

# 纳米金属陶瓷复合层多步电沉积工艺及性能

李智, 胡德枫, 葛毓立, 宋万彤, 刘崇宇

(大连大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116622)

**摘要:** 为提高纳米金属陶瓷复合沉积层性能, 采用多步电沉积工艺在合金钢表面制备 Ni-TiN-GO (氧化石墨烯) 复合沉积层, 分析其组织结构、成分、显微硬度、耐磨性和耐蚀性, 确定最适宜的多步电沉积工艺, 在此基础上对沉积层进行后处理, 探究后处理对沉积层耐蚀性的影响。结果表明: 三步电沉积工艺获得的沉积层组织性能最好, 沉积层与基体结合紧密, 厚度为 24.6  $\mu\text{m}$ , 表面均匀致密, 晶粒尺寸约为 20 nm, 晶粒表现为 (111) 和 (200) 晶面双择优取向; 沉积层显微硬度 (HV) 为 22 044.51 MPa, 摩擦系数为 0.8, 磨损机制以微弱磨粒磨损为主; Tafel 极化曲线测试表明, 三步电沉积层自腐蚀电位为 -0.677 V, 自腐蚀电流密度为  $1.71 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ , 96 h 盐雾试验后, 沉积层表面无明显变化; 后处理后, 三步电沉积层自腐蚀电位正移 60 mV, 自腐蚀电流密度下降 1 个数量级。

**关键词:** 多步电沉积; 纳米金属陶瓷复合层; 后处理; 组织性能

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2023)06-2227-09

纳米复合电沉积工艺简单、操作方便, 通过在沉积液中加入纳米颗粒, 在电场作用下即可实现基质金属和纳米颗粒共沉积, 所制备的纳米金属陶瓷复合层具有优异的耐磨性、耐蚀性和抗高温氧化性能被广泛应用<sup>[1]</sup>。为获得具有致密微观结构和优异性能的纳米金属陶瓷复合沉积层, 国内外的研究主要集中在纳米复合电沉积制备工艺<sup>[2-3]</sup>、复合沉积的过程机制<sup>[4-5]</sup>和纳米颗粒在沉积层中的增强作用机制方面<sup>[6-7]</sup>, 但目前仍无法完全解决单层沉积层具有针孔缺陷的问题。

多步沉积是提高电沉积层致密度和进一步改善其性能的有效方法<sup>[8-9]</sup>, 其优点为: 由于各层沉积时底层形貌不同, 晶体结构有差异, 可以有效减少沉积层应力集中, 避免裂纹和变形的产生; 各层在生长的过程中会出现交叉生长, 层与层间位错增加, 可以有效提高沉积层的强度和硬度; 各层晶粒大小不同, 外层较小的晶粒会填充在内层晶粒较大的沉积层表面, 不仅使沉积层孔隙率最小化, 也提高了其厚度, 延长并阻碍腐蚀介质的侵入, 有效提高沉积层的耐蚀性; 各层由于组织结构差异, 存在不同的电位差, 当腐蚀介质浸入沉积层时, 可以有效延缓其向基材的腐蚀速率<sup>[10-13]</sup>。

为进一步提高沉积层耐蚀性, 需对沉积层进行后处理, 可通过介质的作用使其表面变为不活泼态。目前逐渐使用无铬处理替代有污染的铬酸盐处理<sup>[14-16]</sup>, 其中有

机酸具有低的表面能, 其烷基长链可以和沉积层表面金属离子化学键合, 起到减少与腐蚀介质接触面积的作用<sup>[17]</sup>, 具有工艺简单、成本低、稳定性好的优点。

本研究采用多步电沉积在合金钢表面制备 Ni-TiN-GO 复合沉积层, 对比分析一步至四步电沉积获得沉积层的组织性能, 确定最适宜的多步电沉积工艺, 在此基础上对沉积层进行肉豆蔻酸浸泡后处理, 探究后处理对沉积层耐蚀性的影响。

## 1 实验

本试验阴极采用合金钢 (PCrNi3), 试样尺寸 20 mm×20 mm×2 mm; 阳极采用尺寸 50 mm×40 mm×3 mm 且纯度大于 99% 的电解镍板, 极间距 25 mm。试验具体工艺如下: 磨平抛光: 分别采用 360#、600#、800#、1000#、1200#、1500# 及 2000# 水磨砂纸对试样表面进行打磨并抛光, 采用乙醇超声清洗 10 min。除油除锈: 试样在 65  $^{\circ}\text{C}$  含 80~100 g/L 的 NaOH 和 50~60 g/L 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  混合溶液中浸泡 15~20 min, 利用碱性溶液的皂化作用对试样进行除油除锈处理。活化: 在专用活化液中活化 30~60 s, 清洗后烘干备用。电沉积: 电沉积液 pH 为 3.8~4.5, 试验前沉积液需同时进行 1 h 机械搅拌和超声波震荡, 以确保纳米粒子充分均匀分散, 具体组分见表 1 (化学试剂均为分析纯试剂)。后处理: 复合沉积层置于 70  $^{\circ}\text{C}$  下熔融的肉豆蔻酸中浸

收稿日期: 2022-06-15

基金项目: 国防科技重点实验室基金 (6142005180302)

作者简介: 李智, 女, 1972 年生, 博士, 副教授, 大连大学机械工程学院, 辽宁 大连 116622, E-mail: lizhi@dlu.edu.cn

泡 2 h 并烘干。

电沉积试验采用设备包括 KDY-III型脉冲电镀电源、KQ-300VDE 型超声波发生器、JJ-1(A)型精密增力电动搅拌器。课题组前期确定的最佳电沉积工艺参数为：阴极电流密度为 4 A/dm<sup>2</sup>、脉冲占空比为 40%、超声波功率为 180 W、超声波频率为 45 和 80 kHz 交替作用时间为 20 和 10 s、机械搅拌速率为 300 r/min、沉积温度为(50±2) °C、沉积时间 60 min<sup>[18]</sup>。基体活化后，在最佳电沉积工艺参数下，进行一步至四步电沉积，各步电沉积间隔 1 h。

采用 4XC 型双目倒置金相显微镜、S-4800 型高分辨场发射扫描电镜和 F200X 透射电子显微镜对复合沉积层进行组织形貌分析；采用捷克 TESCAN MIRA LMS 型扫描电子显微镜附带的能谱仪 (EDS) 进行元素半定量分析；采用 Smart Lab9KW 型 X 射线衍射分析仪测试沉积层结构和晶粒取向，管压 20 kV，电流 30 mA，扫描步长和扫描速度分别为 0.01°和 5°/min；采用 HVS-1000B 型数显式显微硬度计对沉积层的显微硬度进行测试，加载载荷为 0.49 N，保持时间为 10 s，在沉积层表面选取均匀分布的 5 个点进行测定，取其平均值作为显微硬度值；采用 CFT- I 型材料表面性能综合测试仪进行摩擦磨损试验，加载载荷为 20 N，试验时间 30 min，运行速度 400 r/min，往复长度 5 mm，采样频率 10 Hz，并结合 3D 测量激光共聚焦显微镜 (LEXT) 对磨痕形貌进行观察；采用 CHI-660E 型电化学工作站测绘镀层塔菲尔曲线，测试系统采用三电极体系：工作电极为待测样品 (暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>)、辅助电极为铂片电极、参比电极为饱和甘汞电极，将三电极浸入 3.5%NaCl 溶液中，测试温度为 25 °C，动电位扫描区间为自腐蚀电势加减 0.5~1 V，并以 1 mV/s 扫描速度进行扫描；根据 GB/T10125-2012 人造气氛腐蚀试验-盐雾试验标准对沉积层进行盐雾试验，盐溶液为

5%NaCl 溶液，沉积量为 18 mL/ (80 cm<sup>2</sup>·h)，试验环境温度 35 °C，连续喷雾 96 h 后记录沉积层表面形貌变化。

## 2 结果与分析

### 2.1 沉积层组织结构分析

图 1 是一到四步电沉积制备的纳米金属陶瓷复合层的金相显微组织形貌。可见，一步电沉积层较薄，依然可见基体打磨后的划痕，表面不平整，致密度较差，存在尺寸较大的缺陷；两步电沉积层表面趋于平整，但沉积层表面分布不均匀，缺陷数量与一步电沉积层相差不大；三步电沉积层表面均匀平整，缺陷数量减少；电沉积增加至四步时，沉积层表面又变得粗糙，缺陷逐渐增多。

图 2 是一到四步电沉积制备的纳米金属陶瓷复合沉积层 SEM 表面形貌。从图中可以看出，由于第二相粒子优异的导电性使得局部电流密度增加，沉积层表面具有微凸结构<sup>[19]</sup>。其中一步电沉积层平整度较差，表面有较大尺寸的凸起产生，存在较大孔隙；两步电沉积层表面凸起的数量不断增加，尺寸较小，在沉积层中均匀分布，表面较为光滑平整，但仍然存在少量孔洞；三步电沉积层表面凸起数量显著增加，尺寸最小，平整均匀分布，未见孔隙等明显缺陷存在，其原因如下：缺陷位置存在晶格畸变，自由能较高，此处形核时形核功降低，

表 1 电沉积液组分

Table 1 Composition of electrodeposition bath	
Composition	Content/g L <sup>-1</sup>
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	300
NH <sub>4</sub> Cl	15
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OSO <sub>3</sub> Na	0.1
GO	0.3
Nano-TiN	Appropriate
Additive	Appropriate

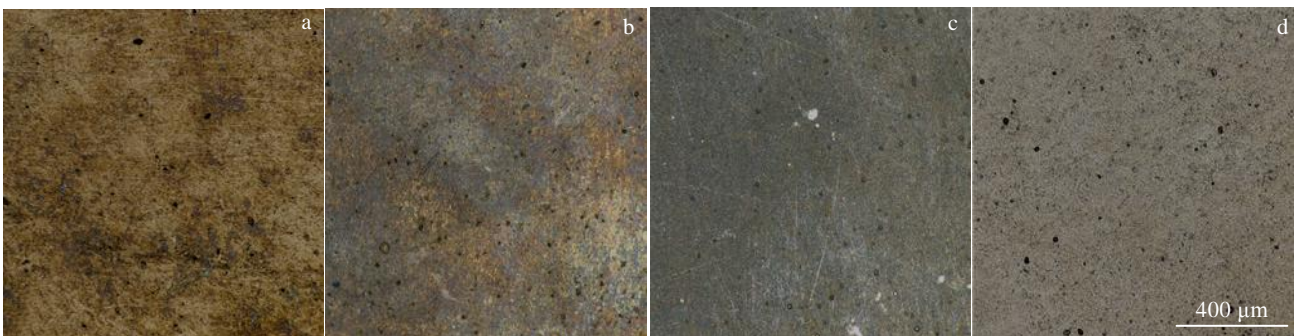


图 1 多步电沉积层金相形貌

Fig.1 Metallographic morphologies of different multi-step electrodeposited coatings: (a) one-step, (b) two-step, (c) three-step, and (d) four-step

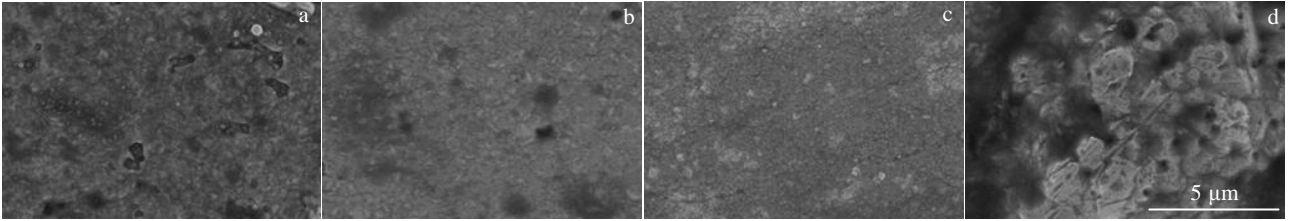


图 2 多步电沉积层 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of different multi-step electrodeposited coatings: (a) one-step, (b) two-step, (c) three-step, and (d) four-step

易于形核；相关研究表明<sup>[20]</sup>，阴极过电位是金属电沉积过程的驱动力，表面缺陷处的放电速率要大于平整表面，因此缺陷处的过电位会大于周围区域，金属原子会在缺陷处优先成核，使表面缺陷减少；纳米粒子在超声射流的作用下，能优先占据吸附和填充空位、晶界等高能缺陷位置，最终演变为异质形核位点，起到异质形核作用，使晶粒得到细化<sup>[21]</sup>。四步电沉积时，沉积层表面粗糙不平整，且出现较多不规则的团聚体，原因在于多步电沉积尽管使得沉积层内缺陷不断被覆

盖，但随着层数的增加沉积层过厚，导致层间结合变弱，由于超声波的震荡作用，沉积层出现脱落现象。

由于一步至三步电沉积后沉积层表面平整均匀，对其进行截面金相和 SEM 形貌测试，结果如图 3 所示。一步电沉积层较薄（8.64 μm），两步电沉积层厚度增加至 16.56 μm，三步电沉积层厚度进一步增加为 24.6 μm。由 SEM 形貌可见沉积层与基体结合良好，无裂缝，截面结构致密均匀，层与层间未见明显分界线，说明未有氧化物夹杂，层间结合良好。

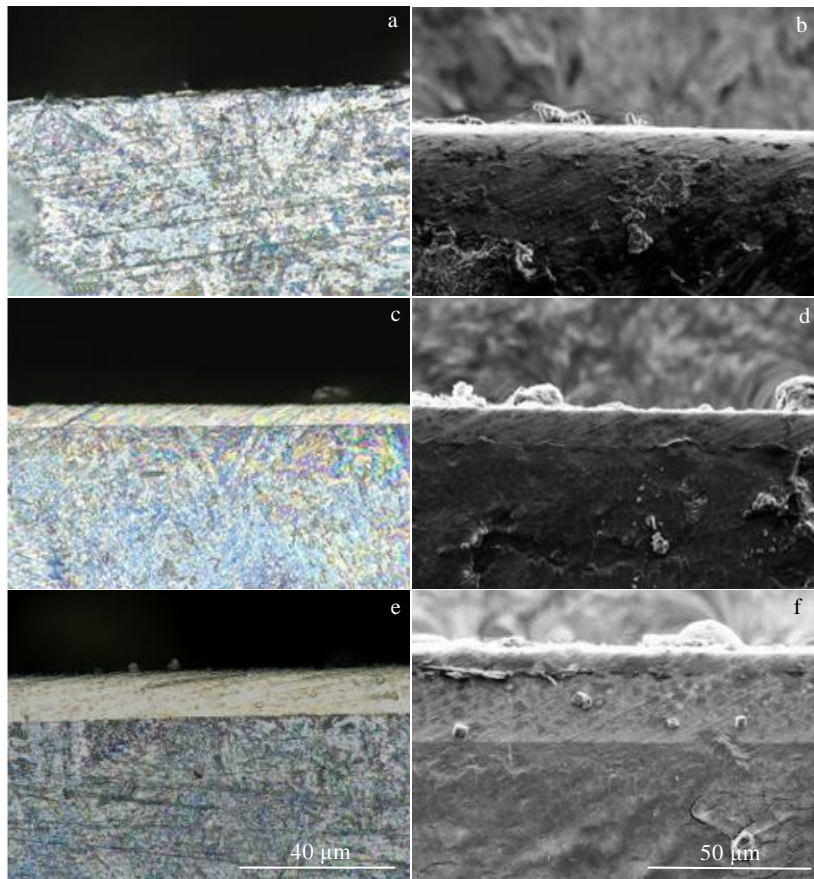


图 3 一到三步电沉积层截面组织形貌

Fig.3 Sectional OM (a, c, e) and SEM (b, d, f) morphologies of different multi-step electrodeposited coatings: (a, b) one-step, (c, d) two-step, and (e, f) three-step

由于三步电沉积层表面最为平整,具有较大厚度,通过 TEM 进一步对其微观结构进行表征。由图 4a 可见,黑色纳米粒子被紧密地包覆于基质金属中,未见孔隙、裂纹存在,结合良好;从 HRTEM 像图 4b 中可见,晶粒尺寸平均在 20 nm (白色区域),晶界处伴有几纳米的黑色物质,分析认为<sup>[22]</sup>,在超声作用下,会产生局部高温高压状态,该条件下可能会促使纳米粒子部分固溶到 Ni 晶粒中形成固溶体,当超过溶解度极限时会形成过饱和固溶体,最终会沿晶界等高能缺陷区析出弥散相<sup>[23-24]</sup>,起到析出强化以及钉扎晶界,防止开裂的作用。

图 5 为纳米金属陶瓷复合沉积层的 XRD 图谱。从图中可以看出,沉积层中主要存在 Ni 相, TiN 和 GO 由于本身为纳米尺寸且添加量较少,分散程度高,没有明显的对应衍射峰出现,其中 44.48°、51.83°、76.58°处的衍射峰分别对应 Ni 相的 (111)、(200)、(220)晶面。多步电沉积后衍射峰半高宽无明显变化,说明多步电沉积对晶粒尺寸大小无较大影响;对沉积层的织构进行观察,可见多步电沉积使沉积层晶粒取向由 (111) 向 (200) 改变,(200) 晶面出现先增强后减弱的现象,这主要是因为,初始沉积时,成核后晶面取向与面心立方 Ni 的 (111) 晶面是相匹配的,

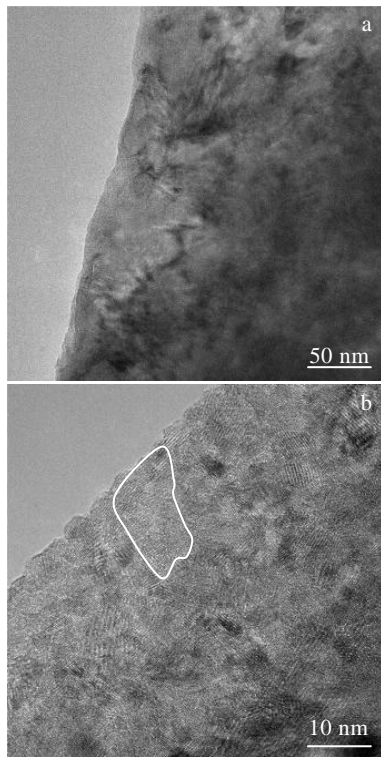


图 4 三步电沉积层 TEM 及 HRTEM 像

Fig.4 TEM (a) and HRTEM (b) images of three-step electrodeposited coating

多步电沉积后,第二相颗粒提供了更多的形核区域,以及外层受到底层形貌和缺陷的影响,沉积层晶面取向变得与 (111) 晶面不匹配,出现 (200) 晶面的择优取向。相关研究表明<sup>[25]</sup>, (111) 晶面代表沉积层强度和硬度,而 (200) 面代表沉积层塑性和韧性,一步电沉积层的 (200) 晶面衍射强度最弱,说明沉积层具有较高的强度和硬度,多步电沉积对沉积层 (111) 晶面的择优取向无明显影响,而对 (200) 晶面影响显著,说明多步电沉积会影响沉积层的塑性和韧性。三步电沉积时表现出双择优取向,说明细晶强化使沉积层在保持高强度、硬度的同时具有优异的塑性和韧性,结合三步电沉积层均匀平整的表面形貌,可以推断其性能最佳。

### 2.2 沉积层显微硬度分析

表 2 为纳米金属陶瓷复合沉积层的显微硬度值。从表 2 中可以看出,一步至三步电沉积时,沉积层的显微硬度(HV)从 15 965.18 MPa 上升到最大值 22 044.51 MPa,硬度提高了 38%。一方面,纳米粒子作为异形形核位点使沉积层致密度提高,纳米粒子也会吸附钉扎在晶界间,阻碍晶界滑移的同时吸收并减少晶粒生长所释放出来的生长应力或热应力<sup>[22]</sup>;另一方面,沉积层晶粒尺寸小,可以保证单位体积内承受外力作用的晶粒数目增加,塑性变形由更多晶粒承担;晶粒尺寸小也进一步提高了沉积层的晶界数量,晶界处存在较多的杂质和缺陷,并且原子排列规则性较差,位错和裂纹在滑移和扩展过程中阻碍增加,沉积层的强度和硬度提高<sup>[26]</sup>。继续增加至四步电沉积时,沉积层显微硬度降低至 17 348.45 MPa,层数过多结合变差,沉积层表面疏松,导致硬度降低。

### 2.3 沉积层耐磨性分析

由于三步电沉积层硬度最大,进一步对其进行摩擦磨损测试,图 6 为摩擦系数曲线。可以看出,在摩擦试验初期,摩擦系数急剧增加,这是因为随着摩擦

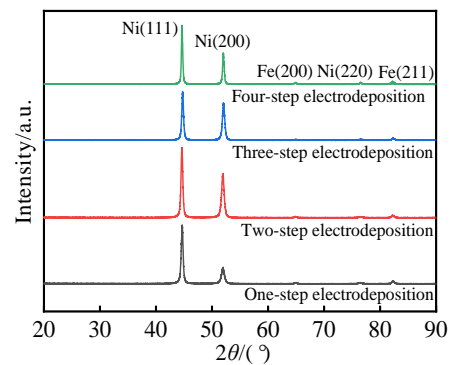


图 5 不同复合电沉积层 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of different composite electrodeposited coatings

表 2 不同电沉积工艺下沉积层显微硬度

Table 2 Microhardness of coatings under different electrodeposition processes

Electrodeposition step	Microhardness, HV/ $\times 9.8$ MPa
One-step	1629.10
Two-step	1743.74
Three-step	2249.44
Four-step	1770.25

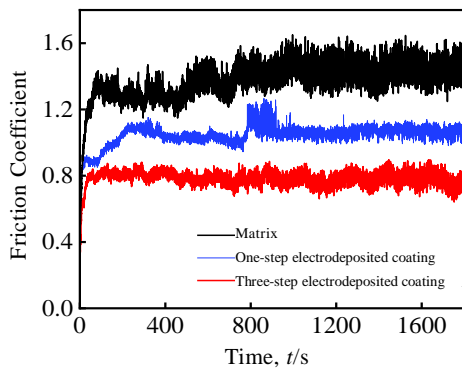


图 6 基体和复合电沉积层的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of matrix and composite electrodeposited coatings

过程的进行，沉积层表面的微观凸起由宏观的整体接触变为弥散的微观接触，随着摩擦表面发生塑性变形，位错阻碍增加，摩擦系数趋于稳定。对比可知，三步电沉积层的摩擦系数（0.8）较基体和一步电沉积层明显下降。一方面，沉积层晶粒细小，细晶强化<sup>[27]</sup>作用使得沉积层硬度显著上升进而提高了耐磨性；另一方面多步电沉积层中纳米粒子提供大量形核位点使沉积层表面平整致密，减少了磨损时的接触面积<sup>[28]</sup>；另外，GO 是目前所知硬度最大的纳米碳材料之一的石墨烯的衍生物，GO 具有自润滑作用，摩擦时 GO 可以脱离沉积层进入磨痕，摩擦时更趋向于滑移，削弱了对沉积层的剪切力，抑制了裂纹的产生与生长，从而降低摩擦系数<sup>[29]</sup>。

对于图 7 所示的摩擦磨损形貌，由于承受正压力和切向摩擦力反复作用，加之摩擦过程中温度升高，基体抵抗塑性变形能力逐渐减弱，表面变形严重，磨痕较深，形成局部大面积片状撕裂脱落现象，主要以严重粘着磨损为主；一步电沉积层表面布满磨粒并存在局部脱落现象，其磨粒主要来源于热疲劳所形成的磨屑和氧化物的脱落，磨粒在摩擦过程中充当磨料加剧了表面磨损，热疲劳使沉积层失效，造成了局部脱落，因此磨损机制主要以磨粒磨损为主，并伴随微弱的粘着磨损；三步电沉积时，沉积层未出现明显脱落

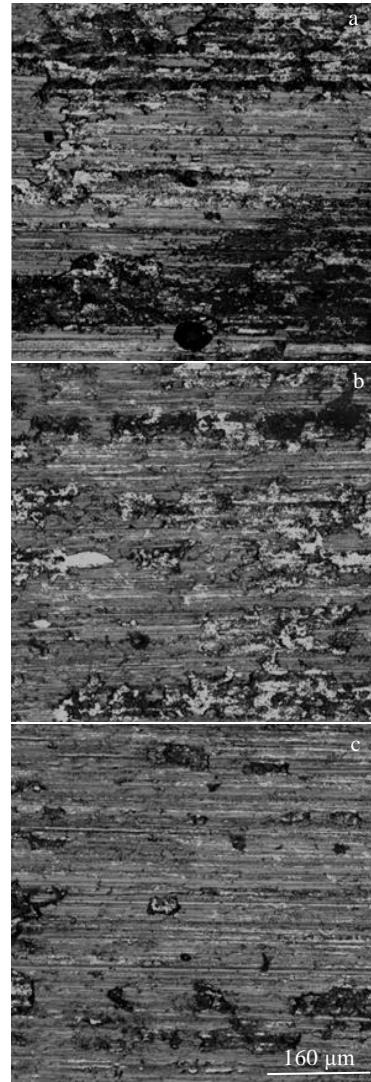


图 7 基体和复合电沉积层表面摩擦磨损形貌

Fig.7 Surface morphologies of matrix and composite electrodeposited coatings after friction and wear: (a) matrix, (b) one-step electrodeposited coating, and (c) three-step electrodeposited coating

现象，磨痕较浅，只有少部分磨屑产生，分析认为<sup>[24]</sup>，三步电沉积层表面平整致密，干摩擦过程中，纳米粒子逐渐裸露于接触表面，起初充当固体磨粒，随着摩擦温度的升高，裸露的纳米粒子会与磨损产物弥散混合，起到固体润滑剂的作用从而减缓磨损，因此三步电沉积层磨损方式主要为轻微磨粒磨损，这表明三步电沉积可以有效提高沉积层对外力的承载能力和抗塑性变形能力。

2.4 沉积层耐蚀性分析

图 8 为制备的纳米金属陶瓷复合沉积层的极化曲线，其拟合结果见表 3。自腐蚀电位为热力学参数，

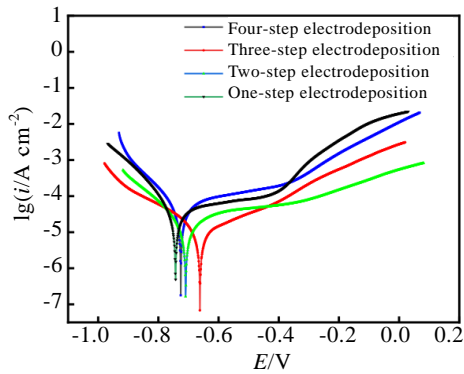


图 8 多步电沉积对沉积层极化曲线的影响

Fig.8 Effects of multi-step electrodeposition on polarization curve of electrodeposited coatings

表 3 不同电沉积工艺下多步沉积层极化曲线拟合结果

Table 3 Polarization curve fitting results of different multi-step electrodeposited coatings

Electrodeposition step	Corrosion potential/V	Corrosion current density/ $\times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$
One-step	-0.726	4.24
Two-step	-0.710	3.71
Three-step	-0.677	1.71
Four-step	-0.746	3.91

自腐蚀电位的正负代表了沉积层发生腐蚀的倾向，自腐蚀电位越正，沉积层腐蚀的倾向性越小；自腐蚀电流密度为动力学参数，代表了沉积层在腐蚀介质中发生腐蚀反应速度的快慢，自腐蚀电流密度越小，沉积层腐蚀速率越慢。因此，沉积层的自腐蚀电位越正、自腐蚀电流密度越小，沉积层的耐腐蚀性能就越好。

从图 8 和表 3 中可以看出，在一步和四步电沉积时，自腐蚀电位负移较大，自腐蚀电流密度也较高，表明沉积层发生腐蚀倾向变大且腐蚀速率较大，沉积层耐蚀性差；两步电沉积时，自腐蚀电位较一步电沉积正移，沉积层发生腐蚀的倾向降低，自腐蚀电流密度降低，表明沉积层腐蚀速率开始下降，耐腐蚀性能得到改善；当三步电沉积时，对应的极化曲线偏向于正电位程度最大，腐蚀电流密度下降明显，达到  $1.71 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ 。这表明沉积层腐蚀速率显著降低，不容易发生腐蚀，这是由于三步电沉积时，纳米粒子可以有效地减少沉积层与腐蚀介质的接触面积，而且所得沉积层晶粒尺寸为纳米量级，晶界数量多，当沉积层受到腐蚀，晶界可为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  等腐蚀产物提供大量形核点，有利于形成均匀致密的腐蚀产物钝化层<sup>[30-31]</sup>，阻止进一步腐蚀，另外，各层相互重叠在一起不仅可以阻碍腐蚀离子的传输，而且组织结构有差异导致各层

电位差不同，当腐蚀介质进入沉积层后，腐蚀方向会发生改变，一定程度上延缓其向基体的腐蚀速率<sup>[32]</sup>。为进一步测试三步电沉积层的耐蚀性，对其进行 96 h 中性盐雾试验，腐蚀后 SEM 形貌如图 9 所示。可见，基体表面腐蚀严重，出现明显的腐蚀裂纹及腐蚀凹坑；一步电沉积层表面发生了应力腐蚀开裂，由于一步电沉积层表面是多孔且粗糙的，大量的腐蚀产物不能均匀附着于表面，因此会产生大量局部点蚀；而三步电沉积层表面较为致密，未见明显变化，表面只附着少量黑色腐蚀产物。因此，三步电沉积可以有效地阻挡腐蚀介质进入沉积层内部，为基体提供良好保护。

### 2.5 后处理对三步电沉积层耐蚀性的影响

为进一步提高三步电沉积层的耐蚀性，对其进行后处理，图 10 为沉积层置于熔融的肉豆蔻酸中浸泡 2 h 前后的表面形貌和 EDS 元素面分布。

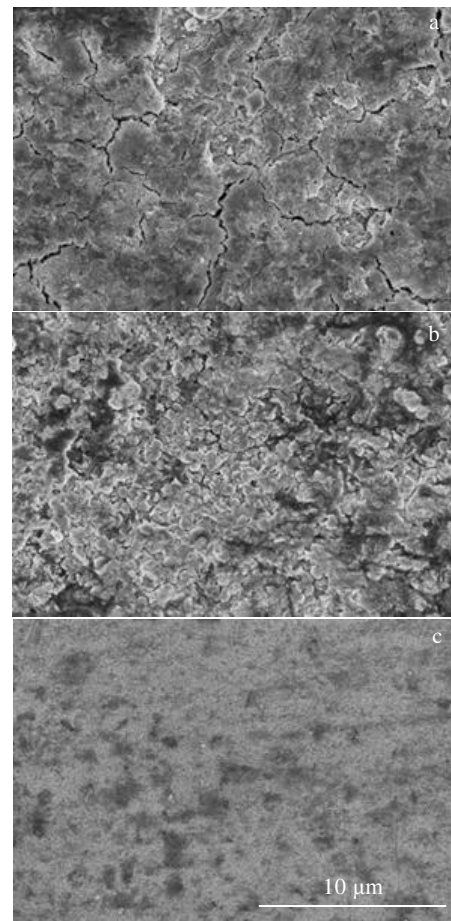


图 9 基体和复合电沉积层盐雾试验后表面 SEM 形貌

Fig.9 SEM morphologies of matrix (a) and composite electrodeposited coatings (b-c) after salt spray test: (b) one-step electrodeposited coating and (c) three-step electrodeposited coating

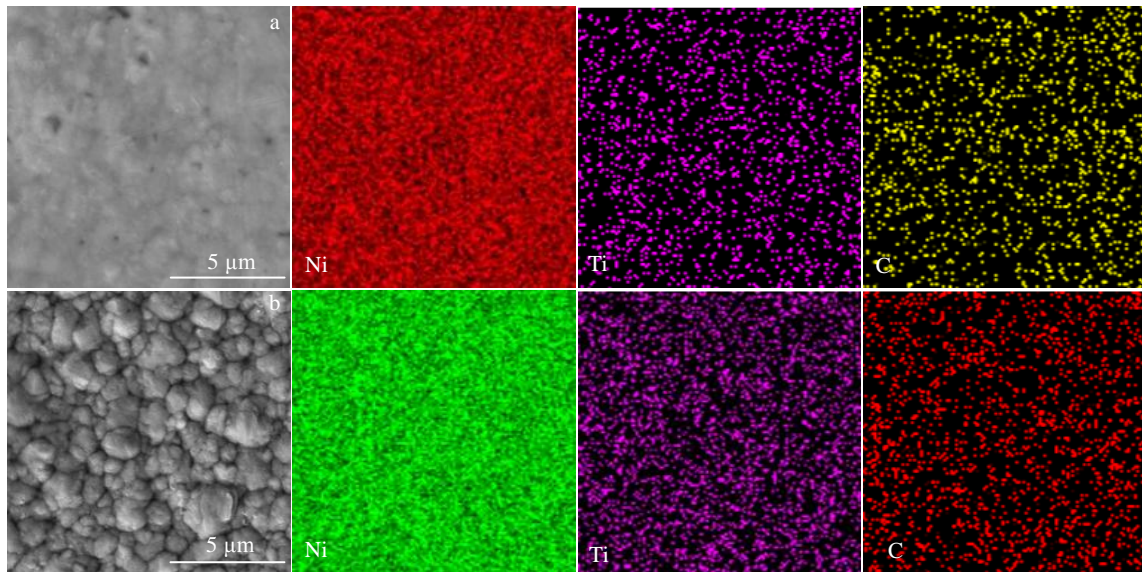


图 10 经后处理前后三步电沉积层的 SEM 形貌及 EDS 元素面分布

Fig.10 SEM morphologies and EDS element distributions of three-step electrodeposited coating before (a) and after (b) myristic acid post-treatment

表 4 经后处理后三步电沉积层的 EDS 元素分析结果

Table 4 EDS analysis results of three-step electrodeposited coatings before and after myristic acid post-treatment ( $\omega/\%$ )

Element	Before	After
Ni	87.43	80.18
Ti	1.33	0.54
C	11.24	19.28

表 5 三步电沉积层的极化曲线拟合结果

Table 5 Polarization curve fitting results of three-step electrodeposited coatings before and after myristic acid post-treatment

Coating	Corrosion potential/V	Corrosion current density/ $A\ cm^{-2}$
Without post-treatment	-0.677	$2.28 \times 10^{-5}$
Myristic acid post-treatment	-0.617	$3.03 \times 10^{-6}$

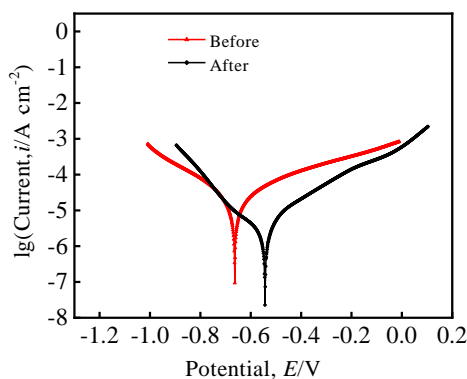


图 11 后处理对三步电沉积层极化曲线的影响

Fig.11 Effects of post-treatment on polarization curves of three-step electrodeposited coating

未经后处理的沉积层（图 10a）微观组织较为平整细密，但仍可见缺陷存在，经肉豆蔻酸后处理后（图 10b），可观察到排列较为规则的微凸形貌，肉豆蔻酸

本身为含 C 有机物，经 EDS 能谱分析结果（表 4）表明，后处理后沉积层 C 质量分数增加了 29%，因此可以推断该结构的形成主要是由于肉豆蔻酸中的十四烷基团和  $Ni^{2+}$  形成配位化合物，化学键合到沉积层表面<sup>[33,34]</sup>。

图 11 为三步电沉积层后处理前后的极化曲线，其拟合结果列于表 5。从图 11 及表 5 中可以看出，肉豆蔻酸修饰的沉积层自腐蚀电位较基体明显正移，经 70 °C 的肉豆蔻酸中浸泡 2 h 后，自腐蚀电流密度较基体下降 1 个数量级，表明后处理使沉积层耐蚀性得到显著提升，这种具有细小凸起的表面结构与腐蚀介质接触时可以形成空气层，有利于减少腐蚀介质与沉积层的接触面积，致使沉积层发生腐蚀的几率变小。

### 3 结 论

1) 本试验条件下，三步电沉积为最适宜的多步电沉积工艺，具体工艺参数为：阴极电流密度为  $4\ A/dm^2$ 、

脉冲占空比为 40%、超声波功率为 180 W、超声波频率为 45 和 80 kHz 交替作用时间为 20 和 10 s、机械搅拌速率为 300 r/min、沉积温度为 (50±2) °C、沉积时间 60 min, 依此工艺各步电沉积间隔 1 h。

2) 三步电沉积层表面最为均匀致密, 与基体结合紧密, 厚度为 24.6 μm, 晶粒尺寸约为 20 nm, 晶粒表现为 (111) 和 (200) 晶面的双择优取向; 其显微硬度(HV)为 22 044.51 MPa, 摩擦系数为 0.8, 以微弱磨粒磨损为主; 各层存在电位差, 能够改变腐蚀介质的腐蚀路径, 延缓腐蚀速率, 其腐蚀电位最正 (-0.677 V), 自腐蚀电流密度最小 ( $1.71 \times 10^{-5}$  A·cm<sup>-2</sup>), 经 96 h 盐雾试验后表面无明显变化。

3) 将三步电沉积层置于 70 °C 下熔融的肉豆蔻酸中浸泡 2 h, 自腐蚀电流密度较未处理沉积层下降 1 个数量级, 耐蚀性提高。

#### 参考文献 References

- [1] Ramadas R C, Satyappa B, Irappa S. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*[J], 2018, 48(12): 583
- [2] Lajevardi S A, Shahrabi T. *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(22): 6775
- [3] Kolle M K, Shajahan S, Basu A. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2022, 51(7): 3721
- [4] Ye M C, Ding T T, Zhou H *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2021, 31(6): 1842
- [5] Liu S B, Shohji I, Kobayashi T *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2021, 897: 115 582
- [6] Sarangi C K, Sahu B P, Mishra B K. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2020, 50(2): 265
- [7] Wang Ning(王宁). *Carbon Nanotubes Reinforced Nickel Matrix Composites Prepared by Electrodeposition and Their Properties*(电沉积制备碳纳米管增强镍基复合材料及其性能的研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020
- [8] Neethu R M, Chitharanjan H A. *Bulletin of Materials Science*[J], 2021, 44(2): 84
- [9] Cui Pengfei(崔鹏飞). *Preparation and Corrosion Resistance of Pulse Electrodeposited Ni-Based Multilayer Films*(脉冲电沉积 Ni 基多层膜的制备及耐蚀性研究)[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2021
- [10] Zhang Lan(张兰), Li Lei(李磊), Ma Huizhong(马会中) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2021, 50(20): 100
- [11] Cao Huan(曹欢). *The Study on Process of Electroplating Ni Multilayer Film on Mirror Stainless Steel*(镜面不锈钢带单面覆多层镍材料的工艺研究)[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015
- [12] Zeng Ming(曾鸣). *Preparation of Ni/Ni-P/Ni-Mo-P Multilayer Film on the Surface of Battery Steel Strip and Development of Experimental Equipment for Rack Plating*(电池钢带表面 Ni/Ni-P/Ni-Mo-P 多层膜的制备及挂镀实验装置研制)[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2021
- [13] Karimzadeh A, Sabour R A, Aliofkhaezrai M. *Tribology International*[J], 2020, 141(0): 105 914
- [14] Zhang Kaizhong(张凯钟). *Light Industry Science and Technology*(轻工科技)[J], 2019, 35(11): 38
- [15] Wu Huibin(吴慧斌), Xu Bing(徐冰), Tan Zhiqing(谭志清). *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2019, 47(23): 31
- [16] Yang Jinzhen(杨锦珍), Wang Rujie(汪汝杰), Ding Chenjin(丁晨锦) *et al. Technology Wind*(科技风)[J], 2020(22): 132
- [17] Ran Chaofan(冉超凡). *Preparation and Performance of Ni-rGO Superhydrophobic Composite Coating by Electrodeposition*(电沉积 Ni-rGO 超疏水复合镀层的工艺与性能研究)[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2019
- [18] Li Zhi(李智), Song Wantong(宋万彤), Chen Weirong(陈伟荣) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2021, 54(12): 104
- [19] Wei Guangning(魏广宁), Gao Erlong(高二龙), Ding Zhenguo(丁振国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(5): 1735
- [20] Hamann C H, Hamnett A, Vielstich W. Translated by Chen Yanxia(陈艳霞), Xia Xinghua(夏兴华), Cai Jun(蔡俊). *Electrochemistry*(电化学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010
- [21] Jin Hui(金辉). *Research on Preparation Technology and Properties of Ni-Co-Nanooxide Composite Coatings Fabricated with Ultrasonic Assisted Electrodeposition*(超声辅助电沉积 Ni-Co-纳米氧化物复合镀层的制备工艺及其性能研究)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2019
- [22] Zhou Xiaowei(周小卫). *Research on Nanocrystalline Ni Coating Reinforced with CeO<sub>2</sub> Nanoparticles on Ti-based Surface by Double Pulse Electrodeposition*(钛基金属表面双脉冲电沉积纳米 CeO<sub>2</sub> 增强镍基镀层的研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014
- [23] Wang H, Liu H J, He Y *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30(2): 1535
- [24] Fatih D, Mehmet U, Hasan A *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 400: 126 209



- [25] Wu Shuangquan(吴双全), Chu Xin(初 鑫), Jiang Renkang (江仁康) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(24): 24 080
- [26] Li You(李 优). *Preparation and Micro-Forming of Ni-based Nanomaterials Reinforced by Graphene Oxide(氧化石墨烯增强镍基纳米材料制备及微成形规律研究)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018
- [27] Zhang W W, Li B S, Ji C C. *Ceramics International*[J], 2019, 45(11): 14015
- [28] Ma Shuang(马 双). *Design and Properties Investigation of Ni-Mo Composite Coating Reinforced with Duplex Nanoparticles(双纳米颗粒增强 Ni-Mo 复合镀层制备及性能研究)*[D]. Xi'an: Chang'an University, 2020
- [29] Mehmet U, Hasan A, Erhan D *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 410: 126 942
- [30] Xu Yiku(徐义库), Fan Mingyuan(范铭远), Luo Yuqing(罗宇晴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(5): 1656
- [31] Wang Lianbo(王联波). *Investigation on Microstructures and Properties of Electrodeposited Ni-Ti-CeO<sub>2</sub> Composite Coatings(电沉积 Ni-Ti-CeO<sub>2</sub> 复合沉积层组织结构及性能研究)*[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2020
- [32] Li H W, Xing L L, Niu Y S *et al. Materials Research*[J], 2020, 23(6): 291
- [33] Shi Bihan(史笔函), Yan Ying(闫 莹), Zhou Hao(周 浩) *et al. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术)*[J], 2017, 29(5): 540
- [34] Qian Chen(钱 晨), Wang Hua(王 华). *Surface Technology(表面技术)*[J], 2019, 48(8): 165

## Multi-step Electrodeposition Process and Properties of Nano-cermet Composite Coating

Li Zhi, Hu Defeng, Ge Yuli, Song Wantong, Liu Chongyu

(School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

**Abstract:** In order to improve the properties of nano-cermet composite electrodeposited coatings, Ni-TiN-GO (graphene oxide) composite electrodeposited coatings were prepared on the surface of alloy steel by multi-step electrodeposition process. The microstructure, composition, microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of electrodeposited coatings were characterized and analyzed to determine the optimal multi-step electrodeposition process. On this basis, the coating was post-treated and the effect of post-treatment on the corrosion resistance of coating was studied. Results show that the microstructure and properties of the coating obtained by three-step electrodeposition are optimal. The electrodeposited coating has good bonding with the substrate and its thickness is 24.6  $\mu\text{m}$ . Additionally, the coating obtained by three-step electrodeposition has uniform and dense surface, and the grain size is about 20 nm. The grains show double preferred orientations of (111) and (200) planes. The microhardness (HV) of the electrodeposited coating is 22 044.51 MPa, and the friction coefficient is 0.8. The wear mechanism is mainly weak abrasive wear. The results of Tafel polarization curve test show that the corrosion potential of the three-step electrodeposited coating is  $-0.677\text{ V}$ , and the self-corrosion current density is  $1.71 \times 10^{-5}\text{ A cm}^{-2}$ . After salt spray test for 96 h, the coating morphology barely changes. After post-treatment, the self-corrosion potential of the three-step electrodeposited coating shifts positively of 60 mV, and the self-corrosion current density decreases by an order of magnitude.

**Key words:** multistep electrodeposition; nano-cermet composite coating; post-treatment; microstructure and properties

---

Corresponding author: Li Zhi, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, P. R. China, E-mail: lizhi@dlu.edu.cn