

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.003

结构钢电沉积 Co-W/CeO₂ 复合镀层及其性能研究

葛志华¹, 武海勇^{1*}, 张柳²

(1. 沧州职业技术学院, 河北 沧州 061001; 2. 唐山学院, 河北 唐山 063000)

摘要: 选择 CeO₂ 颗粒作为复合相, 利用电沉积技术在普通结构钢表面制备出 Co-W/CeO₂ 复合镀层, 并研究镀液中 CeO₂ 颗粒浓度对复合镀层的微观形貌、化学成分、结合力、硬度、耐磨性能以及高温抗氧化性能的影响。结果表明: Co-W/CeO₂ 复合镀层与基体结合牢固, 表面分布着类似胞状的晶粒团聚体, 其化学成分为 Co、W、Ce 和 O 元素。随着镀液中 CeO₂ 颗粒浓度从 2 g/L 升高到 15 g/L, 复合镀层的晶粒团聚体尺寸差异先减小后增大, 吸附在晶粒团聚体表面及边界处的 CeO₂ 颗粒量先增多后减少, 导致复合镀层的硬度、耐磨性能和高温抗氧化性能都呈先增强后下降的趋势。当镀液中 CeO₂ 颗粒浓度为 8 g/L 时, Co-W/CeO₂ 复合镀层的晶粒团聚体大小较为均匀, 具有良好的致密性, 其表面粗糙度仅为 0.39 μm。该复合镀层的硬度较 Co-W 合金镀层增大约 76 HV, 表现出良好的耐磨性能和高温抗氧化性能, 摩擦系数和氧化增重量仅为 0.43 和 0.74 mg/cm²。

关键词: Co-W/CeO₂ 复合镀层; 电沉积; CeO₂ 颗粒; 结合力; 高温抗氧化性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Study on properties of Co-W/CeO₂ composite coatings electrodeposited on structural steel

Ge Zhihua¹, Wu Haiyong^{1*}, Zhang Liu²

(1. Cangzhou Vocational and Technical College, Cangzhou 061001, China; 2. Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: Co-W/CeO₂ composite coatings were prepared on the surface of ordinary structural steel by electrodeposition, and the effect of concentration of CeO₂ particles in the bath on the microstructure, chemical composition, binding force, hardness, wear resistance and high temperature oxidation resistance of the composite coating was investigated. The results show that Co-W/CeO₂ composite coating is firmly bound to the substrate, there are cell like grain aggregates distributed on the surface, with chemical compositions of Co, W, Ce, and O. As the concentration of CeO₂ particles in the bath increased from 2 g/L to 15 g/L, the difference of grain aggregate size of the composite coating first decreased and then increased, and the amount of CeO₂ particles adsorbed on the surface and boundary of the grain aggregate first increased and then decreased. As a result, the hardness, wear resistance and high temperature oxidation resistance of the composite coating increased first and then decreased. When the concentration of CeO₂ particles in the bath is 8 g/L, the Co-W/CeO₂ composite coating has good densification, the grain aggregate size is more uniform, and its surface roughness is only 0.39 μm. The hardness of the composite coating is about 76 HV higher than that of Co-W alloy coating, and the composite coating

收稿日期: 2023-11-08

修回日期: 2023-12-20

作者简介: 葛志华(1980—), 讲师, 主要研究方向: 建筑结构材料、机械工程技术等, email: gzh_1999@126.com。

*通信作者: 武海勇(1979—), 讲师, 主要研究方向: 金属表面处理、建筑结构材料等, email: Vocational_517@126.com。

基金项目: 河北省重点研发计划项目(18274517)

also shows good wear resistance and high temperature oxidation resistance. The friction coefficient and oxidation weight gain are only 0.43 and 0.74 mg/cm².

Keywords: Co-W/CeO₂ composite coating; electrodeposition; CeO₂ particles; binding force; high temperature oxidation resistance

目前,普通结构钢的性能难以满足航空航天、模具、汽车等领域苛刻的要求。在此背景下,通常利用物理、化学或机械方法对普通结构钢进行表面强化,通过改变组织结构及表面化学成分从而赋予普通结构钢更好的表面性能。电沉积是常用的钢材表面强化技术,具有工艺简单、操作方便、成本较低、适合大规模应用并且效果良好等优点,近年来受到更多关注^[1-5]。利用电沉积技术在普通结构钢表面制备一层合金镀层或金属基复合镀层作为强化层,可使普通结构钢满足苛刻的应用要求,是一项较为经济的措施,且能明显延长普通结构钢的使用寿命。

金属基复合镀层是在单一金属镀层或合金镀层中引入不溶性颗粒制备而成,普遍具有良好性能^[6-8]。然而,作为复合相的颗粒,性质不同会造成金属基复合镀层的性能存在差异。在若干颗粒中,稀土氧化物颗粒因具有特殊的外层电子结构、高吸附活性以及优异的化学稳定性,即使少量添加仍然能起到显著作用,因此被视为理想的复合相,非常适合制备金属基复合镀层。目前,选用稀土氧化物颗粒作为复合相制备镍基复合镀层有较多报道^[9-12],而将稀土氧化物颗粒用于制备钴基复合镀层鲜见报道。鉴于钴基复合镀层在航空航天、电子、机械等领域具有重要应用价值,因此,制备综合性能良好的钴基复合镀层具有重要意义。本文选用具有极强吸附能力、较好稳定性与抗氧化性能的CeO₂颗粒作为复合相,利用电沉积技术在普通结构钢表面制备出Co-W/CeO₂复合镀层,并通过改变镀液中的CeO₂颗粒浓度优化复合镀层的硬度、耐磨性能和高温抗氧化性能,以期获得综合性能良好的钴基复合镀层。

1 实验材料与方法

1.1 材料及前处理

实验选用普通结构钢—45#钢作为基体,购于日照钢铁控股集团有限公司。为了适配自制的实验装置,将裸钢板裁切成若干相同尺寸的片状试样:55 mm×22 mm×1 mm,然后采用不同目数的砂纸

(800#、1500#、2000#)打磨试样,再依次经过磁力抛光、浸泡除油、超声波清洗、浸泡活化、去离子水漂洗和干燥处理。

1.2 电沉积Co-W/CeO₂复合镀层

电沉积Co-W/CeO₂复合镀层的流程如下:第一步:选用分析纯等级的试剂配制3000 mL基础镀液并搅拌均匀,主要成分为:硫酸钴0.23 mol/L、钨酸钠0.05 mol/L、柠檬酸氢二铵0.40 mol/L、硫酸钠0.14 mol/L、硼酸0.49 mol/L。第二步:将盛有基础镀液的烧杯置于磁力搅拌器的工作台上,向烧杯中缓慢添加CeO₂纳米颗粒,浓度分别为2 g/L、5 g/L、8 g/L、12 g/L和15 g/L。然后添加0.08 g/L十二烷基苯磺酸钠(阴离子表面活性剂)增强CeO₂颗粒的分散效果,恒速(500 r/min)搅拌6 h配成CeO₂颗粒悬浮液。第三步:将盛有悬浮液的烧杯放在配置超声波振荡功能的水浴槽中,设置恒频率40 kHz、恒功率90 W振荡4 h,防止CeO₂颗粒团聚。第四步:将振荡后的悬浮液等分成6份,使用容积为500 mL、标号I~VI的烧杯盛放。第五步:将6套相同挂架和阴、阳极(石墨板—阳极、片状45#钢试样—阴极)与标号I~VI并且盛有悬浮液的烧杯搭配,阴、阳极与电源连接进行实验,电沉积5种Co-W/CeO₂复合镀层,依次命名为复合镀层-2、复合镀层-5、复合镀层-8、复合镀层-12、复合镀层-15。电流密度和搅拌速度分别为2 A/dm²、500 r/min,镀液温度控制在(60±1) °C,电沉积过程持续60 min。

1.3 表征与测试

1.3.1 Co-W/CeO₂复合镀层的微观形貌与化学成分

采用JSM-6390A型扫描电镜及其配备的能谱仪观察复合镀层的微观形貌并分析化学成分,设置扫描电镜的放大倍数为4000倍,获取晶粒形态、排布状况以及CeO₂颗粒在复合镀层中的分布状况。

1.3.2 Co-W/CeO₂复合镀层的表面粗糙度

采用TR200型便携式粗糙度仪测定复合镀层的表面粗糙度,遵循选取不同位置多次测定取平均

值的原则,取样长度和评定长度分别为 0.25 mm、0.5 mm。

1.3.3 Co-W/CeO₂复合镀层的结合力

采用 WS-2005 型划痕仪测试复合镀层与基体的结合力,划痕仪压头的材质为金刚石,圆锥角 120°,尖端半径 0.2 mm,施加在压头上的载荷范围 0~200 N,加载速度为 10~100 N/min,划痕速度为 2~10 mm/min。当压头即将划破复合镀层或复合镀层即将从基体上剥离时会发出微弱声信号,此状态下的临界载荷为复合镀层与基体的结合力。

1.3.4 Co-W/CeO₂复合镀层的硬度

采用 FM-700 型硬度计测定复合镀层的硬度,同样遵循选取不同位置测定多次取平均值的原则。为了获得反映客观规律的数据,预先对待测试样进行抛光处理。测定过程中施加恒定载荷 0.98 N,保载时间为 15 s。

1.3.5 Co-W/CeO₂复合镀层的耐磨性能

采用 CFT-1 型材料综合性能测试仪模拟干摩擦实验测试复合镀层的耐磨性能,实验过程中施加恒

定载荷 3 N,在外部载荷作用下直径 4 mm 的 GCr15 钢球压入复合镀层表面并往复滑动。频率为 5 Hz,划痕长度 4 mm,干摩擦实验持续 7 min,获得复合镀层的摩擦系数。

1.3.6 Co-W/CeO₂复合镀层的高温抗氧化性能

参照 GB/T 13303—19991,采用循环氧化法在 2.5-12TW 型马弗炉中进行实验。为了获得反映客观规律的数据,预先对每个试样进行浸泡除油、超声波清洗、去离子水漂洗和干燥处理,然后放入烧至恒重状态的坩埚中。马弗炉内密闭空间的温度设定 650 °C,实验持续 12 h,结束后采用 JC-TW80-5A 型精密电子天平称量获得复合镀层的氧化增重量。另外,采用扫描电镜观察复合镀层高温氧化 12 h 后的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 Co-W/CeO₂复合镀层的微观形貌与化学成分

图 1 所示为 Co-W 合金镀层和 5 种 Co-W/CeO₂ 复合镀层的微观形貌。

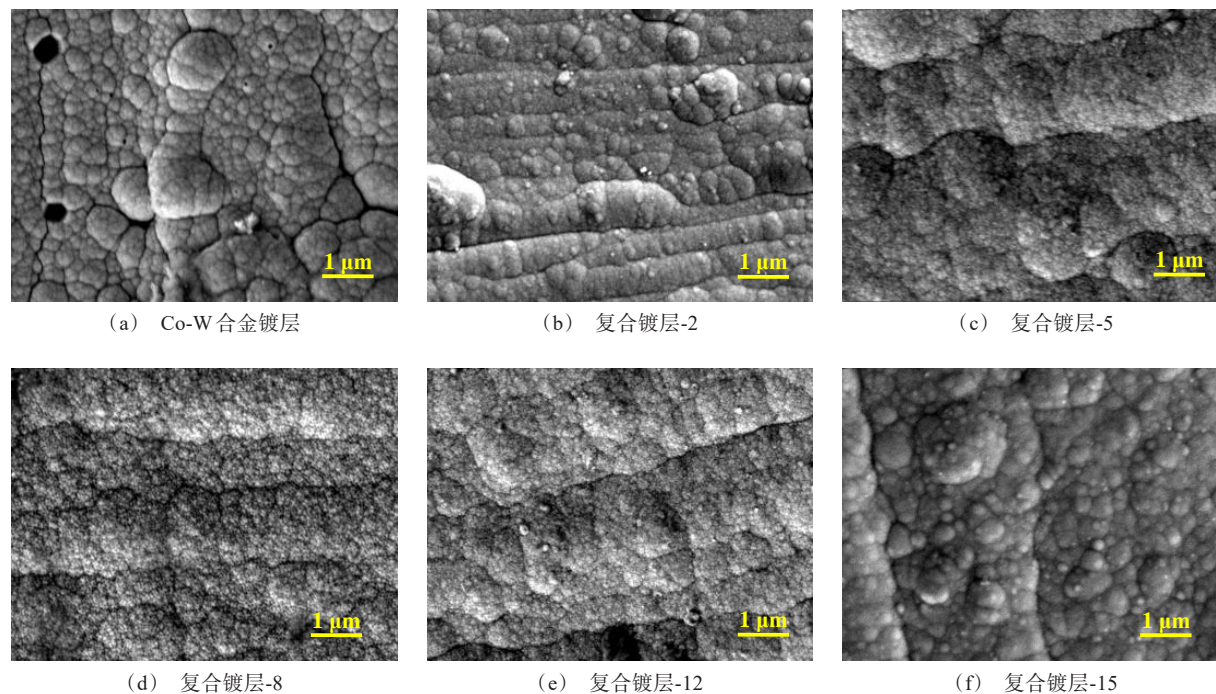


图 1 Co-W 合金镀层和 5 种 Co-W/CeO₂ 复合镀层的微观形貌

Fig.1 Microstructure of Co-W alloy coating and five kinds of Co-W/CeO₂ composite coatings

可以看出,Co-W 合金镀层和 5 种复合镀层表面都分布着类似胞状的晶粒团聚体,但大小不等。不

同于 Co-W 合金镀层,复合镀层-2、复合镀层-5、复合镀层-8、复合镀层-12 和复合镀层-15 的晶粒团聚体

表面及边界处都吸附着 CeO_2 颗粒。分析认为, CeO_2 颗粒受持续搅拌镀液产生的扰动作用输送并吸附在晶粒团聚体表面及边界处, 会遮挡一些活性成核点位, 还可能填充某些高能缺陷位置, 逐渐演变成新的催化形核点, 促进均匀形核, 同时压缩晶粒生长空间, 进而使晶粒大小趋于均匀。另有研究表明^[13], 在酸性的镀液中, 持续搅拌镀液产生的扰动作用可能造成少量 CeO_2 颗粒发生分解, 产生 Ce^{4+} 存在于镀液中。 Ce^{4+} 凭借高吸附活性和催化特性与 Co^{2+} 发生络合反应, 并伴随其还原沉积过程影响临界形核条件, 还可能改变晶粒生长的表面能, 也有利于均匀形核使晶粒尺寸趋于均匀。因此, CeO_2 颗粒吸附能起到使晶粒大小趋于均匀, 进而提高镀层致密性的作用。

对比图 1(b)~1(f) 可以发现, 复合镀层-2 和复合镀层-15 的晶粒团聚体大小不等, 并且在晶粒团聚体表面吸附少量 CeO_2 颗粒, 它们的致密性较差。这是由于镀液中 CeO_2 颗粒浓度较低的情况下在持续搅拌镀液产生的扰动作用下参与电沉积过程的颗粒量少, 少量颗粒掺杂对形核过程的影响程度弱, 致使晶粒自由生长并且可能聚集形成大小不等的晶粒团聚体。 CeO_2 颗粒浓度过高的情况下由于镀液导电性能下降加之颗粒可能发生明显团聚现象导致分散性变差, 在电场力和持续搅拌镀液产生的扰动作用下参与电沉积过程难度增大, 也导致吸附在晶粒团聚体表面的颗粒量少, 对形核过程的影响程度弱, 逐渐形成大小不等的晶粒团聚体。随着镀液中 CeO_2 颗粒浓度从 5 g/L 升高到 12 g/L, 被输送到沉积面附近的 CeO_2 颗粒增多, 并在电场力作用下吸附在晶粒团聚体表面及边界处, 较均匀吸附的 CeO_2 颗粒明显增加形核密度促进均匀形核, 并且改变临界形核条件和晶粒生长的表面能, 使晶粒大小趋于均匀。因此, 复合镀层-5、复合镀层-8 和复合镀层-12 的致密性好于复合镀层-2 和复合镀层-15, 尤其是复合镀层-8, 形成的晶粒团聚体大小较为均匀, 有更好的致密性。

采用能谱仪对 Co-W 合金镀层和 5 种 Co-W/ CeO_2 复合镀层进行面扫描, 获得各元素的质量分数如表 1 所示。测试前对能谱仪进行校准, 并在测试过程中扣除外部元素防止干扰。由表 1 可知, Co-W 合金镀层只含 Co 和 W 两种元素, 而复合镀层-2、复合镀层-5、复合镀层-8、复合镀层-12 和复合镀层-15 均含有 Co、W、Ce 和 O 四种元素。根据镀液成分及电沉积理论分析可知, Co 和 W 元素全部来源于镀

液, Ce 和 O 元素全部来源于添加到镀液中的 CeO_2 颗粒, 空气中的 O 元素未影响能谱分析结果, 这表明在电沉积过程中有一定量 CeO_2 颗粒掺杂在镀层中。随着镀液中 CeO_2 颗粒浓度升高, 复合镀层中 Ce 和 O 元素的质量分数均呈先升高后降低趋势, 伴随着 Co 和 W 元素的质量分数先降低后升高。由于 Ce 和 O 元素的质量分数只与复合镀层中 CeO_2 颗粒含量有关, 所以复合镀层-8 中 CeO_2 颗粒含量最高。

表 1 Co-W 合金镀层和 5 种 Co-W/ CeO_2 复合镀层中各元素的质量分数

Tab.1 Mass fraction of each element in Co-W alloy coating and five kinds of Co-W/ CeO_2 composite coatings

CeO ₂ 颗粒浓度/ (g·L ⁻¹)	质量分数/wt. %			
	Co	W	Ce	O
0	70.85	29.15	—	—
2	69.34	28.55	0.61	1.50
5	67.25	26.17	2.17	4.41
8	66.84	22.95	3.49	6.72
12	67.85	24.05	2.28	5.82
15	69.46	26.81	1.25	2.48

图 2 所示为复合镀层-8 表面各元素的分布状况。

由图 2 可以看出, Co、W、Ce 和 O 四种元素在复合镀层表面分布较为均匀, 未出现局部富集现象。这表明 CeO_2 颗粒在持续搅拌镀液产生的扰动和电

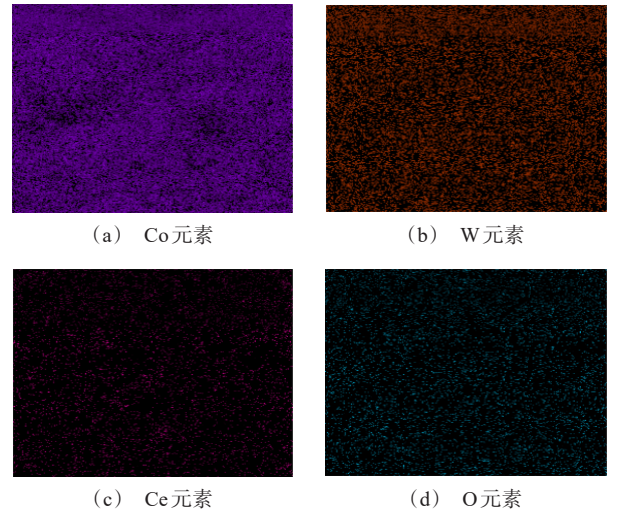


图 2 复合镀层-8 的表面各元素分布状况
Fig.2 Distribution of each element on the surface of composite coating-8

场力共同作用下较均匀的掺杂在镀层中,主要吸附在晶粒团聚体表面及边界处。稀土氧化物颗粒具有诸多优良特性^[14],作为复合相掺杂在复合镀层中,能起到促进均匀形核和弥散强化等作用,有利于提高复合镀层的综合性能。

2.2 Co-W/CeO₂复合镀层的表面粗糙度与结合力

图3所示为Co-W合金镀层和5种Co-W/CeO₂复合镀层的表面粗糙度。由测定结果可知,Co-W合金镀层、复合镀层-2和复合镀层-15的表面粗糙度均高于0.5 μm。这表明镀液中CeO₂颗粒浓度较低或过高的情况下不足以对形核过程造成明显影响,甚至可能造成不利影响,导致形成的晶粒团聚体大小不等,复合镀层表面凹凸程度较大,因此表面粗糙度相对高。复合镀层-5、复合镀层-8和复合镀层-12的表面粗糙度均低于0.5 μm,这3种复合镀层表面凹凸程度较小。其中,复合镀层-8具有最低的表面粗糙度0.39 μm,归因于其晶粒团聚体大小较为均匀,致密性良好。

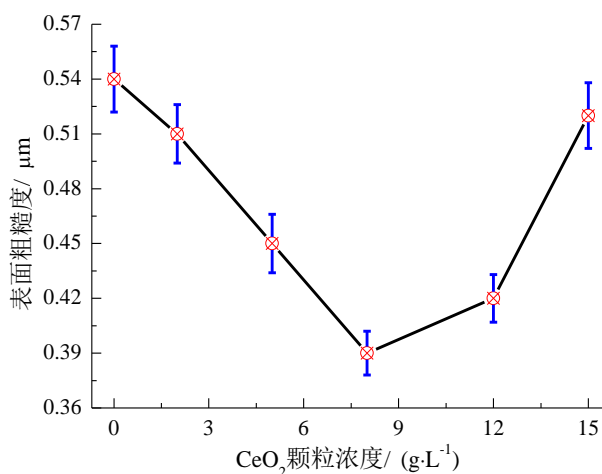


图3 Co-W合金镀层和5种Co-W/CeO₂复合镀层的表面粗糙度

Fig.3 Surface roughness of Co-W alloy coating and five kinds of Co-W/CeO₂ composite coatings

图4所示为Co-W合金镀层和5种Co-W/CeO₂复合镀层的结合力测试结果。从图4看出,Co-W合金镀层、复合镀层-2、复合镀层-5、复合镀层-8、复合镀层-12以及复合镀层-15的划痕临界载荷均超过30 N,数值相差不大。这表明Co-W合金镀层和5种复合镀层都与基体牢固结合,并且结合紧密程度接近。

图5所示为Co-W合金镀层和复合镀层-8表面

划痕形貌。对比图5(a)和5(b)发现,Co-W合金镀层和复合镀层-8表面划痕都呈连续的犁沟状,划痕宽度相近(约200 μm)并且边缘都存在毛刺和碎屑。划痕临界载荷相差不大再加上划痕形貌和宽度相似,反映出Co-W合金镀层和5种复合镀层具有同等结合强度。

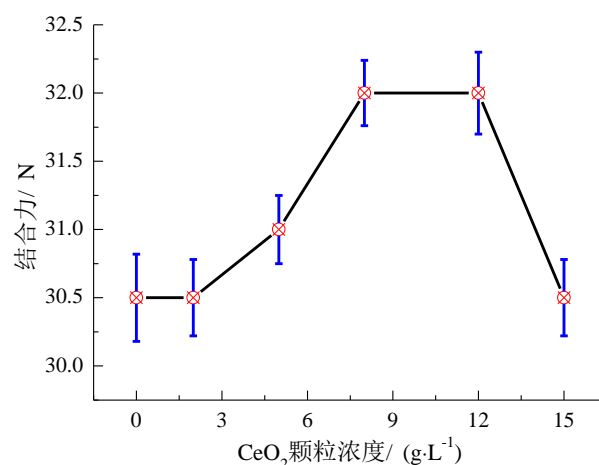


图4 Co-W合金镀层和5种Co-W/CeO₂复合镀层的结合力测试结果

Fig.4 Test results of binding force of Co-W alloy coating and five kinds of Co-W/CeO₂ composite coatings

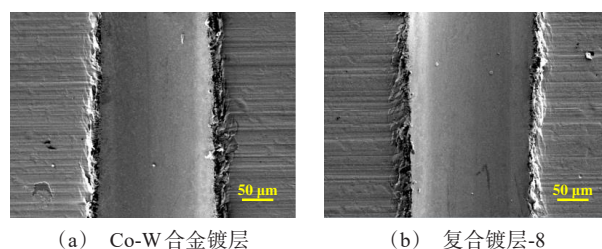


图5 Co-W合金镀层和复合镀层-8表面划痕形貌

Fig.5 Surface scratch morphology of Co-W alloy coating and composite coating-8

2.3 Co-W/CeO₂复合镀层的硬度与耐磨性能

图6所示为Co-W合金镀层和5种Co-W/CeO₂复合镀层的硬度。由测定结果可知,复合镀层-2的硬度与Co-W合金镀层接近,均为520 HV左右。这是由于复合镀层-2与Co-W合金镀层都形成大小不等的晶粒团聚体,并且在晶粒团聚体表面吸附少量CeO₂颗粒起到的弥散强化作用有限,两者抵抗局部塑性变形能力相当。复合镀层-8和复合镀层-12的硬度明显高于Co-W合金镀层,分别增大约76 HV、50 HV。其原因是复合镀层-8和复合镀层-12形成

的晶粒团聚体大小较为均匀,使它们承受外部载荷能力较强。另外,在晶粒团聚体表面及边界处吸附较多 CeO_2 颗粒,较均匀吸附的颗粒起到明显的弥散强化作用,能产生 Orowan 位错,绕过强化机制^[15-16],有效阻碍晶界滑移,从而提高复合镀层-8 和复合镀层-12 抵抗局部塑性变形能力,因此这两种复合镀层表现出高硬度。尤其是复合镀层-8,其硬度最高,接近 600 HV。然而,复合镀层-15 的硬度仅为 527.4 HV,较 Co-W 合金镀层的硬度略有增大。这是由于复合镀层-15 形成的晶粒团聚体大小不等,导致其承受外部载荷能力较弱,加之少量 CeO_2 颗粒掺杂起到的弥散强化作用及对晶界滑移的阻碍作用有限,所以复合镀层-15 抵抗局部塑性变形的能力与复合镀层-8 相比明显减弱。

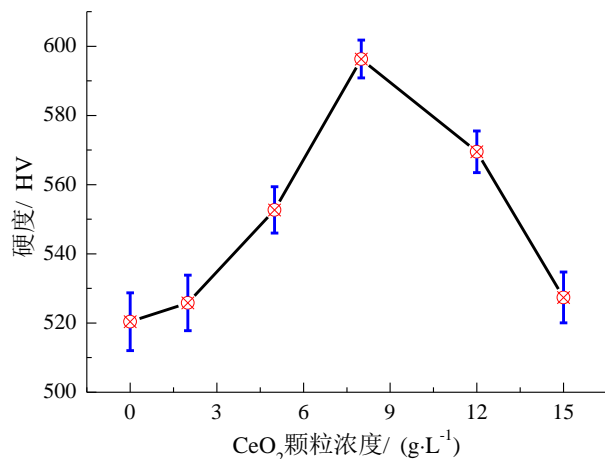


图 6 Co-W 合金镀层和 5 种 Co-W/ CeO_2 复合镀层的硬度

Fig.6 Hardness of Co-W alloy coating and five kinds of Co-W/ CeO_2 composite coatings

图 7 所示为 Co-W 合金镀层和 5 种 Co-W/ CeO_2 复合镀层的摩擦系数。从图 7 看出,Co-W 合金镀层、复合镀层-2、复合镀层-5 和复合镀层-8 的摩擦系数依次减小,而复合镀层-8、复合镀层-12 和复合镀层-15 的摩擦系数依次增大。摩擦系数减小表明复合镀层的磨损程度减轻,耐磨性能逐渐提高。由于复合镀层-2、复合镀层-5 和复合镀层-8 的硬度增大,符合 Archard 定律,即镀层硬度与耐磨性能呈正相关关系^[17]。研究发现, CeO_2 颗粒由于层间剪切力小易发生滑动,在摩擦过程中能起到类似固体润滑剂的作用^[18]。较均匀吸附在晶粒团聚体表面及边界处的 CeO_2 颗粒在摩擦过程中还能支撑外部载荷,从而减轻钢球表面微凸体对镀层造成的犁削作用。

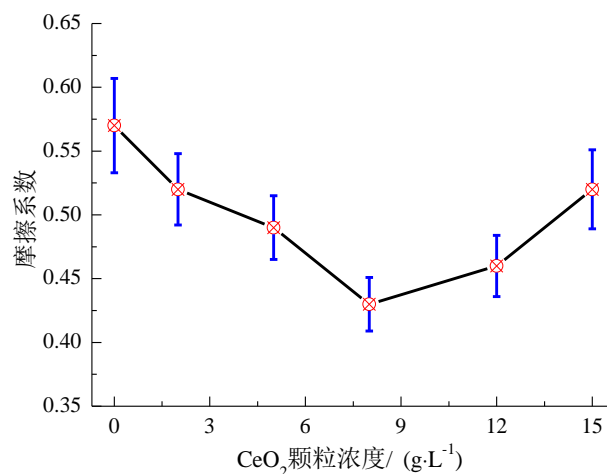


图 7 Co-W 合金镀层和 5 种 Co-W/ CeO_2 复合镀层的摩擦系数

Fig.7 Friction coefficient of Co-W alloy coating and five kinds of Co-W/ CeO_2 composite coatings

结合上述分析,掺杂在复合镀层-2、复合镀层-5 和复合镀层-8 中的 CeO_2 颗粒逐渐增多起到愈加明显的弥散强化作用,并且在摩擦过程中起到愈加明显的支撑外部载荷和润滑减摩作用,因此这 3 种复合镀层的磨损程度依次减轻。尤其是复合镀层-8,其摩擦系数最低仅为 0.43,表现出良好的耐磨性能。摩擦系数增大表明复合镀层的磨损程度加重,耐磨性能逐渐下降。由于复合镀层-15 的硬度较小,加之掺杂在复合镀层-15 中的 CeO_2 颗粒量少,在摩擦过程中起到的支撑外部载荷和润滑减摩作用有限,所以复合镀层-15 的磨损程度与复合镀层-8 相比明显加重。

2.4 Co-W/ CeO_2 复合镀层的高温抗氧化性能

图 8 所示为 Co-W 合金镀层和 5 种 Co-W/ CeO_2 复合镀层的氧化增重量。由测定结果可知,Co-W 合金镀层的氧化增重量最高,达到 1.27 mg/cm^2 。复合镀层-2 和复合镀层-15 的氧化增重量与 Co-W 合金镀层相比有所降低,但降幅仅为 7% 和 12%。而复合镀层-8 和复合镀层-12 的氧化增重量与 Co-W 合金镀层相比大幅度降低,分别为 0.74 mg/cm^2 、0.83 mg/cm^2 。

研究表明, CeO_2 颗粒具有良好的热稳定性,并且可以作为氧化膜的形核中心促进形成连续致密的氧化膜。由于掺杂在复合镀层-2 和复合镀层-15 中的 CeO_2 颗粒量少,在高温氧化实验过程中难以有效阻碍外部活性氧原子渗透和扩散,所以复合镀层-2

和复合镀层-15与氧化介质的接触面积较大,氧化速度相对快,它们的抗高温氧化性能较差。而掺杂在复合镀层-8和复合镀层-12中的 CeO_2 颗粒明显增多,较均匀吸附在晶粒团聚体表面及边界处的颗粒凭借良好的热稳定性,有效阻碍外部活性氧原子向内渗透和扩散^[19-20],致使复合镀层-8和复合镀层-12与氧化介质的接触面积小,从而减缓氧化速度。除此之外,在高温氧化实验过程中,少量 CeO_2 颗粒可能分解形成富Ce溶质原子容易扩散,使复合镀层-8和复合镀层-12表面逐渐形成较致密的氧化膜,明显减小与氧化介质的接触面积。富Ce溶质原子优先与外部活性氧原子结合,相当于阻碍氧原子扩散,所以复合镀层-8和复合镀层-12的氧化速度慢,表现出良好的抗高温氧化性能。然而,复合镀层-15的氧化增重量与复合镀层-8相比明显增加,但是低于Co-W合金镀层的氧化增重量。由于掺杂在复合镀层-15中的 CeO_2 颗粒量少,少量颗粒对外部活性氧原子渗透和扩散的阻碍作用有限,致使复合镀层-15与氧化介质的接触面积较大,所以氧化速度加快。相比较而言,复合镀层-8的氧化增重量最低,其抗高温氧化性能更好。

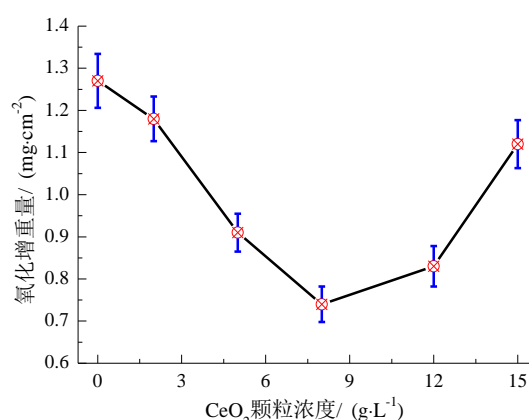


图8 Co-W合金镀层和5种Co-W/ CeO_2 复合镀层的氧化增重量

Fig.8 Oxidative weight gain of Co-W alloy coating and five kinds of Co-W/ CeO_2 composite coatings

图9所示为Co-W合金镀层、复合镀层-2、复合镀层-8和复合镀层-15高温氧化12 h后的微观形貌。可知这四种镀层高温氧化12 h后的微观形貌与原始微观形貌相比存在明显差异,表面都形成氧化膜,由块状颗粒无序排布形成。从图9(a)看出,Co-W合

金镀层表面形成的氧化膜出现明显开裂,裂纹深且呈延伸状,这是由于在高温氧化实验过程中钴的氧化物生长不断释放热应力造成。从图9(b)看出,复合镀层-2表面形成的氧化膜也出现开裂,但裂纹形态与Co-W合金镀层有所不同,呈断续状主要沿着晶粒团聚体边界分布。从图9(c)看出,复合镀层-8表面形成的氧化膜未开裂,连续且较为致密。这层氧化膜覆盖在复合镀层-8表面能有效阻碍外部活性氧原子向内渗透和扩散,从而减慢氧化速度。但复合镀层-15表面形成的氧化膜出现局部开裂,裂纹同样沿着晶粒团聚体边界分布,如图9(d)所示。与复合镀层-8相比,复合镀层-15的高温抗氧化性能明显较差。图9(a)~9(d)的分析结果进一步表明复合镀层-8的高温抗氧化性能更好,与图8分析结果一致。

采用能谱仪对高温氧化12 h后Co-W合金镀层、复合镀层-2、复合镀层-8和复合镀层-15进行面扫描,获得各元素的质量分数如表2所示。由表2可知,高温氧化12 h后Co-W合金镀层的元素组成发生变化,含有Co、W和O共3种元素,其中O元素的质量分数接近15%。由于Co-W合金镀层中存在一些孔洞缺陷,为外部活性氧原子提供了渗透和扩散通道,在高温氧化实验过程中外部活性氧原子参与反应生成较多钴的氧化物导致Co-W合金镀层表面氧化程度较为严重。另外,在高温氧化实验过程中Co-W合金镀层表面形成的氧化膜开裂,加剧了外部活性氧原子渗透和扩散,由此引入O元素并且质量分数较高。高温氧化12 h后复合镀层-2、复合镀层-8和复合镀层-15的元素组成均未改变,但是各元素的质量分数发生变化。由于复合镀层-2、复合镀层-8和复合镀层-15表面发生不同程度氧化,在高温氧化实验过程中伴随着外部活性氧原子参与反应形成钴的氧化物,所以O元素的质量分数升高。在所有元素质量分数总和恒定的情况下,O元素的质量分数升高必然导致其它元素的质量分数降低。复合镀层-8具有良好致密性,并且晶粒团聚体表面及边界处吸附较多 CeO_2 颗粒,在高温氧化实验过程中富Ce溶质原子优先与外部活性氧原子结合阻碍其渗透和扩散,降低O元素的质量分数并且抑制钴的氧化物生成,进一步表明复合镀层-8的高温抗氧化性能更好。

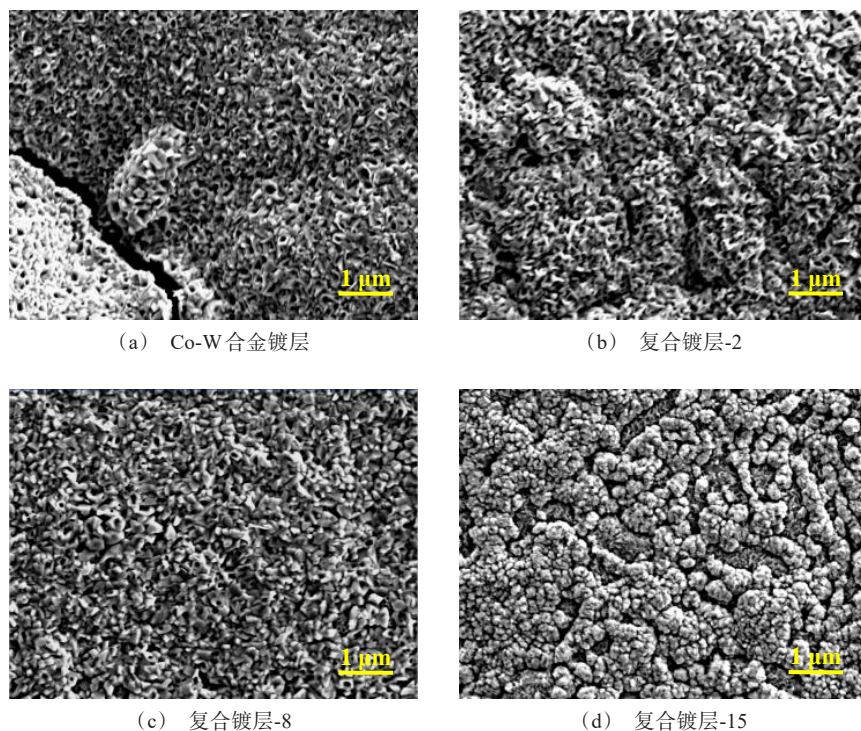


图9 Co-W合金镀层、复合镀层-2、复合镀层-8和复合镀层-15高温氧化12 h后的微观形貌

Fig.9 Microstructure of Co-W alloy coating, composite coating-2, composite coating-8 and composite coating-15 after high temperature oxidation for 12 h

表2 高温氧化12 h后不同镀层中各元素的质量分数

Tab.2 Mass fraction of each element in different coatings after high temperature oxidation for 12 h

CeO ₂ 颗粒浓度/(g·L ⁻¹)	质量分数 /%			
	Co	W	Ce	O
0	62.93	22.34	—	14.73
2	64.36	24.39	0.57	10.68
8	65.83	20.87	3.28	10.02
15	66.12	22.37	1.16	10.35

3 结论

(1)改变镀液中CeO₂颗粒浓度在普通结构钢表面制备的5种Co-W/CeO₂复合镀层表面都分布着类似胞状的晶粒团聚体,并且在晶粒团聚体表面及边界处吸附着CeO₂颗粒,起到促进形核和弥散强化作用,会影响复合镀层的致密性、硬度、耐磨性能以及高温抗氧化性能。镀液中CeO₂颗粒浓度较低或过高的情况下掺杂在复合镀层中的CeO₂颗粒量少,导致形成大小不等的晶粒团聚体,复合镀层的致密性、硬度、耐磨性能以及高温抗氧化性能较差。

(2)CeO₂颗粒较均匀吸附在晶粒团聚体表面及边界处起到促进形核和明显的弥散强化作用,使晶粒大小趋于均匀,复合镀层的致密性提高,硬度增大并且耐磨性能与高温抗氧化性能增强。当镀液中CeO₂颗粒浓度为8 g/L电沉积的Co-W/CeO₂复合镀层具有良好的致密性,其硬度接近600 HV,较Co-W合金镀层增大76 HV,还表现出良好的耐磨性能和高温抗氧化性能,摩擦系数和氧化增重量仅为0.43、0.74 mg/cm²。

参考文献

- [1] 姚峰林, 张锦秋, 杨培霞, 等. 激光辅助电沉积技术及其在制备功能材料方面的应用[J]. 材料导报, 2022, 36(3): 191-199.
- [2] 田礼熙, 彭晓. 电沉积新型纳米复合MgAl(Y)涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 74-82.
- [3] Ouyang Y B, Chen Z N, Guo E Y, et al. Bioinspired superhydrophobic surface via one-step electrodeposition and its corrosion inhibition for Mg-Li alloy[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648(5): 129145.

- [4] Yavuz A, Erdogan P Y, Zengin H, et al. Electrodeposition and characterisation of Zn-Co alloys from ionic liquids on copper[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022(51): 5253-5261.
- [5] 向鑫, 杨飞龙, 张桂凯, 等. 管内内壁电沉积涂层技术的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(13): 177-183.
- [6] Electrodeposition and characterization of Ni-Cu alloy and submicron-sized CeO_2 reinforced Ni-Cu metal matrix composite coatings[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2023, 48: 145-157.
- [7] 张帮彦, 董家键, 郑世杰, 等. 复合电沉积陶瓷颗粒增强金属基复合涂层研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(1): 46-55.
- [8] 刘小琴. 电沉积法制备金属基纳米复合镀层的摩擦学性能研究[D]. 兰州: 西北民族大学, 2019.
- [9] 孙万昌, 冯佩, 侯冠群, 等. 稀土钇对Ni-W-ZrO₂复合镀层性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2013, 33(6): 600-605.
- [10] 周小卫, 欧阳春, 乔岩欣, 等. 活性Ti表面电沉积Ni-CeO₂复合镀层及其强韧性机理分析[J]. *金属学报*, 2017, 53(2): 140-152.
- [11] 程西云, 何科杉, 何俊. 氧化铈对镍基碳化钛复合涂层微观结构及摩擦学性能影响[J]. *摩擦学学报*, 2010, 30(3): 250-255.
- [12] 张海军, 周月波, 孙俭峰. Ni-CeO₂纳米复合镀层的制备与氧化性能[J]. *中国有色金属学报: 英文版*, 2013(7): 2011-2020.
- [13] 周小卫. 钛基金属表面双脉冲电沉积纳米CeO₂增强镍基镀层的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- [14] 欧阳珂宁. 稀土氧化物颗粒对AZ91D镁合金微弧氧化膜层耐蚀性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [15] Szajewski B A, Crone J C, Knap J, et al. Analytic model for the Orowan dislocation-precipitate by pass mechanism[J]. *Materialia*, 2020(11): 100671.
- [16] 何广进, 李文珍. 纳米颗粒分布对镁基复合材料强化机制的影响[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2): 105-110.
- [17] 周柏玉. 聚醚醚酮化学镀Ni-P及Ni-Cu-P镀层微观结构及性能对比研究[J]. *材料保护*, 2023, 56(5): 127-132.
- [18] 毛健, 白昱, 程鹏, 等. 纳米CeO₂颗粒形貌对润滑油摩擦性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2010, 34(2): 85-88.
- [19] 孟君晟, 吉泽升. La₂O₃/CeO₂颗粒尺寸对Ni-La₂O₃/CeO₂复合电镀层高温氧化性能的影响[J]. *中国有色金属学报: 英文版*, 2014(11): 3571-3577.
- [20] 周小卫, 沈以赴, 顾冬冬. 双脉冲电沉积纳米晶Ni-CeO₂复合镀层的微观结构及其高温抗氧化性能[J]. *金属学报*, 2012, 48(8): 957-964.