文章编号: 1004-0609(2011)09-2157-06

电沉积方式对 Ni-CeO₂纳米复合镀层摩擦磨损性能的影响

薛玉君^{1,2},司东宏²,刘红彬¹,李济顺^{1,2},兰明明¹

(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:采用直流电沉积、脉冲电沉积和超声辅助脉冲电沉积制备 Ni-CeO2 纳米复合镀层,研究电沉积方式对纳 米复合镀层表面形貌、显微硬度和摩擦磨损性能的影响,并用扫描电子显微镜分析其磨损机理。结果表明:电沉 积方式对 Ni-CeO₂纳米复合镀层的晶粒尺寸和性能有较大影响;当超声波引入脉冲电沉积过程时,超声波的强力 搅拌作用和超声空化效应能促进 CeO;纳米颗粒在镀层中均匀分布,进一步减小镀层的晶粒尺寸,明显提高镀层 的显微硬度,从而改善镀层的摩擦磨损性能;Ni-CeO2纳米复合镀层的摩擦磨损性能均优于纯Ni镀层的;而超声 辅助脉冲电沉积制备的 Ni-CeO₂纳米复合镀层的晶粒更加细小、显微硬度最高, 其摩擦因数最低, 耐磨损性能最佳。 关键词: 电沉积; 超声波; Ni-CeO₂纳米复合镀层; 摩擦磨损性能 中图分类号: TG 174.4 文献标志码: A

Effects of electrodeposition methods on friction and wear properties of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings

XUE Yu-jun^{1, 2}, SI Dong-hong², LIU Hong-bin¹, LI Ji-shun^{1, 2}, LAN Ming-ming¹

(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 fabricated by direct current electrodeposition, pulse current electrodeposition and ultrasonic-assisted pulse electrodeposition. The effects of electrodeposition methods on the surface morphology, microhardness as well as friction and wear properties of the Ni-CeO₂ nanocomposite coatings were investigated. The wear mechanism of the nanocomposite coatings was analyzed using a scanning electron microscope (SEM). The results show that the electrodeposition methods can markedly affect the grain sizes and the properties of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings. While the ultrasound is introduced in the pulse electrodeposition process, the strong stirring action and the cavitating effect of ultrasound not only promot the uniform distribution of CeO₂ nanoparticles in the coatings, but also reduce the grain sizes further, which leads to the enhancement of the microhardness of the coatings and then improves the friction and wear properties of the coatings. The friction and wear properties of the Ni-CeO₂ nanocomposite coatings are better than those of the pure Ni coating. The Ni-CeO₂ nanocomposite coatings prepared by ultrasonic-assisted pulse electrodeposition, which possess finer grains and highest microhardness, exhibit the lowest friction coefficient and the best wear-resistance.

Key words: electrodeposition; ultrasound; Ni-CeO₂ nanocomposite coating; friction and wear property

在电镀液中加入具有减摩耐磨特性的纳米颗粒, 利用适当的电沉积技术可以获得摩擦磨损性能优良的

纳米复合镀层。CeO。纳米颗粒具有许多特殊的物理化 学性质,是一种较为重要且用途极广的轻稀土材

收稿日期: 2010-09-15; 修订日期: 2011-02-20

通信作者: 薛玉君, 副教授, 博士; 电话: 0379-64277973; E-mail: xue yujun@163.com

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50775067); 教育部科学技术研究项目(208079); 河南省高校创新人才基金资助项目(2005-126); 河南省创新 型科技人才队伍建设工程资助项目(2009)

料^[1-2]。在直流电沉积中应用 CeO₂纳米颗粒可以制备 出具有良好耐磨性、耐蚀性及抗高温氧化性的 Ni-CeO₂纳米复合镀层^[3-5]。研究表明,纳米复合镀层 的性能不但与纳米颗粒的性质、含量和分布有关,而 且还取决于电沉积工艺条件(如电流密度、电沉积方式 等)^[6-8]。与直流电沉积相比,脉冲电沉积具有更高的 瞬时电流密度,可增加阴极的活化和降低浓差极化, 因而,采用脉冲电沉积制备的复合镀层更具优越 性 [6-10]。在纳米颗粒与金属共沉积过程中施加超声波, 利用超声波强力振荡和空化效应不仅能够清洁、活化 电极表面,而且可以促进纳米颗粒在镀层中的均匀分 布和镀层晶粒的细化,从而提高复合镀层的性 能[11-14]。前期研究工作表明[15],采用超声辅助脉冲电 沉积方法可以获得抗氧化性能优良的 Ni-CeO, 纳米复 合沉积层。但是,目前关于电沉积方式对 Ni-CeO,纳 米复合镀层摩擦学性能影响的研究报道较少。鉴于此, 本文作者采用直流电沉积、脉冲电沉积和超声辅助脉 冲电沉积制备 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层,研究电沉积方 式对 Ni-CeO₂纳米复合镀层微观形貌和摩擦磨损性能 的影响,以期进一步提高镀层性能,为超声辅助脉冲 电沉积方法在纳米复合镀层制备中应用提供依据。

1 实验

1.1 镀层制备

基础镀液组成如下: 300 g/L 氨基磺酸镍 (Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O), 12 g/L 氯化铵(NH₄Cl), 40 g/L 硼酸(H₃BO₃), 0.2 g/L 十二烷基硫酸钠(C₁₂H₂₅SO₄Na)。 阳极为电解镍板,阴极为黄铜片。采用平均粒径为40 nm、纯度高于99.99%的CeO₂纳米颗粒制备复合镀层。 CeO₂纳米颗粒以40 g/L 的添加量加入基础镀液。

分别采用直流电沉积、脉冲电沉积和超声辅助脉 冲电沉积 3 种方式制备 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层。将装 有电解液的镀槽置于 KQ-300VDB 型超声波清洗机的 水浴槽中实施电沉积,并配置 EMS12 型遥控潜水磁 力搅拌器进行搅拌。电源采用 SMD-30 型数控双脉冲 电源。电沉积工艺参数分别为:直流电沉积电流密度 4 A/dm²;脉冲电沉积平均电流密度 4 A/dm²,脉冲频 率 1 kHz,脉冲占空比 0.2;超声辅助脉冲电沉积时的 超声频率 100 kHz、超声功率 120 W,脉冲平均电流 密度 4 A/dm²,脉冲频率 1 kHz,脉冲占空比 0.2;温 度 45 ℃;搅拌速度 1 000 r/min。为了与复合镀层对比, 在直流电沉积条件下用基础镀液制备纯 Ni 镀层。

1.2 性能测试

采用 FEI Quanta 200 型场发射环境扫描电子显微 镜(ESEM)分析镀层表面形貌,用能谱仪(EDS)测定镀 层中Ce的质量分数,然后通过换算得到CeO,的含量。 采用 HVS-1000 型数字显示显微硬度计测量镀层的显 微硬度,载荷 0.5 N,加载时间 10 s,取 5 个测量点的 平均值作为镀层的显微硬度值。在室温干摩擦条件下 利用 OG-700 型销盘式摩擦磨损试验机测试镀层的摩 擦磨损性能;盘试样为镀覆有镀层的圆形铜片(直径 70 mm、厚度 3 mm), 偶件为 CrNiMn 合金钢圆柱销(直 径 6 mm,端面硬度 HRC 56~59,表面粗糙度 R_a=0.2~0.4 μm); 摩擦副接触形式为面接触,载荷 10 N, 转速1 000 r/min, 试验时间 10 min; 摩擦因数 u 由试验机的计算机监控系统测量摩擦力矩T和载荷p, 并由公式 μ=T/(p×r)计算得到;用 CPA225D 型电子分 析天平(精度 0.01 mg)测量镀层磨损前后的质量,按 $v=(m_1-m_2)/t$ 计算磨损率,其中 v 为磨损率, m_1 和 m_2 分别为试样磨损前后的质量, t 为试验时间。摩擦磨损 试验中每种试样各为3件,摩擦因数和磨损率均取3 个测量结果的平均值。采用 JSM-5610LV 型扫描电子 显微镜(SEM)观察镀层磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌

图1和2所示分别为采用纯Ni镀层和不同电沉积 方式制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的表面形貌 SEM 像。由图1和2可以看出,纯Ni镀层的晶粒比较粗大、 组织不致密;而Ni-CeO₂纳米复合镀层晶粒细小且组 织致密度有所改善,其中超声辅助脉冲电沉积制备的



图1 纯 Ni 镀层的表面形貌 SEM 像

Fig. 1 SEM image of surface morphology of pure Ni coating





纳米复合镀层晶粒尺寸明显减小且组织更加致密。这 表明 CeO₂纳米颗粒与金属 Ni 共沉积细化了复合镀层 晶粒,而在脉冲电沉积中施加超声波能促使镀层晶粒 尺寸的进一步降低。超声辅助脉冲电沉积制备的复合 镀层的晶粒尺寸明显减小,除了纳米颗粒起到的细晶 作用外,还与脉冲电流、超声波的作用有关。脉冲电 流可以在接通瞬间,给电极以较直流高得多的瞬时电 流密度,提高电极的电化学极化,使得成核速率远大 于晶粒生长速率,因而使镀层晶粒得到细化;断开后, 阴极周围的放电离子恢复到初始浓度,浓差极化消除, 且使吸附在阴极上的杂质、气泡等脱附,产生均匀细 致的镀层^[12]。

图 3 所示为采用不同电沉积方式制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的 Ce 元素面扫描像。由图 3 可以看出, 在超声辅助脉冲电沉积制备的复合镀层中, CeO₂ 纳米 颗粒的分布更加均匀(见图 3(c))。 这是由于超声波的 强力搅拌作用可使纳米颗粒宏观上均匀分散于镀液





中,而超声空化效应所产生的微射流可以将团聚的纳 米颗粒团强行粉碎为较小的纳米颗粒团或单个的纳米 颗粒,在声流扰动作用下进一步促使 CeO₂ 纳米颗粒 均匀地进入镀层^[12-13]。这些均匀分布的纳米颗粒增加 了 Ni 晶粒成核的晶核数,有效地抑制了晶粒增大。同 时,超声空化产生的高压激波和强烈的机械力可使粗 大的晶粒分裂,形成更小的晶核,提高形核率,从而 进一步细化了镀层晶粒^[11-12]。

2.2 镀层的显微硬度

表1列出了采用纯Ni镀层和不同电沉积方式制备 的 Ni-CeO₂纳米复合镀层的显微硬度测试结果。由表 1可以看出,Ni-CeO,纳米复合镀层的显微硬度明显比 纯 Ni 镀层的高, 且直流电沉积复合镀层、脉冲电沉积 复合镀层和超声辅助脉冲电沉积复合镀层的显微硬度 依次升高。分析认为,嵌入复合镀层中的 CeO₂ 纳米 颗粒能阻碍晶粒中的位错滑移,产生弥散强化效应, 从而使复合镀层的显微硬度明显高于纯镍镀层的显微 硬度[4-5]。从表 1 还可以看出, 超声辅助脉冲电沉积 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的微硬度最高,但是其纳米颗 粒的含量有所下降(与图 3 所示的 Ce 元素面扫描结果 一致)。这是由于超声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镀 液中,导致复合镀层中 CeO2 含量降低。但是,复合 镀层的显微硬度不仅取决于复合镀层中纳米颗粒的含 量,而且与纳米颗粒的分散程度有关^[12]。超声波作用 于电沉积过程虽然降低了复合镀层中纳米颗粒的含 量,但是促进了纳米颗粒在复合镀层中的均匀分布, 从而增强了纳米颗粒的弥散强化效应。因此,均匀分 布的纳米颗粒显著提高了复合镀层的显微硬度。此外, 超声波还可促使基质金属的晶粒进一步细化、晶体有 序生长、组织均匀致密,最终导致超声辅助脉冲电沉 积所得镀层的显微硬度明显增高。

表1 镀层中 CeO2颗粒含量及镀层的显微硬度

 Table 1
 CeO₂ content in coatings and microhardness of coatings

Coating	Electrodeposition method	w(CeO ₂)/%	Microhardness, HV
Ni	Direct current	0	257
Ni-CeO ₂	Direct current	2.69	452
Ni-CeO ₂	Pulse current	2.98	484
Ni-CeO ₂	Ultrasound+pulse current	2.10	588

2.3 镀层的摩擦磨损性能

图4所示为采用纯Ni镀层和不同电沉积方式制备 的 Ni-CeO₂纳米复合镀层的摩擦因数及磨损率。由图 4可以看出,复合镀层的摩擦因数均小于纯Ni镀层的, 且超声辅助脉冲电沉积复合镀层的摩擦因数最低。同 时,纯 Ni 镀层的磨损率最高,为 28.8 mg/min,而复 合镀层的磨损率明显降低; 当在脉冲电沉积中引入超 声波时,相应的复合镀层的磨损率最低,为 6.2 mg/min,显示出优良的耐磨损性能。这是由于在脉冲 电沉积条件下纳米颗粒的嵌入和超声波的作用,使得 镀层的晶粒尺寸和微观组织发生了变化,进而影响了 镀层的力学性能。超声波通过促使纳米颗粒在复合镀 层中的均匀分布,进一步加强了复合镀层的弥散强化 效应和细晶强化效应,从而提高了复合镀层的显微硬 度。根据经典 Archard 定律,在相同的试验条件下, 镀层的摩擦磨损性能与其硬度成正比,显微硬度的提 高有利于镀层摩擦磨损性能的改善^[16]。可见,在脉冲 电沉积过程中引入超声波,可改善纳米颗粒与基质金 属的共沉积行为,有效提高纳米复合镀层的摩擦磨损 性能。



图 4 纯 Ni 镀层和 Ni-CeO₂纳米复合镀层的摩擦因数及磨 损率

Fig.4 Friction coefficient and wear rate of pure Ni coating and Ni-CeO₂ nanocomposite coatings: (a) Pure Ni, direct current; (b) Ni-CeO₂, direct current; (c) Ni-CeO₂, pulse current; (d) Ni-CeO₂, ultrasound+pulse current

图 5 所示为采用纯 Ni 镀层和不同电沉积方式制备 的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的磨损表面 SEM 像。由图 5 可以看出,纯 Ni 镀层存在较多的撕裂和明显的塑性流 变迹象,呈现剥层磨损特征(见图 5(a))。这主要是由于 纯 Ni 镀层硬度较低,承载能力和抗剪切能力较差,在 摩擦热的作用下易发生软化,造成镀层塑性流变而引



图 5 纯 Ni 镀层和 Ni-CeO₂纳米复合镀层磨损表面 SEM 像 Fig.5 SEM images of worn surfaces of pure Ni coating and Ni-CeO₂ nanocomposite coatings: (a) Pure Ni, direct current; (b) Ni-CeO₂, direct current; (c) Ni-CeO₂, pulse current; (d) Ni-CeO₂, ultrasound+pulse current

起材料剥落。采用直流电沉积和脉冲电沉积制备的纳 米复合镀层磨损表面撕裂剥落和塑性流变迹象逐渐减 轻(见图 5(b)和(c)),其磨损形式均为粘着磨损。超声 辅助脉冲电沉积制备的复合镀层磨损表面存在犁沟和 少量粘着迹象(见图 5(d)),其磨损形式以磨粒磨损为 主,并伴有一定程度的粘着磨损。可见,由于 CeO₂ 纳米颗粒均匀弥散分布于镀层中和超声波的作用,增 加了复合镀层的硬度,从而提高了复合镀层的承载能 力和抗塑性流变能力,改善了复合镀层的抗磨性能。 这与其相应的耐磨损性能相一致(见图 4)。

综上所述,采用超声辅助脉冲电沉积制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层具有优良的摩擦磨损性能,主 要归因于 CeO₂ 纳米颗粒的弥散强化效应和基质金属 Ni 晶粒的细化。一方面,超声波的强力搅拌作用和超 声空化效应促使纳米颗粒在镀层中分布更加均匀,纳 米颗粒附近的金属晶格发生严重畸变,缺陷增多,基 体 Ni 位错运动和变形受阻,Ni-CeO₂纳米复合镀层的 耐磨损性能提高;另一方面,在脉冲电流和超声空化 效应的共同作用下,基质金属 Ni 晶体有序生长,晶粒 得到进一步细化,组织更致密,复合镀层组织的细化 致密有利于明显提高其屈服强度,从而增强其耐磨损 能力。总体而言,在 CeO₂ 纳米颗粒、脉冲电流和超 声波的综合作用下,Ni-CeO₂ 纳米复合镀层不仅具有 更高的硬度,而且镀层表面晶粒细小,组织致密,提 高了镀层的均匀承载能力和抗塑性流变能力,减少了 摩擦面粘着区的扩展和剥落,从而减轻了镀层摩擦磨 损。可见,在脉冲电沉积过程中施加超声波,促使纳 米颗粒分布均匀以增强弥散强化效应,同时进一步细 化基质金属晶粒,可以显著提高纳米复合镀层的摩擦 磨损性能。

3 结论

1) 在 CeO₂ 纳米颗粒与金属 Ni 的脉冲电沉积过程 中引入超声波,可以促使纳米颗粒在镀层中分布均匀, 增强 CeO₂ 纳米颗粒的弥散强化效应,同时使得基质 金属晶粒进一步细化,有利于纳米复合镀层摩擦磨损 性能的改善。

2) 采用直流电沉积、脉冲电沉积和超声辅助脉冲 电沉积 3 种方式制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的摩擦 因数和磨损率均比纯 Ni 镀层的低,其中,超声辅助脉 冲电沉积制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的摩擦因数最 低、耐磨损性能最佳。 3)与直流电沉积和脉冲电沉积两种方式相比,超 声辅助脉冲电沉积制备的 Ni-CeO₂ 纳米复合镀层的晶 粒更加细小、显微硬度更高,因而具有更佳的摩擦磨 损性能。这表明在脉冲电沉积中引入超声波可以增强 弥散强化效应和细晶强化效应而导致纳米复合镀层磨 损机理发生明显改变,从而显著减轻纳米复合镀层的 摩擦磨损。

REFERENCES

- [1] 陈 杨,陈志刚,陈 丰,刘 强,陈爱莲. 纳米 CeO₂ 及其复合 催化剂的制备及对 CO 氧化的催化性能[J]. 中国有色金属学 报, 2009, 19(2): 298-302.
 CHEN Yang, CHEN Zhi-gang, CHEN Feng, LIU Qiang, CHEN Ai-lian. Preparation and catalytic performance for CO oxidation of nano-CeO₂ and its composite catalysts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 298-302.
- [2] ZEC S, BOŠKOVIĆ S, KALUĐEROVIĆ B, BOGDANOV Ž, POPOVIĆ N. Chemical reduction of nanocrystalline CeO₂[J]. Ceramics International, 2009, 35: 195–198.
- [3] 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 Yue-bo, ZHANG Hai-jun. Friction and wear resistance of the as Co-deposited Ni-CeO₂ nanocomposite coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(3): 448-451.
- [4] 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 and Coatings Technology, 2006, 200: 6871–6880.
- [5] QU N S, ZHU D, CHAN K C. Fabrication of Ni-CeO₂ nanocomposite by electrodeposition[J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 1421–1425.
- [6] THIEMIG D, BUND A, TALBOT J B. Influence of hydrodynamics and pulse plating parameters on the electrodeposition of nickel-alumina nanocomposite films[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 2491–2498.
- [7] CHEN L, WANG L P, ZENG Z X, XU T. Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 599–605.
- [8] 石淑云,马文英,常立民,陈丹,王丽梅.电沉积方式对 Ni-nanoAl₂O₃复合镀层组织结构和耐蚀性能的影响[J].应用

化学, 2008, 25(12): 1499-1501.

SHI Shu-yun, MA Wen-ying, CHANG Li-min, CHEN Dan, WANG Li-mei. Effects of different electro-deposition methods on microstructure and corrosion resistance of Ni-nanoAl₂O₃ composite coating[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25(12): 1499–1501.

- [9] 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: 5910–5916.
- [10] WANG W, HOU F Y, WANG H, GUO H T. Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 613–618.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.

- [15] 薛玉君,刘红彬,兰明明,库祥臣,李济顺. 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. 中国有色金 属学报, 2010, 20(8): 1599-1604.
 XUE Yu-jun, LIU Hong-bin, LAN Ming-ming, KU Xiang-chen, LI Ji-shun. High temperature oxidation resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings by pulse electrodeposition under ultrasound condition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(8): 1599-1604.
- [16] JEONG D H, GONZALES F, PALUMBO G, AUST K T, ERB U. The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 493–499.

(编辑 何学锋)