

超声电沉积制备 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层及其结构和性能的研究

司东宏^{1,2}, 薛玉君^{1,2}, 申晨¹

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

[摘要] 制备了纯 Ni 镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层,并在沉积过程中引入超声波制备了超声 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层,对比分析了 3 种镀层的微观结构及高温抗氧化性、显微硬度、耐磨性。结果表明,超声电沉积 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层晶粒尺寸细小,具有良好的高温抗氧化性能、高的显微硬度和优良的耐磨性,并进一步分析了纳米颗粒和超声波在提高镀层性能方面所起的作用。

[关键词] 复合电沉积; 超声波; Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层; 微观结构; 性能

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0010-03

Study on Microstructure and Properties of Ni-ZrO₂ Nanocomposite Coatings Prepared by Ultrasonic Electrodeposition

SI Dong-hong^{1,2}, XUE Yu-jun^{1,2}, SHEN Chen¹

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

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

[Abstract] Pure Ni coating and Ni-ZrO₂ nanocomposite coating were prepared. Meanwhile, the Ni-ZrO₂ nanocomposite coatings were prepared by introducing ultrasound into the electrodeposition. The microstructure, the high temperature oxidation resistance, microhardness and wear resistance of the three coatings were investigated comparatively. It is found that the Ni-ZrO₂ nanocomposite coating prepared by ultrasonic electrodeposition shows refined grains, and exhibits a good high temperature oxidation resistance, high microhardness and excellent wear resistance. Effect of nanoparticles and ultrasonic on improvement in properties of coatings were further analyzed.

[Key words] composite electrodeposition; ultrasonic; Ni-ZrO₂ nanocomposite coatings; microstructure; properties

复合电沉积技术具有设备简单、操作温度低、耗能少等优点,在制备复合镀层领域应用较广。利用复合电沉积技术,可使具有特殊物理化学性质的纳米颗粒与基体金属共沉积,从而获得多项性能优良的纳米复合镀层^[1-3]。ZrO₂ 纳米颗粒具有硬度高、强度高、熔点高、热稳定性优良以及耐化学腐蚀性好等特点,已被应用于机械、电子、耐火材料和陶瓷等领域。有研究表明^[4-6],在电镀 Ni 过程中引入 ZrO₂ 纳米颗粒进行复合电镀,可以获得性能优良的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层。

在复合电沉积过程中引入超声波,利用超声波的强力搅拌作用和空化效应,可以有效抑制纳米颗粒团聚,清洁阴极表面,优化电沉积条件,从而细化纳米复合镀层晶粒,提高镀层性能^[7-10]。目前,将超声波应用于制备 Zn-Ni-Al₂O₃, Ni-TiN, Ni-CeO₂ 等纳米复合镀层

的研究较多^[8-10],而超声电沉积 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层结构与性能的研究却鲜见报道。因此,文中采用超声电沉积技术制备了 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层,并对其微观结构、高温抗氧化性、显微硬度和耐磨性能进行了研究。

1 试验

1.1 镀层的制备

电沉积试验中,阴、阳极材料分别为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢片和电解镍板,阴、阳极面积之比为 2:3,极间距为 30 mm。配制镀液所用试剂均为分析纯,基础镀液组成为:300 g/L Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O,30 g/L H₃BO₃,10 g/L NH₄Cl,C₁₂H₂₅SO₄Na 适量。制备复合镀层时,选用平均粒径为 65 nm 的 ZrO₂ 纳米颗粒,

[收稿日期] 2010-04-08; **[修回日期]** 2010-05-04

[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重点项目(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项目(2009-7)

[作者简介] 司东宏(1962—),男,河南洛阳人,高级工程师,主要从事表面工程及其应用技术研究。

其添加量为 30 g/L。电镀电源为 WYJ-3010 型直流稳压稳流电源,用 KQ-300VDB 型三频数控超声波清洗器作为超声波发生装置和控温装置,镀液搅拌采用 EMS-12 型遥控潜水磁力搅拌器。电沉积工艺参数如下:镀液温度 40~50 ℃,阴极电流密度 4 A/dm²,pH 值 3.6~4.0,搅拌速度 1 000 r/min,超声波频率 45 kHz,超声波功率 300 W。为使纳米颗粒充分润湿且均匀分散于镀液中,电沉积之前需对镀液搅拌 2 h。

1.2 镀层性能测试

采用 JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)对镀层微观结构进行分析。镀层的高温抗氧化性能测试在 KSS-1700 型智能马弗炉中进行,方法为:将镀层试样分别在 200,400,600,800 ℃下保温 2 h,随炉冷却至室温。用 CPA225D 型电子分析天平(精度 0.000 01 g)测量试样氧化前后的质量,计算氧化增重。用 Bruker D8 Advance 型转靶 X 射线衍射仪(XRD)分析镀层氧化后的微观结构,旋转靶为铜靶,Cu-K α 为激发源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步长 0.02°,扫描速度 2.4 (°)/min。采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察镀层氧化后的表面形貌。

采用 HVS-1000 型数显显微硬度计测定镀层的显微硬度,加载载荷为 0.49 N,保持时间为 10 s。测量时,选择试样的中央和四角边缘处进行测定,取其平均值作为镀层试样的显微硬度值。

在 QG-700 型销盘式摩擦磨损试验机上测试镀层的耐磨性,试验参数为:室温(20 ℃),干摩擦,加载载荷 0.5 kg,相对滑动速度 700 r/min,试验时间 10 min,对磨偶件为圆柱销状 CrNiMn 钢,硬度 HRC56~59,表面粗糙度 $Ra=0.2\sim0.4\ \mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 镀层的微观结构

图 1 为纯 Ni 镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的 TEM 微观结构。可以看出,纯 Ni 镀层晶粒尺寸较大,约为 300~350 nm,见图 1a;添加了 ZrO₂ 纳米颗粒后,在无超声条件下制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的晶粒尺寸有所减小,约为 100~200 nm,见图 1b。这表明 ZrO₂ 纳米颗粒的加入对镀层的微观结构产生了较大影响。在镀层的结晶过程中,成核速度和晶粒生长的速度决定基质晶粒的大小:成核速度快,则晶粒细小;生长速度快,则晶粒粗大。共沉积的纳米颗粒既可以充当新的成核点,又打断了金属晶粒本身的生长,从而提高了成核速度,减小了晶粒尺寸^[11]。而超声电沉积制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的晶粒尺寸更为细小,约为 40

~80 nm,见图 1c。这是由于超声波能够减小扩散层厚度,降低浓差极化,使成核速度大于晶体生长速度,从而进一步细化基质金属的晶粒^[12];同时,超声波所产生的强大冲击波冲刷电极表面,不利于积瘤、针孔等沉积缺陷的出现,使得镀层形成的晶粒越来越细小^[9]。

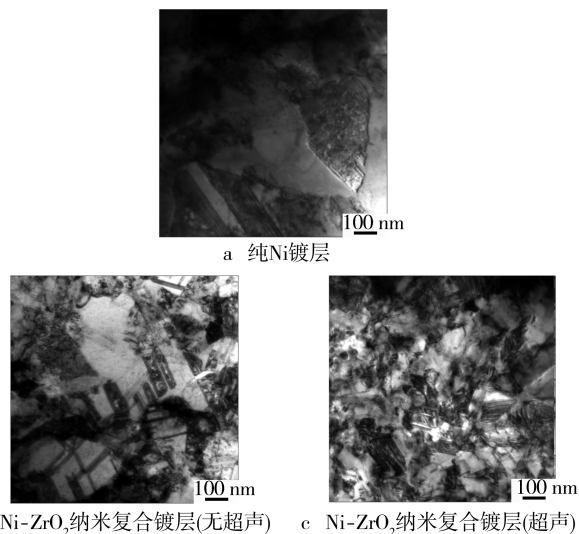


图 1 镀层的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of coatings

2.2 镀层的高温抗氧化性

表 1 为不同温度下纯 Ni 镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的氧化增重。可以看出,3 种镀层在 200 ℃的氧化增重相当,随着温度升高,尤其是在 800 ℃进行氧化时,超声电沉积制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的抗氧化能力明显高于其它 2 种镀层。

表 1 不同温度下镀层的氧化增重

Tab. 1 Mass gain of coatings at different temperatures

温度 /℃	氧化增重/(mg·cm ⁻² ·h ⁻¹)		
	纯 Ni 镀层	Ni-ZrO ₂ 镀层 (无超声)	Ni-ZrO ₂ 镀层 (超声)
200	0.017	0.017	0.017
400	0.050	0.033	0.033
600	0.233	0.167	0.133
800	0.833	0.766	0.566

图 2 为纯 Ni 镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层在 800 ℃氧化后的 XRD 图谱。由于复合镀层中 ZrO₂ 纳米颗粒含量较低,所用 X 射线衍射仪的灵敏度达不到,因此没有测出 Zr 元素的信息。从图 2 可以看出,超声电沉积制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层在高温下的氧化产物 NiO 较少,表现出良好的高温抗氧化性能,与氧化增重的分析结果一致。

图 3 为纯 Ni 镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层在 800 ℃氧化后的表面形貌。可以看出,纯 Ni 镀层高温氧化后表面存在大量气孔,组织较为疏松,见图 3a。这是

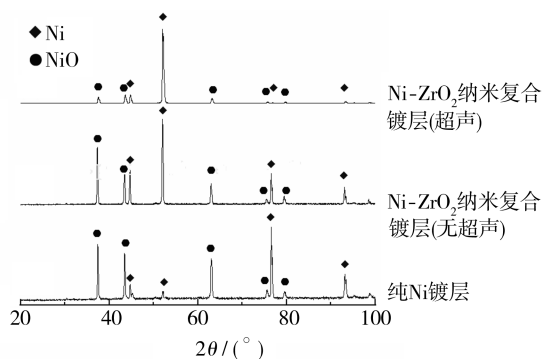
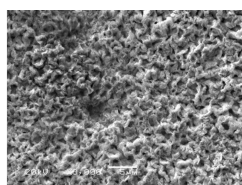


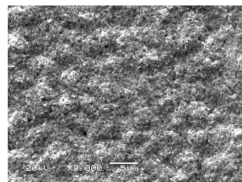
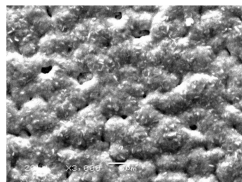
图2 镀层在 800 ℃氧化 2 h 后的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of coatings oxidized at 800 ℃ for 2 h

由于在高温下,氧分子在保护膜形成之前就迅速扩散到了纯 Ni 镀层中,导致纯 Ni 镀层的高温抗氧化性较差^[13]。无超声制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层表面的气孔显著减少,有粒状氧化产物,见图 3b;而超声电沉积制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层表面晶粒细小,只有较少的氧化产物和较小的气孔,见图 3c。这是由于复合镀层中的纳米颗粒为氧化物的生长提供了大量优先形核位置,促进了保护性氧化膜的形核与长大,提高了镀层的高温抗氧化性能;此外,超声波进一步细化了镀层的晶粒,使得镀层在高温下更易于形成较薄的细晶氧化膜,阻止氧元素向内扩散,从而显著降低了复合镀层的氧化速率,进一步提高了复合镀层的抗氧化性^[14-15]。



a 纯Ni镀层



b Ni-ZrO₂纳米复合镀层(无超声) c Ni-ZrO₂纳米复合镀层(超声)

图3 镀层在 800 ℃氧化 2 h 后的表面形貌

Fig. 3 Surface micrographs of coatings oxidized at 800 ℃ for 2 h

2.3 镀层的显微硬度和耐磨性

表 2 列出了纯 Ni 镀层和 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的显微硬度和磨损率。相比之下,纯 Ni 镀层的显微硬度最低,磨损率最高;超声波电沉积制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的显微硬度最高,磨损率最低。纯 Ni 镀层由于显微硬度较低,承载能力和抗变形能力差,所以在干摩擦条件下易发生软化粘着,故其耐磨性较差。在镀层中引入纳米 ZrO₂ 颗粒后,纳米颗粒作为复合镀

层的弥散增强相,有效阻碍了镀层内部位错的移动和微裂纹的扩展,起到了弥散强化作用;同时,纳米微粒嵌入金属基质中引起晶体结构的畸变,使晶格扭曲产生位错强化,引起应变强化作用,也可提高镀层的显微硬度和耐磨性^[16]。而在复合电沉积过程中引入超声波可进一步降低复合镀层的晶粒尺寸,促进细晶强化效应,从而进一步提高复合镀层的硬度,增强镀层的承载能力和抗塑性流变能力,进而大大提高镀层的耐磨性^[17-18]。因此,超声电沉积制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层具有高的显微硬度和优良的耐磨性。

表 2 镀层的显微硬度和磨损率

Tab. 2 Microhardness and wear rate of coatings

镀层	硬度 HV	磨损率 (mg·min ⁻¹)
纯 Ni 镀层	295	23
Ni-ZrO ₂ 纳米复合镀层(无超声)	497	16
Ni-ZrO ₂ 纳米复合镀层(超声)	604	13

3 结论

1) 与纯 Ni 镀层相比,添加纳米颗粒后制备的 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的晶粒尺寸有所减小,而在电沉积过程中引入超声波后制备的复合镀层晶粒尺寸更为细小。

2) 超声电沉积 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层的高温氧化增重小,氧化产物少,表现出良好的高温抗氧化性能。这是因为 ZrO₂ 纳米颗粒可促进保护性氧化膜的形核与长大,提高镀层的高温抗氧化性能;而超声波进一步细化了镀层晶粒,使得镀层在高温下更易于形成较薄的细晶氧化膜,显著降低复合镀层的氧化速率。

3) 复合镀层中的纳米颗粒可产生弥散强化效应,超声波可进一步促进细晶强化效应,这 2 种强化效应的共同作用使得超声电沉积 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层具有高的显微硬度和优良的耐磨性。

[参 考 文 献]

- [1] Beneaa L, Wengerb F, Ponthiaux P, et al. Tribocorrosion Behaviour of Ni-SiC Nano-structured Composite Coatings Obtained by Electrodeposition[J]. Wear, 2009, 266: 398-405.
- [2] 张文峰,李建蓉. 纳米颗粒对复合电铸层中基质金属择优取向的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 33-36.
- [3] Cheng Y H, Browne T, Heckerman B, et al. Mechanical and Tribological Properties of Nanocomposite TiSiN Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 2 123-2 129.

表 4 促进剂用量对快干性的影响
Tab.4 The effect of use amount of auxiliary agent on the quick drying function of poly-putty

$\omega_{\text{促进剂}}/\%$	固化时间/min	表干时间/min
1.4	60~62	15~16
1.6	60~61	14~15
1.8	55~59	12~13
2.0	52~54	10~12

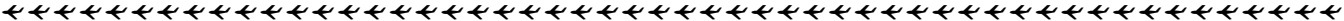
成浪费。一般用量 1.6% 左右比较合适。

2.4 固化剂类型

与原子灰配套使用的固化剂通常有过氧化苯甲酰、过氧化环甲乙酮和过氧化环己酮。用量通常为原子灰质量的 2%~3%。它们都是过氧化物,在不饱和聚酯树脂的交联聚合反应中起引发聚合的作用。不同固化剂对原子灰综合性能影响见表 5。

表 5 固化剂类型对原子灰综合性能的影响
Tab.5 The effect of curing agent type on the compositive function of poly-putty

固化剂名称	固化时间/min	表干时间/min	批灰性	打磨性
过氧化苯甲酰	40~41	4~6	一般	一般
过氧化甲乙酮	50~52	6~9	较好	较好
过氧化环己酮	60~63	9~12	较好	较好



(上接第 12 页)

[4] Wang W, Hou F Y, Wang H, et al. Fabrication and Characterization of Ni-ZrO₂ Composite Nano-coatings by Pulse Electrodeposition [J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 613—618.

[5] Hou F Y, Wang W, Guo H T. Effect of the Dispersibility of ZrO₂ Nanoparticles in Ni-ZrO₂ Electroplated Nanocomposite Coatings on the Mechanical Properties of Nanocomposite Coatings [J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 3 812—3 817.

[6] 张文峰, 朱荻. 基于脉冲电铸技术 Ni-ZrO₂ 纳米梯度功能材料的制备工艺 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1 090—1 094.

[7] Xia F F, Wu M H, Wang F, et al. Nanocomposite Ni-TiN Coatings Prepared by Ultrasonic Electrodeposition [J]. Current Applied Physics, 2009, 9: 44—47.

[8] Zheng H Y, An M Z, Lu J F. Surface Characterization of the Zn-Ni-Al₂O₃ Nanocomposite Coating Fabricated under Ultrasound Condition [J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 1 644—1 650.

[9] 雪金海, 吴蒙华, 夏法铎. 超声-电沉积 Ni-TiN 复合镀层组织和性能研究 [J]. 表面技术, 2009, 38(4): 13—15.

[10] 李济顺, 薛玉君, 兰明明, 等. 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—522.

[11] Zhou Y, Zhang H, Qian B. Friction and Wear Properties of the Co-deposited Ni-SiC Nanocomposite Coating [J].

从表 5 可以看出,使用不同的固化剂,由于表干时间与完全固化时间不同,而使批灰性和打磨性产生差异。一般来说,表干时间太短,是不适宜的。因为这样就会使批灰操作时间太短,施工很不方便,并造成太多浪费。根据施工现场经验,固化时间控制在 1~2 h,而表干时间相对稍长一些为好。从表 5 可见,过氧化环己酮最为合适。

3 结论

- 1) 控制原子灰综合性能的关键措施是,必须选用合适的树脂并使其用量控制在 28% 左右;控制苯乙烯的用量在 11% 左右、促进剂在 1.6% 左右即可,同时采用固化速度较好的过氧化环己酮作固化剂。
- 2) 采用上述措施制备出来的原子灰,涂刮性、打磨性等综合性能优良。

[参 考 文 献]

[1] 覃竹洲. 涂料工艺 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1997.

Applied Surface Science, 2007, 253: 8 335—8 339.

[12] 杨艳玲, 申勇峰, 陈进耿, 等. 超声波搅拌脉冲电镀法制备纳米镍 [J]. 金属学报, 2007, 43(8): 883—888.

[13] Zhou Y B, Ding Y Z. Oxidation Resistance of Co-deposited Ni-SiC Nanocomposite Coating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17: 925—928.

[14] Chang Y Y, Chang C P, Wang D Y, et al. High Temperature Oxidation Resistance of CrAlSiN Coatings Synthesized by a Cathodic Arc Deposition Process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461: 336—341.

[15] Zhou Y B, Chen H Y, Zhang H J, et al. Oxidation of Al₂O₃-dispersion Chromizing Coating by Pack-cementation at 800 °C [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: 598—602.

[16] 吴化, 李雪松, 严川伟, 等. 添加超硬纳米微粒复合镀层形成机理及耐磨性 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(6): 399—401.

[17] Zhou Y B, Zhao G G, Zhang H J. Fabrication and Wear Properties of Co-deposited Ni-Cr Nanocomposite Coatings [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 104—109.

[18] Vaezi M R, Sadrnezhaad S K, Nikzad L. Electrodeposition of Ni-SiC Nano-composite Coatings and Evaluation of Wear and Corrosion Resistance and Electroplating Characteristics [J]. Colloids and Surfaces A, 2008, 315: 176—182.