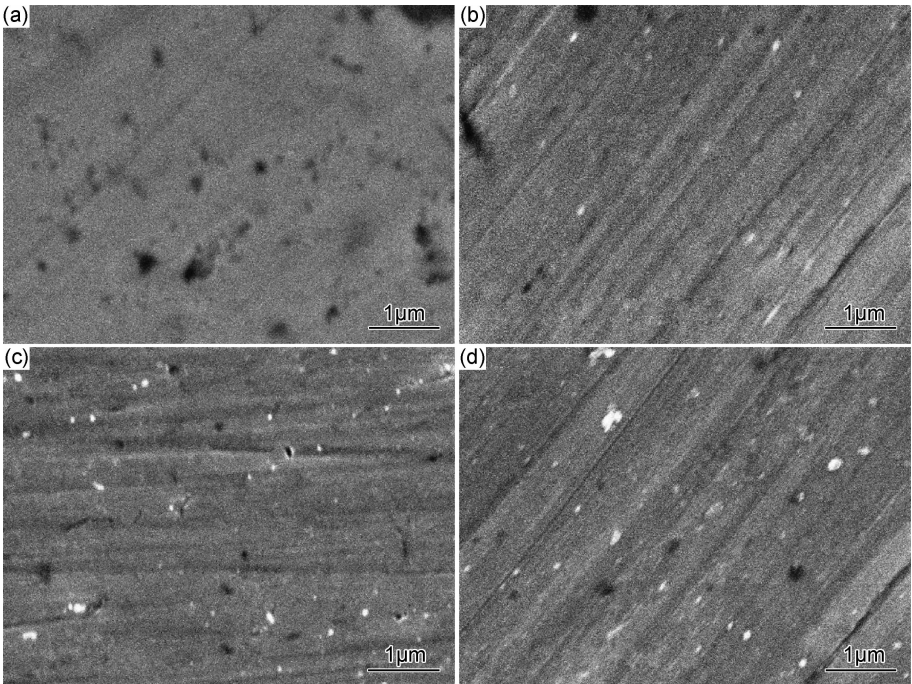


图 2 复合镀层的截面微观形貌 (a)未添加;(b)0.5g/L;(c)1.0g/L;(d)1.5g/L
Fig. 2 SEM images of the cross-section of composite coatings with different nano-SiC content in the solution
(a)without addition SiC;(b)0.5g/L;(c)1.0g/L;(d)1.5g/L

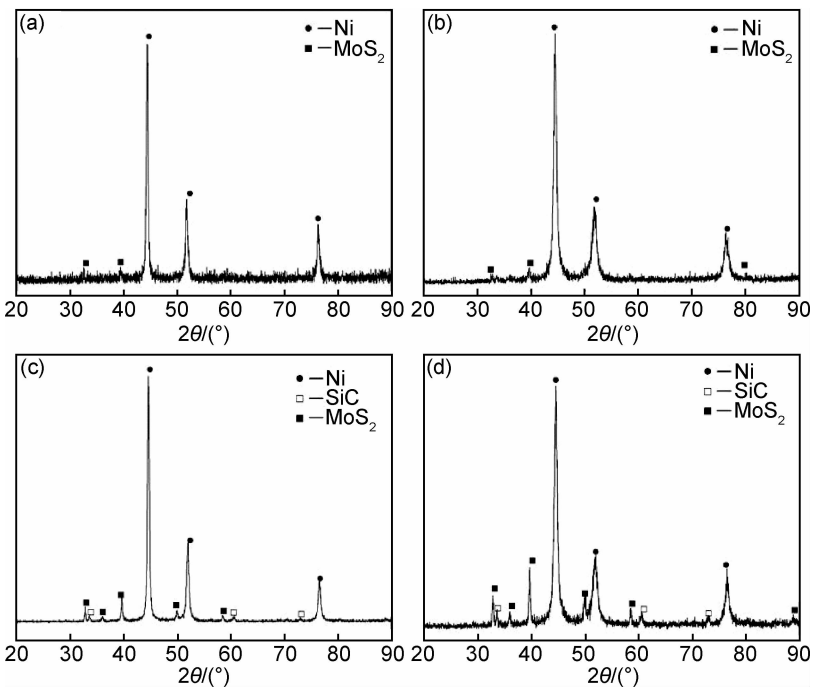


图 3 镀液中不同 SiC 浓度时复合镀层 XRD 图谱 (a)未添加;(b)0.5g/L;(c)1.0g/L;(d)1.5g/L
Fig. 3 XRD patterns of the composite coatings with different SiC content in the solution
(a)without addition SiC;(b)0.5g/L;(c)1.0g/L;(d)1.5g/L

SiC 颗粒的复合量较少,复合镀层主要有 Ni 和 MoS₂ 组成。随镀液中纳米 SiC 颗粒添加量的增加,镀液中纳米 SiC 颗粒添加量超过 1.0 g/L 时,XRD 图谱中出现了 SiC 的特征峰。这是由于镀液中添加纳米 SiC 颗粒后, SiC 颗粒占据了阴极表面局部位置,与镍共沉积到复合镀层中,形成了含纳米 MoS₂ 和 SiC 组成的复合镀层。

2.2 镀液中纳米 SiC 浓度对镀层耐磨性能的影响

图 4 为镀液中纳米 SiC 颗粒的加入量与复合镀层显微硬度的关系。从图 4 看出,随加入量的增加,镀层的显微硬度逐渐增大。镀液中未添加 SiC 时,复合镀层的显微硬度为 365HV。镀液中纳米 SiC 颗粒加入量为 1.5g/L 时,显微硬度为 505HV。在纳米 SiC 颗粒添加前, Ni-MoS₂ 复合镀层的显微硬度提高,归因于纳米 MoS₂ 在镀层内的弥散强化作用所致; 镀液添加纳米 SiC 颗粒后,复合镀层的显微硬度主要由镀层内纳米 SiC 复合量决定, SiC 是硬质材料,当共沉积到镀层中,在镀层中起弥散强化和颗粒强化作用,复合量越大,镀层硬度越高。

图 5 是在不同添加物浓度 SiC 的影响下镀层的摩擦因数与时间关系的变化曲线图。从图 5 可以看出,当镀液中不添加 SiC 时,镀层的摩擦因数波动小,滑动 5min 后,摩擦因数一直维持在 0.57 左右;镀液中添加 0.5g/L SiC 时,镀层的摩擦因数减小,在 30min 滑动时间内,基本维持在 0.45 左右;镀液中添加 1.0g/L

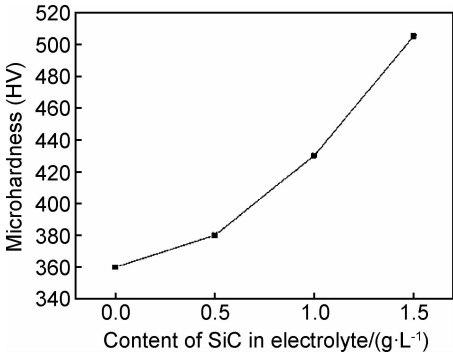


图 4 镀液中 SiC 浓度对复合镀层硬度的影响
Fig. 4 The effect of SiC particles content in the solution on hardness of coatings

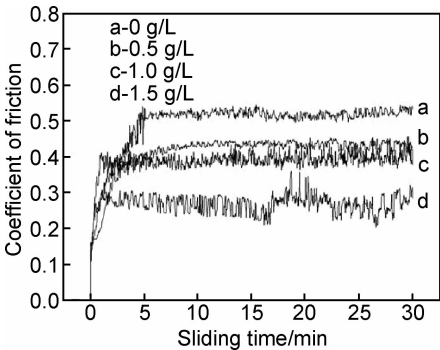


图 5 摩擦因数随时间变化的曲线
Fig. 5 Relationship between coefficient and sliding time

SiC 时,滑动 5min 后,摩擦因数在 0.39~0.42 之间波

动;镀液中添加 1.5g/L SiC 时,摩擦因数波动较大,摩擦因数维持在 0.25~0.29。复合镀层的摩擦因数随镀液中纳米 SiC 增加而降低,这主要归因于镀层内硬质相 SiC 颗粒复合量增加,与复合镀层的显微硬度结果相吻合。

图 6 为镀液中添加不同浓度 SiC 颗粒的复合镀层表面磨痕微观形貌。由图 6 可知,Ni/MoS₂ 复合镀层的磨损犁沟较宽,而且还观察到磨痕表面有材料转移的痕迹,复合镀层由磨粒磨损为主的黏着-磨粒磨损混合机制组成,如图 6(a) 所示;镀液中添加 0.5g/L SiC 后,复合镀层表面的磨损机制与未添加纳米 SiC 时相类似;当镀液中添加 SiC 颗粒浓度超过 1.0g/L 后,由图 6(c) 中可明显观察硬质颗粒造成的变形和摩擦痕

迹,表面分布着平行于滑动方向的犁沟,呈典型的磨粒磨损机制;镀液中添加 1.5g/L SiC 后,复合镀层的磨痕表面明显与其他条件下制备的镀层不同,犁沟方向与滑动方向一致但不连续,呈网络状,如图 6(d) 所示。这是由于复合镀层内的 MoS₂ 和 SiC 分别为软质、硬质材料,在抵抗磨损的过程中,起着不同的作用,镀层中的 MoS₂ 在磨损过程中与对磨件摩擦时,能在接触表面之间形成一层 MoS₂ 固体润滑膜,起到润滑作用,降低镀层的摩擦因数,SiC 第二相固体微粒嵌入基质金属后,高硬度能有效地提高材料抗黏着和抗磨粒磨损的能力,会阻碍其位错的移动和晶格的畸变,对镀层起到弥散强化的作用,复合量越大,复合镀层抵抗塑性变形的能力越强,因此镀层具有较低的摩擦因数和较高的硬度。

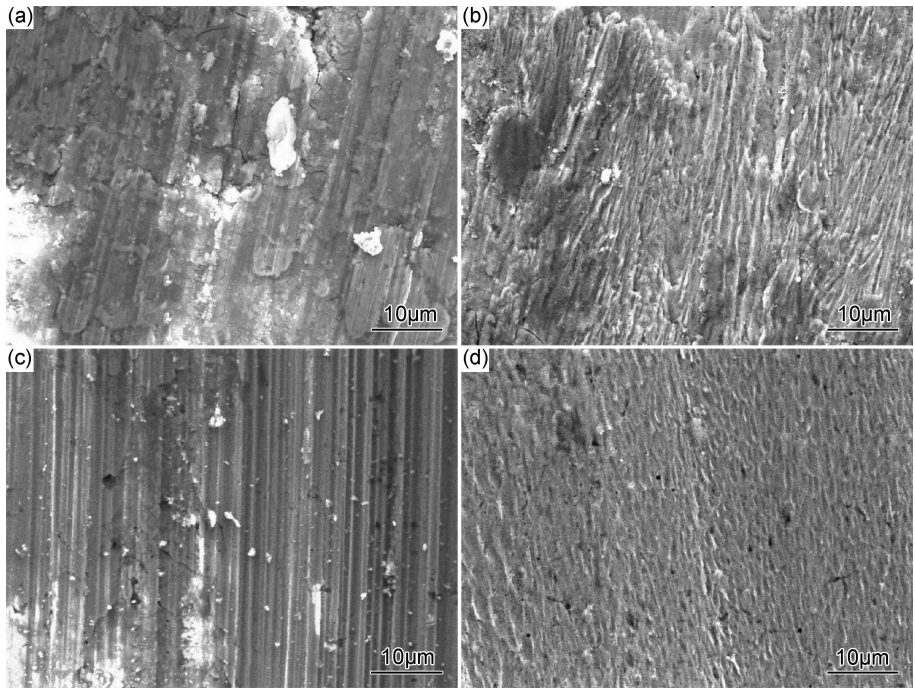


图 6 镀液中添加不同浓度 SiC 的复合镀层磨痕形貌 (a)未添加;(b)0.5g/L;(c)1.0g/L;(d)1.5g/L

Fig. 6 SEM morphology of the wear tracks of the composites coatings deposited with different content of nano SiC particles in electrolyte (a)without addition SiC;(b)0.5g/L;(c)1.0g/L;(d)1.5g/L

3 结论

(1)镀液中添加纳米后,复合镀层的微观形貌发生了改变,随镀液中纳米 SiC 浓度的增加,镀层表面致密度提高;复合镀层的组织主要由 Ni+MoS₂+SiC 组成。
(2)镀液中添加纳米 SiC 后,复合镀层硬度明显提高,并随镀液中纳米 SiC 浓度的增加而增加,当镀液中纳米 SiC 添加量为 1.5g/L 时,复合镀层显微硬度达到最大,为 505HV,摩擦因数最小,为 0.28,分别为纯 Ni/MoS₂ 的 1.6 倍和 1/2。复合镀层的磨损机制以磨料磨损为主。

参考文献

[1] ALIREAZIE S, MONIRVAGHEFI S M, SALEHI M, et al. Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless coatings[J]. Wear,2007,262:978-985.
[2] CHEN L, WANG L P, ZENG Z X, et al. Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology 2006,201 (3-4):599-605.
[3] FENG Q Y, LI T J, YUE H Y, et al. Preparation and characterization of nickel nano-Al₂O₃ composite coatings by sediment co-deposition [J]. Applied Surface Science, 2008, 254 (8):2262-

- 2268.
- [4] POMPEI E, MAGAGNIN L, LECIS N, et al. Electrodeposition of nickel-BN composite coatings[J]. *Electrochimica Acta* 2009, 54 (9): 2571—2574.
- [5] LOW C T J, WILLS R G A, WALSH F C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(1—2): 371—383.
- [6] HACHEMI B T, ABDELOUAHED C, SAÂD R. Microhardness and corrosion behavior of Ni-SiC electrodeposited coatings in presence of organic additives [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(Suppl 2): 161—164.
- [7] GÜL H, UYSAL F K M, ASLAN S, et al. Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of sub-micron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258 (10): 4260—4267.
- [8] BALARAJU J N, EZHIL S V, RAJAM K S. Electrochemical behavior of low phosphorus electroless Ni-P-Si₃N₄ composite coatings [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 120(2—3): 546—551.
- [9] KARBASI M, YAZDIAN N, VAHIDIAN A. Development of electro-co-deposited Ni-TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 207: 587—593.
- [10] ZHAO Q, LIU Y, ABEL E W. Effect of Cu content in electroless Ni-Cu-P-PTFE composite coatings on their anti-corrosion properties [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 8 (7): 332—335.
- [11] LIEW K W, CHIA S Y, KOK C K, et al. Evaluation on tribological design coatings of Al₂O₃, Ni-P-PTFE and MoS₂ on aluminium alloy 7075 under oil lubrication [J]. *Materials and Design*, 2013, 48: 77—84.
- [12] CARDINAL M F, CASTRO P A, BAXI J, et al. Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni-W-MoS₂ composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204 (1—2): 85—90.
- [13] GARCIA L E, GARCIA U I, DIEZ J A, et al. Codeposition of inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles in an electrodeposited nickel matrix under the influence of ultrasonic agitation [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 859—867.
- [14] WU Y T, LIU H Z, SHEN B, et al. The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite [J]. *Tribology International* 2006, 39 (6): 553—559.
- [15] HYANG Y S, ZENG X T, ANNERGREN I, et al. Development of electroless NiP-PTFE-SiC composite coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 167 (2—3): 207—211.
- [16] WANG Z J, WU L N, QI Y L, et al. Self-lubricating Al₂O₃/PTFE composite coating formation on surface of aluminium alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(20): 3315—3318.
- [17] HUANG Z J, XIONG D S. MoS₂ coated with Al₂O₃ for Ni-MoS₂/Al₂O₃ composite coatings by pulse electrodeposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202 (14): 3208—3214.
- [18] 王兰, 邵红红, 陈康敏, 等. Ni-P-SiC-MoS₂ 复合镀层结构与性能研究[J]. *腐蚀与防护*, 2006, 27(6): 334—337.
- WANG Lan, SHAO Hong-hong, CHEN Kang-min, et al. Structure and performance of electroless composite Ni-P-SiC-MoS₂ plating [J]. *Corrosion and Protection*, 2006, 27(6): 334—337.
- [19] 丁元柱, 王研. 纳米 SiC-MoS₂/Ni 基复合电刷镀层组织与耐磨性能[J]. *材料开发与应用*, 2010, 25(6): 44—47.
- DING Yuan-zhu, WANG Yan. Microstructure and wear resistance of nano-SiC-MoS₂/Ni electro-brush plating composite coating [J]. *Development and Application of Materials*, 2010, 25(6): 44—47.
- [20] 王红星, 杨少锋, 柳秉毅, 等. 料浆包渗温度对渗 Si 层组织结构和性能的影响[J]. *材料工程*, 2013, (2): 69—73.
- WANG Hong-xing, YANG Shao-feng, LIU Bing-yi, et al. Effect of packing temperature on micro structure and properties of siliconized coating [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013, (2): 69—73.
- [21] HUANG Z J, XIONG D S. MoS₂ coated with Al₂O₃ for Ni-MoS₂/Al₂O₃ composite coatings by pulse electro-deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(14): 3208—3214.

基金项目: 青年科学基金项目(51301087); 南京工程学院资助项目(CK-JB201205, 201411276024Y)

收稿日期: 2014-09-04; 修订日期: 2015-04-20

通讯作者: 王红星(1971—), 男, 博士, 副教授, 主要从事复合材料制备及性能研究, 联系地址: 南京工程学院材料工程学院(211167), E-mail: wanghx@njit.edu.cn