

不同方式电沉积Ni-纳米TiC复合镀层的微观结构与性能

任鑫 张雨辰 田佳茹 王浩鑫 柴博天 孟超

Microstructure and properties of Ni-nano TiC composite coating prepared by different electrodeposition methods

REN Xin, ZHANG Yuchen, TIAN Jiaru, WANG Haoxin, CHAI Botian, MENG Chao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

放电等离子烧结Ni/TiB₂-TiC复合材料微观组织及磨损性能

Microstructure and wear properties of Ni/TiB₂-TiC composites prepared by spark plasma sintering

复合材料学报. 2018, 35(1): 158–167 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170821.007>

Co₂Ni₁O₄/不锈钢复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of Co₂Ni₁O₄/stainless steel composites

复合材料学报. 2021, 38(11): 3778–3788 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.005>

纳米SiO₂改性聚合物水泥基复合材料早期微观结构及性能

Microstructure and properties of polymer cement-based composites modified by nano SiO₂ in early age

复合材料学报. 2020, 37(9): 2272–2284 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200218.002>

激光熔覆原位生成VC-Fe₃C/Fe-Ni复合涂层的组织与性能

Microstructure and properties of in-situ synthesized VC-Fe₃C/Fe-Ni composite coating made by laser cladding

复合材料学报. 2017, 34(1): 142–151 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160329.002>

稀土氧化物(La₂O₃或CeO₂)对搅拌摩擦加工制备Ni/Al复合材料组织和性能的影响

Influence of rare earth oxides (La₂O₃ or CeO₂) on the microstructure and properties of Ni/Al composites fabricated by friction stir processing

复合材料学报. 2018, 35(9): 2489–2494 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171228.003>

电子束重熔对机械合金化法制备TiC/Ti复合涂层组织及摩擦性能的影响

Effect of electron beam remelting on microstructure and tribological properties of TiC/Ti composite coating prepared by mechanical alloying

复合材料学报. 2019, 36(1): 167–177 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180511.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.003

不同方式电沉积 Ni-纳米 TiC 复合镀层的
微观结构与性能



分享本文

任鑫*, 张雨辰, 田佳茹, 王浩鑫, 柴博天, 孟超

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘要: 为改善电沉积 Ni-纳米 TiC 复合镀层的质量, 利用电沉积技术在 Q235 钢表面制备出 Ni-纳米 TiC 复合镀层, 对比分析了直流、单脉冲和双脉冲三种不同电沉积方式对复合镀层的微观组织与表面性能的影响。通过 SEM/EDS 分析镀层的表面形貌和元素分布, 利用 XRD 研究镀层的物相和估算晶粒大小, 分别采用显微硬度计和电化学工作站测试其硬度和腐蚀行为。研究表明, 按照直流、单脉冲和双脉冲电沉积方式, 复合镀层的致密性和显微硬度依次增加, 孔隙率、镀速和晶粒尺寸依次减小。脉冲沉积复合镀层中 TiC 含量明显少于直流电沉积镀层中的 TiC 含量。双脉冲电沉积复合镀层的显微硬度为 HV 740.5, 比直流电沉积镀层高 67%。与直流和单脉冲沉积镀层相比, 双脉冲电沉积复合镀层在 3.5wt%NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度降低了一个数量级 ($5.275\times10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 自腐蚀电位明显正移 (-0.113 V), 电荷转移电阻为最大, 表现出最好的耐蚀性。

关键词: 电沉积; 双脉冲; Ni-纳米 TiC 复合镀层; 微观结构; 性能

中图分类号: TQ153 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)08-4093-09

Microstructure and properties of Ni-nano TiC composite coating
prepared by different electrodeposition methods

REN Xin*, ZHANG Yuchen, TIAN Jiaru, WANG Haoxin, CHAI Botian, MENG Chao
(School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: To improve the quality of electrodeposited Ni-nano TiC composite coating, the Ni-nano TiC composite coating was prepared on the Q235 steel by electrodeposition. The effects of three different electrodeposition methods of direct current (DC), single pulse and double pulse on the microstructure and surface properties of the composite coating were compared and analyzed. The surface morphology and element distribution of the coatings were analyzed by SEM/EDS. The phase and grain size of the coatings were studied by XRD, and the hardness and corrosion behavior were tested by microhardness tester and electrochemical workstation respectively. The results show that the compactness and microhardness of the composite coating increase in turn, and the porosity, plating rate and grain size decrease in turn according to DC, single pulse and double pulse electrodeposition methods. The content of TiC in pulse deposition composite coating is obviously less than that in DC deposition coating. The microhardness of double pulse electrodeposition composite coating is HV 740.5, which is 67% higher than that of DC electrodeposition coating. Compared with DC and single pulse electrodeposited coatings, the self-corrosion current density of double pulse electrodeposited composite coatings in 3.5wt%NaCl solution decreases by an order of magnitude ($5.275\times10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), the self-corrosion potential shifts positively (-0.113 V), and the charge transfer resistance is the largest, showing the best corrosion resistance.

Keywords: electrodeposition; double pulse; Ni-nano TiC composite coating; microstructure; properties

收稿日期: 2021-08-16; 修回日期: 2021-09-26; 录用日期: 2021-09-30; 网络首发时间: 2021-10-18 17:49:59
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.003>
基金项目: 国家自然科学基金 (51805235); 辽宁省教育厅科学研究经费项目 (LJ2020JCL027); 2021 年国家级大学生创新创业训练计划项目 (202110147001)
通信作者: 任鑫, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为材料表面技术 E-mail: lnuturen@163.com
引用格式: 任鑫, 张雨辰, 田佳茹, 等. 不同方式电沉积 Ni-纳米 TiC 复合镀层的微观结构与性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(8): 4093-4101.
REN Xin, ZHANG Yuchen, TIAN Jiaru, et al. Microstructure and properties of Ni-nano TiC composite coating prepared by different electrodeposition methods[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(8): 4093-4101(in Chinese).

Ni 及其合金是具有优异性能的工程材料, 包括高强度、化学稳定性、高耐磨性和优异的耐腐蚀性。纳米 TiC 颗粒具有高熔点、高硬度、高耐磨性、高的热力学稳定性及与金属 Ni 相容性好等优点, 可作为 Ni 基复合材料的理想增强相, 制备汽车、航空航天和化工行业的结构或功能材料, 受到了研究者广泛关注^[1-3]。Tan 等^[4]采用等离子喷涂技术在 7005 铝合金表面制备了 TiC 颗粒增强 Ni 基合金复合涂层, 在不同摩擦条件下, 复合涂层比 Ni 基合金涂层表现出更小的摩擦系数和磨损损失。朱成才等^[5]采用激光熔覆工艺在 45 钢基体上分别熔覆 Ni-30wt%TiC、Ni-50wt%TiC 等复合涂层, 研究了熔覆涂层在 3.5wt%NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为, 增加 TiC 含量有助于减少点蚀坑的数量和深度。梁宝岩等^[6]利用自蔓延技术合成了以 Ni-TiC 为结合剂的金刚石复合材料。Camagu 等^[7]通过烧结工艺制备出 TiC 增强钢/Ni 基复合材料, 并对不同含量 TiC 复合材料的组织结构进行了表征。Wang 等^[8]选择激光熔化 (SLM) 制备出高密度的 TiC 颗粒增强 Ni 基复合材料, 复合材料的屈服强度高达 1 270 MPa。Sahu 等^[9]采用钨极氩弧 (Tungsten inert gas, TIG) 熔覆法制备出硬质耐磨 TiC-Ni 涂层, 并研究了扫描重叠度对复合涂层的影响。Leon-Patino 等^[10]利用高温液相浸渗法制备出具有高陶瓷含量 (60vol%TiC) 的 Ni 基复合材料, 复合材料中 TiC 与基体有很强的结合力, 且有很高的热稳定性。

与上述制备工艺相比, 复合电沉积技术具有操作温度不高、工艺简单和成本较低等优点, 其制备工艺已趋于成熟, 通过复合电沉积技术可以使镀层具有更好的耐磨、自润滑、耐蚀、抗高温等性能。当复合微粒的尺度达到纳米级而成为纳米复合镀层时, 会呈现出普通复合镀层不具备的特殊的力学、电学、光学、催化等功能特性^[11-14]。不同的电沉积方式对镀层的组织结构和性能有着重要的影响, 与传统直流电沉积相比, 脉冲电沉积在提高镀层质量和性能及节约贵金属等方面有着很好的促进作用, 显示出更大的优势^[15-17]。使用脉冲电沉积技术开展 Ni-TiC 复合镀层的研究还不多见, 王红星等^[18]利用脉冲沉积技术制备出含微-纳米 TiC 颗粒的 Ni 基复合镀层, 研究了镀液中纳米 TiC 添加量对复合镀层组织结构、力学性能和抗氧化性能的影响; Ma 等^[19]采用脉冲电

沉积技术在 Q235 钢基材上制备 Ni-TiC 纳米复合材料, 在 TiC 含量为 10.51wt% 时显微硬度值高达 HV 895.4, 同时研究了 TiC 粒径大小对复合镀层耐磨和腐蚀性能的影响; Shahzad 等^[20]通过脉冲电沉积工艺在低合金高强度钢 (High strength low alloy, HSLA) 基材上制备了 Ni-P/TiC 纳米复合涂层, 随着 TiC 进入 Ni-P 基体的数量增加, 复合镀层的力学性能得到明显改善, 显微硬度达到其最高值 HV 720, 弹性模量达到 22.22 GPa。

为研究不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀层的组织结构和相关性能的变化, 分别利用直流电沉积 (Direct current electrodeposition, DCE)、单脉冲电沉积 (Single pulse electrodeposition, SPE) 和双脉冲电沉积 (Double pulse electrodeposition, DPE) 技术制备了 Ni-纳米 TiC 复合镀层, 对比研究了三种电沉积方式下复合镀层的组织结构和性能, 为脉冲电沉积制备 Ni-TiC 纳米复合镀层研究提供有益的借鉴。

1 实验材料及方法

本实验以 Q235 钢板作为阴极、Ni 板作为阳极 (纯度为 99.99%), 阴阳极的面积比大约为 1 : 1.5, 纳米 TiC 颗粒 (纯度为 99.9%, 粒径在 30~50 nm) 由上海乃欧纳米科技有限公司提供。图 1 为纳米 TiC 颗粒的 SEM 图像。

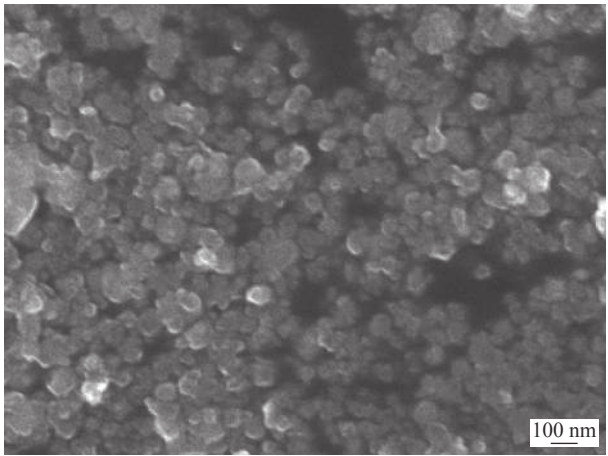


图 1 TiC 纳米颗粒的 SEM 图像
Fig. 1 SEM image of TiC nanoparticles

纳米 TiC 预处理为: 热碱溶液浸泡 10 min→水洗→稀 HCl 溶液浸泡 5 min→水洗至中性→烘干待用→镀前与表面活性剂在搅拌条件下混合 20~30 min。

电沉积设备为 MD-30A 型多功能脉冲电镀电源 (厦门群际仪器有限公司)。图 2 为 DCE、SPE

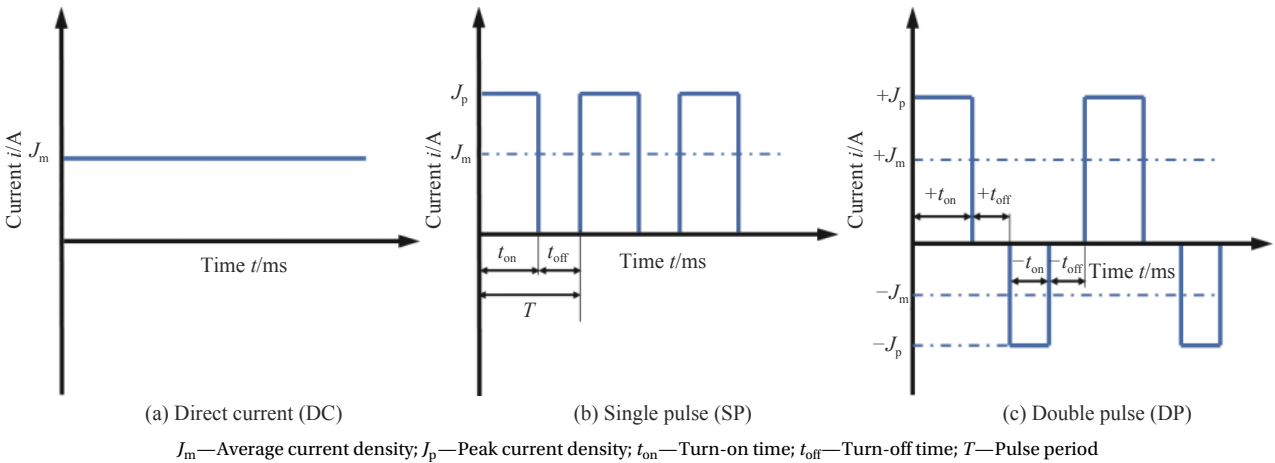


图 2 不同电沉积方式的电流波形图

Fig. 2 Current waveforms of different electrodeposition methods

和 DPE 三种不同电沉积方式的电流波形。经过前期工艺研究，确定电沉积工艺如下：

DCE 工艺：NiSO₄·6H₂O 240 g/L、NiCl₂·6H₂O 30 g/L、H₃BO₃ 35 g/L、C₁₂H₂₅SO₄Na 0.1g/L、C₇H₅NO₃S 1.5 g/L、纳米 TiC 8 g/L、电流密度 4A/dm²、温度 50℃、pH=3.5、搅拌速度 200 r/min、施镀时间 50 min。

SPE 工艺：占空比 50%、平均电流密度 4.5A/dm²、频率 1 000 Hz，其他参数同直流工艺。

DPE 工艺：正向平均电流密度 5 A/dm²、反向平均电流密度-1.4 A/dm²、正向占空比 50%、反向占空比 10%、正向脉冲周期 5 ms、反向脉冲周期 1 ms，其他参数同直流工艺。

镀层沉积速率按下式计算：

$$V = \frac{M_1 - M_0}{At} \tag{1}$$

式中：V 为沉积速率 (g·cm⁻²·h⁻¹)；M₁ 为镀后试样的质量 (g)；M₀ 为镀前试样的质量 (g)；A 为待镀试样的表面积 (cm²)；t 为施镀时间 (h)。

复合镀层中纳米 TiC 含量测定：在不锈钢试片按照相同工艺制备三种复合镀层，将镀层剥离、干燥、称量后，在体积比为 1 : 1 HNO₃ 溶液中加热溶解，用 100 mL 缓冲剂 (35 mL 氨水+5.4 g 氯化铵) 调整 pH 值到 10，加入适量指示剂 (紫脲酸铵)，用标准的 0.05 mol/L EDTA 溶液滴定，当溶液由黄色转变为紫红色时滴定结束，根据下式求出镀层中 Ni 含量^[21]，剩下即为镀层中 TiC 含量。

$$w_{Ni} = \frac{58.7cV}{m} \times 100\% \tag{2}$$

式中： w_{Ni} 为 Ni 的质量百分数 (wt%)；c 为标准 EDTA 溶液的摩尔浓度 (mol/L)；V 为消耗标准 EDTA 溶液的体积 (L)；m 为被测镀层质量 (g)。

采用贴滤纸法测定镀层孔隙率，测试溶液为 10 g/L K₃Fe(CN)₆ (指示剂) 和 20 g/L NaCl (腐蚀性) 的混合溶液，将浸有测试液的滤纸贴到镀层表面，根据单位面积滤纸上蓝色斑点数计算孔隙率 (个/cm²)^[22]；采用热震法判定镀层与基体的结合力^[23]，将镀层试样放入箱式电阻炉中加热至 300℃，保温 0.5 h，然后取出放入室温水种急冷，通过观察表面是否有鼓泡、裂纹及剥落等判定镀层的结合力。

利用附带能谱分析仪 (EDS) 的 JSM-7500F 型扫描电镜 (日本电子公司) 对镀层的表面形貌及成分进行研究；利用 OLS4000 型激光共聚焦显微镜 (日本奥林巴斯公司) 对镀层的截面形貌进行观察；采用 XRD-6100 型 X 射线衍射分析仪 (XRD，日本岛津公司) 对镀层进行物相分析；利用 HV-50 型显微硬度计 (上海伦捷机电仪表有限公司) 对镀层硬度进行测试；利用 CHI660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 对镀层进行塔菲尔极化曲线和交流阻抗测试，介质为 3.5wt%NaCl 溶液，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为 Pt 电极，阻抗测量采用的正弦波激励信号幅值为 ±10 mV，频率范围 10⁻² ~ 10⁵ Hz。

2 结果与讨论

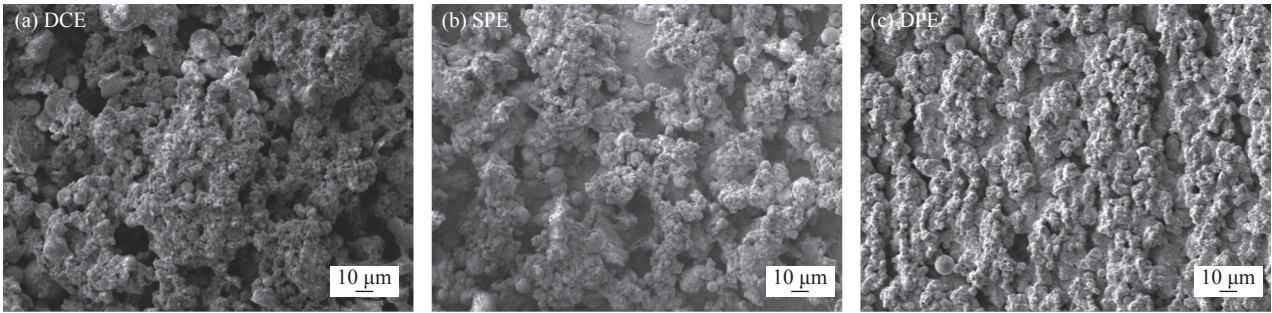
2.1 Ni-纳米 TiC 复合镀层的微观结构

图 3 为不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀

层的表面形貌。镀液中电中性的纳米粒子在机械搅拌的作用下到达阴极表面，与阴极表面直接接触发生吸附，随着金属 Ni^{2+} 的不断还原沉积，被吸附的纳米粒子逐渐被埋入其中，纳米 TiC 颗粒实现了与金属 Ni 的共沉积。纳米 TiC 颗粒吸附在阴极表面，造成阴极表面凹凸不平，改变了阴极与阳极间距，凸起部分受到的电场力较大而优先生长，纳米尺度的颗粒吸附在凸起部分与 Ni 金属共沉积，而团聚颗粒之间 Ni 晶粒的生长滞后，颗粒间隙得不到 Ni 晶粒的补充，形成了相对粗糙的表面^[18]。按照 DCE、SPE 和 DPE 的顺序，复合镀层表面致密性和平整性得到明显改善；复合镀层的孔隙率分别为 $1.17\text{ 个}/\text{cm}^2$ 、 $0.81\text{ 个}/\text{cm}^2$ 、 $0.49\text{ 个}/\text{cm}^2$ ，说明 DPE 镀层的致密性最好。研究表明^[24-25]，脉冲电沉积采用较高的峰值电流密度，增加了阴极极化，形核率也随之增大，使镀层结

晶更致密；脉冲导通期内吸附于阴极表面的氢或杂质可以在关断期内脱附返回溶液中，提高镀层致密度。在 DPE 中的反向脉冲阶段，镀层做为阳极发生溶解，可有效消除镀层晶粒优先生长的尖端、毛刺，抑制其粗化生长，改善镀层的平整和致密性。

图 4 为不同电沉积方式下 Ni -纳米 TiC 复合镀层的截面形貌。较 DCE 镀层而言，脉冲条件下复合镀层厚度更平整均匀，DCE 镀层的厚度约为 $28\text{ }\mu\text{m}$ ，SPE 条件下约为 $25\text{ }\mu\text{m}$ ，DPE 条件下约为 $16\text{ }\mu\text{m}$ 。由于 DCE 电流是不间断工作的，一直在基体上进行镀层沉积，因此厚度较高。脉冲电沉积由于电流的间隔通断，在电流关断期不会进行镀层沉积；DPE 中反向脉冲电流可以溶解部分沉积的镀层，使 DPE 镀层厚度不及 DCE 和 SPE 的镀层厚度。



DPE—Double pulse electrodeposition; SPE—Single pulse electrodeposition; DCE—Direct current electrodeposition

图 3 不同电沉积方式时 Ni -纳米 TiC 复合镀层的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of Ni -nano TiC composite coatings under different electrodeposition methods

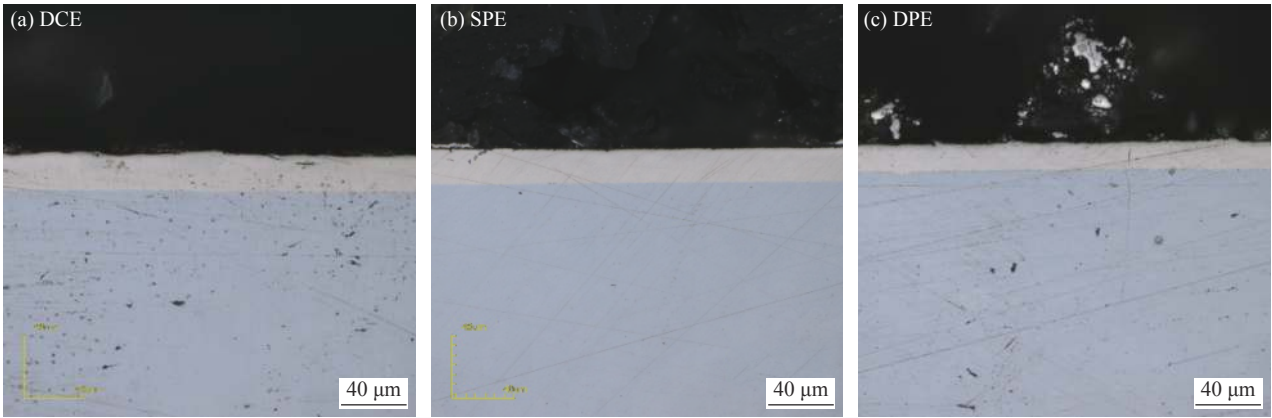


图 4 不同电沉积方式下 Ni -纳米 TiC 复合镀层的截面形貌

Fig. 4 Section morphologies of Ni -nano TiC composite coatings under different electrodeposition methods

2.2 Ni -纳米 TiC 复合镀层的物相和成分

图 5 为不同电沉积方式下 Ni -纳米 TiC 复合镀层的 XRD 图谱。三种不同电沉积方式条件下复合

镀层主要为 $\text{Ni}(111)$ 、 (200) 和 (220) 晶面的三个特征峰。较 DCE 复合镀层而言，脉冲条件下镀层 Ni 的 (111) 晶面衍射峰强度明显减弱，而 (200) 晶

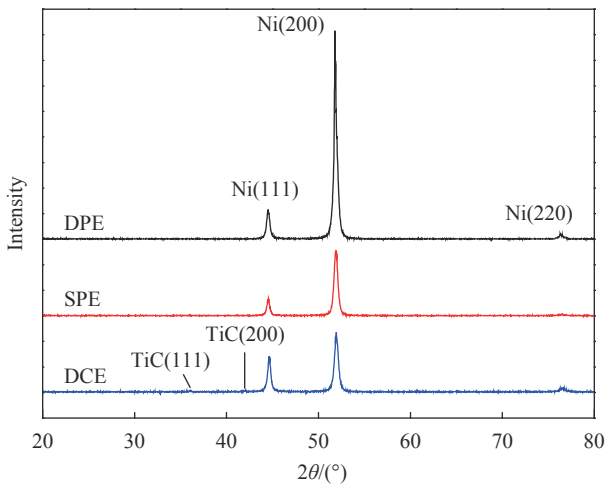


图 5 不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀层的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of Ni-nano TiC composite coatings under different electrodeposition methods

面有所增强，在双脉冲条件下出现了 (200) 晶面择优取向。根据晶体比表面能最小化原理，面心立方结构的 Ni 晶体以 (111) 晶面优先生长，而 (200) 晶面强度的增加会得到结晶更加致密均匀的镀层^[26]。在 DCE 镀层的 XRD 图谱中检测到微弱的 TiC 特征峰 (PDF 卡片 32-1383)，而脉冲沉积方式下并未检测到明显的 TiC 特征峰，这与镀层中纳米粒子含量低和分散度较高有关^[27]。通过 Scherrer 公式计算各镀层晶粒的平均尺寸，如表 1 所示。DCE 下平均晶粒尺寸为 202.5 nm，SPE 下平均晶粒尺寸为 98.1 nm，DPE 下平均晶粒尺寸

表 1 不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀层的晶粒尺寸
Table 1 Grain size of Ni-nano TiC composite coatings in different electrodeposition methods

Settle mode	d_{Ni}/nm			$\bar{d}_{Ni}$	Error/%
	(111)	(200)	(220)		
DCE	205.6	188.4	213.5	202.5	6.54
SPE	95.0	87.9	111.5	98.1	8.27
DPE	28.3	21.4	25.5	25.1	4.31

Notes: d_{Ni} —Nickel grain size; $\bar{d}_{Ni}$ —Average size of nickel grains.

为 25.1 nm，约为同条件下 SPE 镀层的 1/4。
可见，电沉积方式改变了晶粒的尺寸。一方面，与 DCE 相比，同条件下脉冲电沉积可产生瞬时的高峰值电流密度，能够提高阴极附近的过电位，使晶核的形成速率迅速增大，晶核数量增加，提供大量的形核点，同时抑制基质金属晶粒长大，促使镀层晶粒细化^[28]。另一方面，脉冲电流的导通与关断使镀层晶粒的尺寸得以控制，当电流由正变为 0 时，晶核的长大停止，当电流重新进入下一个周期时，就会开始形成新的晶核。镀液中这种周期性的晶粒重结晶，使晶粒得到细化，镀层更加均匀^[29]。而反向脉冲阶段可使部分优先生长的粗晶尖端、颗粒溶解，抑制晶粒的长大，此外还可保证有充足时间使电解液内部的溶质扩散加剧，使扩散层的厚度减少，降低双电层附近的浓差极化，提高形核率并得到细致的镀层结构。
图 6 为不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀

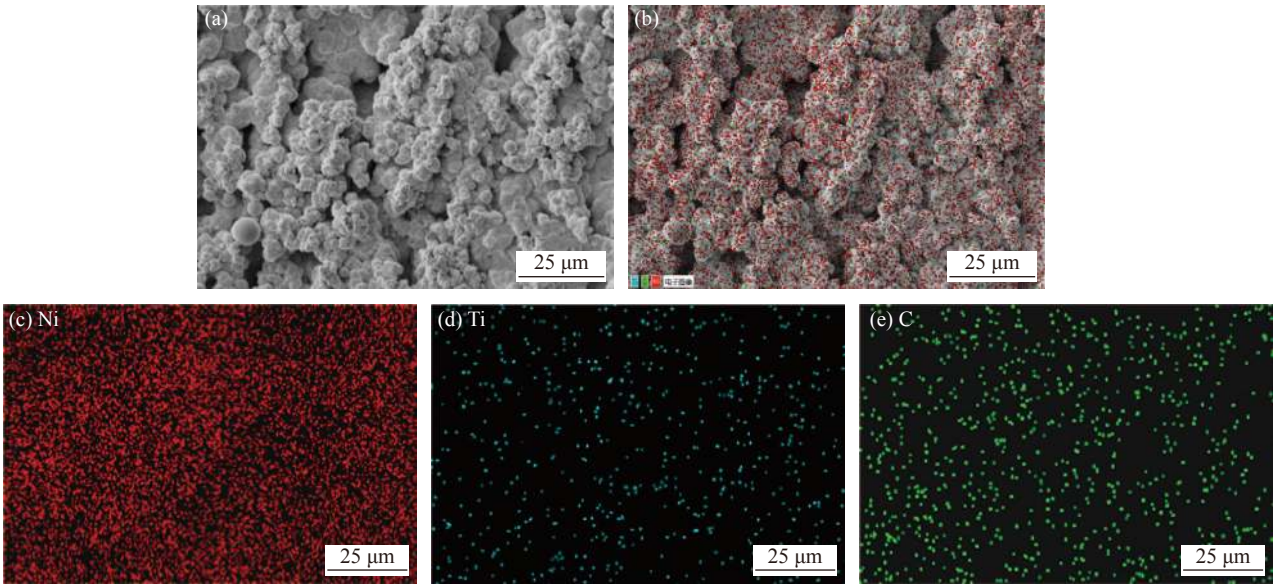


图 6 不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀层的 EDS 图谱: (a) 显微组织; (b) 元素分布图; (c) Ni 元素; (d) Ti 元素; (e) C 元素
Fig. 6 EDS patterns of Ni-nano TiC composite coatings under different electrodeposition methods: (a) Microstructure; (b) Element distribution map; (c) Ni element; (d) Ti element; (e) C element

层的EDS面扫描图像。其中C元素可能来自表面污染,以Ni、Ti元素面扫结果为准。可见,复合镀层主要由Ni和Ti元素构成,Ti元素的存在表明TiC复合到Ni基镀层之中,所占含量较小。

按照DCE、SPE和DPE的顺序,复合镀层中纳米TiC的含量分别为6.52%、2.37%、3.81%,表明脉冲条件下制备的复合镀层中纳米粒子含量明显少于DCE镀层,而且SPE得到的复合镀层中纳米TiC含量最少。

复合镀层中纳米粒子含量与镀液中粒子添加量、电流密度、表面活性剂类型、搅拌等因素有关,在本实验中影响纳米TiC含量的主要因素是电流施加方式和大小。与DCE相比,脉冲沉积是在较高的脉冲电流密度下进行,Ni²⁺的沉积会增强,而纳米TiC颗粒向阴极运动速度较慢,因此复合镀层中的纳米颗粒含量降低^[30]。与SPE相比,DPE存在反向脉冲电流,会促进沉积Ni溶解,以Ni²⁺形式进入镀液,因此复合镀层中纳米TiC含量又所有增加。

2.3 Ni-纳米TiC复合镀层的镀速和硬度

图7为不同电沉积方式下Ni-纳米TiC复合镀层的镀速和硬度。由DCE、SPE和DPE的顺序,复合镀层的沉积速率呈现下降趋势,而显微硬度逐渐升高,DPE下Ni-纳米TiC复合镀层的硬度为HV740.5,较同条件下DCE复合镀层约有67%的提升。

沉积速率的大小与前面镀层的截面厚度分析结果相一致。与直流相比,脉冲电流能够有效增强扩散传质效果和细化晶粒效果,促使晶核形成速率大于其生长速度,从而获得均匀致密的组织,

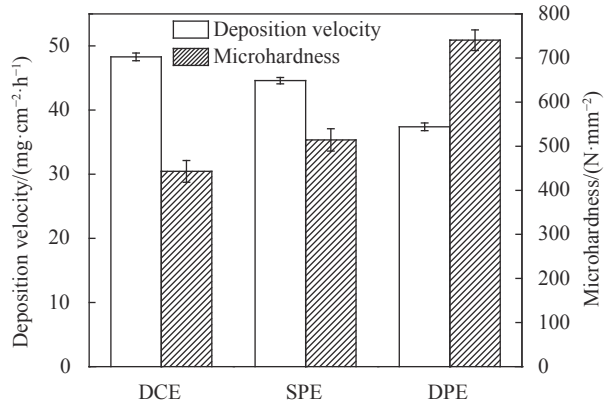


图7 不同电沉积方式下Ni-纳米TiC复合镀层的镀速和硬度
Fig. 7 Plating rate and microhardness of Ni-nano TiC composite coatings under different electrodeposition methods

提高镀层的力学性能^[31]。而反向脉冲期间,在溶解粗晶尖端、抑制择优生长的同时有利于镀层表面的杂质、气泡等脱附,减少氢脆和释放镀层内应力,有效提高其抗外力塑性形变的能力,造成硬度升高。

热震实验结果表明,三种电沉积方式得到的复合镀层表面形貌与热震前相比几乎没有变化,表面均未出现鼓泡、裂纹及脱落等现象,表明镀层与基体结合良好。

2.4 Ni-纳米TiC复合镀层的腐蚀性能

图8为不同电沉积方式下Ni-纳米TiC复合镀层的Tafel极化曲线。表2为Tafel极化曲线参数拟合结果。可见,按照DCE、SPE和DPE的顺序,复合镀层的自腐蚀电位(E_{corr})逐渐升高,自腐蚀电流密度(i_{corr})不断降低,极化电阻值(R_p)不断变大,DPE条件下复合镀层的自腐蚀电流密度降低了一个数量级,复合镀层的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度分别为-0.113 V和 5.275×10^{-6} A·cm⁻²。研究表明,自腐蚀电位越大,腐蚀倾向越小,腐蚀电流密度越小,腐蚀速率越小。究其原因,直流条件下镀层的晶粒较粗大,镀层不均匀,孔隙率较高,容易遭受腐蚀离子Cl⁻的渗透侵蚀;脉冲条件下镀层晶粒比较细小,组织较致密,对腐蚀介质的入侵有一定的阻挡作用^[32],尤其是DPE条件下反向电流使镀层更为平整、均匀致密,同时反向脉冲阶段保证阴极表面吸附的气泡、杂质有充足的时间氧化脱附,减少了镀层表面析氢孔洞的产生,因此其耐蚀性表现最佳。

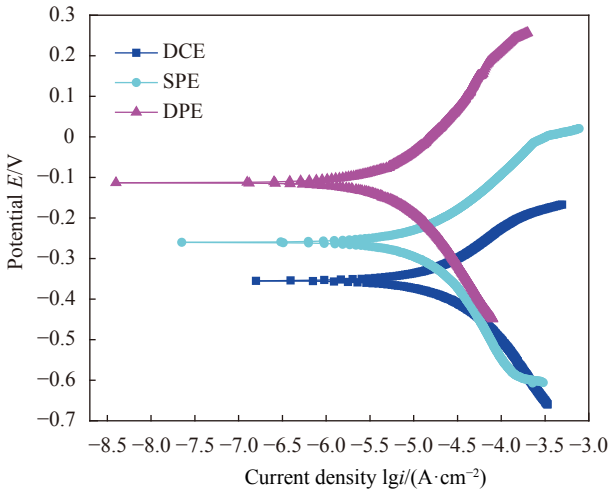


图8 不同电沉积方式下Ni-纳米TiC复合镀层的Tafel极化曲线
Fig. 8 Tafel polarization curves of Ni-nano TiC composite coatings under different electrodeposition methods

表 2 不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀层的 Tafel 极化曲线参数拟合结果

Table 2 Fitting results of Tafel polarization curve parameter for Ni-nano TiC composite coatings in different electrodeposition methods

Settle mode	E_{corr}/V	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$i_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
DCE	-0.355	1 839.0	1.917×10^{-5}
SPE	-0.268	3 223.9	1.138×10^{-5}
DPE	-0.113	7 692.7	5.275×10^{-6}

Notes: E_{corr} —Self-corrosion potential; R_p —Polarization resistance; i_{corr} —Self-corrosion current density.

图 9 为不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀层的交流阻抗 Nyquist 图。结果表明, 按照 DCE、SPE 和 DPE 的顺序, 在低频段复合镀层的容抗弧半径依次增大, 表明镀层发生腐蚀反应的电荷转移电阻值 (R_{ct}) 逐渐增加, 耐蚀能力不断提高^[33], 这与 Tafel 极化曲线测试结果相一致, DPE 条件下复合镀层耐蚀性最好。

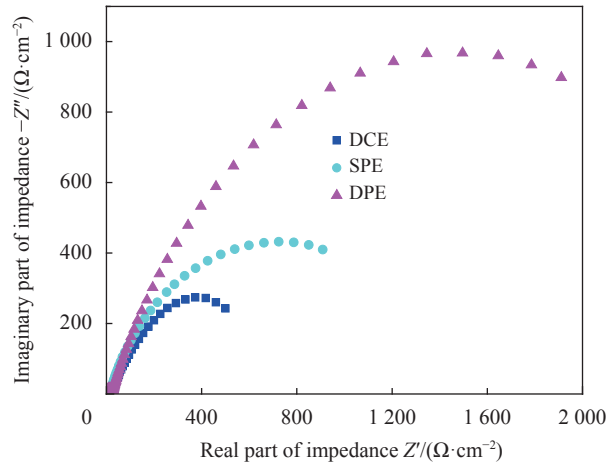


图 9 不同电沉积方式下 Ni-纳米 TiC 复合镀层的交流阻抗 Nyquist 图谱

Fig. 9 AC impedance Nyquist spectra of Ni-nano TiC composite coatings under different electrodeposition methods

3 结论

(1) 按照直流、单脉冲和双脉冲电沉积的顺序, 复合镀层的致密性增加, 孔隙率降低, 沉积尺寸不断趋于细小、均匀。其中, 双脉冲电沉积 Ni-纳米 TiC 复合镀层的平均晶粒尺寸为 25.1 nm, 分别约为直流和单脉冲条件下复合镀层的 1/4 和 1/2。与直流沉积镀层相比, 脉冲沉积镀层中纳米 TiC 含量减少。

(2) 按照直流、单脉冲和双脉冲电沉积的顺序, 复合镀层的沉积速率呈下降趋势, 而硬度逐渐升

高。其中, 双脉冲电沉积 Ni-纳米 TiC 复合镀层的显微硬度为 HV 740.5, 约是同条件下直流沉积复合镀层的 1.7 倍。

(3) 与直流和单脉冲条件沉积镀层相比, 双脉冲条件下复合镀层在 3.5wt%NaCl 溶液中的自腐蚀电位最高为 -0.113 V, 自腐蚀电流密度降低了一个数量级 ($5.275\times10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 其电荷转移电阻最大, 具有最好的耐蚀性。

参考文献:

[1] BORKAR T, SOSA J, HWANG J Y, et al. Laser deposited in situ TiC-reinforced nickel matrix composites: 3D microstructure and tribological properties[J]. JOM, 2014, 66: 935-942.

[2] CZAGANY M, BAUMLI P. Effect of surfactants on the behavior of the Ni-P bath and on the formation of electroless Ni-P-TiC composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 361(15): 42-49.

[3] QI Q, WANG L, LIU Y, et al. In-situ TiC-graphite-Ni hybrid composites innovatively fabricated by pressureless reactive infiltration method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 757: 273-278.

[4] TAN Y, HE L, WANG X, et al. Tribological properties and wear prediction model of TiC particles reinforced Ni-base alloy composite coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24: 2566-2573.

[5] 朱成才, 张自强, 白海明, 等. 激光熔覆 Ni-TiC-Cr 涂层的耐腐蚀性能研究[J]. 材料保护, 2020, 53(3): 71-77.

ZHU Chengcai, ZHANG Ziqiang, BAI Haiming, et al. Corrosion resistance of Ni-TiC-Cr coating prepared by laser cladding[J]. Materials Protection, 2020, 53(3): 71-77(in Chinese).

[6] 梁宝岩, 张旺玺, 史冬丽, 等. SHS 技术在金刚石表面镀覆 Ni-TiC 复合涂层的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2016, 36(3): 50-53.

LIANG Baoyan, ZHANG Wangxi, SHI Dongli, et al. Study on the self-propagation high temperature sintering of Ni-TiC-diamond[J]. Diamond and Abrasives Engineering, 2016, 36(3): 50-53(in Chinese).

[7] CAMAGU S T, MOTAUNG D E, BOLOKANG A S, et al. Microstructure and hardness of steel/Ni-TiC composite produced by compaction and sintering[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38: 553-557.

[8] WANG R, ZHU G L, YANG C, et al. Novel selective laser melting processed in-situ TiC particle-reinforced Ni matrix composite with excellent processability and mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 797(21): 140145.

- [9] SAHU A, RAHEEM A, MASANT M, et al. On the constancy in wear characteristic of large area TiC-Ni coating developed by overlapping of TiC arc scanning[J]. *Tribology International*, 2020, 151: 106501.
- [10] LEON-PATINO C A, BRAULIO-SANCHEZ M, AGUILAR-REYES E A, et al. Mechanical and thermal properties of Ni matrix composites reinforced with high-volume TiC[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 1102-1111.
- [11] 薛玉君, 刘红彬, 兰明明, 等. 超声场中脉冲电沉积Ni-CeO₂纳米复合镀层的耐蚀性[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(5): 522-526.
XUE Yujun, LIU Hongshan, LAN Mingming, et al. Corrosion resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite coatings prepared by pulse electrodeposition in an ultrasonic field[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(5): 522-526(in Chinese).
- [12] 彭成章, 朱玲玲. 电沉积Ni-P/纳米Al₂O₃复合镀层的摩擦磨损与耐铝液侵蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(6): 1177-1182.
PENG Chengzhang, ZHU Lingling. Tribological properties and erosion resistance of electroplated Ni-P/nano-Al₂O₃ composite coatings to aluminum liquid[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(6): 1177-1182(in Chinese).
- [13] LAJEVARDI S A, SHAHRABI T, SZPUNAR J A, et al. Synthesis of functionally graded nano-Al₂O₃/Ni composite coating by pulse electrodeposition[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 279(8): 180-188.
- [14] 梅辉, 王彪炜, 丁辉, 等. 不同物相电沉积CNTs对C/SiC复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 471-476.
MEI Hui, WANG Huwei, DING Hui, et al. Effect of CNTs deposited at different phases on mechanical properties of C/SiC composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2): 471-476(in Chinese).
- [15] 王子涵, 杨滨, 蒋春丽, 等. 高频脉冲电沉积改善Ni镀层的组织和性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(4): 829-835.
WANG Zihan, YANG Bin, JIANG Chunli, et al. Improvement of microstructure and properties of Ni coating prepared by high frequency pulsed-electrodeposition[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(4): 829-835(in Chinese).
- [16] YILMAZ G, HAPCI G, ORHAN G. Properties of Ni/nano-TiO₂ composite coatings prepared by direct and pulse current electroplating[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, 24(2): 709-720.
- [17] 周言敏, 李建芳. 超声条件下脉冲电镀Ni-纳米Al₂O₃复合镀层及其显微硬度研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(5): 53-57, 82.
ZHOU Yanmin, LI Jianfang. Research on microstructure of Ni-nano Al₂O₃ composite coatings prepared by pulse electroplating under ultrasound condition[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(5): 53-57, 82(in Chinese).
- [18] 王红星, 毛向阳, 沈彤, 等. 纳米TiC颗粒对Ni-TiC复合镀层组织与性能的影响[J]. *材料工程*, 2017, 45(1): 52-57.
WANG Hongxing, MAO Xiangyang, SHEN Tong, et al. Effect of nano-TiC particles on microstructure and properties of Ni-TiC composite coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(1): 52-57(in Chinese).
- [19] MA C Y, ZHAO D Q, LIU W Q, et al. Magnetic assisted pulse electrodeposition and characterization of Ni-TiC nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 17631-17639.
- [20] SHAHZAD K, RADWAN A B, FAYYAZ O, et al. Effect of concentration of TiC on the properties of pulse electrodeposited Ni-P-TiC nanocomposite coatings[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(13): 19123-19133.
- [21] 武汉大学. 分析化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2016: 171-212.
Wuhan University. *Chemical analysis (Volume I)*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2016: 171-212(in Chinese).
- [22] 张景双, 石金声, 石磊, 等. 电镀溶液与镀层性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 58-60.
ZHANG Jingshuang, SHI Jinsheng, SHI Lei, et al. *Electroplating solution and coating performance test*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 58-60(in Chinese).
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 金属基体上的金属覆盖层 电沉积和化学沉积层 附着强度试验方法评述: GB/T 5270—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Standardization Administration of the People's Republic of China. *Metallic coatings on metallic substrate-Electrodeposited and chemically deposited coatings-Review of methods available for testing adhesion: GB/T 5270—2005*[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005(in Chinese).
- [24] 苏峰华, 黄平, 林义民. 电沉积方式对纳米晶钴镀层的结构和摩擦学性能影响研究[J]. *摩擦学学报*, 2012, 32(1): 47-52.
SU Fenghua, HUANG Ping, LIN Yimin. Influence of electrodeposition methods on the structure and tribological properties of nanocrystalline cobalt deposit[J]. *Tribology*, 2012, 32(1): 47-52(in Chinese).
- [25] 郭岚峰, 刘仁龙, 刘作华, 等. 双脉冲参数对金属锰电沉积行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(7): 1486-1496.
GUO Lanfeng, LIU Renlong, LIU Zuohua, et al. Influence of bidirectional pulse parameters on process of manganese electrowinning[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(7): 1486-1496(in Chinese).
- [26] 周楠, 丁毅, 马立群. Q235钢表面电镀镍及其性能的研究[J].

电镀与环保, 2013, 33(1): 4-6.

ZHOU Nan, DING Yi, MA Liqun. A study of nickel plating on Q235 steel surface and its properties[J]. [Electroplating and Pollution Control](#), 2013, 33(1): 4-6(in Chinese).

[27] 徐义库, 范铭远, 罗宇晴, 等. 脉冲电沉积 SiC/TiN 颗粒增强 Ni-Mo 纳米复合镀层研究 [J]. 稀有金属材料工程, 2021, 50(5): 1656-1664.

XU Yiku, FAN Mingyuan, LUO Yuqing, et al. SiC/TiN particles reinforced Ni-Mo nanocomposite coating prepared by pulse electrodeposition[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(5): 1656-1664(in Chinese).

[28] 贾卫平, 吴蒙华, 贾振元, 等. 超声功率对多场耦合作用下脉冲电沉积 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层性能的影响 [J]. [材料导报](#), 2020, 34(2): 2017-2022.

JIA Weiping, WU Menghua, JIA Zhenyuan, et al. Effects of ultrasonic power on the performance of pulse-electrodeposited Ni-ZrO₂ nanocomposite coating under magnetic-ultrasonic fields coupling action[J]. [Materials Reports](#), 2020, 34(2): 2017-2022(in Chinese).

[29] HOSSEIN F N, FARZAD N, ELNAZ M. Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2020, 822: 153712.

[30] KARTAL M, BUYUKBAYRAM I, ALP A, et al. Production of pulse electrodeposited Ni-TiC nanocomposite coatings[J]. [Materials Today: Proceedings](#), 2017, 4: 6982-6989.

[31] ZHANG Y H, ZHANG S H, HE Y, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of pulse electrodeposited Ni-B/B₄C composite coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 421: 127458.

[32] XU Y K, FAN M Y, LUO Y Q, et al. Tribology and corrosion properties investigation of a pulse electrodeposition duplex hard-particle-reinforced Ni-Mo nanocomposite coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 393: 125797.

[33] ALVES A C, WENGER F, PONTIAUX P, et al. Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment[J]. *Eelectrochimica Acta*, 2017, 234: 16-27.