

金属基 纳米复合材料

脉冲电沉积制备技术

徐瑞东 王军丽 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

金属基纳米复合材料脉冲 电沉积制备技术

徐瑞东 王军丽 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2010

内 容 提 要

本书系统阐述了脉冲电沉积技术及理论研究的相关进展,考察了电解液组成、工艺条件及脉冲参数对 CeO_2 、 SiO_2 颗粒增强 Ni-W-P 基纳米复合材料脉冲电沉积过程的影响,进行了制备过程的成分设计优化、动力学优化和过程优化,探讨了材料形成的热力学条件和双脉冲电沉积机理,考察了金属基纳米复合材料的晶化过程、界面结合方式,以及腐蚀过程和氧化过程的动力学规律和机理,探明了材料组元之间的相互作用机制,展望了金属基纳米复合材料的应用前景。

本书适用于从事新材料制备、金属表面处理、金属腐蚀与防护、电化学、冶金、机械、化工、电子及航天航空等领域科研和生产的技术人员以及高等院校的师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属基纳米复合材料脉冲电沉积制备技术/徐瑞东,王军丽著.
—北京:冶金工业出版社,2010.7
ISBN 978-7-5024-5300-8

I. ①金… II. ①徐… ②王… III. ①金属复合材料:纳米材料—电沉积—制备 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 108500 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 宋 良 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5300-8

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 7 月第 1 版,2010 年 7 月第 1 次印刷

169mm×239mm;11.75 印张;226 千字;176 页

36.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

纳米复合电沉积技术是制备颗粒增强金属基纳米复合材料的一种最有效的方法。与直流电流相比,脉冲电流能充分利用电流脉冲的张弛增加阴极活化极化和降低浓差极化,避免直流电流单一方向和持续性的不足,更有利于制备具有细晶结构的金属基纳米复合材料。然而由于纳米复合电沉积体系的复杂性及制备技术等问题,造成金属基多元纳米复合材料的制备技术及基础理论研究发展缓慢,其技术优势对经济的支撑作用还未能充分体现出来。

目前,国内外有关脉冲复合电沉积的著作较少:1986年朱瑞安、郭振常撰写的《脉冲电镀》一书系统地介绍了脉冲电镀的特点、发展、相关基础理论及复合材料的制备工艺与性能。1989年向国朴撰写的《脉冲电镀的理论与应用》一书重点介绍了单金属及合金、脉冲阳极氧化和脉冲电源等内容。2009年郭忠诚、曹梅撰写的《脉冲复合电沉积的理论及工艺》介绍了脉冲电沉积的基本原理、Ni-W-P-SiC、Ni-W-B-CeO₂、Al/Pb-WC-ZrO₂等系列复合材料的制备工艺及性能。

本书是一本系统阐述颗粒增强金属基纳米复合材料脉冲电沉积制备工艺及理论方面的专著。作者借助于扫描电子显微镜、能谱仪、X射线衍射仪等仪器,进行了Ni-W-P/CeO₂-SiO₂纳米复合材料制备过程的成分设计优化、动力学优化和过程优化,探讨了材料形成的热力学条件和双脉冲电沉积机理,考察了复合材料的晶化过程、界面结合方式,以及腐蚀过程和氧化过程的动力学规律和机理,探明了材料组元之间的相互作用机制。本书作者将智能多脉冲电源应用到了CeO₂和SiO₂颗粒增强Ni-W-P基纳米复合材料的制备技术中,制备出了微观组

织致密、耐磨、耐腐蚀和抗高温氧化性能较好的 Ni-W-P/CeO₂-SiO₂ 颗粒增强金属基纳米复合材料。

本书由徐瑞东教授和王军丽博士执笔撰写，徐瑞东教授负责统稿和审稿。

本书的撰写工作，得到了昆明理工大学王华教授、郭忠诚教授、龙晋明教授、施哲教授、马文会教授以及陈步明、石照夏、周建峰、张永春、詹鹏、李楠等人的大力支持。本书的出版也得到了国家自然科学基金、云南省学术和技术带头人后备人才基金及冶金新材料与表面工程昆明理工大学创新团队建设基金的支持，在此一并表示衷心的感谢。

由于水平有限，书中不妥之处，恳请各位专家和学者批评指正。

作 者
2010 年 4 月

目 录

1 概论	1
1.1 概述	1
1.2 合金电沉积的条件及类型	2
1.2.1 合金电沉积的条件	2
1.2.2 合金电沉积的类型	2
1.3 电沉积法制备金属基复合材料的国内外研究进展	3
1.3.1 高硬度、耐磨金属基复合材料	4
1.3.2 耐蚀金属基复合材料	8
1.3.3 自润滑金属基复合材料	10
1.3.4 电催化活性金属基复合材料	12
1.3.5 电接触功能金属基复合材料	13
1.4 脉冲电沉积技术的研究进展	14
1.4.1 脉冲电沉积设备的状况	14
1.4.2 脉冲电沉积工艺的进展	14
1.5 复合电沉积机理的研究进展	17
1.6 描述复合电沉积过程的数学模型	19
1.6.1 Guglielmi 模型	19
1.6.2 MTM 模型	20
1.6.3 Valdes 模型	20
1.6.4 运动轨迹模型	21
1.6.5 Hwang 模型	22
1.6.6 Yeh 和 Wan 模型	22
1.6.7 其他机理及模型	23
2 实验及研究方法	24
2.1 电解液组成及工艺条件	24
2.2 实验设备及参数	24
2.2.1 智能多脉冲电源的特点	25
2.2.2 智能多脉冲电源的输出参数	25

2.2.3 智能多脉冲电源输出的波形及参数计算	25
2.3 工艺流程	28
2.4 分析及测试方法	30
3 电解液组成和工艺条件对金属基纳米复合材料脉冲电沉积的影响	32
3.1 实验设备及参数	32
3.2 电解液组成对金属基纳米复合材料脉冲电沉积的影响	32
3.2.1 硫酸镍浓度的影响	32
3.2.2 柠檬酸浓度的影响	35
3.2.3 钨酸钠浓度的影响	38
3.2.4 次磷酸钠浓度的影响	39
3.2.5 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒浓度的影响	43
3.2.6 $n\text{-CeO}_2$ 颗粒浓度的影响	48
3.2.7 表面活性剂的影响	52
3.3 工艺条件对金属基纳米复合材料脉冲电沉积的影响	57
3.3.1 电解液 pH 值的影响	57
3.3.2 电解液温度的影响	60
3.3.3 机械搅拌速度的影响	62
3.3.4 超声功率的影响	67
3.4 小结	68
4 脉冲参数对金属基纳米复合材料脉冲电沉积的影响	70
4.1 单脉冲参数对金属基纳米复合材料脉冲电沉积的影响	70
4.1.1 单脉冲导通时间的影响	70
4.1.2 单脉冲关断时间的影响	73
4.1.3 单脉冲峰值电流密度的影响	75
4.1.4 单脉冲占空比的影响	78
4.2 双脉冲参数对金属基纳米复合材料脉冲电沉积的影响	82
4.2.1 正向脉冲占空比的影响	82
4.2.2 反向脉冲占空比的影响	84
4.2.3 正向脉冲工作时间的影响	86
4.2.4 反向脉冲工作时间的影响	90
4.2.5 正向脉冲平均电流密度的影响	92
4.2.6 反向脉冲平均电流密度的影响	95
4.3 小结	97

5	脉冲电沉积过程的初期生长行为及沉积机理	99
5.1	脉冲电沉积过程的初期生长行为	99
5.1.1	电化学抛光工艺	99
5.1.2	金相腐蚀工艺	100
5.1.3	不同脉冲电沉积时间下的成分分析	100
5.1.4	不同脉冲电沉积时间下的表面形貌	102
5.2	脉冲电沉积机理	105
5.2.1	复合电沉积的热力学分析	105
5.2.2	电解液体系对脉冲复合电沉积的影响	109
5.2.3	脉冲工艺对脉冲复合电沉积的影响	110
5.2.4	纳米颗粒对脉冲复合电沉积的影响	110
5.2.5	双脉冲电沉积机理	111
5.3	小结	114
6	金属基纳米复合材料的晶化过程及界面结合方式	115
6.1	晶化过程	115
6.1.1	相结构分析	115
6.1.2	结晶度分析	119
6.1.3	晶粒尺寸分析	122
6.2	界面显微结构、元素分布及界面结合方式	124
6.2.1	界面显微结构分析	124
6.2.2	界面元素分布及界面结合方式	126
6.2.3	界面元素 K_{α} 电子分布图	127
6.3	小结	128
7	金属基纳米复合材料的显微硬度及磨损性能	130
7.1	显微硬度分析	130
7.2	磨损性能分析	135
7.3	小结	136
8	金属基纳米复合材料高温氧化和化学腐蚀行为及机理	137
8.1	氧化过程的动力学特征	137
8.1.1	氧化增重率与氧化温度的动力学特征曲线	137
8.1.2	氧化增重率与氧化时间的动力学特征曲线	138
8.1.3	氧化形貌特征分析	139

8.1.4 氧化机理探讨	142
8.2 腐蚀过程的动力学特征研究	142
8.2.1 腐蚀速率分析	142
8.2.2 腐蚀形貌特征分析	146
8.2.3 耐腐蚀性能分析	151
8.2.4 腐蚀机理探讨	152
8.3 小结	154
9 金属基纳米复合材料性能比较及应用前景分析	156
9.1 金属基纳米复合材料的性能比较	156
9.1.1 电沉积方式对金属基纳米复合材料性能的影响	156
9.1.2 脉冲电沉积金属基纳米复合材料与硬铬技术的比较	158
9.1.3 金属基复合材料之间的性能对比	158
9.2 金属基纳米复合材料的应用前景分析	160
9.3 小结	161
参考文献	162

1 概 论

1.1 概述

冶金、化工、烟草和机械制造等行业的生产设备的零部件在使用过程中往往会因相互间运动产生机械磨损,也会因使用温度过高发生氧化,还会因接触高温熔体及气、水和化学介质发生腐蚀,这些因素的存在都会使零部件表面首先发生破坏而失效。为解决此类问题,有时可选用贵重金属或合金以满足性能要求,但生产成本过高,多数情况下始终无法找到能够满足零部件表面性能要求的金属材料。随着现代工业技术的快速发展,要求设备零部件能够在高温、高压、高速、高度自动化等较为恶劣的工况下长期稳定运转,失效后并不是简单废弃,而是通过表面选择性强化或修饰后仍可继续使用,有效提高其循环利用次数,降低生产成本。因此,研究和开发这些设备零部件的表面防护和表面强化新技术,对提高其使用寿命和运行可靠性,改善设备性能质量,节约原材料,都具有重要意义。

纳米复合电沉积技术是根据电结晶理论和弥散强化理论,通过电化学方法,使一种或数种不溶性的具有纳米尺寸的固体颗粒、惰性颗粒与金属离子发生共沉积,纳米颗粒被包裹在基质金属中,从而获得功能性纳米颗粒增强金属基复合材料。通过调整技术参数,可以改变复合材料的表面形态、化学成分和组织结构,使金属表面或局部性能都得到提高;同时还能利用纳米颗粒本身具有的小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,赋予金属表面新的力学、光学、电磁学、热学和物理化学等方面的特殊性能,较好地满足冶金、化工、烟草和机械制造及其他工业领域生产设备部分零部件表面高硬度、耐磨、耐腐蚀和抗高温氧化性等性能要求。该技术既能够充分发挥材料多元复合的协同优势,又能够实现金属基纳米复合材料的连续生产,具有流程短、过程简便、易于控制和易于从实验研究转向规模化生产等特点,是一种极具发展潜力的金属表面强化新技术。

由于纳米多元复合电沉积体系的复杂性及制备技术等问题,造成颗粒增强金属基多元纳米复合材料的制备技术及基础理论发展缓慢,未能体现出其技术优势对经济的支撑作用。因此,围绕纳米颗粒增强金属基多元复合材料的制备技术与共性基础问题展开研究,对解决应用和推广中的技术瓶颈问题,引领未来复合电沉积技术的发展方向,有不可替代的作用。此外,通过揭示电化学和材料学这一

交叉学科的相互作用本质,也能够为高性能纳米颗粒在复合电沉积技术中的应用提供一些新理论和新知识。

1.2 合金电沉积的条件及类型

1.2.1 合金电沉积的条件^[1]

合金电沉积的应用和研究,目前仍是基本局限在二元合金和少数三元合金方面,在用理论指导生产实践方面还有很大距离。在复合电沉积过程中,要实现合金的共沉积(以二元合金共沉积为例说明),必须具备以下两个条件:

一是合金中的两种金属至少有一种金属能单独从水溶液中沉积出来。有些金属如 Mo、W 等虽然不能从水溶液中沉积出来,但可与其他金属如 Fe、Co、Ni 等元素同时从水溶液中实现共沉积。

二是两种金属的析出电位要十分接近或相等,金属的析出电位表示为:

$$\varphi_{\text{析}} = \varphi_{\text{平}} + \Delta\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln a + \Delta\varphi \quad (1.1)$$

式中, $\varphi_{\text{析}}$ 为析出电位; $\varphi_{\text{平}}$ 为平衡电位; $\Delta\varphi$ 为金属离子在阴极上放电的过电位; a 为金属离子的活度。

两种金属的析出电位分别表示为:

$$\varphi_{\text{析1}} = \varphi_1^{\ominus} + \Delta\varphi_1 = \varphi_1^{\ominus} + \frac{RT}{n_1F} \ln a_1 + \Delta\varphi_1 \quad (1.2)$$

$$\varphi_{\text{析2}} = \varphi_2^{\ominus} + \Delta\varphi_2 = \varphi_2^{\ominus} + \frac{RT}{n_2F} \ln a_2 + \Delta\varphi_2 \quad (1.3)$$

欲使两种金属离子在阴极上共沉积,它们的析出电位必须相等,即 $\varphi_{\text{析1}} = \varphi_{\text{析2}}$ 。但在金属共沉积体系中,合金中个别金属的极化值无法测定,也无法通过理论来计算。

从标准电位看,仅有少数金属可从简单盐溶液中预测出共沉积的可能性,一般金属的析出电位与标准电位差别很大,受到离子络合状态、过电位及金属离子放电的相互影响。若金属平衡电位相差不大,可通过改变金属离子浓度(如降低电位较正金属离子浓度使电位负移,或增大电位较负金属离子浓度使电位正移),从而使析出电位互相接近。多数金属离子的电位相差较大,但可通过加入配合剂和添加剂等措施实现电位相等。

1.2.2 合金电沉积的类型^[2]

根据合金电沉积的动力学特征、电解液组成以及工艺条件,合金电沉积一般可以分为正常共沉积和非正常共沉积两种类型。

(1) 正常共沉积。这是电位较正的金属优先沉积，有三种类型：

1) 正则共沉积：特点是受扩散控制，合金中电位较正的金属含量随阴极扩散层中金属离子总含量的增多而提高。因此，通过提高电解液中的金属离子总量、电解液温度或增加搅拌等方式均能增加阴极扩散层中的金属离子浓度，使合金中电位较正的金属含量增加。简单金属盐电解液一般属于正则共沉积。有的络合物电解液也能得到此类共沉积；

2) 非正则共沉积。受阴极电位控制，电沉积条件对合金沉积层组成的影响较小。络合电解液，特别是络合物浓度对某一组分金属平衡电位有显著影响的电解液，多发生该类共沉积。对各组分金属的平衡电位较接近且易形成固溶体的电解液，也容易发生非正则共沉积；

3) 平衡共沉积。当将各组分金属浸入到相应的电解液中时，它们的平衡电位最终相等，以低电流密度电解时（阴极极化很小）所发生的共沉积。

(2) 非正常共沉积。有异常共沉积和诱导共沉积两种类型：

1) 异常共沉积。电位较负的金属优先沉积。对于给定的电解液，只有在某种浓度和某些工艺下才会出现。含有铁族金属中的一个或多个的合金共沉积多属于该类型。

2) 诱导共沉积。从含有 Ti、Mo 和 W 等金属盐的水溶液中不可能直接沉积出纯金属，但可与 Fe、Co、Ni 等金属形成合金而共沉积出来，这就是诱导共沉积。通常把能促进难沉积金属共沉积的 Fe 族金属称之为诱导金属，Ni-Mo、Co-Mo、Ni-W，Ni-W-P 合金的电沉积过程等均属于该类型。诱导共沉积很难推测电解液中的金属组分和工艺条件对电沉积过程的影响。

1.3 电沉积法制备金属基复合材料的国内外研究进展

自 1920 年德国科学家得到第一个复合材料至 1949 年美国 Simos A 获得第一个复合电镀专利以来，复合电沉积技术已取得了巨大发展。电沉积制备出的金属基复合材料从最初的用于提高硬度和耐磨、耐蚀性能，已发展到电催化和光活性储能材料。从早期的以 Ni、Cu、Co 等单金属为基质金属，以 SiC、SiO₂、Al₂O₃ 等颗粒作为第二相的复合电沉积，已发展到了能满足特殊功能需求的各种合金和多种颗粒的电沉积^[3~5]。近年来，又出现了以金属氧化物、导电聚合物作为基质的复合材料^[6]。除在水溶液中沉积外，还可以在非水溶液中沉积金属基复合材料^[7]。通过周期换向脉冲电流制备颗粒增强金属基复合材料^[8~10]，比直流电流下制备出的复合材料具有更优异的性能，又进一步拓宽了金属基复合材料的应用范围^[11~15]。

我国从 20 世纪 70 年代初开始研究复合电沉积技术，主要集中在昆明理工大学、北京航空航天大学、天津大学、哈尔滨工业大学、中国人民解放军装甲兵工

程学院以及上海大学等单位。其中,北京航空航天大学朱立群等人侧重于非晶态复合材料腐蚀行为的研究;天津大学郭鹤桐和王为等人侧重于固体颗粒分散性及固体颗粒与基质金属间相互作用的研究;哈尔滨工业大学屠振密、安茂忠和胡信国等人主要进行合金电沉积工艺的研究;上海大学主要进行单质金属纳米晶材料的制备。在复合电沉积技术工程化应用领域已取得显著成绩的单位有两家,一个是中国人民解放军装甲兵工程学院徐滨士院士等人在二元纳米复合电刷镀技术领域取得了突破,部分复合电刷镀技术已实现产业化,对工程机械、火炮、车辆、舰艇、飞机等机械零部件局部表面损伤的快速修复起到了很好的效果;第二个是昆明理工大学郭忠诚等人在直流电沉积制备金属基多元复合材料方面实现了产业化,在冶金、烟草、机械及军工等企业也得到了应用。

传统复合电沉积技术选用的第二相颗粒大多局限于微米级,颗粒粒度较大,悬浮能力差,沉积层表面粗糙,而且生产过程中颗粒容易堵塞滤芯,限制了电沉积中必要的循环过滤过程。纳米颗粒的出现,为传统的复合电沉积技术带来了新的机遇。按照制备工艺,纳米颗粒增强金属基复合材料可分为纳米化学复合材料和纳米电沉积复合材料;按照纳米颗粒与基质金属的关系,可分为单质金属/纳米颗粒复合材料和金属合金/纳米颗粒复合材料;按照用途,可分为耐磨减摩纳米复合材料、装饰性、耐蚀纳米复合材料等。目前,纳米复合电沉积技术已成为国内外研究的热点之一。

1.3.1 高硬度、耐磨金属基复合材料

高硬度、耐磨金属基复合材料的基质金属多以 Ni 基、Ni 基合金和 Cr 基为主。用作复合的颗粒有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 SiC 、 TiC 、 TiO_2 、 WC 、 Si_3N_4 、 B_4C 、 ZrB_2 及金刚石等。通过电沉积方法,使这些颗粒弥散分布在金属基复合材料中,能提高复合材料的显微硬度和耐磨性能,同时又具有较好的耐高温和抗氧化性能。

顾卓明等人^[16]测试了电刷镀 Ni 基复合材料的耐磨性能,研究表明:复合材料具有较小的摩擦系数和较好的耐磨性能,对比数据如表 1.1 所示。

表 1.1 Ni 基复合材料的摩擦系数与磨损失重的对比

Ni 基复合材料类别	摩擦系数 μ	磨损失重 $\Delta W/\text{g}$
多层 Ni-Cr ₂ O ₃ 复合材料	0.22	0.0256
多层 Ni-SiC 复合材料	0.27	0.0496
多层 Ni-Al ₂ O ₃ 复合材料	0.28	0.0814
多层 Ni-ZrO ₂ 复合材料	0.26	0.08547
单层 Ni 材料	0.34	0.1708

陈准等人^[17]研究了 Al_2O_3 纳米颗粒 (平均粒径: 30nm) 在 Ni 基复合材料中的含量, 结果表明: pH 值、电流密度增大, Al_2O_3 颗粒复合量降低; 加强搅拌强度有利于提高复合量; Al_2O_3 颗粒在复合材料中分布均匀, 质量分数可达 5.37%; Müller B、Ferkel H 等人^[18,19]指出, Ni 基材料中加入 Al_2O_3 后显微硬度明显提高; Jeong D H 等人^[20]发现, 复合材料中加入 Al_2O_3 颗粒的尺寸由 1mm 减少到 16nm 时, 摩擦系数相应下降了 57%。

蒋斌、徐滨士等人^[21~24]研究了电刷镀技术制备的 Ni/ Al_2O_3 (平均粒径: 30nm) 纳米复合材料抵抗微动磨损的能力, 得出了磨损以疲劳磨损为主, 而快速镀 Ni 材料以黏着磨损为主; 徐龙堂等人^[25]发现, 电刷镀 Ni/ Al_2O_3 (平均粒径: 20nm) 纳米复合材料在 400℃ 时, 显微硬度达到 647HV。 Al_2O_3 纳米颗粒使复合材料结构致密、细化, 起到了减轻黏着和降低摩擦的作用; 杜令忠等人^[26]的摩擦磨损试验表明: Al_2O_3 纳米颗粒使复合材料具有较细组织和较高硬度, 抵抗磨粒切削及摩擦副黏着能力增强, 耐磨性比快速镀 Ni 层提高 30% ~ 50%; 王红美等人^[27]用电刷镀技术在 45 钢表面制备了 Ni/ Al_2O_3 (平均粒径: 30nm) 纳米复合材料, Al_2O_3 浓度为 20g/L 时, 硬度和耐磨性分别是纯 Ni 层的 1.6 倍和 2.3 倍。

王立平等人^[28,29]复合电沉积制备了 Ni/金刚石纳米复合材料; Petrova M 等人^[30]制备了 Ni/金刚石 (平均粒径: 20 ~ 50nm) 纳米复合材料, 硬度远高于纯 Ni 层; Wun-hsing L 等人^[31]在直流及脉冲电流下制备了 Ni/金刚石 (平均粒径: 25nm) 纳米复合材料, 硬度分别为 540HV 和 611HV, 远高于纯 Ni 层 (210HV), 摩擦系数低于纯 Ni 层; 于金库等人^[32]通过复合电刷镀技术制备的 Ni/金刚石纳米复合材料也具有较高硬度, 耐磨性为纯 Ni 层的 6 倍; 张伟等人^[33]的研究表明: Ni 基复合材料在纳米金刚石的弥散强化作用下, 改善了沉积层的生长, 减小了内应力, 提高了显微硬度, 在室温、高负荷下均具有优良的抗疲劳和抗磨损性能, 耐磨性是纯 Ni 层的 4 倍; 佟晓辉等人^[34]研究了 Cr/金刚石 (平均粒径: 10nm) 纳米复合材料在无润滑条件下的摩擦磨损性能。T10 钢表面的 Cr 镀层中加入纳米金刚石后, 耐磨性较纯 Cr 层提高 1 倍。与 7Cr7Mo2V2Si 合金模具钢镀铬层相比, 耐磨性提高 10 倍以上; 杨冬青等人^[35]的研究表明: 纳米金刚石可以细化晶粒, 起到弥散强化作用, 提高 Cr-金刚石 (平均粒径: 4 ~ 6nm) 纳米复合材料的硬度和耐磨性, 耐磨性在复合材料厚度为 27 μm 时最佳, 比纯 Cr 层提高了近 12 倍。

Gyttou P 等人^[36]研究发现, 脉冲电流可以制备出更高含量和更均匀分布的 Ni/SiC 纳米复合材料, SiC 纳米颗粒的嵌入使 Ni 的晶粒生长受到抑制, 晶体缺陷数增加, 硬度提高。500℃ 热处理后, 硬度进一步提高, 硬化效应持续到 800℃, 达到 663HV。吴蒙华等人^[37]用超声电沉积制备了由尺寸在 50nm 以内的镍晶和纳米陶瓷粒子 (平均粒径: 30 ~ 70nm) 构成的金属陶瓷 Ni/SiC 纳米复合

材料, 硬度为 693 ~ 716HV; 陈小华等人^[38,39]发现碳纳米管 Ni 基复合材料也具有极高的耐磨和减磨性能。

王红美等人^[40]用电刷镀技术在 45 钢表面制备了 Ni/SiO₂ (平均粒径: 20nm) 纳米复合材料。SiO₂ 纳米颗粒在复合材料中具有细晶强化、硬质点弥散强化和位错强化的作用, 其硬度和弹性模量比纯 Ni 层分别提高了 2.01GPa 和 5GPa。在室温至 500℃ 下, 纳米复合材料抗微动磨损性能优于纯 Ni 层, 约为相同温度下纯 Ni 层的 2 倍。

薛玉君等人^[41]制备了 Ni/La₂O₃ (平均粒径: 60nm) 纳米复合材料。La₂O₃ 纳米颗粒能明显提高 Ni 基材料的显微硬度和抗摩擦性能。在干摩擦条件下, 纯 Ni 层呈现出了严重的黏着磨损特征, 而纳米复合材料则呈现出了轻微的磨粒磨损特征。

王宝山等人^[42]指出: Ni/WC 纳米复合材料在不同的干摩擦磨损下, 可能发生黏着磨损, 也可能发生犁削磨损或两者同时发生; Stroumbouli M 等人^[43]研究了直流及脉冲电沉积制备 Ni/超细 WC 复合材料工艺。采用脉冲电流, 随着阴极旋转速度的增加, 复合材料结晶致密, 孔隙率低, 当阴极旋转速度控制在 600 ~ 800r/min 时, WC 颗粒含量达到 8% (质量分数), 继续提高阴极旋转速度, WC 颗粒含量又开始降低。当 WC 颗粒被复合到基质金属中后, 导致 Ni 晶在复合材料中沿 210 方向生长, 出现了较强的织构。

根据 Cr 沉积层中颗粒种类的不同, 复合材料耐磨性按金刚石、B₆C、B₄C、SiC、Al₂O₃ 的顺序递减^[44,45]; 文献 [46] 中报道了高俗松文的研究结论: Cr/SiC (2%, 质量分数) 复合材料比纯 Cr 层具有更好的耐磨性, 经 400℃ × 1h 热处理后, 耐磨性提高 3 倍; 胡信国^[47]指出: 随着磨损试验的延长, Cr/SiC 复合材料的耐磨性能显著高于硬 Cr 层; Narayan R 等人^[48]指出: Cr/WC 复合材料的硬度随 WC 颗粒含量的增加直线上升。

Nabeen K 等人^[49]研究了 Co-Ni/B₄C 复合材料。显微硬度随硬质颗粒体积分含量的增加而增加, 但耐磨性有所降低, 原因是沉积层表面上 Ni 的组织结构为球粒枝晶状所致; Wu G 等人^[50]在研究 Co-Ni/Al₂O₃ 复合材料时发现: 电解液中 Al₂O₃ 颗粒和 Co²⁺ 的同时存在对沉积有促进作用。阴极极化随 Al₂O₃ 浓度的增加而增加。Co²⁺ 会降低阴极极化, Ni²⁺ 不会改变阴极极化。Al₂O₃ 颗粒会影响晶粒生长过程的晶面取向。

王立平等人^[51]制备了 Ni-Co/金刚石 (平均粒径: 10 ~ 60nm) 纳米复合材料。纳米金刚石在基质中的均匀分布起到了弥散强化作用, 提高了 Ni-Co 合金的硬度。同时也起到了支撑强化作用, 提高了沉积层抗塑性流变和抗滑动磨损性能, 磨损体积仅为 Ni-Co 合金的 1/3; 石雷等人^[52]指出: 不锈钢的平均摩擦因数为 0.72, Ni-Co 合金为 0.53, 而 Ni-Co/SiC (2.5%, 质量分数) 纳米复合材料的

平均摩擦因数仅为 0.2。

车承焕等人^[53]指出：化学沉积 Ni-P/SiC 复合材料的磨损量随 SiC 共析量的增加而减少。含 20% ~ 25%（体积分数）SiC 的复合材料镀态硬度较高，耐磨性优于硬质铝氧化层和硬铬层；白晓军^[54]的研究表明：化学沉积 Ni-P/SiC 复合材料的硬度高于 Ni-P 合金，400℃ 热处理时硬度最高，600℃ 热处理时耐磨性最好；王吉会等人^[55]指出：Ni-P/WC（平均粒径：50nm，3.5%，质量分数）纳米复合材料表面均匀、致密。500℃ 热处理后硬度达 1240HV；钟花香^[56]对化学沉积出来的 Ni-P/Al₂O₃ 复合材料的研究表明，显微硬度约为 657HV，优于纯 Ni 层，热处理后硬度达 1224HV；靳新位等人^[57]指出：Ni-P/Al₂O₃ 化学复合材料的硬度随时效温度升高而增加，在 420℃ 达到最大值 1310HV；曾鹏等人^[58]研究了 Ni-P/Cr₂O₃ 化学复合材料的硬度在 350℃ 时达到最大值 1250HV，温度再升高，硬度将下降；郭忠诚等人^[59]通过诱导共沉积制备了 Ni-W-P/SiC 复合材料，镀态硬度为 550 ~ 750HV，在负荷 30kg，6000 循环磨损下，磨损量为 2.73mg，经 400℃ × 1h 热处理后硬度达 1100 ~ 1400HV，磨损量下降到 1.35mg；许小锋等人^[60]制备了 Ni-P/Al₂O₃-PTFE 纳米复合材料。Al₂O₃（平均粒径：30 ~ 40nm）及 PTFE 的加入能够改善固体自润滑复合镀层的摩擦学性能，在相同条件下，纳米复合材料的磨损量只有纯 Cr 镀层的 22%。

Metzger W^[61]、Doscar J 等人^[62]对 Ni-P 基复合材料耐磨性能进行了比较，如表 1.2 所示。

表 1.2 Ni-P 基复合材料 Taber 磨损试验磨损量的比较

Ni-P 基复合材料种类	Taber 磨损指数 (失重 mg)	Ni-P 基复合材料种类	Taber 磨损指数 (失重 mg)
Ni-P	12 ~ 13	Ni-P/Cr ₃ C ₂	7.8
Ni-P/SiC	2.6 ~ 3.9	Ni-P/WC	3.4 ~ 5.3
Ni-P/B ₄ C	2.1 ~ 2.3	Ni-P/金刚石	2.0
Ni-P/TiC	2.5	—	—

董一丘等人^[63]研究了 Ni-W-Co/SiC 复合材料的干摩擦滑动磨损特性。结果表明：滑动距离小于某一临界值时，复合材料的磨损量随滑动距离延长而增大，摩擦系数保持较高值，发生黏着磨损。滑动距离大于上述临界值时，随滑动距离延长，磨损量略有增大，摩擦系数保持较低值，发生犁削磨损。干摩擦滑动磨损条件下，复合材料的耐磨性优于 Ni-W-Co 合金，而且随 SiC 复合相颗粒含量的增多而提高。

与 Ni-P 合金相比，以硼氢化物作还原剂获得的 Ni-B 合金或复合材料具有更高的硬度和更好的耐磨性。赵国鹏等人^[64]制备了 Ni-B/SiC 复合材料，经 400 ~

450℃热处理后硬度达到 1349 ~ 1450HV, 耐磨性高于中碳钢、硬铬层和 Ni-B 合金, 耐磨性在 500℃时最好; 吴丰等人^[65]指出: Ni-B/ Al_2O_3 复合材料与 Ni-B 合金同样具有良好的附着性能, 经 400℃热处理后硬度达最大值, 磨损率最小, 低于 Ni-B 合金; 郭忠诚等人^[66]对 RE-Ni-B/SiC 复合材料的研究表明: 经 400℃ × 1h 和 500℃ × 1h 热处理后, 硬度和耐磨性分别达到最佳值; 朱立群等人^[67]研究了 Ni-W-B/ ZrO_2 (2.5% ~ 11.6%, 质量分数) 纳米复合材料的耐磨性能, 结果表明: ZrO_2 纳米颗粒不会影响沉积层的结构, 但能起到支撑点作用, 使复合材料的耐磨性和硬度得到提高。

朱诚意等人^[68]研究了氧化稀土对电沉积 Ni-W-B/SiC 复合材料性能的影响, 结果表明: 加入氧化稀土有利于 SiC 的共沉积, 结晶细化, 硬度提高。Ni-W-B/SiC 复合材料的硬度随热处理温度的升高而增大, 在 400℃时达到最大值; 郭忠诚等人^[69]采用直流电沉积在 40Cr、45 钢等基体上获得了 Ni-W-B/ CeO_2 -SiC 复合材料。研究表明: CeO_2 明显增强了沉积层的硬度和耐磨性, 而且硬度和耐磨性随热处理温度的升高而增加, 400℃热处理温度下硬度达到最高值, 500℃热处理温度下耐磨性最好。

1.3.2 耐蚀金属基复合材料

耐蚀金属基复合材料的基质金属多以 Ni 基、Cr 基、Cu 基和 Zn 基为主。添加的颗粒主要有 ZrO_2 、SiC、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_4C 等。

曹建明^[70]制备了 Ni: Zr 组成比为 1: 3.6 的复合材料, 耐磨性比纯 Ni 层提高 20% ~ 50%, 抗腐蚀性提高 70% 以上; Odekorken J M 等人^[71]制备了含 5% ~ 22% (体积分数) Al_2O_3 (平均粒径: 0.5 ~ 5 μm) 的 Ni/ Al_2O_3 复合材料, 与相同厚度的 Cu/光亮 Ni/Cr 组合层相比, 耐蚀性提高 5 倍; Benea L 等人^[72]制备了 Ni/SiC (平均粒径: 20nm) 纳米复合材料, 腐蚀电位比纯 Ni 正移了 62mV; 王健雄等人^[73]制备的碳纳米管 Ni 基复合材料在 20% NaOH 和 3.5% NaCl 中的耐蚀性明显优于纯 Ni 层; 桑付明等人^[74,75]对 Ni/ SiO_2 纳米复合材料的研究表明: 增加电解液中的纳米颗粒含量, 复合材料耐蚀性提高, 当纳米颗粒含量达到 4g/L 后, 耐蚀性又开始下降; 赵璐璐等人^[76]的研究表明: Ni-P/ SiO_2 纳米复合材料优良的耐腐蚀性与它的生长方式有直接联系; 禹萍等人^[77]的研究表明: Ni/ SiO_2 复合材料在 5% NaCl + 0.5% H_2O_2 溶液中及 800℃高温环境中, 均表现出较好的耐蚀性能。

张恒等人^[78]将 Ni-P/ Al_2O_3 复合材料和 Ni-P 合金置于 10% HCl 中做挂片减重实验时发现: 室温镀态下 Ni-P 及 Ni-P/ Al_2O_3 在 HCl 中的腐蚀速度分别为 53.9mg/($\text{cm}^2 \cdot \text{a}$) 和 138.1mg/($\text{cm}^2 \cdot \text{a}$), 好于相同条件下 1Cr18Ni9 不锈钢的耐蚀性; 王红艳等人^[79]指出: Ni-P/ TiO_2 复合材料当厚度达到 12 μm 时已无孔隙,