

脉冲电沉积 SiC/TiN 颗粒增强 Ni-Mo 纳米复合镀层研究

徐义库, 范铭远, 罗宇晴, 赵秦阳, 陈永楠, 郝建民

(长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘要: 采用脉冲电沉积技术在 6061 铝合金表面制备 SiC/TiN 颗粒增强 Ni-Mo 纳米复合镀层。通过在镀层中引入 SiC、TiN 纳米颗粒并改变电沉积的平均电流密度和占空比, 调控复合镀层的微结构, 探讨纳米颗粒增强涂层的成膜过程与晶粒细化机理, 研究复合镀层的组织结构与耐蚀性、耐磨性的关系。结果表明: 双纳米颗粒的加入使镀层结构由锥状向胞状转变, 晶粒尺寸由 29.86 nm 减小至 22.79 nm。其中在电流密度为 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 占空比为 20% 时制备的镀层最为均匀致密且 SiC/TiN 颗粒复合量最高, 分别为 1.3% 和 3.1% (质量分数)。镀层具有典型的 fcc 结构且呈现出 (111) 择优取向, 纳米颗粒均匀分散在 Ni-Mo 基体中。Tafel 极化和浸泡试验研究表明 Ni-Mo 复合镀层的腐蚀电流密度为 $7.08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 相比之下在电流密度为 4、8 和 $12 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 和占空比为 40%、60% 下制备的 Ni-Mo/SiC-TiN 纳米复合镀层腐蚀电流密度分别为 4.68、4.12、5.75、4.37 和 $5.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 分别降低了 34%、42%、19%、38% 和 21%。研究发现在电流密度为 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 占空比为 20% 下制备的纳米复合镀层表现出最好的耐蚀性。与 Ni-Mo 镀层相比, SiC/TiN 颗粒的引入显著地提升了镀层耐磨性。此外, 还对脉冲共沉积机理进行了讨论。

关键词: Ni-Mo 镀层; 脉冲电沉积; 纳米颗粒; 耐蚀性

中图分类号: TG146.21; TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1656-09

工程部件的表面特性对其高可靠性和高耐久性服役至关重要。表面处理是利用物理、化学、金属学等方法对部件表面进行改性的一种技术, 可显著改变工程部件的表面状态, 常被用于制备保护性涂层, 以保护部件表面免受服役环境的损害。6061 铝合金由于低密度, 优异的加工特性在航空、汽车领域中有广泛的应用。然而由于较低硬度, 且表面不均匀的氧化膜会引起局部腐蚀, 限制了其进一步的应用和发展。金属基复合涂层由于其优异的性能而被用于保护部件表面免受服役环境的损害^[1-3]。例如物理气相沉积^[4]、热喷涂^[5], 化学镀^[6]和电沉积^[7]等。其中, 电沉积技术因可加工工件形状灵活、成本低廉、膜层可控且效率高等优点被广泛使用^[7,8]。镍镀层是目前电沉积技术应用最广泛的涂层之一, 通过共沉积工艺添加其他金属元素 (例如 W、Co、Mo 等) 形成金属复合镀层可进一步增强镍镀层的综合性能, 得益于其优异的性能, 这类涂层在航空航天、海洋船舶、轨道交通等高端装备领域均发挥着非常关键的作用。例如 Ni-Mo 镀层表现出良好的机械性能和热稳定性, 具有替代铬镀层的潜力。

研究表明, 在镀层中引入第二相纳米颗粒制备镍基纳米复合镀层可显著提高镀层的物理化学性能。比如陶瓷纳米颗粒 (SiC, Al_2O_3 , TiN 和 SiO_2)、稀土氧化物纳米颗粒 (CeO_2 和 Y_2O_3) 等。将此类第二相颗粒加入到电沉积电解液并在金属离子沉积过程中被捕获作为增强相埋在基体镀层中, 即可实现镀层特定性能的明显提高。SiC 颗粒具有高硬度和抗氧化性, 利用电沉积技术制备的 Ni-SiC 复合镀层已被广泛研究并应用于汽车零部件中, 有效改善了材料表面的耐磨性^[9-11]。TiN 陶瓷颗粒具有高硬度、高化学稳定性和高热稳定性的特点, Xia 等人^[12]通过超声电沉积法将 TiN 纳米颗粒加入到纯镍镀层中。结果表明, 与 Ni 镀层相比, TiN 颗粒的加入降低了镀层的孔隙率并提高了镀层的耐蚀性。另外, 相比于添加一种颗粒, S. Rahemi Ardakani 等人^[13]调整电解液中 SiO_2 和 Al_2O_3 的浓度分别为 10 和 14 g/L 的情况下, 获得了整体性能最佳的 Ni-P- SiO_2 - Al_2O_3 涂层。他们发现, 不同的纳米颗粒可以促进彼此和基体金属的共沉积, 从而使制备的纳米复合涂层具有更细的晶粒和更密集的结构。

收稿日期: 2020-06-01

基金项目: 中国留学基金委“青年学者出国留学计划”(201906565024); 国家自然科学基金(51301021); 中国博士后科学基金(2016M592730); 中央高校基本科研业务费专项基金(300102318205, 310831161020, 310831163401, 300102319304); 长安大学创新与创业培训计划(201910710144); 陕西省自然科学基金重点项目(2019JZ-27); 陕西省陕煤联合基金(2019JLM-47)

作者简介: 徐义库, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, E-mail: xuyiku23@hotmail.com

相比于直流电沉积 (DC), 采用脉冲电沉积制备的镀层更致密平整^[14-17]。在脉冲电沉积过程中利用电流的张弛降低阴极表面浓度差, 通过调整占空比和电流密度可以产生更高的峰值电流密度, 为形核结晶提供高电位, 从而产生光滑细小的晶粒^[15,16]。Gyftou Pinelopi 等人^[18]表明与直接电沉积相比, 脉冲电沉积制备的 Ni-SiC 镀层具有更高的纳米颗粒掺入率, 特别是在低占空比下。

本工作采用脉冲电源制备 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层。通过在镀层中同时引入 SiC、TiN 2 种硬质纳米颗粒, 并将电沉积的电流密度和占空比作为主要调控手段, 研究电流密度和占空比对复合镀层微结构、硬质颗粒含量的影响规律。分析硬质颗粒增强涂层的成膜过程与晶粒细化机理, 并阐明纳米复合涂层的结构变化与其耐磨性和耐蚀性的关联性。

1 实验

将 6061 铝合金板切割成 20 mm×20 mm×3 mm 作为试验材料, 所有试样均使用 200#、600#、1000#、1500# 的水砂纸进行机械抛光, 然后放入 0.2 mol/L Na₂CO₃、0.13 mol/L Na₃PO₄ 和 1.8 mol/L NaOH 溶液中浸泡 2 min, 使用去离子水冲洗后再放入 4.76 mol/L HNO₃ 溶液中活化处理 5 min。为了提高基体与膜层结合力进行二次浸锌处理。浸锌液由 0.4 mol/L ZnO、0.0062 mol/L NaKC₄H₄O₆·4H₂O、12 mol/L NaOH 和 0.004 mol/L FeCl₃ 配制而成。2 次浸锌处理时间分别为 60 和 30 s。选用 TiN 和 SiC 纳米颗粒 (纯度>99.9%) 的平均尺寸分别约为 40 和 20 nm。为了防止颗粒团聚, 将 SiC 和 TiN 颗粒与蒸馏水配制成浆料, 超声分散 2 h 后机械搅拌 3 h。随后配制成电解液。表 1 列出了电解液的组成。阳极选用纯镍板 (纯度 99.99%), 将处理好的试样作为阴极, 阳极与阴极之间的距离设置为 4.0 cm。选择脉冲频率为 1000 Hz, 占空比为 20% 时改变电流密度为 4、8、12 A·dm⁻², 并在电流密度为 8 A·dm⁻² 时改变占空比为 20%、40%、60% 下分别制备试样。电沉积过程中以 350 r/min 进行磁搅拌并在恒温

表 1 电解液的组成

Table 1 Composition of electrolyte (g/L)	
Reagent	Concentration
NiSO ₄ ·6H ₂ O	65
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	88
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	3
NH ₄ Cl	27.4
SDS	0.1
SiC	3
TiN	3

下进行。试验结束后将制备的样品用去离子水冲洗。

采用 S-4800 FE-SEM 场发射扫描电子显微镜对镀层表面形貌进行观察, 并使用仪器配备的能谱仪 (EDS) 对样品微区中的常量元素进行定性和定量分析。再根据分子式计算纳米颗粒复合量。

采用 D8Bruker X 射线衍射仪对涂层相结构进行表征。衍射条件为: Cu 靶, 扫描速率为 0.3°/min, 2θ 范围为 20°~80°, 晶体尺寸 (D) 由 Scherrer 公式计算:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

公式(1)中 λ 为 0.154 056 nm, β 是 θ 峰的半高宽 (Rad)。

通过透射电子显微镜 (FEI Talos F200X TEM) 对镀层微观形貌进行观察, 通过选区电子衍射 (SAED) 对 Ni 基体结构以及 SiC 和 TiN 纳米颗粒的存在进行进一步表征。

通过电化学工作站测试镀层的耐蚀性。将样品作为工作电极, 3.5% (质量分数) NaCl 溶液作为腐蚀介质, 控制样品暴露在腐蚀溶液中的面积为 1 cm², 测试前将样品浸入腐蚀液中保持 30 min。使用饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 铂片为对电极。动态电位极化扫描速率为 1 mV/s, 扫描范围为开路电位 0.4 V 左右。

在室温 25 °C 下将样品浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 5 d, 每 24 h 对样品进行称重。腐蚀速率计算公式为:

$$V = \frac{\Delta m}{ST} \quad (2)$$

公式(2)中 Δm 为腐蚀前后质量差; S 为样品表面积; T 为腐蚀时间。将浸泡后的试样取出烘干后用扫描电镜观察表面腐蚀形貌。

采用显微硬度计 (HV-1000A) 测定了复合镀层的显微硬度。选择载荷为 0.196 N, 保持时间为 10 s 下选取 7 个测量值的平均值作为报告值。采用销盘磨损机 (MMQ-02G) 对镀层在室温和干燥条件下的摩擦磨损性能进行了评价。选取 GCr15 轴承钢球 (Φ6 mm) 作为磨料, 试验载荷为 4 N, 摩擦半径为 3 mm, 速度为 100 r/min 下进行 20 min。试验样品超声清洗后, 用分析天平对磨损前后的质量进行称重。

2 结果与讨论

2.1 电流密度及占空比对复合镀层表面形貌影响

图 1 为电流密度为 8 A·dm⁻² 下制备的 Ni-Mo 镀层以及不同电流密度和占空比下制备的纳米复合镀层的形貌。由图可知 Ni-Mo 镀层呈现二元对称的金字塔结构, 纳米颗粒的加入使镀层向胞状结构转变。颗粒在晶粒界面处沉积抑制晶粒生长导致结构发生转变, 这与许多报道结果类似^[19,20]。由于 SiC 和 TiN 颗粒与金

属基体导电性不同，表面不同区域的电场分布不均导致沉积速率的差异^[21]。因此颗粒加入后所制备的镀层相比于 Ni-Mo 镀层变得粗糙。当平均电流密度为 $4 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时，较小的电流密度下过电位低导致形核速率低，只有少数的晶体长大导致镀层结晶粗大。随着电流密度提高到 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，阴极极化增加，形核率的增加使所制备的镀层晶粒明显细化。当进一步增加电流密度到 $12 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，过大的电流密度导致阴极表面的溶质原子没有均匀扩散便堆积形核，产生了明显的孔洞，因此镀层表面变得较为疏松。随着占空比的增加，显微结节或“花椰菜”颗粒的尺寸增大。在低占空比（20%）下菜花状突起不明显。在高占空比（60%）下，由于垂直生长比横向生长更优先，镀层表面出现了更多的突出结节，导致表面粗糙度增加。在脉冲电沉积过程中，低占空比提供了更多的零电流时间，使 SiC 和 TiN 颗粒能够在共沉积过程中到达阴极并补充其消耗。纳米颗粒为晶体生长提供了更多的成核中心，从而导致晶粒细化。

2.2 镀层结构分析

图 2 为不同电流密度和占空比下制备镀层的 XRD 图谱，在 2θ 为 44.36° 、 51.59° 和 76.08° 典型的 Ni 镀层的 3 个特征峰与 Ni(111)、(200)、(220)晶面相对应且具有明显的(111)择优取向。由于钼原子取代部分镍晶格并形成 fcc 结构的固溶体，因此 Mo 的衍射峰没有被发现。在不同电流密度下制备的 Ni-Mo-SiC-TiN 均未检测到 SiC 和 TiN 衍射峰，这可能是由于镀层中颗粒含量较低且分散性较高。另外，与 Ni-Mo 镀层相比，纳米颗粒的掺入使衍射峰逐渐变宽，特别是(111)对应的衍射峰，这种现象的出现可以归结于晶粒的细化^[22]。

表 2 表述了通过 Scherrer 公式计算得到晶粒尺寸，与 Ni-Mo 镀层的（29.86 nm）相比，纳米颗粒的掺入显著降低了镀层的晶粒尺寸。随着平均电流密度从 $4 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 增加到 $12 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 晶粒尺寸先从 24.51 nm 减小至 22.79 nm，后增大至 25.62 nm，且在 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 下制备的 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层晶粒尺寸最小。随着占空比的进一步增大，晶粒尺寸增大至 24.82 nm。由于随着平均电流密度的增加，阴极过电位增大使金属离子放电速度加快，纳米颗粒更容易嵌入镀层中。纳米颗粒作为形核质点抑制了 Ni 晶体的生长从而使镀层更加均匀和紧密。另外，随着电流密度的增加，在阴极表面析出氢导致镍镀层与电解液界面的 pH 值升高，从而增强了某些不溶性物质（如氢氧化镍）在阴极表面的吸附和共沉积。这些不溶性物质在晶体生长部位的吸附或结合将抑制晶体的生长，从而获得更

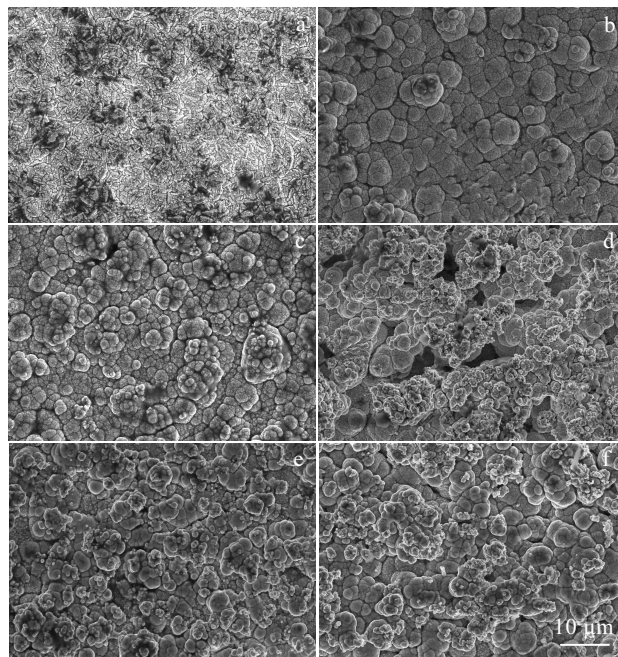


图 1 电流密度为 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，占空比为 20%制备 Ni-Mo 镀层表面形貌；电流密度为 4、8、 $12 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 下 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层的微观形貌；占空比为 40%、60% 下 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层的微观形貌

Fig.1 Surface morphology of Ni-Mo coating prepared at current density of $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ and duty cycle of 20% (a); morphologies of Ni-Mo-SiC-TiN nanocomposite coating with current density of $4 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (b), $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (c), $12 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (d); morphologies of Ni-Mo-SiC-TiN nanocomposite coating with duty cycle of 40% (e), and 60% (f)

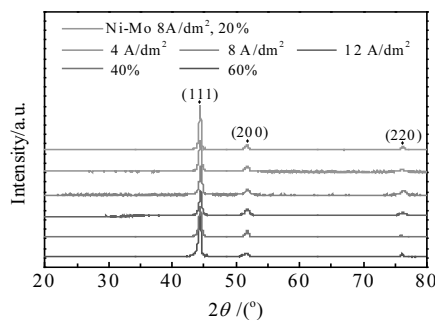


图 2 Ni-Mo 和 Ni-Mo-SiC-TiN 复合镀层 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the Ni-Mo and Ni-Mo/SiC-TiN composite coatings

细的晶粒结构^[23]。而低占空下，较长的关断时间使更多的颗粒到达阴极表面发生充分反应对镍晶粒起到细化作用。

表 2 不同电参数下制备镀层的晶粒尺寸及纳米颗粒复合量
Table 2 Grain size and particles content of the coating prepared under different electrical parameters

Sample	Grain size/nm	SiC content, $\omega/\%$	TiN content, $\omega/\%$
Ni-Mo, $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	29.86	0	0
$4 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	24.51	1.1	2.5
$8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	22.79	1.3	3.1
$12 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	25.62	0.9	1.8
40%	23.66	1.1	2.7
60%	24.82	1.0	2.1

Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层中 SiC 和 TiN 纳米颗粒的复合量如表 2 所示。随着电流密度增加, SiC 和 TiN 颗粒的复合量先增大后减小, 在 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 下制备的镀层 SiC 和 TiN 复合量达到最大值, 分别为 1.3% 和 3.1%。随着进一步提高电流密度颗粒的复合量开始下降。而随着占空比从 20% 升高至 60%, 镀层中 SiC 和 TiN 颗粒含量降低至 1.0% 和 2.1%。颗粒的复合量随电流密度和占空比的变化而变化。起初掺入量急剧增加并达到最大值, 然后在一定范围内下降, 其中质量传输限制条件是决定因素^[24]。在平均电流密度较低的情况下镍在阳极溶解, 然后镍离子以低速传输。所以纳米颗粒上吸附了较少的带电离子, 带电颗粒在较弱的电场力下运动导致较低比例的颗粒共沉积。然而在较高的平均电

流密度下, 被 Ni^{2+} 离子包裹的纳米颗粒在电场作用下静电力增加, 促进了纳米颗粒的共沉积。当电流密度超过一定值后导致阴极表面产生大量的氢气, 特别是在阴极表面形成镀层后, 析氢反应在一定程度上阻碍了纳米颗粒的嵌入。很多报道也得出了类似的结论^[25,26]。根据 Eroglu Damla 等人提出了 Ni-SiC 共沉积的数学模型^[27], 他们得出纳米粒子的掺入率随着停留时间的增加而增加, 并且与粒子的埋藏时间成反比。低占空比下到达阴极表面的浓度差得到充分的扩散, 更多的颗粒可以在阳离子反应的过程中埋入镀层中。

图 3 为在电流密度为 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 占空比为 20% 制备 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层及元素分布图。可以清晰地看到 Ni、Mo 在镀层中均匀分布, 质量分数分别为 80.68% 和 8.54%, 同时少量 Si、C、Ti 和 N 元素也均匀分布于镀层表面, 质量分数分别为 1.15%、2.36%、2.89% 和 4.38%, 如图 3f 所示。表明了 SiC 和 TiN 均能成功沉积在镀层中。

通过 TEM 进一步对镀层微观结构进行表征。图 4a 为在 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 占空比为 20% 下制备 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层 TEM 照片。如图 4b 所示的选区电子衍射 (SAED) 花样, 所包含 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面表示了面心立方结构的 Ni-Mo 固溶体基体。图 4c、4d 分别为图 4a 对应位置标定 SiC 和 TiN 颗粒 SAED 的花样,

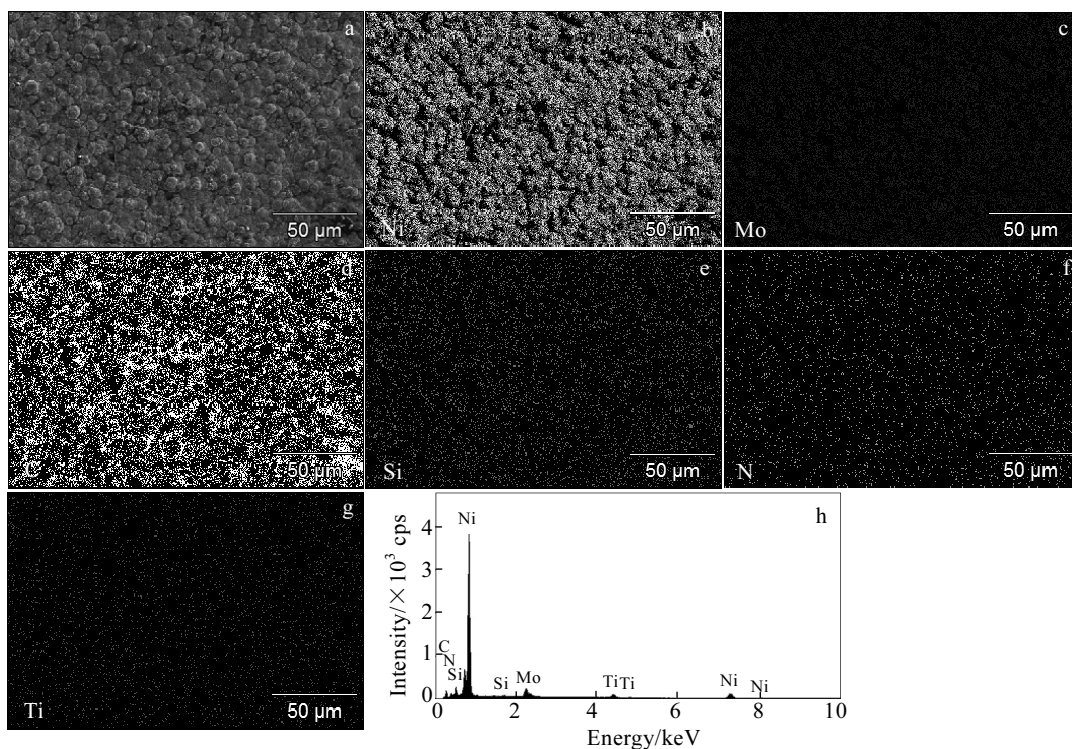


图 3 电流密度为 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 占空比为 20% 制备 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层 SEM 照片及元素分布图

Fig.3 SEM image (a) and corresponding EDS elemental mapping (b~g) and EDS spectrum (h) of Ni-Mo-SiC-TiN nanocomposite coating prepared at current density of $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ and duty cycle of 20%

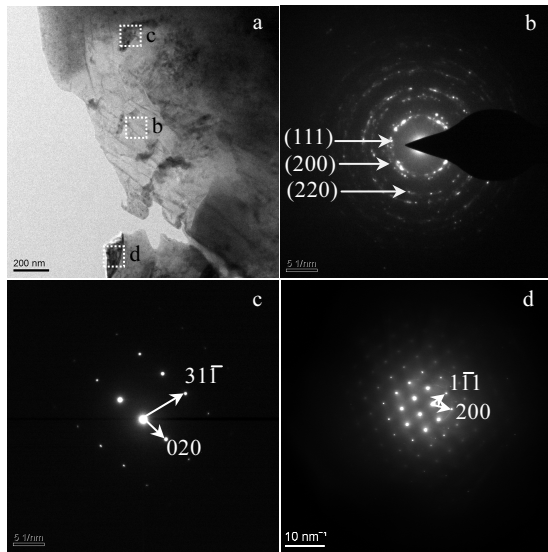


图 4 电流密度为 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，占空比为 20% 下制备 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.4 TEM image (a) and SAED patterns of corresponding marked zone b (b), zone c (c), zone d (d) for Ni-Mo-SiC-TiN nanocomposite coating prepared at current density of $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ and duty cycle of 20%

SiC 的空间群为 F-43m，晶格常数为 0.4348 nm 。TiN 颗粒的空间群为 Fm-3m，晶格常数 0.4244 nm 。通过微观分析表明 SiC 和 TiN 颗粒被成功地沉积到复合镀层中。

2.3 镀层的腐蚀行为

图 5 为 Ni-Mo 镀层和不同电流密度下制备的 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。表 3 列出了从 Tafel 曲线中拟合的 I_{corr} 、 E_{corr} 的值。Ni-Mo 镀层的自腐蚀电位为 -0.49 V ，纳米颗粒的加入使自腐蚀电位发生了不同程度的正移。Ni-Mo 镀层的 I_{corr} 为 $7.08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，相比电流密度为 4.8 和 $12 \text{ A}/\text{dm}^2$

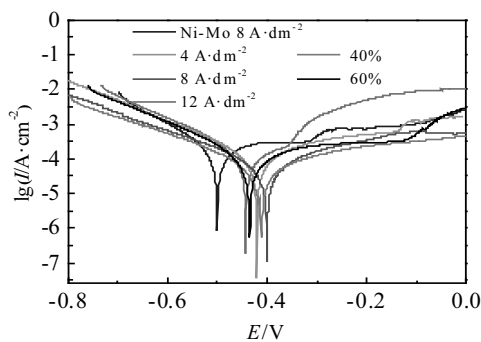


图 5 Ni-Mo 和 Ni-Mo-SiC-TiN 复合镀层的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of Ni-Mo and Ni-Mo-SiC-TiN composite coating

表 3 不同试样的 I_{corr} 和 E_{corr} 值

Table 3 I_{corr} and E_{corr} values of samples prepared under different parameters

Sample	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V
Ni-Mo, $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	7.08	-0.49
$4 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	4.68	-0.42
$8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	4.12	-0.40
$12 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	5.75	-0.44
40%	4.37	-0.41
60%	5.53	-0.43

及占空比为 40%、60% 下制备的 Ni-Mo/SiC-TiN 纳米复合镀层电流密度分别为 4.68 、 4.12 、 5.75 、 4.37 和 $5.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，分别降低了 34%、42%、19%、38% 和 21%。其中在 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，占空比为 20% 下制备的 Ni-Mo-SiC-TiN 复合镀层自腐蚀电位最正且自腐蚀电流密度最小，分别为 -0.4 V 和 $4.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。通过对不同电流密度下制备的镀层在 3.5% NaCl 溶液中进行浸泡试验对耐蚀性进行进一步研究，不同试样的腐蚀速率表述在图 6。随着腐蚀时间的增长，所有镀层的腐蚀速率随着时间的增加均有上升趋势。与 Ni-Mo 镀层相比，纳米颗粒加入降低了镀层腐蚀速率。同时，在 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 下制备的 Ni-Mo-SiC-TiN 复合镀层腐蚀速率最低。

通过观察腐蚀后的表面形貌（图 7），可以明显看到腐蚀产物的产生以及缝隙腐蚀。由于沉积镀层表面缝隙的存在，进入到孔隙和裂缝中腐蚀介质的迁移困难造成内部金属的溶解，持续的溶解使内部溶液中金属离子过剩，使已形成的金属盐发生水解降低了 pH，加速了金属的溶解，腐蚀产物在这些位置的堆积导致扩散进一步受阻。整个过程的反复发生造成了这些位置的局部腐蚀。在 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 下制备的纳米复合镀层表面显微组织几乎没有发生变化，表现出最好的耐蚀性。

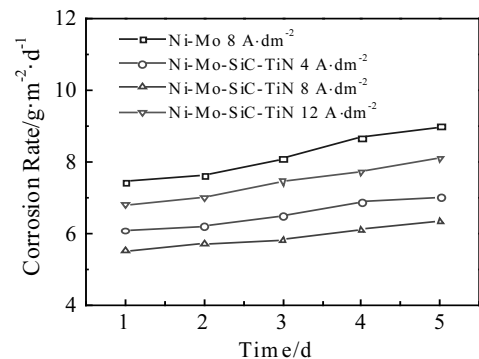


图 6 浸泡试验后样品的腐蚀速率随时间的变化曲线
Fig 6 Variation curves of corrosion rate of samples with time after immersion test

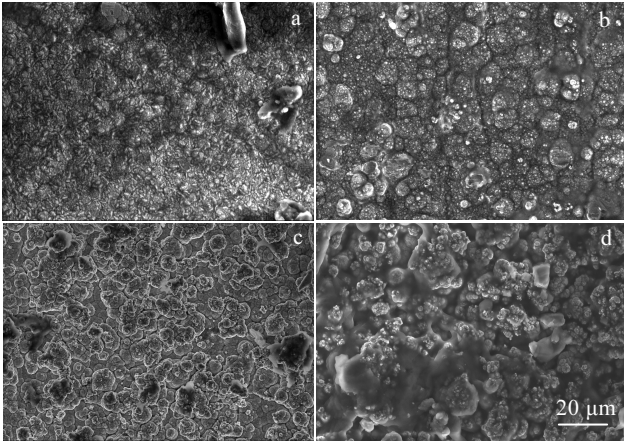


图 7 电流密度为 8 A·dm⁻² 下制备 Ni-Mo 复合镀层浸泡试验后的腐蚀形貌及 4、8、12 A·dm⁻² 下 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphology after immersion test of Ni-Mo composite coating prepared at current density of 8 A·dm⁻² (a); corrosion morphologies of Ni-Mo-SiC-TiN nanocomposite coatings with current density of 4 A·dm⁻² (b), 8 A·dm⁻² (c), and 12 A·dm⁻² (d)

镀层的晶体结构、化学组成等都会对耐蚀性产生影响。由于电流密度对晶粒尺寸的影响较小且均为(111)择优取向，因此可以忽略取向的影响。显然，纳米颗粒在改善腐蚀行为中起着主要作用。SiC 和 TiN 颗粒作为物理屏障，均匀分布的颗粒可以有效地减少接触金属镀层在腐蚀环境中的反应，从而抑制腐蚀，对腐蚀介质的隔离和阻碍起着积极的作用。其次，由于颗粒的小尺寸效应会在镀层中占据一些裂纹缝隙等缺陷位置，从而减少复合镀层中的孔隙提高致密度，腐蚀液难以直接进入镀层内部。颗粒的存在还可以有效地防止腐蚀孔洞的进一步膨胀^[28,29]。此外，电化学机理是影响镀层耐蚀性的另一个因素。SiC 和 TiN 颗粒比 Ni 基体的电势更正^[30,31]，在腐蚀过程中纳米颗粒和基质之间的界面处形成的微原电池影响镀层的腐蚀行为。这种腐蚀微电池促进了阳极极化。因此，在 2 种颗粒的存在下局部腐蚀受到抑制，主要发生均匀腐蚀。

2.4 镀层的摩擦学性能

表 4 为不同电流密度和占空比下制备 Ni-Mo 镀层及 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层显微硬度 (HV)。Ni-Mo 显微硬度为 3510 MPa。纳米颗粒的加入显著地提高了镀层硬度。随着电流密度和占空比的变化，Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层硬度在 4240~4630 MPa 范围改变，且在电流密度为 8 A·dm⁻²，占空比为 20%

表 4 不同电参数下制备镀层的显微硬度

Table 4 Microhardness of the coating prepared under different electrical parameters

Sample	Microhardness, HV/MPa
Ni-Mo, 8 A·dm ⁻² , 20%	3510
4 A·dm ⁻²	4240
8 A·dm ⁻²	4630
12 A·dm ⁻²	4020
40%	4490
60%	4380

下制备的纳米复合镀层硬度值最高(4630 MPa)。镀层硬度的增加归因于 2 个因素：基体镀层的晶粒细化和增强相诱导硬化。根据 Hall-Petch 方程，晶粒尺寸与显微硬度成反比，这与本试验结果一致。另外，在不同电参数下制备镀层中 SiC 和 TiN 颗粒含量的变化也会不同程度的影响镀层硬度。涂层中颗粒越多，均匀分散的颗粒之间的平均距离 λ 越小。位错线不易绕过颗粒，从而增强了复合镀层的显微硬度。

对电流密度为 8 A·dm⁻²，占空比为 20%下制备 Ni-Mo 镀层和 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层进行了磨损试验(图 8)，结果表明 Ni-Mo 镀层摩擦系数呈上升趋势且最大值接近 0.3。这可能是由于低硬度、粘着和分层下的严重塑性变形导致。相比之下，Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层的摩擦系数曲线比较平稳，值约为 0.13。另外，与 Ni-Mo 镀层的磨损率 11.2×10⁻⁴ mm³/N·m 相比，纳米颗粒的加入使磨损率显著降低至 7.6×10⁻⁴ mm³/N·m。镀层耐磨性的变化可归因于颗粒的加入引起的结构变化。复合镀层中的 SiC 和 TiN 纳

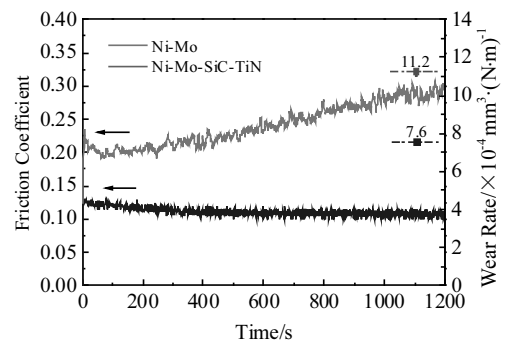


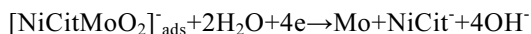
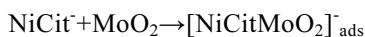
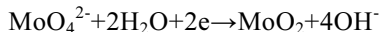
图 8 电流密度为 8 A·dm⁻²，占空比为 20%下制备 Ni-Mo 镀层和 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层磨损率和摩擦系数

Fig.8 Wear rate and friction coefficient of Ni-Mo coating and Ni-Mo-SiC-TiN nanocomposite coating prepared at current density of 8 A·dm⁻² and duty cycle of 20%

米颗粒可以通过抑制位错运动来防止形状变形。均匀分布的纳米颗粒减少了钢球对基体膜层的损伤，在磨损过程中起着承载作用。

2.5 纳米复合镀层的沉积机理

在脉冲电沉积过程中，Ni 与 Mo 的柠檬酸盐络合物的水合离子由于对流或电场的影响向阴极表面迁移并通过 Nernst 扩散层(δ_N)，随后，进入扩散层的离子由于存在更高的电场而失去水合壳层，离子被电子转移中和并吸附在阴极表面。随后吸附的离子在生长点上游荡后被并入晶格。在此过程中发生如下反应：



根据 Gugliemi 的共沉积模型，当 SiC 和 TiN 颗粒存在时，电沉积过程包括 3 个步骤，如图 9a 所示，首先 Ni^+ 、 Mo^+ 离子在纳米颗粒表面形成吸附层。在电场力的作用下，带电粒子向阴极移动并在阴极外侧形成弱吸附，这一过程为可逆的物理吸附。然后受界面电场影响，带电粒子脱去表面离子，阳离子在电极表面放电并成核和生长，颗粒与电极直接接触发生不可逆的强吸附，最终被生长的金属埋入到镀层中。通过改变电流密度对镀层中颗粒的复合量产生影响，如图 9b 所示，弥散分布的纳米颗粒为镍的结晶增加了很多形核点，通过诱发“异质形核”和“动态的二次结晶”提高了 Ni 晶的形核率^[32]。同时对择优方向上生长产生了抑制作用。另外，根据晶体生长理论，晶粒二位形核率(H)以及临界形核半径(r)与过电位(η)存在以下关系^[33]：

$$H = k_1 \exp\left(-\frac{bs\varepsilon^2}{zeKT\eta}\right) \quad (3)$$

$$r_c = \frac{\pi h^3 E}{6ze\eta} \quad (4)$$

式中， k_1 为速度常数； b 为晶核形状的几何因子； s 为单位金属原子在晶核上所占面积； ε 为晶核边界能； z 为离子的电荷数； e 为电荷； K 为玻尔兹曼常数； h 为单位晶核高度； E 为平衡电位。由式(3)和(4)可知在脉冲电沉积过程中保持占空比不变，增加电流密度造成阴极极化增大，晶粒的形核率随着过电位的增加而增大，临界形核半径随着过电位的增加而减小。因此所制备的镀层致密且晶粒细小，从而对镀层性能产生影响。

在本研究中，SiC/TiN 纳米颗粒被同时加入到 Ni-Mo 镀层中并产生了协同效应。由于 2 种颗粒电导率的差异，高电导率的 TiN 颗粒在沉积过程中可以迅速嵌入到金属基体中，增加了金属离子在阴极上的放

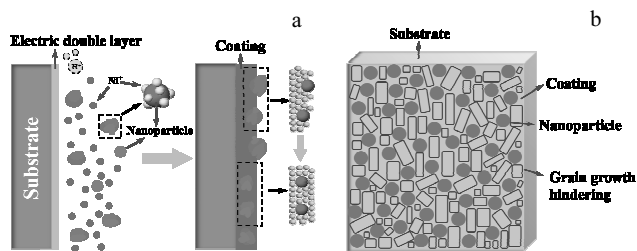


图 9 电沉积过程模型及纳米复合镀层中的晶粒细化机理
Fig.9 Model of electrodeposition process (a) and grain refinement mechanism in nanocomposite coating (b)

电和还原的有效面积。而作为半导体颗粒的 SiC 在沉积过程中到达阴极表面并随着金属离子放电还原被包埋在镀层中。在多种纳米颗粒混合的混合电解质中，导电颗粒的存在增强了非导电颗粒的共沉积^[34]。通过改变电流密度和占空比，更多的 SiC/TiN 纳米颗粒被带电离子包裹并在镍离子还原的过程中被埋入到镀层中，颗粒的存在对晶粒的生长起到了抑制作用。另外，覆盖在镀层表面的大量 SiC 和 TiN 纳米颗粒有效地减小了镀层与腐蚀介质的接触并有效地防止了腐蚀孔洞的增大，提高镀层耐蚀性。

3 结 论

1) 采用脉冲电沉积成功在铝合金表面制备 SiC/TiN 颗粒增强 Ni-Mo 纳米复合镀层。纳米颗粒的加入使 Ni-Mo 镀层由金字塔形向胞状结构转变。通过调整平均电流密度和占空比，在 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，20%下制备的纳米复合镀层表面致密均匀。

2) 纳米复合镀层具有面心立方结构。随着纳米颗粒的加入，镀层晶粒尺寸从 29.86 nm 减小至 22.79 nm 并在 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，20%时制备镀层晶粒最小且纳米颗粒的复合量最高。

3) 纳米颗粒的掺入提高了镀层的耐蚀性，与 Ni-Mo 镀层相比，在电流密度为 4、8、12 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 和占空比为 40%、60%下制备的 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层腐蚀电流密度分别降低了 34%、42%、19%、38%和 21%。特别是在电流密度为 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，占空比为 20%下所制备的纳米复合镀层表现出最好的耐蚀性。SiC 和 TiN 颗粒的加入作为物理屏障有效地减少腐蚀液对基体涂层的腐蚀，并抑制了镀层的局部腐蚀。

4) 随着 SiC/TiN 颗粒的加入，特别是在电流密度为 $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ，占空比为 20%下所制备的复合镀层的显微硬度提高到 4630 MPa，磨损率降低到 7.6×10^{-4}

mm³/N·m。均匀分布的纳米颗粒在磨损过程中起着承载应力的作用, 有效地提高了涂层的耐磨性。

5) 在共沉积过程中, 带电离子吸附在纳米颗粒上在电场力的作用下向阴极迁移, 在阴极表面放电成核生长并将颗粒埋入镀层内。通过提高电流密度, 阴极极化的增大促进了纳米颗粒的复合, 通过提高形核率减小临界形核半径, 起到细化晶粒的作用。

参考文献 References

- [1] Lelevic Aleksandra, Frank C Walsh. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 378(25): 124-803
- [2] Cai Fei, Jiang Chuanhai. *Applied Surface Science*[J], 2014, 292(15): 620
- [3] Huang Paochang, Hou KungHsu, Sheu Hunghua et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 258(15): 639
- [4] Zehnder Thomas, Jörg Patscheider. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 133-134: 138
- [5] Nayebpashae N, Seyed Hossein Seyedein, Mohammad Reza Aboutalebi et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 291(15): 103
- [6] Dong Dong, Chen Xinhua. *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(15): 7051
- [7] Lee TingRuei, Chang Liuwen, Chen Chih-Hsiung. *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 207(25): 523
- [8] Xiong Wenjing, Ma Minyu, Zhang Jin et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 381(15): 125-167
- [9] Zhou Yinhua, Xie Faqin, Wu Xiangqing et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 699(30): 366
- [10] Chee Tong John Low, Richard Wills, Frank C Walsh. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(12): 371
- [11] Ming-Der Ger. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2004, 87: 67
- [12] Xia Fafeng, Liu Chao, Wang Feng et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 490(4): 431
- [13] Ardakani S Rahemi, Afshar Abdollah, Sadreddini Sina et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2017, 189(1): 207
- [14] Alex Lanzutti, Maria Lekka, Carla de Leitenburg et al. *Tribology International*[J], 2019, 132: 50
- [15] Muhammet kartal, Ismail Buyukbayram, Ahmet Alp et al. *Materials Today: Proceedings*[J], 2017, 4(7): 6982
- [16] Gui Wanglin(桂王林), Chen Ji(陈吉), Cui Xiao(崔霄). *Materials Protection(材料保护)*[J], 2018, 51(1): 72
- [17] Goldasteh H, Rastegari Saeed. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 259: 393
- [18] Pinelopi Gyftou, Evangelhia Angelos Pavlatou, Nicholas Spyrellis. *Applied Surface Science*[J], 2008, 254(25): 5910
- [19] Agnieszka Bigos, Ewa Betowska-Lehman, Eva Garcia-Lecina et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 726(5): 410
- [20] Ignacio Tudela, Zhang Yi, Madan Pal et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 264(25): 49
- [21] Guo Chao, Zuo Yu, Zhao Xuhui et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(15): 3246
- [22] Morteza Alizadeh, Hamed Safaei. *Applied Surface Science*[J], 2018, 456(31): 195
- [23] Yuan Xuetao, Wang Xu, Sun Dongbai et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(1): 1895
- [24] Seyed Ahmad Lajevardi, Taghi Shahrabi. *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(1): 6775
- [25] Pang Yuanfang(彭元芳), Zhao Guopeng(赵国鹏), Liu Jianping(刘建平) et al. *Electroplating & Finishing(电镀与涂饰)*[J], 2003, 22(5): 7, 53
- [26] Zhou Baiyang(周白杨), Gao Chenghui(高诚辉), Li Xiaofeng(李晓峰). *Journal of Fuzhou University, Natural Science Edition(福州大学学报, 自然科学版)*[J], 1997, 25(2): 70
- [27] Damla Eroglu, Alan C West. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2013, 160(9): 354
- [28] Ahmed Hefnawy, Nehal Elkhoshkhany, Essam A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 735(25): 600
- [29] Babak Bakhit, Alireza Akbari. *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(15): 4964
- [30] Babak Bakhit, Alireza Akbari, Farzad Nasirpour et al. *Applied Surface Science*[J], 2014, 307(15): 351
- [31] Chen Xiaohua, Chen Shuangsheng, Xiao Nanjing et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 191(21): 351
- [32] Li Baosong, Zhang Weiwei, Li Dandan et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2019, 229(1): 495
- [33] Zhang Yubi(张玉碧), Gao Xiaoli(高小丽), Wang Dongzhe(王东哲) et al. *Materials Protection(材料保护)*[J], 2011, 44(6): 18
- [34] Periene N, Cesuniene A, Matulionis E. *Plating and Surface Finishing*[J], 1994, 81(10): 68

SiC/TiN Particles Reinforced Ni-Mo Nanocomposite Coating Prepared by Pulse Electrodeposition

Xu Yiku, Fan Mingyuan, Luo Yuqing, Zhao Qinyang, Chen Yongnan, Hao Jianmin
(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: A SiC/TiN particle reinforced Ni-Mo nanocomposite coating was prepared on the surface of 6061 aluminum alloy by pulse electrodeposition technique. By introducing SiC and TiN nanoparticles into the coating and changing the average current density and duty cycle of electrodeposition, the microstructure of the composite coating was adjusted, and the film formation process and grain refinement mechanism of the nanoparticle-enhanced coating were analyzed. The relationship between the microstructure of composite coating and the corrosion resistance and wear resistance was studied. The results show that the addition of double nanoparticles results in a shift of the coating structure from conical to cellular, and the grain size is reduced from 29.86 nm to 22.79 nm. The coatings prepared at current density of $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ are the most homogeneous and dense with the highest SiC/TiN particle complexes of 1.3wt% and 3.1wt%, respectively. The coating exhibits (111) preferred orientation and typical fcc structure, with nanoparticles uniformly dispersing in the Ni-Mo matrix. The corrosion behavior of the coatings was investigated by Tafel polarization and immersion test. Compared with the corrosion current density of Ni-Mo composite coating of $7.08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, the corrosion current densities of Ni-Mo/SiC-TiN nanocomposite coatings prepared at current densities of 4, 8, 12 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ and duty cycle of 40% and 60% are 4.68, 4.12, 5.75, 4.37 and 5.53 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, which are reduced by 34%, 42%, 19%, 38% and 21%, respectively. In particular, the nanocomposite coatings prepared at the current density of $8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ and the duty cycle of 20% exhibits the best corrosion resistance. Compared with Ni-Mo coating, the introduction of SiC/TiN particles significantly improves the wear resistance of the coating. In addition, the mechanism of pulsed co-deposition was discussed.

Key words: Ni-Mo coating; pulse electrodeposition; nanoparticles; corrosion resistance

Corresponding author: Xu Yiku, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, E-mail: E-mail: xuyiku23@hotmail.com