

超声条件下脉冲电沉积 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的高温抗氧化性

薛玉君^{1,2}, 刘红彬¹, 兰明明¹, 库祥臣¹, 李济顺^{1,2}

(1. 河南科技大学 机电工程学院, 洛阳 471003;

2. 河南科技大学 河南省机械设计及传动系统重点实验室, 洛阳 471003)

摘 要: 在脉冲电沉积过程中通过施加超声波制备 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层, 利用 SEM、XRD 等分析方法, 研究 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的高温抗氧化性能。结果表明: 共沉积的 CeO₂ 纳米颗粒使基质金属 Ni 的晶粒尺寸减小, 而超声波的引入进一步促使晶粒细化; 弥散分布在镀层中的 CeO₂ 纳米颗粒有效降低纳米复合镀层氧化质量的增量; 纳米颗粒以及超声波的晶粒细化作用均显著提高纳米复合镀层的高温抗氧化性能; 与无超声作用相比, 超声条件下脉冲电沉积制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层晶粒细小、氧化质量的增量少; 在 CeO₂ 添加量为 40 g/L 时, 所制备的纳米复合镀层的高温抗氧化性能最高。

关键词: CeO₂ 纳米颗粒; 纳米复合镀层; 脉冲电沉积; 超声波; 高温抗氧化性能

中图分类号: TG 174.4

文献标志码: A

High temperature oxidation resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings by pulse electrodeposition under ultrasound condition

XUE Yu-jun^{1,2}, LIU Hong-bin¹, LAN Ming-ming¹, KU Xiang-chen¹, LI Ji-shun^{1,2}

(1. School of Mechatronics Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Henan Key Laboratory for Machinery Design and Transmission System,
Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The Ni-CeO₂ nanocomposite coatings were prepared by pulse electrodeposition with the imposition of ultrasound. The high temperature oxidation resistance of the Ni-CeO₂ nanocomposite coatings was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The results indicate that the co-deposited CeO₂ nanoparticles in coatings reduce the grain sizes of metal matrix Ni, and the introduce of ultrasound further refines Ni grains. The CeO₂ nanoparticles dispersed in coatings effectively decrease the mass increment of the nanocomposite coatings after oxidation. The significant improvement in high temperature oxidation resistance of the nanocomposite coatings is attributed to the refinement of Ni electrocrystalline grains due to co-deposited CeO₂ nanoparticles as well as the aid of ultrasound during electrodeposition process. The Ni-CeO₂ nanocomposite coatings prepared under ultrasound condition have smaller grains and lower mass increment than those prepared without ultrasound. The Ni-CeO₂ nanocomposite coating with 40 g/L CeO₂ nanoparticles due to the aid of ultrasound exhibits a maximal oxidation resistance at high temperature.

Key words: CeO₂ nanoparticles; nanocomposite coatings; pulse electrodeposition; ultrasound; high temperature oxidation resistance

利用复合电沉积技术使不溶性纳米颗粒与基体金属共沉积,可以获得具有某些特殊功能的纳米复合镀层^[1-4]。纳米复合镀层作为一种以纳米颗粒为增强相、金属为基体的纳米复合材料,其性能决定于增强相和基体的特性以及镀层本身的微观组织结构。通过选择纳米颗粒的种类、改变电解液的组分和改进电沉积工艺,优化镀层微观结构,可以获得性能优良的纳米复合镀层^[1]。

CeO₂ 纳米颗粒是一种有着广泛用途的稀土纳米材料,具有稀土化合物和纳米颗粒两者的特殊的物理化学性质。将 CeO₂ 纳米颗粒添加在电解液中,采用直流电沉积方法可以制备出具有高硬度、高耐磨性、良好耐蚀性和高温氧化性的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层^[5-7]。研究表明,在电沉积中采用脉冲电流可以细化沉积层晶粒^[8-11],而将超声波引入电沉积有助于纳米颗粒在沉积层中的均匀分散^[12-14]。李济顺等^[15]研究表明,在直流电沉积中利用超声波可以获得显微硬度高、耐磨损性能优良的 Ni-CeO₂ 纳米复合沉积层。但是,目前关于在脉冲电沉积过程中引入超声波制备 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层及其高温抗氧化性能的研究报道较少。

本文作者采用超声波辅助脉冲电沉积方法制备 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层,分析 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的微观形貌和结构,研究 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的高温抗氧化性能。

1 实验

1.1 试样制备

实验所采用的基础镀液成分为:氨基磺酸镍 300 g/L、硼酸 40 g/L、氯化铵 12 g/L、十二烷基硫酸钠 0.2 g/L。所用试剂均为分析纯。选用的 CeO₂ 纳米颗粒的平均粒径为 40 nm,纯度大于 99.99 %。CeO₂ 纳米颗粒在镀液中添加量有两种:10 g/L 和 40 g/L。电沉积前对镀液进行预分散处理,以使 CeO₂ 颗粒充分润湿,并均匀分散在镀液中。

所用阳极材料为电解镍板,阴极材料为不锈钢片。阴、阳极面积之比为 2:3,极间距为 30 mm。在电沉积过程中,将电解槽置于 KQ-300VDB 型三频数控超声槽中,并配置 EMS12 遥控潜水磁力搅拌器进行搅拌,采用 SMD-30 型数控双脉冲电源。电沉积工艺参数如下:平均电流密度 4 A/dm²,脉冲占空比 0.2,脉冲频率 1 kHz,超声波频率 100 kHz,超声波功率 120 W。电沉积过程中温度控制在 45 °C。搅拌强度以使

CeO₂ 纳米颗粒充分悬浮为准。

1.2 测试方法

采用 FEI Quanta 200 FEG 型环境扫描电子显微镜(ESEM)观察镀层原始表面形貌,采用能谱仪(EDS)测定镀层中 Ce 的质量分数,通过换算得到镀层中 CeO₂ 纳米颗粒的含量。在 KSS-1700 型智能马弗炉里测试镀层试样的高温抗氧化性能。将试样在 800 °C 温度下分别保温 1、2、4、8 h,然后随炉冷却到室温并称质量。试样氧化前后的质量用精度为 0.01 mg 的电子分析天平称取。计算氧化质量增量的表达式为 $m_y = (m_1 - m_0) / S$,式中: m_y 为质量增量,mg/cm²; m_0 为试样氧化前的质量,mg; m_1 为试样氧化后的质量,mg; S 为试样的表面积,cm²。氧化后试样表面形貌用 JSM-5610LV 扫描电子电镜(SEM)观察。用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析镀层氧化后的微观结构。XRD 分析采用铜靶,以 Cu K_α 激发源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步长 0.02 °,扫描速度 2.4 (°)/min。

2 结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌

图 1 所示为纯 Ni 镀层表面形貌 SEM 像。由图 1 可看出,无超声作用下制备的纯 Ni 镀层晶粒粗大且不均匀,而超声作用下制备的纯 Ni 镀层晶粒得到明显细化,这表明超声波对电结晶金属 Ni 晶粒具有细化作用。超声波应用于电沉积过程不仅可以强化搅拌溶液的效果、提高离子的运输能力、促进电极表面的气泡解吸、清洁电极表面、优化电沉积操作条件,而且能减小扩散层的厚度和浓度梯度,降低浓差极化,增大极限电流密度,从而导致在脉冲持续时间内形核速度增大,达到细化晶粒的效果^[16]。

图 2 所示为不同条件下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的表面形貌。表 1 所列为对应 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层中 CeO₂ 纳米颗粒的共沉积量。由图 2 可以看出,与纯 Ni 镀层相比,Ni-CeO₂ 纳米复合镀层晶粒明显细化,且 CeO₂ 纳米颗粒添加量越大,其共沉积量越大,晶粒细化作用越明显。分析认为,镀液中的纳米颗粒会增大阴极极化,降低金属成核反应的过电位,其本身又能够成为新的晶核生长点,同时也抑制了基体金属的长大,从而促使镀层晶粒细化;而镀液中纳米颗粒添加量越大,纳米颗粒随镀液流动到阴极表面的数量就会越高,使得纳米颗粒共沉积的几率增加,从而

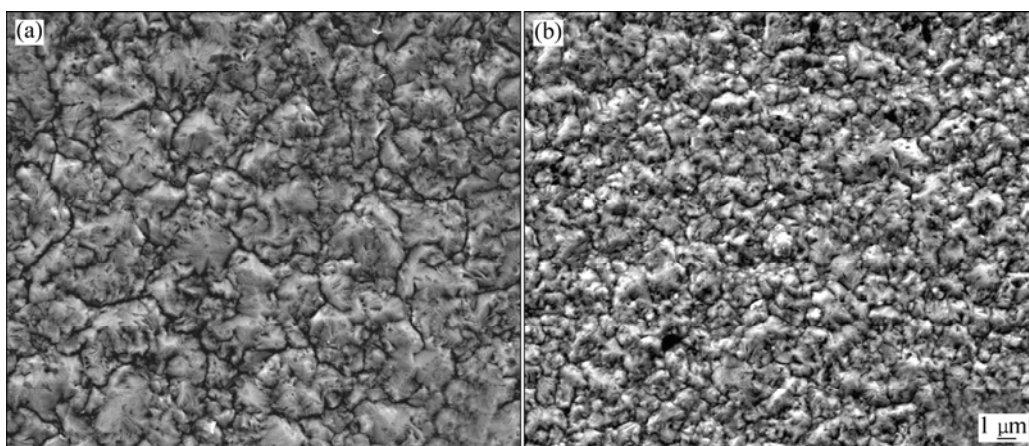


图 1 纯 Ni 镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of pure Ni coatings: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

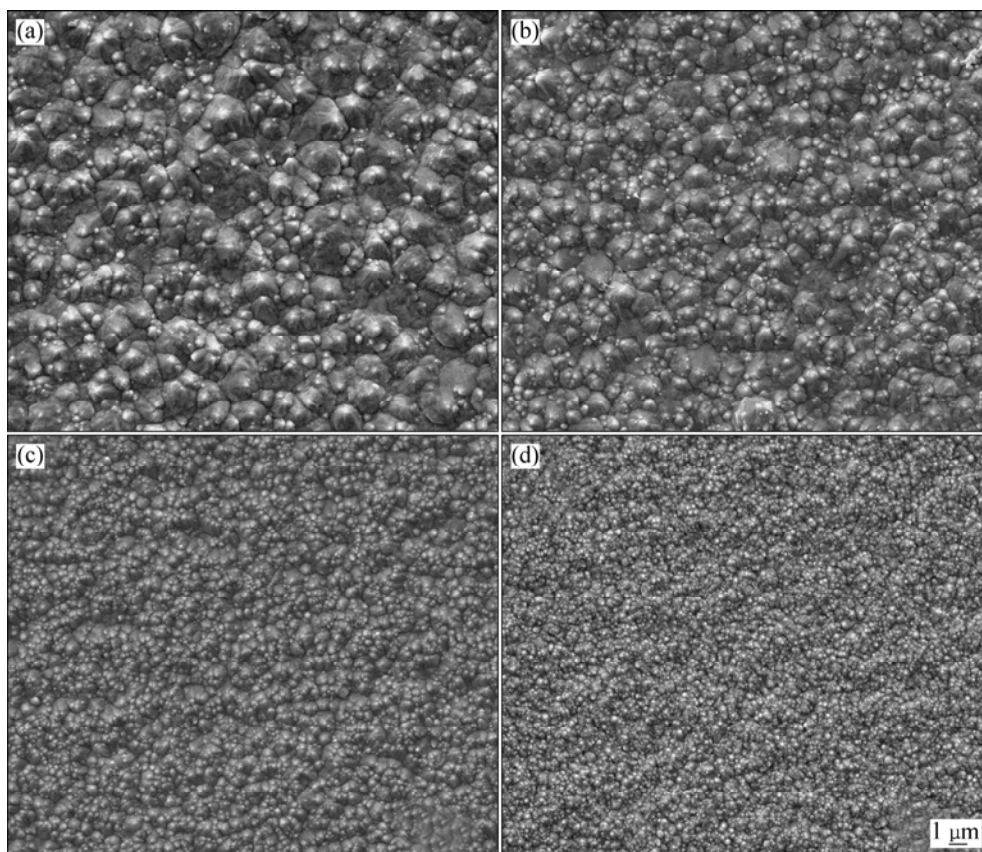


图 2 不同条件下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings under different conditions: (a) 10 g/L CeO₂, without ultrasound; (b) 40 g/L CeO₂, without ultrasound; (c) 10 g/L CeO₂, with ultrasound; (d) 40 g/L CeO₂, with ultrasound

提高了纳米颗粒的共沉积量, 增强了纳米颗粒的晶粒细化作用。由图 2 还可以看出, 在纳米颗粒添加量相同的情况下, 与无超声作用相比, 超声作用下制备的纳米复合镀层的共沉积量有所降低, 但镀层晶粒尺寸却明显减小, 组织更趋致密, 这主要与超声波的空化

效应有关。超声波空化效应所产生的强烈振荡使得弱吸附在电极表面的纳米颗粒脱离电极而重新回到电镀液中, 导致镀层中 CeO₂ 共沉积量降低^[13-14]。超声波对基体金属晶粒的细化作用主要有两个方面: 一方面是超声波自身对金属电结晶晶粒的细化作用; 另一方

面是超声波能够进一步增强纳米颗粒的细化作用。超声波空化效应能够清洗纳米颗粒表面吸附的气体杂质,改善纳米颗粒在电极表面沉积的润湿条件,同时还能够促使纳米颗粒均匀分散地嵌入复合镀层中,从而增强纳米颗粒的细化作用^[13]。

表 1 不同条件下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层中 CeO₂ 的共沉积量

Table 1 Co-deposited content of CeO₂ in Ni-CeO₂ nanocomposite coatings under different conditions

Condition	CeO ₂ concentration in bath/(g·L ⁻¹)	Co-deposited content of CeO ₂ , w/%
Without ultrasound	10	1.31
Without ultrasound	40	2.98
With ultrasound	10	0.85
With ultrasound	40	2.10

2.2 镀层的氧化性能

图 3 所示为纯 Ni 镀层及 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层在 800 °C 下的氧化质量增量曲线。由图 3 可以看出,随着氧化时间的延长,各种镀层的氧化质量增加曲线都呈上升趋势。与纯 Ni 镀层相比, Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的氧化增质量相对较低;且 CeO₂ 纳米颗粒共沉积量越高, Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的氧化质量增量越少。此外,还可以看出,在纳米颗粒添加量相同的情况下,超声作用下制备的纳米复合镀层的氧化质量增量明显低于无超声作用下获得的镀层。在高温氧化 8 h 后,无超声作用下制备的纯镍镀层氧化质量增量最高 (3.62 mg/cm²),而在超声作用下镀液中 CeO₂ 纳米颗粒添加量为 40 g/L 时,所制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的氧化质量增量最少 (1.55 mg/cm²)。分析认为,弥散分布在复合镀层中的 CeO₂ 纳米颗粒阻碍了高温条件下氧向镀层中扩散,降低了镀层的氧化速度;CeO₂ 纳米颗粒共沉积量越高,使得镀层与氧化介质所接触的有效面积明显减小,从而导致复合镀层的重量增量显著降低^[17]。在超声作用下,复合镀层中的 CeO₂ 纳米颗粒共沉积量虽然有所降低,但是超声波促使镀层晶粒更加细小,组织更加致密,使镀层孔隙率小而不易氧化。由此可见,超声波的晶粒细化作用有助于提高复合镀层的高温抗氧化性能。

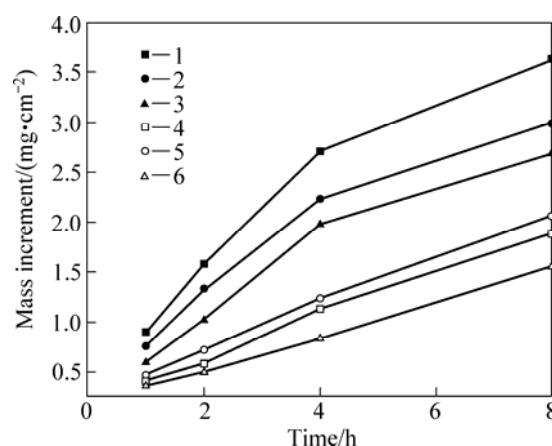


图 3 纯 Ni 镀层及 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层在 800 °C 下的氧化质量增量曲线

Fig.3 Oxidation kinetics of pure Ni coatings and Ni-CeO₂ nanocomposite coatings at 800 °C in air: 1—Ni, without ultrasound; 2—Ni, with ultrasound; 3—10 g/L Ni-CeO₂, without ultrasound; 4—10 g/L Ni-CeO₂, with ultrasound; 5—40 g/L Ni-CeO₂, without ultrasound; 6—40 g/L Ni-CeO₂, with ultrasound

2.3 氧化后镀层的微观形貌和结构

图 4 所示为 CeO₂ 添加量 40 g/L 时制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层在 800 °C 氧化后的表面形貌。从图 4(a) 可以看出,无超声作用下制备的纳米复合镀层氧化后的表面出现许多白色颗粒和大量针孔。EDS 分析表明:白色颗粒为富 Ni 的氧化物,大量氧化产物的产生使得镀层疏松多孔,抗氧化性能差。从图 4(b) 可以看出,超声作用下制备的纳米复合镀层表面高温氧化后未见白色颗粒,只出现了少许凹坑,其表面比较平整。图 5 所示为对应的纳米复合镀层氧化后的 XRD 谱。由图 5 可看出, Ni-CeO₂ 纳米复合镀层氧化层的成分为 NiO;与无超声作用下制备的镀层相比,超声作用下制备的纳米复合镀层 NiO 衍射峰相对强度较低,表明超声作用下制备的纳米复合镀层氧化后生成的 NiO 产物较少,抗氧化性能较好。

分析认为^[18],纳米复合镀层中弥散分布的 CeO₂ 纳米颗粒热稳定性好,有效抑制氧和金属离子在氧化膜中的扩散,显著降低金属 Ni 的氧化速度,从而提高复合镀层的抗氧化性能。此外,纳米复合镀层由于纳米颗粒和超声波的晶粒细化作用促使镀层晶粒细小,含有晶界的体积分数增加,所以晶界作为 Ni 的快速扩散通道大大增强 Ni 的扩散能力,促进连续的氧化膜的形成^[19]。因此,超声作用下制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层具有优良的高温抗氧化性能。

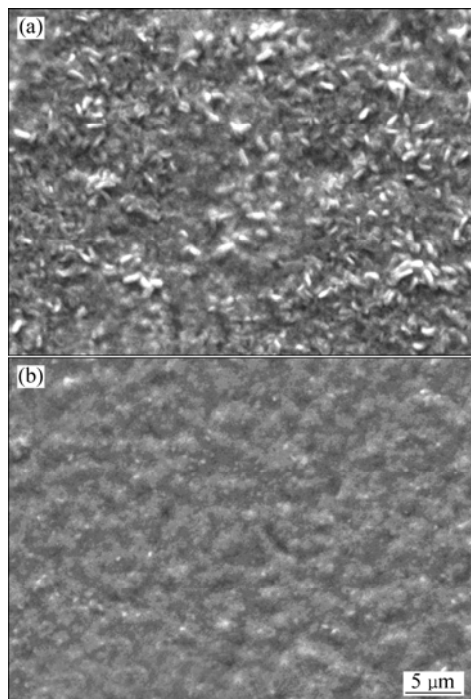


图 4 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层在 800 °C 氧化后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings after oxidation at 800 °C in air: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

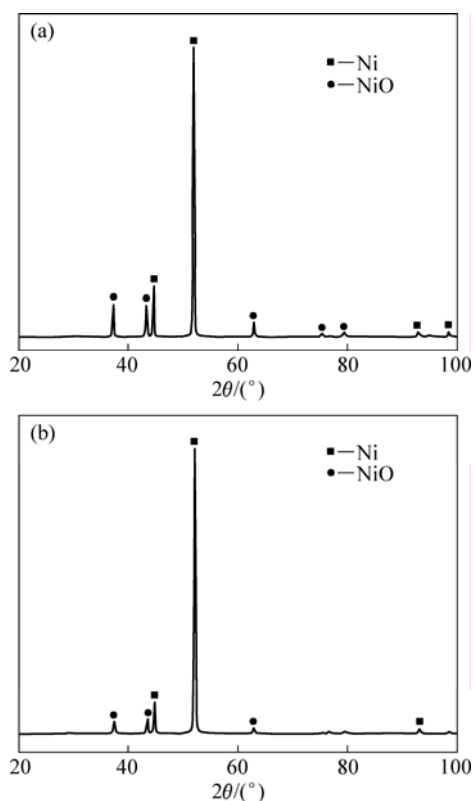


图 5 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层在空气中于 800 °C 氧化后的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings after oxidation at 800 °C in air: (a) Without ultrasound; (b) With ultrasound

3 结论

1) CeO₂ 纳米颗粒与基质金属 Ni 共沉积可使 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层晶粒明显细化, 且镀液 CeO₂ 纳米颗粒添加量越大, 晶粒细化作用越明显。在脉冲电沉积过程中引入超声波可进一步细化镀层晶粒。

2) 弥散分布在 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层中的 CeO₂ 纳米颗粒有效降低镀层的氧化质量增量, 纳米颗粒及超声波的晶粒细化作用进一步提高了镀层的高温抗氧化性。

3) 采用超声波辅助脉冲电沉积在 CeO₂ 添加量为 40 g/L 时制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的质量增量最少, 表现出优良的高温抗氧化性能。

REFERENCES

- [1] 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: 371-383.
- [2] ZHAO Guo-gang, ZHOU Yue-bo, ZHANG Hai-jun. Sliding wear behaviors of electrodeposited Ni composite coatings containing micrometer and nanometer Cr particles[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2009, 19: 319-323.
- [3] ABDEL A A. Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 474: 181-187.
- [4] 李雪松, 吴 化, 杨 友, 江中浩. MB8 镁合金阴极电沉积 Ni-SiC 纳米复合镀层微观结构及性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(7): 1261-1267.
LI Xue-song, WU Hua, YANG You, JIANG Zhong-hao. Microstructure and properties of cathode electrodeposited Ni-SiC nano composite coatings on MB8 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(7): 1261-1267.
- [5] QU N S, ZHU D, CHAN K C. Fabrication of Ni-CeO₂ nanocomposite by electrodeposition[J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 1421-1425.
- [6] ARUNA S T, BINDU C N, EZHIL SELVI V, WILLIAM GRIPS V K, RAJAM K S. Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6871-6880.
- [7] 周月波, 张海军. Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 448-451.
ZHOU Y B, ZHANG H J. Friction and wear resistance of the as co-deposited Ni-CeO₂ nanocomposite coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(3): 448-451.

- [8] GYFTOU P, PAVLATOU E A, SPYRELLIS N. Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(18): 5910–5916.
- [9] THIEMIG D, BUND A, TALBOT J B. Influence of hydrodynamics and pulse plating parameters on the electrocodeposition of nickel-alumina nanocomposite films[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 2491–2498.
- [10] GUO Z C, ZHU X Y, XU R D. Study on properties of pulse electrodeposited RE-Ni-W-P-SiC composite coatings[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 20(2): 111–116.
- [11] 兰明明, 薛玉君, 段明德, 马伟, 李济顺. 脉冲电铸制备纳米 CeO₂ 增强镍基复合材料[J]. *机械工程材料*, 2009, 33(1): 33–36.
- LAN Ming-ming, XUE Yu-jun, DUAN Ming-de, MA Wei, LI Ji-shun. Nano-CeO₂/Ni composites prepared by pulse electroforming[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2009, 33(1): 33–36.
- [12] ZHENG H Y, AN M Z. Electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings under ultrasound conditions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459: 548–552.
- [13] CHANG L M, GUO H F, AN M Z. Electrodeposition of Ni-Co/Al₂O₃ composite coating by pulse reverse method under ultrasonic condition[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 3313–3315.
- [14] XIA F F, WU M H, WANG F, JIA Z Y, WANG A L. Nanocomposite Ni-TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition[J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9: 44–47.
- [15] 李济顺, 薛玉君, 兰明明, 刘义, 余永健. 超声波对 Ni-CeO₂ 纳米复合电铸层微观结构和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(3): 517–521.
- LI Ji-shun, XUE Yu-jun, LAN Ming-ming, LIU Yi, YU Yong-jian. Effects of ultrasound on microstructures and properties of Ni-CeO₂ nanocomposite electroforming deposits[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(3): 517–521.
- [16] 杨艳玲, 申勇峰, 陈进耿, 王沿东. 超声波搅拌—脉冲电沉积法制备纳米镍[J]. *金属学报*, 2007, 43(8): 883–888.
- YANG Yan-ling, SHEN Yong-feng, CHEN Jing-geng, WANG Yan-dong. Nanocrystalline nickel coating prepared by pulsed electrodeposition combined with ultrasonic agitation[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(8): 883–888.
- [17] 姚素薇, 姚颖悟, 张卫国, 王宏智, 赵越. Ni-W/ZrO₂ 纳米复合镀层耐高温氧化性能分析[J]. *天津大学学报*, 2007, 40(3): 308–311.
- YAO Su-wei, YAO Ying-wu, ZHANG Wei-guo, WANG Hong-zhi, ZHAO Yue. High temperature of oxidation resistance of Ni-W/ZrO₂ nano-composite coating[J]. *Journal of Tianjin University*, 2007, 40(3): 308–311.
- [18] 武刚, 李宁, 周德瑞, 仓知三夫. 电沉积 Co-Ni-Al₂O₃ 复合镀层微观结构及高温性能[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(2): 8–13.
- WU Gang, LI Ning, ZHOU De-rui, MITSUO K. Microstructure and properties of Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings at the high temperature [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(2): 8–13.
- [19] 张海媛, 彭晓. 纳米晶 Ni-CeO₂ 复合镀层低温渗铬后的氧化行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2007, 29(3): 164–166.
- ZHANG Hai-yuan, PENG Xiao. Oxidation behavior of a low-temperature chromized nano-structured Ni-CeO₂ composite coating on carbon steel[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2007, 29(3): 164–166.

(编辑 李艳红)