膜层材料与技术

换向脉冲喷射电沉积制备 Co-Cr_3C_2 复合镀层的工艺探讨

王猛[1]，谭俊[1,2]，吴迪[1]，兰龙[3]

（1.装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室，北京 100072;
2.装甲兵工程学院 表面工程重点实验室，北京 100072;
3.中国西安卫星测控中心 三亚航天测控站，海南 三亚 572427）

摘 要：目的 有效解决利用喷射电沉积在直流电流下制备的复合镀层存在的镀层表面粗糙，尤其当硬质颗粒尺寸达到微米级时，表面恶化程度尤为严重的问题。**方法** 将换向脉冲电流取代直流电流应用于喷射电沉积，制备颗粒尺寸达到微米级的 Co-Cr_3C_2 复合镀层，通过分析复合镀层组织形貌、硬度和耐磨性等，探讨换向脉冲电参数对复合镀层颗粒复合量、镀层表面粗糙度以及镀层性能的影响，并对其影响机理进行分析。**结果** 在保持颗粒较高含量复合的同时提高镀层表面平整度，通过控制脉冲电参数，制备出复合微米级 Cr_3C_2 颗粒平整、颗粒质量分数为 11%的 Co-Cr_3C_2 复合镀层。**结论** Cr_3C_2 颗粒的复合量越高，镀层性能越优异，但镀层表面也更加粗糙，换向脉冲电流的反向过程可发生共沉积的逆过程，利用脉冲电流不仅对复合镀层起到整平的作用，同时可以提高颗粒在复合镀层中分散的均匀性，使复合镀层的表面形貌以及性能均得到明显改善。

关键词：脉冲电沉积；喷射电沉积；钴基镀层；碳化铬；复合镀层；微米颗粒
中图分类号：TQ153.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)05-0135-08
DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.021

Discussion on the Process for Preparing Co-Cr_3C_2 Composite Coatings by Reverse Pulse Jet-electrodeposition

WANG Meng[1], TAN Jun[1,2], WU Di[1], LAN Long[3]

(1.Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China; 2.Key Laboratory for Surface Engineering, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China; 3.Sanya Space Observation, China Xi'an Satellite Control Center, Sanya 572427, China)

收稿日期：2016-02-01；修订日期：2016-02-29
Received：2016-02-01；**Revised**：2016-02-29
基金项目：装备预研基金（9140C850202100C85）
Fund：Supported by the Equipment Pre-research Fund Project (9140C850202100C85)
作者简介：王猛（1992—），男，天津人，硕士研究生，主要研究方向为金属电沉积。
Biography：WANG Meng（1992—），Male, Master graduated student, Research focus：metal electrodeposition.
通讯作者：谭俊（1961—），男，博士，教授，主要研究方向为材料表面工程。
Corresponding author：TAN Jun(1961—), Male, Ph.D., Professor, Research focus：material surface engineering.

ABSTRACT: Objective To efficiently solve the problem that the coating surface prepared by DC jet-electrodeposition is quite rough, and the surface deterioration degree is particularly serious when the hard particle size reaches micron grade. **Methods** Reverse pulse current was applied in jet-electrodeposition instead of DC to prepare the Co-Cr_3C_2 composite coatings which the size of Cr_3C_2 reaching micron grade. Through analyzing the composite tissue morphology and testing hardness, wear resistance and other performance parameters, the effect of commutation pulse electrical parameters on the composite coating particle composite coating, the roughness of the coating and the coating performance were discussed, and the influencing mechanism was analyzed. **Results** Using pulse current to prepare Co-Cr_3C_2 composite coating could improve the surface roughness while maintaining higher concentration of the particles. By controlling the pulse electric parameters, micron grade Co-Cr_3C_2 composite coating with particle content of up to 11% was prepared. **Conclusion** The higher the Cr_3C_2 particle content in the composite coating, the better the coating performance, but the more rough the coating surface. The reversing of the reverse pulse current could lead to the inverse process of co-deposition. The usage of RPC could not only make the composite coating flat, but also improve the uniformity of particles dispersed in the composite coating, improving both the surface morphology and properties of the composite coating.

KEY WORDS: pulse electrodeposition; jet electrodeposition; cobalt-based coating; chromium carbide; composite coating; micron particles

在电沉积的镀液中加入不溶性固体颗粒，使之与基质金属共沉积而得到的电沉积复合镀层，具有更高的硬度、更优的耐腐蚀性以及耐磨性。但由于硬质颗粒与基质金属通常为非金属与金属的结合，二者在结构上存在较大差异，在镀层中颗粒与基质金属间存在明显间隙，结合较差，为解决这一问题，硬质颗粒选用镍包覆的 Cr_3C_2 颗粒，既可有效利用 Cr_3C_2 颗粒的高硬度和高耐磨特性以提高镀层性能，同时又有效地解决了 Cr_3C_2 颗粒与基质金属的结合与稳定共存问题。

将镍包覆的 Cr_3C_2 颗粒加入到钴基础镀液中，利用喷射电沉积技术制备 Co-Cr_3C_2 复合镀层，在直流电流下制备复合镀层易发生颗粒的堆积沉积，共沉积的颗粒并不牢固、极易脱落，造成镀层结构破坏，性能骤降[1—3]，针对这一问题，研究人员采用多种方法尝试解决。向复合镀液中添加整平剂是较为常用的一种方法[4]，但该法在喷射复合电沉积领域效果并不明显，尤其是微米级颗粒的复合电沉积。有研究人员采用摩擦喷射电沉积的方法[5—7]，该法对于镀层表面的整平作用效果较为明显，但在共沉积过程中，摩擦的发生易使沉积的颗粒脱落，造成复合镀层颗粒含量难以提升。近年来，超声波技术逐步应用到喷射电沉积领域，旨在提高镀层的颗粒复合量及性能，但研究发现，超声波的作用较为复杂，它的加载可以使复合镀层更加平整，但也会使镀层疏松，并且它的加载对颗粒复合的影响并不稳定[8—11]。

有实验表明，将脉冲电流取代直流电流应用到喷射电沉积制备复合镀层，可使所制备的复合镀层组织形貌得到改善、性能得到提高[12—14]。与以上几种方法相比，脉冲喷射电沉积技术既无需增加过多成本，还将操作难度尽可能降低。

本文采用微米级镍包覆 Cr_3C_2 颗粒，在换向脉冲电流条件下，利用喷射电沉积技术共沉积制备 Co-Cr_3C_2 复合镀层，探讨脉冲电参数对复合镀层的影响规律，旨在实现微米 Cr_3C_2 颗粒的高含量复合以及镀层硬度和耐磨性的提升。

1 实验

喷射电沉积系统主要由电镀电源、数控平台、储液槽、循环泵以及喷枪等部分组成。如图 1 所示，复合镀液经由喷枪的喷头射向阴极工件表面，喷头内径为 6.0 mm，阴极工件为 ϕ24.6 mm×2.4 mm 的 45 钢，喷头与工件间距为 10 mm，喷枪由数控平台控制在工件上方作直线往复移动，移动距离为 30 mm，电源为 MKF-50A/24V 型脉冲电源。

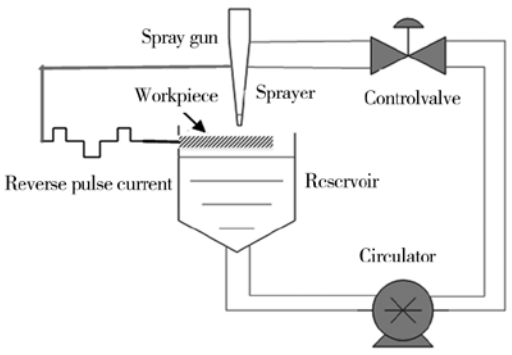


图 1 喷射电沉积原理图

Fig.1 The principle diagram of jet electrodeposition

电沉积前镀件表面需进行预处理，其工艺流程为[15]：除锈去油污（砂纸打磨）→电净处理（电净液）→活化处理（2 号活化液活化表面，3 号活化液除表面炭黑）→镀过渡层（特殊镍）。复合镀液配方为：430 g/L $CoSO_4·7H_2O$、200 g/L Cr_3C_2、30 g/L H_3BO_3、5 g/L NaCl、pH= 4、镀液温度 40 ℃、适量分散剂，其中主盐 $CoSO_4·7H_2O$ 为工业纯，其余试剂均为分析纯，Cr_3C_2 粒径为 3~5 μm。采用液相包覆-分解法在其表面包覆质量分数约为 50%的 Ni。

复合电沉积工艺为：沉积电压 18 V，复合镀液流量 2.4 L/min，喷头移动速度 1.2 mm/s，电沉积时间 30 min，正向脉冲时间 10 ms，正向脉冲间隔 10 ms，反向脉冲时间 10 ms，反向脉冲间隔 10 ms，单周期反向脉冲重复 1 次。

实验研究不同脉冲电参数对复合镀层的影响规律，见表 1。

表 1　复合电沉积的脉冲电参数
Tab.1 Pulse electric parameters of composite electrodeposition

Number	Positive repetitions/次	Reverse voltage/V
1	2~10	4.5
2	4	1.8~18

利用 Nova Nano SEM 450/650 型场发射扫描电子显微镜观察镀层表面形貌，利用 TR-2000 型表面粗糙度测量仪测量复合镀层表面粗糙度，行程为 8 mm；将复合镀层经砂纸打磨并抛光后，利用 EDS 能谱仪测定镀层中铬元素含量（通过铬含量计算碳化铬含量）；采用 Bbuehler 自动显微硬度仪测试镀层硬度，载荷为 0.98 N，保持 15 s，每个镀层测定 5 个位置取平均值并计算标准偏差；采用 CETR-3 型摩擦磨损试验机测试镀层的摩擦系数，实验载荷为 5 N，摩擦副为 ϕ6 mm 的 GCr15 钢球，摩擦频率为 5 Hz，摩擦行程为 4 mm，时间为 15 min，并用 ET-220S 型电子天平称量磨损前后镀层质量以计算磨损量。

2　结果与分析

2.1　单周期正向脉冲次数对复合镀层的影响

单周期正向脉冲次数的变化，会改变工件作为阴极和阳极的相对时间，影响金属的沉积效率，进而决定复合镀层中颗粒与基质金属的相对量以及颗粒在镀层中的复合状态，同时还决定着基质金属晶粒尺寸，直接影响复合镀层的颗粒含量与性能。图 2 为复合镀层中颗粒含量以及复合镀层表面粗糙度随正向脉冲重复次数变化的曲线，可以看出镀层中颗粒的复合量随着正向脉冲次数的增加先升高后降低，正向脉冲次数为 2 次时，镀层中颗粒复合量仅为 2.57%；正向脉冲次数增加到 4 次时，颗粒复合量最大，达到 11.04%；而后随着正向脉冲次数的增加，颗粒复合量逐渐降低；正向脉冲次数增加到 10 次时，颗粒复合量仅为 4.72%，这是因为单周期脉冲次数少时，基质金属沉积时间短，沉积量不足以将颗粒牢固捕获，换向为反向脉冲电流时，不牢固的硬质颗粒会脱离阴极表面，由液流带回镀液中，因而镀层颗粒复合量小。当单周期正向脉冲次数较多时，阴极表面金属沉积时间延长，阴极附近金属离子消耗过度，产生浓差极化，晶核形成速度小于其生长速度，晶粒呈现粗化趋势，孔隙率升高，同时基质金属沉积量的增大，可大量捕获由液流带至阴极表面并发生堆积的硬质颗粒形成复合镀层，但此时的镀层并不牢固。单周期一次反向脉冲不能将不牢固的镀层完全消除，不牢固复合镀层的重复沉积，最终导致了镀层表面颗粒含量较高，而将镀层打磨后，实际颗粒含量急剧降低。对正向脉冲次数为 4 次和 10 次的复合镀层打磨前、后分别进行能谱分析。10 次脉冲试样打磨后，复合镀层中的颗粒质量分数仅为 4.72%，远低于打磨前的 28.99%；而 4 次脉冲试样打磨后，复合镀层中的颗粒质量分数为 11.04%，与打磨前的 11.48%基本相等，这说明正向脉冲次数过多时也不利于颗粒有效

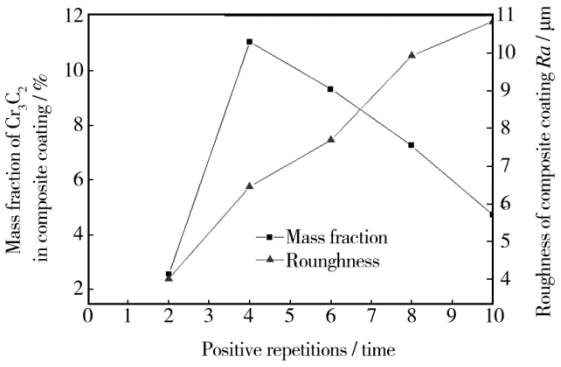


图 2　不同正向脉冲次数下复合镀层颗粒含量及表面粗糙度
Fig.2 The mass fraction of particles in the coating and surface roughness under different positive pulse repetitions

复合。由图 2 可以看出复合镀层表面粗糙度随着正向脉冲次数的增加而增大，在正向脉冲次数为 2 次时，复合镀层轮廓算术平均偏差为 4.017 μm；而当正向脉冲次数增大到 10 次时，复合镀层轮廓算术平均偏差已增大到 10.836 μm，这与电镜下观察到的镀层表面形貌（图 3）相对应，当正向脉冲次数为 2 次时（图 3a）颗粒复合量低，基质金属沉积量相对较大，故而镀层平整致密；当正向脉冲次数为 4 次时（图 3b），颗粒复合量较高，且镀层较为平整；正向脉冲次数继续增加至 6 次、8 次、10 次时（图 3c—3e），镀层的不牢固沉积问题恶化，致使镀层颗粒含量较低的同时，表面更加粗糙。

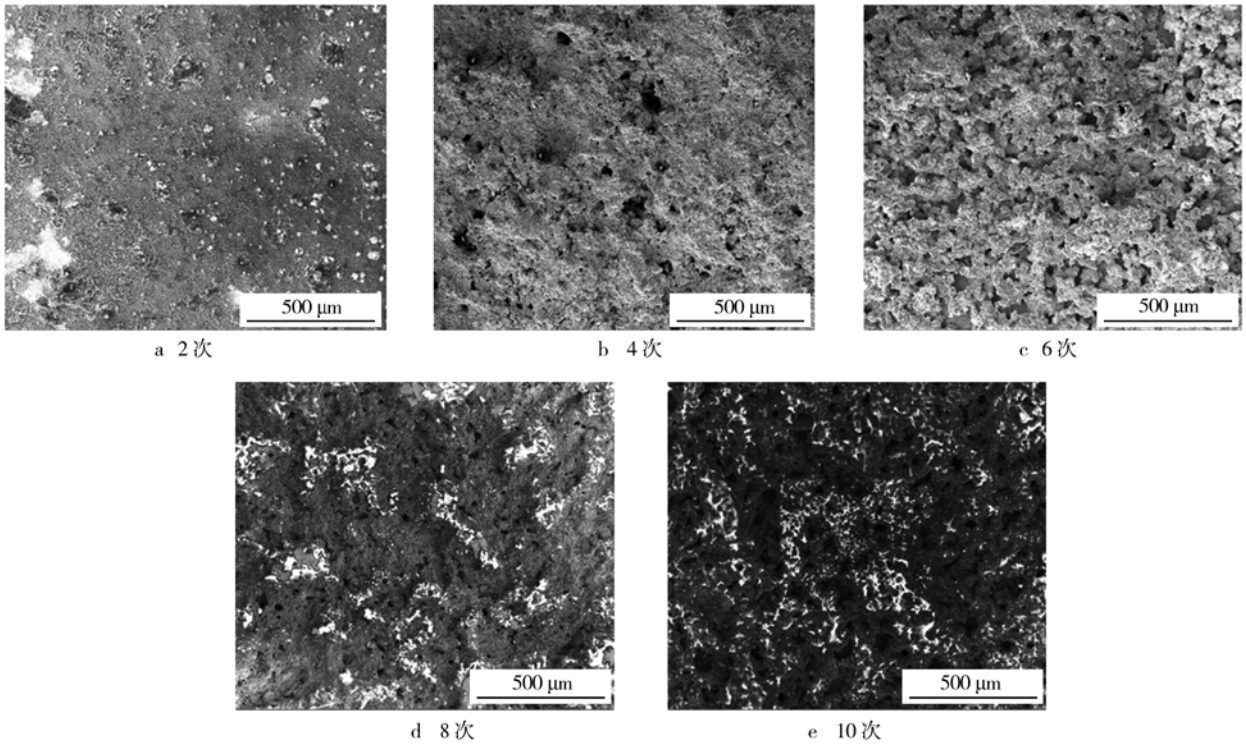


图 3　不同正向脉冲次数下复合镀层表面形貌

Fig.3 Surface morphology of composite coating under different positive pulse repetitions

镀层硬度测试结果如图 4 所示，随着正向脉冲重复次数的增加，镀层硬度先升高后降低，在正向脉冲次数为 2 次时，复合镀层硬度仅为 388HV，略高于纯钴镀层硬度 375HV；当正向脉冲次数增加到 4 次时，复合镀层硬度达到 517HV，明显强于纯钴镀层；而后随着正向脉冲次数的增加，复合镀层硬度逐渐下降，到正向脉冲次数为 10 次时，复合镀层硬度已将至 449HV。对比图 2 中镀层颗粒复合量的变化趋势，镀层硬度随颗粒复合量的增加而增大；对复合镀层摩擦系数进行测试，并称量镀层磨损前后质量计算磨损量，其结果如图 5 所示。可以看出，随着正向脉冲重复次数的增加，镀层的摩擦系数以及磨损量均呈现先降低后升高的趋势，在正向脉冲次数为 2 次时，复合镀层摩擦系数最大，为 0.6464，镀层磨损量也最高达到 4 mg，但相比于纯钴镀层摩擦系数为 0.7859，磨损量为 5.8 mg，此时复合镀层耐磨性仍略好于纯钴镀层；当正向脉冲次数增加到 4 次时，复合镀层摩擦系数降至最小的 0.489，磨损量降至 1.2 mg，此时复合镀层耐磨性能则明显优于纯钴镀层，随着正向脉冲次数的增加，镀层摩擦系数及磨损量又有所上升；当正向脉冲次数为 10 次时，复合镀层摩擦系数升至 0.5953，磨损量为 2.7 mg，仍然好于纯钴镀层。

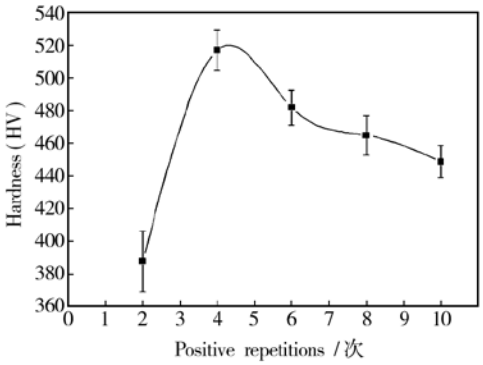


图 4　不同正向脉冲次数下复合镀层硬度

Fig.4 The hardness of composite coating under different positive pulse repetitions

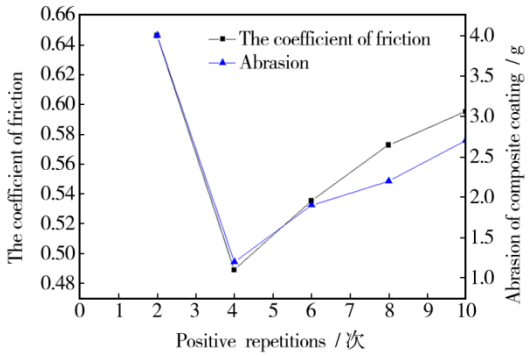


图 5　不同正向脉冲次数下复合镀层摩擦系数及磨损量

Fig.5 The coefficient of friction and abrasion of the composite coating under different positive pulse repetitions

对比图 2 中颗粒复合量的变化，随着镀层中颗粒含量的增加，镀层的摩擦系数以及磨损量降低，即复合镀层的耐磨性提高。这一结果说明镀层中 Cr_3C_2 复合量的增加不仅能提高镀层的硬度，而且同时可提高镀层的耐磨性。综合以上实验结果，正向脉冲重复次数应选择 4 次最为合适。

2.2　反向电压对复合镀层的影响

在电流的反向阶段阴极表面发生金属溶解和颗粒脱落，避免硬质颗粒在镀层某些部位堆积沉积，实现复合镀层中成分分布的均匀化以及表面的平整化；并且，反向过程阶段可以进一步补充阴极周围的放电离子浓度，降低阴极的浓差极化，有利于随后正向脉冲沉积过程维持较高的脉冲电流密度，加快晶核的形成，使晶粒更细小。反向电压决定反向电流的大小，故而决定反向过程发生的强弱，反向作用过弱则不能有效消除颗粒的堆积沉积，起不到很好的整平作用；反向作用过强则会使阴极表面沉积的金属和颗粒发生过多的溶解和脱落，降低沉积速率，因而反向电压的大小对复合镀层具有重要影响。图 6 为不同反向电压下复合镀层中 Cr_3C_2 的含量以及镀层表面粗糙度的变化曲线，可以看出，随着反向电压的升高，镀层中颗粒的复合量呈现先升高后降低的趋势，在 4.5 V（即正向电压 0.25 倍）时颗粒复合量最高，由 1.8 V 时的 4.27%升高到 11.04%；随着反向电压的继续增大，颗粒复合量逐渐降低，当反向电压增大到 18 V 时，颗粒复合量已降至 3.02%，这是因为反向电压较小时未能完全消除颗粒的堆积沉积问题，包覆在的镀层中的颗粒极易脱落，因而镀层实际颗粒复合量较低，当反向电压较大时，过强的反向作用不利于基质金属对捕获颗粒进行有效地掩埋和覆盖，造成颗粒的脱落，复合量降低。由图 6 还可以看出，复合镀层表面粗糙程度随反向电压的升高呈现降低的趋势，当反向电压为 1.8 V 时，复合镀层表面的轮廓算术平均偏差达到 1.558 μm，反向电压增大至 18 V 时，复合镀层表面的轮廓算术平均偏差仅为 4.438 μm，这与电镜下所观察到的结果一致，如图 7 所示。当反向电压较小时（1.8 V，即正向电压 0.1 倍，见图 7a），颗粒堆积沉积现象明显，镀层孔隙率较高且不平整；当反向电压增大到 4.5 V 时（图 7b），反向作用消除了颗粒的堆积沉积，提高了颗粒在镀层中分布的均匀性，镀层存在孔隙但平整程度明显改善；当反向电压继续增大至 9 V、13.5 V、18 V，即正向电压的 0.5 倍、0.75 倍、1.0 倍时（如图 7c—7e），过强的反向作用不仅消除了颗粒堆积沉积，而且使沉积较好的颗粒发生脱落，颗粒复合量降低的同时造成基质金属大量沉积，复合镀层表面趋于更加平整致密。

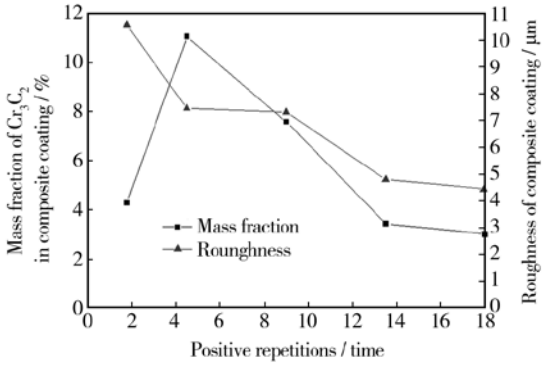
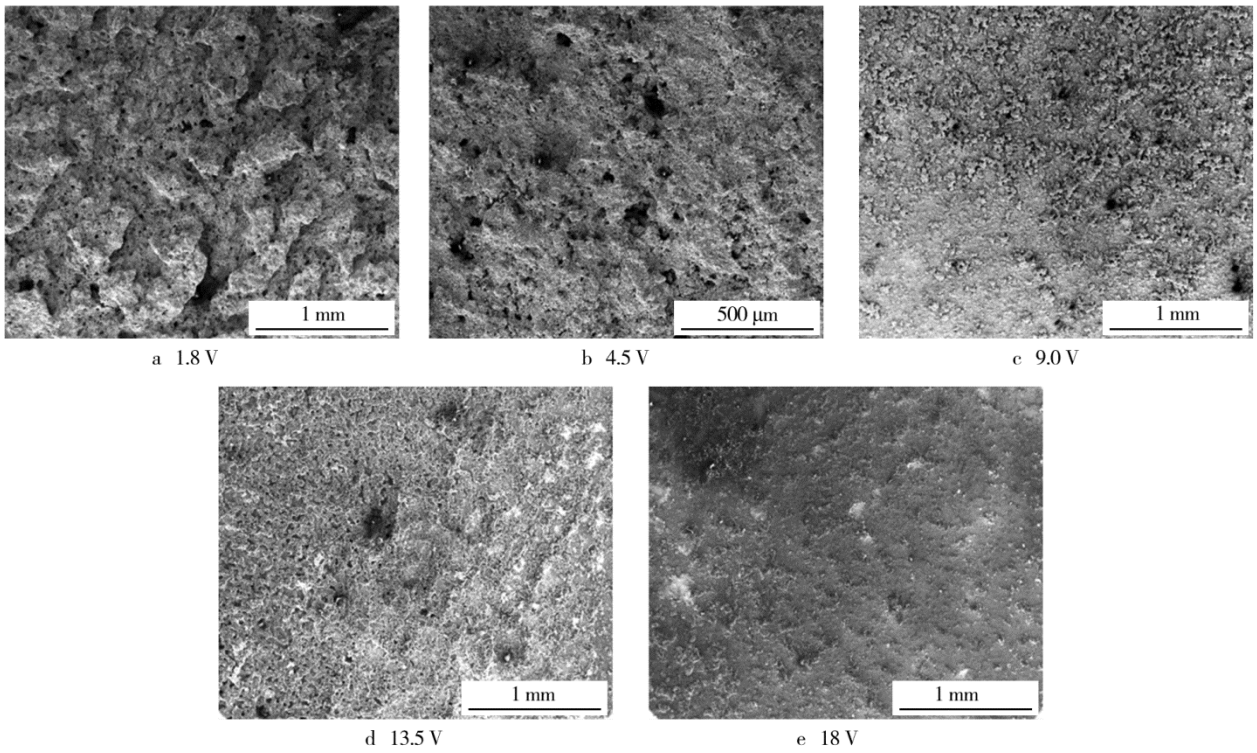


图 6　不同反向电压下复合镀层颗粒含量及表面粗糙度

Fig.6 The mass fraction of particles in the composite coating and surface roughness under different reverse voltage

复合镀层的硬度测试结果如图 8 所示，可以看出复合镀层的硬度随反向电压的升高先增大后降低，在反向电压为 1.8 V 时，硬度为 446HV；反向电压为 4.5 V 时，硬度达到最大为 517HV，随着反向电压的增大，复合镀层硬度再次降低；反向电压达到 18 V 时，硬度降至 408HV，但仍高于纯钴镀层硬度 375HV。对复合镀层摩擦系数进行测试并计算磨损量，结果如图 9 所示，随着反向电压的增大，复合镀层摩擦系数和磨损量均呈现先降低后升高的趋势，二者均在反向电压为 4.5 V 时降至最低值，此时摩擦系数为 0.489，磨损量仅为 1.2 mg，相比于纯钴镀层摩擦系数为 0.7859，磨损量为 5.8 mg，此时复合镀层耐磨性明显好于纯钴镀层，反向电压升高，摩擦系数及磨损量也随之增大。当反



a 1.8 V　b 4.5 V　c 9.0 V

d 13.5 V　e 18 V

图 7　不同反向电压下复合镀层表面形貌

Fig.7 Surface morphology of composite coating under different reverse voltage

向电压为 18 V 时，复合镀层摩擦系数已增大为 0.6321，磨损量为 3.5 mg，耐磨性相比反向电压为 4.5 V 时的最佳状态较差，但强于纯钴镀层。对比图 8、图 9 与图 6 可以看出，镀层的硬度和耐磨性受颗粒复合量的影响，颗粒复合量越高，镀层硬度和耐磨性越好，反之，硬度降低，耐磨性变差。因此，反向电压的最佳取值为 4.5 V（即正向电压的 0.25 倍）。

将反向电压为 4.5 V 所制备的样品打磨并抛光，在扫描电子显微镜下观察，结果如图 10 所示，可以看出，在基体间夹杂着明显的第二相物质，对第二相进行能谱分析，Cr 元素质量分数高达 82.07%，由此推断，颗粒状物质为 Cr_3C_2 颗粒。

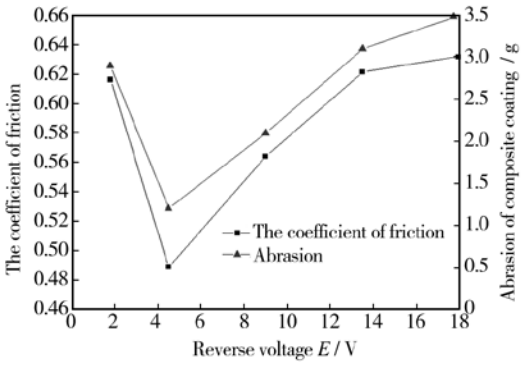


图 9　不同反向电压下复合镀层摩擦系数及磨损量

Fig.9 The coefficient of friction and abrasion of the composite coating under different reverse voltage

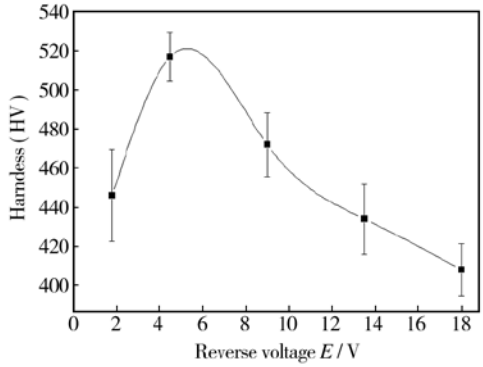


图 8　不同反向电压下复合镀层硬度

Fig.8 The hardness of composite coating under different reverse voltage

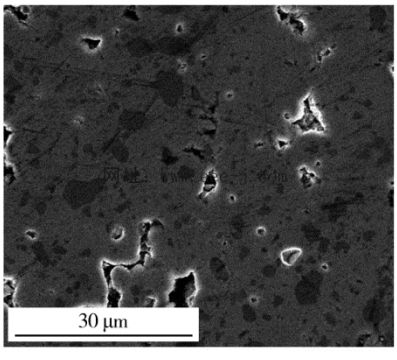


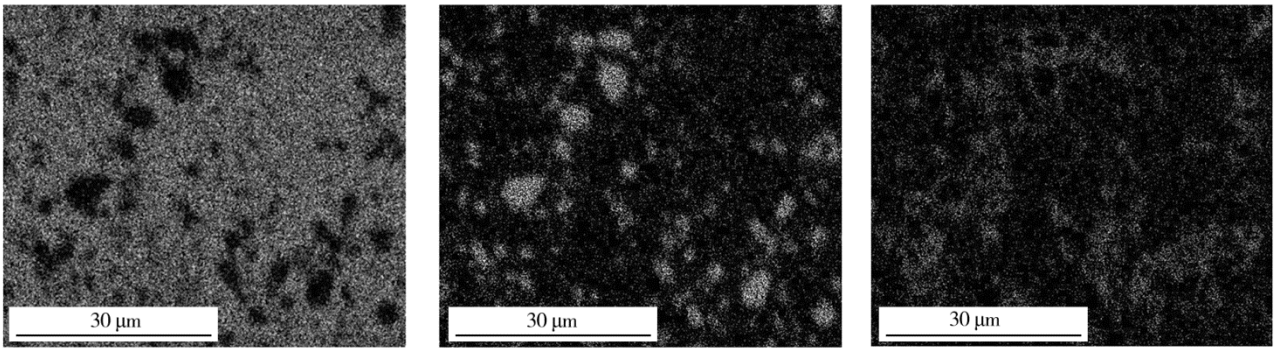
图 10　复合镀层表面形貌

Fig.10 Surface morphology of composite coating

对复合镀层进行元素面扫描分析，结果如图 11 所示，可以看出图 10 中颜色较浅的基体部分主要为钴元素分布（图 11a），这说明该部分为基质金属钴；图 10 中颗粒状物质处主要为铬元素分布（图 11b），这说明这些颗粒状物质即为 Cr_3C_2 颗粒；同时，在 Cr_3C_2 颗粒外围存在对颗粒呈包围分布的镍元素（图 11c），这与所采用颗粒为镍包覆的 Cr_3C_2 颗粒吻合，进一步印证了颗粒状物质为 Cr_3C_2 颗粒。

结合图 10 与图 11 还可以看出，Cr_3C_2 颗粒与基质金属结合牢固，二者间并无明显界限。

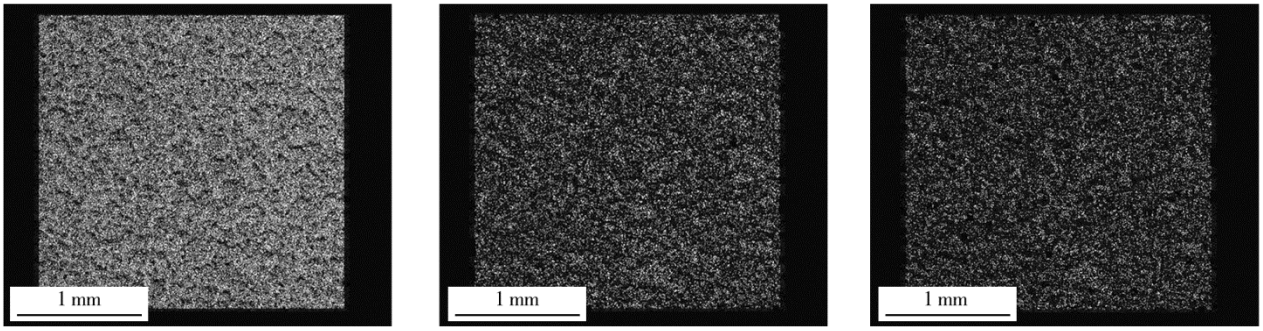
在低倍率（100×）下对复合镀层进行元素面扫描分析，结果如图 12 所示，可以看出钴、铬、镍等元素在复合镀层中分布较为均匀。



a Co　　b Cr　　c Ni

图 11　复合镀层的元素分布

Fig.11 Element distribution of composite coating



a Co　　b Cr　　c Ni

图 12　复合镀层的元素分布

Fig.12 Element distribution of composite coating

3　结论

1）采用换向脉冲喷射电沉积制备了 Co-Cr_3C_2 复合镀层。复合镀层的硬度、耐磨性与镀层的颗粒复合量相关，颗粒复合量越大，硬度越高、耐磨性越好。

2）不通电参数下所制备复合镀层的硬度比纯钴镀层的硬度（375HV）高，摩擦系数比纯钴镀层摩擦系数（0.7859）低。

3）换向脉冲喷射电沉积制备 Co-Cr_3C_2 复合镀层较优的电参数为单周期正向次数 4 次、反向电压 4.5 V（即正向电压的 0.25 倍），所制备镀层的颗粒质量分数达 11.04%，硬度为 517HV，摩擦系数为 0.489，且镀层中颗粒分布均匀，颗粒与基质金属结合牢固。

参考文献

[1] 兰龙,谭俊,吴迪.喷射电沉积 Ni 及 Ni-ZrO_2 复合镀层的表面形貌和硬度[J].材料导报,2014,28(8):111—115.
LAN Long, TAN Jun, WU Di. Surface Morphology and Hardness of Ni and Ni-ZrO_2 Composite Coatings Prepared by Jet Electrodeposition[J]. Stanford Materisls,2014,28(8): 111—115.

[2] WANG Wei, QIAN Shi-qiang, ZHOU Xi-ying, et al. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Nano-ZrO_2/Ni Composite Coatings Prepared by High Speed Jet Electroplating[J].Trans Mater Heat Treatment, 2009, 30(1):192.

[3] 谭俊,高玉琳,钱耀川.工作电压对喷射电沉积 Ni 镀层形

貌及性能的影响[J].装甲兵工程学院学报，2009，23(6):80—83.
TAN Jun, GAO Yu-lin, QIAN Yao-chuan. Effect of Working Voltage on the Surface Topography and Performance of Jet-electrodeposition Ni Coatings[J].Journal of Academy of Armored Force Engineering,2009,23(6):80—83.

[4] 徐斌,诸昌武.表面活性剂对复合电沉积法制备纳米碳管复合镀层的影响[J].扬州职业大学学报,2006,10(4):49—52.
XU Bin, ZHU Chang-wu. The Effect of Surfactant on Carbon Nanotube Composite Coating Prepared by Composite Plating[J]. Journal of Yangzhou Poly technic College, 2006,10(4):49—52.

[5] 梁志杰，赵殿锋.摩擦喷射复合电沉积 MoS_2/Ni 镀层结构与性能研究[J]. 中国表面工程,2005,18(5):28—30.
LIANG Zhi-jie, ZHAO Dian-feng. Microstructure and Properties of MoS_2/Ni Coating Produced by Friction & Spray Electroplating Technology[J]. China Surface Engineering, 2005,18(5):28—30.

[6] 梁志杰. 现代表面镀覆技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
LIANG Zhi-jie. Modern Surface Plating Technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005.

[7] 郭全明. 摩擦电喷镀典型镀层工艺优化及机理研究[D] . 北京：装甲兵工程学院，1991.
GUO Quan-ming. Triboelectric Typical Coating Spraying Process Optimization and Mechanism Research[D]. Beijing: Academy of Armored Force Engineering,1991.

[8] 薛玉君,刘红彬,蓝明明,等. 超声条件下脉冲电沉积 Ni-CeO_2 纳米复合镀层的高温抗氧化性[J]. 中国有色金属学报,2010,20(8):1599—1604.
XUE Yu-jun, LIU Hong-bin, LAN Ming-ming, et al. High Temperature Oxidation Resistance of Ni-CeO_2 Nanocomposite Coatings by Pulse Electrodeposition under Ultrasound Condition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010,20(8):1599—1604.

[9] 兰龙,谭俊,杜军,等. 超声波辅助选择性电沉积技术研究进展[J]. 中国机械工程,2015,26(9):1261—1270.
LAN Long, TAN Jun, DU Jun, et al. Review of Ultrasonic Assisted Selective Electrodeposition[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering,2015,26(9):1261—1270.

[10] 牛晓敏,夏亚涛.超声波在电沉积过程中的应用[J].材料热处理技术,2010,39(24):228—230.
NIU Xiao-min, XIA Ya-tao. Applications of Ultrasonic in Electro-deposition Process[J]. Material & Heat Treatment, 2010,39(24):228—230.

[11] LEE D Y, GAN Y X, CHEN X, et al. Influence of Ultrasonic Irradiation on the Microstructure of Cu/Al_2O_3, CeO_2 Nanocomposite Thin Films during Electrocodeposition [J]. Materials Science and Engineering,2007,447:209—216.

[12] TIAN Z J,WANG D S, WANG G F, et al. Microstructure and Properties of Nanocrystalline Nickel Coatings Prepared by Pulse Jet Clectrodeposition[J]. Trans Nonferrous Metals Soc China,2010,20(6):1037.

[13] RANJITH B, PARUTHIMAL G. Ni-Co-TiO_2 Nano-composite Coating Prepared by Pulse and Pulse reversal Methods Using Acetate Bath [J]. Applied Surface Science, 2010 (257) : 42—47.

[14] 王栋,张秀丽,赵汉雨,等.峰值电流密度对脉冲电沉积 Ni-Co-CNTs 复合镀层机械性能的影响[J]. 电镀与环保,2012,32(1):22—25.
WANG Dong, ZHANG Xiu-li, ZHAO Han-yu, et al. Effects of Peak Current Density on Mechanical Properties of Ni-Co-CNTs Composite Coating Formed by Pulse Electrodeposition[J]. Electroplating & Pollution Control, 2012, 32(1):22—25.

[15] MYUNG N V, NOBE K. Electrodeposited Iron Group Thin Film Alloys Structure-property Relationships [J].Journal of the Electrochimical Society, 2001,148(3): 136—144.