

Ni-Co/纳米金刚石复合镀层抗磨损性能的研究*

王立平^{1,2}, 高 燕¹, 薛群基¹, 刘惠文¹, 徐 洮¹

(1.中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000 2.中国科学院 研究生院 北京 100039)

摘 要:采用电沉积法在 45 # 钢样品表面制备了含有纳米金刚石的镍-钴合金基复合镀层。对复合镀层的显微硬度和微观结构进行了测试。并考察了阴极电流密度、镀液 pH 值等主要工艺参数对纳米复合镀层耐磨性的影响。结果表明:纳米金刚石的弥散强化作用,可以有效地提高镀层的硬度。在干摩擦条件下,纳米复合镀层的耐磨性是镍-钴合金镀层的 3 倍;

关键词:电沉积;复合镀层;纳米金刚石;耐磨性

中图分类号:TQ 153

文献标识码:A

文章编号:1007-9289(2005)01-0024-03

Study on the Anti-wear Behavior of Ni-Co/Diamond Nanocomposite Coatings

WANG Li-ping^{1,2}, GAO Yan¹, XUE Qun-ji¹, LIU Hui-wen¹, XU Tao¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Ni-Co/nano-diamond composite coatings were prepared by composite plating process. The hardness and the microstructure of as-deposited composite coatings were investigated. The effects of cathodic current density and pH value on the wear resistance of deposited composite coatings were studied. The results showed that the hardness of composite coatings was significantly increased with the addition of nano-diamond particles. Under the dry sliding conditions, the wear resistance of the nano-diamond reinforced composite coatings was 3 times of that of a pure Ni-Co alloy coating.

Key words: nano-diamond; composite coatings; wear resistance; Ni-Co

0 引 言

近年来,复合电沉积法作为制备复合材料的一种新方法在我国得到了迅速的发展。制备出的复合镀层按功能可以分为,减摩耐磨镀层、抗高温镀层、耐蚀镀层以及各种装饰防护等复合镀层^[1~4]。其中减摩耐磨型复合镀层的研究始终是研究的重点。耐磨复合镀层是将硬度较高的SiC, Al₂O₃, 金刚石等硬质颗粒加入到镀液中来提高基质金属的硬度。PTFE、MoS₂和石墨等颗粒由于其较低的硬度和良好的固体润滑特性而被用于减摩复合镀层中。传统的复合镀技术多选用微米级的分散粒子,由于颗粒粒度较大,在镀液中的悬浮能力很差,存在镀层中粒子含量低、分布不均匀以及表面粗糙等缺点。研究表明,纳米硬质颗粒比微米硬颗粒更有利于镀层

抗磨损性能的提高^[5]。以往对含纳米陶瓷粉的复合镀层的制备和性能研究的较多,然而对于含纳米金刚石复合镀层的研究较少^[6]。同时大量研究表明^[7],与单金属复合镀层相比,合金复合镀层具有更高的硬度和抗磨性能。但是以往的合金基质多为脆性较大的Ni-P、Ni-W和Ni-B等。文中采用电沉积技术制备了Ni-Co合金基纳米金刚石复合镀层,对复合镀层的抗滑动磨损性能进行了研究。

1 试验部分

1.1 电沉积工艺

试样基体为 45#钢;所用纳米金刚石采用爆炸法制备,其粒径为 10~60 nm。镀液组成及工艺参数为: NiSO₄·6H₂O(300 g/L), NiCl₂·6H₂O(40 g/L), H₃BO₃(30 g/L), CoCl₂·6H₂O(2.5 g/L), 镀液温度 45℃, 电流密度 1~5 A/dm², pH=2~6, 搅拌方式为磁力搅拌, 沉积时间为 3 h。复合电沉积前,将纳米金刚石粉与适量的有机分散剂混合后加入电解液,

收稿日期:2004-04-20;修回日期:2004-12-06

基金项目 *国家自然科学基金项目(50271080, 50323007, 50172052);

国家 863 项目(2003AA305670);中科院百人计划

作者简介:王立平(1980-),男(汉),宁夏中卫人,硕士研究生。

再经超声波分散获得含纳米金刚石的镀液。

1.2 镀层性能测试

采用 MV-5 型显微硬度仪测定复合镀层的显微硬度,加载载荷 50 g,保压时间为 15 s。用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)对镀层表面形貌和磨痕进行观察。

在 UMT-2M 摩擦磨损试验机上进行干摩擦磨损试验。摩擦对偶的上试样为 GCr15 不锈钢球($\phi 4$ mm),下试样为镀层试样;上试样固定,下试样往复运动;试验条件:载荷 3 N,滑动线速度为 0.065 m/s。试验过程中的摩擦因数由系统自动纪录。磨损试验结束后,用轮廓仪测量下试样磨痕截面轮廓,然后计算出磨损体积损失,并用以表征磨损率。

2 结果与讨论

2.1 纳米金刚石对复合镀层显微硬度的影响

图 1 给出了相同工艺条件下,电沉积 Ni-Co 合金镀层及其复合镀层的硬度比较图。可以看出,纳米复合镀层的显微硬度明显高于未加纳米金刚石的纯合金镀层,是合金镀层硬度值的 1.55 倍。说明纳米金刚石粉的加入有利于提高镀层的硬度。对含金刚石纳米复合镀层显微组织分析(见图 2),看出

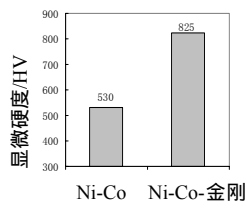


图 1 Ni-Co 与 Ni-Co-金刚石镀层硬度比较

Fig.1 Hardness comparison of coatings

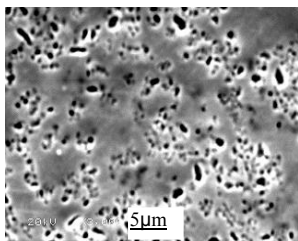


图 2 纳米复合镀层的表面形貌

Fig.2 SEM surface morphology of nano-composite coatings

复合镀层表面金刚石颗粒很均匀地镶嵌于基质 Ni-Co 合金中,基质中金刚石颗粒大部分可保持在纳米及亚微米尺度,但仍然存在少量较大的团聚体。因此认为,复合镀层显微硬度显著提高,主要是由

于纳米金刚石粉在基质中的均匀分布,起到了很好的弥散强化作用。

2.2 纳米金刚石对复合镀层磨损性能影响

2.2.1 阴极电流密度的影响

图 3 所示为阴极电流密度对复合镀层磨损率的影响,工艺条件: pH=4.0, 温度 45 $^{\circ}$ C。从图中可以看出,电流密度小于 1.5 A/dm 2 时,复合镀层的磨损率随着电流密度的增加而急剧降低。在电流密度为 1.5 A/dm 2 时,复合镀层具有最好的抗磨性能,磨损体积仅为纯 Ni-Co 合金镀层的 1/3。其后,随着电流密度的增加,复合镀层的磨损率反而逐渐升高。这主要与纳米金刚石在基质中的共沉积量有直接的关系。分析认为,随着阴极电流密度的增大,基质 Ni-Co 合金对纳米金刚石的包裹能力增强,同时电沉积过程中的电场力增强,即阴极对吸附少量正离子的纳米金刚石的静电引力增强,对金刚石和基质 Ni-Co 合金的共沉积有一定的促进作用。当电流密度继续提高(超过 1.5 A/dm 2 时),基质 Ni-Co 合金的沉积速度比纳米金刚石的沉积速度快,导致复合镀层中纳米金刚石微粒共沉积量减少,造成复合镀层磨损率的上升。同时电流密度过大时,观察到阴极表面析氢加剧,阻碍了纳米金刚石与阴极表面的吸附,也造成了复合镀层磨损程度的加剧。

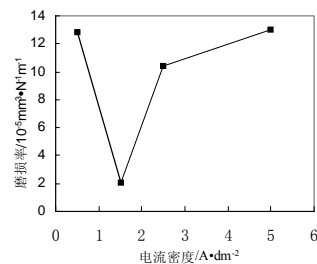


图 3 电流密度对复合镀层磨损率的影响

Fig.3 The effects of current density on wear rate of composite coatings

2.2.2 镀液 pH 值的影响

当阴极电流密度为 1.5 A/dm 2 , 镀液温度为 45 $^{\circ}$ C 左右时,如图 4 所示,随着镀液 pH 值的增加, Ni-Co-金刚石复合镀层的磨损率逐渐降低。当 pH 值大于 4 后,复合镀层的磨损率呈现出上升的趋势。分析认为,随着 pH 值的增加,镀液中的氢离子减小,一方面可以提高 Ni-Co 合金的沉积速率,使得 Ni-Co 合金对金刚石粒子的包裹能力增强;而且 pH 值的升高,使得析氢的可能性降低,从而减少了因

析氢产生的对微粒在阴极表面吸附造成的不利影响。但是另一方面, pH值的增加使得吸附在微粒表面的氢离子较少, 使微粒表面荷正电程度降低, 而有利于微粒与阴极的吸附和共沉积^[8]。因此在微粒表面氢离子的吸附和pH值对基质合金共沉积过程影响的综合作用下, 复合镀层中金刚石微粒含量随着pH值的升高而出现显增加后降低的趋势, 从而使复合镀层的磨损率呈现出如图 4 所示的变化趋势。同时试验中发现, 镀液pH值超过 5.5 时, 基质合金由于沉淀的夹杂会导致镀层表面很粗糙。上述结果表明, 镀液pH控制在 4 左右时, 沉积出的复合镀层具有较低的磨损率。

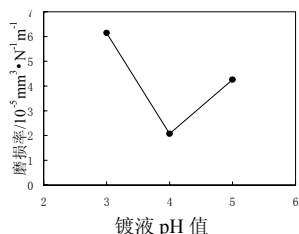
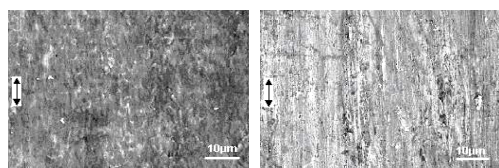


图 4 镀液 pH 值对复合镀层磨损率的影响

Fig.4 The effect of pH value on the wear rate of composite coatings

2.2.3 复合镀层滑动磨损表面的观察与分析

图 5 为 Ni-Co 合金镀层及其纳米复合镀层磨损表面的 SEM 照片。可见在相同试验条件下, Ni-Co 合金镀层磨损表面的犁削痕迹微弱, 呈现相当程度的塑性变形迹象, 其磨损特征主要表现为源于塑性流变的材料流失[图 5(a)]; 而纳米金刚石微粒的加入使基质 Ni-Co 合金的抗塑性流变能力得到显著改善, 故纳米复合镀层磨损无严重的塑性变形迹象, 同时在磨损过程中, 脱落的纳米金刚石粒子可能起到了一定的抛光作用, 使得复合镀层磨损表面较光滑[图 5(b)]。结合前面的微观形貌分析可得, 具有高硬度的金刚石微粒在基质 Ni-Co 合金中起到了一定的支撑强化作用, 并提高了镀层抗塑性流变的能力, 使镀层的硬度显著提高^[9,10], 从而明显



(a) Ni-Co 合金镀层 (b) 合金基复合镀层

图 5 镀层磨损表面 SEM 形貌照片

Fig.5 SEM morphologies of worn surface of coatings

提高了镀层的抗滑动磨损能力。

3 结 论

(1) 采用复合电沉积技术制备了纳米金刚石/Ni-Co 复合镀层。与 Ni-Co 合金镀层相比, 纳米复合镀层的硬度显著提高, 这主要是由于纳米金刚石粒子在基质中的均匀分布, 起到了很好的弥散强化作用。

(2) 具有高硬度的金刚石微粒在基质 Ni-Co 合金中起到了一定的支撑强化作用 and 提高了镀层抗塑性流变的能力, 从而明显提高了镀层的抗滑动磨损能力。在最佳工艺条件下, 纳米复合镀层的磨损体积仅仅为 Ni-Co 合金镀层的 1/3。

参考文献:

- [1] 徐滨士, 涂伟毅, 董世运, 等. 复合电沉积机理现状及对纳米复合电刷镀机理研究的启示 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(4): 1-6.
- [2] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层 [M]. 天津, 天津大学出版社, 1991: 123-129.
- [3] 张欢, 郭忠诚, 宋日海, 等. 复合电沉积研究的新动向 [J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(2): 29-34.
- [4] 蒋斌, 徐滨士, 董世运, 等. 纳米复合镀层的研究现状 [J]. 材料保护, 2002, 35(6): 1-3.
- [5] 董世运, 徐滨士, 马世宁. 纳米颗粒复合刷镀层性能研究及其强化机制探讨 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(3): 17-21.
- [6] Lee W H, Tang S C, Chung K C. Effects of direct current and pulse-plating on the co-deposition of nickel and nanometer diamond powder [J]. Surf. Coat. Technol, 1999, 120-121: 607-611.
- [7] 郭忠诚, 郭淑仙, 朱晓云. 电沉积多元复合镀层的研究现状 [J]. 电镀与环保, 2001, 21(2): 4-12.
- [8] 成旦红, 桑付明, 袁蓉, 等. 电沉积技术制备纳米 SiO₂/Ni 复合镀层工艺的研究 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(6): 31-34.
- [9] 陈小华, 李德意, 李学谦, 等. 碳纳米管增强镍基复合镀层的形貌及摩擦磨损行为研究 [J]. 摩擦学报, 2002, 22(1): 6-9.
- [10] Hou K H, Ger M D, Wang L M, et al. The wear behavior of electro-codeposited Ni-SiC composites [J]. Wear, 2002(253): 994-1003.

作者地址: 兰州市天水路 342 号

730000

中科院兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968191

E-mail: lpwang@lsc.ac.cn

