

电流密度和施镀温度对铝合金表面 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层显微组织的影响

雷钰, 闫莹雪, 田晓东

(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘要: **目的** 研究电镀工艺参数中的电流密度和施镀温度对铝合金表面 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层组织形貌及成分的影响。**方法** 利用复合电镀的方法在铝合金上制备 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层。通过扫描电子显微镜、能谱仪以及显微硬度仪, 分析不同电流密度和施镀温度下复合镀层的组织结构、成分、界面之间的结合情况以及显微硬度。**结果** 电流密度为 4 A/dm² 时, 镀层与基体的结合差, 镀层表面粗糙不平; 当电流密度增加到 5 A/dm² 时, 镀层与基体结合紧密, 并且镀层表面平整; 当电流密度增大到 6 A/dm² 时, 镀层表面平整度变差。施镀温度为 40 °C 时, 镀层厚度较薄; 施镀温度为 50 °C 时, 镀层与基体结合良好, 镀层表面平整; 当施镀温度上升到 60 °C 时, 镀层与基体结合处出现裂纹, 镀层质量下降。随电流密度和施镀温度的升高, 镀层中 SiC 和 MoS₂ 摩尔分数先增加后减小, 显微硬度先增大后减小。**结论** 采用复合电镀的方法在铝合金表面可以制备出 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层, 当电流密度为 5 A/dm²、施镀温度为 50 °C 时, 制备出的 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层表面平整, 厚度均匀, SiC 与 MoS₂ 摩尔分数可分别达到 10.40% 和 0.77%。复合镀层的显微硬度与其 SiC 含量成正比, 最高可达 357.7HV_{0.01}, 是基体合金硬度的 3.7 倍。

关键词: 电镀; Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层; 电流密度; 施镀温度; 微观形貌; 成分; 显微硬度

中图分类号: TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0231-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.036

Effects of Current Density and Plating Temperature on Microstructure of Ni-SiC-MoS₂ Composite Coatings on Aluminum Alloy

LEI Yu, YAN Ying-xue, TIAN Xiao-dong

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of current density and plating temperature on microstructure and composition of Ni-SiC-MoS₂ composite coatings on aluminum alloy. Ni-SiC-MoS₂ composite coatings were prepared on aluminum alloy by composite plating. Microstructure, composition, interface bonding and microhardness of the composite coatings at different current density and plating temperature were analyzed with scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometer and microhardness tester. When the current density was 4 A/dm², the coatings and substrate were poorly bonded, and the surface of the

收稿日期: 2017-08-08; 修订日期: 2017-10-26

Received: 2017-08-08; Revised: 2017-10-26

基金项目: 长安大学中央高校基本科研业务费资助项目 (310831161012); 长安大学大学生创新创业训练计划项目 (201610710166)

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Chang'an University (310831161012), Chang'an University Innovation and Entrepreneurship Training Program (201610710166)

作者简介: 雷钰 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为铝合金表面复合镀层。

Biography: LEI Yu (1993—), Female, Master, Research focus: composite coating on aluminum alloy.

通讯作者: 田晓东 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: TIAN Xiao-dong (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

coatings was rough; when the current density increased to 5 A/dm^2 , the coatings and the substrate were closely bonded, and the surface of the coatings was smooth; when the current density increased to 6 A/dm^2 , surface roughness of the coatings became worse. At the plating temperature of 40°C , the coatings were thin; at 50°C , the coatings and the substrate were well bonded, and the surface of the coatings was smooth; when the plating temperature increased to 60°C , cracks appeared at the joint of the coatings and substrate, and the quality of the coatings degraded. Mole fraction of SiC and MoS_2 and the microhardness of the coatings first increased and then decreased with the increase of current density and plating temperature. Ni-SiC- MoS_2 composite coatings can be prepared on aluminum alloy in the method of composite plating. When the current density is 5 A/dm^2 and plating temperature is 50°C , the as-prepared composite coatings are smooth and uniform, and mole fraction of SiC and MoS_2 reaches 10.40% and 0.77%, respectively. Microhardness of the composite coatings is proportional to SiC content, and can be up to $357.7\text{HV}_{0.01}$, which is 3.7 times as much as that of the matrix alloy.

KEY WORDS: electroplating; Ni-SiC- MoS_2 composite coatings; current density; plating temperature; microstructure; composition; microhardness

铝合金强度较高,塑性好,具有良好的导电导热性和抗蚀性,在工业生产中应用广泛。但是铝合金的耐磨损性能低限制了它的应用范围,因此在铝合金表面制备耐磨镀层对铝合金的应用具有非常重要的作用^[1-3]。将多种不溶性的固体微粒与基质金属通过电镀的方法共沉积在基体材料上,可获得综合性能优化的复合镀层^[4]。

在镍镀层中加入 Al_2O_3 ^[5-6]、SiC^[7-8]、TiC^[9]等硬质微粒可以制备出具有高硬度和高耐磨性的复合镀层,加入 PTFE^[10]、 MoS_2 ^[11]等具有自润滑性能的微粒可以制备出具有减摩性能的复合镀层。Karthikeyan^[12]的研究表明, SiC 的添加能够明显提高 Ni-P-SiC 复合镀层的耐磨性。许小峰等^[13]采用化学镀的方法制备出 Ni-P- MoS_2 复合镀层,其研究表明 Ni-P 镀层的摩擦因数为 0.134,而在镀液中添加 MoS_2 质量分数为 8% 时所形成的 Ni-P- MoS_2 镀层的摩擦因数减小为 0.092。Wu 等^[14]采用化学镀的方法制备了 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 N-P-SiC,同时耐磨性能高于 Ni-P-PTFE 镀层,表现出良好的减摩-耐磨综合性能。根据上述研究结果可知,在镀液中同时加入 SiC 和 MoS_2 可改善镍基复合镀层的耐磨和减摩性能。采用电镀制备 Ni-SiC- MoS_2 复合镀层的研究极少有报道,现有的报道^[15]仅研究了 SiC 添加量对 Ni- MoS_2 复合镀层的影响,结果表明镀液中 SiC 含量为 1.5 g/L 时所形成复合镀层的硬度为 505HV ,是 Ni- MoS_2 镀层硬度的 1.6 倍。本文采用电镀的方法制备 Ni-SiC- MoS_2 复合镀层,研究电流密度以及电镀温度对 Ni-SiC- MoS_2 复合镀层显微组织的影响。

1 实验方法

阴极基体材料为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的 5083 铝合金,阳极材料为电解镍板。基体材料依次经过表面

机械打磨、活化处理、蒸馏水冲洗、除油处理、蒸馏水冲洗和干燥等过程进行前处理。SiC 和 MoS_2 微粒首先用 $\text{pH}=1$ 的盐酸溶液浸泡,然后用蒸馏水清洗至中性后烘干。

电镀液的组成为:硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 300 g/L ,氯化镍($\text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 45 g/L ,硼酸(H_3BO_3) 35 g/L ,表面活性剂十二烷基硫酸钠 0.1 g/L 。复合镀液中加入 6000 目的 SiC,质量浓度为 80 g/L ;加入 6000 目的 MoS_2 ,质量浓度为 8 g/L 。电镀时,镀液温度采用水浴分别控制为 40°C 、 50°C 、 60°C 。电流密度采用直流稳压电源,分别控制在 4 、 5 、 6 A/dm^2 。采用机械搅拌的方式,转速为 200 r/min 。电镀时间为 35 min ,镀液 $\text{pH}=5$ 。电镀前,将处理好的 SiC、 MoS_2 微粒加入配制好的镀液中,机械搅拌 30 min 后再进行复合镀。

对所制备的复合镀层用 Hitachi S-4800 扫描电镜观察形貌,用 Horiba E-max 能谱仪分析截面成分。用 XH-1000TM 显微硬度测试仪测量镀层截面显微硬度,所加载荷为 10 g ,加载时间为 15 s ,选取 5 个不同部位测试硬度,并取其平均值。

2 结果与分析

2.1 电流密度对镀层截面微观形貌的影响

图 1 为施镀温度为 50°C 时不同电流密度下所制备的 Ni-SiC- MoS_2 复合镀层的截面二次电子像(SEM)形貌。由图 1a 可以看出,当电流密度为 4 A/dm^2 时,在基体表面形成了平均厚度约为 $30 \mu\text{m}$ 的镀层,但镀层表面粗糙不平,并且镀层与基体界面裂纹明显。由图 1b 可以看出,当电流密度为 5 A/dm^2 时,镀层厚度约为 $50 \mu\text{m}$,镀层表面较为平整,与基体结合紧密。由图 1c 可以看出,当电流密度达到 6 A/dm^2 时,镀层厚度约为 $25 \mu\text{m}$,镀层表面凹凸不平,且厚度均匀性较差。

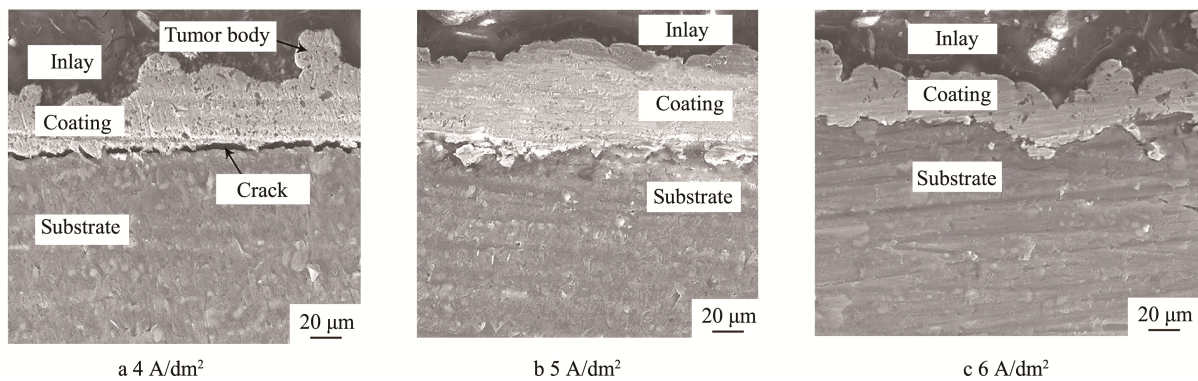
图 1 不同电流密度时 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层截面 SEM 形貌Fig.1 Cross-sectional SEM images of Ni-SiC-MoS₂ composite coatings prepared at different current density

图 2 为施镀温度 50 ℃、电流密度 5 A/cm² 时, 镀层截面的 EDS 能谱分析图, 可以看出, 复合镀层主要以 Ni 为基质, 并且有 SiC 和 MoS₂ 微粒的存在。对图 1 中不同电流密度下所制备的复合镀层用能谱仪 (EDS) 进行成分分析, 结果表明, 当电流密度为 4 A/dm² 时, 镀层中元素的摩尔比为 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Si}}:n_{\text{Mo}}=91.53:7.97:0.50$, 由此可知镀层中 Ni:SiC:MoS₂ 的摩尔比为 91.53:7.97:0.50。电流密度增大到 5 A/dm² 时, 镀层中 Ni:SiC:MoS₂ 的摩尔比为 88.83:10.40:0.77, 可以看出镀层中 SiC 的摩尔分数增加到 10.40% 时, MoS₂ 的摩尔分数增加到了 0.77%。当电流密度增大到 6 A/dm² 时, 镀层中 Ni:SiC:MoS₂ 的摩尔比为 95.63:4.08:0.29, 其中 SiC 的摩尔分数减小到 4.08%, MoS₂ 的摩尔分数减小到 0.29%。

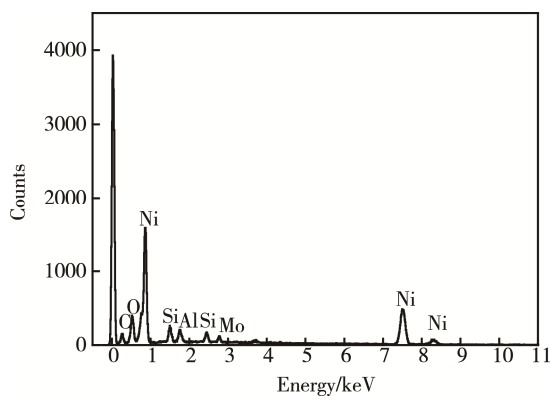


图 2 镀层截面能谱分析图

Fig.2 Energy spectrum of coating cross section

从上述复合镀层截面形貌和成分分析可以看出, 电流密度从 4 A/dm² 增加到 5 A/dm² 时, 镀层质量提高, 镀层中 SiC 和 MoS₂ 的摩尔分数增大; 当电流密度达到 6 A/dm² 时, 镀层中 SiC 和 MoS₂ 的摩尔分数减小。这主要是由于在复合电镀的过程中, 电流密度较小 (4 A/dm²) 时, 电场力较弱, 过电势低, 阴极表面的放电离子减少, 通常在基体的尖角和凸出位置放电, 所以镀层的表面出现大小不一的瘤体 (如图

1a 中箭头所示) [16], SiC 和 MoS₂ 微粒不能均匀地向阴极吸附, 在镀液中的碰撞几率加大, 导致镀层表面凹凸不平。电流密度升高到 5 A/dm² 时, 电场力增强, SiC 和 MoS₂ 微粒向阴极表面吸附的作用力增大, 镀层在较强的电场力作用下与基体结合紧密。同时, 电场力增大使阴极表面对 Ni 离子的静电吸引力加强, Ni 离子的运动速率加快, 在阴极上能够更好地还原, 伴随着微粒与金属间接触面积的增大, 导致到达阴极表面的 SiC 和 MoS₂ 微粒逐渐增加, 从而使镀层中的 SiC 和 MoS₂ 摩尔分数随之增加。当电流密度达到 6 A/dm² 时, 一方面, 由于电流密度增大, 使镀液中的 SiC 和 MoS₂ 产生团聚, 而且阴极表面不同位置的沉积速度也存在一定程度上的差异, 导致复合镀层不均匀程度加大; 另一方面, Ni 离子的还原速率增加, 大于 SiC 和 MoS₂ 的吸附速率后, 微粒不能完全被包裹在基体金属中, 导致镀层单位体积内 SiC 和 MoS₂ 的含量减少。

2.2 施镀温度对镀层截面微观形貌的影响

图 3 为电流密度为 5 A/dm² 时, 40 ℃ 和 60 ℃ 温度下所制备的 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层的截面 SEM 形貌, 50 ℃ 下所制备的 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层形貌如图 1b 所示。如图 3a 所示, 当镀液温度为 40 ℃ 时, 镀层厚度约为 20 μm, 镀层与基体之间的结合较好, 但镀层表面较粗糙。如图 3b 所示, 当温度达到 60 ℃ 时, Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层厚度约为 40 μm, 镀层与基体之间有明显的裂纹, 镀层表面凹凸不平、比较粗糙。

对电流密度为 5 A/dm²、施镀温度分别为 40、50、60 ℃ 的 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层进行 EDS 成分分析。当施镀温度为 40 ℃ 时, 镀层中 Ni:SiC:MoS₂ 的摩尔比为 92.02:7.71:0.27; 当施镀温度升高到 50 ℃ 时, 镀层中 Ni:SiC:MoS₂ 的摩尔比为 88.83:10.40:0.77; 当施镀温度升高到 60 ℃ 时, 镀层中 Ni:SiC:MoS₂ 的摩尔比为 94.01:5.73:0.26, SiC 和 MoS₂ 的摩尔分数分别减小到 5.73% 和 0.26%。

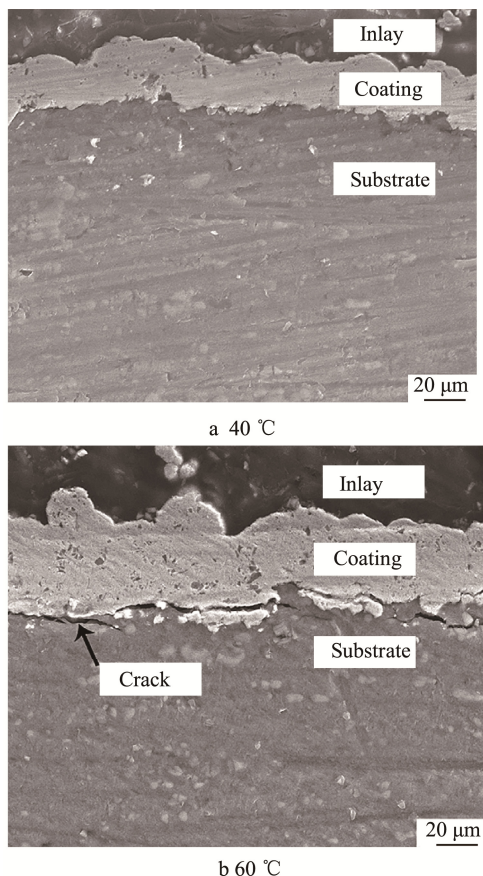


图3 不同施镀温度时 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层的截面 SEM 形貌
Fig.3 Cross-sectional SEM images of Ni-SiC-MoS₂ composite coatings prepared at different plating temperature

从上述复合镀层截面形貌和成分分析可以看出,当施镀温度从 40 °C 升高到 50 °C 时,镀层表面变平整, SiC 和 MoS₂ 的摩尔分数增加;当施镀温度达到 60 °C 时,镀层质量变差, SiC 和 MoS₂ 的摩尔分数减小。这主要是由于施镀温度在 40 °C 时, SiC 和 MoS₂ 向 Ni 基质金属表面扩散的能力不强,温度过低不利于 Ni 基质金属本身的沉积以及其对 SiC 和 MoS₂ 微粒的包裹,镀层生长速度慢,从而导致得到的镀层薄,并且其中 SiC 和 MoS₂ 的含量不高。当施镀温度升高到 50 °C 时, SiC 和 MoS₂ 微粒的热运动加强,其在镀液中能够均匀地分散开来,有利于镀层的形成。同时,温度升高,阴极对 SiC 和 MoS₂ 的吸附能力提高,有利于这两种不溶性微粒向阴极表面沉积,因此镀层中 SiC 和 MoS₂ 的摩尔分数增加。而当施镀温度升高到 60 °C 时,镀液黏度下降, Ni 基质与基体的结合变差,界面出现裂纹。同时,镀液中 SiC 和 MoS₂ 运动过强,导致 SiC 和 MoS₂ 在阴极表面停留的时间减小,造成微粒还没有被 Ni 基质金属包覆起来就已经脱离试样表面,因此镀层中 SiC 和 MoS₂ 的摩尔分数减小。此外,温度过高时,阴极表面对镀液中 SiC 和 MoS₂ 微粒的吸附能力反而减小,阴极极化程度也随之减小,基体与复合镀层之间的场强减弱,这些因素都不利于

镀层中 SiC 和 MoS₂ 微粒沉积量的提高^[17]。

2.3 复合镀层的截面硬度

图 4 为施镀温度为 50 °C、不同电流密度下复合镀层的截面显微硬度,可以看出,随电流密度的升高,复合镀层的显微硬度先增加后减小,当电流密度为 4 A/cm² 时,复合镀层的显微硬度为 326.6HV_{0.01};电流密度为 5 A/cm² 时,复合镀层的显微硬度升高至 357.7HV_{0.01},是合金基体显微硬度(96HV_{0.01})的 3.7 倍;电流密度达到 6 A/cm² 时,显微硬度减小到 275.3HV_{0.01}。图 5 为电流密度为 5 A/cm² 时不同施镀温度下复合镀层截面的显微硬度,可以看出,随施镀温度的升高,镀层的显微硬度先增加后减小。当施镀温度为 40 °C 时,镀层显微硬度为 317.8HV_{0.01};温度升高至 50 °C 时,显微硬度为 357.7HV_{0.01};施镀温度达到 60 °C 时,显微硬度减小为 283.6HV_{0.01}。复合镀层的硬度变化主要与镀层成分有关,其中 SiC 含量越高,硬度越高。

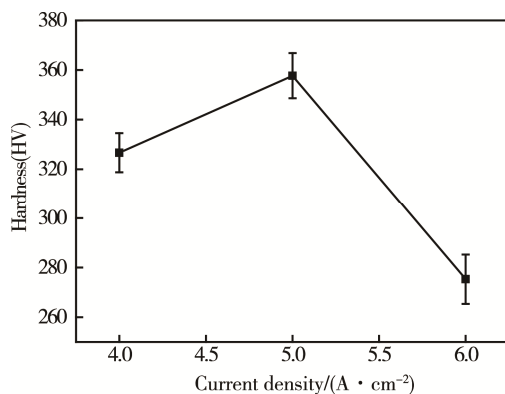


图4 电流密度对复合镀层截面硬度的影响
Fig.4 Effects of current density on cross-sectional hardness of composite coatings

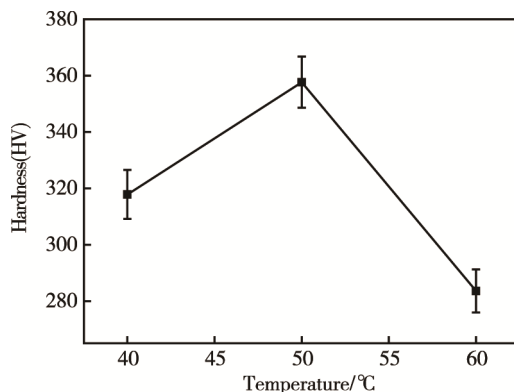


图5 施镀温度对镀层截面硬度的影响
Fig.5 Effects of plating temperature on cross-sectional hardness of composite coatings

3 结论

1) 采用复合电镀的方法在铝合金表面可以制备

出 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层, 并且 SiC 和 MoS₂ 在镀层中的摩尔分数分别可达 10.40% 和 0.77%。

2) 电流密度和施镀温度对复合镀层显微组织均有显著影响。电流密度过小时, 镀层与基体间的结合较差; 电流密度过大时, 镀层表面平整度变差。施镀温度较低时, 镀层与基体的结合较好; 施镀温度较高时, 镀层表面变得粗糙不平。在电流密度为 5 A/dm²、施镀温度为 50 ℃ 时可以得到组织均匀致密的 Ni-SiC-MoS₂ 复合镀层, 其显微硬度为 357.7HV_{0.01}, 是铝合金基体的 3.7 倍。

参考文献:

- [1] 夏扬, 王吉会, 王茂范. 铝合金电镀的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(12): 60-63.
XIA Yang, WANG Ji-hui, WANG Mao-fan. Advances in Electroplating of Aluminum Alloy[J]. Materials Review, 2005, 19(12): 60-63.
- [2] 裴清华, 陈春梅, 孟龙, 等. 电流密度对铝合金表面电镀 Ni-SiC 的影响[J]. 轻合金加工技术, 2011, 39(1): 43-46.
CHANG Qing-hua, CHEN Chun-mei, MENG Long, et al. Effect of Current Density to Ni-SiC Electroplating of Aluminum Alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2011, 39(1): 43-46
- [3] 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 Microstructure and Properties of Siliconized Coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(2): 69-73.
- [4] 王春亮, 苏立民, 吴玉道, 等. 阴极电流密度对 Ni-SiC 复合镀层性能的影响[J]. 材料保护, 2004, 37(1): 44-45.
WANG Chun-liang, SU Li-min, WU Yu-dao, et al. Influence of Cathodic Current Density on Properties of Ni-SiC Composite Coatings[J]. Materials Protection, 2004, 37(1): 44-45.
- [5] ALIREZAEI S, MONIRVAGHEFI S M, SALEHI M, et al. Wear Behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ Electroless Coatings[J]. Wear, 2007, 262(7-8): 978-985.
- [6] FENG Q, LI T, YUE H, et al. Preparation and Characterization of Nickel Nano-Al₂O₃ Composite Coatings by Sediment Co-deposition[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2262-2268.
- [7] TEMAM H B, CHALA A, RAHMANE S. Microhardness and Corrosion Behavior of Ni-SiC Electrodeposited Coatings in Presence of Organic Additives[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(19): 161-164.
- [8] LOW C T J, WILLS R G A, WALSH F C. Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(1-2): 371-383.
- [9] KARBASI M, YAZDIAN N, VAHIDIAN A. Development of Electro-co-deposited Ni-TiC Nano-particle Reinforced Nanocomposite Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 207(21): 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 & Physics, 2004, 87(2): 332-335.
- [11] CARDINAL M F, CASTRO P A, BAXI J, et al. Characterization and Frictional Behavior of Nanostructured Ni-W-MoS₂ Composite Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(1-2): 85-90.
- [12] KARTHIKEYAN S, SRINIVASAN K N, VASUDEVAN T, et al. Characterization of Electrolessly Deposited Nickel-Phosphorus-Silicon Carbide Composite Coatings[J]. Bulletin of Electrochemistry, 2001, 17(3): 127-130.
- [13] 许小锋. Ni-P/MoS₂ 自润滑化学复合镀层的制备及性能研究[J]. 润滑与密封, 2010, 35(11): 90-93.
XU Xiao-feng. The Preparation and Properties Study on Self-lubrication Composite Electroless Deposits Ni-P/MoS₂[J]. Lubrication Engineering, 2010, 35(11): 90-93.
- [14] WU Y, LIU H, 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] 王红星, 谈淑咏, 柳秉毅, 等. 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[J]. 材料工程, 2015, 43(10): 60-65.
WANG Hong-xing, TAN Shu-yong, LIU Bing-yi, et al. Effect of Nano-SiC Content on Microstructure and Wear Resistance of Ni/Nano-MoS₂ Based Composite Coating[J]. Material Engineering, 2015, 43(10): 60-65.
- [16] 龙慧, 陈小华, 易斌, 等. 脉冲电镀 Ni-P 合金工艺及镀层的耐蚀性能[J]. 材料保护, 2012, 45(3): 41-43.
LONG Hui, CHEN Xiao-hua, YI Bin, et al. Process for Nickel-phosphorous Pulse Electroplating and Corrosion Resistance of the Alloy Coating[J]. Materials Protection, 2012, 45(3): 41-43.
- [17] ÖZKAN S, HAPC G, ORHAN G, et al. Electrodeposited Ni/SiC Nanocomposite Coatings and Evaluation of Wear and Corrosion Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 232(6): 734-741.