

文章编号: 1004 - 0609(2004) S1 - 0159 - 05

纳米颗粒对镍刷镀层组织及性能的影响^①

徐滨士, 董世运, 涂伟毅

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 应用纳米复合电刷镀技术制备了纳米氧化铝/镍复合镀层, 采用透射电镜、XPS 等现代分析技术和性能评价手段研究了纳米颗粒对镍刷镀层组织和性能的影响。结果表明: 纳米颗粒在复合刷镀层中弥散分布、粒度均匀, 与基质镍金属以化学键结合; 纳米颗粒增加了基质金属的成核率, 细化了镀层组织, 显著提高了刷镀层的硬度和耐磨性。与镍金属刷镀层相比, 复合刷镀层硬度和耐磨性分别提高 0.5 倍和 1.5 倍以上。复合刷镀层的组织特征合理地解释了纳米颗粒对其性能影响的机理。

关键词: 纳米颗粒; 刷镀层; 组织; 性能

Effects of nano-particles on microstructure and properties of electrobrush plated nickel coating

XU Bir-shi, DONG Shi-yun, TU Wei-yi

(National Laboratory for Remanufacturing,

Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: Nanoparticle reinforced nickel matrix composite ($n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$) coatings were fabricated by electrobrush plating technique. Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques were employed to study the effects of the nano-particle on microstructure and properties of $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ composite coatings. It is revealed that the nano-particles disperse in the coatings evenly and take chemical bonds to the matrix (metal nickel). In fact, nano-particles enhance inhomogeneous nucleation of matrix during the composite formation by electrobrush plating, and refine the microstructure of the composite coatings. Nano-particles can obviously improve hardness and wear resistance of the electrobrush plated metal coatings. Compared with the nickel metal coatings, the hardness and wear resistance of $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ composite coatings increase by 0.5 times and 1.5 times, respectively. Microstructure characteristics properly elucidate the effect and mechanism of nano-particle improving properties of the electrobrush plated coatings.

Key words: nano-particles; electrobrush plated coatings; microstructure; properties

纳米颗粒因其具有小尺寸效应及功能特性, 在复合材料领域具有极大的潜在应用价值^[1, 2]。近年来, 对纳米颗粒增强复合镀层的研究不断增多, 该类复合镀层的化学制备方法主要包括电镀、电刷镀和化学镀等技术。国内外研究电镀和化学镀方法制备纳米颗粒复合镀层的文献较多, 但对电刷镀方法制备纳米颗粒复合镀层的研究还不够深入^[3-7]。纳米颗粒复合镀层制备中的一个关键技术问题是如何

使纳米颗粒分布在纳米量级, 并弥散分布在基质金属中, 一个重要理论问题是纳米颗粒如何影响镀层的组织和性能。在电刷镀技术制备纳米颗粒复合镀层领域, 作者在长期研究中解决了纳米颗粒的分散问题, 制备出了质量优良的纳米颗粒复合电刷镀层^[8, 9]。

本文作者采用电刷镀技术制备纳米氧化铝颗粒

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999065009); 国家自然科学基金重点资助项目(50235030); 中英政府科技合作基金资助项目(2002M3)

作者简介: 徐滨士(1931-), 男, 教授, 中国工程院院士。

通讯作者: 董世运, 博士; 电话: 010-66718541; E-mail: syd422@sohu.com

增强镍基($\text{r-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$)复合刷镀层,研究纳米氧化铝颗粒对镍金属刷镀层组织和性能的影响,分析其影响机理,为纳米颗粒在复合镀层中的应用提供理论基础。

1 纳米颗粒复合刷镀层制备

制备纳米颗粒复合镀层所用刷镀液为含有 $\text{r-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的复合刷镀液,其主要成分列于表 1,复合刷镀液中 Ni^{2+} 浓度为 52~56 g/L,镀液 pH 值为 7.2~7.6, $\text{r-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒粒径小于 50 nm。

表 1 $\text{r-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合刷镀液主要成分

主要成分	含量/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
$\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240~275
柠檬酸铵	80~110
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	28~35
$\text{r-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒	15~20
络合剂	适量
表面活性剂	微量
氨水	调 pH 值
去离子水	溶剂

采用 MS-100 型刷镀电源在 45# 钢基体表面制备 $\text{r-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合刷镀层,其电刷镀工艺操作步骤为:基体表面打磨,丙酮清洗→用 1 号电净液电净,清水冲洗→用 2 号活化液活化,清水冲洗→用 3 号活化液活化,清水冲洗→用特镍溶液镀底层,清水冲洗→刷镀纳米颗粒复合镀层至预定涂层厚度,清水冲洗→涂层表面吹干。制备复合刷镀层的工艺参数为:刷镀电压 14 V,镀笔运动速度 6 m/min。制备的刷镀层厚度约为 100 μm 。

电刷镀过程中,基体金属连接刷镀电源的负极,作为阴极;浸满复合刷镀液的镀笔连接刷镀电源的正极,作为阳极。镀笔在基体金属表面往复运动,镀笔覆盖区域中镀笔与基体金属表面间存在电场,在该电场作用下, Ni^{2+} 离子在基体金属表面还原, $\text{r-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒随之共沉积而形成纳米颗粒复合刷镀层。

2 实验方法

为了研究纳米颗粒在复合刷镀层中的作用,对复合刷镀层进行了组织分析和性能评价,并以快速镍刷镀层(简称“快镍镀层”)为比照。采用 LEO-1450 型扫描电镜观察刷镀层的表面形貌,采用 JE-

OL-2100 型透射电镜观察复合刷镀层微观组织及其纳米颗粒的特征。透射电镜观察实验采用金属薄膜试样,制备方法为:采用线切割方法沿平行复合刷镀层表面切取薄片,机械减薄后进行离子减薄直至穿孔。

为了解纳米颗粒在镀层中的结合状态,采用 XPS 方法对复合刷镀层进行能谱分析,以判断纳米颗粒与基底金属是机械混合还是以化学键的方式结合。XPS 检测时,采用位置灵敏检测器,选用铝阳极靶,分析室真空度为 2.9×10^{-7} Pa。刷镀层样品测试前,用氩离子溅射以清洁表面,溅射速率为 4 nm/min,发射电流为 25 mA,电压为 3.0 kV,溅射时间为 2 min。快镍镀层及复合刷镀层检测样品的制备、表面处理方法以及 XPS 测试条件完全相同。粉末样品不经溅射。

沿刷镀层横断面截取硬度测试试样,采用显微硬度计测试其显微硬度,加载载荷为 0.5 N,持载时间为 15 s。显微硬度值取 5 个测量点结果的平均值。在 T-11 型销-盘式摩擦磨损实验机上完成摩擦磨损实验,评价刷镀层的耐磨性。实验试样为 d 25.4 cm \times 6 cm 的圆盘,偶件为 d 6.350 mm 的 GCr15 钢球(HRC63)。实验参数为:载荷 25 N,滑行距离 500 m,相对滑行速度 0.3 m/s。

3 结果与讨论

3.1 纳米颗粒对复合刷镀层组织的影响

图 1 给出了快镍镀层和 $\text{r-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合刷镀层的表面形貌像。可以看出,与快镍镀层相比,纳米颗粒复合刷镀层表面更加均匀致密,其组织更加细小。这说明 $\text{r-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒细化了镍金属刷镀层的组织。

3.2 复合刷镀层中纳米颗粒的行为特征

图 2 给出了 $\text{r-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合刷镀层微观组织透射电镜明场像。可以看出,纳米颗粒在复合刷镀层基质金属中弥散分布。

图 3 所示为复合刷镀层的高分辨透射电镜照片。由图 3 可以看出:复合刷镀层中存在大量位错等组织缺陷;复合刷镀层中纳米颗粒与基质镍金属界面结合良好,且呈一定的位向关系。这说明,在复合刷镀层形成过程中,由于纳米颗粒表面具有较高活性而可以作为金属镍的电结晶衬底,给金属镍提供了更多的成核、生长中心,促进了金属镍的还原。在复合镀层研究中,关于固体颗粒与基质金属

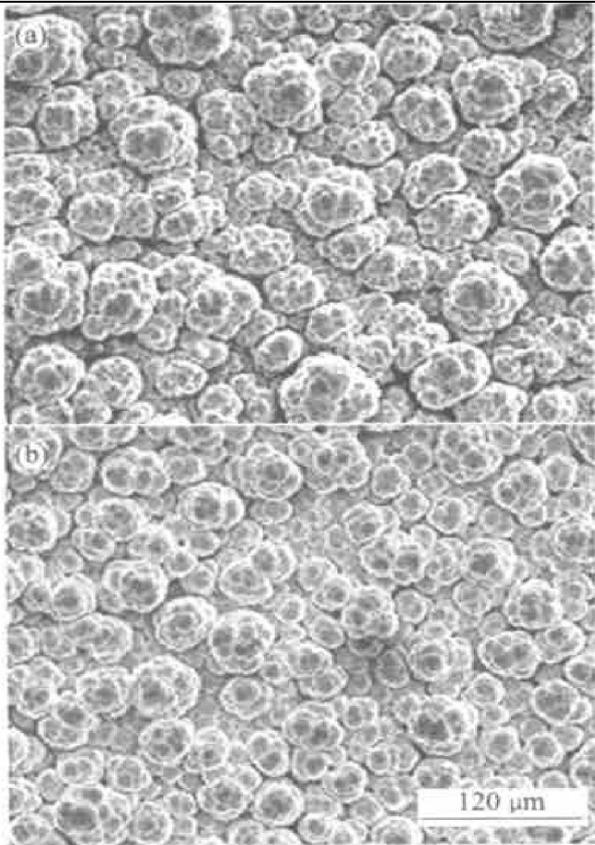


图 1 刷镀层表面形貌
(a) 快镍镀层; (b) γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 镀层

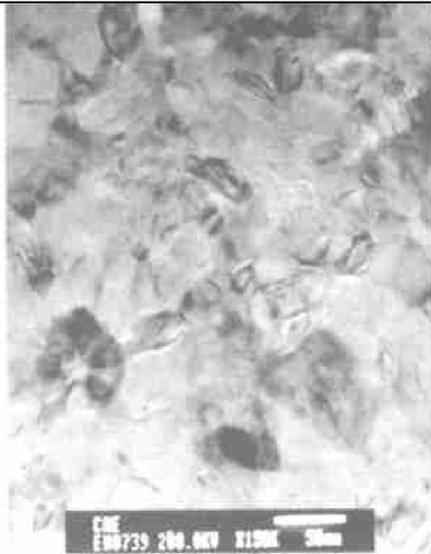


图 2 复合刷镀层的 TEM 组织

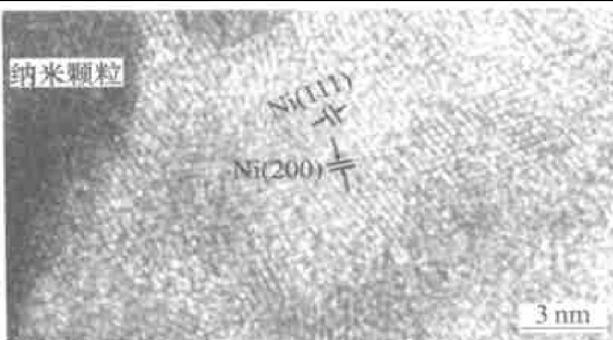


图 3 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合刷镀层的高分辨透射电镜像

的相互作用, 王为等^[10, 11]在微米 ZrO_2/Ni 复合电镀层的研究中也发现: ZrO_2 微粒改变了 Ni 的电沉积方式, 复合电沉积过程中 Ni 与 ZrO_2 微粒按一定界面匹配关系进入镀层, 在 ZrO_2 微粒含量相同情况下, 粒径越细小, 对基质金属 Ni 择优取向的影响越大。

图 4 所示为两种刷镀层中 Ni 元素的 XPS 分析谱, 图 4 中所标记的 XPS 峰分别来自 Ni^0 的 2p 3/2 和 2p 1/2 及 Ni_2O_3 的 2p 3/2 峰。快镍镀层各峰测量值分别是 851.83 eV, 869.14 eV 和 855.58 eV, Ni^0 的 2p 3/2 和 2p 1/2 峰位差为 17.3 eV; 复合刷镀层上述各峰测量值分别为 851.89 eV, 868.8 eV 和 855.8 eV, 相应峰位差是 17.6 eV; 上述各标准结合能是 852.3 eV, 869.7 eV 及 855.6 eV, 对应的峰位差是 17.4 eV。根据以上数据可以判断, 镍刷镀层和 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合刷镀层中 Ni 元素均来源于 Ni^0 和 Ni_2O_3 。镍的电子结合能增加, 表明镍倾向于失电子; 氧的电负性比镍大得多, 倾向于从镍获得电子。由于复合刷镀层中部分表面被纳米颗粒占据, 镍的有效发射面积比快镍镀层的小, 因此如果镍与纳米颗粒表面没有键合作用, 则镍氧化物的能谱峰应该比较小, 但实际上其镍氧化物比例却高得多。导致这种差异的原因应该是纳米颗粒表面的氧元素与基质金属镍的成键作用所致。图 5 所示为 γ - Al_2O_3 颗粒和复合刷镀层中 Al 元素的 XPS 分析图谱。由图 5 可知, 复合刷镀层中 Al^{3+} 2p 电子结合能比粉末态负移 0.7 eV, 这说明铝倾向于得到电子, 但镍的电负性比铝的大, 因此铝不可能直接从镍得到电子。 Al^{3+} 电子结合能负移是纳米颗粒 Al_2O_3 表面氧原子的不饱和化学键与镍原子键合的结果, 这样原先氧原子核外的电子云将有部分向铝原子核偏移, 使得镀层中铝的电子结合能负移。这也从另一方面说明纳米颗粒表面的氧原子参与了与基质金属镍原子的键合作用。总之, 从电子结合能 (图 4 和 5) 角度证明了 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合刷镀层中 γ - Al_2O_3 颗粒与基质金属 Ni 发生了化学键合作用, 可以进一步解释图 3 中 γ - Al_2O_3 颗粒与金属 Ni 产生良好结合界面的机理。

纳米颗粒表面有很多不饱和化学键, 沉积在电极表面的吸附镍原子在嵌入晶格的表面及扩散过程中, 到达纳米颗粒与电极表面接触的界面处, 与 γ - Al_2O_3 颗粒中氧的不饱和键以化学键的方式结合, 形成 Ni—O 键, 并在此继续沉积或成核生长, 纳米颗粒与电极表面的相互作用结果等效于增加了电极

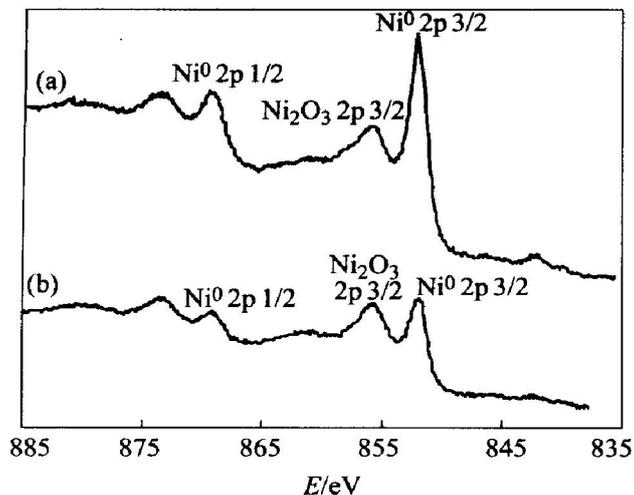


图4 刷镀层中镍元素的XPS谱
(a) —快镍镀层; (b) —r-Al₂O₃/Ni复合镀层

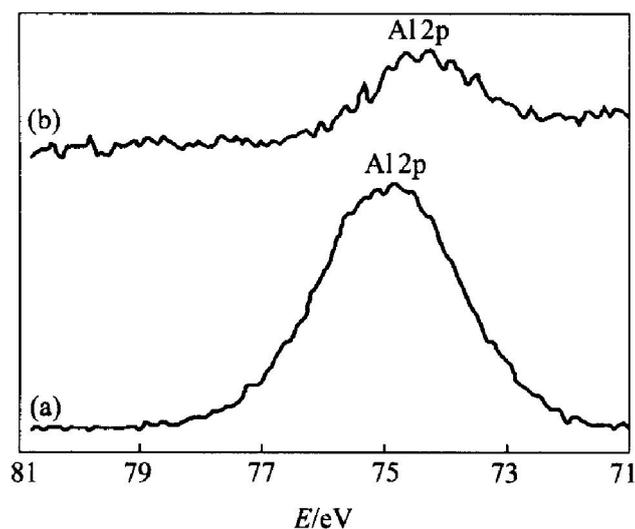


图5 铝元素的XPS谱
(a) —r-Al₂O₃粉末; (b) —r-Al₂O₃/Ni复合镀层

表面吸附态金属原子的生长,成核中心,降低了电结晶步骤的活化能和金属结晶步骤的反应过电位,吸附态金属原子更容易嵌入晶格;沉积金属原子的生长、成核中心增加的结果又导致晶粒数目的增加,因此刷镀层组织得到细化,如图1所示。纳米颗粒复合刷镀层的这些组织特征,有利于其获得优良的力学性能。

3.3 纳米颗粒对刷镀层性能的影响

大量实验测试表明, r-Al₂O₃/Ni 复合刷镀层的显微硬度可达 HV630~690, 而快镍镀层约为 HV410。可见, 纳米颗粒的加入显著提高了快镍镀层的硬度。

表2给出了摩擦磨损实验后快镍镀层和 r-Al₂O₃/Ni 复合刷镀层的磨损质量损失数据。结果表

明, 快镍镀层的磨损质量损失比 r-Al₂O₃/Ni 复合刷镀层的大 1.5 倍以上。若在此实验条件下以快镍镀层的相对耐磨性为 1.0, 则 r-Al₂O₃/Ni 复合刷镀层的相对耐磨性约为 2.6。可见, 纳米颗粒的加入显著提高了金属刷镀层的耐磨性。

表2 刷镀层的磨损质量损失

刷镀层种类	磨损质量损失/mg
快镍镀层	55.5
r-Al ₂ O ₃ /Ni 复合刷镀层	21.6

由实验结果分析知道, 纳米颗粒细化了金属刷镀层的组织, 纳米颗粒在刷镀层中弥散分布, 且与金属形成了化学键结合, 这样, 使得细晶强化作用增强; 同时, 复合刷镀层在载荷作用下变形或失效时, 纳米颗粒可以有效阻碍位错运动及微裂纹扩展, 并对晶界起到钉扎作用, 对刷镀层起到弥散强化作用^[12]。从而, 复合刷镀层具有更高的硬度和耐磨性。纳米颗粒对电镀复合镀层和化学镀复合镀层组织和性能影响规律基本上与本研究结果一致^[13, 14]。

4 结论

- 1) 纳米颗粒对金属晶粒有细化效应, 复合镀层更加均匀致密。
- 2) 纳米颗粒有利于镍金属的形核、生长, 纳米颗粒在复合刷镀层中弥散分布, 粒径均匀, 且与基体镍金属形成化学键结合。
- 3) 纳米颗粒显著提高了金属刷镀层的性能, 使其硬度和耐磨性分别提高 0.5 倍和 1.5 倍以上。

参考文献

[1] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[2] Adair J H. Recent developments in the preparation and properties of nanometer-size spherical and platelet-shaped particles and composite particles[J]. Materials Science and Engineering R: Reports, 1998, 23(8): 139-242.

[3] Podlaha E L. Selective electrodeposition of nanoparticles into metal matrices [J]. Nano Letters, 2001, 1(8): 413-416.

[4] 黄新民, 吴玉程, 谢跃勤. Ni-P-纳米 TiO₂ 化学复合镀层[J]. 中国表面工程, 2001(3): 30-32.

[5] Benea L, Bonora P L, Borello A, et al. Wear corrosion properties of nanostructured SiC-nickel composite coat-

- ings obtained by electroplating [J]. *Wear*, 2002, 249 (8): 995 - 1003.
- [6] Ferkel H, Müller B, Riehemann W. Electrodeposition of particle-strengthened nickel films [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 234 - 236: 474 - 476.
- [7] Müller B, Ferkel H. Al₂O₃-nanoparticle distribution in plated nickel composite films [J]. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(8): 1 285 - 1 288.
- [8] 徐滨士, 董世运. 纳米颗粒复合电刷镀液料浆的制备方法[P]. 中国专利: 02101196.6, 2003.
- [9] 徐滨士, 马世宁. 在金属基体上电刷镀纳米颗粒复合镀层的方法[P]. 中国专利: 02101195.8, 2003.
- [10] 王 为, 郭鹤桐, 高建平, 等. Ni-ZrO₂ 复合镀层中微粒与基质金属间的相互作用[J]. *天津大学学报*, 1997, 30 (6): 801 - 805.
- [11] 王为, 郭鹤桐, 高建平, 等. Ni-ZrO₂ 复合镀层中界面轨道相互作用及析氢反应[J]. *材料研究学报*, 1997, 11(2): 143 - 147.
- [12] Ferkel H, Müller B, Riehemann, W. Electrodeposition of particle-strengthened nickel films [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 234 - 236: 474 - 476.
- [13] 黄新民, 吴玉程, 郑玉春. 纳米颗粒对复合镀层性能的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 1999, 22(6): 11 - 14.
- [14] Moller A, Hahn H. Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni/ZrO₂ composite coatings [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(12): 259 - 262.

(编辑 杨 兵)