

## Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层组织结构及磨损形貌

张文峰<sup>1,2</sup>, 郑晓虎<sup>3</sup>

(1. 苏州职业大学 机电系, 苏州 215011; 2. 西安工业大学 机电学院, 西安 710032;

3. 淮阴工学院 机电系, 淮安 223003)

**[摘 要]** 通过复合电铸工艺制备 Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层, 用 SEM 和 TEM 对其表面形貌、组织结构进行了分析。研究了镀液中纳米颗粒悬浮量对纳米复合电铸层在干摩擦状态下耐磨性的影响, 并观察了纳米复合电铸层磨损后的表面形貌, 探讨了磨损机理。结果表明: 纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒细化了基质金属的晶粒, 使复合电铸层表面光滑平整; 复合电铸层由微 Ni 单晶和多晶以及 ZrO<sub>2</sub> 颗粒所组成; 纳米颗粒的强化作用使复合电铸层表现出优良的耐磨性, 耐磨性的高低取决于纳米颗粒的复合量。

**[关键词]** 纳米复合电铸层; 表面形貌; 微观结构; 耐磨性; 磨损机理

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)04-0021-04

## Microstructure and Morphology of Worn Surface of Ni-ZrO<sub>2</sub> Nano-composite Electroformings

ZHANG Wen-feng<sup>1,2</sup>, ZHENG Xiao-hu<sup>3</sup>

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Suzhou Vocational College, Suzhou 215011, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China;

3. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)

**[Abstract]** The Ni-ZrO<sub>2</sub> nano-composite electroformings were prepared by composite electroforming. The surface morphology and microstructure were analyzed by SEM and TEM. Under dry friction conditions, the effect of nano-particle content in solution on the wear resistance of the nano-composite electroformings was studied. Furthermore, the surface morphology of worn surface and abrasion mechanism were investigated. The study results show that owing to the existence of nano-ZrO<sub>2</sub> particles in the composite electroformings, the grain size of the metallic matrix is decreased greatly, and the nano-composite electroformings has a flat surface and compact microstructure. The nano-composite electroformings are composed by Ni single crystal and polycrystal, nano-ZrO<sub>2</sub> particles. Because of the strengthening effect of nano-particle, nano-composite electroformings exhibit an excellent wear resistance, and changes in their abrasion mechanism take place. The wear resistance of nano-composite electroformings depends on nano-particle content in them.

**[Key words]** nano-composite electroforming; surface morphology; microstructure; wear resistance; abrasion mechanism

随着科学技术和现代工业的飞速发展, 机械零件常常需要在非常苛刻的条件下工作, 因此对材料表面的性能提出了越来越高的要求。复合电沉积技术可以使不溶性固体颗粒与欲沉积金属离子在阴极表面实现共沉积, 最终获得具有某些特殊性能的复合沉积层<sup>[1]</sup>。纳米复合沉积层由于共沉积了硬质固体微粒, 因而其表面形貌和组织结构与纯金属镀层完全不同, 且显微硬度及耐磨性都能得到明显提高, 在机械、化工、航空

航天、汽车、纺织等领域有着广阔的应用前景, 某些研究已将碳纳米管成功地沉积于复合电沉积层中<sup>[2-5]</sup>。

若在单一电沉积层中共沉积纳米 ZrO<sub>2</sub>, 既可以充分发挥纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒高熔点和低导热系数等优点, 还可以使复合电铸层的耐磨性得到明显提高。文中利用复合电沉积技术制备了含有纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的 Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合电铸层, 分析了其表面形貌和微观结构, 研究了镀液中纳米 ZrO<sub>2</sub> 悬浮量对其耐磨性的影响, 并

**[收稿日期]** 2010-03-27; **[修回日期]** 2010-06-19

**[基金项目]** 江苏省高校自然科学基金重大基础研究资助项目(09KJA460001)

**[作者简介]** 张文峰(1963—), 男, 山西人, 博士, 教授, 主要研究方向为特种加工和纳米表面工程。

探讨了磨损机理。

## 1 实验

### 1.1 实验装置

在复合电铸过程中,阴、阳极材料分别选用不锈钢板和电解镍板,阴、阳极面积之比为 1:2,极间距为 30 mm。电源采用 WYJ-2 直流稳压电源,由速度可控的 HJ-5 恒温磁力搅拌器控制镀液温度,并配以磁力搅拌。

### 1.2 镀液及工艺参数

基础镀液成分为:硫酸镍 300 g/L、氯化镍 35 g/L、硼酸 40 g/L。镀液中所加纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒的粒径为 20~30 nm,质量浓度 6~24 g/L,表面活性剂适量。为了减少影响因素,所用试剂均为分析纯,并用去离子水配制镀液。

工艺参数为:镀液温度(40±2)℃,pH=4±0.1,搅拌速度 300 r/min,阴极电流密度 4 A/dm<sup>2</sup>。

### 1.3 复合电铸层的性能测试

用 LEO-1530VP 型场发射扫描电镜(SEM)观察纳米复合电铸层磨损后的表面形貌,用日立 H-800 透射电镜(TEM)分析复合电铸层的微观结构。

磨损实验在销盘式磨损实验机上进行。以圆环状调制态 45 钢作为摩擦偶件,其尺寸为 φ106 mm×φ94 mm×12 mm,表面粗糙度  $Ra=0.8\text{ }\mu\text{m}$ ;电铸件试样尺寸 40 mm×20 mm×(80~100) μm。实验条件为:室温,干摩擦,载荷 1.5 kg,转速 300 r/min,磨损时间 5 min。磨损量用减重法确定,用 AE240 电子分析天平测定试样磨损前后的质量  $M_1$  和  $M_2$ ,若磨损时间为  $t$ ,则磨损率为  $(M_1-M_2)/t$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌及结构分析

图 1 为电沉积 30 min 所得 Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层表面形貌的 SEM 照片。由图 1a 可见,纳米复合

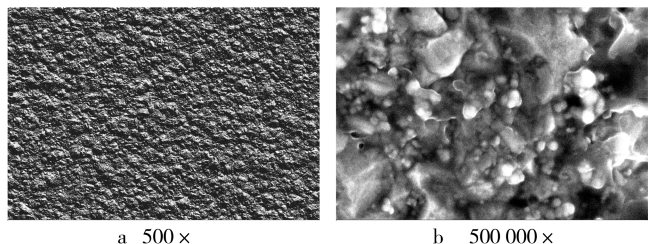


图 1 复合电铸层的表面形貌  
Fig. 1 Surface morphology of the nano-composite electroforming

电铸层表面光滑平整,无针孔、麻点等缺陷,且显微组织均匀、致密,这是由于纳米颗粒的加入使复合电铸层中基质金属的组织明显细化所致;图 1b 为纳米复合电铸层表面形貌高倍 SEM 照片,可以清楚地看到纳米颗粒较为均匀地分散在复合电铸层中。

图 2 为 Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层微观结构的 TEM 形貌(明场),可以看到,纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒较为均匀地分布在基质金属 Ni 的晶界处。分析表明,在复合电铸层中,ZrO<sub>2</sub> 颗粒与基质金属 Ni 之间结合完整、紧密,界面无裂纹、孔洞等缺陷。

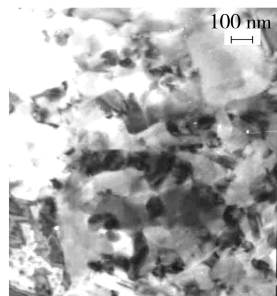


图 2 复合电铸层微观结构的 TEM(明场)  
Fig. 2 The bright field image of microstructure of nano-composite electroforming

图 3 为 Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层微观结构的 TEM 形貌(暗场),图中的亮点即为纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒,可以清楚地看到纳米颗粒较为均匀地分散在复合电铸层中,且粒径大小较为集中。图 4 为图 3 中选定区域

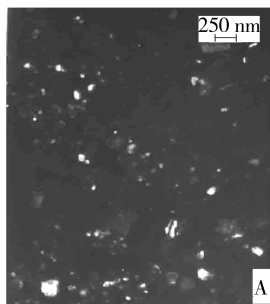


图 3 复合电铸层微观结构的 TEM(暗场)  
Fig. 3 The dark field image of microstructure of nano-composite electroforming



图 4 A 区电子衍射花样  
Fig. 4 The electron diffraction diagram of part A

A 处的电子衍射花样,图中的环状电子衍射图是纳米结构材料的典型衍射谱。结合图 3 和图 4 分析认为,复合电铸层由微 Ni 单晶和多晶以及  $\text{ZrO}_2$  颗粒所组成<sup>[6]</sup>。

## 2.2 磨损试验结果及机理分析

### 2.2.1 磨损形貌分析

在复合电铸层的制备过程中,选择镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  的悬浮量分别为 0, 6, 12, 18, 24 g/L, 以达到改变复合电铸层中纳米  $\text{ZrO}_2$  复合量的目的,电沉积时间均为 3 h。所制备的试样按照 1.3 中所述实验条件进行磨损实验(固定载荷与摩擦副的相对滑动速度),并计算磨损率,结果见图 5。在该实验条件下,复合电铸层的耐磨性较纯镍铸层(镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  的悬浮量为 0)有大幅度的提高,并且随影响纳米颗粒复合量的主要因素——镀液中纳米颗粒悬浮量的增加,其磨损损失重呈先逐渐减小而后又有所增大的变化趋势。在纳米颗粒悬浮量为 18 g/L 的镀液中制备的复合电铸层,其耐磨性较纯镍铸层提高了 1.5 倍;但镀液中纳米颗粒悬浮量的进一步提高,沉积到复合电铸层中的纳米颗粒会发生不同程度的团聚,导致其耐磨性能降低。

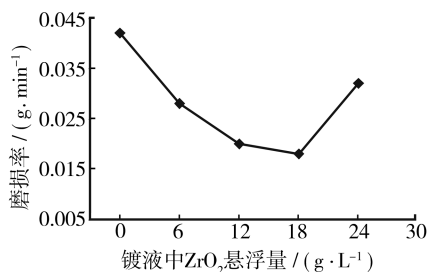


图 5  $\text{ZrO}_2$  悬浮量对复合电铸层磨损率的影响

Fig. 5 Effect of the nano- $\text{ZrO}_2$  particle content in solution on wear rate of nano-composite electroformings

图 6 为纯镍铸层磨损后的表面形貌。可以看出,纯镍铸层磨损表面上发生了较为严重的粘着磨损,表现为磨损表面上存在着大块的磨屑,犁沟宽而深,并伴随有明显的粘着撕裂现象。这主要是由于纯镍铸层硬度较低且微裂纹较多,承载和抗剪切能力较差,并且在摩擦过程中随着摩擦副接触表面温度的升高会出现一定程度的软化,最终表现为塑性流变的材料流失。

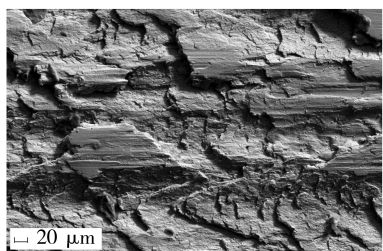
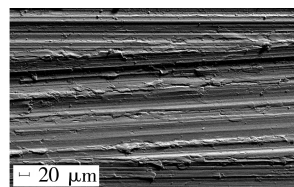


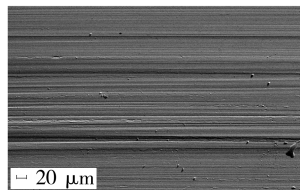
图 6 纯镍铸层磨损表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM of the worn surface of Ni electroforming

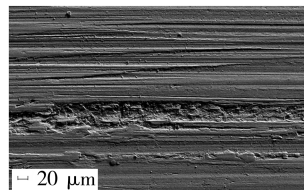
图 7 为镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  悬浮量分别为 12, 18, 24 g/L 时,所制备复合电铸层磨损后的表面形貌。与图 6 进行对比可以看出,当镀液中纳米颗粒的悬浮量较低,即复合电铸层中纳米  $\text{ZrO}_2$  的复合量较低时(极端情况即为纯镍铸层),电铸层磨损表面有鳞片状剥落和少量磨粒磨损造成的磨痕,可见其磨损形式主要是粘着磨损和磨粒磨损,且以粘着磨损为主;随着纳米  $\text{ZrO}_2$  复合量的增加(如悬浮量为 12 g/L 时),磨损表面的犁沟变窄、变浅,没有大块的磨屑产生,粘着撕裂现象大为减弱;当镀液中纳米颗粒的悬浮量为 18 g/L 时,所得纳米复合铸层的磨损表面较为光滑,只出现了极度轻微的磨粒磨损;但镀液中纳米  $\text{ZrO}_2$  悬浮量增大到 24 g/L 时,所得复合电铸层的脆性增大,表现为在反复摩擦条件下,磨损表面出现了少量裂纹。



a 12 g/L



b 18 g/L



c 24 g/L

图 7 复合电铸层磨损表面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM of the worn surface of nano-composite electroformings

### 2.2.2 复合电铸层磨损机理分析

研究表明,材料的磨损是受物理、化学和机械等因素综合作用的结果<sup>[7]</sup>。在磨损过程中,纯镍铸层表面承受正压力和切向摩擦力的反复作用,加之随着摩擦副表面温度的不断升高,纯镍铸层的性能不断下降,抵抗塑性变形的能力逐渐减弱,最终产生了严重的塑性变形,甚至局部脱落。

分析认为,在复合电铸层中,作为增强相的纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒均匀地分散在基质金属中,不仅细化了基质金属的晶粒,而且还由于其本身的高强度和高硬度,使复合电铸层的硬度、强度明显提高,承载能力和热稳定性得到改善,在避免基质金属与摩擦偶件大面积接触的同时,可以有效地阻碍塑性变形,减少粘着磨损的产生,所以复合电铸层比纯镍铸层有较好的耐磨性。此外,在摩擦过程中,如果增强颗粒复合量适中,增强颗粒本身受到的剪切作用会有所减弱,使其脱落的可能性减小,因而纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒复合量适中的电铸层,其

磨损量进一步降低,耐磨性最好<sup>[8]</sup>。

镀液中纳米 ZrO<sub>2</sub> 的悬浮量决定复合电铸层中纳米颗粒的复合量,因此对复合电铸层耐磨性的影响较大,实验结果表明,其值存在一个最佳范围,文中涉及的实验条件下以 18 g/L 左右为宜。分析原因如下:当纳米颗粒复合量较少时,其细化晶粒和阻碍塑性变形的作用未能发挥出来,使得复合电铸层的硬度提高不明显,磨损机理以粘着磨损为主;而当纳米颗粒复合量过高时,由于基质金属对纳米颗粒的包裹能力有一定的限度,颗粒过多必然导致其与基质金属的结合强度下降,从而使复合电铸层的脆性增大。

### 3 结论

1) Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层表面均匀、平整,晶粒细小,显微组织均匀、致密,纳米颗粒较为均匀地分散在复合电铸层中。

2) Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层由微 Ni 单晶和多晶以及 ZrO<sub>2</sub> 颗粒所组成。

3) 复合电铸层磨损表面形貌随影响纳米颗粒复合量的主要因素——镀液中纳米颗粒悬浮量的变化而不同。随着纳米颗粒复合量的增加,纳米颗粒的强化作用使得复合电铸层的磨损机理由复合量极低时的粘着磨损转变为磨粒磨损,复合量适中的复合电铸层耐磨性最好。

(上接第 17 页)

FeNi<sub>3</sub> 等,使涂层具有较高的硬度和强度。功率 3.3 kW 所得涂层的硬度最高,可达 2 954.3HK,当功率达到 3.6 kW 后,所得涂层硬度值下降。

3) 功率 3.3 kW 所得 Ni 基熔覆层的磨损率最低,为 0.571 mg/mm<sup>2</sup>。

#### [参 考 文 献]

- [1] 郑采星,刘让苏,彭平. 液态金属 Ag<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub> 凝固过程中非晶转变的分子动力学模拟[J]. 中国有色金属学报,2003,13(6):1333—1337.
- [2] 孙宜华,李晨辉,熊惟皓,等. 铁基高铬合金激光熔覆层和堆焊层的组织性能对比[J]. 机械工程材料,2008,32(1):59—62.
- [3] Yao K E, Ruan E, Yang Y Q, et al. Superductile Bulk Metallic Glass[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(12): 106—122.
- [4] Yoshioka H, Asami K, Kawashima A, et al. Laser-processed Corrosion-resistant Amorphous Ni-Cr-P-B Surface Alloys on

#### [参 考 文 献]

- [1] 王为,郭鹤桐. 纳米复合镀技术[J]. 化学通报, 2003, 66(3): 178—183.
- [2] Kim S K, Yoo H J. Formation of Bilayer Ni-SiC Composite Coatings by Electrodeposition [J]. Surface and Coating Technology, 1998, 108/109: 564—569.
- [3] Chen X H, Peng J C, Li X Q, et al. Tribological Behavior of Carbon Nanotubes-reinforced Nickel Matrix Composite Coatings[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(22): 2057—2061.
- [4] Moller A, Hahn H. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Ni-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings [J]. Nanostructured Materials, 1999, 12: 259—262.
- [5] 张刚,李绍禄,陈小华,等. 碳纳米管镍基复合镀层的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 3(4): 996—1000.
- [6] 全成军,向兴华,朱景川,等. 电沉积 ZrO<sub>2</sub>-Ni 功能梯度材料的组织结构分析[J]. 电化学, 1997, 3(2): 219—222.
- [7] 董允,林晓娉,邵荷生,等. Ni-W-Co/SiC 复合材料磨损特性与磨损机制[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(1): 12—17.
- [8] 丁雨田,戴雷,尹建军,等. 铝合金表面 Ni-SiC 复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 机械工程学报, 2004, 40(3): 173—177.
- [9] Mild Steel[J]. Corros Sci, 1987, 27(9): 981—995.
- [5] 王茂才. 激光熔敷 PdCuSi 合金非晶涂层的研究[J]. 中国激光, 1995(3): 225.
- [6] 武晓雷,洪友士. 激光熔覆铁基大厚度非晶合金表层的研究[J]. 材料热处理学报, 2001, 22(1): 51—54.
- [7] 邱星武,李刚,邱玲. 激光熔覆技术发展现状及展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008(3): 54.
- [8] 李刚,王彦芳,王存山,等. Zr-Al-Ni-Cu 激光熔覆非晶复合涂层组织结构[J]. 应用激光, 2002, 22(3): 287—289.
- [9] 田浩亮,郑少梅,赵程. 高温涂料保护熔覆与感应熔覆 Ni60 涂层的组织与性能比较[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 23—25.
- [10] 徐成伟,姜伟,胡芳友. 稀土元素和工艺参数对激光熔覆层微观形貌的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 58—60.
- [11] 张小彬,臧晨峰,刘常升. 20 钢激光熔覆-重熔 Ni 基涂层及其高温磨损行为[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 1—4.
- [12] 董闯,王英敏,羌建兵,等. 大块非晶合金成分设计方法: 中国, ZL01128027. 1[P]. 2002.