

文章编号: 1004-0609(2005)04-0536-05

NiCo-SiC 纳米复合镀层的耐蚀性和摩擦学性能^①

石 雷^{1, 2}, 周 峰¹, 孙初锋¹, 刘维民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: 用电沉积方法在不锈钢表面制备了 NiCo-SiC 纳米复合镀层, 考察了不同纳米颗粒含量镀液的阴极极化曲线, 测定了纳米复合镀层的晶体结构, 分析了镀层的表面形貌和磨损形貌。结果表明: 加入纳米 SiC 颗粒后, 金属的还原电位发生负移, 镀层表面晶粒形貌由针状变为颗粒状; NiCo-SiC 纳米复合镀层比 NiCo 合金镀层具有更好的抗腐蚀性和摩擦学性能; 磨损表面形貌显微分析表明合金镀层的磨损机制主要是粘着磨损, 表面发生了严重的擦伤和塑性变形, 而纳米复合镀层的磨损机制是典型的磨粒磨损。

关键词: 电沉积; SiC; 纳米复合镀层; 摩擦学性能

中图分类号: TB 333; TH 117. 3

文献标识码: A

Corrosion resistance and tribological properties of NiCo-SiC nanocomposite coatings

SHI Lei^{1, 2}, ZHOU Feng¹, SUN Chufeng¹, LIU Weimin¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: NiCo-SiC nanocomposite coatings were electrodeposited on stainless steel. The cathodic polarization curves for the codeposition of NiCo-SiC at different concentrations of SiC particulates in the plating bath were measured by Chi660B electrochemistry station. The microstructure of the nanocomposite coatings was characterized. The surface morphology and worn track of the coatings were analyzed. The results show that the addition of SiC nanoparticles to the electrolyte causes the reduction potential of Ni-Co to shift towards larger negative. The morphology of the coating changes from needle-like to granular. The NiCo-SiC nanocomposite coatings have better corrosion resistance and tribological property than NiCo alloy coatings. Observation of the morphology of the worn surfaces indicates that the alloy coating is characterized by adhesion, sever scuffing and plastic deformation, while the nanocomposite coating is characterized by typical abrasive wear.

Key words: electrodeposition; SiC; nanocomposite coating; tribological properties

纳米复合薄膜材料因其优异的力学性能、摩擦学性能、抗腐蚀性能和抗高温氧化性能等而获得了越来越广泛的研究^[1-3]。纳米复合薄膜材料的制备方法包括物理气相沉积、化学气相沉积、热喷涂和电沉积等。相对于其他方法而言, 电沉积具有成本

低、易于操作、沉积温度低和沉积效率高等特点, 所以目前电沉积是制备纳米复合薄膜材料最常采用的方法之一^[4-9]。电沉积制备的 NiCo 合金具有较高的硬度、优异的磁性能和较高温度下的高强度^[10-12]。这些特性决定了 NiCo 合金可以广泛地应

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50272068)

收稿日期: 2004-10-09; 修订日期: 2004-12-30

作者简介: 石 雷(1976-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 刘维民, 研究员; 电话: 0931-4968166; E-mail: wmliu@ns.lzb.ac.cn

用于对材料表面具有特殊要求的领域, 如: 微机械系统(MEMS)、航空航天等。研究表明, 将纳米 SiC 颗粒加入到金属基体中, 制备的复合材料具有比基体材料更高的硬度^[4, 13]、较好的耐磨性^[14-16]和抗腐蚀性能^[9, 17]。但纳米 SiC 颗粒增强 NiCo 合金基体的研究还鲜有报道。本文作者采用电沉积的方法制备了 NiCo-SiC 纳米复合镀层, 考察了其结构、表面形貌、耐腐蚀性能和摩擦学性能。

1 实验

采用恒电流法制备复合膜, 对电极为铂电极, 镀膜基底为 1Cr18Ni9Ti(摩尔分数, %) 不锈钢。镀液的组成为: NiSO₄ 200 g/L, NiCl₂ 35 g/L, CoSO₄ 40 g/L, H₃BO₃ 30 g/L, SiC 1~20 g/L 和少量的表面活性剂。沉积温度为 45 ℃, 电流密度为 5 A/dm²。所用试剂均为分析纯试剂, 溶剂为蒸馏水。实验所用纳米 SiC 颗粒采用等离子体气相沉积法制备, 平均粒度为 50 nm。利用 Chi660b 电化学工作站测试镀液的阴极极化曲线和 Tafel 曲线, 扫描速率为 0.1 mV/s, 灵敏度为 0.05 A/V。电化学实验中的参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 腐蚀溶液为 0.5 mol/L 的 HCl 溶液, 试样的腐蚀面积为 1 cm², 根据 Tafel 直线外推法计算出复合镀层的腐蚀电流。在进行沉积之前, 往电解液中通入高纯氮气以除去溶液中的 O₂; 将基底待镀表面进行抛光, 除油, 活化, 清洗, 迅速浸入电解液中, 在预先设置的条件下进行沉积。

用 EPMA-810 型扫描电子显微镜(SEM) 分析镀层的表面形貌和磨痕; 用 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD) 考察镀层的晶体结构。采用 UMT-2MT 摩擦试验机测定镀层的摩擦学性能, 对偶为 d3 mm 的 GCr15 钢球, 摩擦频率为 5 Hz, 滑动行程为 5 mm, 法向负荷为 1 N, 测试温度为室温, 湿度为 48%~52%。

2 结果与讨论

2.1 加入纳米颗粒后溶液的阴极极化行为

图 1 所示是不同纳米颗粒含量溶液的阴极极化曲线。可以看出, 纳米颗粒的加入引起了金属还原电位的负移, 随纳米颗粒含量的增加, 电位的负移程度越大, 但是并没有改变电位变化的趋势。金属还原电位发生负移的原因主要是因为加入的纳米

SiC 颗粒吸附在阴极上, 从而减少了阴极的活性面积, 降低了金属离子的迁移, 但金属的电化学反应机制并没有改变。Wu 等^[5]也得到了类似的结果。

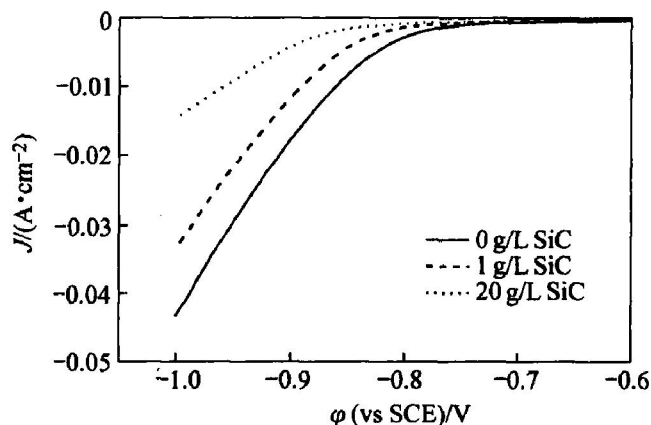


图 1 不同纳米颗粒含量镀液的阴极极化曲线

Fig. 1 Cathodic polarization curves for co-deposition of Ni-Co/SiC at different contents of SiC particulates in plating bath

2.2 纳米复合薄膜的晶体结构与表面形貌

图 2 所示是含有 2.5% SiC 的纳米复合镀层的 XRD 谱。可以看出, 镍钴形成了合金, 呈现 (111) 面的择优取向。复合镀层中 (111) 面是晶体的密排面, 当镀层受到剪切力作用时, 位错将沿 (111) 密排面滑移, 这有利于改善镀层的摩擦学性能^[18]。复合镀层的衍射峰出现了宽化现象, 说明纳米颗粒的加入使合金晶粒产生细化, 从而使晶界数量增多, 这有利于提高复合镀层的力学性能和摩擦学性能。

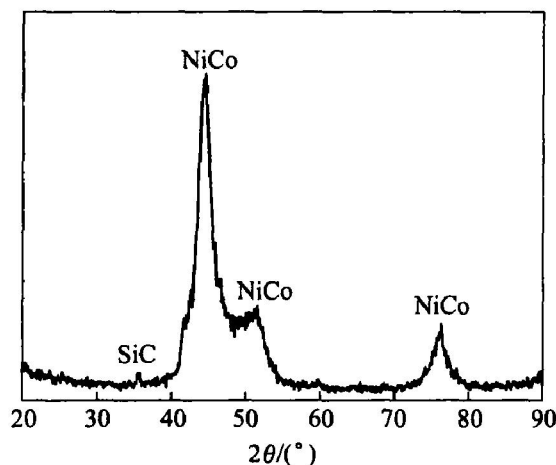


图 2 含 2.5% SiC 的纳米复合镀层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of NiCo-2.5% SiC composite coating

从图 3 可以看出, 加入纳米 SiC 颗粒后, 镀层的表面形貌从针状变成细小的颗粒状。这是因为在

金属的沉积过程中 SiC 吸附在金属的活化位置, 抑制了其晶核形成和长大, 细化了金属基体, 形成了颗粒状的表面形貌。这也与 XRD 的测定结果相一致。

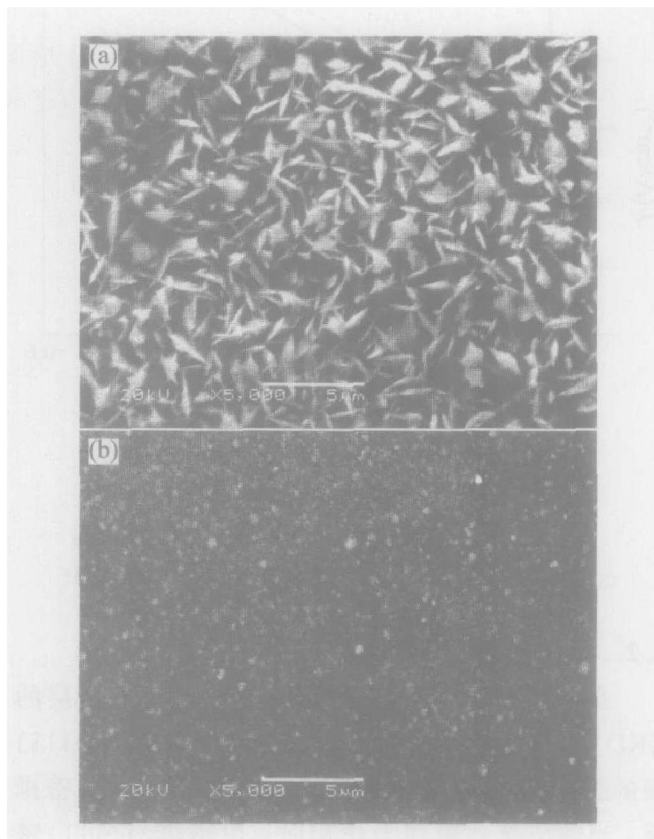


图 3 镀层的表面形貌

Fig. 3 SEM images of NiCo alloy coating (a) and NiCo-2.5% SiC nanocomposite coating (b)

2.3 纳米复合薄膜的耐腐蚀性和摩擦学性能

图 4 所示是 NiCo 合金镀层和 NiCo-2.5% SiC 纳米复合镀层在 0.5 mol/L HCl 溶液中的 Tafel 曲线。可以看出, 复合镀层的腐蚀电位是 -0.37 V, 镍钴合金的腐蚀电位是 -0.47 V, 复合镀层的腐蚀电位明显高于镍钴合金的。根据 Tafel 直线外推法计算出镀层的腐蚀电流密度, 复合镀层为 $5.0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, 合金为 $8.7 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 。由 Tafel 方程^[19]的物理意义可知, 在相同的腐蚀条件下, 腐蚀电流密度越小, 镀层越耐腐蚀。所以复合镀层的抗腐蚀性比镍钴合金的好, 也就是说纳米 SiC 颗粒的加入抑制了镀层腐蚀过程的阳极反应。这是因为分散在金属基体中的 SiC 颗粒占据了优先腐蚀的位置, 抑制了盐酸对镀层的腐蚀, 提高了镀层的耐腐蚀性^[9, 17]。

UMT-2MT 摩擦试验机的计算机给出了测试材料的平均摩擦因数。不锈钢基体的平均摩擦因数是 0.72, 镍钴合金的是 0.53, 含 2.5% SiC 的纳米复合镀层的是 0.25。图 5 所示是不同材料的摩擦因

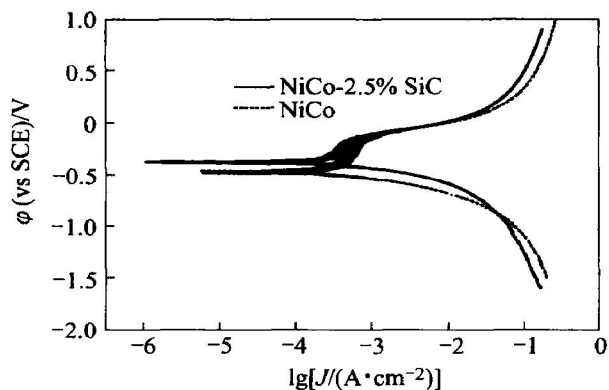


图 4 NiCo 合金镀层和 NiCo-2.5% SiC 纳米复合镀层在 0.5 mol/L HCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig. 4 Tafel curves of NiCo coating and NiCo-2.5% SiC nanocomposite coating in 0.5 mol/L HCl solution

数随滑动次数的变化曲线。可以看出, 在 1 N 载荷下, 不锈钢基体的摩擦因数很快达到 0.7, 并稳定在 0.72 左右。镍钴合金镀层的摩擦因数从起始的 0.26 逐渐增加到 1000 次时的 0.54, 随后就稳定在 0.55 左右。而纳米复合镀层的摩擦因数明显低于不锈钢基体和镍钴合金的, 表现出较好的减摩性能, 随着滑动次数的增加, 其摩擦因数逐渐增大, 当滑动次数达到 4000 次时, 复合镀层的摩擦因数也从起始阶段的 0.12 逐渐增加到 0.38。这是因为镍钴合金与钢球对摩时, 不但易出现粘着现象, 而且在正压力和剪切力的作用下, 镀层容易发生严重的塑性变形, 从而使磨损表面变得更加粗糙, 导致

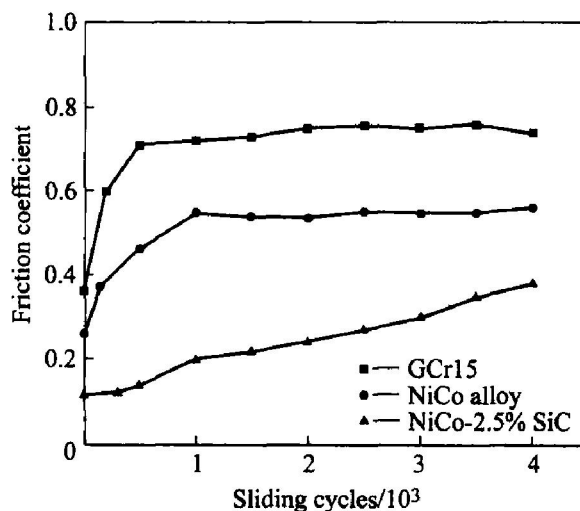


图 5 不同材料的摩擦因数随滑动次数的变化曲线

Fig. 5 Friction coefficient of different coatings as function of sliding cycles
更严重的磨损; 当高硬度的纳米颗粒分散到金属基

体里后,不但细化了金属晶粒,产生位错强化,而且阻碍了材料变形时的位错运动,引起弥散强化,在摩擦过程中有利于提高材料的减摩抗磨性能。

图6所示为合金镀层与纳米复合镀层的磨损表面SEM形貌。从图6(a)可以看出,合金镀层发生了粘着磨损,表面发生了严重的擦伤和塑性变形,并且有大片的磨屑。这与其较高的摩擦因数和较短的耐磨寿命相一致。在对复合镀层的磨损表面放大3 000倍后发现,其磨损表面有较浅的犁沟和较轻的擦伤,磨屑也变少变小,其主要磨损机制是磨粒磨损。这是由于纳米SiC颗粒作为硬质点在复合镀层中起到支撑的作用,避免了与钢球对摩面之间的粘着。但当SiC颗粒附近的金属磨损后,SiC自然脱落,在磨损中充当了颗粒状的磨料,造成复合镀层表面的磨粒磨损。

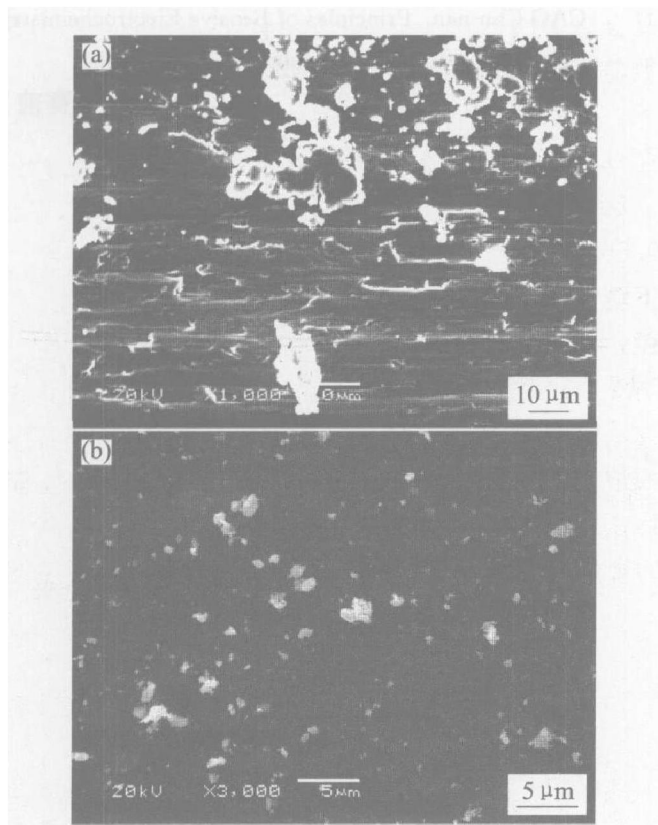


图6 NiCo合金镀层(a)和NiCo-2.5%SiC纳米复合镀层(b)的磨损表面形貌SEM照片

Fig.6 SEM micrographs of worn surfaces of NiCo coating (a) and NiCo-2.5%SiC nanocomposite coating (b) sliding against GCr15 steel at 1 N load

3 结论

1) 纳米颗粒的加入使金属还原电位发生负移,但是并没有改变金属电位变化的趋势,并且使镀层

发生晶粒细化。

2) 在相同腐蚀条件下,纳米复合镀层的腐蚀电流密度小于合金镀层的腐蚀电流密度,纳米复合镀层的抗腐蚀性要优于合金镀层。

3) 在相同摩擦实验条件下,纳米复合镀层比合金镀层具有更好的摩擦学性能。其磨损表面有较浅的犁沟和较轻的擦伤,磨损机制是磨粒磨损;而合金镀层的磨损机制是严重的粘着磨损。

REFERENCES

- [1] Voevodin A A, O'Neill J P, Zabinski J S. Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116: 36-45.
- [2] Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1-3): 322-330.
- [3] Erler F, Jakob C, Romanus H, et al. Interface behaviour in nickel composite coatings with nanoparticles of oxidic ceramic [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(20-22): 3063-3070.
- [4] LI X C, LI Z W. Nano-sized Si_3N_4 reinforced NiFe nanocomposites by electroplating [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 358(1-2): 107-113.
- [5] WU G, LI N, ZHOU D R, et al. Electrodeposited Co-Ni- Al_2O_3 composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 176(2): 157-164.
- [6] Benea L, Bonora P L, Borello A, et al. Preparation and investigation of nanostructured SiC-nickel layers by electrodeposition [J]. Solid State Ionics, 2002, 151(1-4): 89-95.
- [7] Zimmerman A F, Clark D G, Aust K T, et al. Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite [J]. Materials Letters, 2002, 52(1-2): 85-90.
- [8] CHEN X H, CHENG F Q, LI S L, et al. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155(2-3): 274-278.
- [9] LI J, SUN Y, SUN X, et al. Mechanical and corrosion resistance performance of electrodeposited titanium-nickel nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(2-3): 331-335.
- [10] Fenineche N, Coddet C, Saida A. Effect of electrodeposition parameters on the microstructure and mechanical properties of Co-Ni alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 41(1): 75-81.
- [11] ZHU H, YANG S G, NI G, et al. Fabrication and

- magnetic properties of $\text{Co}_{67}\text{Ni}_{33}$ alloy nanowire array [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(8-9): 2291-2295.
- [12] Moina C A, Vazdar M. Electrodeposition of nano-sized nuclei of magnetic Co-Ni alloys onto $\pi\text{-Si}(100)$ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, 3(4): 159-163.
- [13] Zimmerman A F, Palumbo G, Aust K T, et al. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 328(1-2): 137-146.
- [14] Garcia I, Fransae J, Celis J P. Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 148(2-3): 171-178.
- [15] 程 森, 王昆林, 赵高敏. 镍基纳米 SiC 复合镀层的摩擦学性能 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2002, 42(4): 516-519.
- CHENG Sen, WANG Kunlin, ZHAO Gao-min. Tribological properties of Ni/nano-SiC composite coatings [J]. *J Tsinghua Univ (Sci&Tech)*, 2002, 42(4): 516-519.
- [16] Benea L, Bonora P L, Borello A, et al. Wear corrosion properties of nano-structured SiC-nickel composite coatings obtained by electroplating [J]. *Wear*, 2002, 249(10-11): 995-1003.
- [17] Benea L, Bonora P L, Borello A, et al. Effect of SiC size dimensions on the corrosion wear resistance of the electrodeposite composite coating [J]. *Materials and Corrosion*, 2002, 53(1): 23-29.
- [18] 孙嘉奕. 金属基纳米复合薄膜的结构与摩擦学性能 [D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2001.
- SUN Jiayi. The Structure and Tribological Properties of Nanocomposite Metal-based Films [D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2001.
- [19] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- CAO Chunan. Principles of Erosive Electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1985.

(编辑 袁赛前)