

稀土铈对 Ni-GO 镀层的组织形貌和性能的影响

付传起¹, 林永威², 黄亚忠², 李省君²

(1. 大连大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116600)

(2. 大连大学 物理科学与技术学院, 辽宁 大连 116600)

摘要: 采用电沉积方法在 Q235 钢上制备 Ni-GO 复合镀层, 研究添加稀土铈对复合镀层形貌、性能的影响。结果表明, 当铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 得到的复合镀层沉积速率增加到 $7.142 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 硬度 (HV) 达到 5966.24 MPa, 磨损量最小, 摩擦系数最低为 0.387, 自腐蚀电位 E_{corr} (-0.3993 V) 更正, 同时腐蚀电流 I_{corr} ($3.258\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 最小, 腐蚀速率最低, 复合镀层的耐腐蚀性能最优。研究发现, 加入稀土铈后, Ni-1.0GO 复合镀层的类似珊瑚状的微大尺寸的凸聚体变成了尺寸较小的珊瑚珠状的小凸聚体, 镀层组织得到明显细化。在铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层的组织致密性最好, 各种性能达到最佳, 主要在于稀土铈提高镀液中微粒的分散能力和阴极极化率的效果, 提高氢离子在阴极的析出电位, 从而抑制析氢反应的发生, 使得复合镀层的性能得到进一步提高。

关键词: GO; 稀土铈; Ni-石墨烯复合镀层; 摩擦磨损; 耐蚀性

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)04-1130-08

现在对于材料性能要求的不断提升且我国稀土资源相较其它国家来说较为丰富, 人们开始在稀土方面进行探索。探索在镀液中加入稀土对于复合镀层性能的改善作用。稀土元素主要由周期表中的镧系元素, 加上钪和铪 2 种共 17 种元素组成^[1]。在化学性质方面, 稀土元素原子结构相似, 离子半径相近, 大都是化学活性极强原子半径较大的正电性元素。由于其外层的 4f 层未填满的电子结构和原子核屏蔽系数^[2], 使其具有较强的化学亲和力, 从而可以加快镀层吸附及镀液中微粒的分散、沉积过程。在物理性质方面, 稀土元素金属单质通常呈灰色或银白色, 较软有延展性, 且大多数稀土沸点较高。稀土独有的特性使其在沉积过程中起到提高镀层的成核速率、使晶粒长大受限的优势来改善材料的表面性能^[3-5]。稀土对复合镀层的影响主要有: 晶粒分布更加均匀、保持晶粒的高度择优取向、使其抗氧化性和耐腐蚀性能增强, 同时使其力学性能得到优化^[6-7]。稀土元素使复合镀层临界晶核半径减小, 提高成核速率, 还有对于结构的细化, 其主要是通过提高阴极过电位来起作用^[8-9]。

大量研究发现, 利用稀土进行材料表面处理的应用, 主要是在镀液中加入稀土, 进而使得镀液分散程度更好, 在镀液的深镀能力方面进行有效的改善^[10-11]。其目前探究得到稀土在电沉积过程中的作用主要有以下 3 种: (1) 对镀液电流效率的影响。稀土元素自身

核电荷数较大、活泼性强以及自身的电子结构可以提高镀液中电荷转移、微粒转移的速率, 使沉积速率增加进而有效抑制析氢反应。胡春玲等人^[12]在电解液中加入一定浓度的铈盐, 形成电极表面氢氧化物吸附膜, 改善 Ni/钴共沉积过程, 提高了镀层的沉积速率。杜宝中等人^[13]研究了稀土镧对电镀 Ni-P-PTFE 复合镀层厚度、结构和性能的影响。实验结果表明, 稀土的加入能够细化晶粒, 使得镀层表面结构更加均匀致密。(2) 对复合镀层性能的影响。研究发现, 稀土元素并不能与金属微粒一起进入镀层实现共沉积。稀土元素对于复合镀层力学性能以及耐腐蚀性能的改善, 其主要与稀土元素对于镀层组织结构的影响有关。Wang 等人^[14]研究 CeCl_3 对金属基体表面电镀合金膜的影响时发现, Ce 无法通过还原反应进入 Pd-Ni 合金膜进行镀膜共沉积。闫泽鹏等人^[15]研究了镀液中加入铈、镨稀土氧化物, 发现稀土并不会对 Ni 的晶体择优取向产生影响, XRD 谱图中未出现稀土元素的特征峰。当稀土铈为 $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 镀层的耐磨性提高, 摩擦系数仅为 0.063。徐美玲等人^[16]探究了氯化铈的含量 Ni-P 化学镀层性能的影响, 发现镀层耐蚀性最高时晶界清晰、晶粒分布均匀, 这主要是稀土对镀液沉积速率的影响所致。(3) 对镀液性能的影响。稀土元素对于镀液的影响主要是提高镀液中微粒的分散能力和阴极极化效果, 使镀液稳定性和使用寿命增加。董允等人^[17]在制

收稿日期: 2023-04-18

作者简介: 付传起, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 大连大学机械工程学院, 辽宁 大连 116600, E-mail: fuchuanqi@dlu.edu.cn

备 Ni-W-Co 合金镀层时, 添加适量的稀土元素, 得到加入稀土元素后镀液的分散能力和阴极极化率均有所提高。Wang 和 Tang 等人^[18]在铜基体上制备了 Ni-Re-P (Re=Ce, Nd) 镀层, 结果表明稀土的加入提高了镀层中磷的含量, 使得镀层非晶化程度提高。徐瑞东等人^[19]采用电镀的方法在基材表面制备出 Ni-W-P-CeO₂-SiO₂ 复合镀层, 结果表明 CeO₂ 浓度添加量在 4~10 g·L⁻¹ 范围内时, 镀液微粒分散均匀, 镀层中晶粒逐渐细化, 表面形貌得以改善。

基于以上研究, 本工作通过制备 Ni-GO 复合镀层并向镀液中加入不同浓度的稀土铈, 研究镀液中稀土铈的浓度对 Ni-1.0GO 复合镀层的微观形貌、力学性能以及耐腐蚀性能的影响规律, 来探究稀土铈对 Ni-GO 复合镀层组织结构和性能的改善效果。

1 实验

实验药品包括六水合硫酸镍、氢氧化钠、硼酸、氯化铈、盐酸、氯化镍、十二烷基硫酸钠、硫酸钠、碳酸氢钠、氯化钠、氯化镁、硫酸镁、氯化钙、氯化钾、溴化钠、磷酸、无水乙醇、丙酮、GO (纯度 > 99%) 等。

实验流程如图 1 所示, 在进行电沉积前应对试样进行预处理^[20], 使表面变得平整平滑, 否则会对镀层与基体的有效结合产生影响, 主要有打磨抛光、清洗、碱洗除油、活化等主要步骤。

复合镀层的表面形貌观察采用的是日立高新技术公司型号为 SM8000 的扫描电子显微镜, 并同时搭配相同型号的能谱分析仪对镀层表面的元素成分进行检测分析。采用 DX-2700 型号的 X 射线衍射仪, 对于复合镀层的物相和晶体取向进行分析。根据公式 (1) 计算晶粒尺寸 $d^{[21]}$ 。

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中, λ 是 X 射线的波长, θ 是衍射角 ($^{\circ}$), β 是衍射峰的半高宽, $K=0.89$ 。

采用 Thermo ScientificK-Alpha 型光电子能谱仪对复合镀层表面进行原子价态和化学键的分析测试。采用 HV-1000 显微硬度计测量复合镀层的硬度, 测试 5 个点取其平均值为镀层的最终硬度值。使用 MRH-3 摩擦磨损试验机进行摩擦磨损实验。通过 MRH-3 摩擦系数测量软件记录试样的摩擦系数, 并求得平均值。采用精度为 0.0001 g 的分析天平对测试

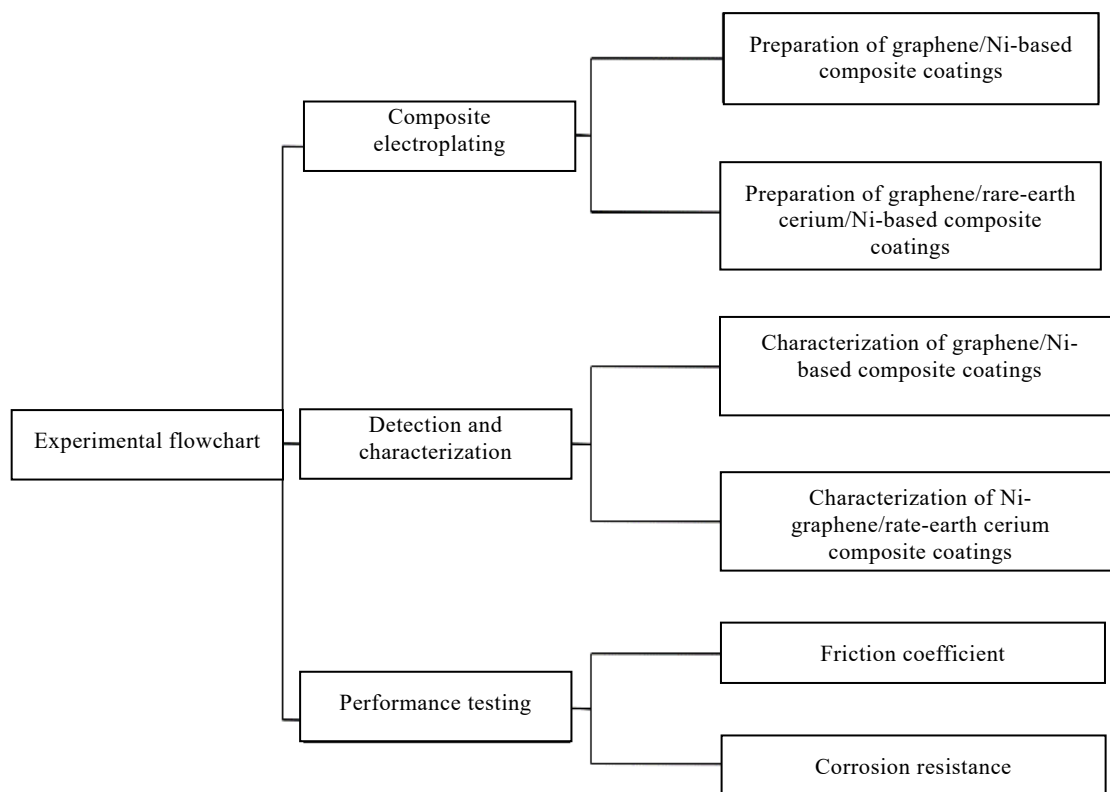


图 1 实验流程图

Fig.1 Experimental flow chart

前后的试样进行称量，测得其失重。将试样放入到模拟的海水溶液内，实验温度控制在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 分别浸泡不同的时间，而后记录试样反应前后的质量。根据复合镀层的腐蚀速率进行比较，以此来分析其耐蚀性高低。为比较复合镀层耐蚀性采用 CHI760Eh 电化学工作站测试。采用的电解质溶液为 3% 的 NaCl 溶液。使用恒电位扫描法测定自腐蚀电位^[22-23]。采用称重法来测量电镀过程中试样镀速的大小，记录试样镀前镀后的质量 M_1 、 M_2 以及电镀时间 t ，公式如下：

$$v = \frac{1000 \times (M_2 - M_1)}{St} \quad (2)$$

式中： M_1 是镀前质量 (g)， M_2 是镀后质量 (g)， S 是镀件面积 (dm^2)， t 是电镀时间 (h)。

采用四因素五水平正交试验表进行试验^[24]，研究 GO 浓度、pH 值、电镀时间、阴极电流密度等对 Ni-石墨烯复合镀层的沉积速率和显微硬度的影响，找到最佳工艺参数：GO 浓度 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，阴极电流密度 $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，镀液温度 60°C ，电镀时间 50 min，氯化铈的浓度分别为 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 稀土铈对 Ni-GO 复合镀层表面形貌的影响

从图 2 中可以看到 Ni-1.0GO-RE 复合镀层相较于 Ni-1.0GO 复合镀层的类似珊瑚状的微大尺寸的凸聚体变成了尺寸较小且密集的珊瑚珠状的小凸聚体，镀层组织得到明显细化，并且平整度变得较 Ni-1.0GO 复合镀层更好，孔隙减少，镀层致密度提高。稀土元素可以降低电极表面的表面能，可以提供形核质点进而阻碍晶粒生长，使得镀层形成非晶态结构，致密度提高。在稀土铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层组织最细，晶粒最致密。但是随着稀土铈浓度的增加，过量的稀土铈吸附在复合镀层的缺陷处，阻碍 Ni 和石墨烯的沉积并产生大量空洞。

2.2 稀土铈对 Ni-GO 复合镀层组织结构的影响

从图 3 可以看出稀土铈并未改变 Ni 的择优生长取向，依然在 $2\theta=44.81^\circ$ 、 52.16° 、 76.76° 对应着 Ni 的 (111)、(200)、(220) 晶面衍射峰，在图中并没有出现稀土铈的特征峰；可能是添加的稀土铈的含量较少或者因为稀土铈较低的电负性 -2.4 V 很难在溶液中直接沉积，所以从 Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层的 EDS 谱图中没有发现稀土铈元素，但碳含量 (质量分数) 增加到 50.29%，可见镀液中添加稀土铈后复合镀层中石墨烯的含量有所增加。稀土铈使 Ni-1.0GO 复合镀层临界晶核半径减小以提高形核率，从而使复合镀层的组织结构得到细化，并不是稀土铈本身在复合镀层中起作用，而是通

过增加电沉积过程中的阴极过电位来起作用的。

2.3 稀土铈对 Ni-GO 复合镀层沉积速率的影响

由图 4 可知，复合镀层的沉积速率随着镀液中稀土铈浓度的增加出现先增后减的趋势，当铈浓度低于 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，Ni-1.0GO-RE 复合镀层的沉积速率呈现上升的状态，当铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，镀层沉积速率达到最大值 $7.142 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，镀液中铈含量继续变大时，镀层沉积速率则开始逐渐降低。稀土铈提供的空轨道使镀液中的电子运动加快，阴极表面电子得以快速转移，而且稀土元素较低的电负性使其呈现正离子态，加速了 Ni 离子在基体表面的还原，加上其较强的吸附性，吸附在电极上提高阴极极化程度从而使得镀层的沉积速率变大。但是当稀土铈含量过高时，阴极极化程度过高会使镀液微粒还原程度减小沉积量降低，使得沉积速率减小。

2.4 稀土铈对 Ni-GO 复合镀层显微硬度的影响

采用 HV-1000 显微硬度计测量复合镀层的硬度，加载载荷为 100 g，保载时长为 10 s，测试 5 个点取其平均值为镀层的最终硬度值。图 5 所示的是不同稀土铈浓度下复合镀层的硬度对比图，镀层硬度的测试也是测试镀层使用性能的重要性能指标。

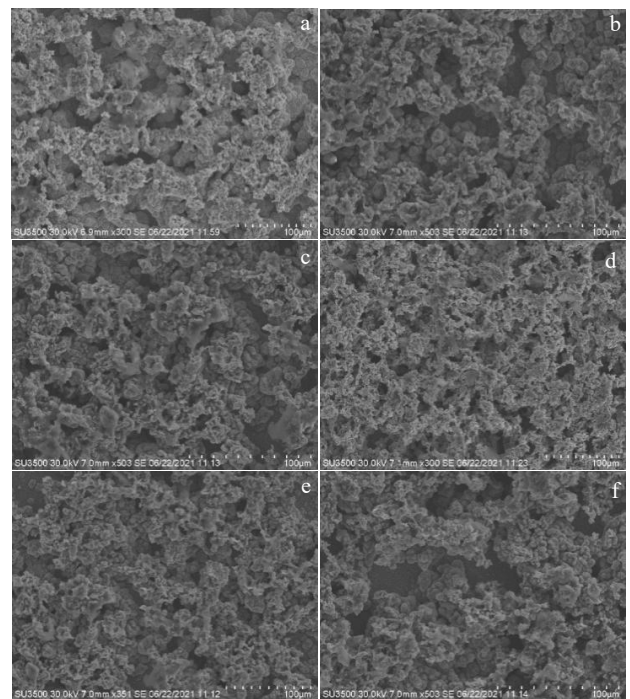


图 2 不同稀土铈浓度的 Ni-1.0GO 复合镀层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Ni-1.0GO composite coatings with different rare earth cerium concentrations: (a) $0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CeCl}_3$; (b) $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CeCl}_3$; (c) $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CeCl}_3$; (d) $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CeCl}_3$; (e) $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CeCl}_3$; (f) $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CeCl}_3$

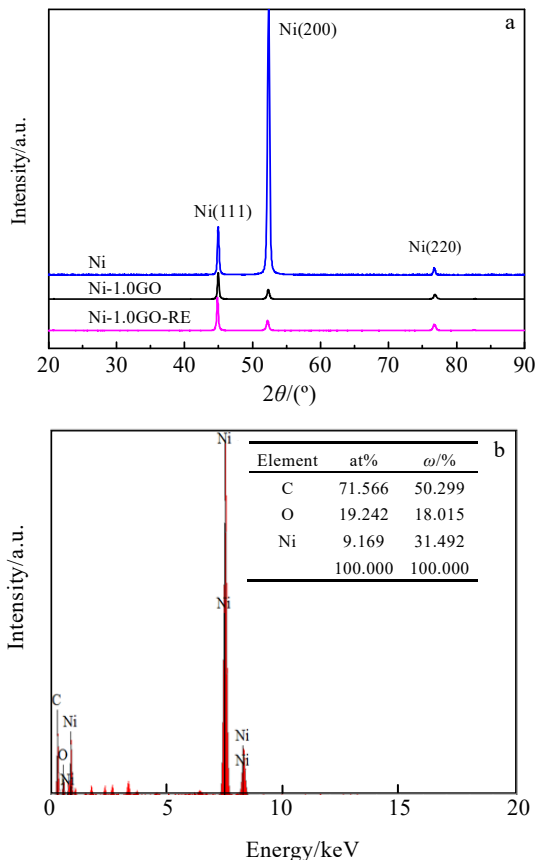


图 3 3 种镀层的 XRD 图谱和 Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层的 EDS 能谱分析
Fig.3 XRD patterns of three coatings (a) and EDS results of Ni-1.0GO-0.8RE composite coating (b)

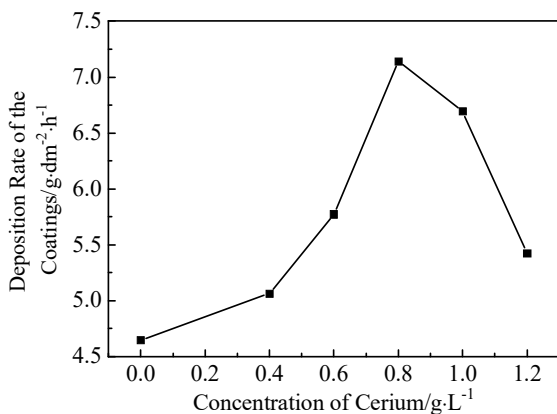


图 4 稀土铈浓度对复合镀层沉积速率的影响
Fig.4 Effect of rare earth cerium concentration on deposition rate of composite coating

由图 5 可知，分别对添加不同浓度稀土铈的 Ni-1.0GO-RE 复合镀层进行显微硬度测试，可以观察到稀土铈浓度为 0.8 g·L⁻¹ 时复合镀层硬度 (HV) 为

5966.24 MPa，均高于 Ni、Ni-1.0GO 镀层的显微硬度，但其硬度提升效果相较于 Ni-1.0GO 复合镀层的硬度仅提升了 3.5%，可见稀土铈对于复合镀层硬度的增强是有一定程度限制的，同时也可以观察到过量的稀土铈会降低复合镀层的硬度。稀土铈元素本身可以提高金属离子和电荷的转移，使沉积速率提升进而有效防止析氢反应的产生，存在于镀液中的稀土铈元素提高了镀层表面电流密度的效果，提高了 Ni 和石墨烯的沉积，同时也降低了复合镀层中空洞等个数，在细化晶粒尺寸方面起了较大作用，使得复合镀层的硬度得到了部分提升。但是过量的稀土铈元素会阻碍 Ni 离子和 GO 的沉积，导致复合镀层致密性变差，镀层脆性增强。

2.5 稀土铈对 Ni-GO 复合镀层摩擦性能的影响

使用 MRH-3 摩擦磨损试验机进行实验，摩擦方式为环块式滑动干摩擦，对偶件材料为低碳合金钢磨轮，其材料型号为 20CrNiMo，维氏硬度为 6860 MPa，加载载荷为 20 N，摩擦时间为 1000 s。通过 MRH-3 摩擦系数测量软件记录试样的摩擦系数，并求得平均值，采用精度为 0.0001 g 的分析天平对测试前后的试样进行称量，测得其失重，测量前后用无水乙醇进行清洗并吹干，通过实验前后试样质量差与摩擦距离、加载载荷作商算出磨损率。不同稀土铈浓度复合镀层的摩擦系数对比如图 6 所示，不同稀土铈浓度复合镀层的磨损率对比如图 7 所示。

未加入稀土铈的 Ni-1.0GO 复合镀层的摩擦系数为 0.485，由图 6 可以看出，添加 0.8、1.0 g·L⁻¹ CeCl₃ 时的复合镀层的摩擦系数低于 Ni-1.0GO 复合镀层，当稀土铈浓度为 0.8 g·L⁻¹ 时，Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层摩擦系数最低为 0.387，相较于 Ni-1.0GO 复合镀层降

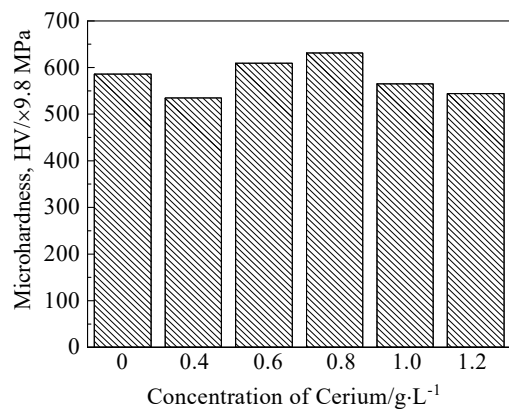


图 5 不同稀土铈浓度复合镀层的显微硬度
Fig.5 Microhardness of composite coatings with different rare earth cerium concentrations

低了 20%，稀土元素使镀层晶粒得到细化，表面变得平整，硬度增加，主要是稀土铈加快了镀层的沉积速率，增加了镀层中石墨烯的含量进而摩擦系数得到减小。但是当镀液中稀土铈含量过多时，会使得镀层致密性变差，石墨烯沉积不均匀导致镀层表面平整度变差摩擦系数变大。

由图 7 可以看出，当稀土铈含量增加时 Ni-1.0GO-RE 复合镀层的磨损率先升高后减少再增大。在相同的磨损条件下，加入稀土铈的复合镀层磨损率均有所减少，但是有的还是要高于 Ni-1.0GO 复合镀层的磨损率，在稀土铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层的磨损率显著减少，相比于添加其它稀土铈浓度来说，磨损率最小。因为加入稀土铈元素后，晶粒得到细化，镀层表面

也变得较为平整，硬度提升，所以镀层的耐磨性提高，磨损率降低。稀土铈浓度过大时，复合镀层硬度下降，结构致密性变差，平整度变差，使得磨损率增加。

由图 8 可知，随着摩擦的进行，从图 8a~8c 看到摩擦表面有裂纹生成，还存在高低不平的条状犁沟，在表面也有很多层状磨屑，同时磨损量也比较高，主要为粘着磨损。随着稀土铈含量的增加可以看到，在稀土铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，从图 8d 可以看到 Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层磨痕变窄变浅，磨痕表面出现少量较浅裂纹和犁沟，表现出明显的粘着磨损，且伴随着轻微的磨粒磨损，这是因为复合镀层中 GO 含量增加且被带出到摩擦副界面形成润滑膜，在很大程度上减小了磨损，且没有较多裂纹和犁沟出现，可见镀层和基体结合力较好。从图 8e、8f 可以看到，随着稀土铈元素的继续增加，阴极极化程度增加使复合镀层的平整度变差，摩擦形貌又随之变宽变深，图 8f 还有摩擦坑出现，摩擦过程中也产生了磨损片，相对应的磨损量也随之变大，表现出明显的粘着磨损，这是因为稀土铈含量过量后沉积速率降低石墨烯发生团聚，镀层表面平整度变差。但结合磨损量可以看出，加入稀土铈后，有效增加了复合镀层的耐磨性。在稀土铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时得到的 Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层的耐磨性最佳。

2.6 稀土铈对 Ni-GO 复合镀层耐腐蚀性能的影响

图 9 分别为添加了 0、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 的 Ni-1.0GO-RE 复合镀层在电解质溶液中的 Tafel 极化曲线，从图中可以看出，添加稀土铈后的复合镀层比 Ni-1.0GO 镀层耐腐蚀性均有所提高。Ni-1.0GO-RE 的极化曲线比 Ni-1.0GO 镀层的极化曲线均向右下方偏移，在稀土铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时出现了较为明显的钝化区域。由表 1 可以看出，Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层的自腐蚀电位 E_{corr} (-0.3993 V) 更正，同时腐蚀电流 I_{corr} ($3.258 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 最小，可见在稀土铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层相较于 Ni-1.0GO 镀层耐腐蚀性更好。

图 10 和 11 分别为添加不同稀土铈含量后复合镀层的腐蚀形貌及在不同时间内复合镀层的腐蚀速率。由图 10 可知，加入稀土铈后复合镀层的腐蚀形貌类似珊瑚礁状，相较于图 2 未被腐蚀的形貌，其珊瑚礁连接处因腐蚀断开，孔隙率增加，并在局部出现较大空洞。由图 11 腐蚀速率可知，添加稀土铈的 Ni-1.0GO-RE 复合镀层腐蚀速率变小，且均低于最佳条件下制备的 Ni-1.0GO 复合镀层。在稀土铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层腐蚀速率最小，孔隙相较于

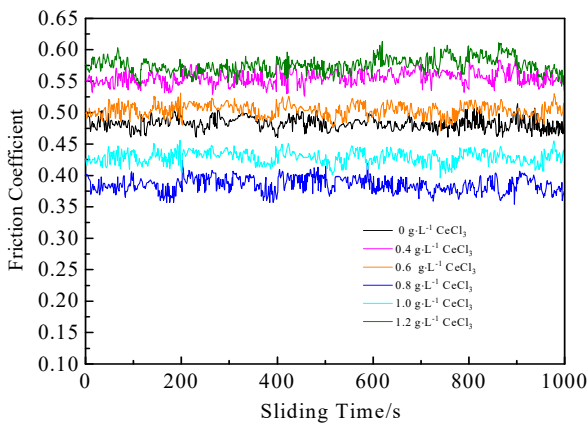


图 6 不同稀土铈浓度复合镀层的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of composite coatings with different rare earth cerium concentrations

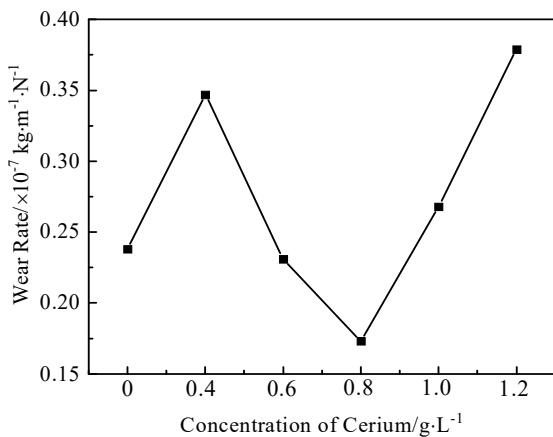


图 7 不同稀土铈浓度复合镀层的磨损率

Fig.7 Wear rate of composite coatings with different rare earth cerium concentrations

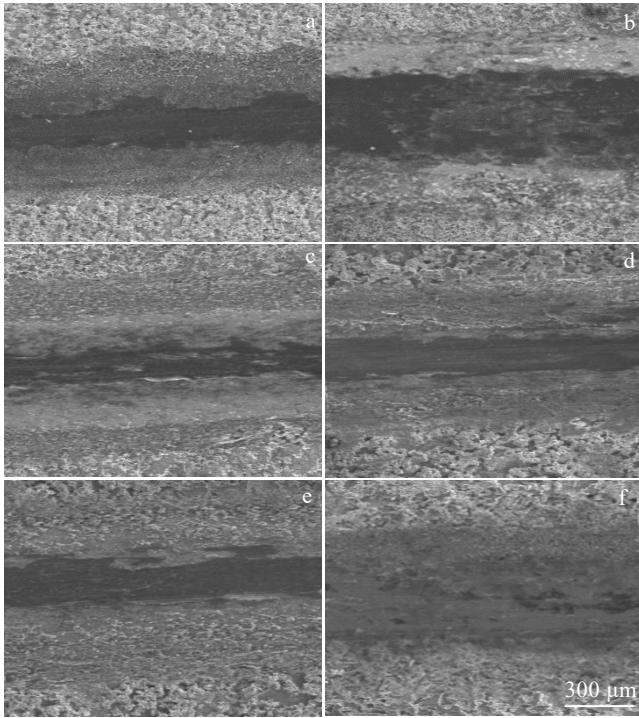


图 8 不同稀土铈浓度复合镀层的摩擦磨损形貌

Fig.8 Friction and wear morphologies of composite coatings with different rare earth cerium concentrations: (a) $0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (b) $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (c) $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (d) $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (e) $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (f) $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3

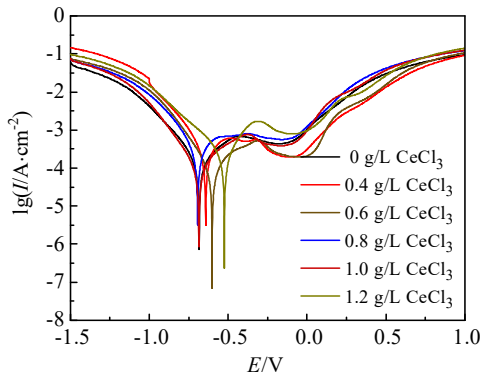


图 9 不同稀土铈浓度复合镀层的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of composite coatings with different rare earth cerium concentrations

其它复合镀层来说最少，可见稀土铈使得复合镀层结构细化，镀层的表面张力得到有效降低，晶核半径减小使得镀层孔隙率减小直接使得复合镀层的腐蚀速率降低。另一方面稀土铈有效提高了复合镀层中石墨烯的含量，同时增加了镀液阴极极化，降低氢气在阴极的析出，减少了氢脆的危害，极大地提高了复合镀层的耐蚀性能。

表 1 各镀层在 3.5%NaCl 中的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr}

Table 1 Self corrosion potential E_{corr} and self corrosion current density I_{corr} of each coating in 3.5%NaCl solution

CeCl ₃ concentration/g·L ⁻¹	Corrosion potential, E_{corr} /V	Corrosion current density, $I_{\text{corr}}/\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
0	-0.5259	3.715
0.4	-0.5689	4.264
0.6	-0.4892	3.629
0.8	-0.3993	3.258
1.0	-0.4153	3.474
1.2	-0.6359	5.515

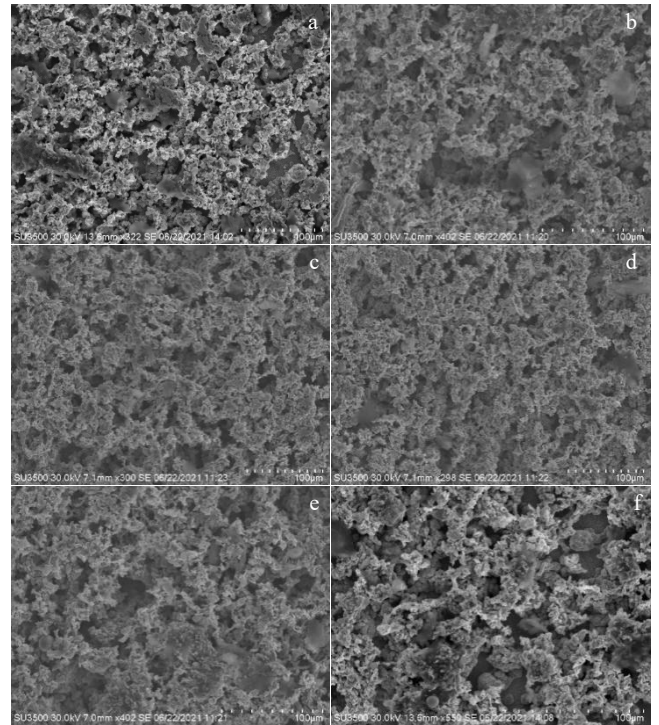


图 10 不同稀土铈浓度复合镀层的腐蚀形貌

Fig.10 Corrosion morphologies of composite coatings with different rare earth cerium concentrations: (a) $0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (b) $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (c) $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (d) $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (e) $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3 ; (f) $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CeCl_3

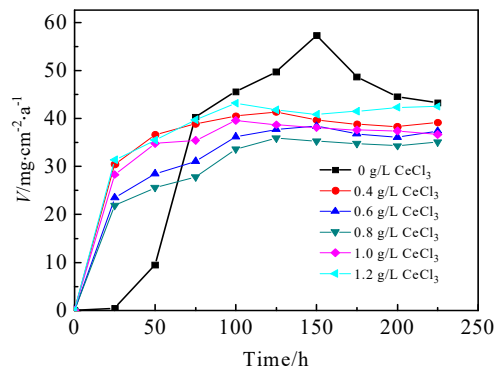


图 11 不同稀土铈浓度复合镀层的腐蚀速率

Fig.11 Corrosion rate of composite coatings with different rare earth cerium concentrations

3 结论

1) 镀液中添加稀土铈后得到的 Ni-1.0GO-RE 复合镀层的组织结构得到明显细化, 并且平整度变得较 Ni-1.0GO 复合镀层更好, 孔隙减少, 镀层致密度提高。当铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层组织最细, 晶粒最致密。

2) 镀液中添加稀土铈后并没有改变 Ni-1.0GO-RE 复合镀层中 Ni 的择优生长取向。稀土铈并没有沉积在复合镀层中, 可见稀土铈主要是通过提高阴极极化程度、增加镀液中微粒的分散程度进而提高沉积速率来起作用的。

3) 随着镀液中稀土铈浓度的增加, Ni-1.0GO-RE 复合镀层的沉积速率和显微硬度呈现先增加后降低的趋势。当铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ni-1.0GO-0.8RE 镀层沉积速率增加到 $7.142 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 复合镀层硬度 (HV) 达到 5966.24 MPa, 磨损量最小, 摩擦系数最低为 0.387, 相对于 Ni-1.0GO 复合镀层降低了 20%。

4) 添加稀土铈的复合镀层比 Ni-GO 复合镀层的耐腐蚀性能均有所提高。其中稀土铈浓度为 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ni-1.0GO-0.8RE 复合镀层的自腐蚀电位 E_{corr} (-0.3993 V) 更正, 同时腐蚀电流 I_{corr} ($3.258 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 最小, 腐蚀速率最低, 复合镀层的耐腐蚀性能最优。

参考文献 References

- [1] Shen Yan(沈雁), Wang Hongxing(王红星). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(4): 156
- [2] Xu Yangtao(徐仰涛), Wang Yaning(王雅宁). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学报)[J], 2021, 31(5): 1310
- [3] Wang Cui(王萃), Yang Zhongnian(杨仲年), Zhang Yan(张岩). *Applied Chemical Industry*(应用化工)[J], 2013, 42(10): 1896
- [4] Xu Meiling(徐美玲), Kang Shumei(亢淑梅), Chen Tingting(陈婷婷) et al. *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2019, 41(1): 41
- [5] Yasin G, Arif M, Shakeel M et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(7): 8
- [6] Chang Weihang(畅为航), Lei Xianqing(雷贤卿), Cai Haichao(蔡海潮) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 527
- [7] Yang Guang(杨光), Wang Zongwei(王琮玮), Wang Zongyu(王琮瑜) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2167
- [8] Meng Liang, Hu Qinyou, Shi Chaojian et al. *Coatings*[J], 2020, 10(2): 104
- [9] Dorra T, Manel Z, Mohamed K et al. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2018, 71(7): 1653
- [10] Zhang Z, Wu X, Jiang C et al. *Surface Engineering*[J], 2014, 30(1): 21
- [11] Ren Shuai, Rong Ping, Yu Qi. *Ceramics International*[J], 2018, 44(11): 11940
- [12] Hu Chunling(胡春玲), Wei Ju(魏菊), Zhu Kaixian(朱开宪). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2018, 38(2): 8
- [13] Du Baozhong(杜宝中), Wang Bo(王博), Lu Leilei(路蕾蕾). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 229
- [14] Wang Guanxin, Li Dongdong, Zuo Yu et al. *Coatings*[J], 2020, 10(2): 161
- [15] Yan Zepeng(闫泽鹏), Song Pingxin(宋平新), Zhang Yingjiu(张迎九) et al. *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2018, 37(5): 197
- [16] Xu Meiling(徐美玲), Kang Shumei(亢淑梅), Chen Tingting(陈婷婷) et al. *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2019, 41(1): 37
- [17] Dong Yun(董允), Lin Xiaoping(林晓婷). *Journal of Hebei University of Technology*(河北工业大学学报)[J], 1997, 26(4): 31
- [18] Wang L L, Tang L M, Huang G F et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 192(2-3): 208
- [19] Xu Ruidong, Wang Junli, Guo Zhongcheng et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2008, 26(4): 579
- [20] Qi S J, Li X Y, Zhang Z X et al. *Thin Solid Films*[J], 2017, 644: 106
- [21] Luo Yan, Sun Yuan, Gu Yanhong et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29: 1
- [22] Meng Yuanyuan(孟媛媛). *Preparation and Performance Study of Ni-Co-SiC Composite Coatings by Electrodeposition* (Ni-Co-SiC复合镀层电沉积制备及性能研究)[D]. Shenyang: Shenyang University, 2021
- [23] Singh S, Samanta S, Das A K et al. *Surfaces and Interfaces*[J], 2018, 12: 61
- [24] Zhou Y, Xie F Q, Wu X Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 699: 366

Effect of Rare Earth Cerium on Microstructure and Properties of Ni-GO Coatings

Fu Chuanqi¹, Lin Yongwei², Huang Yazhong², Li Shengjun²

(1. School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116600, China)

(2. School of Physics and Technology, Dalian University, Dalian 116600, China)

Abstract: Ni-Go composite coating was prepared on Q235 steel by electrodeposition. The effect of rare earth cerium on the morphology and properties of the composite coating was studied. The results show that when the cerium concentration is $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the deposition rate of the composite coating increases to $7.142 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, the hardness (HV) reaches 5966.24 MPa, the wear amount is the smallest, the friction coefficient is the lowest, the self-corrosion potential E_{corr} (-0.3993 V) is corrected, the corrosion current I_{corr} ($3.258 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) is the smallest, the corrosion rate is the lowest, and the corrosion resistance of the composite coating is the best. After the addition of rare earth cerium, the coral-like micro-sized convex polymer of the Ni-1.0GO composite coating becomes a small coral-like convex polymer with a smaller size, and the coating structure is significantly refined. When the cerium concentration is $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the Ni-1.0GO-0.8RE composite coating has the best microstructure consistency and the optimal performance. The main reason is that the rare earth cerium improves the dispersion ability of the particles in the plating solution and the cathodic polarization rate. The effect of increasing the precipitation potential of hydrogen ions at the cathode inhibits the occurrence of hydrogen evolution reaction, which further improves the performance of the composite coating.

Key words: graphene oxide; rare earth cerium; Ni-graphene composite coating; friction and wear; corrosion resistance

Corresponding author: Fu Chuanqi, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116600, P. R. China, E-mail: fchq1974@163.com