

DOI: 10.3969/j.issn.0254-0150.2014.03.005

## 脉冲电沉积制备的纳米晶钴-镍合金薄膜的摩擦学性能\*

苏峰华 刘灿森

(华南理工大学机械与汽车工程学院 广东广州 510641)

**摘要:** 采用直流电、单脉冲和双脉冲制备纳米晶钴-镍 (Co-Ni) 合金薄膜。用原子力显微镜 (AFM) 和表面轮廓仪分析薄膜表面形貌与表面粗糙度, 用 MV-2T 显微硬度计测试薄膜的硬度, 用球盘式摩擦磨损试验机的评价 Co-Ni 合金薄膜的摩擦磨损性能, 用扫描电子显微镜分析 Co-Ni 合金薄膜的摩擦磨损机制。研究发现, 电沉积技术显著影响纳米 Co-Ni 薄膜的表面形貌、硬度和摩擦磨损性能与机制。直流电制备的 Co-Ni 合金薄膜柱状晶较粗, 硬度较小, 但其表面粗糙度较小; 双脉冲制备的纳米 Co-Ni 合金薄膜柱状晶较细, 硬度最高, 且表面粗糙度最小。双脉冲制备的纳米晶 Co-Ni 合金薄膜的磨损率比直流电制备的降低了近一个数量级, 直流电制备的 Co-Ni 合金的磨损机制为严重黏着磨损和磨粒磨损, 而双脉冲制备的 Co-Ni 合金薄膜表现为轻微的疲劳磨损和磨粒磨损。

**关键词:** 电沉积; 纳米晶; 钴-镍合金; 摩擦学性能

**中图分类号:** TQ153.2; TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-0150 (2014) 3-018-4

## Triobological Properties of Nanocrystalline Co-Ni Coating Produced by Pulse Electrodeposition

Su Fenghua Liu Cansen

(School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong 510641, China)

**Abstract:** Nanocrystalline Co-Ni alloy coatings were prepared by direct current (DC) unipolar and bipolar pulse electrodeposition techniques. The surface morphology and surface roughness of the coatings were characterized with atomic force microscope (AFM) and a surface profile measurement system. The microhardness was measured on a MV-2T Vickers microhardness tester. The friction and wear properties of the coatings were evaluated using a ball-on-disc tribometer and their worn surfaces were studied by SEM to illustrate their wear mechanisms. The results show that the morphology, hardness and the tribological properties of the nanocrystalline Co-Ni coatings are significantly affected by the electrodeposition techniques. DC electrodeposition results in the as-prepared Co-Ni coating having low surface roughness, low hardness, and the columnar crystal with big size. The Co-Ni coating produced by the bipolar pulse electrodeposition exhibits the highest hardness, the smallest surface roughness, and the columnar crystals with the smallest size. The wear resistance of the Co-Ni coating produced by the bipolar pulse electrodeposition is improved almost one order of magnitude when compared to the Co-Ni coating produced by DC electrodeposition. The coating produced by DC electrodeposition exhibits the severely adhesive and abrasive wear during the sliding process. However the coating produced by bipolar pulse electrodeposition exhibits the slightly fatigue and abrasive wear.

**Keywords:** electrodeposition; nanocrystalline; Co-Ni alloy; triobological property

在机械零部件表面利用电沉积技术制备具有高硬度、耐高温、耐腐蚀和抗疲劳磨损的先进镀层材料已成为现代制造业和新材料研究的重要方向<sup>[1-3]</sup>。其中

合金镀层具有许多单金属镀层所不具备的优异性能, 因此, 近年来合金镀层越来越受到人们的青睐。金属 Co 不但具有六价铬 (Cr) 镀层的高熔点、高硬度、高耐蚀耐磨性及良好的抗高温氧化和抗拉强度等优异性能<sup>[4-5]</sup>, 而且不像六价 Cr 电镀会严重污染环境、危害人类的身体健康。Co 基合金的制备及其摩擦磨损和腐蚀性能研究近年来备受研究者关注<sup>[6-7]</sup>。

镀层材料的性能与其组分、内部结构及晶粒尺寸等密切相关。Tao 等<sup>[8]</sup>研究表明, 脉冲电沉积的纳米

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目 (51275176); 珠江科技新星专项 (2012J2200068)。

收稿日期: 2013-08-19

作者简介: 苏峰华 (1980—), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事功能薄膜/涂层材料及其摩擦学与耐腐蚀防护性能研究。E-mail: fhsu@scut.edu.cn.

晶铜 (Cu) 镀层比普通直流电沉积的 Cu 镀层具有更高的硬度、更低的摩擦因数和磨损率。电沉积获得纳米晶结构镀层的关键因素是对阳离子扩散的抑制及具有过电位。高的过电位和低的扩散速率可以促进新晶核的形成。目前可通过调控电沉积参数以及电解液添加剂来控制晶粒成核速度和晶粒生长速度来实现晶粒尺寸的控制。本文作者通过改变电沉积技术获得纳米晶 Co-Ni 合金薄膜材料, 并通过优化电沉积技术改善 Co-Ni 合金的表面形貌镀层的结构和硬度。

1 实验部分

1.1 实验材料及电沉积工艺

基础镀液配方为: 79 g/L NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 28 g/L

CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 30 g/L NaCl, 20 g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.1 g/L 十二烷基硫酸钠及 1 g/L 糖精钠; 用稀氨水或稀硫酸调节镀液的 pH 值为 4.0, 所用试剂均为分析纯, 用蒸馏水配制。试验基体为黄铜片, 尺寸为 φ25.0 mm × 2.0 mm。阳极为铂网。用恒温水浴锅控制镀液温度为 40 °C, 电镀过程采用磁力搅拌器进行搅拌。使用邯郸大舜电镀设备有限公司生产的 SMD-30P 型智能多脉冲电镀电源, 分别采用直流电、单脉冲和双脉冲 3 种电沉积方式制备纳米晶 Co-Ni 合金薄膜 (制备的 3 种薄膜分别以 Co-Ni-I、Co-Ni-II、Co-Ni-III 表示), 不同电沉积技术波形参见文献 [6], 具体电沉积条件如表 1 所示。

表 1 纳米晶 Co-Ni 合金薄膜的不同电沉积制备技术与参数

Table 1 Different electrodeposition techniques and parameters for producing nanocrystalline Co-Ni coatings

DC( Co-Ni-I)	Unipolar pulse( Co-Ni-II)	Bipolar pulse( Co-Ni-III)	
		Positive direction	Reverse direction
$I_a = -6.0 \text{ A/dm}^2$	$t_{on} = 200 \mu\text{s}$	$t_{on(+)} = 200 \mu\text{s}$	$t_{on(-)} = 200 \mu\text{s}$
	$t_{off} = 800 \mu\text{s}$	$t_{off(+)} = 800 \mu\text{s}$	$t_{off(-)} = 800 \mu\text{s}$
	$t = 1\ 000 \mu\text{s}$	$t_f = 1\ 000 \mu\text{s}$	$t_r = 1\ 000 \mu\text{s}$
	$I_a = I_{a(+)} = -6.0 \text{ A/dm}^2$	$t_i = 100 \text{ ms}$	$t_R = 10 \text{ ms}$
		$I_a = I_{a(+)} - I_{a(-)} = -5.2 - 0.8 = -6.0 \text{ A/dm}^2$	

1.2 薄膜结构、硬度及摩擦磨损性能测试

采用 CSPM4000 扫描探针显微镜 (AFM) 对合金薄膜表面形貌进行观察。采用 HMV-2T 显微硬度计测试镀层的维氏硬度, 载荷为 2 N, 保压时间为 15 s。采用 Talysurf CLI1000 表面轮廓仪测试镀层的表面粗糙度及样品磨损后表面的磨损宽度和深度, 计算出磨损体积。采用日本日立公司的 S-3700N 扫描电子显微镜对镀层磨损表面形貌进行分析。

在 MS-T3000 摩擦磨损试验机上, 采用球-盘接触方式进行干磨损实验, 对偶为 GCr15 钢球, 尺寸为

φ4.0 mm。实验条件为: 载荷 5.0 N, 转速 400 r/min, 镀层摩擦轨迹圆盘半径为 8.5 mm, 摩擦时间为 30 min。实验过程中由计算机自动记录摩擦因数数据; 采用  $K = V / (SF)$  计算磨损率, 式中 K 为磨损率; V 为磨损体积, S 为滑动总行程, F 为试验载荷。所得的实验结果是 3 次实验的平均值。

2 实验结果与分析

2.1 表面形貌与硬度分析

图 1 为不同电沉积技术制备的纳米晶 Co-Ni 合金薄膜的 AFM 照片。

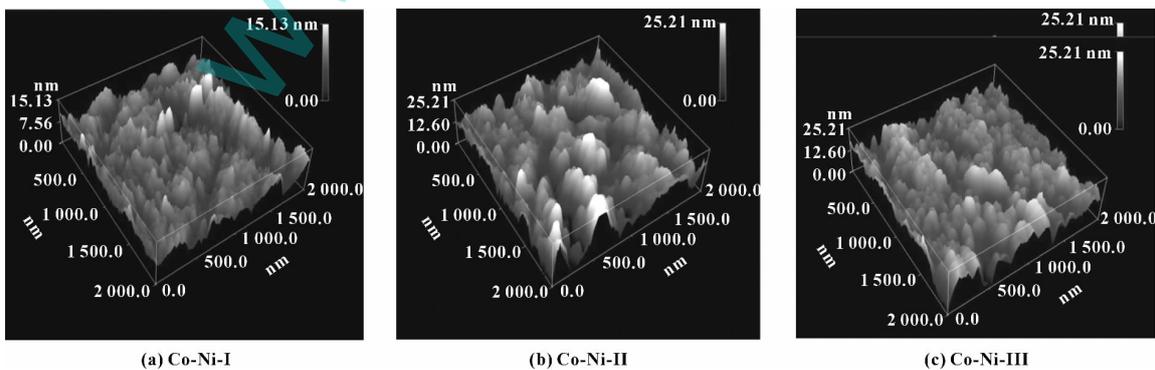


图 1 不同电沉积技术制备的纳米晶 Co-Ni 薄膜的 AFM 照片

Fig 1 AFM images of the nanocrystalline Co-Ni coatings produced by different electrodeposition techniques

可以看出,不同电沉积技术制备的 Co-Ni 合金薄膜都呈现柱状晶结构,其晶粒尺寸都在 100 nm 以下,为纳米晶结构。其中直流电制备的 Co-Ni 合金薄膜的柱状晶晶粒较大,但表面较平整。单脉冲制备的 Co-Ni 合金薄膜的表面起伏较大,表面较粗糙,其柱状晶粒分布不均。双脉冲制备的 Co-Ni 合金薄膜的柱状晶粒较小,表面平整而均匀。

图 2 给出了不同电沉积技术法制备的纳米晶 Co-Ni 合金薄膜材料的表面粗糙度和硬度。可以看出,采用直流电制备的 Co-Ni 合金薄膜表面粗糙度低于  $0.20 \mu\text{m}$ ,表面较光滑,但其硬度较低,主要是直流电的峰值电流较小,从而制备的 Co-Ni 合金薄膜的柱状晶较粗(见图 1(a)),从而其硬度较低。采用单脉冲制备的 Co-Ni 合金薄膜的表面粗糙度达到  $0.30 \mu\text{m}$ ,表面较粗糙,但其硬度显著高于直流电制备的 Co-Ni 合金薄膜。采用双脉冲制备的 Co-Ni 合金薄膜具有最低的表面粗糙度和最高的硬度。双脉冲具有反向电流,在反向电流作用过程,Co-Ni 的柱状粗晶粒会氧化重新进入电解液中,从而改善了薄膜的表面粗糙度;同时双脉冲的峰值电流密度较大,从而制备的合金薄膜晶粒尺寸较小,从而其硬度较高。

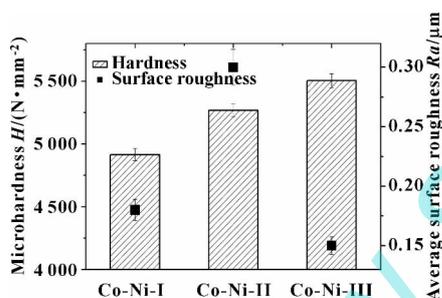


图 2 不同电沉积技术制备的 Co-Ni 合金薄膜的表面粗糙度与硬度

Fig 2 The surface roughness and hardness of the nanocrystalline Co-Ni coatings produced by different electrodeposition techniques

## 2.2 摩擦磨损性能和磨损机制分析

图 3 给出了不同电沉积技术制备的纳米晶 Co-Ni 合金薄膜材料的摩擦因数随摩擦行程变化的关系曲线。可以看出,直流电沉积制备的 Co-Ni 合金薄膜的摩擦因数随着摩擦时间的增加,不断升高,且其摩擦因数振幅较大。这主要是因为直流电沉积制备的 Co-Ni 合金薄膜表面粗糙度较高,硬度较低。单脉冲电沉积制备的 Co-Ni 合金薄膜的摩擦因数在摩擦距离为 150 m 以前较小,但当摩擦距离超过 150 m 后,其摩擦因数急剧增大,主要是因为该薄膜材料的表面粗糙

度最大,随着摩擦过程的进行,在摩擦力作用下其薄膜容易撕裂,引起摩擦因数急剧增大。而双脉冲电沉积制备的 Co-Ni 合金薄膜的摩擦因数较小,且振幅较小,变化稳定。这主要是因为该合金薄膜材料的表面光滑平整,且硬度高。

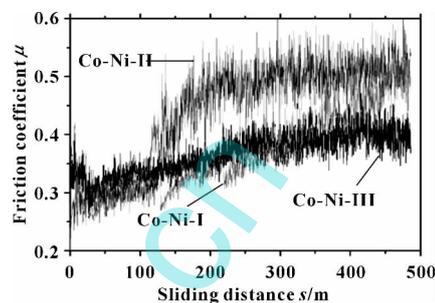


图 3 不同电沉积技术制备的 Co-Ni 合金薄膜摩擦因数随行程变化的关系曲线

Fig 3 Typical friction coefficient curves of the nanocrystalline Co-Ni coatings produced by different electrodeposition techniques

图 4 给出了不同电沉积技术制备的 Co-Ni 合金薄膜材料的摩擦因数和磨损率。可以看出,不同电沉积技术制备的 Co-Ni 合金薄膜的摩擦因数差别较小,其中双脉冲制备的薄膜摩擦因数最小,其次是直流电,单脉冲制备的薄膜摩擦因数最大。同时可以发现,电沉积技术显著影响制备的纳米晶 Co-Ni 合金薄膜的耐磨性能,可以看出,单脉冲制备的纳米晶 Co-Ni 合金薄膜的耐磨性最差,这主要是由于其表面较粗糙,在摩擦力作用下,薄膜容易撕裂而加剧磨损。而双脉冲电沉积制备的 Co-Ni 合金薄膜具有最好的耐磨性,其磨损率比直流电沉积制备的 Co-Ni 合金薄膜降低了近一个数量级,这主要是因为其硬度较高,且表面光滑,表面粗糙度较小。

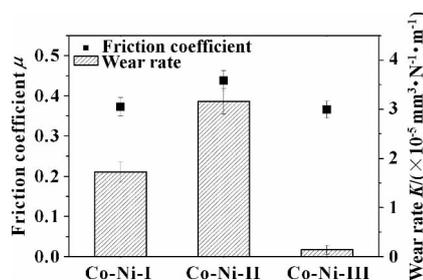


图 4 不同电沉积技术制备的 Co-Ni 合金薄膜的平均摩擦因数和磨损率

Fig 4 The friction coefficient and wear rate of the nanocrystalline Co-Ni coatings produced by different electrodeposition techniques

图5给出了直流电和双脉冲制备的Co-Ni合金薄膜磨损表面的SEM形貌图。可以看出,直流电制备的Co-Ni合金薄膜磨损后,磨损表面粗糙且呈现明显的划伤痕迹,划伤磨痕深且宽,说明该薄膜发生了明显的磨粒磨损和黏着磨损。但双脉冲制备的纳米晶

Co-Ni合金薄膜的磨损表面相对光滑,表面的划伤痕迹减少,划伤磨痕浅且窄,说明该薄膜的磨损机制主要为疲劳磨损和轻微的磨粒磨损,这主要是由于其硬度较高,表面粗糙度较小的缘故。

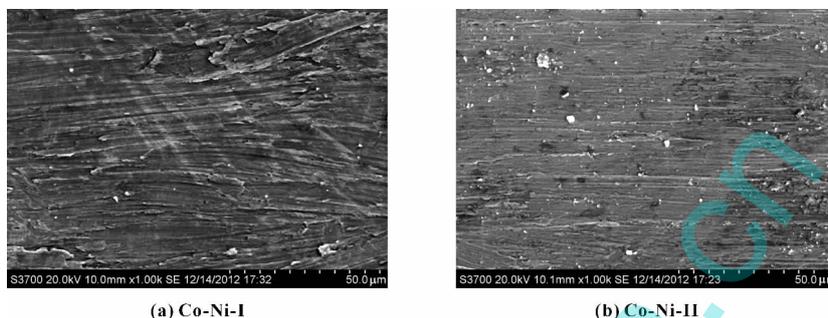


图5 直流电和双脉冲制备的Co-Ni合金磨损表面形貌的SEM照片

Fig 5 SEM images of the worn surfaces of the Co-Ni coatings produced by DC and bipolar pulse electrodeposition

### 3 结论

(1) 采用3种不同电沉积技术制备了纳米晶Co-Ni合金薄膜。电沉积技术显著影响制备的纳米晶Co-Ni合金薄膜的表面形貌和硬度。直流电制备的Co-Ni合金薄膜柱状晶较粗,硬度较小,但其表面粗糙度较小;双脉冲制备的纳米Co-Ni合金薄膜柱状晶较细,硬度最高,且薄膜表面粗糙度最小。

(2) 电沉积技术对制备的纳米Co-Ni合金薄膜的摩擦磨损性能和摩擦磨损机制影响显著。采用双脉冲制备的纳米Co-Ni合金薄膜具有最好的摩擦磨损性能,其磨损率比直流电沉积制备的Co-Ni合金薄膜降低了近一个数量级。直流电制备Co-Ni合金的磨损机制为严重黏着磨损和磨粒磨损,而双脉冲制备的Co-Ni合金薄膜表现为轻微的疲劳磨损和磨粒磨损。

(3) 研究表明,可通过优化电沉积技术提高Co-Ni合金薄膜镀层的结构致密性,从而提高其硬度和改善其抗磨损性能。

#### 参考文献

【1】盛敏奇,钟庆东,吕臣凯,等.施加超声波电沉积制备Co-Ni合金层[J].材料研究学报,2013,27(3):267-272.  
Sheng Minqi, Zhong Qingdong, Lv Chenkai, et al. Preparation of Co-Ni alloy coatings by ultrasound electrodeposition [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(3): 267-272.

【2】林兰芳,林绿波,戴品强.电沉积纳米晶Ni-Co-Fe-P合金镀层的组织结构与摩擦磨损性能[J].摩擦学学报,2011,

31(4):340-344.

Lin Lanfang, Lin Lvbo, Dai Pinqiang. Microstructure and tribological properties of electrodeposition nanocrystalline Ni-Co-Fe-P alloy coating [J]. Tribology, 2011, 31(4): 340-344.

- 【3】曹同坤,杨岐龙,单春生.硬质合金表面电沉积Ni/Ni-MoS<sub>2</sub>自润滑涂层的研究[J].润滑与密封,2012,37(11):55-58.  
Cao Tongkun, Yang Qilong, Shan Chunsheng. Electro deposition of Ni/Ni-MoS<sub>2</sub> self-lubricating coating on cemented carbide [J]. Lubrication Engineering, 2012, 37(11): 55-58.
- 【4】Wang L, Zhang J, Zeng Z, et al. Fabrication of a nanocrystalline Ni-Co/CoO functionally graded layer with excellent electrochemical corrosion and tribological performance [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 4614-4623.
- 【5】Weston D P, Harris S J, Shipway P H, et al. Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co-W alloy coatings produced from a gluconate bath [J]. Electrochim Acta, 2010, 55: 5695-5708.
- 【6】Su F, Liu C, Huang P. Establishing relationships between electrodeposition techniques, microstructure and properties of nanocrystalline Co-W alloy coating [J]. Journal of Alloy and Compounds, 2013, 507: 228-238.
- 【7】Su F, Liu C, Guo J, et al. Characterizations of nanocrystalline Co and Co/MWCNT coatings produced by different electrodeposition techniques [J]. Surface Coating and Technology, 2013, 217: 94-104.
- 【8】Tao S, Li D Y. Tribological, mechanical and electrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 65-78.