

纳米稀土 CeO_2 掺杂对 Ni-Fe-Co-P 合金 镀层性能的影响

傅秀清^{1,2}, 段双陆¹, 林尽染^{1,2}, 沈莫奇¹, 王清清¹

(1. 南京农业大学, 江苏 南京 210031)

(2. 江苏省智能化农业装备重点实验室, 江苏 南京 210031)

摘 要: 利用喷射电沉积技术制备了 Ni-Fe-Co-P- CeO_2 复合镀层。通过 SEM、XRD、EDS 等测试了复合镀层的表面形貌、截面形貌、物相结构和组成成分, 同时, 表征了复合镀层的硬度、耐磨和耐蚀性能, 探究和分析了纳米稀土 CeO_2 颗粒浓度对镀层性能的影响。结果表明: 该多元复合镀层为非晶态结构; 随着镀液中 CeO_2 颗粒浓度的增加, 复合镀层的显微硬度、耐磨性和耐蚀性均呈先增强后减弱的趋势; 镀液中 CeO_2 颗粒浓度为 1 g/L 时, 复合镀层的表面均匀致密, 其 $\text{HV}_{0.1}$ 显微硬度达到最大值 5982 MPa, 且具有最优的耐磨和耐蚀性能。

关键词: 喷射电沉积; Ni-Fe-Co-P- CeO_2 复合镀层; 显微硬度; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2095-09

随着科技的发展, 传统的镍基镀层已满足不了工业的需求, 许多学者通过在电解液中引入钨、铜、铁、钴、锰等金属离子制备多元合金镀层, 使其具有良好的综合机械性能^[1-3]。喷射电沉积技术具有易控制、高效率、低成本和定域性等优点, 适用于合金镀层的制备^[4,5]。

研究表明, 将不溶性第二相颗粒共沉积到合金镀层中, 制备的复合镀层具有更优越的性能^[6]。稀土元素具有较大的原子半径、特殊的 4f 层电子结构、较低的电负性和活泼的化学性能, 微量的用量即有显著的效果, 被誉为“优异的多功能添加剂”^[7]。而稀土氧化物 CeO_2 因其具有独特的氧化性和极强的吸附性能, 可作为纳米颗粒增强相应用于各种领域^[8,9]。Qu 等^[10]率先采用电沉积方式制备了 Ni- CeO_2 镀层, 且随着 CeO_2 颗粒的加入, 镀层的硬度和摩擦磨损均有所改观; Wang 等^[11]进行了旋转交织喷射电沉积制备 Ni- CeO_2 复合镀层的工艺实验, 研究镀层的表面形貌和各项性能; 郑振等^[12]的研究表明, 不同粒径的 CeO_2 颗粒, 对 Zn-Ni/ CeO_2 镀层的耐蚀性影响不大, 纳米级的 CeO_2 颗粒的加入效果要优于微米级的。

目前, 学者对于镍基复合镀层的研究多集中于二元和三元合金镀层, 而对四元 Ni-Fe-Co-P 合金镀层的性能还缺乏了解。基于此, 本工作采用喷射电沉积技

术制备 Ni-Fe-Co-P- CeO_2 复合镀层, 探讨镀液中 CeO_2 颗粒浓度 (0, 0.5, 1, 1.5 g/L) 对镀层表面形貌和性能的影响, 并对复合镀层的耐磨性和耐腐蚀性进行分析, 为新型复合材料镀层的开发奠定基础。

1 实 验

基体材料为 25 mm×10 mm×8 mm 的 45[#]钢, 电镀液的配方如表 1 所示。实验中的 CeO_2 颗粒粒径为 100 nm, 镀液中 CeO_2 颗粒浓度分别为 0, 0.5, 1, 1.5 g/L。所用药品为分析纯, 用去离子水配制。阴极工件分别用 800#、1500# 的水砂纸打磨, 喷射电沉积加工之前对工件进行预处理: 电净除油→弱活化→强活化。每

表 1 镀液成分
Table 1 Composition of plating solution

Reagent	Content/g·L ⁻¹
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
H_3PO_3	30
H_3BO_3	30
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Citric acid)	10
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (Thiourea)	0.01
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (Sodium dodecyl sulfate)	0.08

收稿日期: 2019-06-08

基金项目: 中国博士后科学基金 (2017M621665); 江苏省博士后科学基金 (2018K022A); 南京农业大学创新训练计划 (1830B18)

作者简介: 傅秀清, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 南京农业大学工学院, 江苏 南京 210031, 电话: 025-58606580, E-mail: fuxiuqing@njau.edu.cn

个步骤结束以后均用去离子水冲洗干净。将完成前期处理的工件放入喷射电沉积实验装置中进行喷射电沉积。喷射电沉积过程中电流 0.6 A, 镀液 pH 为 1.0~1.5, 镀液温度 60 °C, 施镀时间 20 min。沉积结束后对工件进行超声波清洗和吹干处理, 并进行性能分析。

利用扫描电镜 (FEI-SEM, Quanta FEG250; 美国俄勒冈州 FEI 仪器公司) 观测镀层的表面形貌; 采用 EDS 能谱分析仪 (XFlash 5030 Bruker AXS, Inc., Berlin, Germany) 测定镀层的化学成分; 采用 X 射线衍射仪 (PANalytical X'pert; PANalytical Inc.) 对镀层的物相结构进行分析; 采用显微硬度测量仪 (Duramin-40; 丹麦施特鲁斯公司) 测量镀层表面的显微硬度, 测试载荷为 0.98 N, 载荷持续时间 15 s, 测定 5 个值, 取其平均值作为测定结果; 在 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪上进行摩擦磨损试验, 检测时通过直径为 4 mm 的 GCr15 磨球在镀层表面来回划刻 20 min, 划痕长度为 4 mm, 载荷为 3.136 N; 将 OLYMPUS LEXT4100 激光共聚焦显微镜 (日本奥林巴斯公司), 用于测量镀层表面划痕的尺寸参数。借助电化学工作站 CS350 来完成极化曲线和阻抗谱的测量并进行电化学腐蚀行为分析, 腐蚀介质为 50 g/L NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 镀层形貌分析

图 1 为镀液中不同 CeO_2 颗粒浓度下所制备的 Ni-Fe-Co-P- CeO_2 复合镀层的表面形貌。由图 1 所见,

采用喷射电沉积技术制备的镀层均呈现典型的胞状结构。这主要是工件表面的催化活性中心诱发镍、铁、钴和磷的沉积, 并形成固溶体, 其生长遵循二维晶核长大模型^[13]。随着沉积反应的进行, 逐渐形成胞状结构。图 1a 和 1e 为未掺杂 CeO_2 颗粒的合金镀层, 其中 1e 为胞状结构边界放大图。由图可以看出, 合金镀层表面有较多凸起和凹坑, 且边界被污染, 布满了许多微孔。这主要是由于喷射电沉积加工过程中, 电极表面析氢反应产生的气泡吸附在阴极表面, 未来得及上浮而遗留在阴极表面所产生的^[14]。当合金镀层中掺杂适量的 CeO_2 颗粒后的形貌见图 1b~1f, 其中 1f 为 CeO_2 颗粒浓度为 1 g/L 的复合镀层胞状结构边界放大图。可以看出, 复合镀层的微观形貌有了一定的变化, 表面气孔等缺陷减少, 致密度也有了一定提高, 胞状结构边界洁净无微孔 (图 1f)。图 1 的结果表明, 在镀液中添加一定量的 CeO_2 颗粒能明显提高合金镀层的表面质量。对比图 1b、1c 和 1d 可知, 镀液中 CeO_2 颗粒浓度为 1 g/L 的复合镀层表面结构紧凑, 胞状结构紧密排列且边界较模糊^[15]。而继续增加 CeO_2 颗粒浓度, 复合镀层表面致密性有所下降, 胞状结构分布不均匀, 且有较明显的团聚现象。图 2 为不同 CeO_2 颗粒浓度下制备的镀层的截面形貌。由图 2 可见, 镀层结构均匀紧凑, 且与基体结合紧密, 并无明显的裂纹和剥落区出现。分析认为, 由于 CeO_2 颗粒具有特殊的 4f 电子结构, 加入镀液后, 在合金中的分布是不均匀的, 往往偏聚于高能缺陷区域, 能够在喷射电沉积的

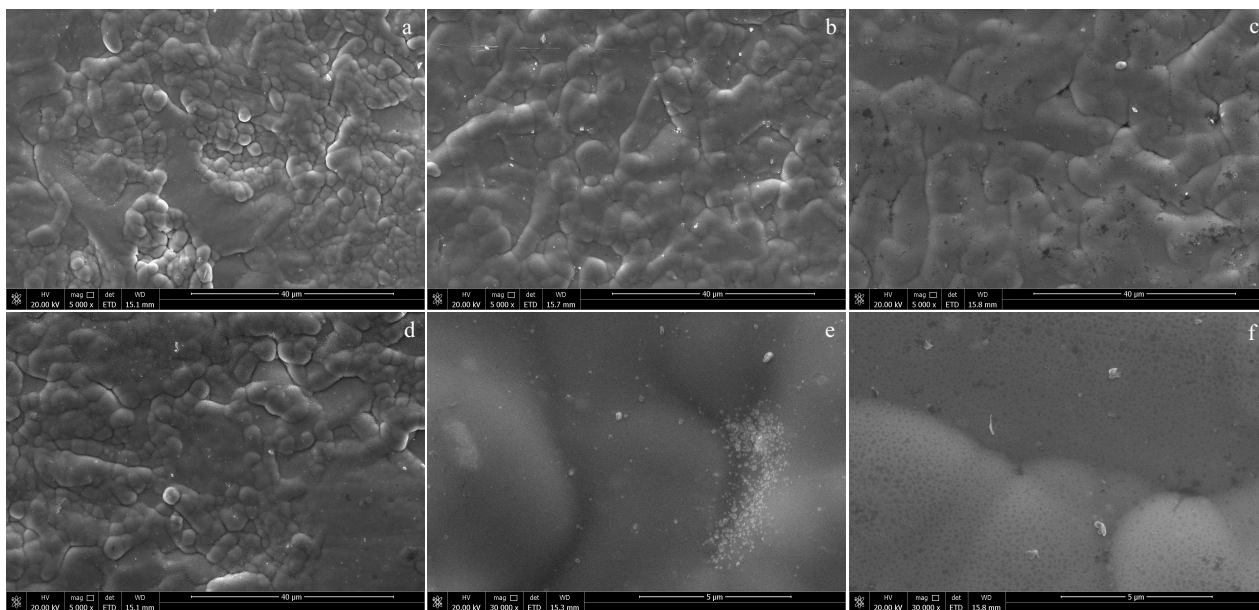
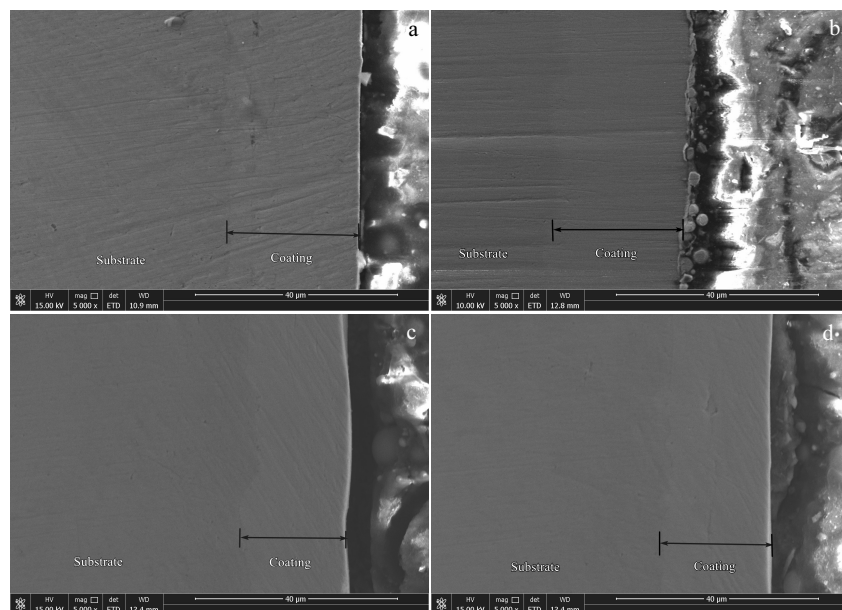


图 1 不同 CeO_2 颗粒浓度下镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of coatings with different concentrations of CeO_2 : (a, e) 0 g/L, (b) 0.5 g/L, (c, f) 1 g/L, and (d) 1.5 g/L

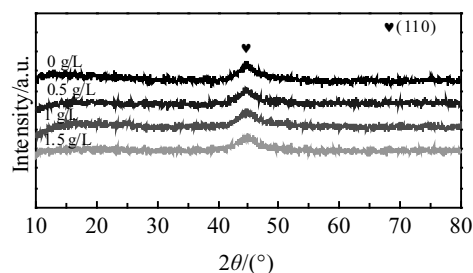
图2 不同 CeO_2 颗粒浓度下镀层的截面形貌Fig.2 Section morphologies of coatings with different concentrations of CeO_2 : (a) 0 g/L, (b) 0.5 g/L, (c) 1 g/L, and (d) 1.5 g/L

过程中作为弥散质点而有助于阻碍胞状结构的长大。随着 CeO_2 颗粒浓度的增加,复合镀层的胞状结构逐渐细小,而复合镀层也更加致密。且 Ce^{4+} 的存在也加速镀液中氢的逸出,这有利于镀液中夹杂物的上浮^[16-18]。而当 CeO_2 颗粒过量时,其在金属基体表面过量吸附,导致基体表面活性位点被掩盖而失去活性,从而大大减少甚至抑制了成核位点,不均匀的纳米粒子团聚块沉积到镀层表面容易形成较大的凸起,影响镀层的质量, CeO_2 颗粒的作用优势反而不明显。

2.2 镀层的物相结构及成分分析

图3为不同 CeO_2 颗粒浓度下 Ni-Fe-Co-P 合金镀层的 XRD 图谱。从图中可以看出,喷射电沉积制备的 Ni-Fe-Co-P 合金镀层在 2θ 为 45° 附近出现宽泛的漫散射峰,此峰为取向 (110) 的 XRD 特征峰,体现了非晶衍射的特征。过渡族金属元素 Ni、Fe 和 Co 等与类金属元素 P 等的电负性差异较大,原子间的相互作用力较强,在喷射电沉积的加工过程中易形成非晶态^[19];另外,各金属元素的原子半径差异较大,在沉积的过程中由于原子竞争表面活性质点,无序堆积的程度加大,也会促进非晶态的形成。

图4为镀液中不同 CeO_2 颗粒浓度制备的镀层经面扫之后的 EDS 能谱。可以看出,所有的能谱图中均出现了 Ni、Fe、Co、P 元素,且在镀液中加入适量的 CeO_2 颗粒后,镀层表面的能谱图出现微小的 Ce 元素峰(图4b~4d)。这说明已经在基体表面成功制备出四

图3 不同 CeO_2 颗粒浓度下镀层的 XRD 图谱Fig.3 XRD patterns of the coatings with different concentrations of CeO_2

元 Ni-Fe-Co-P 合金镀层和 Ni-Fe-Co-P- CeO_2 复合镀层。表2为镀层表面各元素的质量分数。由表2可见,在镀液中加入 CeO_2 颗粒对镀层中各元素均有不同程度的影响,随着 CeO_2 颗粒浓度的增加,元素 Ni、Co、P 的质量分数呈先上升后降低的规律,而 Fe 元素质量分数逐渐由 46.65% 降低到 35.45%。图5为镀层沉积速度的变化曲线。由图5可见,沉积速度随 CeO_2 颗粒浓度的增加而增加,当 CeO_2 颗粒浓度为 1 g/L 时沉积速度最大,随后逐渐变小。一般认为,由于稀土元素 Ce 是第三副族元素,具有较大的有效电荷数,表现出较强的吸附能力,能够加速电荷的运动,从而促进镀液中 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 等金属离子向阴极工件表面的迁移、还原和沉积。且当 CeO_2 颗粒浓度过大时,阴极表面析

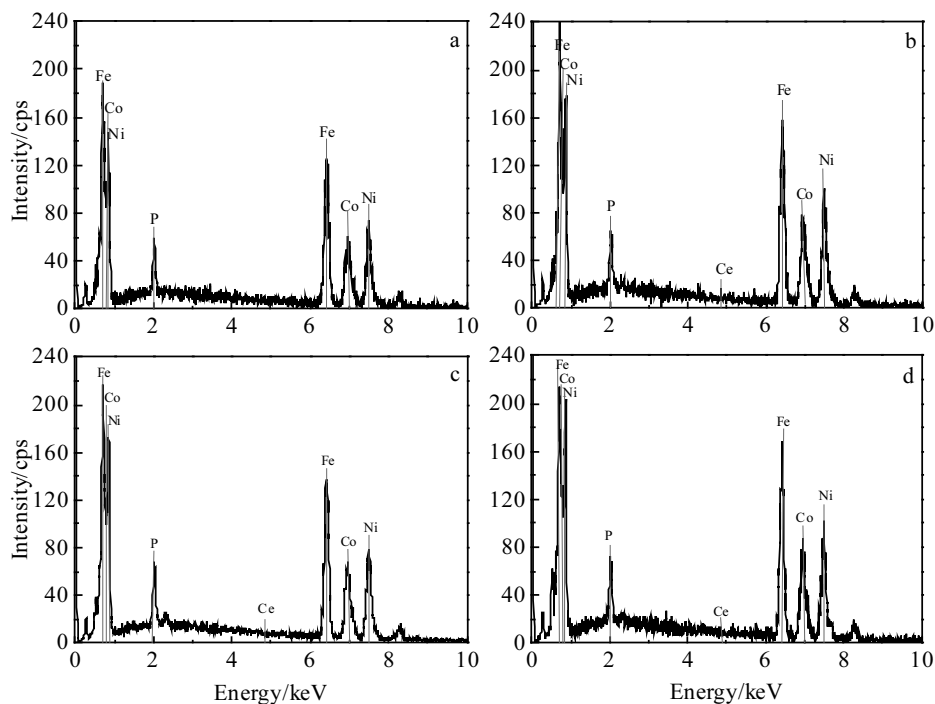
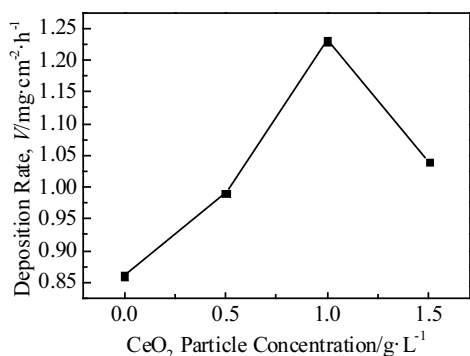
图 4 不同 CeO_2 颗粒浓度下镀层的 EDS 能谱

Fig.4 EDS spectra of coatings with different concentrations of CeO_2 : (a) 0 g/L, (b) 0.5 g/L, (c) 1 g/L, and (d) 1.5 g/L

表 2 镀层表面各元素质量分数

Table 2 Mass fractions of the surface elements of the coatings ($\omega/\%$)

CeO_2 content/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.5	1	1.5
Fe	46.65	39.76	38.74	35.45
Ni	29.36	31.92	35.38	33.92
Co	20.59	22.67	23.83	23.14
P	2.67	2.73	3.40	3.06
Ce	0.00	1.61	2.44	2.66

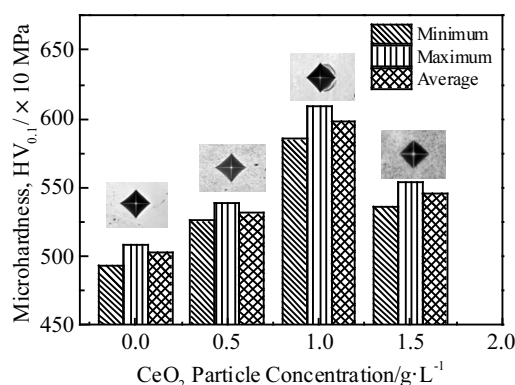
图 5 不同 CeO_2 浓度下镀层的沉积速度Fig.5 Deposition rates of coatings with different concentrations of CeO_2

氢反应加剧, Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 等离子的还原和沉积反而得到抑制, 镀层的沉积速度和镀层中元素质量分数

将减少。然而, 在本实验中, 在镀液中添加 CeO_2 颗粒却抑制 Fe 的沉积。这是由于 Ni-Fe-Co-P 合金镀层属于异常共沉积, Fe 的沉积过程中易形成中间产物 $\text{FeOH}^{[20]}$, 而 CeO_2 具有较强的阴极吸附能力, 其与 FeOH 竞争表面活性质点, 从而阻碍 Fe 的析出过程, 导致镀层中 Fe 元素的质量分数逐渐降低, 这与其他学者的研究结果相似^[21]。

2.3 镀层的显微硬度分析

试验测得 45 钢基体的 $\text{HV}_{0.1}$ 显微硬度为 1538 MPa, 由图 6 镀层的显微硬度可见, 复合镀层的显微硬度随着镀液中 CeO_2 颗粒浓度的增加呈现先上升后降低的趋势, 其数值处于 5000 到 6000 MPa 之间, 得到大幅度的提升。且当共沉积 1 g/L 的 CeO_2 颗粒时, 复合镀层的 $\text{HV}_{0.1}$ 显微硬度平均值为 5982 MPa, 相比于纯 Ni-Fe-Co-P 合金镀层 (5030 MPa) 有近 18.93% 的提升, 提升效果显著。但当 CeO_2 颗粒浓度为 1.5 g/L 时, 过量的 CeO_2 颗粒发生团聚, 使得复合镀层的质量变差, 显微硬度有所下降。究其原因, 可能是弥散在镀液中的 CeO_2 颗粒以微小的固态质点在基体表面上偏聚阻碍胞状结构的长大, 而且偏聚于边界的稀土氧化物还与边界处的杂质原子形成稀土化合物相, 有效地对边界起钉扎作用; 同时 CeO_2 颗粒与镍基镀层中的其他元素形成高熔点、高硬度和高弥散度的化合物, 将使合金的强度和硬度大幅提高^[22]。

图 6 不同 CeO_2 浓度下镀层的显微硬度Fig.6 Microhardness $\text{HV}_{0.1}$ of coatings with different concentrations of CeO_2

2.4 镀层的耐磨性分析

通过共聚焦显微镜来表征不同 CeO_2 颗粒浓度镀层

的磨痕三维形貌如图 7 和表 3。可以看出,随着 CeO_2 颗粒浓度的增加,镀层的磨痕宽度、深度和截面积均呈先下降后上升的规律。当镀液中 CeO_2 颗粒浓度达到 1 g/L 时,磨痕宽度、深度和截面积最小。相同磨痕长度下,截面积最小的复合镀层的磨损量最小,复合镀层具有最佳的耐磨性能。但是,当 CeO_2 颗粒浓度增加到 1.5 g/L 时,复合镀层的磨痕宽度、深度和截面积反而有所增加。由于 CeO_2 颗粒浓度的不同, CeO_2 颗粒在镀层中的聚集状态有所改变,随着镀液中 CeO_2 颗粒浓度的增加,复合镀层在一定程度上兼有合金和固体颗粒的双重性能,使得摩擦表面的黏着面积减少,且基质金属对颗粒的嵌合作用增强,二者的协同作用使得镀层耐磨性能大大提升^[23]。

磨损试验后,对镀层表面的磨痕进行分析,所得到的磨痕形貌如图 8 所示。从图 8a 中可以看出,镀层表面出现大量并行排列的犁沟,犁沟附近存在隆起和剥落划痕,磨损形式以黏着磨损为主。这是因为纯 Ni-Fe-Co-P

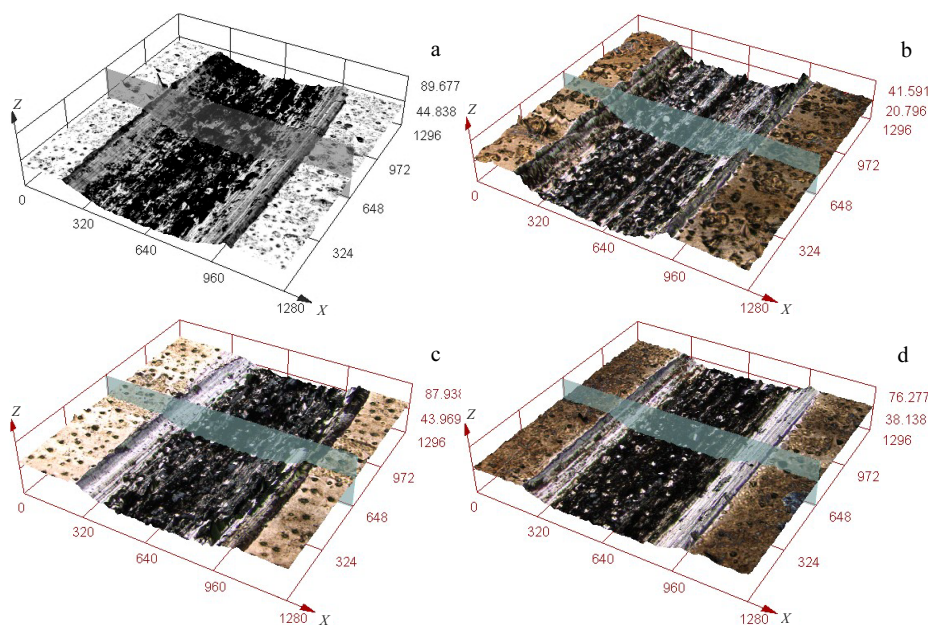
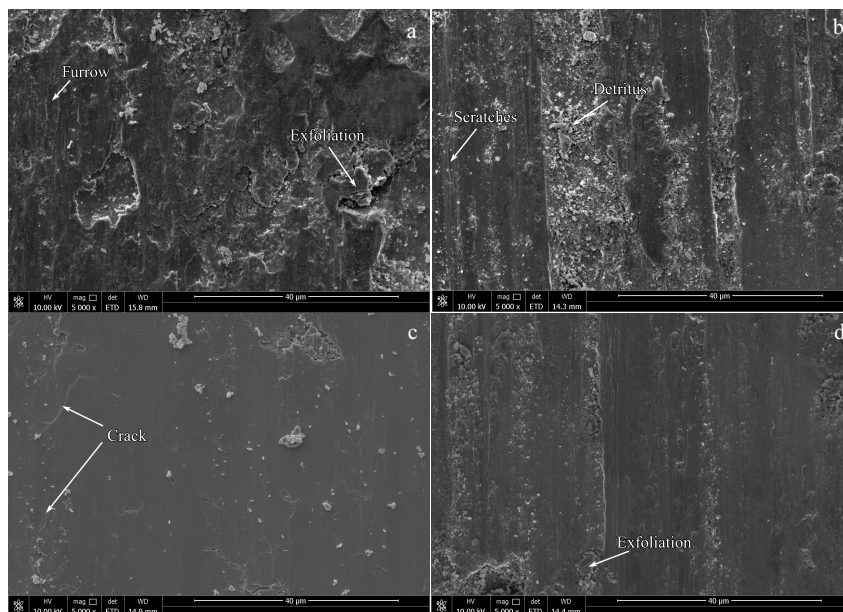
图 7 不同 CeO_2 颗粒浓度下镀层磨痕的三维形貌Fig.7 3D morphologies of wear marks of coatings with different concentrations of CeO_2 : (a) 0 g/L, (b) 0.5 g/L, (c) 1 g/L, and (d) 1.5 g/L

表 3 磨痕截面参数

Table 3 Parameter of wear mark section

CeO_2 content/g·L ⁻¹	Width/ μm	Depth/ μm	Scratch area/ μm^2
0	802.909	22.542	15 275.082
0.5	756.586	16.999	12 577.021
1	721.380	14.174	10 984.731
1.5	741.263	15.443	11 341.360

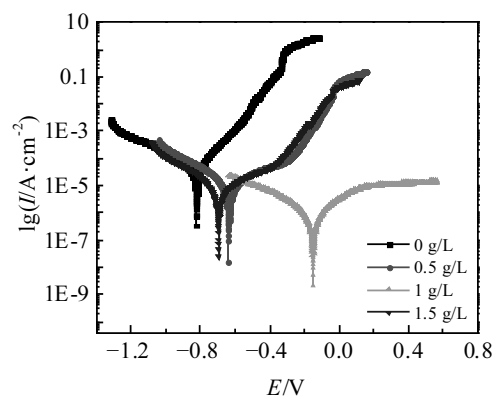
合金镀层在摩擦热的作用下发生软化,在试验中产生较大的塑性变形,一些凸起的粘结点被剪切掉,从材料表面流失或者转移到另一表面,从而产生黏着磨损,造成局部脱落。在长时间剪切应力的作用下,材料的塑性变形达到极限,不足以承受全部的外加载荷,最终产生疲劳磨损而剥落^[24]。而镀液中添加适量的 CeO_2 颗粒后镀层的撕裂剥落和塑性变形现象减轻,磨损形式也逐渐由

图 8 不同 CeO_2 浓度下镀层的磨痕形貌Fig.8 Wear mark morphologies of coatings with different concentrations of CeO_2 : (a) 0 g/L, (b) 0.5 g/L, (c) 1 g/L, and (d) 1.5 g/L

黏着磨损转变为磨粒磨损。虽然复合镀层表面有少量裂纹出现,但磨损状况得到改善。而当镀液中 CeO_2 颗粒浓度达到 1 g/L 时,表面呈现出由于磨粒磨损而造成的轻微划痕,没有明显的犁沟和剥落区出现,如图 8c 所示。稀土元素化学活性强,在摩擦表面熔点低,其氧化物 CeO_2 用作添加剂时可起到润滑作用。在摩擦过程中,适量的硬质颗粒 CeO_2 由于层间剪切力小,易于滑动,起到“微滚珠^[25]”作用,同时填充了磨损表面的凹陷,在镀层和摩擦副的摩擦过程中起到了支撑承载作用,摩擦副表面微凸体对镀层的犁削作用受到抑制,磨损程度大大降低。另外, CeO_2 颗粒的弥散强化和粘性钉扎作用,可大幅度提高镀层显微硬度。根据经典的 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^[26]。但随着 CeO_2 颗粒浓度的继续增加,过量的 CeO_2 颗粒使得镀层内部应力集中,颗粒易从表面剥落,加剧磨粒磨损的程度,使得磨削更加剧烈,犁沟较为严重(图 8d)因而会降低镀层的耐磨性能。

2.5 镀层的耐蚀性分析

图 9 为经喷射电沉积制得的工件在 50 g/L NaCl 溶液中的 Tafel 极化曲线。依据极化曲线外延法和借助 Cview 软件计算得到的工件对应的腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流 I_{corr} 和腐蚀速率依次列于表 4。其中 B_a 为阳极极化斜率, B_c 为阴极极化斜率。由图 9 和表 4 可以清楚地看到,添加纳米尺度的稀土氧化物 CeO_2 后,腐蚀

图 9 不同 CeO_2 浓度下镀层的极化曲线Fig.9 Polarization curves of coating with different concentrations of CeO_2

电位正移,腐蚀电流密度和腐蚀速率降低,镀层的耐蚀性能得到提升。并且随镀液中 CeO_2 颗粒浓度的增加,镀层的抗腐蚀能力增强,并在 CeO_2 颗粒浓度增至 1 g/L 时达到最佳,腐蚀电流密度由纯 Ni-Fe-Co-P 合金镀层的 $6.2947 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $6.8439 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。当镀液中 CeO_2 颗粒的浓度增加到 1.5 g/L 时,镀层的表面质量恶化,导致腐蚀电流密度和腐蚀速率增大,但仍低于未掺杂 CeO_2 颗粒的镀层,显然,纳米颗粒增强复合镀层具有更优良的耐蚀性。图 10 为镀层在不同扫描频率下进行交流阻抗测试的 Nyquist 图。

表 4 极化曲线参数值
Table 4 Parameter values of polarization curves

Additive amount of CeO ₂ /g·L ⁻¹	B _a /mV·dec ⁻¹	B _c /mV·dec ⁻¹	E _{corr} /V	I _{corr} /A·cm ⁻²	Corrosion rate/mm·a ⁻¹
0	174.73	355.16	-0.8226	6.2947E-5	0.761 88
0.5	207.95	330.75	-0.63749	2.0331E-5	0.246 07
1	563.87	222.42	-0.14977	6.8439E-7	0.008 283 5
1.5	459.17	246.57	-0.69327	9.8772E-6	0.119 55

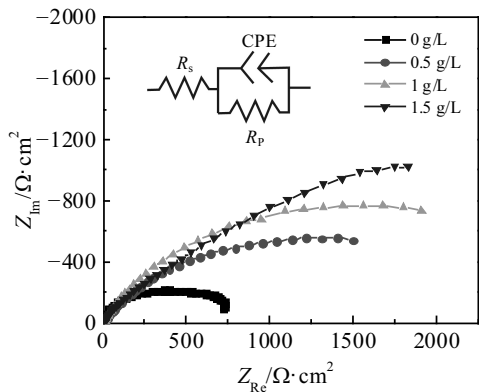


图 10 不同 CeO₂ 浓度下镀层的交流阻抗谱
Fig.10 AC impedance spectra of coatings with different concentrations of CeO₂

经等效电路图拟合后的参数值如表 5 所示。其中 R_s 是溶液的电阻, R_p 为电荷转移电阻, CPE 为常相角元件, 其阻抗为 $Z=1/Y_0(j\omega)^{-n}$, 其中有 2 个参数: 常数 Y_0 , 其量纲为 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$, 参数 n , 无量纲指数。当 $n=1$ 时, CPE 元件为理想电容, 当 $n=0$ 时, CPE 元件为纯电阻, 而实际溶液中, n 介于 0 与 1 之间^[27]。很明显, Ni-Fe-Co-P-CeO₂ 复合镀层的容抗弧半径大于纯 Ni-Fe-Co-P 合

表 5 等效电路参数值
Table 5 Parameter values of equivalent circuits

Content of CeO ₂ /g·L ⁻¹	0	0.5	1	1.5
$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.822	4.616	2.229	2.807
CPE-T/F·cm ⁻²	0.000 542 7	0.001 136 7	0.000 543 46	0.000 849 12
CPE-P	0.751 71	0.630 88	0.622 69	0.604 94
$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	709.9	1881	2941	2631

3 结 论

- 1) Ni-Fe-Co-P-CeO₂ 复合镀层呈现典型的胞状结构, 且胞状结构均匀紧凑, 当镀液中 CeO₂ 颗粒浓度为 1 g/L 时, 复合镀层表面致密度最高, 边界洁净无微孔。
- 2) Ni-Fe-Co-P-CeO₂ 复合镀层为非晶态结构。随着

金镀层, 容抗弧半径作为镀层电化学腐蚀行为的表征, 其数值越大, 镀层的抗腐蚀能力越强。由表 5 可以直接看出, CeO₂ 颗粒的加入使得复合镀层的电荷转移电阻 R_p 增大, 复合镀层在 NaCl 溶液中的腐蚀倾向有所降低, 且当镀液中 CeO₂ 颗粒的浓度为 1 g/L 时, 由 Zview 软件计算得出的电荷转移电阻最大。表明电荷在电极与溶液之间转移的阻碍作用最大, 腐蚀更为困难, 共沉积纳米稀土 CeO₂ 能有效改善镀层的耐蚀性能。

综上所述, 在镀液中添加适量的 CeO₂ 颗粒可以提升镀层的耐蚀性, 且 CeO₂ 颗粒浓度为 1 g/L 时提升效果最佳。这有多方面的原因: 其一, 镍基镀层的耐蚀性和其表面致密度有关, 当 CeO₂ 颗粒添加到镀液中后, 表面缺陷明显减少, 镀层致密度更高, 有效降低暴露在腐蚀介质中的金属易腐蚀区域, 因此腐蚀电位正向移动, 且阻断了腐蚀介质中腐蚀粒子的渗透传输, 腐蚀阻力有所增大, 使得镀层的电化学腐蚀倾向降低。但是当 CeO₂ 颗粒浓度过高时, 易沉淀生成胶状氢氧化物吸附在镀层表面, 影响金属离子的有序沉积, 导致镀层表面粗糙。其二, 有研究表明^[28], 稀土氧化物的加入可使镀层中 P 的含量增加, 有助于缩短镀层与镀液间界面富磷膜的成膜时间和增大成膜厚度, 从而增大镀层的非晶化程度, 进一步改善镀层的耐蚀性。

镀液中 CeO₂ 颗粒浓度的增加, Ni、Co、P 元素质量分数有所增加, 而 Fe 元素的质量分数逐渐降低, CeO₂ 颗粒的加入反而阻碍了 Fe 的沉积。

- 3) CeO₂ 颗粒的弥散强化作用, 使得 Ni-Fe-Co-P-CeO₂ 复合镀层的显微硬度得到了极大的提高。当镀液中 CeO₂ 颗粒浓度为 1 g/L 时, 复合镀层的 HV_{0.1} 显微

硬度达到最大值 5982 MPa。

4) Ni-Fe-Co-P-CeO₂ 复合镀层的磨痕宽度、深度和截面积随着镀液中 CeO₂ 颗粒浓度的增加呈现先降低后升高的规律。未掺杂 CeO₂ 颗粒时, 镀层发生黏着磨损且磨损严重, 掺杂适量 CeO₂ 颗粒后, 镀层发生磨粒磨损, 耐磨性得到显著提高, 当镀液中 CeO₂ 颗粒浓度为 1 g/L 时, 耐磨性能最优。

5) 与纯 Ni-Fe-Co-P 合金镀层相比, 掺杂适量 CeO₂ 颗粒的复合镀层具有更高的腐蚀电位、较低的腐蚀电流密度和较大的电荷转移电阻, 表现出优良的耐腐蚀性能。当镀液中 CeO₂ 颗粒浓度增加到 1 g/L 时, 耐腐蚀性能最佳。

参考文献 References

- [1] Lin Lvbo(林绿波), Dai Pinqiang(戴品强), Lin Lanfang(林兰芳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 851
- [2] Zhang Hanzhuo(张含卓), Li Jing(李晶), Ou Xuemei(欧雪梅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2965
- [3] Hu Jing(胡静), Wang Bin(王斌), Hu Jintong(胡金铜) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(6): 68
- [4] Li Hengzheng(李恒征), Kang Min(康敏), Zhang Yin(张银) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2018, 31(2): 103
- [5] Zhu Jun(朱军), Shen Lida(沈理达), Tian Zongjun(田宗军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2371
- [6] Zhang Yin(张银), Kang Min(康敏), Li Hengzheng(李恒征) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2018, 51(8): 53
- [7] Liu Guichang(刘贵昌), Huang Zongxiang(黄宗响), Wang Lida(王立达) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2012, 45(12): 4
- [8] Srivastava M, Grips V K W, Rajam K S. *Applied Surface Science*[J], 2010, 257(3): 717
- [9] Pancreious J K, Deepa J P, Jayan V *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 356: 29
- [10] Qu N S, Qian W H, Hu X Y *et al. Advanced Manufacturing Processes*[J], 2014, 29(1): 5
- [11] Wang C, Shen L, Qiu M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 269
- [12] Zheng Zhen(郑振), Li Ning(李宁), Li Deyu(黎德育) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2012, 41(4): 23
- [13] Qin Tienan, Ma Liquan, Yao Yan *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(12): 2790
- [14] Zhou Xiaowei(周小卫), Shen Yifu(沈以赴). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(9): 1121
- [15] Song Y W, Shan D Y, Han E H. *Materials & Corrosion*[J], 2015, 58(7): 506
- [16] Xu Qiaoyu(许乔瑜), He Weijiao(何伟娇). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2011, 40(2): 92
- [17] Chen Yisheng(陈一胜), Zhang Leguan(张乐观). *Journal of Southern Institute of Metallurgy*(南方冶金学院学报)[J], 2002, 23(2): 50
- [18] Huang Qingrong(黄庆荣), Jiang Baiquan(蒋柏泉), Chen Changqing(陈常青) *et al. Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2007, 28(1): 102
- [19] Sun Hua(孙华), Ma Hongfang(马红芳), Guo Xiaofei(郭晓斐) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2014, 32(2): 228
- [20] Li Ping(李平), Xu Jiayuan(许家园), Zhou Shaomin(周绍民). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 1989(6): 55
- [21] Shi Yanhua(史艳华), Hao Boya(郝博雅), Nan Tong(南通) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2016, 28(1): 63
- [22] Zhou Yuebo(周月波), Zhang Haijun(张海军). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 448
- [23] Ma Jing(马静), Li Qiang(李强), Li Jianhui(李建辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2723
- [24] Liang Zhipeng(梁智鹏), Wang Yiyong(王一雍), Jin Hui(金辉) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(5): 112
- [25] Qiu Ming(邱明), Zhang Rui(张瑞), Li Yingchun(李迎春) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2018, 36(2): 221
- [26] Xue Yujun(薛玉君), Si Donghong(司东宏), Liu Hongbin(刘洪彬) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(9): 2157
- [27] Cai Yongwei(蔡永伟), Quan Xuejun(全学军). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(6): 232
- [28] Zhang Jingyao(张敬尧), Yang Qiuju(杨秋菊). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2012, 41(6): 44

Effects of CeO₂ Nano-Rare Earth Particles Doping on Properties of Ni-Fe-Co-P Alloy Coatings

Fu Xiuqing^{1,2}, Duan Shuanglu¹, Lin Jinran^{1,2}, Shen Moqi¹, Wang Qingqing¹

(1. Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

(2. Key Laboratory of Intelligence Agricultural Equipment of Jiangsu Province, Nanjing 210031, China)

Abstract: Ni-Fe-Co-P-CeO₂ composite coating was prepared by spray electrodeposition technique. The surface morphology, cross section morphology, phase structure and composition of the composite coating were tested by SEM, XRD, EDS, etc. At the same time, the hardness, wear resistance and corrosion resistance of the composite coating were characterized. The effects of the nano-rare CeO₂ particles on the coating performance was investigated. The results show that the multi-component composite coating is amorphous. With the increase of CeO₂ particle concentration in the plating solution, the microhardness, wear resistance and corrosion resistance of the composite coating firstly increase and then decrease. When the CeO₂ particle concentration is 1 g/L, the composite coating has the best wear resistance and corrosion resistance with the uniform and dense surface, and its microhardness reaches the maximum value (5982 MPa).

Key words: spray electrodeposition; Ni-Fe-Co-P-CeO₂ composite coatings; microhardness; wear resistance; corrosion resistance

Corresponding author: Fu Xiuqing, Ph. D., Associate Professor, College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, P. R. China, Tel: 0086-25-58606580, E-mail: fuxiuqing@njau.edu.cn