

# 纳米 SiC 对高频脉冲电沉积 Ni 镀层性能的影响

刘演龙

(海装重庆军代局, 重庆 400042)

**摘要:**目的 研究纳米 SiC 颗粒对 Ni 镀层的摩擦性能、显微硬度等的影响。方法 采用高频脉冲电沉积技术制备了 Ni/纳米 SiC 复合镀层, 通过调整占空比实现了纳米 SiC 颗粒呈梯度分布。采用拉伸法测量了镀层的结合强度。通过摩擦磨损试验研究了 Ni/纳米 SiC 复合镀层的摩擦系数和耐磨性能。采用纳米压痕测量了梯度镀层截面显微硬度和弹性模量的分布。结果 纳米 SiC 颗粒呈梯度分布的镀层的结合强度超过 40 MPa, 而非梯度的仅为 19 MPa。含质量分数为 1.5% 纳米 SiC 颗粒的镀层的摩擦系数约为 0.26, 而纯镍镀层的约为 0.40, 且含纳米 SiC 颗粒的镀层的磨痕宽度小且浅。纳米 SiC 颗粒呈梯度分布的复合镀层的表层显微硬度为 6.0 GPa, 弹性模量为 250 GPa, 而靠近界面处的显微硬度为 1.9 GPa, 弹性模量为 160 GPa。结论 纳米 SiC 颗粒呈梯度分布的镍镀层的结合强度明显高于非梯度镀层的。随纳米 SiC 颗粒含量的增加, 镍镀层的耐磨性能增加, 摩擦系数降低, 且纳米压痕显微硬度和弹性模量也相应的增加。

**关键词:** 纳米 SiC 颗粒; 镍基复合镀层; 梯度镀层; 结合强度; 摩擦系数; 显微硬度; 弹性模量

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)12-0091-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.12.015

## Effect of Nano-particle SiC on the Properties of Ni Coating Fabricated by High Frequency Pulse Electrodeposition

LIU Yan-long

(Representative Bureau of Naval Equipment Department in Chongqing, Chongqing 400042, China)

**ABSTRACT:** Effect of nano-particle SiC on the frictional behavior, and microhardness etc of Ni coatings were researched. Ni/nano-SiC composite coatings were prepared by high frequency pulse electrodeposition, and the NiS/nano-SiC gradient composite coatings were obtained by changing duty cycles; The bond strength of Ni/nano-SiC composite coatings was measured by tensile test; The friction coefficient and wear-resisting property were investigated by friction and wear test; The distributing of microhardness and  $E$  in cross-section of Ni/nano-SiC gradient composite coatings were estimated by nanoindentation. The bond strength of Ni/nano-SiC gradient composite coatings is beyond 40 MPa, and that of Ni/nano-SiC composite coatings is only 19 MPa. The friction coefficient of Ni/nano-SiC composite coatings with 1.5wt.% SiC is about 0.26, and that of purity Ni coatings is about 0.40. Moreover, the grinding crack width and depth of the Ni/nano-SiC composite coating are smaller than that of purity Ni coatings. The microhardness and  $E$  in the superficial layer of Ni/nano-SiC gradient composite coatings are 6.0 GPa and 250

收稿日期: 2016-05-29; 修订日期: 2016-10-19

Received: 2016-05-29; Revised: 2016-10-19

作者简介: 刘演龙 (1972—), 男, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向为兵器运用工程。

**Biography:** LIU Yan-long(1972—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: weapon application engineering.

GPa separately, and that near interface are 1.9 GPa and 160 GPa. The bond strength of Ni/nano-SiC gradient composite coatings is obviously higher than that of non-gradient coating, the wear-resistant property enhances and the friction coefficient decreases with the increasing of nano-particle SiC content, and the nanoindentation microhardness and  $E$  augment correspondingly.

**KEY WORDS:** nano-particle SiC; Ni based composite coating; gradient coating; bond strength; friction coefficient; microhardness; elastic ration

镍镀层具有优良的常温耐蚀性能及高温性能, 且其镀液稳定、易于控制和制备, 是应用最广泛的表面涂层之一<sup>[1-6]</sup>。但镍镀层质地较软, 如何提高镀层的硬度, 改善耐磨性, 进一步扩大应用领域一直是研究的热点<sup>[7-9]</sup>。目前主要研究各种沉积工艺, 实现与 SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BN 等硬质颗粒的复合, 制备出镍基复合涂层<sup>[10-12]</sup>。常规微米级硬质颗粒由于粒径较大, 在制备过程中易沉淀, 导致颗粒含量少, 且分布不均匀。硬质颗粒纳米化后可减小沉积过程的沉淀量, 更易复合到镀层中, 且强化效果更明显。此外, 与微米级硬质颗粒相比, 更易制备出颗粒呈梯度分布的梯度复合镀层, 可进一步提升镍镀层的性能, 拓展其应用领域。纳米颗粒已成为增强镍镀层的主要增强体<sup>[13-15]</sup>。为此, 大量的文献主要关注纳米硬质颗粒均匀分散技术以及对镀层性能的影响<sup>[16-18]</sup>。本文采用周期换向脉冲电沉积技术制备纳米 SiC 颗粒增强的镍镀层, 并通过调整占空比实现了纳米 SiC 颗粒在镀层中呈梯度分布, 研究了纳米 SiC 颗粒含量对镀层摩擦磨损性能、微观力学性能等的影响。

## 1 试验

### 1.1 材料

阴极材料为 10 mm×20 mm 与  $\phi$ 30 mm 的紫铜片, 阳极材料为纯镍片, 尺寸为 10 mm×20 mm, 纳米 SiC 颗粒平均粒径为 45 nm。

### 1.2 镀层制备

电沉积采用频率为 50 kHz 的高频脉冲电源。镀液成分及电沉积条件为: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 120 g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 25 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20 g/L, 纳米 SiC 颗粒 0~2 g/L, CTAB 0.3 g/L, pH 值 4.0, 工作温度 45 °C, 周期换向脉冲频率 10 kHz, 电流密度 5 A/dm<sup>2</sup>, 占空比 0.1~0.7, 磁力搅拌速度 300 r/min, 超声波分

散时间 40~60 min。配制镀液所用的试剂均为分析纯。电沉积前, 先按镀液成分要求配制好电镀液, 并采用超声波进行分散处理。电沉积前, 基材表面先用 1000# 水砂纸进行整平处理, 然后采用超声波除油, 再用 50% 的盐酸溶液活化 30 s。沉积纯镍时不添加纳米 SiC 颗粒和分散剂, 占空比和时间与沉积复合镀层的相同, 分别为 0.6 和 40 min。沉积梯度复合涂层时的占空分别为 0.5、0.6、0.7 和 0.8, 每个占空比的工作时间为 10 min。电沉积完毕后, 镀层经超声波清洗后吹干保存。

### 1.3 检测方法

采用 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜观察镀层表面及截面形貌。用 WDW-100E 万能力学试验机, 按照 GB 8642—2002《热喷涂抗拉结合强度的测定》测试涂层与基体的结合强度。在 HT1000 磨损试验机上采用球-盘方式测量镀层的摩擦磨损性能, 电机频率为 20 Hz, 对磨材料为 Gr15, 载荷为 150 g, 摩擦半径为 1.5 mm, 对磨时间为 3 min。采用 Nano Indenter II 纳米压痕设备进行梯度镀层横截面各处显微硬度、弹性模量等测试, 实验时, 压头的位移精度为  $\pm 0.04$  nm, 载荷精度为  $\pm 75$  nN, 最大载荷为 700 mN, 最大压入深度为 40  $\mu$ m, 应变速率为 0.005 s<sup>-1</sup>, 每个压痕测试选取 5 个点, 取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 镀层形貌

图 1 为制备的 Ni/纳米 SiC 镀层的表面形貌。镀层表面为均匀的胞状结构, 呈亚光亮的银灰色。从图 1a 可明显看到胞状组织大小不一, 各胞状组织之间结合较紧密, 但仍可见明显的狭缝。图 1b 为进一步放大后的表面形貌, 可看到小颗粒的表面为棱状镍颗粒与尚未被完全包裹的纳米 SiC 颗粒。

周期换向脉冲复合电沉积制备复合镀层时,在镀层形成的过程中,吸附在阴极表面的纳米 SiC 颗粒首先成为胞状组织形成的核心,镍离子层层包裹纳米 SiC 颗粒,不断沉积,使胞状组织逐渐长大。在各胞状组织长大的过程中,各个胞状组织之间形成了狭缝。在随后的沉积过程中,纳米 SiC 颗粒优先在狭缝处附着。胞状组织间的狭缝成为新胞状组织形成的核心,镍再次包裹纳米 SiC 颗粒,不断沉积,形成小颗粒,并逐渐长大,周而复始形成了 Ni/纳米 SiC 复合镀层。

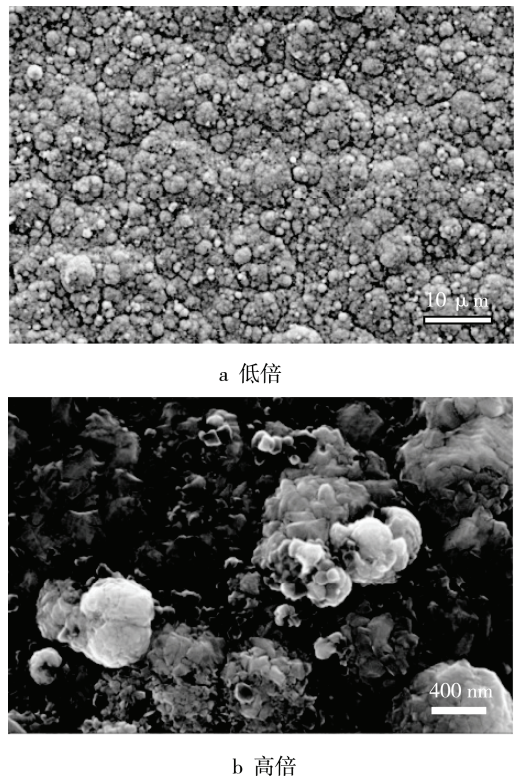


图 1 不同放大倍数的 Ni/纳米 SiC 复合镀层表面形貌  
Fig.1 External morphologies of Ni/nano-SiC composite coatings on different magnification

图 2 为 Ni/纳米 SiC 复合镀层的截面形貌。图 2a 为颗粒非梯度分布的 Ni/纳米 SiC 复合镀层。镀层中的纳米 SiC 颗粒分布不均匀,可见明显的团聚现象。而在沉积过程中,通过改变占空比制备的 Ni/纳米 SiC 复合镀层中的颗粒呈梯度分布。表层处的颗粒含量明显高于界面处,且纳米颗粒团聚现象不明显,如图 2b 所示。

2.2 结合强度

为了了解纳米 SiC 颗粒含量对镀层与基体结合强度的影响,在 $\phi 30\text{ mm}$ 的紫铜片上制备出纯镍镀层、Ni/纳米 SiC 复合镀层以及 Ni/纳米 SiC 梯度

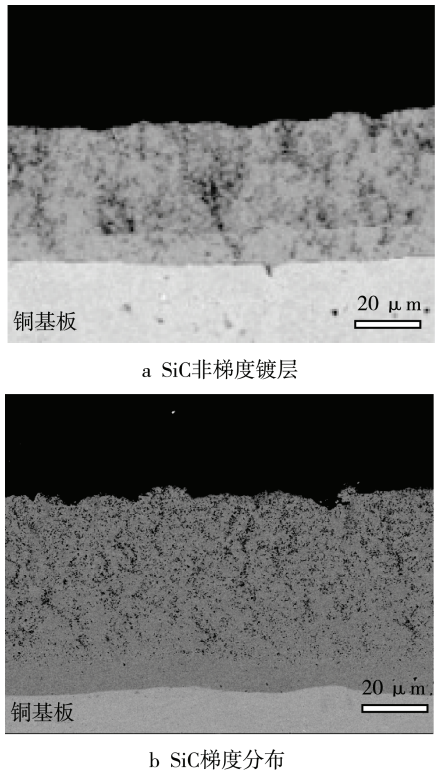


图 2 Ni/纳米 SiC 复合镀层截面形貌  
Fig.2 Cross-section morphologies of Ni/nano-SiC composite coatings

复合镀层。表 1 为三种镀层结合强度的试验数据。在测量试验过程中,当拉伸强度达到 19 MPa 时, Ni/纳米 SiC 复合镀层与铜基板脱离,而纯镍镀层和 Ni/纳米 SiC 梯度复合镀层的拉伸强度达到 40 MPa,在粘结胶与镀层界面处开裂,而非镀层与基材的界面处开裂,说明梯度镀层具有与纯镍镀层一样高的结合强度,二者的结合强度超过 40 MPa。Ni/纳米 SiC 复合镀层的结合强度偏低,主要是因为界面处的颗粒含量较高,且还有少量团聚,削弱了界面处的结合强度。Ni/纳米 SiC 梯度复合镀层与基体界面处的纳米颗粒含量极低,接近纯镍镀层,因此,二者的结合强度明显增加。

表 1 三种镀镍层结合强度试验数据 Tab.1 Bond strength data of three Ni coatings			
序号	镀层	拉伸强度/MPa	开裂部位
1	纯镍镀层	19	镀层与基体界面处
2	Ni/纳米SiC复合镀层	40	镀层与粘结胶处
3	Ni/纳米SiC梯度复合镀层	40	镀层与粘结胶处

2.3 摩擦性能

图 3 为纯镍镀层与约含 1.5% (质量分数) 纳米 SiC 颗粒的 Ni/纳米 SiC 复合镀层的摩擦系数与



摩擦时间的关系。在摩擦磨损前期,两种涂层的摩擦系数随磨损时间的增加而变大,磨损到一定时间后,Ni/纳米 SiC 复合镀层的摩擦系数趋于平缓,纯镍镀层的摩擦系数趋于平缓后略有上升。从曲线中较平缓的部分取平均值,获得该镀层的摩擦系数。经计算,含 1.5%纳米 SiC 颗粒的 Ni/纳米 SiC 复合镀层的摩擦系数约为 0.26,而纯镍镀层的摩擦系数约为 0.40。

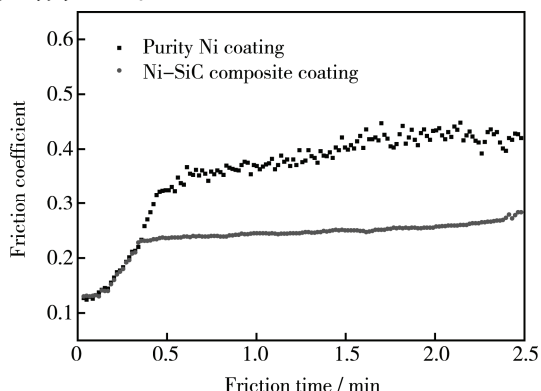


图3 纯镍镀层及 Ni/纳米 SiC 复合镀层的摩擦系数与摩擦时间关系

Fig.3 Relations between friction coefficient and time of purity Ni coatings and Ni/nano-SiC composite coatings

图4为纳米 SiC 含量对 Ni/纳米 SiC 复合镀层摩擦系数影响。采用上述试验获得各镀层的摩擦系数。从图4可以看出,纯镍镀层的摩擦系数约为 0.4,随着纳米 SiC 颗粒含量的增加,镀层的摩擦系数逐渐减低。当纳米 SiC 颗粒的含量增加到 1.5%时,镀层的摩擦系数降低到约为 0.26。镀层中存在硬质颗粒,在摩擦过程中,部分硬质颗粒从材料表面脱落,在摩擦钢球与镀层表面形成富颗粒层,使摩擦阻力减小,从而降低了摩擦系数。摩擦系数降低的程度与镀层中复合硬质颗粒的尺寸、数量及均匀性有关。硬质颗粒越多、越细小且分布越均匀,

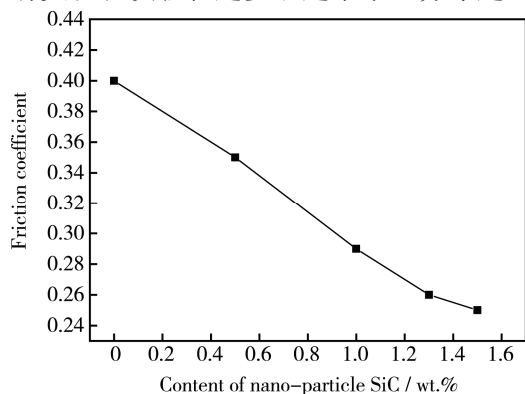


图4 纳米 SiC 含量对 Ni/纳米 SiC 复合镀层摩擦系数影响  
Fig.4 Effect of the SiC content on the friction coefficient of Ni/nano-SiC composite coatings

其对摩擦系数的降低越明显。本文选用的是纳米 SiC 颗粒,且通过分散途径使镀层中的颗粒分布较均匀,有利于降低镀层的摩擦系数。因此,随纳米 SiC 颗粒含量的增加,镍镀层的摩擦系数逐渐降低。

图5为纯镍镀层和 Ni/纳米 SiC 复合镀层的磨痕形貌。纯镍镀层的磨痕宽度要远远大于且深于含约 1.5%纳米 SiC 颗粒的复合镀层。纯镍磨痕表面有较深的犁沟,镀层有大块剥落的痕迹,而 Ni/纳米 SiC 复合镀层表面呈现不完全连续的划痕,磨痕较浅,没有大块剥落的痕迹。由此可见,纳米 SiC 颗粒的加入明显提高了镍镀层的耐磨性。主要原因可能是纳米颗粒的加入细化了镍镀层晶粒,同时也起到了弥散强化的作用,提高了镀层的硬度,且纳米颗粒自身的高硬度可以减少相对较软的镍与对磨球的摩擦。此外,在磨损载荷作用下,硬质纳米 SiC 颗粒对晶界起钉扎作用,阻碍位错运动,减少镀层在摩擦过程中的变形程度,也可有效地提高抗塑性流变和犁削能力,从而提高了镍镀层的耐磨性。

## 2.4 镀层显微硬度及弹性模量

纳米压痕技术能连续记录载荷和位移数据,施行动态自动测量,因此获得的材料力学性能较准确,更能真实地评估材料的力学性能。本文采用纳米压痕测试 Ni/纳米 SiC 梯度复合镀层截面的方法,在获得镀层显微硬度和弹性模量的同时,还可以获得纳米 SiC 颗粒含量对镀层微观力学性能的影响。纳米压痕测试结果如图6所示。从镀层靠近铜基板处到镀层表面,显微硬度和弹性模量逐渐增加。镀层靠近界面处,镀层主要为镍,因镍较软,测定的显微硬度和模量均较低。而靠近镀层表面处,纳米 SiC 颗粒的含量较高,镀层的显微硬度和模量也较高。由于 SiC 为纳米尺寸,根据弥散强化理论,纳米颗粒含量越高,在镀层中的分布越弥散,在镀层中能起到弥散强化的效果越好,镀层的硬度就越高。因此, Ni/纳米 SiC 梯度复合镀层的显微硬度随纳米 SiC 含量的增加而增大。根据颗粒增强的复合材料模量理论可知,镀层的弹性模量与增强颗粒纳米 SiC 的弹性模量和体积分数密切相关。由于颗粒本身的弹性模量远高于纯镍,增加纳米颗粒的体积分数,可有效增加镀层的模量。因此从铜基板到镀层表面,随纳米 SiC 颗粒含量的增加,镀层的弹性模量逐渐增大。



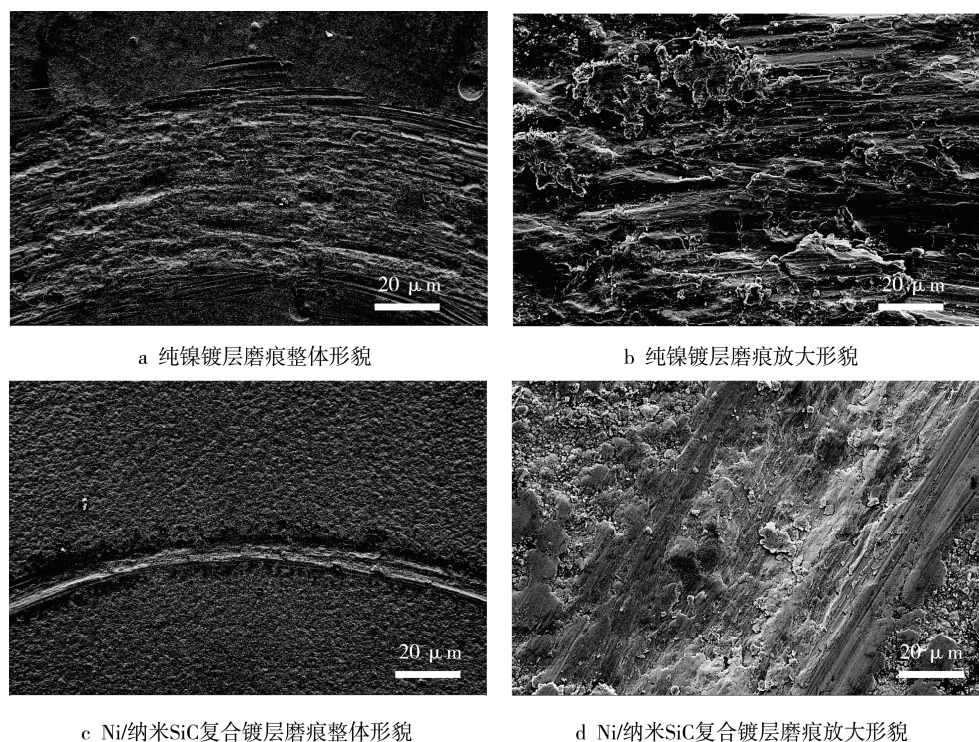


图 5 纯镍镀层及 Ni/纳米 SiC 复合镀层磨痕形貌

Fig.5 Worn surface morphologies of purity Ni coatings and Ni/nano-SiC composite coatings

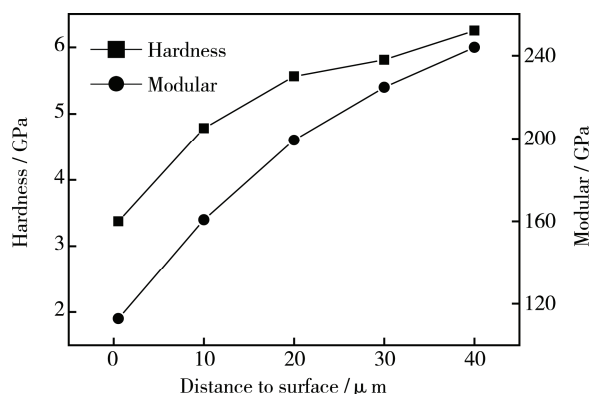


图 6 Ni/纳米 SiC 梯度镀层横截面上硬度及模量分布  
Fig. 6 Distributing of the hardness and  $E$  on cross-section of Ni/nano-SiC composite coatings

### 3 结语

1) Ni/纳米 SiC 梯度复合镀层的结合强度超过 40 MPa, 远高于非梯度 Ni/纳米 SiC 复合镀层的 19 MPa。

2) 随纳米 SiC 颗粒含量的增加, 镍镀层的摩擦系数逐渐减小, 由 0.40 (纯镍) 降低到 0.26 (含 1.5% 纳米 SiC 颗粒)。

3) 纳米 SiC 颗粒可显著提高镀镍层的耐磨性。纯镍镀层的磨痕较深, 出现大块剥落, 而 Ni/纳米 SiC 复合镀层的磨痕较浅, 且不完全连续, 无大块

剥落。

4) 随纳米 SiC 颗粒含量的增加, Ni/纳米 SiC 梯度复合镀层的显微硬度和弹性模量分别由界面处的 1.9 GPa 和 160 GPa 增加到表层处的 6.0 GPa 和 240 GPa。

### 参考文献:

- [1] 张冠军, 来维亚, 尹成先, 等. 金属表面 Ni-P 化学镀层研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(2): 8—15.  
ZHANG Guan-jun, LAI Wei-ya, YIN Cheng-xian, et al. Research Status of Ni-P Electroless Plating on Metal Surface[J]. Surface Technology, 2016, 45(2): 8—15.
- [2] CALDERÓN J A, HENAO J E, GÓMEZCENTRO M A. Erosion-corrosion Resistance of Ni Composite Coatings With Embedded SiC Nanoparticles[J]. Electrochimica Acta, 2014, 124: 190—198.
- [3] WANG Hui-long, LIU Ling-yun, DOU Yong, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P/SiC Functionally Gradient Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 286: 319—327.
- [4] MA Chun-yang, WA Fei-fei, NING Yu-mei, et al. Effect of Heat Treatment on Structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni-P-SiC Nanocomposite Coatings [J]. Ceramics International, 2014, 40: 9279—928.
- [5] KAN Hong-min, YANG Zhao-yi, ZHANG Ning. Preparation of Ni-SiC Composite Coating by Electrochemical Deposition[J]. Rare Metal Materials and Engineering,

- 2015, 44(12): 2960—2964.
- [6] 李晖, 谢华, 邹刚. Ni-P-纳米 SiC 化学复合镀层组织与性能研究[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 37—38.  
LI Hui, XIE Hua, ZOU Gang. Study on Microstructure and Properties of Ni-P-nanoSiC Electroless Composite Coating[J]. Surface Technology, 2009, 38(1): 37—38.
- [7] FAZEL M, GARSIVAZ M R, BAHRAMZADEH J S, et al. Effect of Solid Lubricant Particles on Room and Elevated Temperature Tribological Properties of Ni-SiC Composite Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 254: 252—259.
- [8] 郭温, 米国际, 张金龙, 等. TA15 合金表面 Ni-SiC 复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 无机材料学报, 2016, 31(2): 195—200.  
GUO Wen, MI Guo-ji, ZHANG Jin-long, et al. Friction and Wear Behavior of Ni-SiC Composite Coating Prepared on TA15 Alloy[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(2): 195—200.
- [9] ÖZKAN S, GÖKÇE H, GÖKHAN O, et al. Electrodeposited Ni/SiC Nanocomposite Coatings and Evaluation of Wear and Corrosion Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 232: 734—741.
- [10] KAN Hong-min, YANG Zhao-yi, ZHANG Ning. Preparation of Ni-SiC Composite Coating by Electrochemical Deposition[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(12): 2960—2964.
- [11] 郝亚莉, 杨文忠, 尹晓爽, 等. 表面活性剂对 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 15—21.  
HAO Ya-li, YANG Wen-zhong, YIN Xiao-shuang, et al. Effect of Surfactants on the Properties of Electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2016, 45(6): 15—21.
- [12] 梅明亮, 王翠凤, 王詠. 脉冲电镀制备 Ni-cBN 复合镀层的性能[J]. 材料保护, 2016, 49(2): 46—49.  
MEI Ming-liang, WANG Cui-feng, WANG Yung-cheng. Properties of Electrodeposited Ni -cBN Composite Coatings by Pulsed Power Supply[J]. Materials Protection, 2016, 49(2): 46—49.
- [13] WASEKAR N P, LATHA S M, RAMAKRISHNA M, et al. Pulsed Electrodeposition and Mechanical Properties of Ni-W/SiC Nano-composite Coatings[J]. Materials and Design, 2016, 112: 140—150.
- [14] BAHADORMANESH B, DOLATI A, AHMADIA M R. Electrodeposition and Characterization of Ni-Co/SiC Nanocomposite Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 9406—9412.
- [15] BABAK B, ALIREZA A. Synthesis and Characterization of Ni-Co/SiC Nanocomposite Coatings Using Sediment Co-deposition Technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 560: 92—104.
- [16] 王红星, 谈淑咏, 沈彤. 占空比对 Ni-SiC 纳米复合镀层性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(7): 193—199.  
WANG Hong-xing, TAN Shu-yong, SHEN Tong. Effect of Duty Cycle on Properties of Ni-SiC Nano-composite Coatings[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(7): 193—199.
- [17] ZARGHAMI V, GHORBANI M. Alteration of Corrosion and Nanomechanical Properties of Pulse Electrodeposited Ni/SiC Nanocomposite Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 598: 236—242.
- [18] YANG Y, CHENG Y F. Fabrication of Ni-Co-SiC Composite Coatings by Pulse Electrodeposition Effects of Duty Cycle and Pulse Frequency[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 216: 282—288.