磁场方向对脉冲电沉积制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层性能的影响

贾卫平[1,2]，吴蒙华[2]，贾振元[1]，周绍安[2]，佐姗姗[2]，俞维文[2]

（1.大连理工大学，辽宁 大连 116024；2.大连大学，辽宁 大连 116622）

摘 要：目的 研究有无磁场条件和垂直、平行两种磁场方向对脉冲电沉积制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层性能的影响。**方法** 以 45#钢作为基体，采用脉冲电沉积和磁场-脉冲电沉积法成功制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层。利用扫描电镜（SEM）、能谱仪（EDS）、X 射线衍射仪（XRD）、原子力显微镜（AFM）观察纳米复合镀层的表面形貌、微观结构和表面粗糙度，利用显微硬度计、划痕仪、摩擦磨损试验机对纳米复合镀层进行显微硬度、结合力和摩擦磨损性能等力学性能研究。**结果** 相同工艺条件下，垂直磁场-脉冲电沉积条件制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的晶粒形状为金子塔状，镀层表面粗糙度有所改善，复合镀层显微硬度值最高，为 370HV。平行磁场-脉冲电沉积条件下制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层表面平整，均匀致密，复合镀层中 Zr 的质量分数为 8.27%，表面粗糙度 *Ra* 和 *Rq* 值分别为 82 nm 和 105 nm，镀层结合力为 337 N，磨损量低于其他两种镀层的磨损量。**结论** 施加磁场后，在磁场 MHD 效应作用下，纳米复合镀层表面形貌平整，均匀致密，显微硬度提高，并且与基体结合性能和耐磨性都优于无磁场条件下制备的纳米复合镀层。平行方向磁场对 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的力学性能有更明显的促进作用。

关键词： Ni-ZrO_2 纳米复合镀层；磁场-脉冲电沉积；磁场方向；MHD 效应

中图分类号： TQ153 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2019)09-0252-08

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.029

Effects of Magnetic Field Direction on Properties of Ni-ZrO_2 Nanocomposite Coatings Prepared by Pulse Electrodeposition

JIA Wei-ping[1,2], *WU Meng-hua*[2], *JIA Zhen-yuan*[1], *ZHOU Shao-an*[2], *ZUO Shan-shan*[2], *YU Wei-wen*[2]

(1.Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.Dalian University, Dalian 116622, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effects of magnetic field and vertical and parallel magnetic field directions on the properties of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating prepared by pulse-electrodeposition method. Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings were prepared successfully by pulse electrodeposition (PED) and magnetic field-pulse electrodeposition (MPED) with 45# steel as the base material. The morphology, microstructure and surface roughness of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating were investigated by SEM, EDS, XRD and AFM. The mechanical properties such as microhardness, binding force and wear

收稿日期：2019-01-27；修订日期：2019-03-27

Received：2019-01-27；**Revised**：2019-03-27

基金项目：国家自然科学基金（51741501）；辽宁省自然科学基金计划项目（20180550227）

Fund：Supported by the National Natural Science Foundation of China (51741501); the Natural Science Foundation Project of Liaoning (20180550227)

作者简介：贾卫平（1971—），女，博士研究生，主要研究方向为电沉积加工。

Biography：JIA Wei-ping (1971—), Female, Ph. D. student, Research focus: electrodeposition.

通讯作者：吴蒙华（1963—），男，博士，教授，主要研究方向为特种加工。邮箱：wmh005@163.com

Corresponding author：WU Meng-hua (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: nontroditional processing. E-mail: wmh005@163.com

resistance were analyzed by the microhardness tester, scratching instrument and the friction and wear tester. Under the same process conditions, the crystal of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating prepared by the vertical MPED was in the shape of gold tower, the surface roughness was improved and the microhardness reached the maximum of 370HV. The surface of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating prepared by parallel MPED was flat, dense and uniform, the weight fraction of Zr in the composite coating was 8.27%, the surface roughness *Ra* and *Rq* values were 82 nm and 105 nm, respectively and the binding force was 337 N. Besides, the wear loss was lower than that in the other two coatings. After the magnetic field is applied, the surface of the Ni-ZrO_2 nanocomposite coating is flat, uniform and dense under the MHD effects. The microhardness, binding force with the base material and wear resistance are better than PED deposited composite coating. Parallel MPED is obviously more conductive to promoting the mechanical properties of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating.

KEY WORDS: Ni-ZrO_2 nanocomposite coating; magnetic field-pulse electrodeposition; magnetic field direction; MHD effect

将纳米颗粒材料作为第二相强化颗粒材料与金属共沉积，由于具有增强项颗粒和金属基质的协同优势，所制备的纳米复合镀层具有高硬度、耐磨减摩性、耐腐蚀性、耐高温氧化性等优异性能，广泛应用于汽车、航空航天等领域机械关键零部件的表面强化[1-5]。电化学沉积方法具有工艺简单、操作方便、成本低、可控程度高以及可制备多种类型膜层等优点[5-7]，是纳米复合镀层的主要制备方法。随着电沉积技术的发展，与直流电沉积相比，脉冲电沉积具有瞬时电流密度高、沉积速率快、镀层孔隙率降低、可通过设置不同电流参数控制镀层结构等优点，在纳米复合镀层制备中得到广泛应用[6,8-9]。国内外学者采用脉冲电沉积法制备出性能优异的 Ni-TiN[5,10]、Cu-TiO_2[6]、Ni-CeO_2[8]、Ni-Al_2O_3[9]、Ni-SiC[11]等纳米复合镀层。

电磁场能量密度高，且易控制，施加作用方式为非接触式，可在无污染的情况下传递热能和动能，成为制备纳米复合镀层的一种新方法。在电化学沉积过程中施加磁场，使得置于磁场中的电化学沉积体系会诱发磁流体效应（MHD）、磁力效应、磁化力效应等，引起电沉积工艺特性参数和沉积层性能发生改变[12-15]，得到国内外学者关注。A. Fattahi[16]等人在脉冲电沉积过程中施加 0.24 T 的静磁场分别制备 Ni 和 Cu 镀层，比较分析了施加磁场前后对两种镀层微观结构和显微硬度的影响，研究中发现磁场对 Ni 镀层表面形貌影响明显，使 Cu 镀层晶粒尺寸减小。Qiuyuan Feng[17]等人采用直流电沉积方式施加平行方向强磁场代替机械搅拌，制备了 Ni-Al_2O_3 纳米复合镀层，研究中发现，强磁场（8 T）对镀层形貌产生了明显的作用，并且随着磁场强度的增加，镀层中 Al_2O_3 含量、显微硬度和耐磨性都有所提高。Jakub Adam Koza[18]等人研究中发现，施加磁场有助于电极表面氢气的析出，分析认为是 MHD 效应作用的结果。钟云波课题组[19-22]对稳恒磁场条件下复合电沉积 Fe-Si 镀层的电沉积行为、工艺参数（磁场强度、磁感应方向、电流密度）等对镀层表面形貌、微观结构的影响，及 MHD 效应对氢气析出的影响等进行了系统的研究，发现施加磁场对镀层表面形貌和镀层中 Si 含量有明显改善作用。国内外学者的研究结果表明，采用磁场-脉冲电沉积技术可对镀层质量（晶粒尺寸、镀层均匀性和表面粗糙度）、镀液传质均匀性等都有促进作用，能够得到性能更为优异的镀层[15]。

Ni-ZrO_2 纳米复合镀层由于包含高熔点和低导热系数的纳米 ZrO_2 颗粒，具有抗高温氧化、耐高温磨损等性能[22]，在机械、航空航天、汽车等领域有着广阔的应用前景。有关磁场-脉冲电沉积制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的相关研究较少，磁场方向对脉冲电沉积制备纳米复合镀层性能的影响方面鲜有文献报道。本文采用脉冲电沉积（pulse electrodeposition，简称 PED）、垂直磁场-脉冲电沉积（perpendicular magnetic field-PED，简称 perpendicular MPED）和平行磁场-脉冲电沉积（parallel magnetic field-PED，简称 parallel MPED）方法制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，对施加磁场前后、垂直和平行两种磁场方向对 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层性能的影响进行了研究，并讨论了磁场对复合镀层性能的影响机理。

1　实验

1.1　方法及设备

采用脉冲电沉积在无磁场作用和垂直、平行两种磁场方向下制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层。实验中用 99.9%的电解镍板作阳极（80 mm×60 mm×3 mm），45#钢片（30 mm×20 mm×2 mm）作阴极。阳、阴极竖直放置，且保持平行，距离为 40 mm。45#钢基体前处理过程为：打磨抛光、化学除油、化学除锈、活化。阳极镍板也需活化。各工序之间均使用蒸馏水进行清洗。

采用氨基磺酸型电镀液，镀液组成为：350 g/L $Ni(NH_2SO_3)_2{\cdot}4H_2O$、30 g/L $NiCl_2{\cdot}6H_2O$、30 g/L H_3BO_3、0.2 g/L $C_{12}H_{25}SO_4Na$、10 g/L ZrO_2。实验中所用的 ZrO_2 纳米颗粒直径为 30~50 nm（北京德科岛金有限公司，纯度为 99.9%）。将纳米 ZrO_2 微粒与 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 混合后充分搅拌，置于超声发生器中（JU-2424，上海杰恩普超声设备有限公司），保持水浴温度为

45 ℃，施加超声（双向，240 W）的同时进行机械搅拌（300 r/min）30 min。将此溶液与基础电镀液混合，与上述条件相同，置于超声发生器中水浴加热，施加双向超声和机械搅拌，确保复合镀液搅拌均匀。

施镀工艺参数：阴极电流密度为 2 A/dm^2，正向脉冲占空比为 40 %，磁场强度 0.4 T，pH 为 3.8~4.4，镀液温度(45±1) ℃，机械搅拌速度为 250 r/min。电源为 KYD-Ⅲ型双脉冲电镀电源（深圳市源顺达电子机械有限公司），磁场由 EMP-7 型稳恒电磁铁发生器（北京东方晨景）提供。

为对比不同方式下制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的性能，在磁场-脉冲电沉积实验装置中，脉冲电沉积时磁场强度设为 0 T；磁场强度设为 0.4 T 时，分别进行垂直、平行两种方向磁场-脉冲电沉积，镀层厚度控制在(100±2) μm。对电沉积制备试样进行超声清洗、干燥，用于开展有关检测和各种性能表征。

1.2　性能测试及组织观察

1）采用 Nicole 场发射型扫描电子显微镜（美国 FEI，加速电压 5 kV）以及 Ultradry 能谱分析系统（美国 Thermo Fisher）分析镀层的微观形貌和成分。

2）采用 DI3100 原子力显微镜（美国 VECCO，Tapping 模式，扫描频率为 0.5 Hz）观察纳米复合镀层三维形貌，并用 Nanoscope Analysis 分析镀层表面粗糙度。

3）采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪（Cu 靶，Kα，管电压为 40 kV，管电流为 30 mA）测定镀层的微观组织结构。

4）采用 TH763 型显微硬度计（载荷为 0.98 N、加载时间为 4 s），在试样四角各取 1 个值、中间取 3 个值，计算平均值作为复合镀层的显微硬度。

5）采用 RSX 型划痕仪（瑞士 CSM，渐进载荷 1~50 N，线性加载，划痕速度为 16 mm/min，划痕长度为 3 mm，数据采集速率为 30 Hz，压头尖端半径为 200 μm）测定镀层临界载荷。将镀层起始剥落的载荷作为临界载荷，并根据 Benjamin-Weaver 公式计算镀层结合力[23]：

$$F=\frac{KAH}{\sqrt{R^2-A^2}} \tag{1}$$

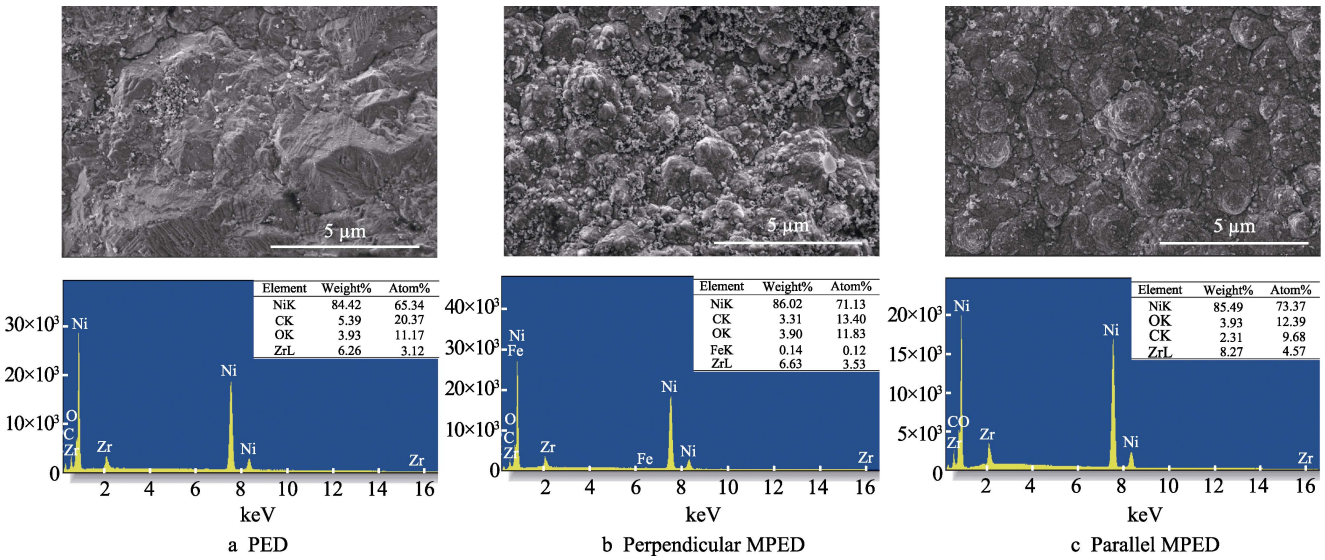
式中：F 为结合力，MPa；K 为经验常数（取 1）；A 为划痕半宽，$A=\sqrt{\frac{L_c}{\pi H}}$；$H$ 为基体硬度，HV；R 为压头半径，mm。

6）室温、干摩擦条件下，在 MMW-1 型摩擦磨损试验机上测试复合镀层的摩擦磨损性能。镀层试样（15 mm×20 mm×2 mm）作为试验环，GCr15 钢（HRC 60-62）作为止推环（外径为 40 mm，内径为 28 mm）。摩擦副接触形式为面接触，载荷为 100 N，加载时间为 6 min，转速为 300 r/min。用 FA2004B 电子天平（精度为 0.1 mg）称取磨损前后试样的质量，采用 EVO18 型扫描电子显微镜（德国 ZEISS，加速电压 20 kV）观测摩擦磨损后镀层的表面形貌。

2　结果及分析

2.1　镀层表面形貌及纳米粒子含量

图 1 为脉冲电沉积、垂直磁场-脉冲电沉积和平行磁场-脉冲电沉积条件下制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的表面 SEM 形貌和 EDS 能谱。从 SEM 图中可以看到，晶体之间杂夹着细小颗粒，对其聚集体进行能谱分析，这些颗粒为纳米 ZrO_2。由图 1 可见，脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，表面粗糙，晶体之间有缝隙，ZrO_2 纳米粒子在晶界处有团聚现



a PED　　b Perpendicular MPED　　c Parallel MPED

图 1　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层微观表面形貌 SEM 图和 EDS

Fig.1 SEM image and EDS for microstructure of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating

象。垂直磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，晶粒形状类似于金字塔形，晶粒尺寸变小，镀层致密。平行磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，晶粒的形状主要表现为晶胞形状，晶粒尺寸均匀、表面平整致密。从 EDS 能谱测试结果可看到，与脉冲电沉积方式相比，垂直磁场-脉冲电沉积和平行磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层中，Zr 元素质量分数分别增长了 6%和 32%。

从 SEM 图和 EDS 能谱测试结果来看，磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，其表面形貌和纳米粒子含量明显优于脉冲电沉积制备的纳米复合镀层，表面平整、致密，纳米粒子含量增加。根据 Faraday 定律，磁场与电场相互垂直时产生洛仑兹力，引起宏观 MHD 效应。MHD 效应对镀液的搅动，可以使纳米粒子悬浮在镀液中，对镀液中纳米粒子团聚和纳米粒子重力带来的沉降都能起到缓解作用。镀液中 ZrO_2 纳米粒子的数量越多，根据 Guglielmi 复合电沉积模型，到达阴极的颗粒数量越多，被生长金属镀层捕获的几率越大，因此垂直磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层纳米粒子含量上升。另外，MHD 效应对镀液的搅动，促进氢气析出，使传质过程加快，减薄扩散层厚度，更有利于离子在阴极表面的沉积[12-13]。这使得垂直磁场条件下，制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层晶粒尺寸变小，致密度提高。在平行磁场-脉冲电沉积条件下，磁场与电场平行，理论上不会产生洛仑兹力，但是由于阴极表面并不是理想上的平整表面，电流在阴极表面也会出现微观角度上的扭曲，产生与磁场方向垂直的电流分量，与磁场交互作用会产生微观 MHD 效应，使阴极表面溶液出现微观涡旋对流现象，也会增加电镀液的传质作用[24]。另外平行磁场条件下，不产生洛仑兹力，就使磁化力作用变得明显，特别是对于磁性金属基体，使离子在电沉积过程中以能量最低状态在基体表面沉积[12]，在微观 MHD 效应和磁化力效应的共同作用下，平行磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的表面更为平整，Zr 元素质量分数明显高于脉冲电沉积和垂直磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，这表明二者的协同作用效果比垂直磁场的作用效果更为明显。在龙琼[25]的研究中，也得到了平行磁场条件下，镀层中 Si 的质量分数从无磁场时的 1.23%增加到 1 T 时的 39.8%，较垂直磁场有更明显的促进作用。

2.2　镀层表面粗糙度

脉冲电沉积、垂直磁场-脉冲电沉积和平行磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层 AFM 如图 2 所示，表面粗糙度值见表 1。从图 2 可以看到，脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，表面高低不平，比较粗糙，表面粗糙度 *Ra*、*Rq* 分别为 149、186 nm。施加磁场后，晶粒尺寸变小，晶粒团聚现象有所改善，表面质量优化。垂直磁场-脉冲电沉积条件下，Ni-ZrO_2 纳米复合镀层表面高低起伏的情况明显下降，晶粒细小，表面粗糙度 *Ra*、*Rq* 分别为 119、150 nm；平行磁场-脉冲电沉积方式制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，表面更为平整，晶粒均匀，表面粗糙度值最小，*Ra*、*Rq* 值分别为 82、105 nm。垂直磁场-脉冲电沉积制备的纳米复合镀层，表面粗糙度下降，是 MHD 效应起到主要作用。垂直磁场-脉冲电沉积中，脉冲电流“脉宽”和“脉间”特征使电流在“脉间”阶段的值为 0[16]，电场与磁场垂直作用产生的洛仑兹力也随之为 0，相当于洛仑兹力对离子的螺旋运动受到脉冲电流特征的影响出现“作用”和“停止”，使得宏观 MHD 效应对镀液的搅拌受到影响，进而使电流分布不均匀，粒子生长受到影响。镀层表面粗糙度是由晶粒成核和晶体生长的均匀程度决定的，这有可能是影响垂直磁场-脉冲电沉积制备纳米复合镀层表面粗糙度的因素之一。平行磁场-脉冲电沉积方式下，微观 MHD 效应

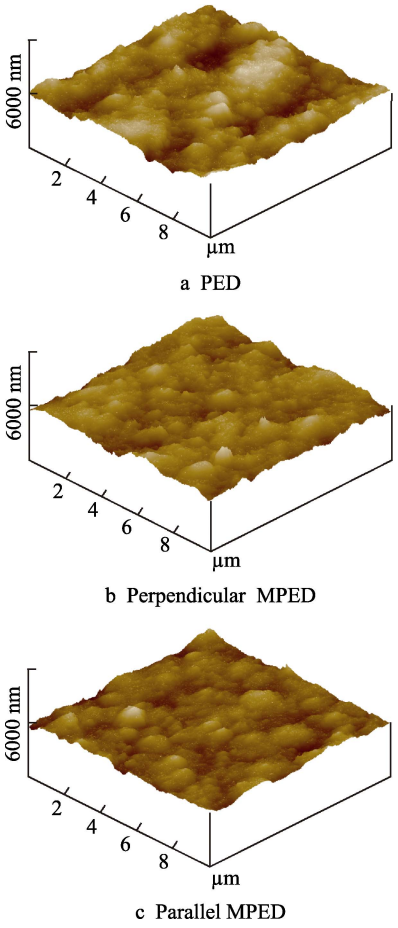


图 2　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层 AFM 图
Fig.2 AFM image of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating

表 1　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的表面粗糙度值
Tab.1 Surface roughness of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings
nm

Roughness	PED	Perpendicular MPED	Parallel MPED
Ra	149	119	82
Rq	186	150	105

受脉冲电流特征的影响要比垂直磁场条件下弱得多，微观 MHD 效应和磁化力效应的协同作用更有利于晶体生长的均匀性，因此平行磁场-脉冲电沉积制备的镀层表面更平整、均匀，表面粗糙度值最低，表面质量最好。

2.3　纳米复合镀层的微观组织结构

图 3 为脉冲电沉积、垂直磁场-脉冲电沉积和平行磁场-脉冲电沉积制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的 X-射线衍射图谱。由于镀层中 ZrO_2 纳米粒子含量较低，所以 XRD 图谱中观测不到 Zr 元素的衍射峰。从图 3 可知，磁场的施加没有改变复合镀层的晶粒组织结构，但使 Ni 晶粒的择优取向发生变化，从未施加磁场条件下的(200)方向转变为(111)方向，并且对(220)晶面有促进作用。无磁场作用时，(200)晶面为第一强峰，(111)晶面为第二强峰，(220)晶面为第三强峰；施加磁场后，(111)晶面变为第一强峰，而(200)和(220)晶面变为第二强峰，这与无磁场作用时完全不同。磁场方向对镍晶粒的(111)晶面影响不大，衍射峰强度几乎没有变化，与无磁场时强度相当。磁场方向对(200)晶面的衍射峰强度影响较为明显，平行磁场时，(200)晶面降低得更为明显。分析认为，复合电沉积时，第二相 ZrO_2 纳米颗粒作为 Ni 沉积时的异质形核点，抑制了 Ni 晶粒沿(200)晶面的生长，而随着复合镀层中 ZrO_2 颗粒含量的增加，对 Ni 晶粒的抑制作用越发明显，(200)晶面强度明显下降[26]。另外在磁场的作用下，Ni 粒子吸附在(220)晶面的表面扩散活化能提高，加速了晶体沿(220)晶面生长，从而改变了 Ni 晶粒的择优取向[27]。

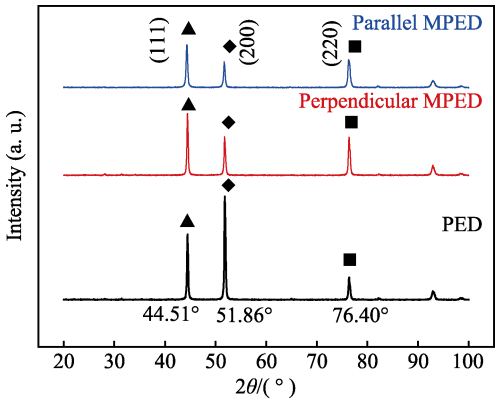


图 3　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectra of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating

2.4　纳米复合镀层显微硬度和结合力

图 4 为脉冲电沉积、垂直磁场-脉冲电沉积、平行磁场-脉冲电沉积制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层显微硬度的变化情况。垂直、平行磁场-脉冲电沉积制备纳米复合镀层的显微硬度平均值分别为 370、351HV，而脉冲电沉积制备的复合镀层显微硬度平均值为 328HV。复合镀层的显微硬度值与镀层中 ZrO_2 纳米粒子有一定关系，这是因为复合镀层中 ZrO_2 纳米粒子的分散强化效应对 Ni 晶粒的生长产生阻碍作用，ZrO_2 纳米粒子含量高，使得纳米镀层结构致密，晶粒细小，起到了细晶强化效应，从而提高了复合镀层的显微硬度。平行磁场条件下，纳米粒子含量最高，而显微硬度值低于垂直磁场条件下脉冲电沉积复合镀层的显微硬度。这可能是纳米粒子以团聚的形式进入到复合镀层中，并没有完全发挥出纳米粒子的小尺寸效应，导致复合镀层的显微硬度值下降[22]。

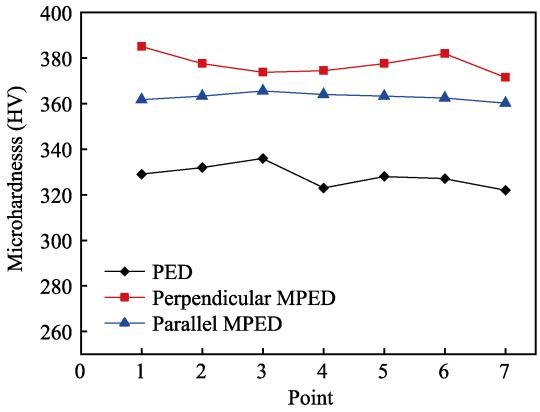


图 4　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层显微硬度值

Fig.4 Microhardness of Ni-ZrO_2 nanocomposite coating

对镀层进行划痕试验，三种电沉积方式制备 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的临界载荷和结合力如图 5 所示，划痕后形貌如图 6 所示。比较可见，平行磁场-脉冲电沉积制备的纳米复合镀层的结合力最高，未施加磁场的脉冲电沉积方式的结合力最低。另外在划痕力逐渐递增的相同测试条件下，脉冲电沉积条件下制备的纳米复合镀层，划痕最宽，并且出现了不连续现象；垂直磁场-脉冲电沉积制备的镀层，划痕明显变细，划痕连续性有所改善；平行磁场-脉冲电沉积制备的复合镀层，划痕连续性最为均匀，划痕宽度处于二者之间。综合来看，平行磁场-脉冲电沉积条件下制备的 Ni-ZrO_2 复合镀层与基体具有良好的结合。这

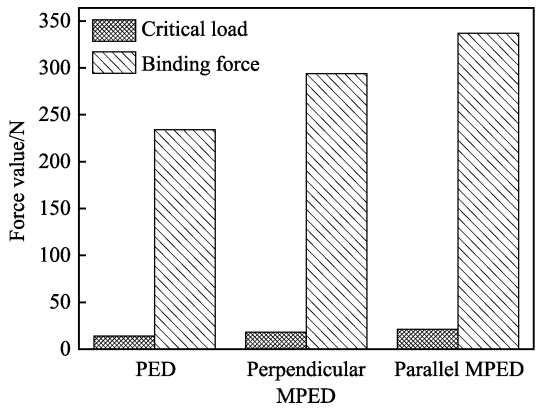
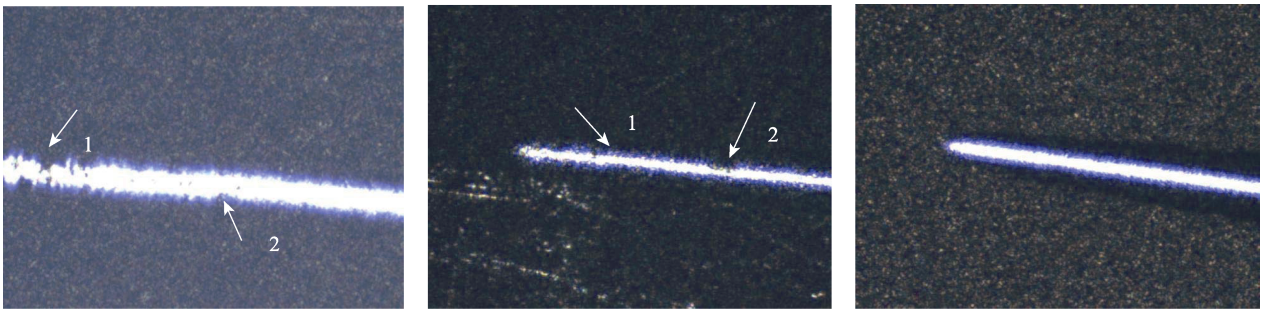


图 5　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层临界载荷和结合力

Fig.5 Critical load and binding force of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings



a PED　　b Perpendicular MPED　　c Parallel MPED

图 6　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层划痕形貌

Fig.6 Scratch morphology of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings

是因为在电沉积过程中，平行磁场产生的磁化力作用，使镀液中 Ni 离子表现出磁极性，Ni 离子像小磁铁一样吸附于基体上，更易于以能量最低状态在铁磁性金属类基体表面沉积[28]，镀层和基体结合更好。

2.5　纳米复合镀层的摩擦磨损性能

脉冲电沉积、垂直磁场-脉冲电沉积和平行磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层磨损量和摩擦系数曲线如图 7 和图 8 所示。相同实验条件，三种电沉积条件下制备的纳米复合镀层的磨损量分别为 3.8、2.3、1.3 mg。平行磁场-脉冲电沉积制备的纳米复合镀层磨损量最低，耐磨性最好。通常复合镀层的显微硬度越高，磨损量越小，耐磨性越好，主要归因于纳米粒子在镀层中起到的晶粒细化和弥散强化作用。本研究中垂直磁场-脉冲电沉积制备复合镀层的显微硬度值高于平行磁场条件，但平行磁场条件下复合镀层的磨损量低。这可能是垂直磁场-脉冲电沉积条件下制备的复合镀层表面粗糙度较高，初始磨损量大的结果，表明耐磨性与镀层表面质量也有一定的关系。从摩擦系数曲线可看到，脉冲电沉积方式制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层平均摩擦系数为 0.70，垂直磁场和平行磁场两种条件下脉冲电沉积制备的复合镀层平均摩擦系数分别为 0.42 和 0.26。表面越粗糙，机械变形引起的阻力越大，摩擦系数就越大。平行磁场-脉冲电沉积制备的纳米复合镀层中，表面相对均匀平整，并且复合镀层中的 ZrO_2 纳米粒子含量多。ZrO_2 纳米粒子具有高温化学稳定性，对摩擦磨损实验中摩擦副接触过程中的高温有较好的适应性，使摩擦副表面处于一种良好的稳定边界润滑状态，所以平行磁场-脉冲电沉积试样的摩擦系数最小，并且变化幅度也较为集中。

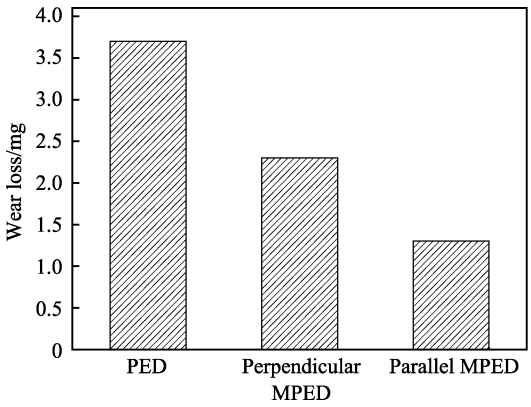


图 7　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层磨损量

Fig.7 Wear loss of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings

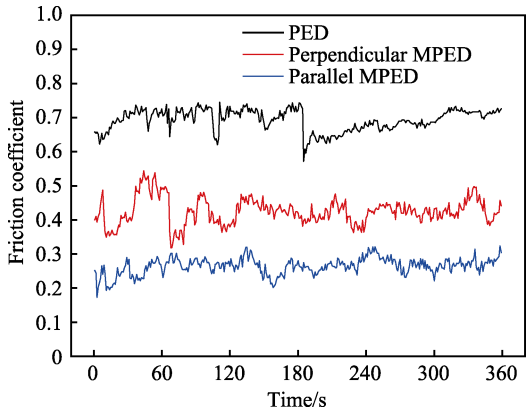
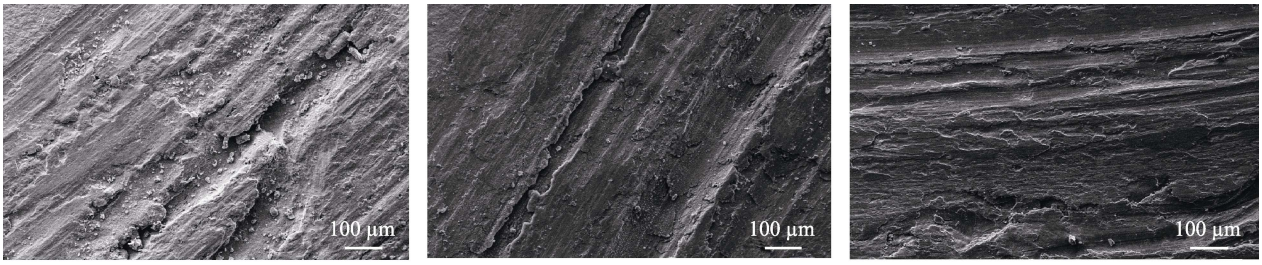


图 8　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的摩擦系数

Fig.8 Friction coefficient of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings

摩擦磨损后 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的表面 SEM 形貌如图 9 所示。由图 9 可见，脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层，磨损表面存在着多处犁沟和较多的碎屑，局部存在着粘着撕裂现象，说明镀层与基体之间结合力较弱；垂直磁场-脉冲电沉积制备的纳米复合镀层，表面磨痕比较平坦，磨痕之间存在着台阶，磨损表面也夹杂着碎屑；平行磁场-脉冲电沉积制备的纳米复合镀层，存在着犁沟，磨道上的镀层出现变形，说明此时镀层有一定的塑性。三种方式制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层的磨损形貌具有相似性，从摩擦磨损形貌来看，摩擦磨损机制都是以磨粒磨损为主、粘着磨损为辅，磨损状况有所改善。分析认为，由于基质金属内部及晶界之间弥散分布着的纳米粒子 ZrO_2 起到增强相作用，在纳米复合镀层受载变形过程中，纳米粒子含量越高，越能有效地阻碍镀层内位错的移动和微裂纹的扩张，并对晶界之间的滑移产生阻碍作用[22]，因此磁场-脉冲电沉积制备的纳米复合镀层有着较好的耐磨性。



a PED　　b Perpendicular MPED　　c Parallel MPED

图 9　Ni-ZrO_2 纳米复合镀层磨损后的形貌

Fig.9 Morphology of worn surface of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings

3　结论

1）平行磁场-脉冲电沉积制备的 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层表面均匀平整，表面粗糙度值 *Ra*、*Rq* 分别为 82、105 nm，结合力最高（337 N）；垂直磁场-脉冲电沉积制备的纳米复合镀层硬度为 370 HV，表面粗糙度值 *Ra*、*Rq* 分别为 119、150 nm。这两种镀层都明显优于脉冲电沉积制备的纳米复合镀层。

2）垂直磁场-脉冲电沉积条件下，镀层晶粒形状为金字塔形，镀层中 Zr 的质量分数为 6.63%；平行磁场-脉冲电沉积条件下，镀层晶粒形状为晶胞状，镀层中 Zr 的质量分数为 8.27%。垂直和平行方向的磁场-脉冲电沉积较无磁场作用脉冲电沉积相比，镀层中 Zr 的质量分数分别提高了 6%和 32%。

3）垂直磁场条件下洛仑兹力引起的宏观 MHD 效应，平行磁场条件下微观 MHD 效应和磁化力的协同作用，都有利于电沉积传质过程和离子运动，使镀层表面质量、结合力和耐磨性明显提高，表明磁场对复合镀层的性能有促进作用。

参考文献：

[1] 敖正红, 薛玉君, 姜韶峰, 等. 电沉积方式对 Ni-ZrO_2 纳米复合镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 72-76.
AO Zheng-hong, XUE Yu-jun, JIANG Shao-feng, et al. Effects of different electrodeposition methods on corrosion resistance of Ni-ZrO_2 nanocomposite coatings[J]. Surface technology, 2015, 44(1): 72-76.

[2] 刘美霞, 黄柱, 任兴润, 等. 不同 Al_2O_3 分散对 Ni-W 复合镀层组织与磨损性能影响[J]. 稀有金属, 2014, 38(6): 283-288.
LIU Mei-xia, HUANG Zhu, REN Xing-run, et al. Friction and wear resistance of Ni-W coatings dispersed by alumina particle[J]. Chinese journal of rare metals, 2014, 38(6): 283-288.

[3] 吴化, 陈涛, 王庆辉. 电沉积 Ni-SiC 纳米复合镀层的显微组织分析[J]. 材料工程, 2011(12): 48-52.
WU Hua, CHEN Tao, WANG Qing-hui. Microstructure analysis of Ni-SiC nanocomposite coating by electrodeposition[J]. Materials engineering, 2011(12): 48-52.

[4] 屠振密, 胡会利, 于元春, 等. 电沉积纳米晶材料制备方法及机理[J]. 电镀与环保, 2006, 26(4): 4-8.
TU Zhen-mi, HU Hui-li, YU Yuan-chun, et al. Preparation methods and mechanisms of electrodeposited nanocrystalline materials[J]. Electroplating & pollution control, 2006, 26(4): 4-8.

[5] XIA F F, JIA W C, MA C Y, et al. Synthesis of Ni-TiN composites through ultrasonic pulse electrodeposition with excellent corrosion and wear resistance[J]. Ceramics international, 2018, 44: 766-773.

[6] KHORASHADIZADE F, SAGHAFIAN H, RASREGARI S. Effect of electrodeposition parameters on the microstructure and properties of Cu-TiO_2 nanocomposite coating [J]. Alloy and compounds, 2019, 770: 98-107.

[7] MAJIDI H, ALIOFKHAZRAEI M, KARIMZADEH A, et al. Corrosion and wear behaviour of multilayer pulse electrodeposited Ni-Al_2O_3 nanocomposite coatings assisted with ultrasound[J]. Bull mater sci, 2016, 39(7): 1691-1699.

[8] 薛玉君, 司东宏, 刘红彬, 等. 电沉积方式对 Ni-CeO_2 纳米复合镀层摩擦磨损性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2157-2162.
XUE Yu-jun, SI Dong-hong, LIU Hong-bin. Effects of electrodeposition methods on friction and wear properties of Ni-CeO_2 nanocomposite coatings[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2011, 21(9): 2157-2162.

[9] LAJEVARDI S A, SHAHRABI T, SZPUNAR J A. Synthesis of functionally graded nano Al_2O_3-Ni composite coating by pulse electrodeposition[J]. Applied surface science, 2013, 279: 180-188.

[10] 吴蒙华, 李霖泰, 王元刚, 等. 不同方式电沉积纳米 TiN/Ni 复合镀层的组织和耐磨损性能[J]. 机械工程材料, 2016, 40(12): 78-82.
WU Meng-hua, LIN Lin-tai, WANG Yuan-gang, et al. Microstructure and wear resistance of nano TiN/Ni composite coatings prepared by different electrodeposition methods[J]. Materials for mechanical engineering, 2016, 40(12): 78-82.

[11] 马明硕, 常立民, 徐利. 脉冲电沉积纳米镍-碳化硅复合镀层的性能[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(2): 14-16.
MA Ming-shuo, CHANG Li-min, XU Li. Properties of nickel-silicon carbide nanocomposite coating prepared by pulse electrodeposition[J]. Electroplating & finishing, 2012,

31(2): 14-16.

[12] 刘娜娜, 吴蒙华, 李智, 等. 磁场作用下电沉积镀层技术的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(3): 649-654.
LIU Na-na, WU Meng-hua, LI Zhi, et al. Research progress of the electrodeposition technology under magnetic field[J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42 (3): 649-654.

[13] 明平美, 吕印定, 张燕, 等. 磁电化学沉积技术研究进展[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2011, 30(5): 571-576.
MING Ping-mei, LYU Yin-ding, ZHANG Yan, et al. The research progress of magnetoelectrochemical deposition technology[J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural science), 2011, 30(5): 571-576.

[14] 龙琼, 路坊海, 罗勋, 等. 磁场作用下的电沉积技术研究现状[J]. 湿法冶金, 2018, 37(3): 179-185.
LONG Qiong, LU Fang-hai, LUO Xun, et al. Research status of electrodeposition technology in magnetic field[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(3): 179-185.

[15] AABOUBI O, MSELLAK K. Magnetic field effects on the electrodeposition of CoNiMo alloys[J]. Applied surface science, 2017, 396: 375-383.

[16] FATTAHI A, BAHROLOLOOM M E. Investigating the effect of magnetic field on pulse electrodeposition of magnetic and Non-magnetic nanostructured metals[J]. Surface & coatings technology, 2015, 261: 426-435.

[17] FENG Q Y, LI T J, ZHANG Z T, et al. Preparation of nanostructured Ni/Al_2O_3 composite coatings in high magnetic field[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201: 6247-6252.

[18] KOZA J A, UHLEMANN M, GEBERT A, et al. Desorption of hydrogen from the electrode surface under influence of an external magnetic field[J]. Electrochemistry communications, 2008, 10: 1330-1333.

[19] ZHOU P W, ZHONG Y B, WANG H, et al. Effects of parallel magnetic field on electrocodeposition behavior of Fe/nano-Si particles composite electroplating[J]. Applied surface science, 2013, 282: 624-631.

[20] 周鹏伟, 钟云波, 龙琼, 等. 垂直稳恒磁场下 Fe-纳米 Si 颗粒复合电沉积[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(6): 787-794.
ZHOU Peng-wei, ZHONG Yun-bo, LONG Qiong, et al. Electrodeposition of Fe-nano-Si particle composite coatings in a perpendicular static magnetic field[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014, 36(6): 787-794.

[21] ZHONG Y B, ZHOU P W, ZHOU J F, et al. Study on the pulse reverse electrodeposition of Fe-nano-Si composite coating in magnetic field[J]. Applied surface science, 2014, 309: 278-284.

[22] 张文峰, 朱荻. Ni-ZrO_2 纳米复合电铸层表面形貌、组织结构及性能研究[J]. 中国机械工程, 2005, 16(13): 1188-1192.
ZHANG Wen-feng, ZHU Di. Study on surface morphology, microstructure and properties of Ni-ZrO_2 nano-composite electroforms[J]. Chinese mechanical engineering, 2005, 16(13): 1188-1192.

[23] 葛继平, 郑林, 王学芝, 等. 划痕法测 Ni-P 合金镀层结合力的研究[J]. 热加工工艺, 1991(6): 34-36.
GE Ji-ping, ZHENG Lin, WANG Xue-zhi, et al. Investigation on measurement of binding force of Ni-P plating by scratch test[J]. Hot working technology, 1991(6): 34-36.

[24] 罗咏梅, 龙琼, 钟云波. 稳恒磁场对循环电镀液 Fe-Si 复合电沉积行为的影响[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 331-336.
LUO Yong-mei, LONG Qiong, ZHOU Yun-bo. Effects of static magnetic field on behavior of Fe-Si composite electrodeposition under circle electrolyte plating[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(4): 331-336.

[25] 龙琼, 钟云波, 李甫, 等. 稳恒磁场对 Fe-Si 复合电镀层形貌及 Si 含量的影响[J]. 金属学报, 2013, 49(10): 1201-1210.
LONG Qiong, ZHONG Yun-bo, LI Fu, et al. Effect of static magnetic field on the morphology and Si contents of Fe-Si composite coating[J]. Acta metallurgica sinica, 2013, 49(10): 1201-1210.

[26] 周月波, 张海军. Ni-CeO_2 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-CeO_2 nanocomposite coating[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(3): 448-451.

[27] 李济顺, 薛玉君, 兰明明, 等. 超声波对 Ni-CeO_2 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.
LI Ji-shun, XUE Yu-jun, LAN Ming-ming, et al. Effects of ultrasound on microstructures and properties of Ni-CeO_2 nanocomposite electroforming deposites[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2009, 19(3): 517-522.

[28] 陈红辉, 陈通杰. 电磁场在化学镀中的影响[J]. 电镀与环保, 2004, 24(5): 22-24.
CHEN Hong-hui, CHEN Tong-jie. Effects of electromagnetic field in electroless plating[J]. Electroplating & pollution control, 2004, 24(5): 22-24.