

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.10.001

2A12铝合金电沉积Ni-Co-MoS₂复合镀层的耐磨性能研究

高辉¹, 刘伟杰^{2*}

(1. 郑州铁路职业技术学院, 河南 郑州 451460; 2. 河南工业大学 机电工程学院, 河南 郑州 451460)

摘要: 采用电沉积方法在2A12铝合金表面制备了具有润滑减摩作用的Ni-Co-MoS₂复合镀层, 该镀层表面均匀、致密程度较高, 有四个明显的衍射峰, 呈现(111)晶面择优取向。对比了铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的硬度和耐磨性能, 结果表明: Ni-Co合金镀层、Ni-Co-MoS₂复合镀层的硬度分别是铝合金的8.2倍、8.9倍, 磨损率较铝合金明显降低。通过电沉积Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层使铝合金形成了致密的表面层, 对铝合金起到表面硬化的作用, 从而使铝合金的耐磨性能得到较大幅度的提高, 其中以电沉积Ni-Co-MoS₂复合镀层效果最好。

关键词: Ni-Co-MoS₂复合镀层; 电沉积; 2A12铝合金; 硬度; 耐磨性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Research on Wear Resistance of Ni-Co-MoS₂ Composite Coating Electrodeposited on 2A12 Aluminium Alloy

GAO Hui¹, LIU Weijie^{2*}

(1. Zhengzhou Railway Vocational & Technical College, Zhengzhou 451460, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 451460, China)

Abstract: Ni-Co-MoS₂ composite coating with the function of antifriction lubrication was prepared on 2A12 aluminum alloy by electrodeposition. This coating had a uniform surface and compact microstructure, and four obvious diffraction peaks. The crystal plane of (111) had a strong preferred orientation. The hardness and wear resistance of aluminum alloy, Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating were compared, and the results showed that the hardness of Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating was 8.2 times and 8.9 times of that of aluminum alloy, and the wear rate of Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating was obviously lower than that of aluminum alloy. A dense surface layer formed on aluminum alloy by electrodeposition of Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating, especially electrodeposition of Ni-Co-MoS₂ composite coating, which played the role

收稿日期: 2020-05-07

修回日期: 2020-07-04

作者简介: 高辉(1980—), 河南新乡人, 硕士, 讲师, email: zzzvtc_hg@126.com

通信作者: 刘伟杰, email: 532681473@qq.com

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目计划(20A460008)

of surface hardening, so that the wear resistance of aluminum alloy can be greatly improved.

Keywords: Ni-Co-MoS₂ composite coating; electrodeposition; 2A12 aluminium alloy; hardness; wear resistance

2A12 铝合金属于铝-铜系合金, 主要含有铝、铜、镁等元素, 具有较好的冲压性能和焊接性能, 但耐磨性能较差, 这限制了其应用范围^[1]。通过在铝合金表面电沉积含有硬质颗粒、自润滑颗粒或纤维材料的金属基复合镀层, 可以明显提高铝合金的耐磨性能, 从而扩大铝合金的应用范围。在铝合金表面可以电沉积镍基复合镀层、镍磷基复合镀层和镍钴基复合镀层, 其中研究较多的是镍基复合镀层(如 Ni-SiC 复合镀层、Ni-Si₃N₄ 复合镀层等)和镍磷基复合镀层(如 Ni-P-CNTs 复合镀层、Ni-P-WC 复合镀层等), 主要集中在颗粒添加量优化、不同性质的颗粒对镀层性能的影响等方面^[2-4], 而针对镍钴基复合镀层的研究还比较少。

MoS₂ 颗粒因其特殊的层状结构而具有优良的自润滑特性, 加之其热稳定性较好, 可在较宽温域内保持良好的润滑和减摩效果, 常作为固体和液体润滑剂的添加剂^[5]。纳米 MoS₂ 颗粒的活性较高, 在液体中容易分散, 被广泛用于制备减摩复合材料。为了使 2A12 铝合金的耐磨性能得到较大幅度的提高, 笔者在镀液中加入纳米 MoS₂ 颗粒, 采用电沉积方法在 2A12 铝合金表面制备了具有润滑减摩作用的 Ni-Co-MoS₂ 复合镀层。

1 实验

1.1 2A12 铝合金前处理

2A12 铝合金的化学成分见表 1。作为一种难镀基体, 铝合金电沉积工艺有其特殊性^[6], 最关键的是保证在铝合金表面形成质量良好的镀层而且镀层与基体之间有较高的结合力。为此, 铝合金前处理非常重要。

表 1 2A12 铝合金化学成分

Tab.1 Chemical composition of 2A12 aluminum alloy

元素	Cu	Mn	Zn	Ti
含量/wt. %	3.80~4.90	0.30~0.90	0.30	0.15
元素	Mg	Si	Ni	Al
含量/wt. %	1.20~1.80	0.50	0.10	bal.

实验采用如下流程: 基体打磨→除油→酒精清洗→有机酸活化→蒸馏水清洗→预镀薄镍。活化液主要成分为有机酸, 同时还有防止铝合金表面生成氧化膜的抗氧化剂。

1.2 电沉积

1.2.1 镀液组成

采用以 (NH₂SO₃)₂·4H₂O、Co(SO₃NH₂)₂·4H₂O 为主盐的镀液, 表 2 为镀液组成。与硫酸盐型镀液相比, 氨基磺酸盐型镀液具有分散性好、电流效率高、镀层内应力低等优点。选用上海超威纳米科技有限公司生产的 MoS₂ 颗粒, 其粒径为 40~50 nm、纯度高于 99.9 %。在超声振动搅拌下, 向镀液中加入纳米 MoS₂ 颗粒, 浓度为 5 g/L, 通过连续搅拌使纳米颗粒在镀液中充分润湿、分散均匀。

表 2 镀液组成

Tab.2 Composition of plating bath

试剂	浓度/(g·L ⁻¹)
(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	350~380
NiCl ₂	10~15
Co(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O	12~16
H ₃ BO ₃	35~40
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	0.04~0.06

1.2.2 工艺条件

以纯度高于 99.9 % 的可溶性镍板作阳极, 预镀后的铝合金作阴极。预镀采用市售的化学镀镍溶液, 将前处理后的铝合金浸入加热至 80 ℃ 的化学镀液溶液中, 10 min 后取出, 经蒸馏水清洗后随即浸入氨基磺酸盐型镀液中。电沉积时阳极和阴极平行相对着放置, 间距为 35 mm。采用直流电源供电, 通过调节输出电流, 控制阴极电流密度为 3 A/dm²。采用集加热控温和搅拌功能于一体的水浴锅, 使镀液温度一直保持在 (50±0.5) ℃。电沉积时间为 60 min。在加入纳米颗粒的镀液中电沉积 Ni-Co-MoS₂ 复合镀层作为实验样品, 同时在未加纳米颗粒的镀液中电沉积 Ni-Co 复合镀层作为对比样品。

1.3 性能测试

1.3.1 微观形貌和结构

采用Nova NanoSEM 430型扫描电镜观察Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的微观形貌,采用Panalytical型X射线衍射仪分析Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的结构,以铜靶为辐射源,扫描速度为8°/min,扫描范围为35~100°。

采用Jade软件对Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的X射线衍射图谱进行分析,根据Scherrer公式估算出Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的平均晶粒尺寸,见公式(1)。根据公式(2)计算出Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层各晶面的织构系数,以此表征晶面择优取向。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸,单位为nm; k 为Scherrer常数,一般取0.89; λ 为X射线波长,一般取0.154056 nm; β 为衍射峰半高宽,单位为rad; θ 为衍射角。

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $TC_{(hkl)}$ 为(hkl)晶面的织构系数; $I_{(hkl)}$ 为样品(hkl)晶面的衍射强度; $I_{0(hkl)}$ 为标准粉末(hkl)晶面的衍射强度; n 为衍射峰数量。

1.3.2 硬度

采用TEST-1000型硬度计分别测试铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的硬度,在测试过程中设定0.98 N恒定载荷,加载15 s后缓慢卸载。每个样品取5个测试点,求平均值。

1.3.3 耐磨性能

采用UMT型摩擦试验机,分别测试铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层在无润滑条件下的耐磨性能,并分析磨损机理。在测试过程中设定1 N恒定载荷,环境温度为25℃,滑动行程为5 mm。

2 结果与分析

2.1 微观形貌分析

图1为铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的微观形貌。铝合金表面除了条状沟壑和局部不均匀的凸起以外,其它区域比较平整。Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层表面都分布

着近似球状的颗粒,相比之下,Ni-Co-MoS₂复合镀层表面的颗粒细小均一,排布紧凑。这表明Ni-Co-MoS₂复合镀层的致密程度较Ni-Co合金镀层有明显提高,其原因是,纳米颗粒起到异质形核作用,同时在一定程度上提高了阴极过电位,促进了结晶形核并抑制了晶核长大^[7-8],从而使晶粒细化,镀层结构趋于致密。

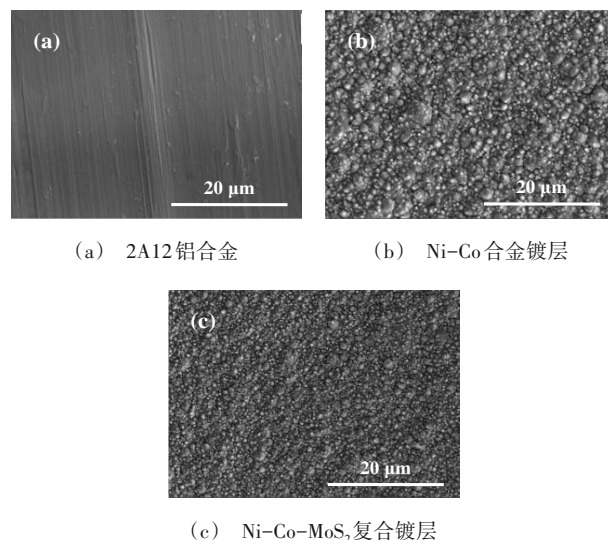


图1 铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的微观形貌

Fig.1 Micro-morphology of aluminium alloy, Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating

2.2 结构分析

图2为Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的X射线衍射图谱。Ni-Co合金镀层有四个明显的衍射峰,对应的晶面分别为(111)、(200)、(311)、(222)。其中,(200)晶面衍射峰强度最高。Ni-Co-MoS₂复合镀层也有四个明显的衍射峰,对应的晶面同样为(111)、(200)、(311)、(222)。但与Ni-Co合金镀层不同的是,Ni-Co-MoS₂复合镀层的(111)晶面衍射峰强度最高。

观察发现,Ni-Co-MoS₂复合镀层的衍射峰与Ni-Co合金镀层的相比出现了宽化现象,这表明纳米颗粒起到了细化晶粒的作用。根据Scherrer公式得到Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的平均晶粒尺寸都为纳米级别(10~24 nm),但Ni-Co-MoS₂复合镀层的平均晶粒尺寸更小,与微观形貌分析结果有很好的 consistency。

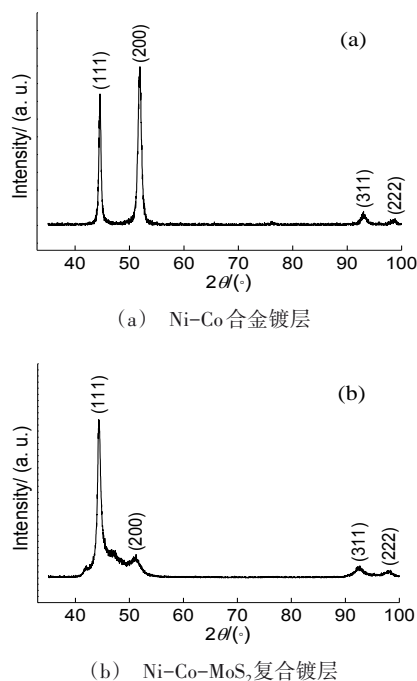


图2 Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的X射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating

表3为Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层各晶面择优取向度。Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层都有四个晶面,因此, $TC_{(hkl)}$ 平均值为25%。Ni-Co合金镀层的 $TC_{(111)}$ 、 $TC_{(311)}$ 和 $TC_{(222)}$ 都小于25%,而 $TC_{(200)}$ 大于25%,表明Ni-Co合金镀层呈现(200)晶面择优取向。同理,Ni-Co-MoS₂复合镀层呈现(111)晶面择优取向。

表3 各晶面织构系数 $TC_{(hkl)}$

Tab.3 Texture coefficient $TC_{(hkl)}$ of each crystal surface

晶面	Ni-Co合金镀层 $TC_{(hkl)}/\%$	Ni-Co-MoS ₂ 复合镀层 $TC_{(hkl)}/\%$
(111)	19.08	50.60
(200)	58.62	12.65
(311)	10.40	14.61
(222)	11.90	22.14

2.3 硬度分析

图3为铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的硬度。铝合金的硬度仅为52.7 HV,Ni-Co合金镀层、Ni-Co-MoS₂复合镀层的硬度分别是铝合金的8.2倍、8.9倍。其原因是,通过电沉积Ni-Co合

金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层使铝合金形成了致密的表面层,对铝合金起到表面硬化的作用^[9]。

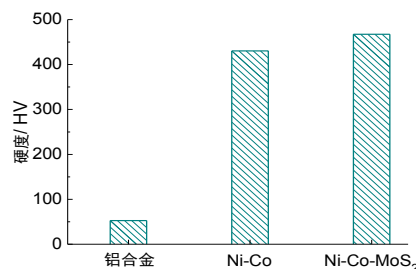


图3 铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的硬度

Fig.3 Hardness of aluminium alloy, Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating

在电沉积Ni-Co-MoS₂复合镀层的过程中,纳米颗粒促进了结晶形核并抑制了晶核长大,起到了细化晶粒的作用。因此,Ni-Co-MoS₂复合镀层的硬度与Ni-Co合金镀层的相比有一定提高。

2.4 耐磨性能分析

图4为铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的磨损率,图5为对应的磨损形貌。铝合金的磨损率达到 $3.82 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的磨损率较铝合金的明显降低,分别为 $2.27 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 、 $2.03 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。一般来说,磨损率越低,材料抗磨损能力越强。

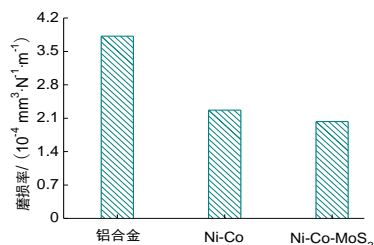


图4 铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的磨损率

Fig.4 Wear rate of aluminium alloy, Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating

图5(a)显示,铝合金表面磨痕深且磨损面积大,表现为严重的磨粒磨损。其原因是铝合金硬度低,容易形成磨屑,这些磨屑转移到摩擦副之间引发磨粒磨损。图5(b)显示,Ni-Co合金镀层表面磨痕较浅,但发生了局部塑性变形,表现为擦伤和剥落的特征。图5(c)显示,Ni-Co-MoS₂复合镀层表面

磨痕也较浅,磨损程度最轻。其原因是,Ni-Co-MoS₂复合镀层中含有固体润滑剂 MoS₂颗粒,在摩擦过程中可以形成连续的固体润滑膜^[10],虽然这层膜较薄,但是依然能起到润滑减摩作用,从而减轻 Ni-Co-MoS₂复合镀层的磨损。综合以上分析得出,铝合金表面电沉积 Ni-Co 合金镀层和 Ni-Co-MoS₂复合镀层都能较大幅度的提高其耐磨性能,其中以电沉积 Ni-Co-MoS₂复合镀层效果最好。

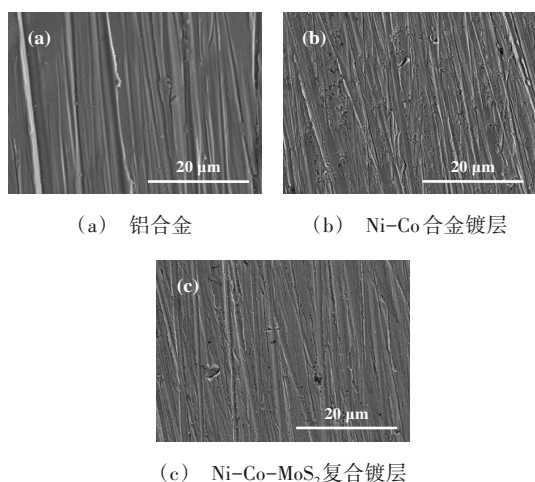


图5 铝合金、Ni-Co合金镀层和Ni-Co-MoS₂复合镀层的磨损形貌

Fig.5 Wear morphology of aluminium alloy, Ni-Co alloy coating and Ni-Co-MoS₂ composite coating

3 结论

在铝合金表面电沉积 Ni-Co 合金镀层和 Ni-Co-MoS₂复合镀层都能起到表面硬化的作用,从而使铝合金的耐磨性能得到较大幅度的提高。与 Ni-Co 合金镀层相比,Ni-Co-MoS₂复合镀层更致密,硬度较高且磨损率较低,能起到更好的表面硬化作用,更大幅度提高铝合金的耐磨性能。

参考文献

- [1] 吴宏伟. 铸造铝合金微弧氧化形膜工艺及其氧化膜耐磨特性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [2] 丁雨田, 戴雷, 尹建军, 等. 铝合金表面 Ni-SiC 复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 机械工程学报, 2004, 40(3): 173-177.
- [3] Ding Y T, Dai L, Yin J J, et al. Sliding wear of Ni-SiC composite coating on the surface of aluminum alloy[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2004, 40(3): 173-177 (in Chinese).
- [4] Zhao K, Sun W C. Microstructure and high-temperature oxidation of Ni-Si₃N₄ composite coatings by pulse electro-deposition[J]. Materials Science Forum, 2015, (817): 421-425.
- [5] 陈卫祥, 涂江平, 王浪云, 等. 铝合金上电沉积 Ni-P-CNTs 复合镀层及其摩擦性能研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2008, 42(11): 2033-2036.
- [6] Chen W X, Tu J P, Wang L Y, et al. Friction and wear behaviors of electrodeposited Ni-P-CNTs composite coatings on aluminum alloy substrate[J]. Journal of Zhejiang University(Engineering Science), 2008, 42(11): 2033-2036 (in Chinese).
- [7] 王晋枝, 姜淑文, 朱小鹏. 添加 WS₂/MoS₂ 固体润滑剂的自润滑复合涂层研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(17): 2868-2872.
- [8] Wang J Z, Jiang S W, Zhu X P. Research progress on self-lubricating composite coating with WS₂/MoS₂ as solid lubricants[J]. Materials Review, 2019, 33(17): 2868-2872 (in Chinese).
- [9] 王婷. 铝合金化学镀镍层生长方式及性能研究[D]. 成都: 西华大学, 2010.
- [10] Zheng L F, Yang Z, Zhen H J, et al. Dual effects of co-electrodeposition of CeO₂ nanoparticles on the grain growth of nanocrystalline Ni matrix[J]. Journal of Materials Research, 2017, 32(9): 1741-1747.
- [11] 朱荻, 张文峰, 雷卫宁. 基于电沉积技术的纳米晶材料晶粒细化工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2004, 33(5): 765-769.
- [12] Zhu D, Zhang W F, Lei W N. Study on refining grains of nanocrystalline materials based on electrodeposition[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(5): 765-769 (in Chinese).
- [13] 黄华梁, 周立, 罗丹. 表面镍磷、镍钴合金镀层提高铸铁齿轮接触疲劳强度研究[J]. 机械设计, 2005, 22(5): 34-36.
- [14] Huang H L, Zhou L, Luo D. Research for enhancing the contacting fatigue strength of cast iron gears with Ni-P and Ni-Co alloy coating[J]. Journal of Machine Design, 2005, 22(5): 34-36 (in Chinese).
- [15] Miyao Y, Nakagawa T, Kobayashi M. Friction and wear characteristics of the resin bonded solid lubricant films (PTFE and MoS₂ as solid lubricant)[J]. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series C, 2004, 70(689): 283-290.