

# 分散方式对 Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合电镀层 显微组织和性能的影响

李雪松<sup>1,2</sup>, 江中浩<sup>1</sup>, 连建设<sup>1</sup>, 李光玉<sup>1</sup>

(1. 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 长春 130022; 2. 长春工业大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

**摘要:**采用超声波分散加机械搅拌技术在纯铜板上制备了含有纳米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒的镍基纳米复合镀层,研究了分散方式对复合镀层中纳米颗粒含量、复合镀层组织结构、显微硬度和磨损性能的影响。利用扫描电镜(SEM)和 X-射线衍射仪(XRD)分析了镀层表面的显微组织及相结构,通过磨损实验机检测了复合镀层的耐磨性能。结果表明,采用超声波分散技术可获得组织细密、高显微硬度的纳米复合镀层,其显微硬度最高可达 996 HV,耐磨性能较未经超声波分散处理的镀层有显著提高。

**关键词:**材料表面与界面;电沉积;超声波分散;纳米 Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合镀层

**中图分类号:** TG174.4    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1671-5497(2007)06-1317-06

## Influence of dispersion mode on microstructure and properties of Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-composite coatings

Li Xue-song<sup>1,2</sup>, Jiang Zhong-hao<sup>1</sup>, Lian Jian-she<sup>1</sup>, Li Guang-yu<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Automobile Materials, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130022, China;  
2. College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

**Abstract:** Ni-based nano-composite coatings with nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles were prepared on pure copper matrix by using ultrasonic dispersion technique plus magnetic stirrer technique. The effects of ultrasonic dispersion on the contents of nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles, microstructure of the composite coatings were studied. The microstructure and phase compositions of the composite coatings were analyzed by SEM and XRD. The microhardness and wear resistance were measured. It was demonstrated that the composite coatings obtained by using ultrasonic dispersion plus magnetic stirrer technique have finer microstructure and a highest microhardness up to 996 HV and the wear resistance has a significant increase as compared with the coatings without using ultrasonic dispersion technique.

**Key words:** surface and interface of materials; electrodeposition; ultrasonic dispersion; nano-Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings

收稿日期: 2006-07-18.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50771049); “973”国家重点基础研究发展计划项目(2004CB619301); 吉林大学“985工程”资助项目.

作者简介: 李雪松(1974-), 男, 讲师, 博士研究生. 研究方向: 材料腐蚀与防护, 纳米复合电镀技术.

E-mail: xuesongli731911@163.com

通讯联系人: 江中浩(1956-), 男, 教授, 博士生导师. 研究方向: 纳米材料制备及性能. E-mail: jzh@jlu.edu.cn

利用金属电沉积方法将一种或数种不溶性的固体颗粒均匀沉积到金属镀层中所形成的特殊镀层即为复合镀层。第二相颗粒的加入改善了镀层的性能,使之具有较好的耐磨性、抗高温氧化性和电接触等性能<sup>[1~3]</sup>。通常复合镀添加的颗粒粒径为几微米至十几微米,在镀层中引入尺寸为几十纳米或更细纳米颗粒的研究尚不多见<sup>[4]</sup>。与微米颗粒相比,纳米颗粒具有许多独特的性质。若能将纳米颗粒可控地均匀沉积到镀层中,其性能将比传统复合镀层的性能有很大改善。研究表明,纳米颗粒的分散方式对纳米颗粒在镀层中的沉积量以及分布状态有很大影响<sup>[5~7]</sup>。本文利用电镀方法制备了 Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合镀层,使用超声波分散辅加机械搅拌技术,通过调整工艺参数改善复合镀层的显微组织结构、硬度及耐磨性能。实验表明,采用超声波分散加慢速机械搅拌可以获得结晶致密、组织均匀、高显微硬度的复合镀层。

## 1 实验方法

实验用基体试样(阴极)为 40 mm×30 mm×2 mm 纯铜板,电解镍为阳极。电镀所用设备为:GDF-50A/24V 硅整流电镀电源、KQ-100DB 型超声波装置、D40-2F 型电动搅拌机。复合镀液主要成分为: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 350 g/l、NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 40 g/l、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 35 g/l、润湿剂 0.5~1 g/l、BE 光亮剂 0.5~1 g/l、柔软剂 0.1~0.5 g/l。复合电镀工艺条件为:电流密度 2~8 A/dm<sup>2</sup>、温度 45~50 °C、pH 为 3.5~4.5。复合镀液配制采用下列方法:将 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入配制槽内,按比例加入一定量的纯水,加温至 40~50 °C,搅拌溶解并过滤。将润湿剂、光亮剂、柔软剂分别用热去离子水溶解后按需要量加入镀槽内,将硼酸用去离子水加温溶解后加入镀槽内,最后用去离子水调整液面并搅拌均匀。用 3% 氢氧化钠和 5% 硫酸调整 pH 值,用瓦楞铁板做阴极,在低电流密度下电解处理数小时后试镀。

由于纳米粒子本身具有非常高的表面活性(作用能)和极大的比表面积,所以在镀液中极易发生团聚。为在镀液中得到高分散度的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒,先用少量配制液(含分散剂)将 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒充分润湿,在超声波下振荡分散 5~6 h,然后将其加入镀液。采用重量分析法测定镀层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒的含量,其方法如下:将复合镀层置于适量电解液中进行电化学退镀,待镀层全部

溶解后用数倍去离子水稀释,再用烘干且精确称重的定量滤纸(记录重量为 W<sub>1</sub>)过滤稀释液,然后用去离子水清洗数次。将带颗粒的滤纸在 100 °C 下烘干 10 min 后用高精度电子天平称重(记录重量为 W<sub>2</sub>)。定量滤纸的两次重量差值(ΔW = W<sub>2</sub> - W<sub>1</sub>) 为镀层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒的重量。

采用 JSM-5500LV 扫描电镜观察不同工艺条件下获得的复合镀层的微观形貌,利用 XRD 衍射仪测试镀层的相结构及组成。使用 HXD-1000 显微硬度仪测量复合镀层显微硬度。在 MM-200 磨损实验机上进行复合镀层磨损试验。磨损试样的尺寸为 1 cm<sup>2</sup>,对磨试样为 ∅30 mm 的 GCr15 淬火钢环。磨损所加载荷为 30 N,转速为 200 r/min,每磨损 5 min 取下试样用电子天平称重,总磨损时间为 25 min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 超声波分散对复合镀层组织形貌的影响

图 1 为经超声波加慢速机械搅拌分散处理(电流密度为 4 A/dm<sup>2</sup>)时得到的复合镀层的 XRD 结果。可以看出,在超声波分散加慢速机械搅拌条件下,纳米复合镀层为多晶 Ni 中含有 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒的加入并没有改变多晶 Ni 衍射峰的位置,但 Ni 衍射峰明显变宽,说明 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒的加入起到了细化镀层晶粒尺寸的作用<sup>[8]</sup>。利用布拉格公式  $d = K\lambda / (\beta \cos\theta)$  计算得到的镍平均晶粒尺寸约为 20 nm。在同样电流密度下,仅使用机械搅拌处理得到的 Ni 镀层的 XRD 结果与此类似,但显示较弱的宽化作用。

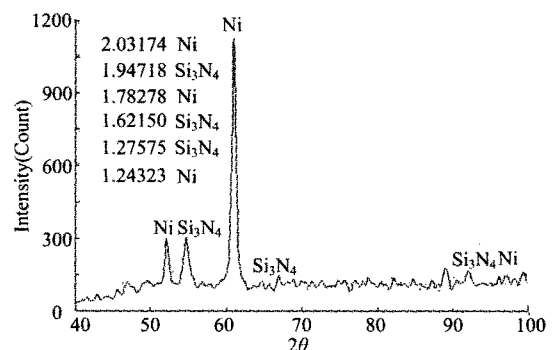
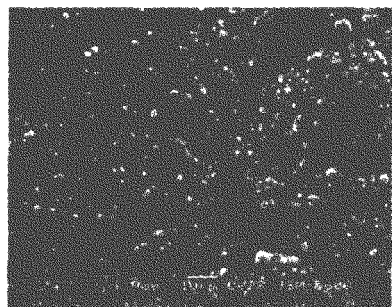


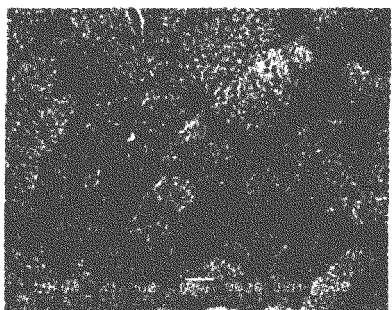
图 1 经超声波加慢速机械搅拌分散处理得到的 Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合镀层的 XRD(4 A/dm<sup>2</sup>)

Fig. 1 XRD pattern of Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-composite coating obtained by using ultrasonic dispersion technique plus magnetic stirrer technique(4 A/dm<sup>2</sup>)

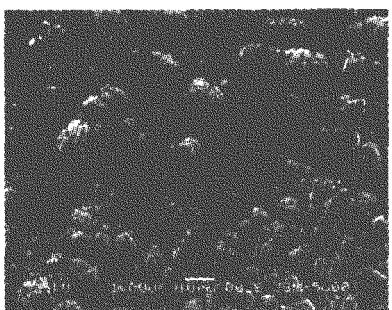
图2和图3分别为不同电流密度时,使用机械搅拌和使用超声波分散加慢速机械搅拌得到的纳米复合镀层的SEM形貌。可以看出,使用机



(a) 2 A/dm<sup>2</sup>



(b) 3 A/dm<sup>2</sup>



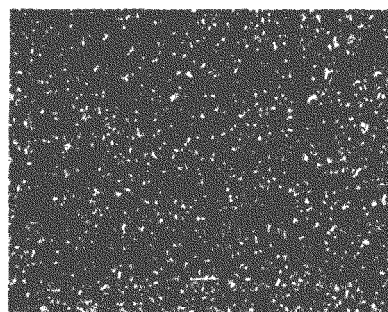
(c) 4 A/dm<sup>2</sup>



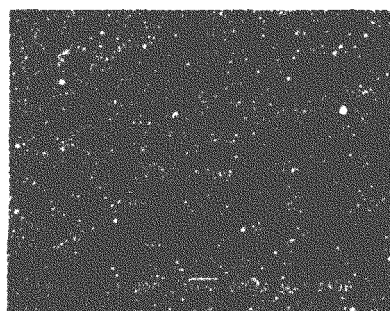
(d) 5 A/dm<sup>2</sup>

图2 未使用超声波分散处理的纳米复合镀层的SEM微观形貌

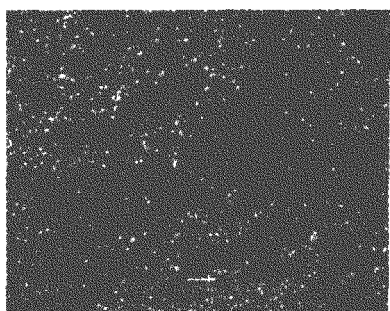
Fig. 2 Surfaces SEM morphologies of the composite coatings without using ultrasonic dispersion



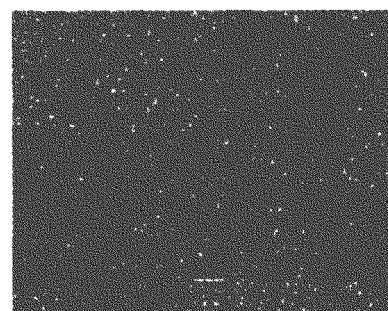
(a) 2 A/dm<sup>2</sup>



(b) 3 A/dm<sup>2</sup>



(c) 4 A/dm<sup>2</sup>



(d) 5 A/dm<sup>2</sup>

图3 超声波分散加机械搅拌处理的纳米复合镀层的SEM微观形貌

Fig. 3 Surfaces SEM morphologies of the composite coatings with using ultrasonic dispersion plus mechanical stirring得到的复合镀层表面呈尺寸较大的晶粒团簇结构。随着电流密度的增大,晶粒团簇的尺寸呈明显增大的趋势(见图2)。而使用超声波加慢速机械搅拌得到的复合镀层表面致密、结晶细致,

基本消除了团簇形态。尤其是电流密度为 3~4 A/dm<sup>2</sup> 时,晶粒团簇边界几乎消失。表明超声波分散加慢速机械搅拌技术可以获得结晶细致,颗粒分散均匀的纳米复合镀层。

2.2 分散方式对镀层中颗粒含量的影响

在电流密度为 4 A/dm<sup>2</sup>、温度为 45 °C、pH 值为 3.8~4.1、电镀时间为 30 min、镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度为 10 g/l 的工艺条件下,对用不同的分散方式处理后的复合镀层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度进行测定,其结果如表 1 所示。

表 1 分散方式对镀层中纳米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒质量浓度的影响  
Table 1 Effect of dispersion modes on the nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles content in the composite coatings

纳米颗粒质量浓度	不加搅拌	机械搅拌	超声波分散	超声波+慢速机械搅拌	超声波+快速机械搅拌
质量分数/%	1.44	2.74	1.56	6.56	2.80
体积分数/%	3.93	7.31	4.25	16.42	7.46

从表 1 可以看出,在超声波分散加慢速机械搅拌条件下,复合镀层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度比采用其他分散方式高得多。其原因可能是超声波使悬浮在镀液中的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒的分布更均匀,减少了团聚现象。而单纯机械搅拌和超声波分散达不到这样的效果。同时,在采用超声波分散时,机械搅拌速度也显著影响复合镀层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒的含量。机械搅拌会促使颗粒在镀液中悬浮和迁移。随机械搅拌速度的增加,液体流动速度增大,颗粒在镀液中的有效浓度也逐渐增大,甚至可接近配方浓度值。因此,被输送到阴极表面的颗粒数量就越多,颗粒被嵌入镀层的几率也相应增大。当搅拌强度过高时,虽然到达阴极表面的颗粒数量很高,但液流对阴极表面的冲刷作用也变大,使颗粒难以有效吸附在阴极表面,同时还会使已经吸附于阴极表面、但尚未完全被基质金属牢固镶嵌的颗粒脱离阴极表面重新进入镀液。因此,超声分散加慢速机械搅拌可得到最佳效果。

2.3 镀液中颗粒含量对镀层中颗粒含量的影响

在电流密度为 4 A/dm<sup>2</sup>、温度为 45 °C、pH 值为 3.8~4.1、电镀时间为 30 min、镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度为 5~30 g/l 的工艺条件下,研究机械搅拌和超声波分散加慢速机械搅拌两种分散方式下镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度对复合镀层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度的影响,结果如表 2 所示。可以看出,镀层中的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗

粒质量浓度随镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度的增加而增大。在镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度为 10 g/l 时,镀层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度最高。其原因是,当镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度过多时,阴极表面上吸附的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒也会大大增加,这反而覆盖了 Ni 离子沉积的活化点,使 Ni 离子的沉积变慢,从而降低了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒在镀层中的质量浓度。

表 2 镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒质量浓度对镀层中颗粒质量浓度的影响

Table 2 Effect of the nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particle content in bath on the particle content in the composite coatings

镀液中 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 颗粒的质量浓度/(g·l <sup>-1</sup> )	镀层中 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 颗粒的质量分数/%	
	机械搅拌	超声波分散+机械搅拌
5	1.21	0.96
10	3.51	4.88
15	3.02	3.44
20	3.10	3.37
25	2.86	3.66
30	2.21	3.55

2.4 分散方式对复合镀层显微硬度和耐磨性的影响

图 4 为超声波分散加慢速机械搅拌和机械搅拌两种处理方式下复合镀层显微硬度随镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度的变化结果。复合镀工艺参数为:电流密度 4 A/dm<sup>2</sup>、温度 45 °C、pH 值 3.8~4.1、电镀时间 30 min,显微硬度测试采用的载荷为 50 g,保压时间为 15 s。可以看出,两种分散方式下,复合镀层显微硬度随镀液中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

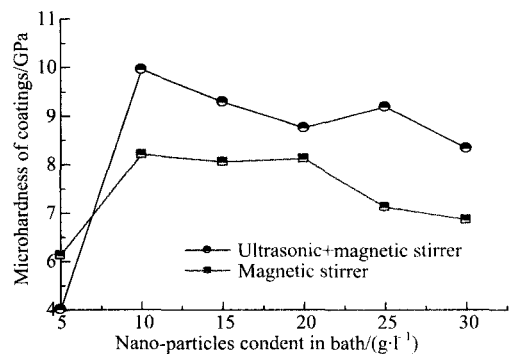
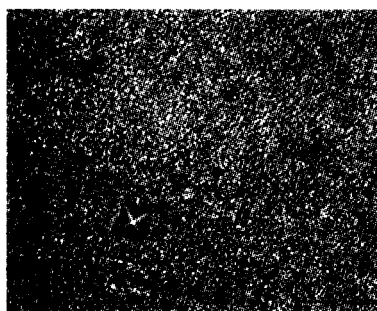


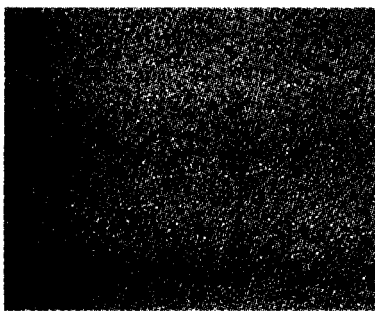
图 4 镀液中纳米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒质量浓度和分散方式对复合镀层显微硬度的影响

Fig. 4 Effect of the nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particle content in the bath and the disperse modes on microhardness of the nano-composite coatings

纳米颗粒质量浓度的增加而迅速增加,质量浓度为 10 g/l 时显微硬度最高,然后缓慢下降。质量浓度超过 10 g/l 时,采用超声波分散加机械搅拌处理得到的复合镀层的显微硬度值(996 HV)高于单独使用机械搅拌所得到的复合镀层显微硬度的显微硬度值(800 HV)。原因是镀层中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒含量较高,在镀层中分布更均匀,能产生有效的弥散强化作用所致(见表 1 和表 2)。图 5 给出了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米颗粒质量浓度为 10 g/l 时的镀层显微硬度压痕宏观照片,二者压痕尺寸显著不同。



(a) 机械搅拌



(b) 超声波加机械搅拌

图 5 镀层显微硬度压痕的宏观形貌

Fig. 5 Microhardness impress of the composite coatings

图 6 为超声波分散加慢速机械搅拌和机械搅拌两种处理方式下镀层的磨损量-时间曲线。复合镀工艺参数为电流密度 4 A/dm<sup>2</sup>、温度 45 °C、pH 值 3.8~4.1、电镀时间 30 min。

从图 6 可以看出,两种分散方式下,试样的磨损量先增加,然后下降,二者均有一个峰值。超声波加慢速机械搅拌得到的镀层耐磨性明显优于单独机械搅拌得到的镀层耐磨性。超声波加慢速机械搅拌下均匀致密的镀层结构及与基体良好的结合力是导致较高耐磨性的主要因素。在与摩擦副淬火钢环对磨时,不会产生严重的粘着磨损。同时镶嵌在镀层中均匀分布的第二相颗粒质点会起支撑载荷的作用,并依靠其高硬度特性降低镀层

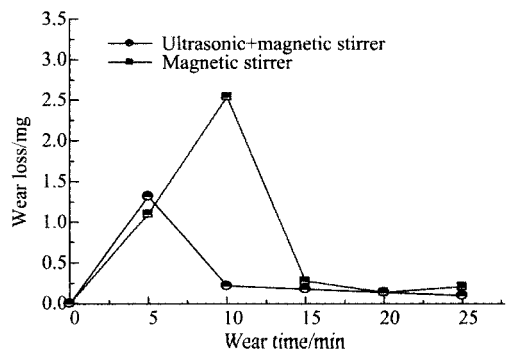


图 6 机械搅拌和超声波分散加机械搅拌两种处理方式下复合镀层的磨损量时间曲线

Fig. 6 The curves of time-wear loss of the composite coatings obtained by using two different disperse modes

磨损率,从而表现出较高的磨损抗力<sup>[9]</sup>。与此相比,单独机械搅拌方式下,镀层纳米颗粒的团聚、堆垛现象和结晶不均匀性使镀层强度(硬度)值下降,在摩擦时不利于碎屑层的迅速形成。因此,表现出相对较差的耐磨性能。

## 2.5 超声波分散作用分析

超声波分散技术是利用高于 20 kHz 的超音频电能,通过换能器转换成高频机械振荡而传入到电镀液中,疏密相间地向前辐射,使液体流动,引起媒质分子以其平衡位置为中心的振动。在超声波压缩相内,分子的平均距离减小,而在稀疏相内,分子间距将增大。若声强足够大,液体受到的相应负压亦足够强,分子间平均距离会超过极限距离,从而破坏了镀液体结构的完整性,导致空腔或空穴的出现,并产生数以万计的微小气泡。这些小气泡在超声波纵向传播的负压区形成并生长,在正压区迅速闭合(熄灭)。微小气泡的形成、生长及迅速闭合称为空化现象。气泡闭合时形成超过 1000 个大气压的瞬间高压,导致大量活性自由基的产生,高压释放所产生的冲击波如同连串的小爆炸,不断地轰击镀液<sup>[10]</sup>,起到分散纳米颗粒的作用。同时超声波可加速镀液流动,增强分子间的碰撞,使镀液中的纳米粒子向阴极移动的几率增大,起着搅拌作用,从而促进了纳米颗粒在阴极表面的吸附和沉积,提高了纳米颗粒在镀层中的质量浓度。从上面的分析可知,超声波加慢速机械搅拌得到较高质量的复合镀层结构以及较好的硬度及耐磨性均与上述作用有关。

### 3 结束语

采用超声波分散加慢速机械搅拌技术可明显提高复合镀层中颗粒含量,其质量分数最高可达 6.56%,且复合镀层表面结晶细致,不显示团簇结构,而且得到的复合镀层中均匀分布的纳米颗粒产生的弥散强化作用使复合镀层具有较高的硬度和耐磨损性能。其显微硬度可达 996 HV,耐磨性能较未经超声处理的镀层有显著提高。

#### 参考文献:

- [1] 蒋斌,徐滨士,董世运. 纳米复合镀层的研究现状[J]. 材料保护,2002(6):1-3.  
Jiang Bin, Xu Bin-shi, Dong Shi-yun. Nano-power composite coatings[J]. Materials Protection, 2002(6):1-3.
- [2] Kim S K, Yoo H J. Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electorodeposition[J]. Surface Coatings and Technology,1998, 109: 564-569.
- [3] Shi L, Sun C, Gao P, et al. Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 3591-3599.
- [4] Shrestha N K, Masuko M, Saji T. Composite plating of Ni/SiC using a zo-cationic surfactants and wear resistance of coatings[J]. Wear, 2003, 254: 555-564.
- [5] 禹萍,苏玉长,谭澄宇,等. Ni-SiC 和 Ni-SiO<sub>2</sub> 复合镀层性能的研究[J]. 表面技术,2001,30(3):27-29.  
Yu Ping, Su Yu-chang, Tan Cheng-yu, et al. Study on properties of Ni-SiC and Ni-SiO<sub>2</sub> composite plated coatings[J]. Surface Technology, 2001, 30(3): 27-29.
- [6] 王丽琴,吴化,赵宇. 铜基表面 Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合镀工艺研究[J]. 表面技术,2004,33(1):42-44.  
Wang Li-qin, Wu Hua, Zhao Yu. Study on the preparation technology of electrodeposited Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coating on copper substrate[J]. Surface Technology, 2004, 33(1): 42-44.
- [7] Szczygiel B, Kolodziej M. Composite Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings and their corrosion resistance[J]. Electrochemica Acta, 2005, 50: 4188-4195.
- [8] 李光玉,牛丽媛,江中浩,等. 电流密度对纳米锌镍合金镀层显微组织的影响[J]. 吉林大学学报:工学版,2006,36(6):835-840.  
Li Guang-yu, Niu Li-yuan, Jiang Zhong-hao, et al. Influence of current density on microstructure of nanocrystalline Zinc Nickelalloy deposition[J]. Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition), 2006, 36(6): 835-840.
- [9] Lekka M, Kouloumbi N, Gajo M, et al. Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings[J]. Electrochemica Acta, 2005, 50: 4551-4556.
- [10] Kuo S L, Chen Y C, Ger M D, et al. Nano-particles dispersion effect on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 86: 5-10.