

# 化学复合镀 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层结构与摩擦学性能研究

王凯杰<sup>1,2</sup>, 韦春贝<sup>2</sup>, 张佳平<sup>3</sup>, 李浩宇<sup>3</sup>, 周克崧<sup>1,2</sup>, 林松盛<sup>2</sup>, 刘敏<sup>2</sup>, 胡永俊<sup>1</sup>,  
李助军<sup>4</sup>, 刘怡飞<sup>4</sup>

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

(2. 广东省科学院新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510651)

(3. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 辽宁 沈阳 110043)

(4. 广州铁路职业技术学院 机电工程学院, 广东 广州 510430)

**摘要:** 为研究 CeO<sub>2</sub> 稀土添加对 Ni-Mo-P 化学镀层结构及性能的影响, 采用化学复合镀技术, 在 GH4169 镍基高温合金表面制备 Ni-Mo-P 镀层、Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层, 并对其进行 400 °C 热处理。利用 SEM、EDS、XRD 对镀层组织结构、元素组成、相结构进行分析。采用显微硬度计、纳米压痕仪、球-盘式摩擦磨损试验机、三维表面轮廓仪对镀层力学性能和摩擦学性能进行分析。结果表明: Ni-Mo-P 镀层分布有典型的球状结构, 为纳米晶和非晶混合的混晶态结构, 结晶化程度只有 16%。加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒后 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层内分布有孔洞, 镀层粗糙度增加, 镀层结晶化程度提高至 51%。400 °C 热处理后镀层内析出纳米晶 Ni<sub>3</sub>P 相, 镀层结晶度增大, 镀层内孔洞消失, 组织致密度获得改善。添加 CeO<sub>2</sub> 颗粒使镀层的硬度有所降低, 热处理可明显提高镀层的硬度; 热处理后 Ni-Mo-P 镀层硬度 (HV) 从镀态的 6321 MPa 上升至 13504 MPa, Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层硬度 (HV) 由镀态的 5351 MPa 提高至 11182 MPa。400 °C 热处理可以明显提高镀层的耐磨性能; CeO<sub>2</sub> 颗粒的添加提高了镀层的韧性, 抑制了磨损过程中裂纹的产生, 使得复合镀层具有优良的耐磨性能。

**关键词:** 化学复合镀; Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层; 热处理; 镀层韧性; 摩擦学性能

**中图分类号:** TG156.8; TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)12-4602-08

化学镀 Ni-P 镀层由于具有良好的耐磨、耐腐蚀性能而得到了广泛的研究和应用<sup>[1,2]</sup>。但随着科技的不断进步, 材料的使用环境变得更加严苛, 普通的 Ni-P 镀层已无法满足需求。为了获得综合性能更优异的镀层, 研究人员通过添加 W、Co、Mo 等元素使镀层合金化, 从而提高镀层的硬度、耐磨性能、耐腐蚀性能和高温性能。Kundu<sup>[3]</sup>等人在低碳钢表面上沉积了 Ni-P-W 镀层, 发现 W 的加入提高了镀层的硬度, 且在高温下也表现出良好的摩擦磨损性能。Zhao<sup>[4]</sup>等人通过化学镀技术制备 Ni-Mo-P 镀层, 发现 Mo 的加入可以提高镀层的热稳定性和耐蚀性。Seifzadeh<sup>[5]</sup>等人采用化学镀技术制备 Ni-Co-P 镀层, 发现 Ni-Co-P 镀层可显著提高 AZ91D 合金基体的耐蚀性。

加入不溶的金属氧化物、无机化合物等颗粒也是提高镀层综合性能的手段之一, 例如添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、MoS<sub>2</sub>

等颗粒来提高镀层的力学性能、摩擦学性能<sup>[6-8]</sup>。稀土金属氧化物 CeO<sub>2</sub> 是最具代表性的铈的氧化物, CeO<sub>2</sub> 的加入对镀层的硬度、耐磨性、高温抗氧化性、高温润滑性都有一定程度的提高, 因此掺杂 CeO<sub>2</sub> 的镀层正获得越来越广泛的研究与应用。周小卫<sup>[9,10]</sup>等人使用双脉冲电沉积法制备 Ni-CeO<sub>2</sub> 复合镀层, 研究发现, CeO<sub>2</sub> 颗粒在摩擦过程中充当固体润滑剂的作用, 有良好的减摩作用; 同时 Ce 溶质原子可通过在晶界等缺陷区钉扎微裂纹等作用提高涂层的塑性和抗剥落能力, 并且减小 Ni 和 NiO 之间热膨胀系数的差异来提高涂层的高温抗氧化性能。Pancrecius<sup>[11]</sup>等人通过化学复合镀技术制备了 Ni-B-CeO<sub>2</sub> 镀层, 发现纳米 CeO<sub>2</sub> 的加入可以细化晶粒, 提高镀层硬度, 制备的纳米镀层具有良好的摩擦学性能。

多元复合涂层通过各组分之间的协同作用发挥更优的性能, 因而受到越来越多的关注。Srivastava<sup>[12]</sup>等人通

收稿日期: 2021-12-24

基金项目: 中国航发创新基金 (ZGHF-ZL-2017-C068)

作者简介: 王凯杰, 男, 1997 年生, 硕士生, 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006, 电话: 020-39322570, E-mail: 2111902030@mail2.gdut.edu.cn

过电沉积技术制备了 Ni-Co-CeO<sub>2</sub> 镀层, 发现 CeO<sub>2</sub> 的加入可提高镀层硬度, 通过 Co 和 CeO<sub>2</sub> 的协同作用, Co 质量分数为 25% 和 85% 的镀层分别具有最好的耐磨性和热稳定性。Mo 和 CeO<sub>2</sub> 都具有良好的高温性能和耐磨性能, 将两者复合有望获得良好的高温稳定性和耐磨性能的复合涂层, 但目前对于四元 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层的力学性能和摩擦磨损性能变化的报道很少。镍基高温合金具有良好的力学性能和抗高温氧化性能, 在航空发动机、叶片等热端部件应用广泛<sup>[13]</sup>。但镍基高温合金通常在高温、高转速及交变负荷等极端条件下使用, 易出现磨损、烧蚀等损伤<sup>[14]</sup>, 对镍基高温合金进行表面处理以提高其使用性能具有重要意义。本研究以 GH4169 镍基高温合金为基体, 采用化学复合镀技术制备 Ni-Mo-P 镀层, 并研究 CeO<sub>2</sub> 金属氧化物颗粒添加对复合镀层热稳定性以及摩擦学性能的影响。

此外, 研究表明, 化学镀层的显微组织和力学性能在热处理后会发生改变<sup>[15]</sup>。对化学镀层进行适当温度的热处理后可以提高镀层的力学性能, 尤其是摩擦磨损性能<sup>[16,17]</sup>。Li<sup>[18]</sup>等人使用化学复合镀制备 Ni-P/BN (h) 镀层, 并对其进行 200、400、600 °C 热处理, 发现热处理后镀层由非晶态结构转变为晶态结构, 且 400 °C 热处理后镀层有最高的硬度和最优的摩擦性能。因此, 对化学镀制备的 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层进行热处理, 研究热处理前后镀层结构及性能的变化。

## 1 实验

实验所用基体为  $\Phi 20$  mm $\times$ 6 mm 的 GH4169 合金, 用 800# 砂纸打磨后分别在丙酮和乙醇溶液中超声清洗 30 min, 以去除基体表面的油污, 用去离子水清洗后烘干, 放入 20% HCl 溶液中酸洗 5 min 以去除基体表面的氧化膜, 再放入 10% HCl 溶液中活化 5 min, 活化后放入镀液中施镀, 获得 Ni-Mo-P 试样 (S1) 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 试样 (S2), 实验工艺参数见表 1。CeO<sub>2</sub> 粉末粒径分布为 0.9~1.2  $\mu$ m。

将制备的 S1 和 S2 试样放入马弗炉中升温至 400 °C, 保温 2 h 后冷却至室温, 得到热处理后的试样 S3 和 S4。

采用 NOVA Nano SEM 430 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察镀层的表面形貌及摩擦磨损试验后镀层的磨痕形貌, 采用能谱仪 (EDS) 分析镀层的成分。采用日本 Smartlab 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对镀层的结构进行分析, Cu 靶, 掠射角度为 2°~3°, 电压为 40 kV, 电流为 140 mA, 扫描范围是 10°~90°。采用 MH-5D 型显微硬度计测试镀层的显微硬度, 试验载荷为 50 g, 加载时间为 15 s, 每个样品取 4 个点后取平均值。采用美国 Aligent 公司的纳米压痕仪 (Nano-Indenter G200 型) 测

表 1 化学复合镀 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀液成分和工艺参数

Table 1 Bath constituent and process parameters of electroless

Ni-Mo-P/CeO <sub>2</sub> deposit	
Bath constituent and parameter	Value
NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O/g L <sup>-1</sup>	30
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O/g L <sup>-1</sup>	30
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 2H <sub>2</sub> O/g L <sup>-1</sup>	30
Lactic acid/g L <sup>-1</sup>	10
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O/g L <sup>-1</sup>	0.6
Sodium dodecyl sulfate/g L <sup>-1</sup>	0.05
Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 3H <sub>2</sub> O/mg L <sup>-1</sup>	6
CeO <sub>2</sub> particles/g L <sup>-1</sup>	10
pH	9.5
Temperature/°C	90
Stir speed/r min <sup>-1</sup>	150
Time/h	1

试镀层的纳米硬度和弹性模量, 最大加载为 5 mN, 加载速率为 10 mN/min。采用 MTS-3000 球-盘式摩擦磨损试验机测试镀层在室温条件下的摩擦磨损性能, 摩擦条件: 温度为 20~25 °C, 相对湿度 50%~60%, 对磨球使用直径 6 mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球, 摩擦半径为 5 mm, 转速为 200 r/min, 法向载荷为 2 N, 试验时间为 30 min。使用 Bruker Dektak XT 三维表面轮廓仪对镀层的磨痕截面轮廓进行测量, 每个样品取 5 个点测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层的表面形貌及成分

图 1 为 Ni-Mo-P、Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层热处理前后的表面形貌。Ni-Mo-P 镀层表面均匀, 且分布有典型的球状结构 (图 1a)。加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒后, CeO<sub>2</sub> 颗粒以共沉积的方式镶嵌入 Ni-Mo-P 镀层中, 镀层有少量孔洞出现, 镀层表面的球状结构分布更加密集, 出现较多的大凸起结构, 如图 1b 所示。分析了加入 CeO<sub>2</sub> 前后镀层的厚度, 如表 2 所示。加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒后镀层的沉积速率明显提高, 这是由于稀土元素为表面活性物质, 具有特殊的最外层 4f 电子结构, 吸附能力强, 因此加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒后沉积速率提高<sup>[19]</sup>。同时具有催化作用的 CeO<sub>2</sub> 颗粒作为 Ni 原子优先沉积的形核中心时<sup>[11,20]</sup>, 由于 CeO<sub>2</sub> 颗粒粒径达到 0.9~1.2  $\mu$ m, 后继沉积的镀层在凸起的颗粒表面不断长大, 导致镀层的粗糙度增加。经过 400 °C 热处理后 (图 1c) 镀层表面的球状结构明显细化, 且分布更加均匀, 球状凸起结构更加明显。与 Ni-Mo-P 镀层类似, 400 °C 热处理后的 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层 (图 1d) 球状结构变小, 大凸起结构减少, 孔洞消失, 镀层变得更加致密。可以看出, 400 °C 的热处理对镀层表面形貌的改善作用明显, 这将有利于提高镀层的力学性能和摩擦学性能。

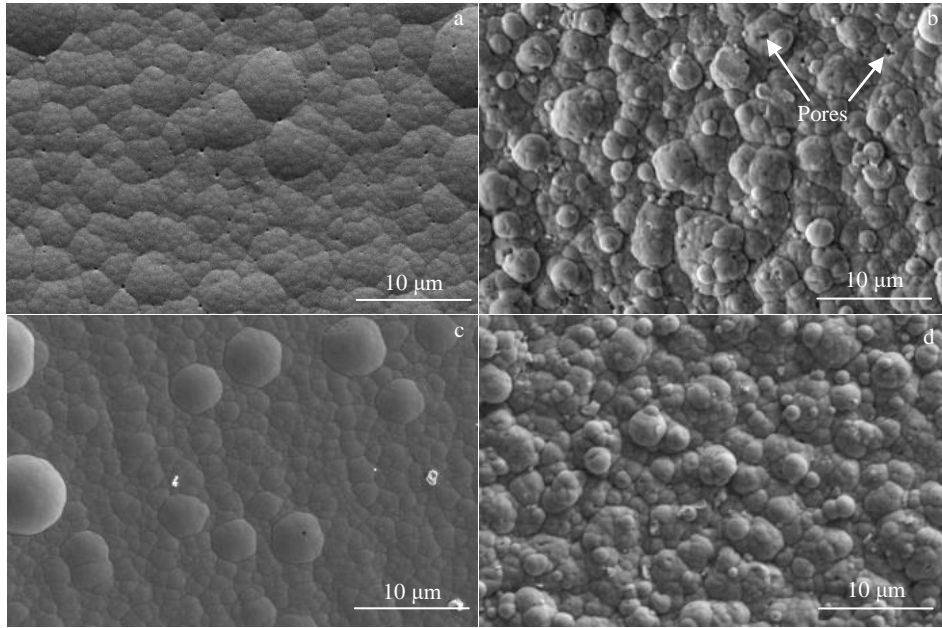


图 1 样品 S1、S2、S3、及 S4 的 SEM 表面形貌

Fig.1 SEM surface morphologies of samples S1 (a), S2 (b), S3 (c), and S4 (d)

表 2 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层厚度

Deposited coating	1#	2#	3#	Average
Ni-Mo-P	7.2	7.3	7.5	7.3
Ni-Mo-P/CeO <sub>2</sub>	13.3	12.6	12.8	12.9

表 3 给出了 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层热处理前后的 EDS 成分分析结果。CeO<sub>2</sub> 颗粒的加入使镀层 Mo 含量由 5.72% 降低到 3.21%，P 含量由 6.71% 增加到 9.85%。400 °C 热处理前后 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层 O 含量有较大差异，Ni-Mo-P 镀态镀层内未检测到氧含量，热处理后氧含量增加到 7.86%，说明镀层发生了一定程度的氧化。Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀态镀层内存在少量的 O 元素，应是 CeO<sub>2</sub> 颗粒内的 O，热处理后 O 含量稍有增加，但增加量少于 Ni-Mo-P 镀层，说明 CeO<sub>2</sub> 颗粒的加入提高了镀层的抗氧化性能。

表 3 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层热处理前后 EDS 成分分析  
Table 3 EDS analysis results of Ni-Mo-P and Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> coatings before and after heat treatment

Sample	Element content, ω/%				
	Ni	Mo	P	Ce	O
S1	87.57	5.72	6.71	-	-
S2	79.29	3.21	9.85	6.08	1.57
S3	82.86	4.63	4.64	-	7.86
S4	78.54	1.58	7.14	7.61	5.13

## 2.2 镀层的相结构分析

图 2 为 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的 XRD 图谱。根据 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的 XRD 图谱中 Ni (111) 峰和 Ni<sub>3</sub>P (112) 峰的宽度，使用 Scherrer 方程即公式 (1) 计算出平均晶粒尺寸<sup>[21,22]</sup>，使用公式 (2) 计算出镀层的结晶度<sup>[23]</sup>，其结果见表 4。

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad (1)$$

式中， $D_{hkl}(\text{nm})$  是平均晶粒尺寸， $\beta_{hkl}$  是衍射峰的半高宽， $\lambda(\text{nm})$  是 X 射线波长。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \quad (2)$$

式中， $X_c$  是结晶度， $I_c$  是晶相散射强度， $I_a$  是非晶相散射强度， $K$  是单位质量样品中晶相与非晶相散射系数之比。

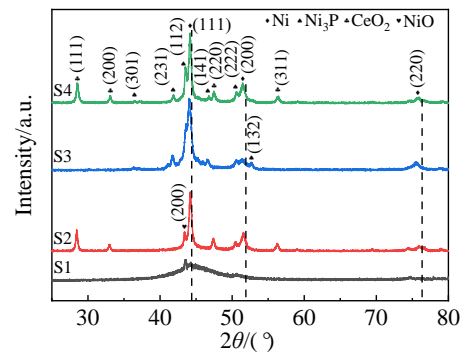


图 2 样品 S1、S2、S3、及 S4 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of sample S1, S2, S3, and S4

表 4 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的平均晶粒尺寸和结晶度  
Table 4 Average grain size and crystallinity of Ni-Mo-P and Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> coatings

Sample	Average grain size/nm		Crystallinity/%
	Ni	Ni <sub>3</sub> P	
S1	3.5	-	16
S2	25.1	-	51
S3	24.1	31.5	65
S4	28.2	48.7	60

可以看到, 在  $2\theta$  角为  $44.19^\circ$ 、 $51.64^\circ$  和  $75.96^\circ$  出现的 Ni (111)、(200) 和 (220) 衍射峰向小角度偏移, 这是因为 Mo 与 Ni 共沉积形成固溶体, 由于 Mo 原子半径比 Ni 原子半径大, Mo 原子代替 Ni 原子使晶面间距变大而导致<sup>[24]</sup>。镀态的 Ni-Mo-P 镀层在  $44^\circ$  附近有 1 个宽峰, 宽峰上出现小的尖锐峰, 表明 Ni-Mo-P 镀层是由晶态和非晶态 Ni 组成的混晶结构<sup>[25,26]</sup>。

由表 4 可知, Ni-Mo-P 镀态晶粒尺寸只有 3.5 nm, 结晶度只有 16%。加入 CeO<sub>2</sub> 后, Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层 XRD 图谱中出现了 (111)、(220)、(200)、(311) 的 CeO<sub>2</sub> 相衍射峰, Ni 峰宽度变尖锐, 说明镀层的晶化程度变高。由表 4 可知, 加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒之后 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层镀态的晶粒尺寸增大到 25.1 nm, 结晶度也提高到 51%。化学镀层的晶化程度与 P 含量、添加颗粒等有关。P 在 Ni 中的固溶度很低, 而 Ni-P 合金属于置换型固溶体。当 P 含量超过固溶度时, 将会产生应变导致晶格无序化。研究表明, 当 P 含量超过 8% (质量分数) 后 Ni-P 镀层完全转变为非晶结构<sup>[27]</sup>。加入 CeO<sub>2</sub> 后镀层内 P 含量达到 9.85%, 镀层不但没有完全转变为非晶态, 反而结晶度更高, 这表明添加 CeO<sub>2</sub> 后促进了镀层结晶, 这可能是因为添加的 CeO<sub>2</sub> 颗粒能够作为 Ni 离子的形核位点, 从而促进 Ni 的形核长大, 导致结晶度升高。

Ni-Mo-P 镀层在  $400^\circ\text{C}$  热处理后 Ni (111) 晶面的衍射峰变得尖锐, 并且出现了 Ni (200)、(220) 和 Ni<sub>3</sub>P 相的衍射峰,  $400^\circ\text{C}$  热处理后镀层晶粒长大到了 24.1 nm, 晶化程度提高到了 65%。热处理使热不稳定的混晶态镀层结晶转变为晶态镀层, 且析出了 Ni<sub>3</sub>P 相。Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层在  $400^\circ\text{C}$  热处理后同样出现 Ni<sub>3</sub>P 相的衍射峰, 但镀层的晶粒尺寸和晶化程度提高幅度都非常小, 晶化程度甚至比热处理后的 Ni-Mo-P 镀层低。卢柯<sup>[28]</sup>等人研究发现, 非晶 Ni-P 镀层的晶化过程分两步: 原子扩散形成有序原子集团和晶体微粒 (Ni<sub>3</sub>P); 晶体的形成与长大。Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层内含有稳定性良好的 CeO<sub>2</sub> 氧化物颗粒, Ni-P 以 CeO<sub>2</sub> 为形核中心形核长大, 在热处理过程中 CeO<sub>2</sub> 颗粒可阻碍镀层内部原子的扩散和重新排序, 使得镀层在高温下具有良好的稳定性。

### 2.3 镀层的力学性能分析

图 3 是 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的显微硬度。由图 3 可以看出, 未经热处理的镀层硬度比较低, 加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒后硬度 (HV) 下降至 5351 MPa。有研究表明, 由于颗粒的晶界强化、弥散强化作用, 加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒的复合镀层比未添加颗粒的化学镀层硬度提高<sup>[29,30]</sup>。本试验中加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒后的 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层硬度比 Ni-Mo-P 镀层低, 这应与镀层内 P 含量有关。镀层中 P 含量越高, 硬度越低<sup>[31]</sup>。并且加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒后镀层孔隙率增加, 晶粒变大, 镀层致密性下降, 这也会导致 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层的硬度降低。 $400^\circ\text{C}$  热处理后 Ni-Mo-P 镀层和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层的硬度均明显提高, 其中 Ni-Mo-P 镀层的显微硬度 (HV) 从铸态的 6321 MPa 上升至 13504 MPa, Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 复合镀层硬度由铸态的 5351 MPa 提高至 1182 MPa。这是因为热处理过程中镀层结晶化, 并且有纳米级 Ni<sub>3</sub>P 析出并分布在镀层上, 起弥散强化的作用, 因此镀层硬度提高<sup>[32]</sup>。

图 4 是 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层在压痕载荷为 5 mN 时的载荷-位移曲线。从图中可以看出, Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层具有最大的压痕深度, 为 205.71 nm, 而  $400^\circ\text{C}$  热处理后的 Ni-Mo-P 镀层的压痕深度最小, 为 150.62 nm。根据载荷-位移曲线可以估算出镀层的纳米硬度 ( $H$ ) 和弹性模量 ( $E$ ) 等纳米力学参数。图 5a、5b 给出了 4 种镀层的纳米硬度 ( $H$ ) 和弹性模量 ( $E$ )。由图 5a、5b 可知, 样品 S1、S2、S3、S4 的纳米硬度 ( $H$ ) 分别为 6.9、6.58、13.92、12.34 GPa, 结果与上述显微硬度 (HV) 结果基本对应; 样品 S1、S2、S3、S4 的弹性模量 ( $E$ ) 分别为 143.73、159.31、197.04、231.97 GPa。由此可见, 掺杂了 CeO<sub>2</sub> 的镀层硬度变低, 但弹性模量增大, 这可能与 Ce 溶质原子有关, Ce 溶质原子于晶界处偏聚并钉扎位错和晶界, 提高镀层在弹塑性变形过程中抵抗位错滑移和攀移的能力<sup>[10]</sup>, 有利于提高镀层的硬度和弹性模量。但由于掺杂镀层致密度等下降, 导致镀层硬度并未提高。

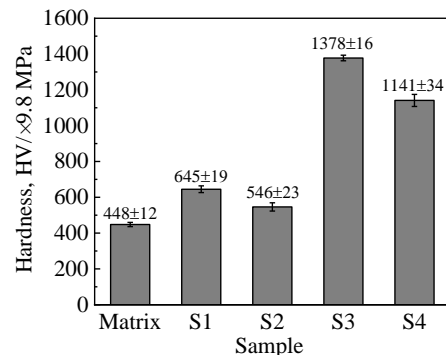


图 3 样品 S1、S2、S3、S4 的显微硬度

Fig.3 Microhardness of sample S1, S2, S3, and S4

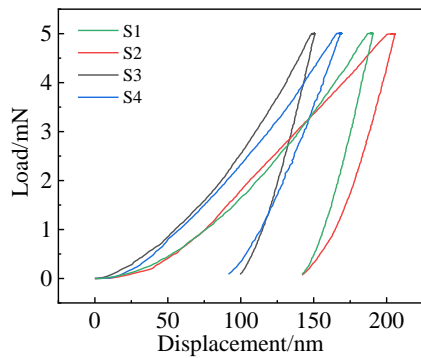


图 4 样品 S1、S2、S3、S4 的载荷-位移曲线

Fig.4 Load versus displacement curves of samples S1, S2, S3, and S4

图 5c 给出了 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的纳米硬度与弹性模量之间的比值  $H/E$ ， $H/E$  通常被认为是评判硬质涂层材料磨损性能的重要指标， $H/E$  越高，镀层的耐磨性越好<sup>[33]</sup>。可以看到，样品 S3 和 S4 都具有较大的  $H/E$ ，表明热处理在一定程度上可以改善镀层的耐磨性能，其中 400 °C 热处理后的 Ni-Mo-P 镀层具有最大的  $H/E$ 。

根据公式 (4) 可得到镀层的弹性回复参数 (ER)<sup>[34]</sup>：

$$ER = \frac{(h_{max} - h_{res})}{h_{max}} \times 100\% \quad (4)$$

式中， $h_{max}$ (nm) 是最大载荷时的位移， $h_{res}$ (nm) 是载荷消除后的残余位移。

图 5d 是样品 S1、S2、S3、S4 的 ER 变化图。由图中可知，热处理和 CeO<sub>2</sub> 的掺杂都能提高镀层的 ER 值，其中样品 S4 具有最大的 ER。综合评估样品的  $H$ 、 $E$  和

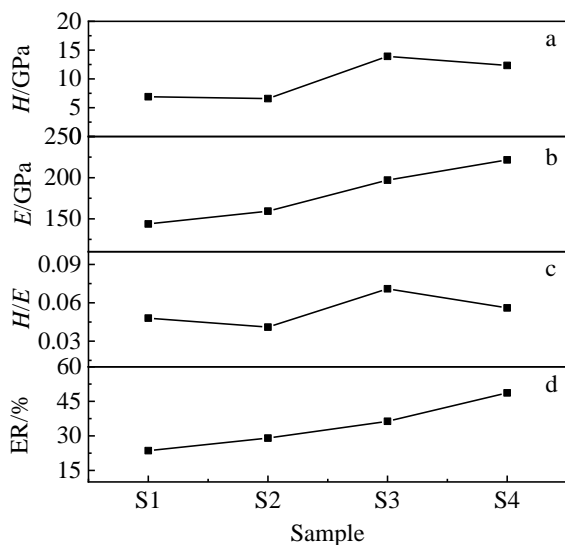


图 5 样品 S1、S2、S3、S4 的  $H$ 、 $E$ 、 $H/E$  及 ER

Fig.5  $H$  (a),  $E$  (b),  $H/E$  (c), ER (d) of sample S1, S2, S3, and S4

ER 值，可知样品 S4 具有最好的表面韧性。这可能是 Ce 溶质原子在晶界等缺陷区析出，起净化晶界、钉扎滑移的晶界和位错的作用<sup>[9]</sup>，从而达到提升镀层韧性的作用。

### 2.4 镀层的摩擦磨损性能分析

Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的摩擦系数曲线如图 6 所示。从图中可以看出，Ni-Mo-P 镀层的摩擦系数波动较大，在 25 min 后有上升的趋势，平均摩擦系数为 0.77。Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的摩擦系数最低，但在 15 min 后逐渐上升，且波动变大，平均摩擦系数为 0.73。400 °C 热处理后的 Ni-Mo-P 镀层的摩擦系数在前 15 min 都呈上升趋势，15 min 后趋于稳定，平均摩擦系数为 0.82。400 °C 热处理后 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层具有最短的磨合期，摩擦系数在 2 min 后直到摩擦实验结束都非常稳定，平均摩擦系数为 0.83。对比 4 种样品可知加入 CeO<sub>2</sub> 后减摩效果不明显，稳定阶段摩擦系数相差不大。

Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的磨痕形貌如图 7 所示，结合表 5 的磨痕 EDS 分析可知热处理前后的 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层都存在一定的氧化磨损。由图 7a 可以看出，Ni-Mo-P 镀层磨损表面存在犁沟，磨痕内部存在较多裂纹，有大量的磨屑残留在表面，磨损机制主要是磨粒磨损。加入 CeO<sub>2</sub> 颗粒后的磨痕如图 7c 所示，可以观察到磨痕两侧存在犁沟和氧化物，中间部分有少量脱落层和磨屑，磨损机制为磨粒磨损为主，并伴有轻微的粘着磨损。放大磨痕后可发现，对比于 Ni-Mo-P 镀层，Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层裂纹的数量明显减少。结合 EDS 分析可知，图中白色颗粒为富铈氧化物颗粒，磨痕 Ce 含量变大，Ce 元素在磨痕中的富集有效地减少了因磨损产生的微裂纹数量。图 7e 是 400 °C 热处理后的 Ni-Mo-P 镀层的磨痕形貌，可以看出磨痕上有部分被磨损过的结节状镍，表明磨痕较浅，热处理后耐磨性能得到提高。磨痕放大后的背散射图可以看出磨痕内部同样出现了裂纹，但裂纹数量明显减少，裂纹发源于结节状镍并沿着其周围分布，磨损机制主要是磨粒磨损。图 7g

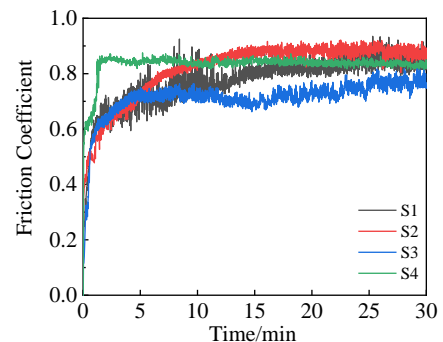


图 6 样品 S1、S2、S3、S4 的摩擦系数曲线

Fig.6 Friction coefficient curves of sample S1, S2, S3, and S4



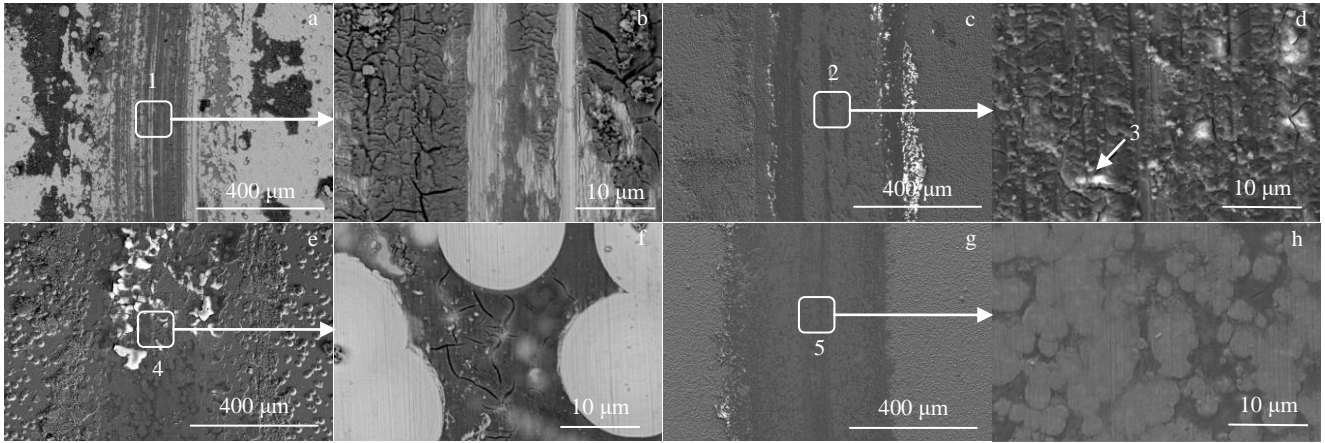


图 7 样品 S1、S2、S3 及 S4 的磨痕形貌

Fig.7 Wear morphologies of sample S1 (a, b), S2 (c, d), S3 (e, f), and S4 (g, h)

表 5 图 7 中标记区域的 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results of marked area in Fig.7 (wt%)

Area	Ni	Mo	P	Ce	O	Si
1	73.14	3.02	7.84	-	15.38	0.62
2	52.12	2.29	7.87	8.85	26.09	2.78
3	56.16	3.59	6.80	13.29	17.93	2.22
4	69.48	7.55	8.9	-	11.93	0.63
5	56.88	1.34	10.17	6.95	18.81	5.84

是 400 °C 热处理后 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 的磨痕形貌, 可以看到磨痕表面磨屑少, 磨痕内存在轻微的犁沟, 边缘可观察到少量氧化物, 磨损机制为磨粒磨损; 磨痕放大后也可观察到被磨损后的结节状镍组织, 且没有发现裂纹的存在, 磨损轻微, 镀层耐磨性能明显提高。400 °C 热处理后 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层具有最高的表面韧性, 良好的弹性回复能力抑制了在摩擦试验中由于镀层脆性而导致微裂纹产生, 韧性差的 Ni-Mo-P 镀层在循环摩擦载荷作用下发生塑性变形, 进而产生了大量的裂纹。

图 8 是 Ni-Mo-P 和 Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> 镀层的磨痕截面

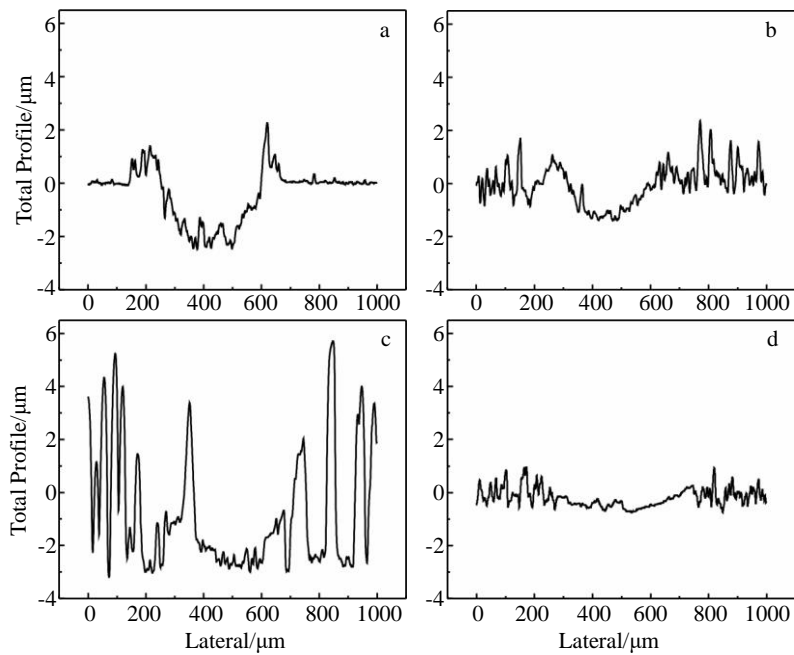


图 8 样品 S1、S2、S3、S4 的磨痕截面轮廓

Fig.8 Cross-sectional profiles of wear tracks of sample S1 (a), S2 (b), S3 (c), and S4 (d)

轮廓。由图 8a 可以看出, Ni-Mo-P 镀层的磨痕深度为 2.5  $\mu\text{m}$ , 宽度为 0.35 mm, 磨痕较深表明磨损程度较大, 这是因为镀层脆性较大, 在摩擦过程中产生大量的微裂纹, 进而导致镀层剥落增加, 剥落的硬质颗粒与对磨球共同作用使镀层产生较深的犁沟。与 Ni-Mo-P 镀层相比, 加入  $\text{CeO}_2$  颗粒后磨痕深度减小至 1  $\mu\text{m}$ , 这是因为  $\text{CeO}_2$  颗粒加入提高了镀层的韧性, 抑制了微裂纹的出现, 剥落层的数量也因此减少, 磨痕变浅。图 8c 为 400  $^\circ\text{C}$  热处理后 Ni-Mo-P 镀层的磨痕截面轮廓, 结合图 7c 可以看出, 由于镀层热处理后产生细小的  $\text{Ni}_3\text{P}$  相对镀层产生弥散强化作用, 使镀层的硬度有较大的提高,  $H/E$  最高, 因此镀层具有良好的耐磨性能, 磨痕深度非常浅。热处理后 Ni-Mo-P/ $\text{CeO}_2$  镀层几乎没有发生磨损, Ce 溶质原子钉扎晶界, 提高了镀层的表面韧性, 成功地阻碍了摩擦试验过程中微裂纹的出现, 因此镀层具有高硬度和高韧性, 使得镀层具有优良的耐磨性能。

### 3 结 论

1) Ni-Mo-P 镀层为纳米晶和非晶混合的混晶态结构, 晶化程度低; 添加  $\text{CeO}_2$  颗粒的 Ni-Mo-P/ $\text{CeO}_2$  复合镀层晶化程度提高到 51%, 晶粒尺寸增大。

2) 400  $^\circ\text{C}$  热处理后镀层结晶度和晶粒尺寸变大, 产生纳米级  $\text{Ni}_3\text{P}$  相, Ni-Mo-P 镀层硬度从镀态的 6321 MPa 上升至 13504 MPa, Ni-Mo-P/ $\text{CeO}_2$  复合镀层硬度由镀态的 5351 MPa 提高至 11182 MPa。

3) 热处理提高了镀层的耐磨性能, 添加  $\text{CeO}_2$  颗粒使镀层具有较高的 ( $H/E$ ) 值和最高的弹性回复参数 ER, 提高了复合镀层的韧性, 抑制了磨损过程中裂纹的产生, 使得复合镀层具有优良的耐磨性能。

#### 参考文献 References

- [1] Shen Guiqin(沈桂琴), Yu Rongli(于荣莉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 27(2): 107
- [2] Zhang Hanzhuo(张含卓), Li Jing(李晶), Ou Xuemei(欧雪梅). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 5
- [3] Kundu S, Das S K, Sahoo P. *Surfaces and Interfaces*[J], 2018, 14: 192
- [4] Zhao G L, Wang R H, Liu S S et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2020, 549: 120 358
- [5] Seifzadeh D, Hollagh A R. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(11): 4109
- [6] Alirezaei S, Vaghefi S M, Urgen M et al. *Journal of Composite Materials*[J], 2013, 47(26): 3323
- [7] Wang H L, Liu L Y, Dou Y et al. *Applied Surface Science*[J], 2013, 286: 319
- [8] Mohammadi M, Ghorbani M. *Journal of Coatings Technology and Research*[J], 2011, 8(4): 527
- [9] Zhou Xiaowei(周小卫). *Thesis for Doctorate*(博士学位)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014
- [10] Zhou X W, Ouyang C. *Applied Surface Science*[J], 2017, 405: 476
- [11] Pancracious J K, Deepa J P, Jayan V et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 356: 29
- [12] Srivastava M, Grips V, Rajam K S. *Applied Surface Science*[J], 2010, 257(3): 717
- [13] Du Jinhui(杜金辉), Lv Xudong(吕旭东), Deng Qun(邓群) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2012, 31(12): 10
- [14] Li Danyang(李丹阳), Yin Fengshi(殷凤仕), Wang Xiaoming(王晓明) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49(8): 18
- [15] Bouaziz H, Brinza O, Haddar N et al. *Materials Characterization*[J], 2016, 123: 106
- [16] Sadreddini S, AfShar A. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*[J], 2016, 52(3): 492
- [17] Franco M, Sha W, Aldic G et al. *Tribology International*[J], 2016, 97: 265
- [18] Li S, Pu S, You Z Y et al. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*[J], 2020, 98(1): 21
- [19] Han Zhongkang(韩仲康). *Thesis for Doctorate*(博士学位)[D]. Shanghai: Shanghai Institute Applied Physics, University of Chinese Academy of Sciences, 2018
- [20] Gültekin D, Duru E, Akbulut H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 422: 127 252
- [21] Zhang J, Li S, Sun Q L et al. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(9): 096 432
- [22] Holzwarth U, Gibson N. *Nature Nanotechnology*[J], 2011, 6(9): 534
- [23] Li Zhiming(李志明), Qian Shiqiang(钱士强), Wang Wei(王伟) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(7): 867
- [24] Koiwa I, Usuda M, Yamada K et al. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 1988, 135(3): 718
- [25] Balaraju J N, Raman N, Manikandanath N T. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*[J], 2013, 92(3): 169
- [26] Keong K G, Sha W, Malinov S. *Journal of Materials Science*[J], 2001(6): 419
- [27] Liu H, Liu Z. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 330: 270
- [28] Lu Ke(卢柯), Dong Lin(董林). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1991, 27(1): 108

- [29] Dilek S, Algül H, Akyol A *et al.* *Journal of Asian Ceramic Societies*[J], 2021, 9(2): 673
- [30] Aruna S T, Bindu C N, Selvi V E *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(24): 6871
- [31] Li Fashun(李法顺). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010
- [32] Younan M M, Aly I, Nageeb M T. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2002, 32(4): 439
- [33] Leyland A, Matthews A. *Wear*[J], 2000, 246(1-2): 1
- [34] Dwivedi N, Kumar S, Malik H K. *ACS Applied Materials and Interfaces*[J], 2011, 3(11): 4268

## Study on the Structure and Tribological Properties of Electroless Composite Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> Coatings

Wang Kaijie<sup>1,2</sup>, Wei Chunbei<sup>2</sup>, Zhang Jiaping<sup>3</sup>, Li Haoyu<sup>3</sup>, Zhou Kesong<sup>1,2</sup>, Lin Songsheng<sup>2</sup>, Liu Min<sup>2</sup>,  
Hu Yongjun<sup>1</sup>, Li Zhujun<sup>4</sup>, Liu Yifei<sup>4</sup>

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(2. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

(3. AECC Shenyang Liming Aero-Engine Co., Ltd, Shenyang 110043, China)

(4. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guangzhou Railway Polytechnic, Guangzhou 510430, China)

**Abstract:** In order to study the effect of CeO<sub>2</sub> addition on the structure and performance of Ni-Mo-P electroless plating coatings, Ni-Mo-P coatings and Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> composite coatings on the surface of GH4169 nickel-based superalloy were prepared by electroless composite plating technology. The influence of the heat treatment at 400 °C on the structure and properties of the coatings was also investigated. The microstructure, element composition, and phase structure of the coatings were analyzed by SEM, EDS and XRD, respectively. The mechanical and tribological properties of the coatings was analyzed by microhardness tester, nanoindenter, ball-disk friction and wear tester, and three-dimensional surface profiler. The results show that the Ni-Mo-P coating exhibits a typical spherical structure with nano and amorphous mixed crystalline structure. The crystallinity of the coatings is only 16%. The addition of CeO<sub>2</sub> particles in the Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> composite coatings induces the voids in coatings and promotes the coarseness in morphology. The crystallinity of the mixed crystalline structure increases to 51%. The heat treatment has positive effect on the structure of the coatings, such as promoting the precipitation of Ni<sub>3</sub>P nano phase, increasing the crystallinity, eliminating the voids and promoting the density. The hardness of the coating is reduced with CeO<sub>2</sub> addition. However, the hardness of the coatings is improved significantly by heat treatment. The hardness of the Ni-Mo-P coating increases from 6321 MPa in the plating state to 13504 MPa in the heat treatment state, and the hardness of the Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> composite coating increases from 5351 MPa in the plating state to 11182 MPa in the heat treatment state. The wear resistance of the coatings is improved obviously after heat treatment. The addition of CeO<sub>2</sub> particles to the coatings can enhance the toughness of the coatings, and inhibit the occurrence of cracks during the wear process, thus making the Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> composite coating have the best wear resistance.

**Key words:** electroless composite plating; Ni-Mo-P/CeO<sub>2</sub> coating; heat treatment; toughness of coatings; tribological properties

---

Corresponding author: Wei Chunbei, Ph. D., Professor, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, P. R. China, Tel: 0086-20-37238071, E-mail: weichunbei@gdinm.com