

# 电沉积方式对 Ni-SiC 纳米复合镀层性能的影响

王琳<sup>1,2</sup>, 路金林<sup>1</sup>, 刘坤<sup>1</sup>, 何龙龙<sup>1</sup>, 郑奇<sup>1</sup>, 罗晓媛<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051;

2. 大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028)

**摘要:** **目的** 通过研究电沉积方式对 Ni-SiC 纳米复合镀层性能的影响, 进而改善 Ni-SiC 纳米复合镀层的性能。**方法** 采用直流电沉积和脉冲电沉积分别制备 Ni 和 Ni-SiC 纳米复合镀层, 使用扫描电镜和能谱仪研究镀层的表面形貌和成分, 通过测量施镀前后镀件质量差计算沉积速率, 采用硬度计测量了镀层的硬度, 利用极化曲线和电化学阻抗方法研究镀层在 3.5%NaCl 水溶液中的耐腐蚀性能, 分析了直流电沉积方式和脉冲电沉积方式对镀层各项性能的影响。**结果** 脉冲电沉积方式制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层的表面形貌更加致密、均匀、光滑, 镀层硬度为 616.3HV, 自腐蚀电流为  $9.56 \times 10^{-6}$  A, 比直流电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层的硬度和耐蚀性能均有所提高。**结论** 电沉积方式对复合镀层的性能有很大影响, 脉冲电沉积方式制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层具有更好的性能。

**关键词:** 直流电沉积; 脉冲电沉积; 纳米复合镀层; 组织结构; 硬度; 耐蚀性; 沉积速率

**中图分类号:** TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0180-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.028

## Effect of Electrodeposition Method on Properties of Ni-SiC Nanocomposite Coatings

WANG Lin<sup>1,2</sup>, LU Jin-lin<sup>1</sup>, LIU Kun<sup>1</sup>, HE Long-long<sup>1</sup>, ZHENG Qi<sup>1</sup>, LUO Xiao-yuan<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve properties of Ni-SiC nanocomposite coatings by investigating effects of electrodeposition methods on properties of the coating. Ni and Ni-SiC nanocomposite coatings were prepared by DC electrodeposition and pulse electrodeposition, respectively. Morphology and composition of the coatings were studied with scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometer, deposition rate was calculated by measuring mass difference between the plating pieces before and after plating, hardness was measured with hardness tester, corrosion resistance of the Ni-SiC nanocomposite coatings was studied in polarization curve and electrochemical impedance methods, respectively in 3.5% NaCl solution, and the effects of DC electrodeposition and pulse electrodeposition methods on properties of the coatings were analyzed. For the Ni-SiC

收稿日期: 2017-01-25; 修订日期: 2017-03-10

Received: 2017-01-25; Revised: 2017-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51374126); 辽宁科技大学青年基金项目 (2015QN27); 国家级大学生创新创业训练计划 (201610146016); 辽宁科技大学大学生创新创业训练计划 (2016010)

**Fund:** Supported by National Natural Science Foundation (51374126), Youth Foundation of University of Science and Technology Liaoning (2015QN27), National Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship (201610146016), University of Science and Technology Liaoning Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship (2016010)

作者简介: 王琳 (1981—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为表面技术及电化学。

**Biography:** WANG Lin (1981—), Female, Master, Lecturer, Research focus: surface technology and materials chemistry.

nanocomposite coating prepared in pulse electrodeposition method, morphology was more smooth, uniform and compact, the hardness was up to 616.3HV, self-corrosion current  $9.56\times10^{-6}$  A, both hardness and corrosion resistance were superior to that of the Ni-SiC nanocomposite coating prepared by DC electrodeposition. The properties of composite coatings are influenced by electrodeposition methods to a great extent, the properties of Ni-SiC nanocomposite coatings prepared in pulsed electrodeposition method are much better.

**KEY WORDS:** electrodeposition method; nanocomposite coating; microstructure; hardness; corrosion resistance; deposition rate

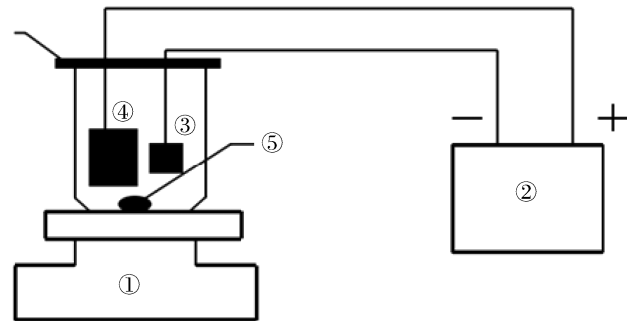
纳米复合镀是一种将一种或数种不溶性的纳米颗粒均匀地夹杂到金属镀层中，并与金属共沉积得到具有独特物理、化学及机械性能复合镀层的表面技术<sup>[1-6]</sup>。纳米颗粒 SiC 作为第二增强相来提高复合镀层性能的研究比较多，但通过改变电沉积方式来实现的研究不多。与其他方式相比，脉冲电沉积过程中析氢问题减弱，复合镀层表面更加平整<sup>[7-11]</sup>。同时，通过表面活性剂、超声波分散、机械搅拌相结合的分散方法来分散纳米 SiC，可以有效地解决纳米粒子普遍存在的团聚问题<sup>[12-15]</sup>。

本文以直流和脉冲两种电沉积方式制备了 Ni-SiC 纳米复合镀层，对复合镀层的表面形貌、沉积速率、硬度和耐蚀性等性能进行了对比研究。

1 试验

1.1 Ni-SiC 纳米复合电镀

基体材料为 20 mm×50 mm×3 mm 规格钢板，阳极材料为电解镍板（与阴极面积比为 1.5:1），纳米 SiC 粒径为 25 ~ 40 nm。镀液组成为：硫酸镍 280 g/L，氯化镍 40 g/L，硼酸 30 g/L，十二烷基硫酸钠 0.2 g/L。工艺流程如下：打磨→抛光→化学溶剂除油→热水冲洗→冷水冲洗→酸活化（除锈）→冷水冲洗→施镀→冷水冲洗→脱水晾干。复合电镀实验装置简图见图 1。



①Constant temperature magnetic agitator; ②Power source; ③Plating articles; ④Anode nickel plate; ⑤Magnetic rotor

图 1 电镀实验装置图  
Fig.1 Diagram of the experimental device

纳米 SiC 在镀液中的分散状态对其性能有极大的影响，所以选取了添加表面活性剂、超声波分散、机械搅拌相结合的分散方法来分散纳米 SiC。先将纳米颗粒用少量去离子水润湿并用超声波搅拌 30 min，再少量多次加入表面活性剂并用超声波分散 30 min，然后将纳米微粒混合液加入镀液中，继续用超声波处理 1 h。施镀过程中用机械搅拌装置对镀液进行机械搅拌，使纳米粒子充分分散在镀液中。

在镀液 pH=4、温度 40 ℃，电镀时间为 2 h 条件下，不同电沉积方式的工艺参数如表 1 所示。

表 1 不同电沉积方式工艺参数  
Tab.1 The technological parameters of different electrodeposition methods

Plating articles	SiC/(g·L <sup>-1</sup> )	Frequency/Hz	Duty cycle/%	Current density/(A·dm <sup>-2</sup> )
DC-Ni				3
DC-(Ni-SiC)	10			3
PC-Ni		2500	60	3
PC-(Ni-SiC)	10	2500	60	3

1.2 分析方法

采用 JSM-6480LV 扫描电镜对纳米复合镀层表面进行形貌观察与分析。采用 HBRV-187.5 硬度计测量镀层的维氏硬度，所加载荷为 100g，加载时间为 5 ~ 10 s，每个镀件上测 5 个点，取平均硬度值。采用称量镀件前后质量差的方法来测定镀层的电沉积速率，电沉积速率计算公式为  $v=(m_2 - m_1)/(S \cdot t)$ 。式中， $m_1$ 、 $m_2$  为电镀前后的质量，单位为 mg； $t$  为电镀时间，单位为 h； $S$  为电镀试片的面积，单位为 cm<sup>2</sup>。利用 AutoLabPGSTAT302 电化学工作站进行电化学腐蚀测试，扫描电势在 -1 ~ 1 V，扫描速度为 0.099 975 V/s，测试环境为 3.5%NaCl。

2 结果及分析

2.1 电沉积方式对镀层表面形貌的影响

图 2 是不同电沉积方式下制备的各镀层的表面形貌。其中，图 2a、2c 分别是直流电沉积和脉冲电

沉积制备的纯镍镀层, 2b、2d 分别是直流电沉积和脉冲电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层。由图 2 可以看出直流电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层表面组织粗大, 且呈不规则形状, 分布不均匀, 有少许团聚。而脉冲电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层表面

平整, 光亮度 and 组织致密性均有明显的改善。两种沉积方式对纯镍镀层表面形貌的影响规律与其一致。这主要是因为, 在脉冲的瞬间, 阴极表面上有很高的瞬时脉冲电流密度, 阴极极化增大, 成核速率加快, 晶核成长速率变慢, 镀层表面晶粒变小, 孔隙率降低。

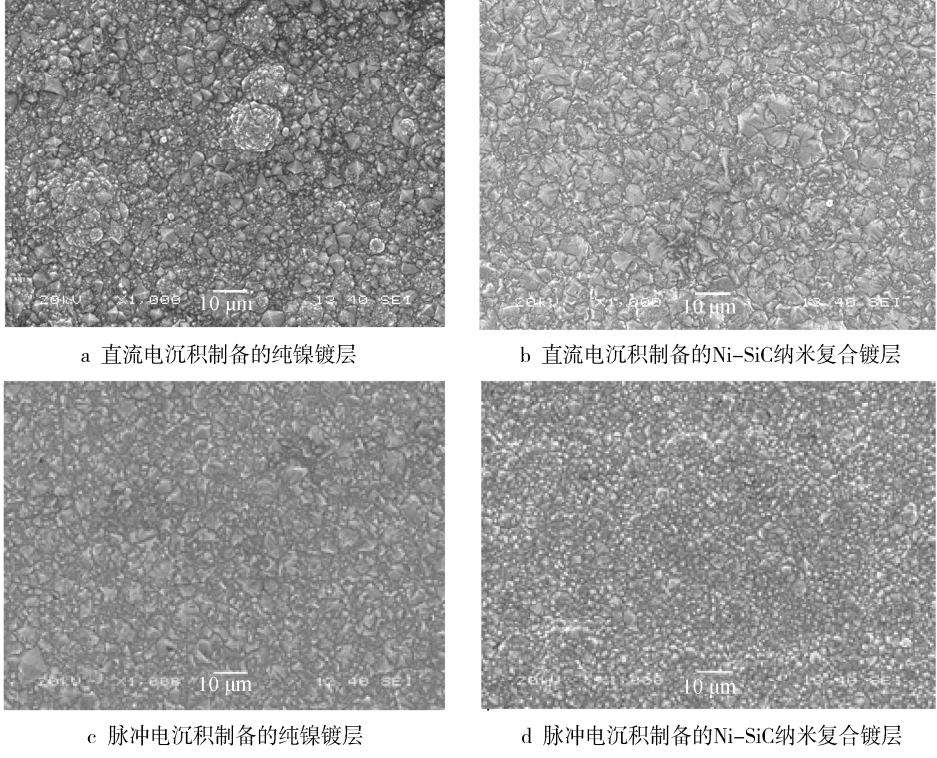


图 2 不同电沉积方式下得到的各镀层表面形貌

Fig.2 SEM of coating prepared with different electrodeposition methods: a) pure Ni prepared by DC, b) Ni-SiC coating prepared by DC, c) pure Ni coating prepared by PC, d) Ni-SiC coating prepared by PC

图 3 为 Ni-SiC 纳米复合镀层表面 EDS 图谱。由图可知, 复合镀层中元素 Ni 的质量分数为 80.63%, 元素 Si 的质量分数为 3.16%。此外, 还有 O 元素的存在, 可能是存在一定杂质。

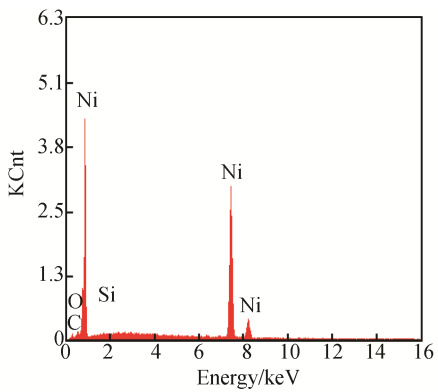


图 3 脉冲电沉积法制备纳米复合镀层的能谱图

Fig.3 EDS of nanocomposite coating prepared with pulse electroplating

2.2 电沉积方式对沉积速率的影响

不同电沉积方式得到各镀层的沉积速率如表 2

所示。可以看出, 脉冲电沉积 Ni-SiC 纳米复合镀层的沉积速率最大, 为 36.9884 mg/(cm<sup>2</sup>·h), 比直流电沉积 Ni-SiC 纳米复合镀层的沉积速率提高了 8%。这主要是因为, 在同等的电流密度和时间下, 脉冲电沉积与直流电沉积相比, 脉冲电沉积的电流不断地通断, 在较短的通断时间里, 阴极的瞬时电流密度很大, 促使纳米粒子沉积速率加快, 更好地共沉积在基体表面。结合纳米颗粒特有的物理化学性质, 脉冲电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层的综合性能也有所改善。

表 2 不同电沉积方式下各镀层的沉积速率

Tab.2 Deposition rate of coating prepared with different electrodeposition methods

Plating articles	Deposition rate/(mg·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
DC-Ni	30.8788
DC-(Ni-SiC)	34.3455
PC-Ni	35.3276
PC-(Ni-SiC)	36.9884

2.3 电沉积方式对镀层硬度的影响

表 3 列出了不同电沉积方式下所获得的各镀层

的硬度。由表可以明显地看出，脉冲电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层的硬度最高，为 616.3HV，比直流电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层硬度大约高 5%。此外，脉冲电沉积得到的纯镍镀层硬度也高于直流电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层硬度。主要因为脉冲电沉积所获得的镀层晶粒更加细小，这说明电沉积方式对镀层硬度的影响很大。

表 3 不同电沉积方式下各镀层的硬度  
Tab.3 Hardness of coating prepared with different electrodeposition methods

Plating articles	Hardness(HV)
DC-Ni	511.67
DC-(Ni-SiC)	587.3
PC-Ni	601.33
PC-(Ni-SiC)	616.3

2.4 电沉积方式对耐蚀性的影响

图 4 是不同电沉积方式制备各镀层的极化曲线。由图看出，脉冲电沉积方式制备的纯镍镀层、Ni-SiC 纳米复合镀层的自腐蚀电流都要小于直流电沉积方式得到的镀层。其中，脉冲电沉积方式制备 Ni-SiC 纳米复合镀层的自腐蚀电流最小，为  $9.56\times10^{-6}$  A，比直流电沉积方式制备 Ni-SiC 纳米复合镀层的自腐蚀电流（ $1.513\times10^{-5}$  A）约小 58%，说明脉冲电沉积方式得到的 Ni-SiC 纳米复合镀层耐蚀性最好。

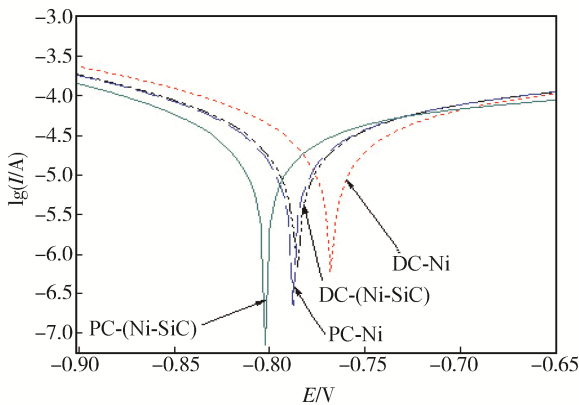


图 4 不同电沉积方式下各镀层的极化曲线  
Fig.4 The polarization curve of coating prepared with different electrodeposition methods

图 5 是不同电沉积方式制备各镀层的阻抗图谱。由图可知，脉冲电沉积得到镀层的容抗弧半径大于直流电沉积得到镀层的容抗弧半径，说明其耐蚀性能更好，这与图 4 中极化曲线所得的结论基本一致。

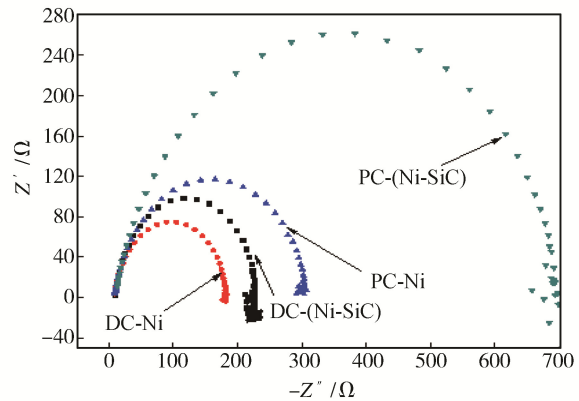


图 5 不同电沉积条件下各镀件的阻抗图谱  
Fig.5 The Nyquist plots of coating prepared with different electrodeposition methods

3 结论

在 pH=4、温度为 40 ℃、电流密度为 3 A/dm<sup>2</sup>、脉冲频率 2500 Hz、占空比 60% 的实验条件下，研究电沉积方式对 Ni-SiC 纳米复合镀层性能的影响，结论如下：

- 1) 电沉积方式对镀层性能影响较大，脉冲电沉积制备的 Ni-SiC 纳米复合镀层的沉积速率、硬度和耐腐蚀性能均比直流电沉积法制备的镀层有所提高。而且，两种电沉积方式下，Ni-SiC 纳米复合镀层的性能均比纯 Ni 镀层的性能好。
- 2) 脉冲电沉积方式得到的 Ni-SiC 纳米复合镀层，表面形貌更加均匀光滑、平整，无团聚，组织致密，晶粒尺寸细小。

参考文献：

[1] 王创业, 刘维桥, 刘丽琴, 等. 纳米 SiC 微粒增强镍基复合材料的研究进展[J]. 电镀与环保, 2015, 35(2): 1—3.  
WANG Chuang-ye, LIU Wei-qiao, LIU Li-qin, et al. Research Progress on SiC Nanoparticles Reinforced Nickel-based Composite Materials[J]. Electroplating & Pollution Control, 2015, 35(2): 1—3.

[2] 王一雍, 苏建铭, 韩楚菲, 等. 电沉积制备 Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层的研究[J]. 有色金属（冶炼部分）, 2015(2): 53—56.  
WANG Yi-yong, SU Jian-ming, HAN Chu-fei, et al. Study of Preparation of Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Coating by Electro-deposition[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(2): 53—56.

[3] ZANELLA C, LEKKA M, BONORA P L. Influence of the Particle Size on the Mechanical and Electrochemical Behaviour of Micro- and Nano-nickel Matrix Composite Coatings[J]. J Appl Electrochem, 2009(39): 31—38.

[4] GAJENDRA S, YADAVA R K, SHARMA V K. Charac-

- teristics of Electrocodeposited Ni-Co-SiC Composite Coating[J]. Indian Academy of Sciences, 2006, 29(5): 491—495.
- [5] 王琳, 路金林, 许为, 等. 工艺参数对 Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米微粒复合镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(5): 32—36.  
WANG Lin, LU Jin-lin, XU Wei, et al. Effects of Process Parameters on the Performance of Ni-ZrO<sub>2</sub> Nano Composite Coatings Prepared by Pulse Electroplating[J]. Plating and Finishing, 2014, 36(5): 32—36.
- [6] ALAIN R, FRATARI R Q. Deposition and Characterization of Nickel-Niobium Composite Electrocoatings[J]. J Appl Electrochem, 2007, 37: 805—812.
- [7] 夏法锋, 黄明, 马春阳, 等. 电沉积方式对 Ni-SiC 纳米镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(16): 2429—2431.  
XIA Fa-feng, HUANG Ming, MA Chun-yang, et al. Effects of Electrodeposition Methods on Corrosion Resistance of Ni-SiC Nanocomposite Coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(16): 2429—2431.
- [8] 敖正红, 薛玉君, 姜韶峰, 等. 电沉积方式对 Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合镀层耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 72—76.  
AO Zheng-hong, XUE Yu-jun, JIANG Shao-feng, et al. Effects of Different Electrodeposition Methods on Corrosion Resistance of Ni-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 72—76.
- [9] 侯健萍, 白阳, 郭俊明, 等. 镍基纳米复合电镀的研究进展[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2016, 25(1): 18—28.  
HOU Jian-ping, BAI Yang, GUO Jun-ming, et al. Research Progress of Nickel-based Nano-composite Electroplating[J]. Journal of Yunnan Minzu University (Natural Science Edition), 2016, 25(1): 18—28.
- [10] 卜路霞, 石军, 朱华玲, 等. Ni-SiO<sub>2</sub> 纳米微粒复合镀层的电沉积及其耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(6): 13—19.  
BU Lu-xia, SHI Jun, ZHU Hua-ling, et al. Electrodeposition and Corrosion Resistance of Ni-SiO<sub>2</sub> Nano-particles Composite Coating[J]. Plating and Finishing, 2011, 33(6): 13—19.
- [11] 吴化, 陈颖, 李雪松. 脉冲参数对 Ni-SiC 纳米复合镀层的影响[J]. 电镀与环保, 2006, 26(1): 8—10.  
WU Hua, CHEN Ying, LI Xue-song. Effects of Pulse Parameters on the Quality of Ni-SiC Nano Composite Coatings[J]. Electroplating & Pollution Control, 2006, 26(1): 8—10.
- [12] KODANDARAMA L, KRISHNArishna. M, Narasimha M H N. Development and Characterization of Electrocodeposited Nickel-based Composites Coatings[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(1): 105—113.
- [13] 侯冠群. Ni 基复合镀层的制备工艺及其性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2014: 1—8.  
HOU Guan-qun. Preparation and Properties of Ni Based Composite Coatings[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2014: 1—8.
- [14] 王勇, 高杨, 马春华. 脉冲电镀 Ni-SiC 镀层及其表征[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(1): 107—109.  
WANG Yong, GAO Yang, MA Chun-hua. Ni-SiC Coatings Prepared by Pulse Electrodeposition Method[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013, 36(1): 107—109.
- [15] 王胜利, 吴云峰, 胡波洋, 等. 近期脉冲电镀的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(16): 873—877.  
WANG Sheng-li, WU Yun-feng, HU Bo-yang, et al. Recent Progress of Pulse Electroplating[J]. Electroplating & Finishing, 2016, 35(16): 873—877.