

脉冲电沉积 CoW/ZrO_2 复合镀层的力学性能研究

张翠杰¹, 王文龙², 赵敬云¹

(1. 河南工学院 工程技术教学部, 河南 新乡 453003; 2. 河南工学院 机械工程学院, 河南 新乡 453003)

摘要: 研究了镀液中 ZrO_2 纳米颗粒添加量对 CoW/ZrO_2 复合镀层质量和摩擦磨损性能的影响。采用单因素试验法, 在一定条件下改变镀液中 ZrO_2 纳米颗粒的添加量从而获得不同的 CoW/ZrO_2 复合镀层。用扫描电子显微镜 SU5000 观察镀层表面形貌, 用 X 射线衍射和表面分析仪 P7 分别检测镀层的微观结构、厚度和表面粗糙度, 研究镀层表面质量随镀液中 ZrO_2 纳米颗粒添加量的变化规律并测试镀层的摩擦学性能。试验结果表明: 在一定条件下镀液中 ZrO_2 纳米颗粒的添加量对复合镀层质量的影响存在最优值, 镀液中 ZrO_2 含量的变化对于镀层磨损率的减小存在最优值。采用脉冲电沉积法制备 CoW/ZrO_2 复合镀层的过程中, ZrO_2 纳米颗粒添加量为 9 g/L 时复合镀层的表面质量和耐磨性最好。

关键词: 脉冲电沉积; CoW/ZrO_2 ; 复合镀层; 摩擦磨损性能

中图分类号: TQ153

文献标志码: A

文章编号: 2096-7772-(2024)02-0027-05

0 引言

脉冲电沉积技术是一种高效、精确、适用性广、环保性好的表面处理技术, 具有广泛的应用前景。与直流电沉积相比, 脉冲电沉积通过控制波形、频率、通断比及平均电流密度等参数, 可以更容易获得具有特殊性能的纳米镀层。随着材料科学的发展, 合金镀层开始应用于机械工业、航空、制造、磁性器件等领域^[1-4]。其中钴金属是生产耐热合金、耐磨合金、防腐合金和磁性合金的重要原料, 迄今为止许多具有优异性能的钴基合金镀层^[5-7]被发现, 其中比较具有代表性的是具有良好腐蚀和耐磨性的 CoMo 合金镀层^[8-10]。研究表明, 通过添加碳化硅、氧化铝和二硫化钼等纳米颗粒形成复合镀层可以进一步提高钴基合金镀层的性能^[11-13]。 ZrO_2 纳米颗粒具有高熔点、高电阻率、高折射率和低热膨胀系数的特点, 这对于提高复合镀层的性能是非常有益的。电沉积法是制备钴基合金镀层的常用方法之一, 但是在电场条件下, 纳米颗粒很容易在镀液发生团聚, 为了缓解团聚现象, 本文在采用脉冲电沉积的同时引入辅助超声技术, 超声波的空化效应可使纳米颗粒在镀层中均匀分

布, 同时超声波的高速微射流还可起到强力搅拌作用, 最终获得了均匀的 CoW/ZrO_2 复合镀层。本文主要研究镀液中 ZrO_2 添加量对 CoW/ZrO_2 复合镀层的厚度、结构、表面形貌和耐磨性的影响。

1 试验

试验用 Q235B 钢 (2 cm × 2 cm) 做基材, 用纯铂板 (3 cm × 3 cm) 做对电极, 镀液成分的详细信息如表 1 所示。施镀前用砂纸对 Q235B 钢打磨后进行抛光处理, 抛光后采用 15% 的 NaOH 和 10% 的 HCl 溶液去除钢表面的油和氧化物, 最后, 将基材浸入 100 mL 镀液中, 在 60 °C 温度下脉冲电沉积 3600 秒。电沉积过程中为了保持 ZrO_2 的悬浮状态, 需引入辅助超声技术制备 CoW/ZrO_2 复合镀层, 沉积结束后, 试块用清水冲洗并吹干备用。其中脉冲电沉积的占空比和频率分别为 0.5 和 0.025, 在镀液中加入 ZrO_2 颗粒的浓度为 0 g/L~12 g/L, 研究 ZrO_2 浓度对 CoW/ZrO_2 复合镀层力学性能的影响。

用电化学站 CHI400C 以 10 mV/s 的速率检测 CoW 电沉积的循环伏安曲线。阳极的纯铂板面积为 9 cm², 阴极的 Q235B 钢面积为 4 cm², 参比电极为饱和甘

收稿日期: 2023-09-29

基金项目: 河南省高等教育研究项目 (2021SXHLX027); 河南工学院教育教学改革研究与实践专项重点项目 (2023-ZS001, 2023-ZZ009)

第一作者简介: 张翠杰 (1987—), 女, 河南漯河人, 讲师, 硕士, 主要从事化学镀技术研究。

汞电极。在扫速 50 μm/s、扫描频率 100 Hz 的条件下，用表面分析仪 P7 检测 CoW/ZrO₂ 复合镀层的厚度和表面粗糙度。用铜 Kα 辐射作为入射光束，在 40 kV、150 mA 和扫速 5°/min 条件下，使用 X 射线衍射检测沉积的 CoW/ZrO₂ 复合镀层的微观结构。采用维氏硬度计 HVS-1000P 检测复合镀层的硬度，采用摩擦磨损计 HSR-2M 检测复合镀层在 5 N 负载、6 mm 磨损长度和 30 分钟条件下的耐磨性。用扫描电子显微镜 SU5000 观察 CoW/ZrO₂ 复合镀层的表面形貌和微观结构。

表 1 CoW/ZrO ₂ 复合镀液组成	
化学试剂	浓度/(g/L)
CoSO ₄ ·7H ₂ O	20
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	10
(NH ₄) ₂ C ₆ H ₆ O ₇	100
Na ₂ SO ₄	10
H ₃ BO ₃	30
ZrO ₂ 纳米颗粒	0~12

2 结果与分析

2.1 CoW 的电沉积机理

分别对 0.01 M Co²⁺、0.01 M Co²⁺+0.01 M WO₄²⁻ 和 0.01 M WO₄²⁻ 的循环伏安曲线进行测试，结果如图 1 所示。从图 1（曲线 2）中可以看出，由于阴极和本体溶液之间的浓度极化，钴的典型还原峰出现在 -1.15 V（位置 b'），当阴极电流为 -0.89 V（位置 a'）时，阴极电流急剧增加，这意味着钴的沉积占主导地位。钴的氧化峰是在电位为 -0.18 V（位置 d'），表明钴发生了氧化反应。根据图 1（曲线 3），在 0.01 mol/L Na₂WO₄ 溶液的循环伏安曲线上没有发现明显的反应电流，说明钨不能直接从水溶液中沉积。根据图 1（曲线 1）所示的 CoW 共沉积的循环伏安曲线，阴极电流在 -0.92 V（位置 a）时急剧增加，而还原峰出现在 -1.09 V（位置 b）。钴还原峰的位置比钴钨的位置更靠近正向，说明钨离子在电化学沉积的初始阶段抑制了钴的沉积。然而，在最终电位为 -1.5 V 时，CoW 共沉积的阴极电流几乎是钴的三倍，这一现象表明更多的金属离子被还原到了阴极表面。

钴和钨的共沉积机理属于式（1）和（2）中所列的一种诱导共沉积。钨不能直接从水溶液中沉积，在钴离子的作用下，钨酸盐被还原为氧化钨，氧化钨与钴在催化氢作用下在钴表面沉积，形成 CoW 合金。

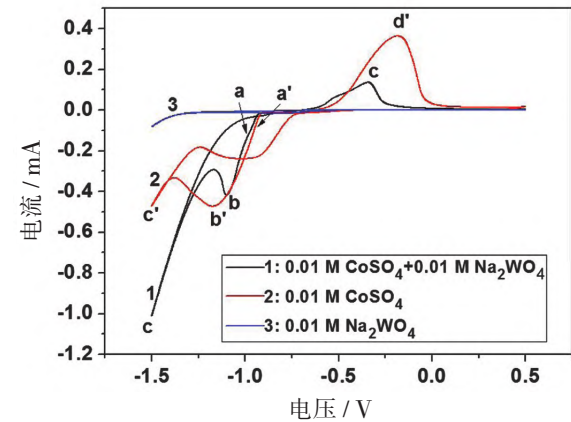
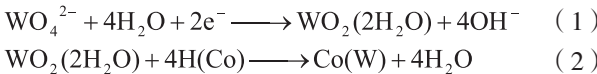


图 1 不同溶液在相同条件下的循环伏安曲线

2.2 CoW/ZrO₂ 复合镀层的厚度和粗糙度

ZrO₂ 浓度对 CoW/ZrO₂ 厚度的影响见表 2 和图 2。可以看出，试验得到的 CoW/ZrO₂ 复合镀层的厚度属于微米级别，在不同 ZrO₂ 浓度条件下得到的复合镀层厚度变化很大。在试验开始时，随着 ZrO₂ 浓度的增加，复合镀层的厚度逐渐增加，当镀液中 ZrO₂ 的浓度为 9 g/L 时，可得到最大厚度的 CoW/ZrO₂ 复合镀层。

表 2 CoW/ZrO ₂ 复合镀层的厚度		
样本编号	ZrO ₂ 浓度/(g/L)	镀层厚度/μm
a	0	6.48
b	3	11.12
c	6	19.93
d	9	23.69
e	12	9.25

这是因为适当量的 ZrO₂ 纳米颗粒在超声作用下不断聚集在阴极表面，提高了阴极表面的活性，增加成核机率，从而提高了厚度。然而，如果 ZrO₂ 浓度过高，纳米颗粒在镀液中过度悬浮，衬底上的活性反应区域被团聚现象覆盖，会影响 CoW 的化学反应，反而不利于镀层厚度的增加，造成镀层厚度减小。当镀液中 ZrO₂ 的浓度为 12 g/L 时，复合镀层厚度减小至 9.25 μm。

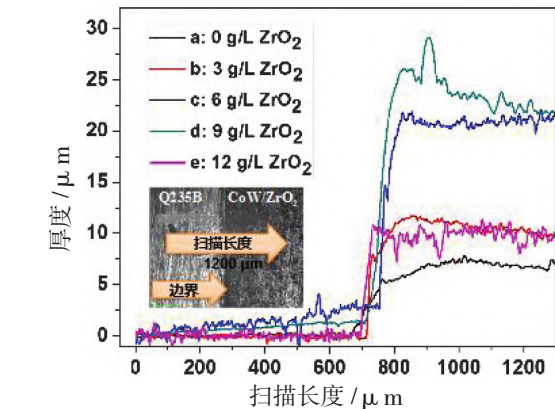


图 2 ZrO₂ 浓度对 CoW/ZrO₂ 复合镀层厚度的影响

粗糙度是判断合金镀层性能的一个重要参数。一般来说，表面粗糙度较低的合金镀层摩擦系数较小，耐磨性也较好。CoW/ZrO₂ 复合镀层的表面粗糙度见图 3 和表 3。随着 ZrO₂ 浓度的增加，CoW/ZrO₂ 的表面粗糙度逐渐降低，然后增大。这是因为在电沉积过程中，ZrO₂ 纳米颗粒进入 CoW 合金晶格，诱导异质杂核，对细化晶粒、降低粗糙度起到了作用。然而，当镀液中 ZrO₂ 纳米颗粒的浓度过高时，纳米颗粒容易在阴极附近聚集，增大了合金镀层的粗糙度。所以，镀液中 ZrO₂ 纳米颗粒的添加量不是越多越好，

而是存在一个最优值。试验发现用 9 g/L ZrO₂ 镀液电沉积得到的复合镀层粗糙度值最低。

表 3 CoW/ZrO₂ 复合镀层的粗糙度

样本编号	ZrO ₂ 浓度 /(g/L)	表面粗糙度 / μm
a	0	0.3475
b	3	0.3162
c	6	0.2653
d	9	0.1834
e	12	0.3962

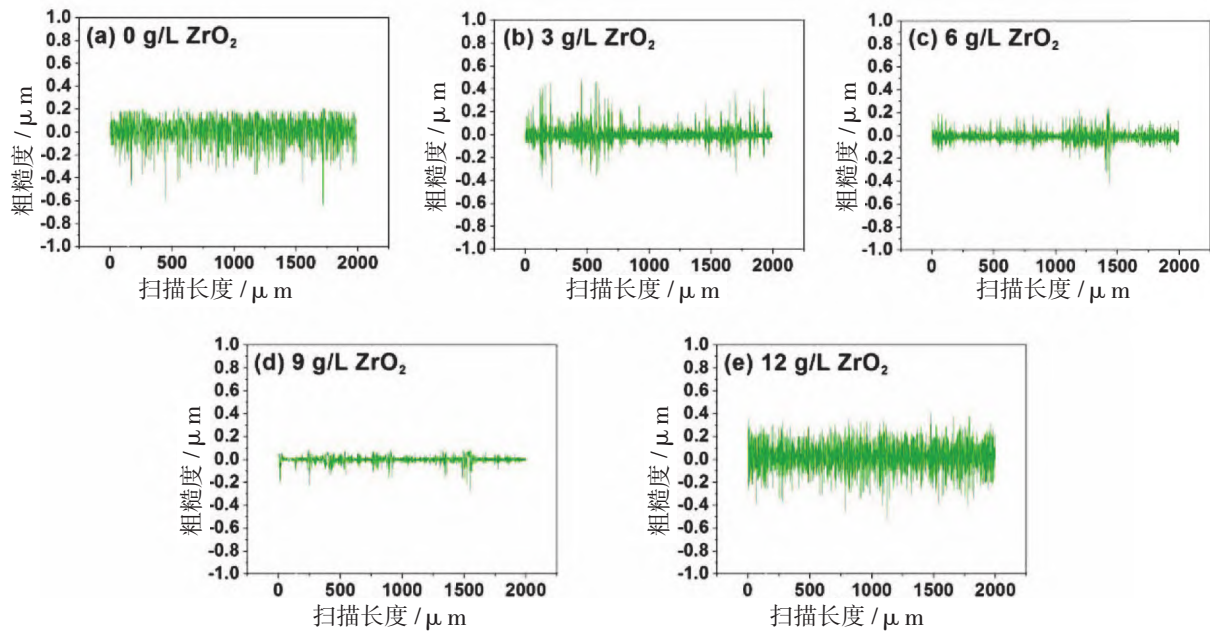


图 3 ZrO₂ 浓度对 CoW/ZrO₂ 复合镀层粗糙度的影响

2.3 CoW/ZrO₂ 复合镀层的结构和表面形貌

不同 ZrO₂ 浓度的镀液制备 CoW/ZrO₂ 复合镀层所得到的 XRD 射线衍射谱图如图 4 所示，图中用 1 标记的 4 个峰代表 Q235B 钢基底的衍射峰，用 2 标记的 4 个峰代表 Co₃W 的衍射峰。Co₃W 衍射峰与 Q235B 钢基底衍射峰的差异证明了 Co₃W 的存在，Co₃W 的结构是由三个钴原子和一个钨原子组成的四面体单元^[14]。当镀液中 ZrO₂ 浓度从 0 g/L 增加到 9 g/L 时，由于沉积速率的提高，复合镀层中的 Co₃W 结构增加，最终导致 Co₃W 的衍射强度逐渐增加。谱图中没有发现 ZrO₂ 的衍射峰主要归因于它在镀层中的含量较低，但是，上述结果却清楚地说明了 ZrO₂ 对 CoW/ZrO₂ 复合镀层的结构有明显影响，使得复合镀层的非晶态结构特征更加明显。

CoW/ZrO₂ 复合镀层的表面形貌如图 5 所示。可以发现，由于镀液中 ZrO₂ 的添加量从 0 g/L ~ 12 g/L 的变化，得到的镀层形貌大不相同，说明不同浓度

的 ZrO₂ 对复合镀层的表面形貌有一定的影响。CoW/ZrO₂ 复合镀层具有典型的晶体颗粒结构，随着 ZrO₂ 浓度的增加，复合镀层的表面颗粒逐渐细化，当 ZrO₂ 浓度增加到 12 g/L 时，由于大量 ZrO₂ 纳米颗粒的团聚现象无法避免，复合镀层表面变得松散粗糙。

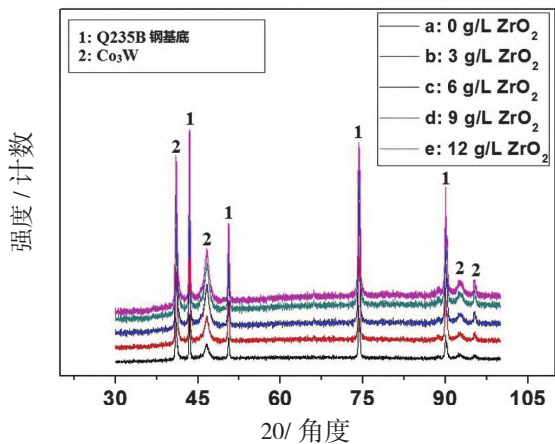


图 4 ZrO₂ 浓度对 CoW/ZrO₂ 复合镀层 XRD 谱图的影响

2.4 CoW/ZrO₂ 复合镀层的硬度和耐磨性

采用维氏硬度计检测在不同浓度 ZrO₂ 镀液中获得的 CoW/ZrO₂ 复合镀层的硬度, 检测结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 在镀液中加入 ZrO₂ 纳米颗粒有利于提高 CoW/ZrO₂ 复合镀层的硬度。这是因为 ZrO₂ 纳米颗粒能够进入 Co₃W 四面体结构的晶格, 细

化粒径, 从而降低表面粗糙度, 大幅提高硬度。其中从含有 9 g/L 纳米 ZrO₂ 颗粒的镀液中得到的 CoW/ZrO₂ 复合镀层的表面硬度最好, 为 539.5 HV_{0.05}。当在镀液中加入 12 g/L 的 ZrO₂ 纳米颗粒时, 纳米颗粒出现团聚现象并覆盖在阴极附近的活性区域, 形成粗糙度较高的松散表面形态, 导致硬度降低。

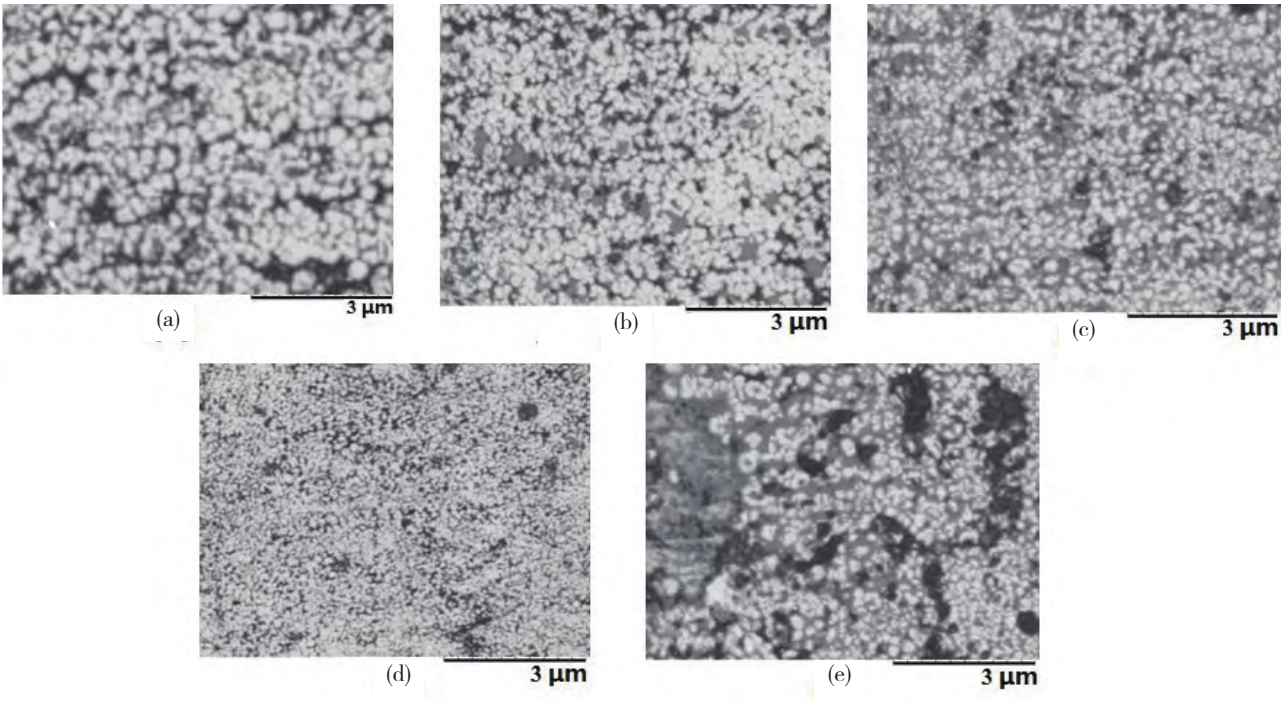


图 5 ZrO₂ 浓度对 CoW/ZrO₂ 复合镀层表面形貌的影响

表 4 ZrO₂ 浓度对 CoW/ZrO₂ 复合镀层硬度的影响

样本编号	ZrO ₂ /(g/L)	力 / N	压痕直径 /mm	硬度 /HV _{0.05}
a	0	2.94	0.0399	349.2
b	3	2.94	0.0375	395.3
c	6	2.94	0.0357	436.2
d	9	2.94	0.0321	539.5
e	12	2.94	0.0369	418.5

经摩擦磨损试验后, 在复合镀层表面会形成 6 mm 长度的划痕。采用表面轮廓仪测量划痕的深度, 并计算其截面积和体积以评估耐磨性, 试验结果如图 6 和表 5 所示。无 ZrO₂ 纳米颗粒时, 基体的磨损体积约为 0.0607 mm³, 深度为 30.79 μm。在沉积过程中引入 ZrO₂ 纳米颗粒后, 复合镀层的磨损体积和划痕深度明显减小。结果表明, 从含 9 g/L ZrO₂ 颗粒的镀液中得到的 CoW/ZrO₂ 复合镀层磨损体积最小, 仅为基体的 29%, 表明其耐磨性最佳。在沉积过程中, ZrO₂ 纳米颗粒具有较高的表面活性, 为钴合金的沉积提供了大量的晶核, 起到细化晶粒的作用, 从而

提高了 CoW/ZrO₂ 复合镀层的硬度和耐磨性。当镀液中 ZrO₂ 为 12 g/L 时, 由于团聚现象, 导致复合镀层的耐磨性急剧降低。

表 5 CoW/ZrO₂ 复合镀层的磨损参数

样本编号	ZrO ₂ /(g/L)	深度/μm	截面积/μm ²	体积/mm ³
a	0	30.79	10122.8	0.0607
b	3	29.39	9727.2	0.0584
c	6	20.76	4452.7	0.0267
d	9	17.31	2930.2	0.0176
e	12	22.89	4940.1	0.0296

3 结论

采用脉冲电沉积技术在 Q235B 钢表面制备了 CoW/ZrO₂ 复合镀层, 研究了 ZrO₂ 添加量对复合镀层微观组织、耐磨性和硬度的影响。

1) 随着镀液中 ZrO₂ 浓度的增加, 复合镀层的厚度逐渐增加, 当镀液中 ZrO₂ 的浓度为 9 g/L 时, 可得到最大厚度的 CoW/ZrO₂ 复合镀层。

2) 随着镀液中 ZrO₂ 浓度的增加, CoW/ZrO₂ 复合镀层的表面粗糙度逐渐降低, 然后增大, 用 9 g/L ZrO₂ 电沉积得到的复合镀层粗糙度值最低。

3) 随着镀液中 ZrO₂ 浓度的增加, CoW/ZrO₂ 复合镀层的表面颗粒逐渐细化。但是, 当 ZrO₂ 的浓度过

高时, 纳米颗粒会产生团聚现象而影响微观结构。当 ZrO₂ 浓度增加到 9 g/L 时, 复合镀层的微观结构最优。

4) 增加镀液中 ZrO₂ 的浓度, 可以提高复合镀层的表面硬度, 降低其磨损比, 当 ZrO₂ 浓度为 9 g/L 时, 复合镀层的硬度和耐磨性最佳。

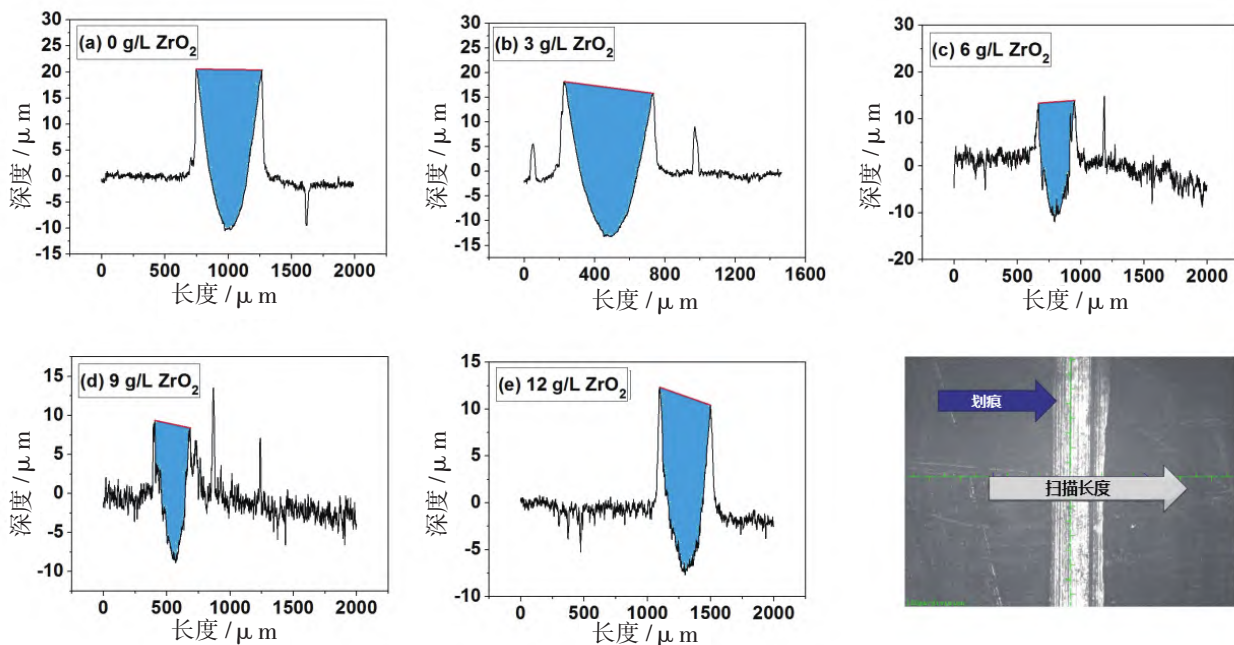


图 6 ZrO₂ 浓度对 CoW/ZrO₂ 复合镀层耐磨性能的影响

参考文献:

- [1] 徐凌云. 电沉积技术在锂金属二次电池及三价铬硬铬电镀中的应用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2021.
- [2] 黄志恒. 电沉积制备功能复合电化学生物传感器及其应用研究[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2019.
- [3] 明平美, 李欣潮. 电化学三维微沉积技术及其研究进展[J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(4): 347-359.
- [4] 李坤全, 文睿. 电沉积制备汽车用高硬度镍-钨合金薄膜[J]. 电镀与环保, 2017, 37(5): 23-26.
- [5] 晏敏胜. Sm₂Co₁₇ 磁体高温老化及其防护薄膜的制备与研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [6] 黄超, 王永强. 碳钢表面 Co 电镀层制备模拟样及扩散行为研究[J]. 机电工程技术, 2023, 52(2): 77-81.
- [7] 周熠斌, 张翼婵. 电沉积合成 Ni-Fe(Co)/CF 电催化剂及其催化性能[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(24): 1786-1794.
- [8] 方玉晨, 马波. 加氢脱硫 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的原位 FTIR 表征[J]. 石油化工, 2014, 43(7): 790-794.
- [9] 赵强. CoMo/TiO₂-Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [10] 李佳奇, 商辉. 不同 Y 分子筛调变氧化铝载体对 CoMo 加氢脱硫催化剂的影响[J]. 石油炼制与化工, 2023, 54(3): 59-65.
- [11] 刘瑞峰, 孙晓哲, 李文辉, 等. 高频脉冲电流改性 SiC/Al 复合材料微裂纹愈合机制及组织性能研究[J]. 航空学报, 2023, 44(22): 263-276.
- [12] 杨瑞, 陈易诚. 高温热暴露对 Al₂O₃/Al₂O₃ 陶瓷基复合材料性能影响[J]. 航空材料学报, 2023, 43(2): 1-8.
- [13] 赵恩蕊, 侯甲彬, 于光宇, 等. 二硫化钼含量对铁-二硫化钼复合镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(21): 20-26.
- [14] 龚志华, 杨钢, 定巍, 等. 热处理工艺对 1Cr11Co3W3NiMoVNbNB 钢析出相及性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(4): 315-321.

(下转第 39 页)

- of almost self-located robust frames with applications to erasure recovery[J]. Mathematical Methods in the Applied Sciences, 2021, 44(8):7333–7342.
- [11] CHEN T, LV F, SUN W. Uniform approximation property of frames with applications to erasure recovery[J]. Communications on Pure and Applied Analysis, 2022, 21(3):1093–1107.
- [12] HONG G Q, LI P T. Relay fusion frames for Hilbert spaces[J]. Journal of Inequalities and Applications, 2019, 226.
- [13] CHRISTENSEN O. An introduction to frames and Riesz bases[M]. Applied and Numerical Harmonic Analysis, Boston: Birkhäuser, 2016.

On the Problem of R-fusion Frames Erasure

HONG Guoqing¹, WAN Linbin², ZHANG Jianxia³

(1. School of Science, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China;

2. Armed Forces Department, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China;

3. School of Intelligent Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: Given an R-fusion frame in a Hilbert space, we consider the condition under which the sequence produced after removing a set of elements remains the R-fusion frame, that is, the R-fusion frame erasure problem. In particular, a special bounded linear operator is used to equivalently characterize that a given R-fusion frame is robust to the erasure of any set of elements, and the frame bound of the resulting R-fusion frame is given.

Key words: frame; R-fusion frame; linear operator; Hilbert space; erasure

(责任编辑 吕春红)

(上接第 31 页)

Study on Mechanical Performance of CoW/ZrO₂ Composite Film Prepared by Pulse Electrodeposition

ZHANG Cuijie¹, WANG Wenlong², ZHAO Jingyun¹

(1. Teaching Department of Engineering and Technology, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 2. School of Mechanical Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: The pulse plating technology was used to prepare CoW/ZrO₂ composite film on the surface of Q235B steel. Influence rule of ZrO₂ nano particles addition amount in plating solution on the quality of coating and friction and wear property were researched. Some CoW/ZrO₂ composite plating were gained by changing additive amount of ZrO₂ nano particles under a certain conditions using single factor experiment, the surface morphology of CoW/ZrO₂ composite film was observed by scanning electron microscope (SU5000), the microstructure of the CoW/ZrO₂ composite film was examined by X-ray diffraction, Thickness and surface roughness of CoW/ZrO₂ composite film were tested by surface profiler P7, quality of the coating and its change rule of the variation with the addition amount of ZrO₂ nano particles in the plating solution was investigated and the tribological properties of the coatings were tested. There is best effect of additive amount of ZrO₂ nano particles in the plating solution on the quality of coating, there is a minimum wear rate when the additive amount of ZrO₂ nano particles changes within limit. The wear resistance and surface hardness of the composite film generated from the plating bath with 9 g/L ZrO₂ are the best during the preparation of CoW/ZrO₂ composite plating by the pulse plating technology.

Key words: pulse plating technology; CoW/ZrO₂; composite film; friction and wear properties

(责任编辑 王磊)