

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.06.012

# 镀液温度对电化学制备 Ni-SiC 纳米复合镀层 微观结构的影响 \*

胡小刚<sup>1</sup>, 张 敏<sup>1</sup>, 潘玉丽<sup>1</sup>, 黄 野<sup>1</sup>, 程世红<sup>1</sup>, 丁永文<sup>1</sup>, 裴亚涛<sup>2</sup>

(1. 辽宁师范大学 物理与电子技术学院, 辽宁 大连 116029; 2. 博格华纳联合传动系统有限公司, 辽宁 大连 116600)

**摘 要:** 在不同镀液温度下直流电沉积制备 Ni-SiC 纳米复合镀层, 利用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDX)对镀层的相组成、表面形貌、成分等进行表征, 考察镀液温度对镀层的微观形貌、晶体生长和镀层中 SiC 含量等影响。结果表明: 随着温度升高, Ni-SiC 晶粒从无序取向渐变为(220)择优取向, 到 70 ℃时(220)面的晶面织构系数达到最大值; 镀层中纳米 SiC 含量随着温度的升高先增大后减少, 在 60 ℃时达到最大值; 纳米 SiC 微粒的加入可抑制镍晶的晶粒生长, 从而细化晶粒, 并使镍晶产生晶格畸变; Ni-SiC 纳米复合镀层的表面形貌随温度的升高, 表面颗粒更加细化和均匀。

**关键词:** 镀液温度; Ni-SiC 纳米复合镀层; 表面形貌; 择优取向; 晶格畸变

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2013)06-0070-05

## Effect of Bath Temperature on Microstructure of Ni-SiC Nanocomposite Coating by Electrochemical Deposition

HU Xiao-Gang<sup>1</sup>, ZHANG Min<sup>1</sup>, PAN Yu-Li<sup>1</sup>, HUANG Ye<sup>1</sup>, CHENG Shi-Hong<sup>1</sup>,  
DING Yong-Wen<sup>1</sup>, PEI Ya-Tao<sup>2</sup>

(1. School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning;  
2. BorgWarner United Transmission Ltd., Dalian 116600, Liaoning)

**Abstract:** Ni-SiC nanocomposite coatings were electrodeposited in Watt's solutions with different bath temperatures through DC electrochemical method. The effects of bath temperature on the microstructure, crystal growth and SiC content in the coatings were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that the Ni grain orientation gradually changes from disorder to (220) preferred orientation, and obtains the highest texture coefficient at 70 ℃ with increasing bath temperature. SiC content in the coatings first increases and then decreases with the increase of the bath temperature, and SiC content attains the maximum at 60 ℃. The addition of particles restrains the growth of the Nickel crystals, resulting in grain refinement and lattice distortion. As the bath temperature increases, the particles on coating surface become much finer and the coating becomes much smoother.

**Key words:** bath temperature; Ni-SiC nanocomposite coating; surface morphology; preferred orientation; lattice distortion

收稿日期: 2013-07-25; 修回日期: 2013-10-08; 基金项目: \* 国家自然科学基金(51101080); 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(LJQ2011115); 教育部留学归国人员科研启动基金(2012940)

作者简介: 胡小刚(1988-), 男(汉), 河北邢台人, 硕士生; 研究方向: 镍基纳米复合镀层的制备与性能

网络出版日期: 2013-11-07 14:56; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1456.006.html>

引文格式: 胡小刚, 张敏, 潘玉丽, 等. 镀液温度对电化学制备 Ni-SiC 纳米复合镀层微观结构的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 70-74.

## 0 引言

复合电沉积是一种重要的材料表面改性技术,它利用电化学方法,在基质金属中添加纳米微粒作为第二相,弥散强化金属镀层的机械性能,涂层在保持各个组分某些特点的基础上,拥有各组分共同作用的优异性能,这些特性被广泛应用于实际生产中,尤其是在高科技领域作为防护功能性材料,已成为当前复合电镀研究的趋势和热点,受到国内外学者的研究和关注。此类体系研究已有诸多报道,如 Ni-TiO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>、Ni-SiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>和 Ni-ZrO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>等。

纳米 SiC 微粒以其硬度大、耐磨、耐腐蚀等优点被众多研究者选为复合微粒并得到深入研究。近年来,国内外学者对于 Ni-SiC 复合镀层的制备和应用报道较多,例如 Narasimman P 等人<sup>[5]</sup>研究了在四甲基氢氧化铵(TMAH)作为表面活性剂时 Ni-SiC 复合涂层的摩擦磨损性能,研究表明复合涂层耐磨性的提高与其中 SiC 含量有直接关系;Cai C 等人<sup>[6]</sup>探究了采用机械和超声波两种搅拌方式对 Ni-SiC 纳米复合镀层表面形貌、微观结构、防腐性能的影响,发现超声波条件下的涂层耐蚀性更优良,纳米 SiC 在涂层中的弥散更加均匀,微观形貌也与机械搅拌下的形貌差异明显;李雪松等人<sup>[7]</sup>采用脉冲电镀法制备了 Ni-SiC 复合涂层,研究了脉冲参数对镀层中纳米颗粒含量和镀层显微硬度的影响。但诸多研究对 Ni-SiC 复合镀层的形成因素及原因分析报道较少,一定程度上限制了 Ni-SiC 纳米复合镀层的进一步发展。

影响电沉积纳米复合镀层的因素主要有镀液温度、阴极电流密度、表面活性剂的类型、搅拌速度及方式、溶质浓度等。在制备纳米复合镀层的过程中,镀液温度的变化会对基质金属和纳米颗粒的共沉积有巨大影响,同时会不同程度的影响晶粒生长的结果。文中通过控制温度参数,研究了纳米 Ni-SiC 在不锈钢上形成复合镀层的形貌、晶粒生长、晶面择优取向、纳米 SiC 微粒含量等问题,为 Ni-SiC 纳米复合镀层的实际应用提供理论基础。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 制备过程

选用瓦特型镀镍液,用去离子水制取 500 mL

电镀液,镀液组成: NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O 250 g/L, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 45 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40 g/L, SiC(60 nm) 20 g/L,表面活性剂(SDS)0.1 g/L。温度为 30~70 ℃,pH 为 4.5。所选试剂均为分析纯,镀液制备过程中采用磁力搅拌的方式,以便颗粒在镀液中的分散更加充分。

阴极为 20 mm×20 mm×0.5 mm 的不锈钢片,阳极为 50 mm×50 mm×5 mm 的镍板,采用恒流稳压 CV 电源,阴阳极垂直悬挂,间距为 4 cm。不锈钢片表面先后使用 360 号和 1 200 号砂纸打磨,去除不锈钢表面的氧化皮,使镀片表面平整。然后用碱性溶液除油,除油时间为 20 min,丙酮浸泡脱脂,最后置于酒精中用超声波清洗 10 min,吹干后准备电镀。电流密度为 3 A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为 30 min。试验前先将平均粒径为 60 nm 的 SiC 纳米颗粒加入到溶液中,机械搅拌 20 min 直至其全部润湿形成浆液,再超声波处理 30 min 以防止纳米微粒的团聚,最后磁力搅拌 1 h,搅拌速度为 450 r/min,使镀液各成分充分溶解,并使 SiC 纳米颗粒均匀的、稳定的分散和悬浮在电镀液中。

### 1.2 检测设备

采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察所制备 Ni-SiC 纳米的表面形貌,使用与 SEM 附带的 Oxford Inca 型 EDX 能谱仪测定复合镀层的化学成分。所有化学成分值均以质量分数表示。采用铜靶 K $\alpha$  辐射( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )的 Y-4Q 型 X 射线衍射仪(XRD)通过标准  $\theta-2\theta$  模式获得 X 射线衍射图谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成

#### 2.1.1 晶面取向

对所得镀层进行 X 射线衍射分析,如图 1 所示。由图 1 可看出,在 44.6°、52.0°、76.4°处分别出现了晶面(111)、(200)、(220)的衍射峰。随着镀液温度的升高,(111)面的衍射峰峰强基本不变,(200)峰逐渐减弱,(220)峰逐渐增强。

根据 Bravis 法则<sup>[8]</sup>,晶面的生长速度与其面网密度成反比。在以 Ni 为代表的体心立方晶格中,拥有较大晶面间距的(111)晶面的网格密度最大,该晶面生长速度最慢,因此沉积过程结束时该晶面保留的也最多。在镍晶中网格密度按顺序排

列为(111) > (200) > (220), 不难看出在低温情况下很好的符合了 Bravis 法则。另一方面, 根据热力学条件, 结构形成时, 必须沿着能量降低的方向进行, 能量越低的结构越稳定, 因此获得稳态结构最容易, 在阴极附近粘附的被还原的 Ni 原子会优先选择进入晶面能较低的密排面(111) 进行生长。

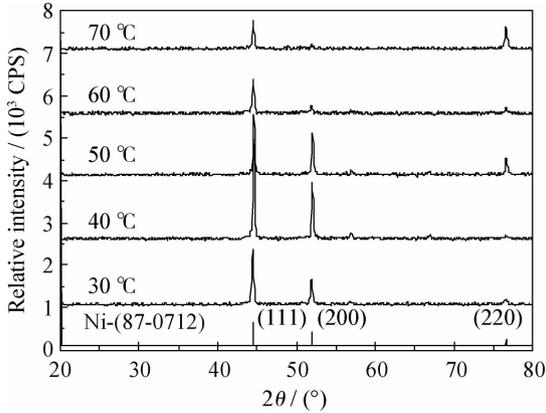


图1 不同镀液温度下 Ni-SiC 纳米复合薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of nanocomposite Ni-SiC films obtained at different solution temperatures

随着温度升高, 热运动加剧, 阴极附近被还原的 Ni 原子获得较高的能量, 从而有能力进入晶面能较高的晶面生长, 从图 1 中可以看到(220)面衍射峰强度的增强。

一般地, 晶面(*hkl*)织构系数常用来表征晶面择优程度<sup>[9]</sup>, 其计算式如式(1)所示,

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $I_{(hkl)}$ 、 $I_{0(hkl)}$  分别为获得的涂层试样和标准镍粉末(*hkl*)晶面的衍射强度。当各衍射面的 TC 值相同时, 晶面取向是无序的; 如果某一晶面(*hkl*)的 TC 值大于平均值  $1/n$  时( $n$  为计算时所取的晶面数), 则该晶面为择优取向面。计算结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 在 30 °C 和 40 °C 时, 晶面取向均接近  $n=3$  时 TC 平均值 33.3%, 说明晶面取向是无序的; 当温度从 50 °C 升至 70 °C 过程中, (220) 峰的 TC 值满足择优取向, 逐渐变大, 并在 70 °C 时达到最高的择优度。

### 2.1.2 晶粒生长与 SiC 含量

利用 EDX 测得镀层中 SiC 的平均含量, 使用

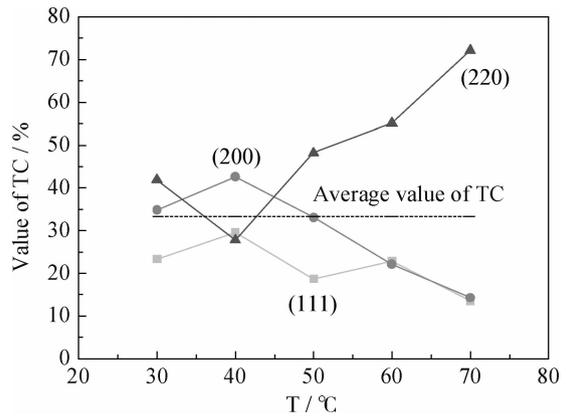


图2 不同温度时晶面 TC 值的变化  
Fig. 2 Variation of TC value at different temperatures

谢乐公式(式(2))计算得到纳米镍晶的晶粒大小。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

式中,  $D$  为晶粒直径,  $k$  为常数 0.89,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为半峰宽,  $\theta$  为衍射角。

图 3 是计算得到的晶粒大小和镀层中 SiC 含量随温度的变化曲线。由图 3 不难看出, 纳米 SiC 含量随温度先增加后减少, 镍晶晶粒大小先减小后增大, 在 60 °C 时, SiC 含量最多, 而镍晶晶粒尺寸最小, 说明纳米 SiC 微粒的加入可以细化基质金属 Ni 的晶粒大小, 由此有助于改善膜层的机械性能。晶粒大小随温度的变化图与 Sen R<sup>[10]</sup> 所得到的结果一致。

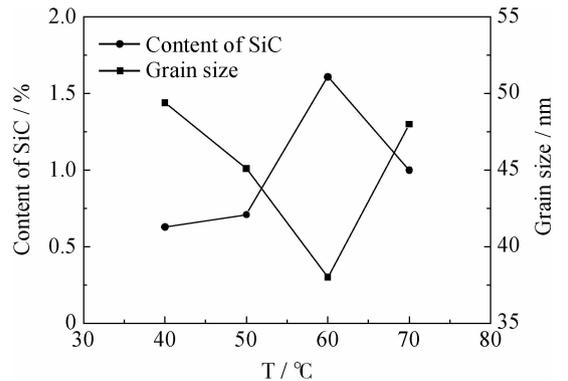


图3 镀层中 SiC 含量和晶粒大小随温度变化  
Fig. 3 Effect of temperature on the SiC content and Ni grain size in the coatings

温度较低时, 阴极表面附近吸附的 Ni 原子在阴极表面的扩散能力较低, 导致 Ni 原子对 SiC 微粒的包裹效果不佳<sup>[11]</sup>, 从而使温度较低时镀层中

纳米 SiC 的含量较低。随着温度升高, SiC 微粒在阴极表面有效吸附的几率增加, 易于与被还原的 Ni 复合沉积, 因此镀层中的 SiC 含量增大, 在 60 °C 条件时, 复合镀层中 SiC 的含量达到最大值。但当温度继续升高, 根据 Langmuir 的吸附理论, 对于气态和凝聚态系统<sup>[12]</sup>, 温度升高会导致微粒吸附作用降低, 同时剧烈的热运动以及液流冲刷作用使纳米微粒不能稳定地长时间停留在阴极表面附近, 使进入强吸附阶段的微粒减少, 更重要的是温度升高, 纳米微粒碰撞几率增加, 大规模团聚, 这些因素都导致纳米 SiC 微粒在阴极表面附近停留困难, 被基质金属 Ni 包埋的几率减小; 故超过 60 °C 复合镀层中纳米微粒 SiC 的复合量反而下降。

由图 3 可知, 纳米 SiC 颗粒的加入使镀层的晶粒细化, 从而镀层中镍晶的晶格会产生畸变, 由式(3)计算得到镀层中晶粒的晶格常数<sup>[11]</sup>, 如图 4 所示。

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

式中:  $a$  为晶格常数,  $\lambda$  为 X 射线波长, 1.541 8 Å。

由图 4 可知, 随着温度的升高, 晶格常数先变小后变大, 但仍小于查表所得的面心立方 Ni 晶的标准晶格常数, 这表明温度使晶格产生畸变, 晶格畸变会使基质金属晶粒产生缺陷, 从而可以改善镀层的性能。

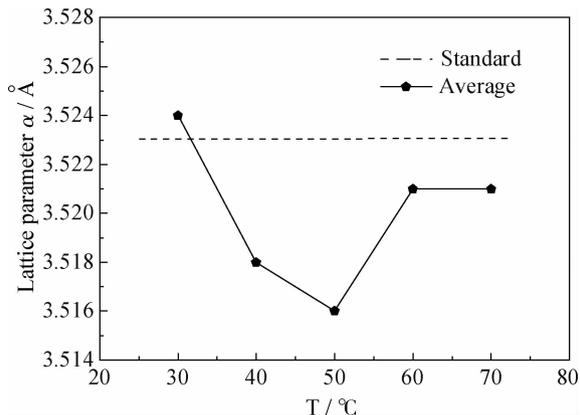
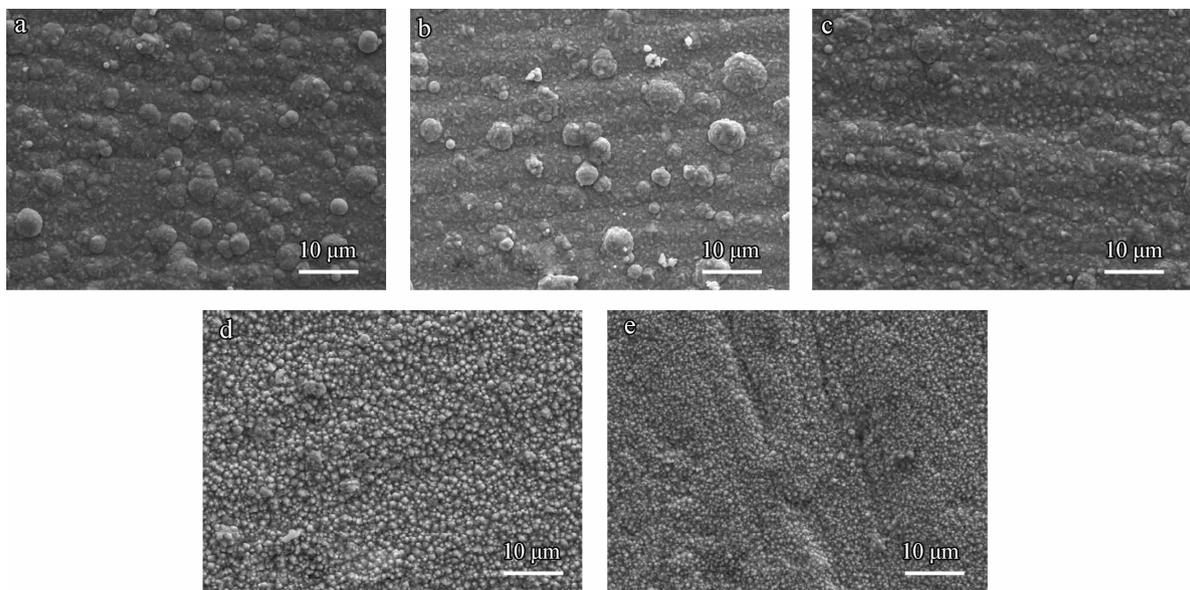


图 4 温度对晶格常数的影响

Fig. 4 Impact of temperature on lattice parameter

### 2.2 表面形貌

图 5 是不同镀液温度下获得的 Ni-SiC 纳米复合镀层的表面形貌。可以看出, 在不同温度下所得的镀层均连续致密。温度为 30 °C 所获得的镀层表面分布一些凸起的丘状包, 尺寸在 3~8 μm; 当镀液温度升高至 40 °C, 镀层表面的丘状包数量减少; 镀液温度继续升高至 50 °C, 镀层表面仅有少量的丘状包; 镀液温度升高至 60~70 °C, 镀层表面的丘状包完全消失, 表面颗粒更加细化、均匀。且从图 5 所示的表面形貌与图 2 所得结论相符, 30 °C 和 40 °C 时获得的镀层晶粒取向无序, 镀层平整, 而 50~70 °C 时晶粒垂直于纸面生长, 镀层中孔隙增多, 择优取向明显。



(a) 30 °C (b) 40 °C (c) 50 °C (d) 60 °C (e) 70 °C

图 5 不同镀液温度时所得镀层的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of Ni-SiC nanocomposite coatings at different bath temperatures

在温度较低时, Ni 原子会以在阴极表面强吸附<sup>[13]</sup>的纳米 SiC 微粒为晶核, 裹挟纳米微粒持续生长, 形成大的丘状颗粒; 温度升高, 溶质传质系数变大, 使 SiC 微粒能够更充分的分散, 同时其自身纳米尺度具有的高活性表面极易在镀层表面成为新的形核点, 引起形核增殖, 使 Ni 成核率显著提高, 致使镍晶达到多点生长, 从而抑制晶粒的持续生长, 细化了晶粒, 出现了如图 5(d)(e) 晶粒细小密集的现象。这一结果与前文所述的 XRD 结果可以较好的吻合。

### 3 结 论

(1) 利用直流电沉积方法在不同镀液温度下制备 Ni-SiC 纳米复合镀层, 随着温度的升高, 所得 Ni-SiC 纳米复合镀层中的镍晶晶面从取向无序逐渐变为(220)择优取向, 到 70 °C 时(220)面的晶面结构系数达到最大值, 择优度最大; 且随温度的升高, 表面颗粒更加细化和均匀。

(2) 镀层中纳米 SiC 含量随着温度的升高先增大后减少, 在 60 °C 时达到最大值。

(3) 纳米 SiC 微粒的加入可抑制镍晶的晶粒生长, 从而细化晶粒, 并使镍晶产生晶格畸变。

### 参考文献

[1] Spanou S, Pavlatou E A, Spyrellis N. Ni/nano-TiO<sub>2</sub> composite electrodeposits: Textural and structural modifications [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(9): 2547-55.

[2] Dong Y, Lin P, Wang H. Electroplating preparation of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> graded composite coatings using a rotating cathode [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(11): 3633-6.

[3] Xu R, Wang J, He L, et al. Study on the characteristics of Ni-W-P composite coatings containing nano-SiO<sub>2</sub> and nano-

-CeO<sub>2</sub> particles [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(8): 1574-9.

- [4] Wang W, Hou F Y, Wang H, et al. Fabrication and characterization of Ni-ZrO<sub>2</sub> composite nano-coatings by pulse electrodeposition [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(5): 613-618.
- [5] Narasimman P, Pushpavanam M, Periasamy V M. Wear and scratch resistance characteristics of electrodeposited nickel-nano and micro SiC composites [J]. *Wear*, 2012, 292-293: 197-206.
- [6] Cai C, Zhu X B, Zheng G Q, et al. Electrodeposition and characterization of nano-structured Ni-SiC composite films [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(11): 3448-54.
- [7] 李雪松, 江中浩, 吴化, 等. 脉冲电镀 Ni-SiC 纳米复合镀层工艺与微观形貌 [J]. *金属热处理*, 2007, 32(8): 21-24.
- [8] 李广慧, 韩丽, 方奇. 晶体结构控制晶体形态的理论及应用 [J]. *人工晶体学报*, 2005, 34(3): 546-549.
- [9] 辜敏, 杨防祖, 黄令, 等. 高择优取向铜镀层的电化形成及其表面形貌 [J]. *物理化学学报*, 2002, 18(11): 973-978.
- [10] Sen R, Das S, Das K. The effect of bath temperature on the crystallite size and microstructure of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coating [J]. *Materials Characterization*, 2011, 62(3): 257-262.
- [11] 冯秋元. Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层制备及性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [12] 杜令忠, 徐滨士. 纳米复合镀层的研究现状 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2004, 27(3): 68-72.
- [13] N G. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, 119(8): 1009-12.

作者地址: 辽宁省大连市沙河口区黄河路 850 号 116029  
 辽宁师范大学物理学院  
 Tel: (0411) 8215 8140-8518  
 E-mail: m. zhang@live.com