

# 电镀 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 合金镀层的制备以及性能研究

杜英超<sup>1,2</sup>, 仇小猛<sup>1</sup>, 魏连启<sup>1</sup>, 王永良<sup>1</sup>, 于博<sup>1,2</sup>, 叶树峰<sup>1</sup>

(1.中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;  
2.中国科学院大学 化工学院, 北京 100049)

**摘要:** 目的 提高 Ni-P 合金镀层的硬度及腐蚀防护性能。方法 块体 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 颗粒经过氢氟酸的刻蚀作用得到二维层状结构的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 材料, 并通过电沉积技术将其掺杂到 Ni-P 合金镀层中, 从而制备出 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层, 研究复合合金镀层的成分、表面形貌、表面接触角和硬度, 并结合动电位极化曲线以及尼奎斯特阻抗图, 分析 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒掺杂对 Ni-P 合金镀层性能的影响。结果 通过深入研究复合合金镀层的性能, 发现随着 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒掺杂量的增加, Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 合金镀层的表面粗糙程度不断增加, 这可能是由于导电的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒使得合金镀层的树枝状结晶增加, 而且合金镀层的表面接触角增大, 对于提高合金镀层的腐蚀防护性能有很大的促进作用。由于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒的掺杂, 合金镀层的显微硬度得到了提高, 这主要是依靠于弥散增韧的作用以及有限的晶界。Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 合金镀层的腐蚀防护性能随着 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒掺杂量的增加, 出现了先增加后减小的趋势。结论 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒的掺杂对提高 Ni-P 合金镀层的硬度以及腐蚀防护性能有一定的作用。

**关键词:** Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒; 电沉积; Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 合金镀层; 硬度; 耐腐蚀

**中图分类号:** TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0087-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.009

## Preparation and Properties of Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> Electrodeposited Plating

DU Ying-chao<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-meng<sup>1</sup>, WEI Lian-qi<sup>1</sup>, WANG Yong-liang<sup>1</sup>, YU Bo<sup>1,2</sup>, YE Shu-feng<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2.School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the microhardness and corrosion protection of Ni-P coatings. The block Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> particles were disposed with 40% hydrofluoric acid to obtain Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles with the two-dimensional layered structure and then Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles were added into electroplating bath to prepare Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coatings by electrodeposited technology. The composition, surface morphology, surface contact angle and microhardness of Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coatings were studied, and the effect of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles on the properties of Ni-P coatings was analyzed by combining the dynamic potential polarization curves and Nyquist impedance diagrams. Through in-depth analysis of the performance of Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coatings, the surface roughness of Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coatings increased unceasingly with the increasing doped

收稿日期: 2019-04-10; 修订日期: 2019-10-08

Received: 2019-04-10; Revised: 2019-10-08

基金项目: 国家重点研究计划 (2017YFC0703205)

Fund: Supported by the National Key Research Plan (2017YFC0703205)

作者简介: 杜英超 (1991—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为金属合金表面处理。

Biography: DU Ying-chao (1991—), Female, Doctor, Research focus: surface treatment of metal alloy.

通讯作者: 叶树峰 (1966—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为矿物加工以及金属表面工程。邮箱: sfye@ipe.ac.cn

Corresponding author: YE Shu-feng (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: mineral processing and surface engineering. E-mail: sfye@ipe.ac.cn.

amount of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  particles. This was because that the conductive  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  particles increased the dendritic crystal and the surface contact angle of Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings grew, thus playing a great role in improving the corrosion protection performance of Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings. Moreover, the microhardness of Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings improved with the doped  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  particles, mainly depending on the effect of dispersion toughening and limited grain boundaries. The corrosion protection performance of Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings increased at first and then decreased with the increasing doped amount of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  particles. Doped  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  particles can improve the microhardness and corrosion protection of Ni-P composite coatings.

**KEY WORDS:**  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  particles; electrodeposited technology; Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings; microhardness; wear resistance

在工业生产中,设备零件表面会不可避免地发生一系列腐蚀现象,因此对零件以及设备的表面进行处理是常用的手段。复合电镀技术作为表面处理技术手段之一,不但可以提高金属表面的耐磨耐腐蚀性能,而且可以起到装饰外观的作用<sup>[1]</sup>。电镀 Ni-P 合金镀层具有诸多优良的性能,但是电镀层的保护方式单一,容易受到破坏<sup>[2]</sup>。为了提高电镀层的腐蚀防护性能以及机械性能,考虑对 Ni-P 合金镀层进行掺杂改性,而复合镀层的性能依赖于掺杂微粒的性能。

类石墨烯二维材料过渡金属碳化物和碳氮化合物,称为 MXenes。目前,这类材料研究最多的是  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 由 Michel Barsoum 与 Yury Gogotis 于 2011 年通过 HF 酸刻蚀  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  得到<sup>[3-8]</sup>。通过 HF 液相剥层法制备的 MXene 属于六方晶体结构,是按照 Ti/C/Ti/C/Ti 依次交替的顺序排列,这种二维材料的制备与应用研究具有重要意义<sup>[9-16]</sup>。据文献报道, $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  颗粒应用到润滑油中,起到了良好的耐磨作用<sup>[17]</sup>。此外,化学复合镀 Ni-P- $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  显示出良好的耐磨及耐腐蚀性能<sup>[18]</sup>。

二维层状  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  颗粒具有优异的稳定性、耐磨性、机械性能以及电化学特性,通常被用作超级电容器或电池电极材料<sup>[19-22]</sup>。但是,很少有文献报道关于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  颗粒掺杂 Ni-P 合金镀层的研究。本研究发现,该颗粒掺杂会导致合金镀层的表面形貌、亲疏性以及粗糙度发生变化,所以考虑  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  颗粒掺杂对电镀层的电化学腐蚀性能以及机械性能有重要的作用。因此,本文利用电镀技术将  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  颗粒掺杂到 Ni-P 合金镀层中,并对复合合金镀层的性能进行了深入研究。

## 1 实验方法

制备  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  粉末的原料是  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末(纯度 99%, 粒度 200 目)和 40% (体积分数) HF 酸。在 40 °C 条件下,将 5 g  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末加入到 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,并将 20 mL 40% HF 酸逐滴加入到烧杯中,搅拌 24 h<sup>[18]</sup>。将得到的产物用乙醇以及去离子水多次洗涤,直到 pH 为 5~6。最终,将得到的产物转移到真空干燥箱中,在 80 °C 的条件下干燥 12 h。

将锰钢材料进行预处理,首先要在 NaOH 溶液中进行碱洗除油,在酸性溶液中进行除锈以及活化。表 1 和图 1 分别展示了电镀液的成分组成、实验条件和电解槽设备。将 2 g/L  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  粉末加入到电镀电解液中,电解液的主要成分是硫酸镍、氯化镍、硼酸、柠檬酸钠、次磷酸钠以及 SDS (十二烷基硫酸钠)。在该实验条件下,镍板作为阳极材料,而锰钢作为阴极材料(2 cm×3 cm)。将得到的电镀合金镀层先在 120 °C 干燥箱中保温 1 h 除氢,然后在管式炉里,以 4 K/min 速率上升到 400 °C,并在氩气保护气氛下煅烧 1 h,得到的镀层标记为 Ni-P-2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。将 4、6、8 g/L  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  粉末加入镀液,得到的镀层分别标记为 Ni-P-4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、Ni-P-6 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、Ni-P-8 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。

表 1 电解池的组成以及实验条件  
Tab.1 Bath composition and experimental conditions

Compositions	Experimental conditions
Nickel sulfate/(g·L <sup>-1</sup> )	250
Nickel chloride/(g·L <sup>-1</sup> )	40
Boric acid/(g·L <sup>-1</sup> )	40
Citric acid/(g·L <sup>-1</sup> )	45
Sodium hypophosphite/(g·L <sup>-1</sup> )	30
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ powders/(g·L <sup>-1</sup> )	0, 2, 4, 6, 8
SDS/(g·L <sup>-1</sup> )	1
pH	3 ~ 4
Current condition density/(A·dm <sup>-2</sup> )	2
Time/h	1
Temperature/°C	50
Magnetic stirring speed/(r·min <sup>-1</sup> )	600

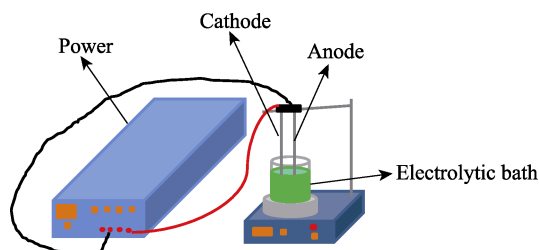


图 1 电解槽的 3DS Max 图  
Fig.1 3DS Max image of electrolytic bath

XRD 以 Cu-K $\alpha$  靶为激发源, 对 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 粉末、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末以及电镀镀层进行物相以及晶形分析, 并用 SEM 及 TEM 对 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 粉末和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末进行形貌分析。XPS 用单色 Al K $\alpha$  辐射对 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末的结构及价键进行分析。然后, 用 MC010 设备对镀层进行维氏硬度测试, 测试压力为 300 g, 保压 15 s。在室温条件下, Zahner 设备用来测试电镀镀层的腐蚀性能, 分别进行 I/E 和 EIS 测试, 并用 K100 设备以及 DropSnake 软件测试电镀镀层的接触角, 测试水量为 2  $\mu$ L。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末组成以及结构

图 2 展示了 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末的 XRD 谱图以及 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 标准谱图。由于在 ICSD 中没有 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末的信息, 所以 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 标准谱图用来比对 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末。Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末的特征峰主要位于 8.95° 和 17.91° 被索引到 (002) 和 (004) 晶面, 这是因为刻蚀反应以后, *c* 轴和面间距增大, 因此证明了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末的存在。

由图 3a 可以看出, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 粉末是块状材料。但是, 经过氢氟酸的刻蚀作用, 由于 Al 原子与 Ti 和 C 原子之间的结合力弱, 所以很容易被刻蚀而得到二维

层状材料 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末。图 3 b 清晰地展示了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末的层状结构, 而且层与层之间的间距变大。图 3c 的 TEM 像显示了二维层状 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末, 而图 3d 的高倍透射像显示了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末的晶格条纹。图 3d 的 FFT 谱是对黄色圆形区域的晶格条纹进行了傅里叶转化, 得到了衍射斑点, 该衍射斑点显示出存在六方晶系的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 粉末。

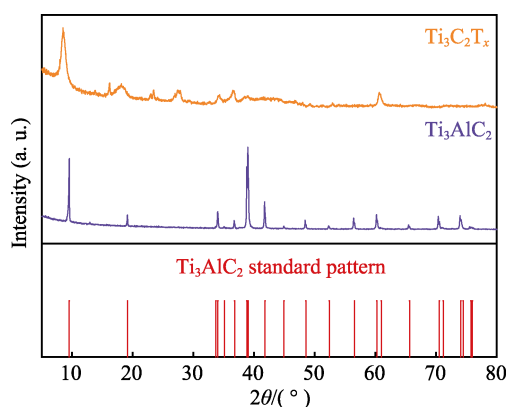


图 2 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒的 XRD 图谱以及 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 标准谱  
Fig.2 XRD pattern of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles and standard pattern of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

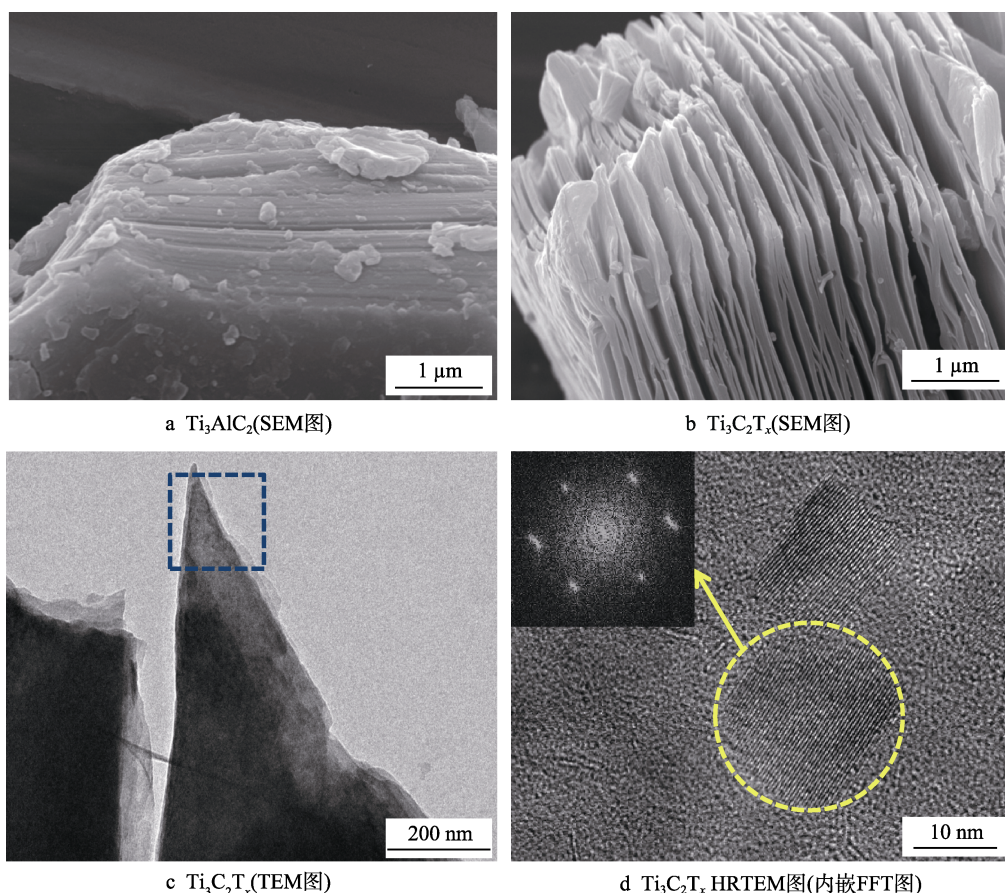


图 3 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 颗粒的 SEM 图和 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒的 SEM、HRTEM 图

Fig.3 SEM images of (a) Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and (b) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles; (c) TEM images of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles with blue gridlines and (d) HRTEM images of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles (with FFT image)

图4显示了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末的XPS谱图,分别是C1s、Ti2p、O1s谱图。从图4a可以看出,C1s的XPS谱图被拟合为5个主峰,分别对应于C—Ti、C—Ti—O<sub>a</sub>、C—C、C—O和C—F,这些峰主要位于281.6、282.8、284.8、286.2、288.6 eV。对于图4b,Ti2p主要划分为Ti2p<sub>3/2</sub>和Ti2p<sub>1/2</sub>,而且每对峰的结合能相差5.7 eV。Ti—C、Ti—X、Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>和TiO<sub>2</sub>峰主要集中在结合能为454.9、455.8、456.6和459.4 eV的位置。图4c展现出O1s的XPS谱图,位于529.4、530.4、531.8和533.3 eV处的峰,被认为分别吸附O、Ti—O—Ti、Ti—OH和C—OH所致。因此,C—Ti以及C—Ti—O<sub>a</sub>的存在证明了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末的价键存在,并存在TiO<sub>2</sub>颗粒的氧化形式。该结果充分证明了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的成功合成<sup>[22]</sup>。

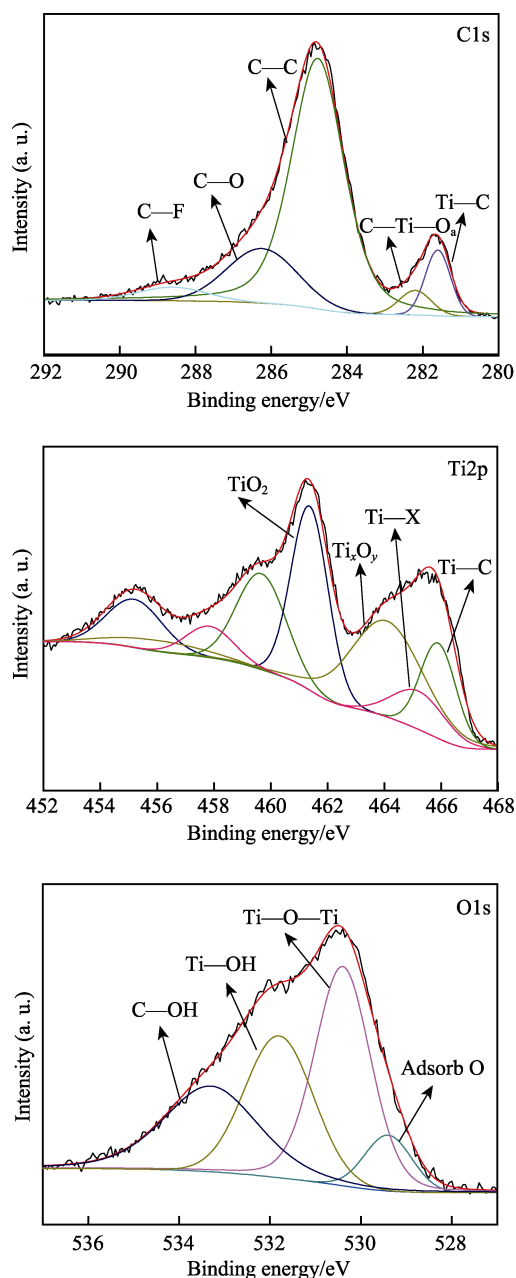


图4  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的C1s、Ti2p和O1s的XPS图谱  
Fig.4 C1s, Ti2p and O1s XPS spectra of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

## 2.2 $\text{Ni-P-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合合金镀层的表征

### 2.2.1 $\text{Ni-P-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合合金镀层的组成

图5为含有不同浓度 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒的 $\text{Ni-P-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合合金镀层的XRD谱图。随着电镀液中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒浓度的增加, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 物质的特征峰在 $8.95^\circ$ 处的强度逐渐增加,这可能与镀层中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 物相的含量增加有关。煅烧后,合金镀层中会析出Ni和 $\text{Ni}_3\text{P}$ 晶相,该物相属于硬质物相,因此有利于镀层显微硬度的提高。从该XRD谱图还可以得到,即使 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒成功掺杂到Ni-P合金镀层中,也不能改变镀层的基础组成。

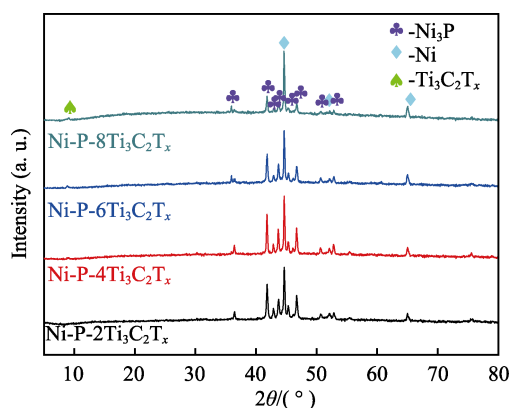


图5 不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒掺杂浓度的 $\text{Ni-P-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合合金镀层的XRD谱图

Fig.5 XRD pattern of  $\text{Ni-P-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings with different contents of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  particles in solution

### 2.2.2 $\text{Ni-P-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合合金镀层的表面形貌

图6显示了不同 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒掺杂浓度的 $\text{Ni-P-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合合金镀层的表面形貌以及表面接触角。随着电镀液中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒浓度的增加, $\text{Ni-P-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合合金镀层的表面粗糙程度不断增加,合金镀层表面可以清晰地看到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒的掺杂,而且 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒添加到电解液中,会导致复合合金镀层的树枝状晶体的增加<sup>[13]</sup>。这是因为导电性良好的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒粘附于阴极表面上,会使表面粗糙度增加,即阴极的有效表面积增加,从而使得阴极极化减少,而且电流会集中在刚埋入又突出的阴极表面的导电微粒上,这种尖端效应会形成树枝状结晶<sup>[23-24]</sup>。另外,内嵌的接触角图像展示了合金镀层与去离子水之间的接触情况,接触角的数值见表2。添加 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒到Ni-P合金镀层中,会使复合合金镀层表面的亲疏水性发生改变,由原来的亲水性转变成疏水性。镀层表面的亲疏性与复合合金镀层的表面能及表面微纳米结构有关,尽管 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有较多的含氧官能团,使其具有良好的亲水性,但是 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 颗粒掺杂会改变合金镀层的表面形貌及粗糙程度。随着掺杂量的增加,复合合金镀层与水之间的接触角降低,表明复合合金镀层的疏水性下降。疏水性的增加对提高复合合金镀层的电化学腐蚀性能有一定的益处, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为掺杂相有利于提高镀层的电化学腐蚀性能<sup>[25]</sup>。

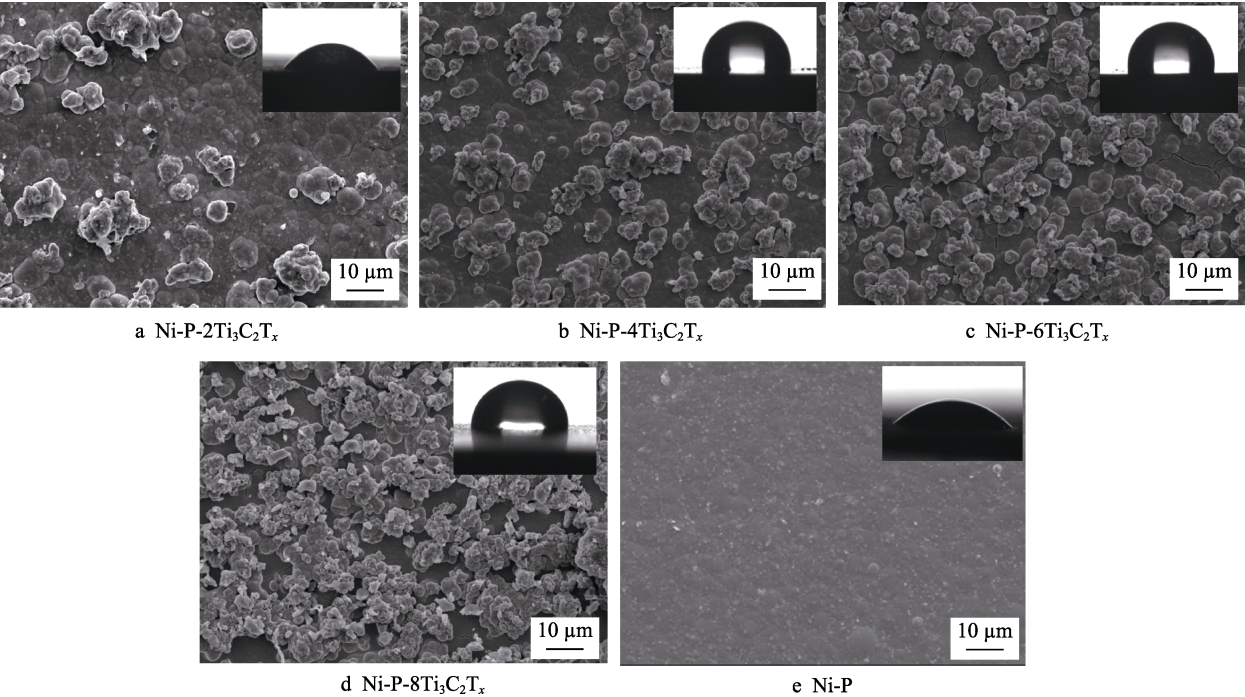


图 6 不同合金复合镀层的 SEM 图像以及内嵌表面接触角图像  
Fig.6 SEM images (with images of water drops) of the (a) Ni-P-2Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coating, (b) Ni-P-4Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coating, (c) Ni-P-6Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coating and (d) Ni-P-8Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coating

表 2 合金复合镀层的表面接触角  
Tab.2 Contact angles of composite coatings

Sample	Contact angle/(°)
Ni-P	35.57
Ni-P-2Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	49.01
Ni-P-4Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	98.61
Ni-P-6Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	99.55
Ni-P-8Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	89.00

2.2.3 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层的显微硬度

图 7 展示了复合合金镀层的显微硬度随电镀液中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒浓度的不同而不同。随着电镀液中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒浓度的增加, Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层的硬度出现递增趋势, 直到电镀液质量浓度达到了 4 g/L, 合金镀层的硬度达到最大, 约为 900 kg/mm<sup>2</sup>。但是, 复合合金镀层表面的显微硬度分布不均匀, 这可能与 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒掺杂的不均匀性及合金镀层的粗糙度有关。然而, 持续增加电镀液中 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒的含量, 将会导致合金镀层的显微硬度降低, 但显微硬度值波动相对较小, 这可能是高浓度的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒掺杂已相对均匀地分布在合金镀层表面, 由于 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒的相对硬度较小, 导致合金镀层的显微硬度降低。由大量的文献可得, 纯 Ni-P 合金镀层的显微硬度为 650 kg/mm<sup>2</sup> 左右<sup>[1]</sup>。由于硬质相 Ni<sub>3</sub>P 的析出, 导致大量的晶界出现, 当位错遇到晶界时, 晶界对位错运动有阻碍作用, 位错会在晶界附近堆积, 从而引起材料应变硬化, 使材料具有更好的塑性。因此, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒掺杂提高了 Ni-P 合金镀层的显微硬度, 依靠弥散增韧和大量

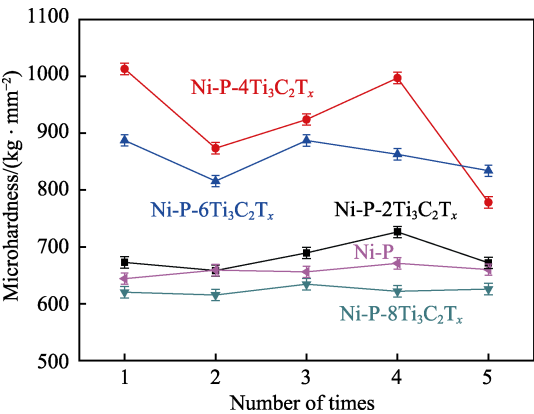


图 7 不同 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒掺杂浓度的 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层的显微硬度  
Fig.7 Microhardness of Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite coatings with different contents of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles in solution

的晶界限制位错迁移。  
2.2.4 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层的电化学腐蚀性能测试

图 8 为 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层的动电位极化曲线、尼奎斯特阻抗图以及等效电路图。通过图 8a 可知, 电镀液中不同浓度的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒对于 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层的极化曲线有很大的影响。通过对照表 3 发现, 腐蚀电流随着 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒浓度的增大而降低, 直到质量浓度增加到 6 g/L 时, 腐蚀电流降到最低, 而后随着颗粒浓度的增加, 腐蚀电流反而出现了增加。腐蚀电压随着 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒浓度

的增大而增大,直到质量浓度增加到 6 g/L 时达到最大值,而后随着浓度的增加,腐蚀电压反而出现了降低。通过对比电镀液中不同浓度的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  颗粒得到的合金镀层的腐蚀电阻,发现  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  颗粒的质量浓度为 6 g/L 时,镀层的电阻最大<sup>[26-27]</sup>。

图 8b、c 分别显示了 Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合合金镀层的尼奎斯特阻抗图以及等效电路图。EIS 测试的频率范围在  $10^{-1}\sim 10^5$  Hz,而且整个拟合的平均误差为 2.1%。从图 8b 清晰地看出,在颗粒质量浓度为 6 g/L 时, Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合合金镀层的耐腐蚀性能最优。 $R_s$

和  $R_{ct}$  分别代表了溶液电阻和电荷转移电阻,  $R_{ct}$  与表面电子转移数有关,其值与腐蚀速率成反比。在电路中引入 CPE,不是单纯的双电容,是为了更精确地拟合。电荷转移反应才导致了电容性回路  $R_{ct}$ -CPE 的出现,在腐蚀过程中会存在  $\text{Cl}^-$  的腐蚀作用以及氧化镍的形成,因此在界面处会发生化学反应,导致镀层发生腐蚀反应。通过分析表 4 可得出,当电镀液中  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  颗粒的质量浓度为 6 g/L 时,  $R_{ct}$  的数值最大,反映了该镀层的腐蚀速率最慢。因此,电镀液中添加  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  颗粒,可提高镀层的电化学腐蚀性能<sup>[28]</sup>。

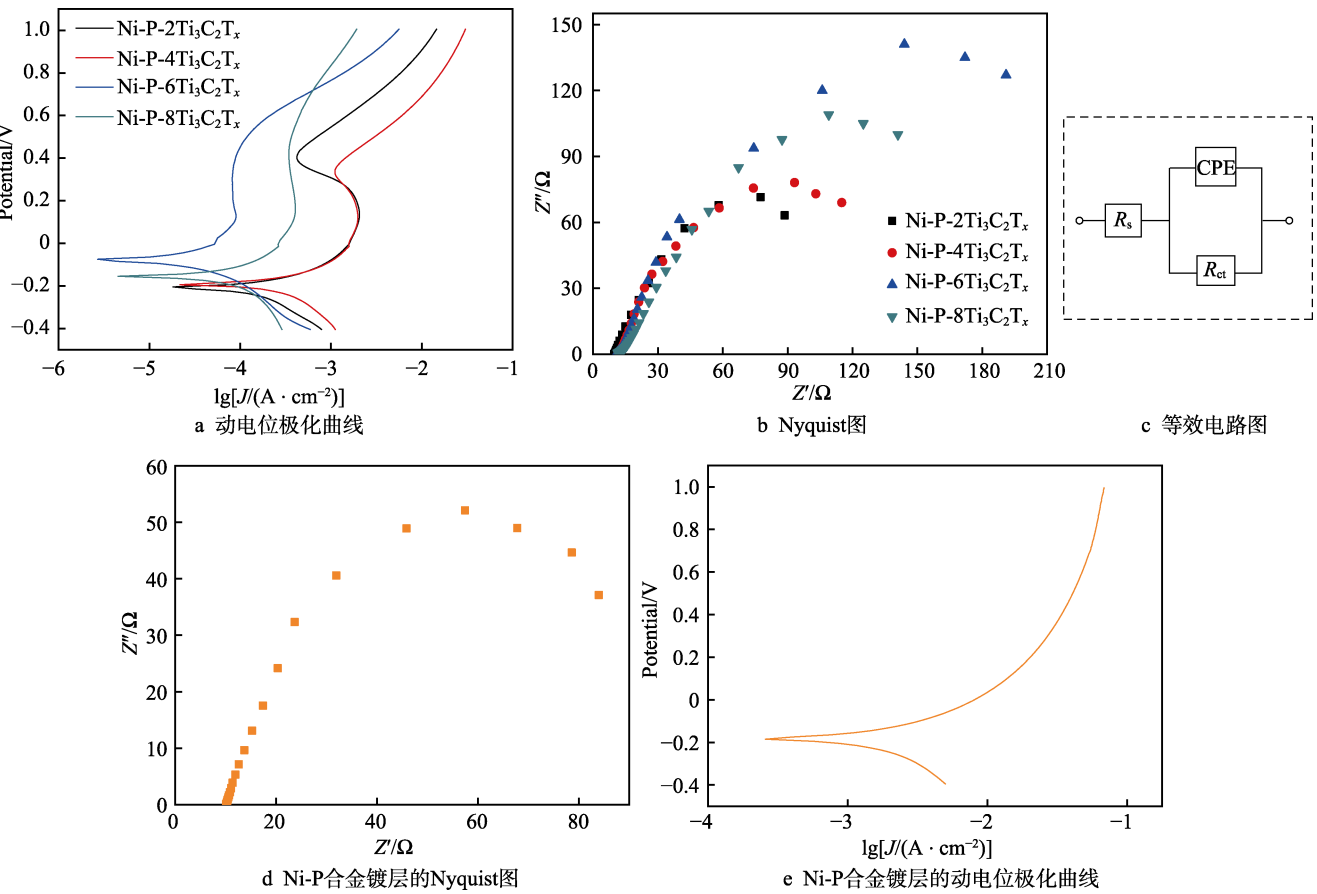


图 8 Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合合金镀层的动电位极化曲线、Nyquist 图及等效电路图

Fig.8 (a) Potentiodynamic polarization curves and (b) Nyquist impedance diagrams of Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings; (c) equivalent circuits used for numerical fitting of impedance plots for 3.5% NaCl solution;(d) Nyquist impedance diagram and (e) potentiodynamic polarization curve of Ni-P coatings

表 3 Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合合金镀层的腐蚀特性  
(通过动电位极化测试)

Tab.3 Corrosion characteristic obtained from potentiodynamic polarization measurement for Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings

Samples	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Ni-P	742	-178	46.86
Ni-P-2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	263	-173	186.09
Ni-P-4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	132	-197	250.91
Ni-P-6 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	16.8	-68.2	1774.02
Ni-P-8 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	20.8	-148	732.49

表 4 Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合合金镀层的等效电路  
元件的电阻和电容的拟合

Tab.4 Fitting resistance and capacitance of the equivalent-circuit elements for Ni-P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite coatings

Samples	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
Ni-P	10.01	52.89	$5.172\times 10^{-3}$
Ni-P-2 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	10.59	113.6	$3.134\times 10^{-3}$
Ni-P-4 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	12.74	130.3	$5.359\times 10^{-4}$
Ni-P-6 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	13.35	217.7	$3.352\times 10^{-4}$
Ni-P-8 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	13.50	167.3	$4.967\times 10^{-4}$

### 3 结论

1) 块状 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 颗粒经过氢氟酸刻蚀后得到二维层状结构的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒, 并通过电镀技术将 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒掺杂到 Ni-P 合金镀层中, 从而得到 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层。

2) 不同浓度的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒添加到电镀液中, 可得到不同形貌的 Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层, 增加了镀层的粗糙度, 而且改变了镀层的亲疏水性。

3) Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层的显微硬度最高大约为 900 kg/mm<sup>2</sup> 时, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒添加到电镀液中的质量浓度为 4 g/L, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 颗粒添加到电镀液中的质量浓度为 6 g/L, Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合合金镀层的电化腐蚀性能最好。

### 参考文献:

- [1] CZAGÁNY M, BAUMLI P, KAPTAY G. The influence of the phosphorous content and heat treatment on the nano-micro-structure, thickness and micro-hardness of electroless Ni-P coatings on steel[J]. Appl surf sci, 2017, 423: 160-169.
- [2] PEETERS P, HOOM G, DAENEN T, et al. Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics[J]. Electrochim acta, 2001, 47: 161-169.
- [3] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. ACS Nano, 2012, 6: 1322-1331.
- [4] 李正阳, 周爱国, 王李波, 等. 二维晶体 MXene 的制备与性能研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(8): 1562-1566.
- [5] 丁健翔, 田无边, 汪丹丹, 等. Ag/Ti<sub>2</sub>AlC 复合材料的电蚀侵蚀及退化机理[J]. 金属学报, 2019, 55(5): 627.
- [6] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds[J]. Int mater rev, 2011, 56: 143-166.
- [7] 李正阳, 周爱国, 李良, 等. 无压烧结制备 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 金刚石复合材料的反应机理与微观结构[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36: 29-31.
- [8] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>[J]. Adv mater, 2011, 23: 4248-4253.
- [9] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. Science, 2013, 341: 1502-1505.
- [10] HU Q, SUN D, WU Q, et al. MXene: A new family of promising hydrogen storage medium[J]. J phys chem A, 2013, 117: 14253-14260.
- [11] XIE J, WANG X H, LI A J, et al. Corrosion behavior of selected M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases in hot concentrated HCl solution: Effect of A element and MX layer[J]. Corros sci, 2012, 60: 129-135.
- [12] LI Z, WANG L, SUN D, et al. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>[J]. Mater sci eng: B, 2015, 191: 33-40.
- [13] HE Y, WANG S C, WALSH F C, et al. Self-lubricating Ni-P-MoS<sub>2</sub> composite coatings[J]. Surf coat technol, 2016, 307: 926-934.
- [14] CHEN X H, CHEN C S, XIAO H N, et al. Corrosion behavior of carbon nanotubes-Ni composite coating[J]. Surf coat technol, 2005, 191: 351-356.
- [15] DU Y C, WANG D D, SI P C, et al. Electrodeposition of a Ni-P-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/MoS<sub>2</sub> coating incorporating MoS<sub>2</sub> intercalated Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> particles[J]. Surf coat technol, 2018, 354: 119-125.
- [16] XUE M Q, WANG Z P, YUAN F, et al. Preparation of TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> hybrid nanocomposites and their tribological properties as base oil lubricant additives[J]. RSC Adv, 2017, 7: 4312-4319.
- [17] 吕振林, 刘晶歌, 肖琪琳, 等. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷的制备及其摩擦磨损性能[J]. 硅酸盐学报, 2012(4): 503-506.
- [18] LV Z L, LIU J G, XIAO Q D, et al. Fabrication Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> by reactive sintering and its friction and wear behavior[J]. J chin ceram soc, 2012(4): 503-506.
- [19] 任鑫, 王峰, 朱鹤, 等. Ni-P-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 化学复合镀层的组织和性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2013(2): 24-26.
- [20] REN X, WANG F, ZHU H, et al. Microstructure and properties of Ni-P-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> electroless composite plating[J]. Ordnance mater sci eng, 2013(2): 24-26.
- [21] MASHTALIR O, COOK K M, MOCHALIN V N, et al. Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media[J]. J mater chem A, 2014, 2: 14334-14338.
- [22] WANG K, ZHOU Y F, XU W T, et al. Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanosheets[J]. Ceram int, 2016, 42: 8419-8424.
- [23] NAGUIB M, MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, et al. One-step synthesis of nanocrystalline transition metal oxides on thin sheets of disordered graphitic carbon by oxidation of MXenes[J]. Chem commun, 2014, 50: 7420-7423.
- [24] LI B, ZHAO Z, GAO F, et al. Mesoporous microspheres composed of carbon-coated TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed {001} facets for improved visible light photocatalytic activity[J]. Appl catal B, 2014, 147: 958-964.
- [25] GHORBANI M, MAZAHARI M, KHANGHOLI K, et al. Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties[J]. Surf coat technol, 2001, 148: 71-76.
- [26] SUSUMU A, MORINOBU E, NORIO K. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition[J]. Carbon, 2004, 42: 641-644.
- [27] ZHAO G C, XUE Y, HUANG Y, et al. One-step electrodeposition of a self-cleaning and corrosion-resistant Ni/WS<sub>2</sub> superhydrophobic surface[J]. RSC Adv, 2016, 6: 59104-59112.
- [28] ABDEL A A. Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy[J]. Mater sci eng A, 2008, 474: 181-187.
- [29] ABDEL-GABAR A M, ABD-EL-NABEY B A, SIDAHMED I M, et al. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media[J]. Corros sci, 2006, 48: 2765-2779.
- [30] BAI A, CHUAN P Y, HU C C. The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media[J]. Mater chem phys, 2003, 82: 93-100.