

碳纳米管增强 Cu-Ni 复合镀层制备及其性能

樊艳娥, 杨绿, 张进, 吴怀超, 王玥

(贵州大学 机械工程学院, 贵阳 550025)

摘要: **目的** 提升 Cu-Ni 复合镀层的硬度、摩擦磨损与抗腐蚀性能。**方法** 在五水硫酸铜镀液中添加六水合硫酸镍和碳纳米管 (CNT), 采用电共沉积方法制备 Cu-Ni、Cu-Ni/CNT 复合镀层。利用显微硬度测试仪、摩擦磨损试验机测试 CNT 增强复合镀层 (Cu-Ni/CNT) 的硬度和摩擦磨损性能。借助扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 表征镀层的表面形貌、元素分布及磨斑表面特征。在模拟海水 (3.5%NaCl) 溶液中测试镀层的电化学阻抗谱 (Nyquist) 和 Tafel 曲线。**结果** Ni、Cu 共沉积时, 更多 Ni 原子被 Cu 原子置换, 镀层硬度相比于纯镍镀层略有下降, 但是 Cu-Ni 固溶体形成后固溶强化使耐磨损性增强。CNT 共沉积镶嵌在 Cu-Ni 复合镀层中, 其晶粒细化及弥散强化效应使镀层硬度提高, 在考察范围内, 最高达到 560.59HV。当 Cu-Ni 共沉积镀液中加入 0.08% (质量分数) CNT 时, 复合镀层中 CNT 的物理屏蔽使其具有最高的腐蚀电位 (-436.08 mV)、最低的自腐蚀速率与最好的抗腐蚀性能, 其镀层电阻 (R_c) 为 $1573 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 相比于纯 Ni 镀层, 腐蚀抑制效率为 95.86%; 镀层平均摩擦系数最低, 为 0.52, 耐磨性最佳。**结论** 共沉积时, 适当配比 CNT 的加入可有效增强 Cu-Ni 复合镀层的硬度、摩擦磨损性能和抗腐蚀性能。

关键词: 电沉积; CNT; Cu-Ni 复合镀层; 显微硬度; 摩擦磨损性能; 抗腐蚀性能; 电化学阻抗谱

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0114-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.013

Fabrication and Properties of Cu-Ni Composite Coating Reinforced by Carbon Nanotube

FAN Yan-e, YANG Lyu, ZHANG Jin, WU Huai-chao, WANG Yue

(School of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the hardness, friction and wear resistance and corrosion resistance of Cu-Ni composite coating. Cu-Ni and Cu-Ni/CNT composite coatings were prepared through electro-codeposition by adding nickel sulfate hexahydrate and carbon nanotube (CNT) in copper sulfate pentahydrate plating solution. The hardness and friction and wear properties of composite coating reinforced by CNT (Cu-Ni/CNT) were investigated by micro-hardness meter and tribometer; and the surface morphology, element distribution and morphology of wear scar of the coating were characterized by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The electrochemical impedance spectroscopy (Nyquist)

收稿日期: 2019-10-30; 修订日期: 2019-12-04

Received: 2019-10-30; Revised: 2019-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51465008, 51465009); 贵州大学引进人才项目 ((2013)10)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51465008, 51465009) and Introducing Talent Funds Project of Guizhou University ((2013)10)

作者简介: 樊艳娥 (1990—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: FAN Yan-e (1990—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 杨绿 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为摩擦润滑与表面工程。邮箱: Lyang6@gzu.edu.cn

Corresponding author: YANG Lyu (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: friction lubrication and surface engineering. E-mail: Lyang6@gzu.edu.cn

and Tafel curves of the coatings were measured in 3.5%NaCl solution. When Cu and Ni were co-deposited, more Ni atoms were replaced by Cu atoms, which caused the hardness of the coating slightly lower than that of pure nickel coating, but the wear resistance of the coating was enhanced due to solid solution after the formation of Cu-Ni solid solution. CNT co-deposition in Cu-Ni composite coating resulted in grain refinement and dispersion strengthening effect, which increased the coating hardness to 560.59HV in the range of investigation. When the Cu-Ni co-deposition plating solution was added with CNT with the mass percentage of 0.08%, the composite coating presented the highest corrosion potential of -436.08 mV due to the physical shielding of CNT, and the lowest self-corrosion rate and corrosion resistance. The coating resistance R_c was (1573 $\Omega\cdot\text{cm}^2$). Compared with the pure Ni coating, the corrosion suppression efficiency of Cu-Ni/CNT (0.08%) was 95.86%, the average friction coefficient of the coating was 0.52 which was the lowest, and the wear resistance was also the best. In the co-deposition process of Cu-Ni/CNT, the addition of CNT with appropriate mass percentage can effectively enhance the hardness, friction and wear properties and corrosion resistance of Cu-Ni composite coating.

KEY WORDS: CNT; composite coating; micro-hardness; friction and wear properties; corrosion resistance; electrochemical impedance spectroscopy

矿浆泵叶片由于长期承受矿浆冲蚀、腐蚀以及硬质颗粒磨损,极易损坏失效,改善叶片表面性能对提高其使用性能与寿命具有重要作用。目前,涂覆金属以及合金涂层是提高零部件抗腐蚀性能的常用方法^[1]。如纯镍镀层已经广泛应用于零部件表面改性,因为镍容易涂覆且可以有效地减缓零部件腐蚀^[2,3]。

目前制备纯金属及其合金镀层的技术主要有电沉积、物理气相沉积、激光熔覆、等离子喷涂、热喷涂、化学气相沉积等。其中电沉积法由于操作简单、快速且经济效益高而获得广泛关注。在电沉积中,溶液成分、pH、温度、搅拌速度、电流密度都会影响镀层性能。在合金化改善镀层性能方面,Mo、W、Zn、Cu 等元素已被用于制备镍基合金镀层,增强了纯 Ni 镀层性能^[4,5]。Costovici^[6]制备了 Ni-Mo 合金镀层并研究了其性能,Zhang 等人^[7]研究了 Ni-W 纳米镀层。与纯 Ni 镀层相比,Cu-Ni 镀层因其耐腐蚀性、导电性、可加工性^[8]、抗生物污损能力好^[9],已经得到广泛研究。此外,Cu-Ni 二元合金镀层表现出高的硬度和耐腐蚀性^[10],被用于各种恶劣腐蚀环境,例如海水、磷矿浆输送泵叶片、酸性和碱性腐蚀介质。但是 Cu 的合金化并没有使得 Ni 镀层的机械性能和抗磨损性能大幅增强^[11],因此限制了它在工程上的应用。

除合金强化之外,纳米材料增强镀层受到了越来越多的关注。 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、TiN 等纳米陶瓷在 Ni 镀层中可显著增强镀层的硬度、耐腐蚀性以及耐磨损性能等^[12,13]。碳纳米管(CNT)具有化学惰性、减摩、高强度、耐腐蚀等特性,在镀层性能增强方面具有很大的潜力。吴迪等人^[14]制备的 Ni-CNT 复合镀层的导电性和耐腐蚀性较纯 Ni 镀层显著提升。结合碳纳米管的优异机械性能和 Cu-Ni 的合金强化作用,本文用电化学沉积方法制备了 Cu-Ni/CNT 复合镀层,并研究了不同 Cu、CNT 添加量下镀层的性能。

1 试验

1.1 制备镀层的材料及工艺

阳极 60 mm×60 mm×3 mm 的纯镍板(99.99%),阴极基体材料为 $\phi 40$ mm、厚 6 mm 的 45 调质钢,其化学成分见表 1。为了除去金属基体表面的油膜,确保基体表面光滑平整,提升镀层与基体表面的结合力,对基体试样进行前处理。用 320 目、800 目、1500 目的金相砂纸依次打磨基体表面至光亮,随后采用热碱性除油液在 70 ℃下超声清洗 5 min,用大量去离子水将基体试样冲洗干净,最后将清洗过的阴极基体试样放入 10%(体积分数)的盐酸中刻蚀 10 min,刻蚀完后用大量去离子水冲洗干净并吹干备用。试验所用多壁 CNT(外径 10~20 nm,长 10~30 μm)为中国科学院成都有机化学有限公司提供,TEM 图像如图 1 所示。

表 1 45 钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of 45 steel

wt%					
C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
0.42~0.50	0.17~0.37	0.50~0.80	≤0.25%	≤0.30	≤0.25

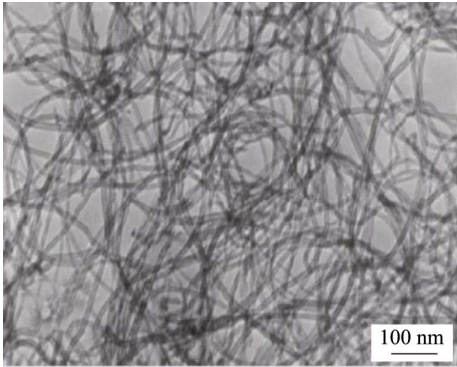


图 1 CNT 透射电镜照片
Fig.1 TEM image of CNT

电镀溶液主要由硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、糖精钠 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、EDTA 和碳纳米管组成。镀液配方见表 2。称取 0.0075 g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、0.3 g 十二烷基硫酸钠, 加入到 500 mL 去离子水中, 室温下磁力搅拌 30 min 使其混合均匀。将称量好的 CNT 分别加入到 50 mL 上述配制好的溶液中, 用超声波细胞粉碎机分散 CNT。超声波细胞粉碎机功率为 30%, 温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 分散 1 h, 备用。

实验拟配制镀液分别为 250 mL, 配制过程分为 3

组。取 200 mL 去离子水加热到 70 $^{\circ}\text{C}$, 将称量好的柠檬酸钠、硫酸镍、氯化镍、糖精钠、SDS 依次加入去离子水中, 记为 A 组。将 200 mL 去离子水加热到 70 $^{\circ}\text{C}$, 将称量好的柠檬酸钠、硫酸镍、硫酸铜 (3 g/L、5 g/L)、氯化镍、糖精钠、SDS 依次加入去离子水中, 记为 B 组。将 200 mL 去离子水加热到 70 $^{\circ}\text{C}$, 将称量好的柠檬酸钠、硫酸镍、氯化镍、糖精钠、SDS、分散好的 CNT (质量分数分别为 0.05%、0.08%、0.11%) 依次加入去离子水中, 记为 C 组。将上述 A、B、C 溶液分别在磁力搅拌器上搅拌 90 min, 用稀盐酸和氢氧化钠调节 $\text{pH}=4.2 \pm 0.1$, 温度 (52 ± 1) $^{\circ}\text{C}$, 去离子水定容至 250 mL。

表 2 电沉积镀液配方
Tab.2 Plating solution formulation of electrodeposition

Chemical agent	Ni	Cu(3 g)-Ni	Cu(5 g)-Ni	Cu(5 g)-Ni/CNT(0.05%)	Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%)	Cu(5 g)-Ni/CNT(0.11%)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	280	280	280	280	280	280
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0	10	20	20	20	20
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40	40	40	40	40	40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60	60	60	60	60	60
SDS	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
$\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	3	3	3	3	3
EDTA	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
CNT	0	0	0	0.72	1.12	1.44

在阴极基体上进行 Cu-Ni/CNT 镀层制备, 为了比较, 在基体试样上沉积 Ni 与 Cu-Ni 镀层, 电沉积参数见表 3。电镀浴采用 500 mL 的烧杯, 电沉积时将阴极和阳极浸入电镀浴中, 使两者保持平行, 间距为 3 cm。为了使镀层与基体更好地结合, 采用恒压直流电源进行二次电沉积。第一次采用 A 镀液进行预镀 Ni, 时间 15 min, 第二次分别采用 A、B、C 镀液电沉积 Ni、Cu-Ni、Cu-Ni/CNT, 时间 45 min。电沉积结束后, 试样用无水乙醇超声清洗 5 min, 吹干, 在恒温干燥环境下保存备用。

表 3 电沉积参数
Tab.3 Electro-deposition parameters

Parameters	Value
Current density	2 A/dm ²
pH	4.2±0.1
Pre-plating time	15 min
Second plating time	45 min
Stirring speed	(350±50) r/s
Temperature	(52±1) $^{\circ}\text{C}$

1.2 镀层性能测试与表面形貌表征

维氏显微硬度通过 HXD-1000TCM 显微硬度测试仪测得, 在 0.49 N 的负载下, 硬度计压头在试样表面保压 10 s。每个试样测量 6 次, 求其平均值后作为显微硬度值。

室温下, 在 Retc MFT-5000 摩擦磨损试验机上进行摩擦系数测试, 球-盘干摩擦磨损实验的对磨副是直径为 9.6 mm 的 WC 球。实验设定圆周运动轨迹直径为 18 mm, 加载力 3.94 N, $n=100$ r/min, 线速度 $v=0.1047$ m/s, 时间 31 min, 测试行程 200 m。此外, 在摩擦磨损测试之前, 利用数字天平 (精度为 0.1 mg) 测量电沉积试样的质量, 重复测量 3 次, 取平均值。测试完成后, 重复上述步骤, 计算确定测试前后磨损失重。

采用扫描电子显微镜 (SEM, S-3400N) 表征复合镀层表面形貌, 并结合能谱仪 (EDS, Mapping) 观察镀层中元素分布。EDS 测镀层元素含量时, 在镀层表面不同位置处取 3 个点进行检测, 算得平均值作为测试结果。此外, 还借助硫碳分析仪 (CS600) 对镀层中碳元素含量进行定量分析。

电化学测试利用东华 DH7001 电化学工作站。测试采用三电极体系, 分别由饱和甘汞电极 (SCE)、铂片电极和自制镀层试样工作电极组成。其中, 工作电极用线切割加工成 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的试样, 电镀后再用冷镶粉包裹处理, 使得外漏面积为 1 cm^2 。测试前稳定开路电位 1 h, 随后测电化学阻抗谱 (EIS) 与 Tafel 极化曲线。电化学阻抗测试时, 采用扰动信号幅值为 6 mV 的正弦交流电流, 扫描频率 0.01 Hz~10 kHz, 扫描方向由高频至低频。

2 结果与分析

2.1 表面分析

图 2 为 Ni、Cu-Ni 以及不同浓度 CNT 共沉积镀层 (Cu-Ni/CNT) 的表面形貌图。与其他研究者发现的典型的金字塔或结节状晶粒结构不同, Ni 表面较

为光滑, 没有明显晶界出现 (图 2a), 可归因于糖精钠和柠檬酸盐的加入使得 Ni^{2+} 在整个还原过程中速度保持一致, 因此有利于形成平整光滑的表面^[15]。图 2b—2c 给出了 Cu-Ni 二元合金镀层的表面形貌, 可以看出 Cu-Ni 镀层晶粒轮廓锐利, 呈金字塔型, 晶粒较为粗大, 约为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 。Cu-Ni/CNT 复合镀层的表面形貌由图 2d—2f 给出, 从图中可以看出, 加入 CNT 后, 镀层形貌相较于 Ni、Cu-Ni 发生了变化, 晶粒形状由金字塔型逐步向近球形转变。原因在于 CNT 加入后分散在阴极表面, 使得阴极比表面积增加, 成核位点增加, 晶粒变细, Cu-Ni/CNT 表面更加致密, Cu(5g)-Ni/CNT(0.08%) 镀层晶粒最小, 约为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。但当 CNT 质量分数提高至 0.11% 时, 由于纳米粒子浓度过高, 其表面活性大, 大量 CNT 纳米粒子发生团聚形成大颗粒, 减少了形核位点, 降低了形核率, 从而使得镀层晶粒变得粗大, 致密性降低。

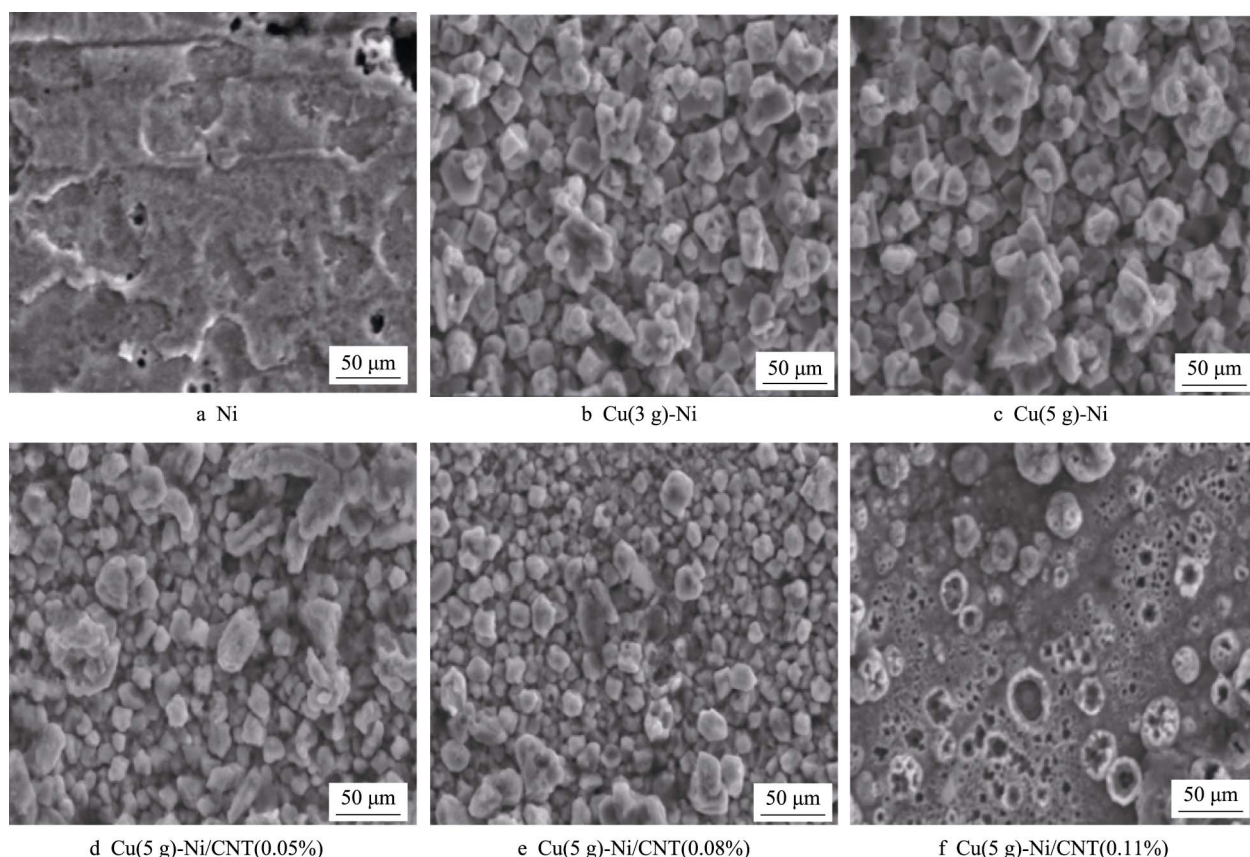


图 2 镀层的表面形貌
Fig.2 Surface morphology of coating

由图 3—8 可知, 各元素在镀层中分布均匀, 且 CNT 较均匀地共沉积于复合镀层中。各镀层的元素含量见表 4, 其中 CS 为硫碳分析结果。CNT 的加入降低了 Cu 在镀层中的掺入量, 这可能是由于 CNT 阻碍了 Cu^{2+} 的还原。另外, 从表 4 可以看出, CNT

嵌入镀层的量会随着镀液中 CNT 浓度的增加而增加, 不过 CNT 含量的增加幅度趋于平缓, 主要是因为阴极基体表面可吸附的 CNT 数量有限, 溶液中过高浓度的 CNT 会使得纳米粒子互相碰撞形成团聚, 从而影响 CNT 与 Cu-Ni 共沉积。

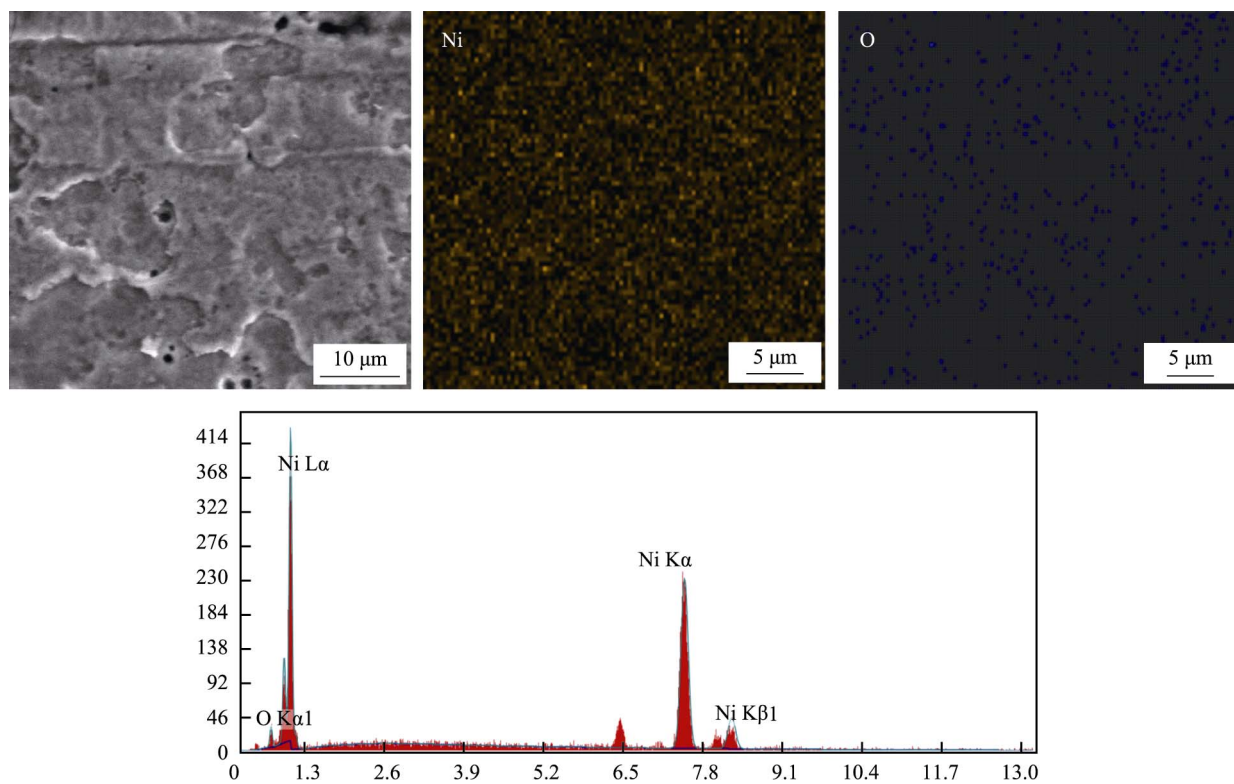


图 3 Ni 镀层的面扫描和能谱分析
Fig.3 Mapping and EDS diagrams of Ni coating

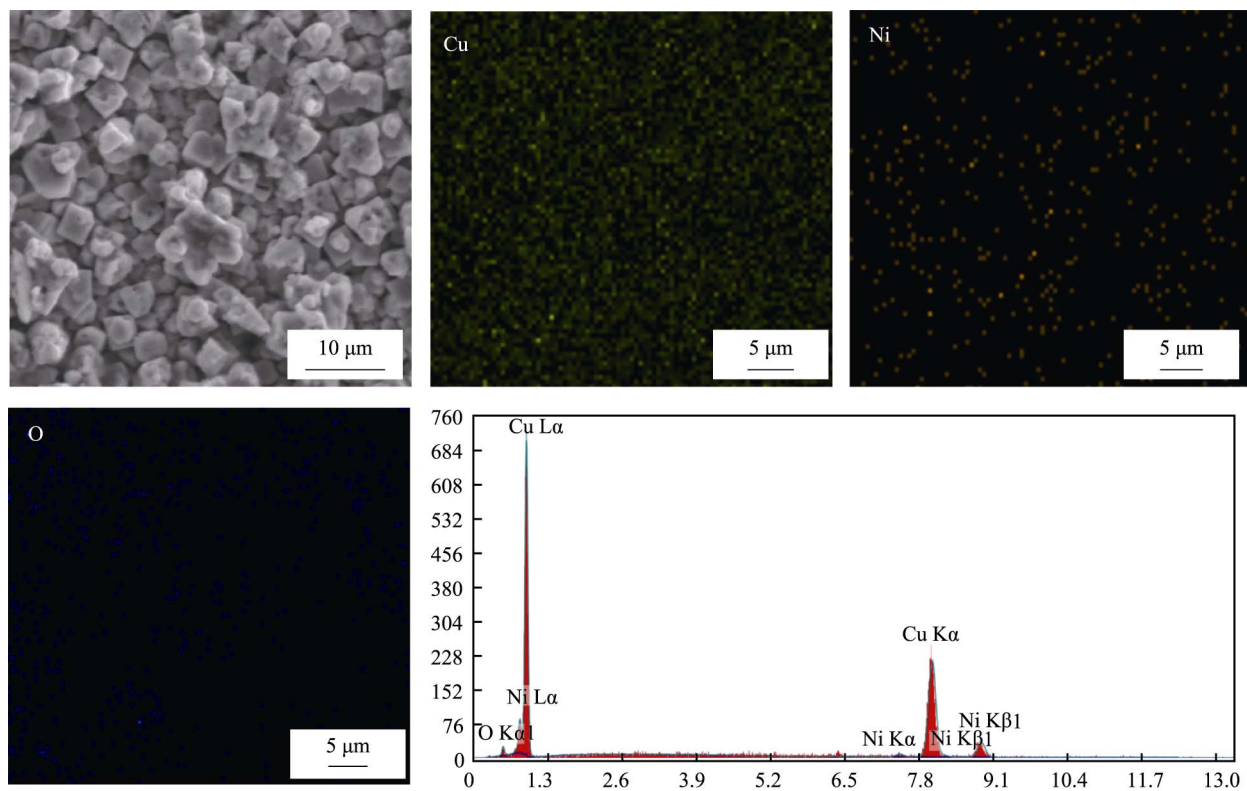


图 4 Cu(3g)-Ni 镀层的面扫描和能谱分析
Fig.4 Mapping and EDS diagrams of Cu(3g)-Ni coating

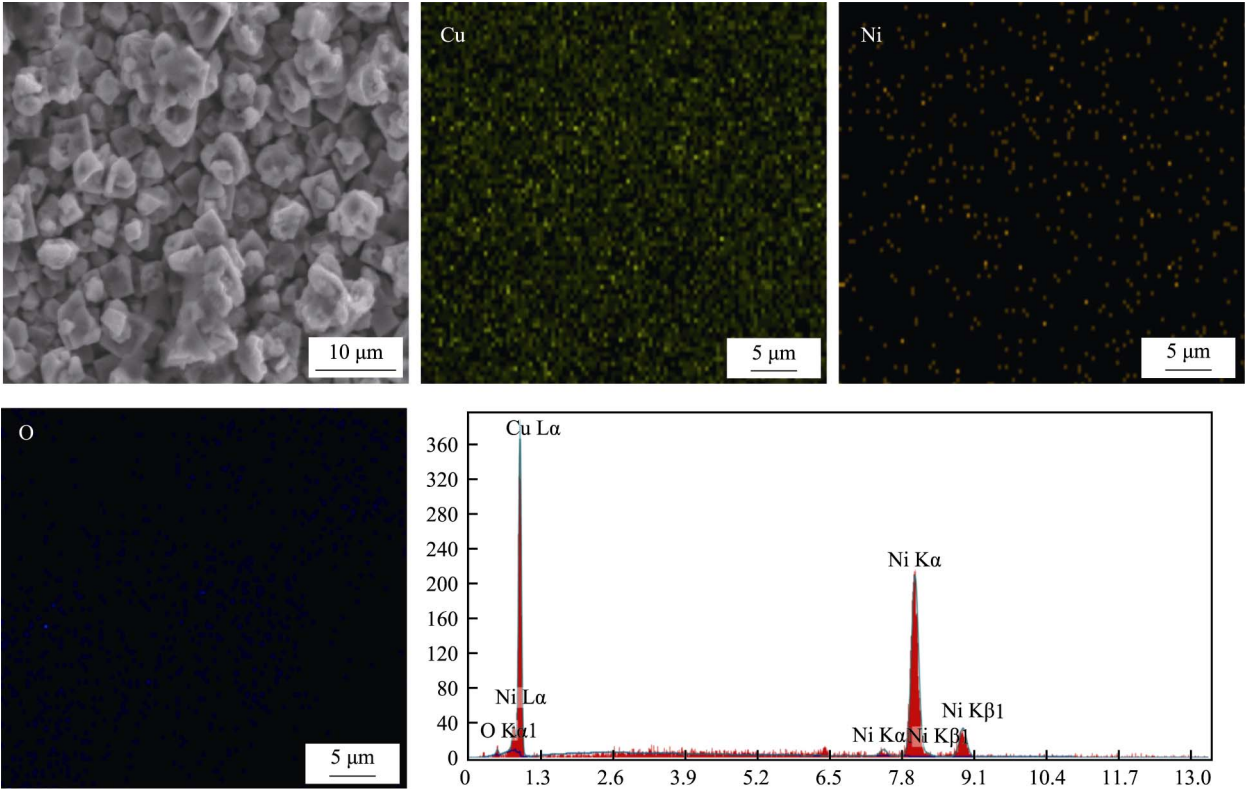


图 5 Cu(5g)-Ni 镀层的面扫描和能谱分析
Fig.5 Mapping and EDS diagrams of Cu(5g)-Ni coating

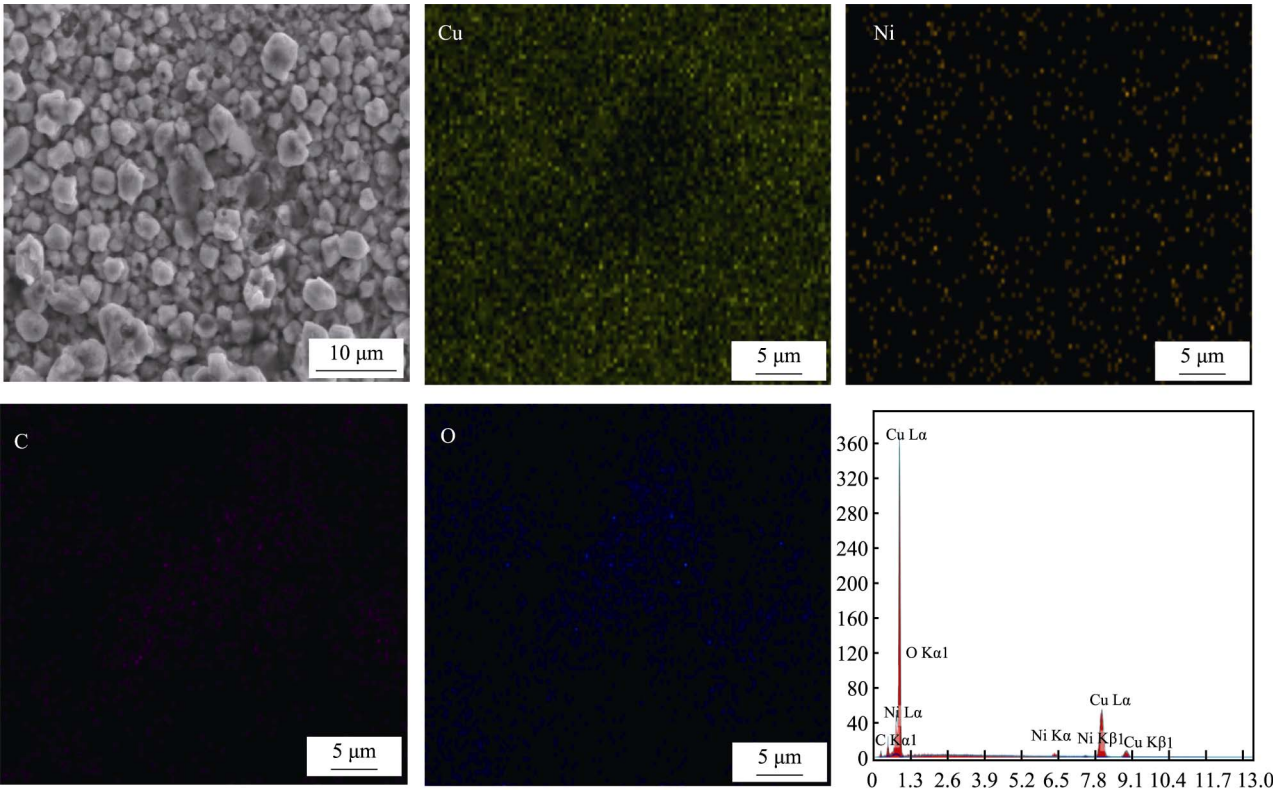


图 6 Cu(5g)-Ni/CNT(0.05%)镀层的面扫描和能谱分析
Fig.6 Mapping and EDS diagrams of Cu(5g)-Ni/CNT(0.05%) coating

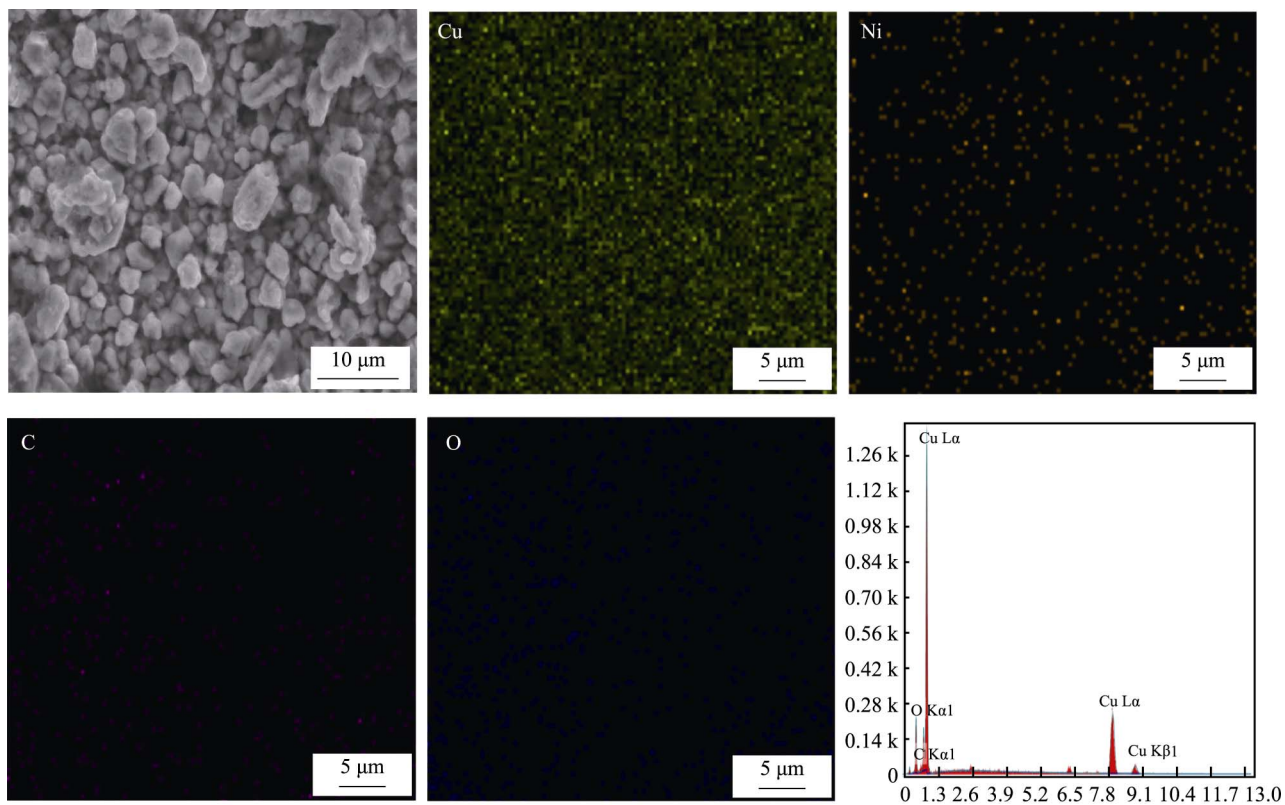


图 7 Cu(5g)-Ni/CNT(0.08%)镀层的面扫描和能谱分析
Fig.7 Mapping and EDS diagrams of Cu(5g)-Ni/CNT(0.08%) coating

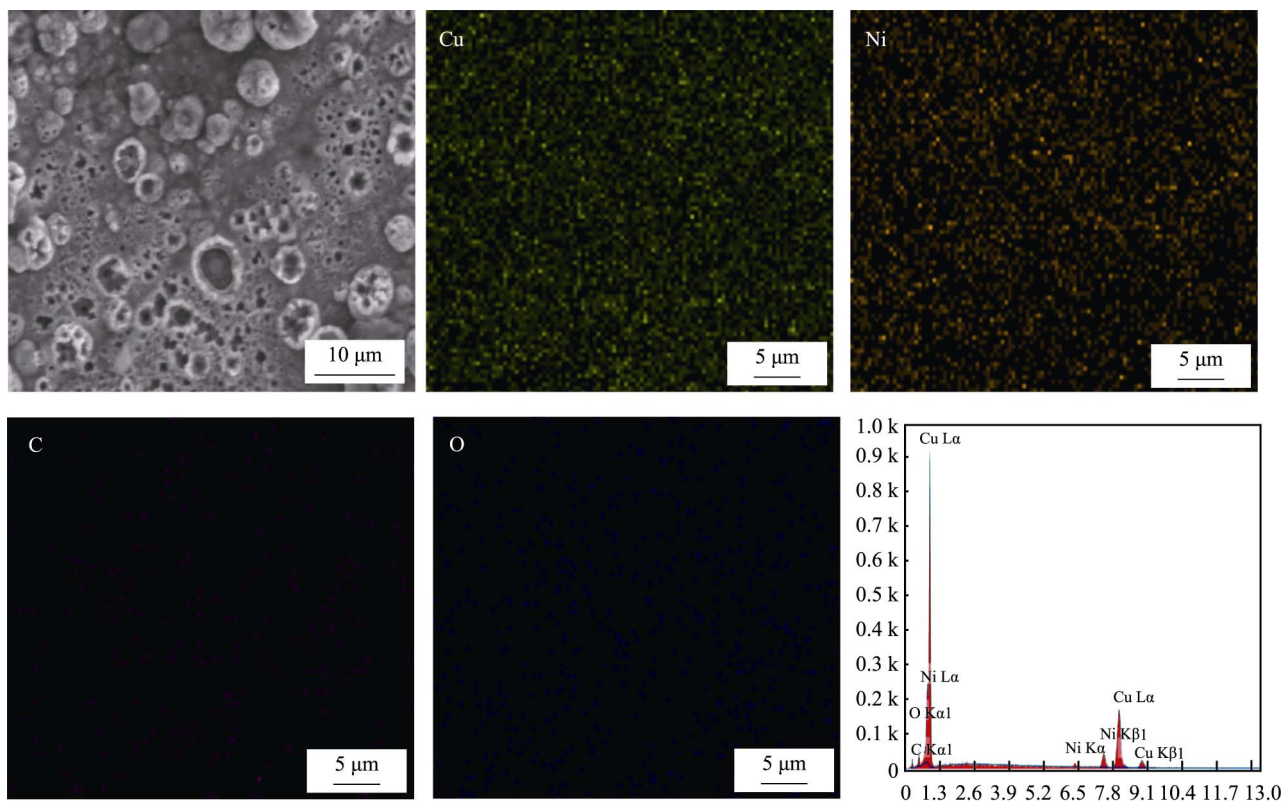


图 8 Cu(5g)-Ni/CNT(0.11%)镀层的面扫描和能谱分析
Fig.8 Mapping and EDS diagrams of Cu(5g)-Ni/CNT(0.11%) coating

表 4 各镀层元素含量
Tab.4 Element mass percentage of coatings

Sample	EDS				CS
	Cu	C	Ni	O	C
Ni			90.41	9.59	—
Cu-Ni(3 g)	91.99	—	1.49	6.52	—
Cu-Ni(5 g)	97.50	—	0.36	2.14	—
Cu(5 g)-Ni/CNT(0.05%)	66.82	14.31	2.08	16.79	0.003
Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%)	64.04	20.17	4.12	11.67	0.008
Cu(5 g)-Ni/CNT(0.11%)	56.67	21.50	8.84	12.99	0.010

2.2 显微硬度与摩擦磨损性能

从图 9 可以看出，与纯 Ni 镀层相比，Cu-Ni 二元合金镀层硬度没有得到加强，反而略有下降，可能是因为更多的 Cu 原子置换了 Ni，使得镀层中 Cu 元素含量过高，因此显微硬度较低。与 Cu-Ni 二元合金镀层相比，CNT 的加入整体上提高了镀层硬度。当加入 0.11% CNT 时，镀层硬度最高，达到 560.59HV，这是因为第二相纳米增强相 CNT 分散于 Cu-Ni 复合镀层中，起到弥散强化的作用，有效阻止了位错的滑移，从而提高了复合镀层的硬度。

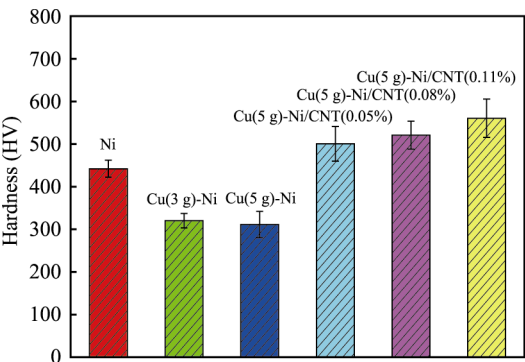


图 9 各镀层的显微硬度
Fig.9 Micro-hardness of different coatings

Ni、Cu-Ni、Cu-Ni/CNT 镀层的摩擦磨损性能测试结果如图 10 所示。与 Ni 镀层相比，复合镀层 Cu-Ni、Cu-Ni/CNT 的摩擦系数均明显减小。这是因为与镀层对磨的试样为 WC 球，摩擦剪切多发生在镀层较软的表面一方，且 Cu-Ni 镀层的剪切强度低于纯 Ni 镀层。在 CNT 加入后，一方面，摩擦中形成碳膜，起到降低摩擦系数的效应；另一方面，CNT 的加入使得 Cu-Ni 复合镀层的硬度和剪切强度增加。因此，Cu-Ni/CNT 镀层与 WC 钢球的干摩擦系数主要取决于 CNT 的减摩效应和强化效应的综合作用，当减摩效应强于剪切强化效应时，使得镀层摩擦系数降低，反之则会增加摩擦系数。

从图 10 还可以看出，Cu-Ni 复合镀层的磨损失

重显著低于纯 Ni 镀层，结合其磨痕表面形貌（图 11）可以看出，其磨损机理以擦伤和粘着磨损为主。由于纯 Ni 镀层与 WC 球对磨时，其粘着效应更为突出，而 Ni-Cu 二元复合镀层的合金效应致使其抗粘着效应增强，从而 Cu-Ni 复合镀层的磨损失重显著低于纯 Ni 镀层。CNT 加入后的 Cu-Ni 复合镀层磨损失重先降后升，从图 11 可以看出，其磨损机理也以擦伤和粘着为主。CNT 加入后，镀层硬度得到显著提升，抗粘着效应增强，CNT 0.05%和 0.08%的 Cu-Ni/CNT 复合镀层磨损失重进一步降低。但 CNT 的存在也使剪切裂纹沿着 CNT 层叠面扩展，出现片状剥落，致使磨损失重降低的幅度有限。共沉积时，当 CNT 的质量分数提高至 0.11%后，由于 CNT 的浓度高，更易于出现团聚，致使粘着结点的剪切裂纹更易于沿着 CNT 团聚体层叠面扩展，形成大面积剥落，造成磨损加剧。

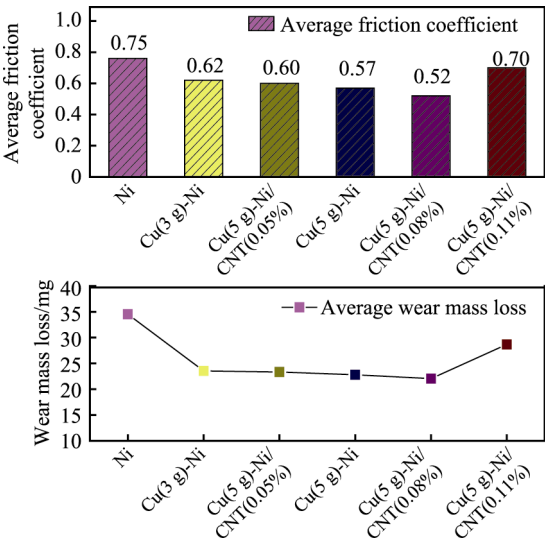


图 10 各镀层的摩擦系数和磨损失重
Fig.10 Friction coefficient and wear mass loss of different coatings

2.3 腐蚀性能分析

图 12 为不同镀层的 Tafel 极化曲线，进一步计算 Cu-Ni、Cu-Ni/CNT 复合镀层的腐蚀抑制效率 IE（公式（1）），结果见表 5。

$$IE = \frac{J'_{\text{corr}} - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}} \quad (1)$$

其中 J'_{corr} 是纯 Ni 镀层平均腐蚀电流密度， J_{corr} 是复合镀层的平均腐蚀电流密度。

自腐蚀电位反映的是腐蚀倾向，自腐蚀电位越高，腐蚀倾向越低。从图 12 以及表 5 可以看出，Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%)镀层的自腐蚀电位最高，为-436.08 mV，相比于纯 Ni 镀层正移了 271.43 mV；Cu(3 g)-Ni、Cu(5 g)-Ni 镀层的自腐蚀电位与纯 Ni 镀层相比，分别正移了 2.07、93.85 mV；Cu(5 g)-Ni/CNT(0.11%)镀层的自腐蚀电位最低，为-731.09 mV。自腐蚀电位从高到低依

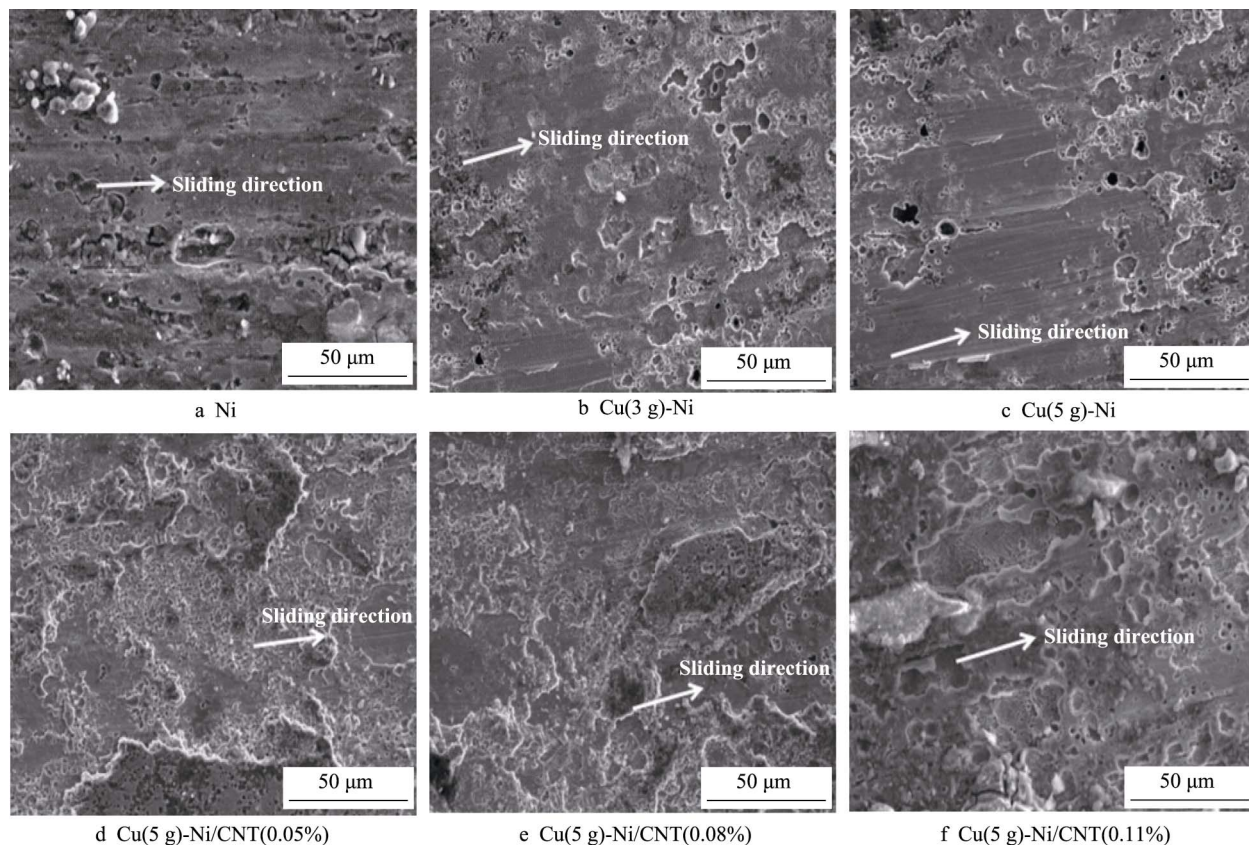


图 11 各镀层磨痕的 SEM 图像

Fig.11 SEM image of the wear tracks of the deposited coatings

次为: Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%)>Cu(5 g)-Ni>Cu(5 g)-Ni/CNT(0.05%)>Cu(3 g)-Ni>Ni>Cu(5 g)-Ni/CNT(0.11%)。自腐蚀电流在一定程度上反映的是腐蚀速率,自腐蚀电流越低,防腐性能越强。从图 12 可以得出镀层的腐蚀速率为: $V_{\text{Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%)}} < V_{\text{Cu(3 g)-Ni}} < V_{\text{Cu(5 g)-Ni/CNT(0.05%)}} < V_{\text{Cu(5 g)-Ni}} < V_{\text{Cu(5 g)-Ni/CNT(0.11%)}} < V_{\text{Ni}}$ 。随着纳米 CNT 添加量的增加,腐蚀速率先降低后增加。这是因为 CNT 在 Ni 或 Cu-Ni 金属颗粒间隙沉积,均匀分布在镀层中,从而起到了物理屏蔽作用。当 CNT 继续增加时,由于其表面活性大,会在 Ni 或 Cu-Ni 金属颗粒表面形成团聚使得镀层恶化,孔隙率增加,进而使得镀层防护性能下降。

由表 5 可知, Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%)镀层的 IE 最大,为 95.86%,其次是 Cu(3 g)-Ni 镀层,为 95.72%。与 Ni 镀层相比,复合镀层具有更高的腐蚀防护能力。加入纳米 CNT 后, Tafel 极化曲线形状没有发生明显

的变化,表明在镀层中加入 CNT 对电极反应未造成影响。

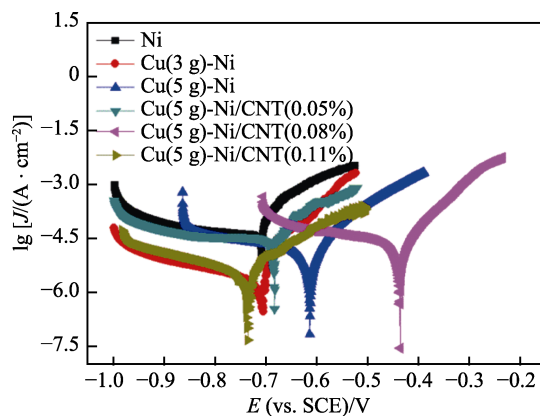


图 12 不同组分镀层的 Tafel 极化曲线

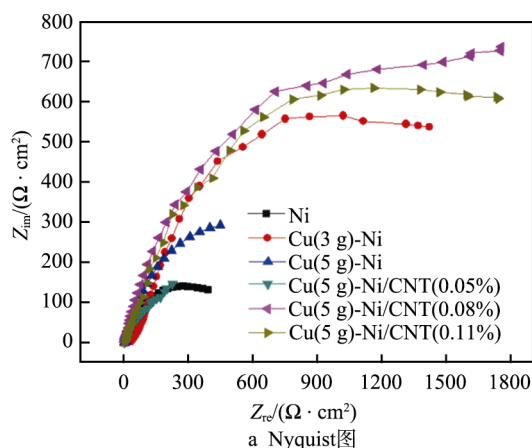
Fig.12 Tafel polarization curves of various coatings

表 5 各镀层的 Tafel 曲线相关参数及 EIS 拟合等效电路参数

Tab.5 Tafel polarization curves related parameters and EIS fitting equivalent circuit parameters of different coatings

Sample	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	IE/%	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{\text{dl}}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni	-707.51	67.60	—	3.93	202.80	40.38
Cu(3 g)-Ni	-705.44	2.89	95.72	10.29	310.70	22.36
Cu(5 g)-Ni	-613.66	6.76	90.00	10.25	310.80	22.28
Cu(5 g)-Ni/CNT(0.05%)	-683.3	3.39	94.98	5.60	469.90	4.69
Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%)	-436.08	2.81	95.86	7.84	1573.00	4.09
Cu(5 g)-Ni/CNT(0.11%)	-731.09	6.92	89.76	6.00	1213.00	17.40

图 13 显示了不同镀层的 Nyquist 图、等效电路模型和 Bode 图。由图可知, 所有 Nyquist 图都呈现不同大小的半圆弧^[16], Bode 图则呈现一个单一的驼峰, 表明具有一次时间常数。根据图 13 中的阻抗谱特征和等效电路, 用 Zsimp 对数据进行拟合, 拟合结果见表 5。等效电路中, R_s 表示参比电极与工作电极间溶液电阻, C_c 为涂覆镀层电容, R_c 表示镀层电阻, 与镀层中的间隙、空泡、孔洞有关。Cu(3 g)-Ni、Cu(5 g)-Ni 镀层的 R_c 分别为 310.7 、 $310.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与 Ni 镀层的 $202.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 相比, R_c 值增加约为 $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明 Cu-Ni 固溶体的形成使得镀层的耐蚀性能提高。



另外, 纳米 CNT 加入 Cu-Ni 二元合金镀层后, R_c 值大幅增加, 当加入 0.08% CNT 时, R_c 值最大, 为 $1573 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。与加入 0.08% CNT 相比, 0.05% 和 0.11% Cu-Ni/CNT 镀层的 R_c 略有下降, 这可能是由于镀层中 CNT 含量较少或过多时形成团聚造成的。根据表 5 可以得出, 与 Ni 镀层相比, Cu-Ni 和 Cu-Ni/CNT 镀层具有更好的耐蚀性能。等效电路拟合结果与 Nyquist、Bode 图一致, 在 $|Z|=0.01 \text{ Hz}$ 的幅频图中, Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%) 曲线最高; 相频图中, 曲线高而宽, 且曲线中驼峰相位角随 $\lg f$ 增大而增大。这些现象表明复合镀层表面致密, 且具有良好的耐腐蚀性能。

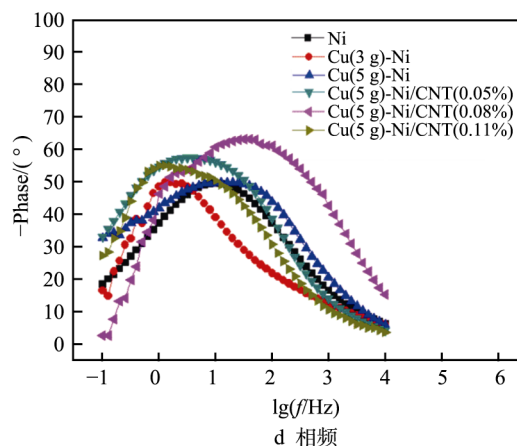
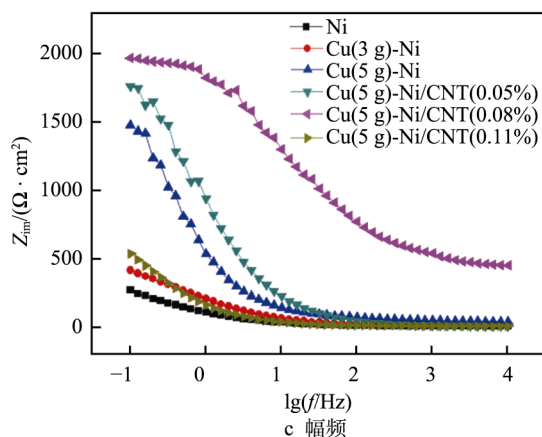
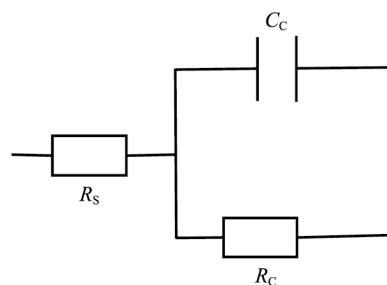


图 13 不同镀层的 Nyquist 图、等效电路模型、幅频和相频图

Fig.13 Nyquist diagram (a), equivalent electrical circuit (EEC) model (b), bode impedance plots (c) and bode phase plots (d) of different coatings

3 结论

1) 与 Ni、Cu-Ni 二元合金镀层相比, CNT 的加入使得 Cu-Ni 复合镀层硬度显著提高。当加入 0.11% (质量分数) CNT 时, 镀层硬度值最大, 为 560.59HV, 而 Cu-Ni 二元合金镀层硬度最低。

2) Cu、CNT 元素掺入使得镀层晶粒细化, 更为致密, 但过多 CNT 加入时, 纳米 CNT 团聚会使镀层性能恶化, 其中掺入 0.08% (质量分数) CNT 时, Cu-Ni 镀层质量最佳。

3) 与 WC 球对磨时, Cu-Ni/CNT(0.08%) 复合镀层的摩擦系数最低, 为 0.52。CNT 对 Cu-Ni 复合镀层摩擦系数的影响主要取决于 CNT 的减摩效应和强化效应综合作用, 当减摩效应强于剪切强化效应时, 镀层摩擦系数降低; 反之则会升高。Cu-Ni/CNT 复合镀层磨损以擦伤和粘着为主, 添加适当配比 CNT (0.05% 和 0.08%) 可增强 Cu-Ni 复合镀层的抗磨性能。

4) 镀层 Cu(5 g)-Ni/CNT(0.08%) 表现出最高的镀层电阻 ($1573 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 以及优异的腐蚀抑制效率 (95.86%), 表明其具有最高的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] SKNAR Y E, SAVCHUKAND O O, SKNAR I V, et al. Characteristics of electrodeposition of Ni and Ni-P alloys from methanesulfonate electrolytes[J]. Applied surface science, 2017, 423: 340-348.
- [2] SAH S K. Synthesis and characterization of nickel and Ni-TiO₂ nanocomposite coatings processed by pulse electrodeposition technique[J]. Sae technical papers, 2015, 26: 0060.
- [3] ZARGHAMI V, GHORBANIAND M. Alteration of corrosion and nanomechanical properties of pulse electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings[J]. Journal of alloys & compounds, 2014, 598: 236-242.
- [4] WANG S, GUO X, YANG H, et al. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni-Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid[J]. Applied surface science, 2014, 288(1): 530-536.
- [5] ZIN V, BRUNELLI K, DABALÀ M, et al. Characterization of Cu-Ni alloy electrodeposition and synthesis of nanoparticles by pulsed sonoelectrochemistry[J]. Materials chemistry & physics, 2014, 144(3): 272-279.
- [6] COSTOVICI S, MANEA A C, VISAN T, et al. Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids[J]. Electrochimica acta, 2016, 207: 97-111.
- [7] 张一达, 马春阳, 杨蕊, 等. 超声-电沉积 Ni-TiN 纳米镀层制备及表征研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2018(2): 30-33.
- ZHANG Yi-da, MA Chun-yang, YANG Rui, et al. Study on preparation and characterization of Ni-TiN Nano-coating by ultrasonic electrodeposition[J]. Weapons materials science and engineering, 2018(2): 30-33.
- [8] MOHAN S, RAJASEKARAN N. Influence of electrolyte pH on composition, corrosion properties and surface morphology of electrodeposited Cu-Ni alloy[J]. Surface engineering, 2015, 27(7): 519-523.
- [9] HACHIISMAILLOGLU M, ALPER M. Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni-Cu alloy films[J]. Surface & coatings technology, 2011, 206(6): 1430-1438.
- [10] EKERENAM O O, MA A, ZHENG Y, et al. Evolution of the corrosion product film and its effect on the erosion-corrosion behavior of two commercial 90Cu-10Ni tubes in seawater[J]. Acta metallurgica sinica, 2018, 31(11): 1148-1170.
- [11] LEE J M, KONG M B, JUNG K K, et al. Creation of microstructured surfaces using Cu-Ni composite electrodeposition and their application to superhydrophobic surfaces[J]. Applied surface science, 2014, 289(1): 14-20.
- [12] JIN S, CHENG Z, PAN Q, et al. Effect of electrolyte additive concentration on microstructure of direct current electrodeposited nanotwinned Cu[J]. Acta metallurgica sinica, 2016, 52(8): 973-979.
- [13] ZHAO Q, LIU Y. Investigation of graded Ni-Cu-P-PTFE composite coatings with antiscaling properties[J]. Applied surface science, 2004, 229(1): 56-62.
- [14] 吴迪, 何嘉武, 谭俊, 等. 超声辅助喷射电沉积 Ni-Gns 复合镀层制备工艺[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(5): 83-92.
- WU Di, HE Jia-wu, TAN Jun, et al. ultrasonic assisted jet electrodeposition of Ni-Gns composite coating preparation process[J]. Journal of Harbin University of Technology, 2018, 50(5): 83-92.
- [15] MAHARANA H S, BASUAND A, MONDAL K, et al. Structural and tribological correlation of electrodeposited solid lubricating Ni-WSe₂ composite coating[J]. Surface & coatings technology, 2018, 349: 328-335.
- [16] 蔡毅仁, 王旭东, 刘俊珺, 等. 镁合金化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层及腐蚀防护机理研究[J]. 表面技术, 2019, 48(3): 47-52.
- CAI Yi-ren, WANG Xu-dong, LIU Jun-jun, et al. Study on electroless Ni-Cu-P/Ni-P composite coating and corrosion protection mechanism of magnesium alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(3): 47-52.