

# 热处理对 Ni-TiN 纳米复合镀层结构和性能的影响

贾卫平, 姚井龙, 吴蒙华, 王元刚, 李霖泰, 雍帆

(大连大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116622)

**摘要:** **目的** 进一步提高脉冲-超声电沉积 Ni-TiN 纳米复合镀层的显微硬度, 改善镀层的耐磨性。**方法** 利用扫描电镜、X 射线衍射仪、显微硬度计、摩擦磨损仪器, 对经 200~600 °C 热处理后 Ni-TiN 纳米复合镀层的表面形貌、内部组织结构、显微硬度和磨损性能进行检测, 研究了热处理方式对复合镀层的表面形貌、晶相组织、显微硬度和耐磨性的影响。**结果** 经 300 °C 保温 1.5 h 后的镀层表面最为平整和光滑。同时镀层开始实现非晶态向晶态演变, 并且镀层硬度最高, 其值高达 815HV。随热处理温度的升高, 镀层晶粒变大, 表面平整度降低。经 600 °C 热处理, 保温 1.5 h 后, 镀层的耐磨性最佳, 磨损量仅为 13.2 mg。**结论** 经热处理之后, 镀层硬度得到一定程度的提高, 主要是 TiN 纳米粒子起到弥散和细晶强化作用。耐磨性得到有效改善, 主要是由于镀层韧性、镀层和基体间的结合力得到提高, 镀层形成一层致密的氧化膜的原因。

**关键词:** 电沉积; 热处理; 复合镀层; 显微硬度; 耐磨性

**中图分类号:** TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)07-0110-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.07.018

## Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Ni-TiN Nano Composite Coating

JIA Wei-ping, YAO Jing-long, WU Meng-hua, WANG Yuan-gang, LI Lin-tai, YONG Fan

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

**ABSTRACT:** The work aims to improve wear resistance of coating by further improving microhardness of Ni-TiN nano composite coatings electrodeposited by pulse-ultrasound. Surface morphology, microstructure, microhardness and wear resistance of Ni-TiN nano composite coatings were detected using scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, microhardness tester and friction and wear instrument after heat treatment at temperature 200~600 °C. Effects of heat treatment manner on morphology, microstructure, microhardness and wear resistance of the composite coatings were studied. After heat treatment at 300 °C for 1.5 h, the most flat and smooth coating surface was obtained. With the increase of heat treatment temperature, grains of the coating grew and its surface roughness decreased. Meanwhile, the coating began to transform from amorphous to crystalline state. In addition, the coating hardness was the maximum, 815HV. After heat treatment at 600 °C for 1.5 h, the wear resistance of the coating was the best, and the abrasion loss was 13.2 mg. The hardness of the coating is improved to a certain extent after heat treatment since TiN nano particles mainly has dispersion strengthening effect and fine crystal strengthening effect. The wear resistance is effectively improved since coating toughness as well as adhesion between the coating and substrate are im-

收稿日期: 2017-01-23; 修订日期: 2017-06-13

Received: 2017-01-23; Revised: 2017-06-13

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术研究项目 (L2012437)

Fund: Supported by the Science and Technology Research Projects of Liaoning Province Department of Education (L2012437)

作者简介: 姚井龙 (1986—), 男, 硕士生, 主要研究电化学加工技术。

Biography: YAO Jing-long (1986—), Male, Master graduate student, Research focus: electrochemical machining technology.

通讯作者: 贾卫平 (1971—), 女, 博士, 副教授, 主要从事电化学加工技术的研究。

Corresponding author: JIA Wei-ping (1971—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: electrochemical machining technology.

proved, and a dense oxide film is formed.

**KEY WORDS:** electrodeposition; heat treatment; composite coating; microhardness; wear resistance

随着新兴技术不断革新, 现代工业对材料的综合性能要求有质的飞跃。例如, 硬度和耐磨性有待进一步提高, 进而才会提高机械产品的工作效率和使用寿命, 最终更好地服务于人们的生活。

纳米复合电镀是一种应运而生和备受瞩目的技术, 赋予了材料新的性能, 很大程度上弥补了传统工艺技术的不足<sup>[1-2]</sup>, 有其广阔的发展前景和空间。因为纳米粒子 TiN 本身具有高硬度、高耐磨性、高熔点、化学性质稳定等诸多特点, 作为复合镀层里的第二类硬质相, 能够均匀地嵌入镀层中, 使镀层晶格畸变加剧, 增加了镀层塑性变形的阻力, 镀层的硬度、耐磨性有了很大程度的提高和改善, 所以纳米粒子在镀层中的弥散强化作用机制得到了充分凸显<sup>[3-4]</sup>。但电化学沉积镀层和金属基体之间是以机械“咬合”的方式结合, 而采用热处理技术可明显地改善和提高镀层和基体间的结合强度。

本文采用超声-脉冲电沉积方法制备 Ni-TiN 纳米复合镀层, 而后对复合镀层进行时效性热处理。目前, 关于热处理对超声-脉冲电沉积方法制备 Ni-TiN 纳米复合镀层组织和性能的影响报道较少, 所以本文着重研究了热处理不同温度 and 不同时间对镀层的组织和性能的影响。

1 试验

1.1 基材前处理

阴极基材为 NiCr20TiAl, 尺寸为 40 mm×10 mm×2 mm, 阳极材料为纯度大于 99.9% 的纯镍板。阴阳极板面积比为 1:2.5, 极板间距为 60 mm。前处理在室温下进行, 前处理流程: 机械打磨→水洗→除油→水洗→除锈→水洗→活化→水洗→冲击镀。除油配方为: 30 g/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20 g/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 2 g/L OP 乳化剂。除油时间 3 min。除锈配方为: 300 mL/L HNO<sub>3</sub>, 100 mL/L HF, 30 mL/L HCl。除锈时间 3 min。活化配方为: 25 mL/L HCl。活化时间 4 min。冲击镀配方为: 100 g/L NiCl<sub>2</sub>, 80 mL/L HCl。冲击镀时间 1.5 min。

1.2 镀层制备及热处理

TiN 纳米颗粒的粒径大小为 20 nm, 先将 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na 和 TiN 混合, 用超声搅拌分散 30 min, 然后加入盛有 Ni(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 混合溶液的烧杯中。将盛有完整镀液的烧杯放入恒温水浴加热的水槽中, 最后进行机械搅拌和超声分散。为

了减少镀层厚度对镀层结构和性能的影响, 控制电镀时间为 1.5 h, 保证镀层厚度在 100 μm 左右。

表 1 Ni-TiN 纳米复合镀层的镀液成分和制备工艺条件  
Tab.1 Chemical composition and plating conditions for preparing Ni-TiN nano composite coatings

镀液成分		工艺参数	
Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O/(g·L <sup>-1</sup> )	300	电流密度/(A·dm <sup>-2</sup> )	4
NiCl <sub>2</sub> /(g·L <sup>-1</sup> )	15	占空比/%	15
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /(g·L <sup>-1</sup> )	40	脉冲频率/kHz	1
Nano TiN/(g·L <sup>-1</sup> )	12	pH	3.5 ~ 4.5
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na/(g·L <sup>-1</sup> )	0.1	温度/℃	50
		超声功率/kW	300

用 ZKL-1200 型真空加热炉对镀层进行热处理, 热处理温度分别为 200、300、400、500、600 ℃, 每种温度条件下保温 1.5 h, 然后随炉冷却, 研究热处理温度对镀层的影响。固定温度处理不同时间, 研究时间对镀层的影响。

1.3 性能测试

采用 EVO-MA-18 型扫描电镜 (SEM) 观察镀层表面形貌。采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对镀层组织结构进行分析, Cu 靶, 管电压 50 kV, 管电流 35 mA, 扫描范围 2θ 为 30°~80°, 扫描步长 0.03°。采用 TH763 型显微硬度仪器测试镀层的显微硬度, 加载载荷 100 g, 加载时间 10 s, 每个试样测试 5 个不同位置, 最后取其平均值作为硬度的标准值。采用 MM-200 型摩擦磨损试验机对镀层耐磨性能进行测试, 加载载荷为 60 N, 转速 200 r/min, 干摩擦, 摩擦时间 10 min。

2 结果和讨论

2.1 热处理温度对 Ni-TiN 纳米复合镀层表面形貌的影响

图 1 是 Ni-TiN 纳米复合镀层镀态及不同温度下热处理后的表面形貌。图 1a 所示, 镀层表面有许多大小不一的胞状物, 形成了彼此间紧密衔接和堆叠的“菜花状”结构。在电化学沉积形成 Ni-TiN 纳米复合镀层的同时, 不可避免地存在氢原子夹杂镀层中的副反应<sup>[5]</sup>, 所以镀态 Ni-TiN 纳米复合镀层表面会出现体积大小不一、凸出的“菜花状”胞状物<sup>[6-7]</sup>。另外,

Ni-TiN 纳米复合镀层晶粒间没有明显的晶界,说明镀态下的 Ni-TiN 纳米复合镀层处于非晶态。图 1b 所示,经 200 °C 热处理后,镀层表面的胞状物出现了部分破裂的迹象。随着温度的升高,镀层体积出现收缩的趋

势,夹杂于镀层中的氢气受到挤压,残余于镀层中的氢原子会析出,内应力会得到有效释放。此时晶界依旧模糊,镀层内部结构和镀态下的镀层内部结构没有变化,200 °C 热处理的复合镀层处于非晶状态。

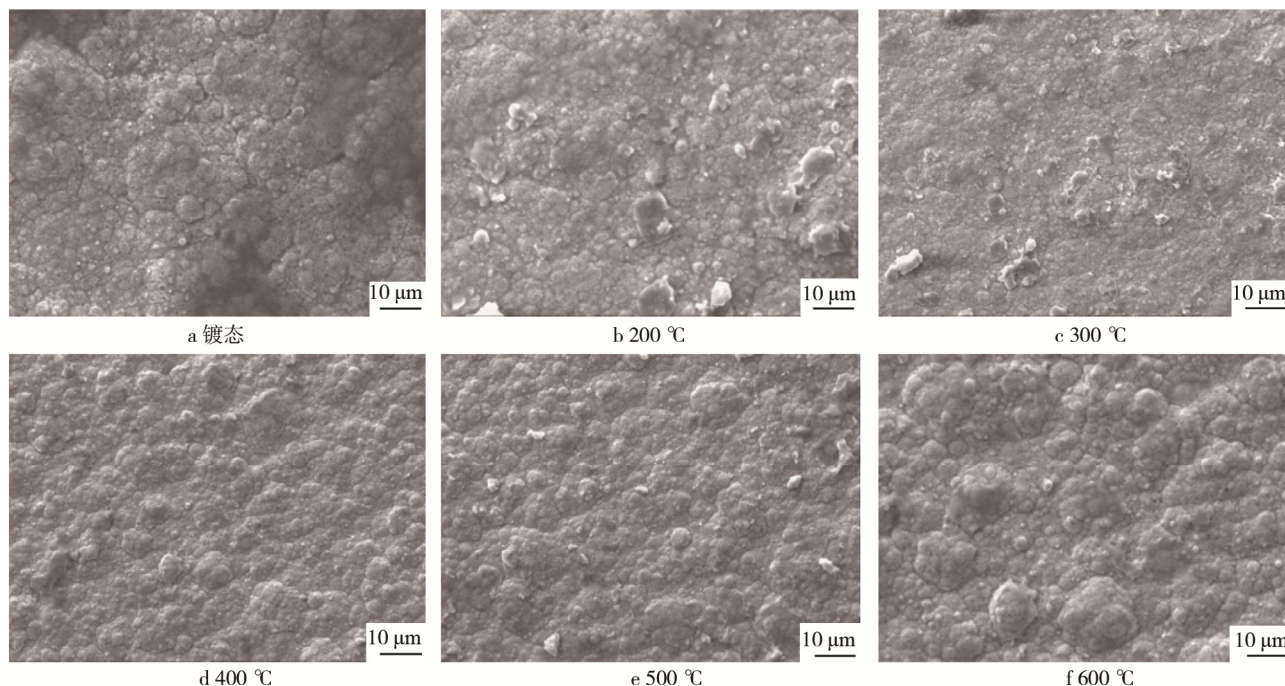


图 1 Ni-TiN 纳米复合镀层的表面形貌

Fig.1 Surface images of Ni-TiN nano composite coating

图 1c 所示,经 300 °C 热处理后,表面形貌变平整,镀层结构变致密,镀层开始晶化,实现由非晶态向晶态演变。复合镀层中的硬质相 TiN 纳米粒子慢慢析出,高硬度的 TiN 纳米粒子具有钉扎晶界作用,阻碍镍晶间晶界扩张,滑移和位错加剧,晶粒变细<sup>[8-10]</sup>。所以镀层最终呈现内部致密、表面平整的形貌。图 1d 所示,经 400 °C 热处理后,镀层晶粒开始变大,表面粗糙度降低。随着晶化过程的完成,析出的高硬度 TiN 相开始发生团聚和粗化,弥散强化作用减弱,对镍晶晶格产生位错运动的阻力减弱,最终致使镀层镍晶尺寸变大,镀层表面呈现“菜花状”的形貌。图 1e 和图 1f 所示,经过 500 °C 和 600 °C 热处理后,随着热处理温度的升高,镀层镍晶的粒度逐渐增大,尤其是经过 600 °C 热处理后的镀层晶粒变得更加粗大,镀层表面呈现“菜花状”形貌更加明显。

## 2.2 热处理温度对 Ni-TiN 纳米复合镀层组织结构的影响

图 2 是不同热处理温度对 Ni-TiN 纳米复合镀层组织结构影响的 XRD 图谱。在 200 °C 保温 1.5 h 后,出现弥散式的“馒头峰”,镀层处于非晶态。在 300 °C 保温 1.5 h 后,镀层内部组织开始晶化,由非晶态开始逐渐向晶态过渡。随着热处理温度的升高,分别在

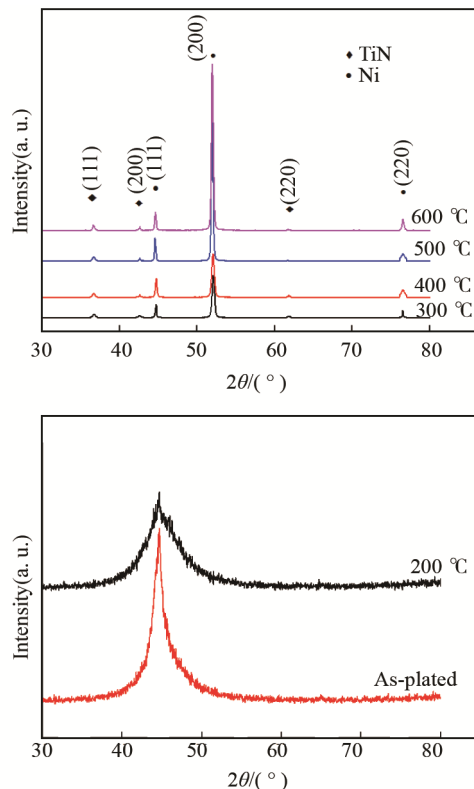


图 2 Ni-TiN 纳米复合镀层热处理前后的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of Ni-TiN nano composite coatings before and after heat treatment at different conditions

400、500、600 °C 保温 1.5 h 后, 镀层中都没有出现新的晶相组织, 只有镍晶和 TiN 相, 而且热处理温度越高, 衍射峰强度有明显增强和锐化的趋势, 变得高而细, Ni-TiN 纳米复合镀层晶化程度增强<sup>[11-13]</sup>。应用 Scherrer 公式  $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$  ( $D$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为衍射峰半高宽,  $\theta$  为衍射角), 说明镍晶在变大。

### 2.3 热处理温度对 Ni-TiN 纳米复合镀层硬度的影响

图 3 是在不同热处理温度下 (200、300、400、500、600 °C) 保温 1.5 h 对镀层硬度的影响。复合镀层镀态时的硬度为 720HV, 200、300、400、500、600 °C 后热处理的复合镀层硬度分别为 730、815、691、643、570HV。Ni-TiN 纳米复合镀层的硬度随热处理温度的升高先增大后减小, 热处理温度在 300 °C 时, 复合镀层的硬度达到最大值。

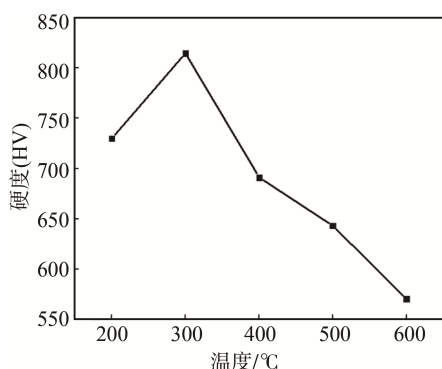


图 3 不同热处理温度下 Ni-TiN 纳米复合镀层的显微硬度  
Fig.3 Microhardness of the Ni-TiN nano composite coatings under different heat treatment temperatures

分析原因: 镀层的硬度变化和镀层内部组织结构有着密不可分的联系。随着热处理温度的升高, 镀层结构由非晶态逐渐向晶态演变。200 °C 热处理后, 镀层表现为非晶态, 镍原子按照自由取向沉积, 形成短程有序的非晶态结构的镀层<sup>[14]</sup>。同时伴随着残余氢原子的析出, 镀层的内应力得到有效释放, 但镀层内部结构没有发生变化, 所以经 200 °C 热处理后的镀层硬度较镀态时的镀层硬度变化不大。300 °C 热处理后, 镀层原子扩散能力增强, 镀层内部部分亚稳定状态的非晶态结构转变成了晶态结构, 构成了亚晶态和晶态两种混合形态的格局。此时, 纳米 TiN 颗粒弥散分布于镀层中, 对镀层发挥了弥散强化和细晶强化作用<sup>[15-16]</sup>。主要表现在: 晶格发生畸变, 位错和滑移程度加剧, 阻碍晶界迁移, 晶界面积扩大, 镀层塑性变形受到进一步阻碍, 从而镀层的硬度提高<sup>[17]</sup>。热处理温度高于 300 °C 后, 纳米 TiN 颗粒弥散和细晶强化作用减弱, 晶粒长大和粗化, 所以镀层的硬度开始呈现下降趋势。

### 2.4 热处理时间对 Ni-TiN 纳米复合镀层硬度的影响

图 4 是控制热处理温度为 200 °C, 研究不同热处理时间 (0.5、1、1.5、2、2.5、3 h) 对 Ni-TiN 纳米复合镀层硬度的影响。复合镀层镀态时的硬度为 720HV, 热处理时间为 0.5、1、1.5、2、2.5、3 h 的复合镀层的硬度分别为 653、612、578、553、843、807HV。实验结果表明: 随着热处理时间的延长, Ni-TiN 纳米复合镀层硬度先减小后升高, 最后又呈现小幅度下降的趋势。热处理 2.5 h 后, 复合镀层的硬度达到最大值。

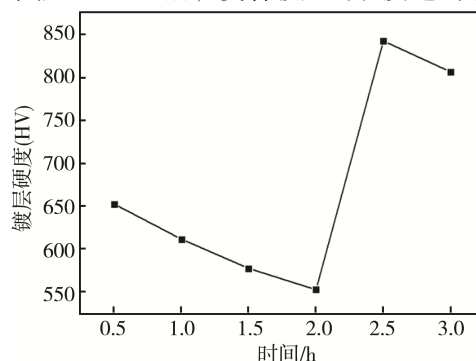


图 4 Ni-TiN 纳米复合镀层硬度与热处理时间的关系  
Fig.4 Relation between hardness of the Ni-TiN nano composite coatings and heat treatment time

分析原因: 在热处理时间  $t \leq 2$  h 的阶段, 复合镀层内部组织没有晶化, 依旧呈现亚稳定状态的非晶态。仅仅是残留于镀层表层和内部的氢原子得到充分析出, 首先表层氢原子处于不稳定状态, 冲溃镀层, 使镀层胞状体积增大直至破裂。内部氢原子没有了表层氢原子的阻碍, 逐渐运动到表层, 最终残余的氢原子得到了更彻底的析出, 内应力得到更充分的释放, 镀层产生弛豫现象, 所以复合镀层硬度呈现逐次下降的态势<sup>[18]</sup>。当热处理 2.5 h 后, 镀层内部组织结构发生明显变化, 开始实现由非晶态向晶态转变。纳米粒子 TiN 相析出, 弥散分布于镍晶内部和相邻晶粒的晶界间。由于 TiN 纳米粒子具有高强度、高硬度、高熔点的特点, 所以 TiN 纳米粒子强有力地阻碍了晶界向外移动的进程, 晶粒间晶界面积进一步扩大, 抑制了晶粒长大<sup>[19]</sup>。最终 TiN 纳米粒子起到显著的弥散强化作用<sup>[20]</sup>, 镀层硬度出现了陡升现象。当热处理 3 h 后, 镀层已完成晶化, 纳米粒子 TiN 相已部分发生团聚和粗化, 弥散强化作用减弱, 导致晶粒长大, 所以镀层硬度相对热处理 2.5 h 后的镀层硬度有小幅度的下降趋势。

### 2.5 热处理温度对 Ni-TiN 纳米复合镀层耐磨性的影响

图 5 是镀态和不同温度下热处理的 Ni-TiN 纳米复合镀层的磨损形貌。由图 5 和表 2 可知, 随着热处理温度的提高, Ni-TiN 纳米复合镀层的耐磨性得到了改善和提高, 尤其是 600 °C 热处理后的镀层耐磨性达到最佳。



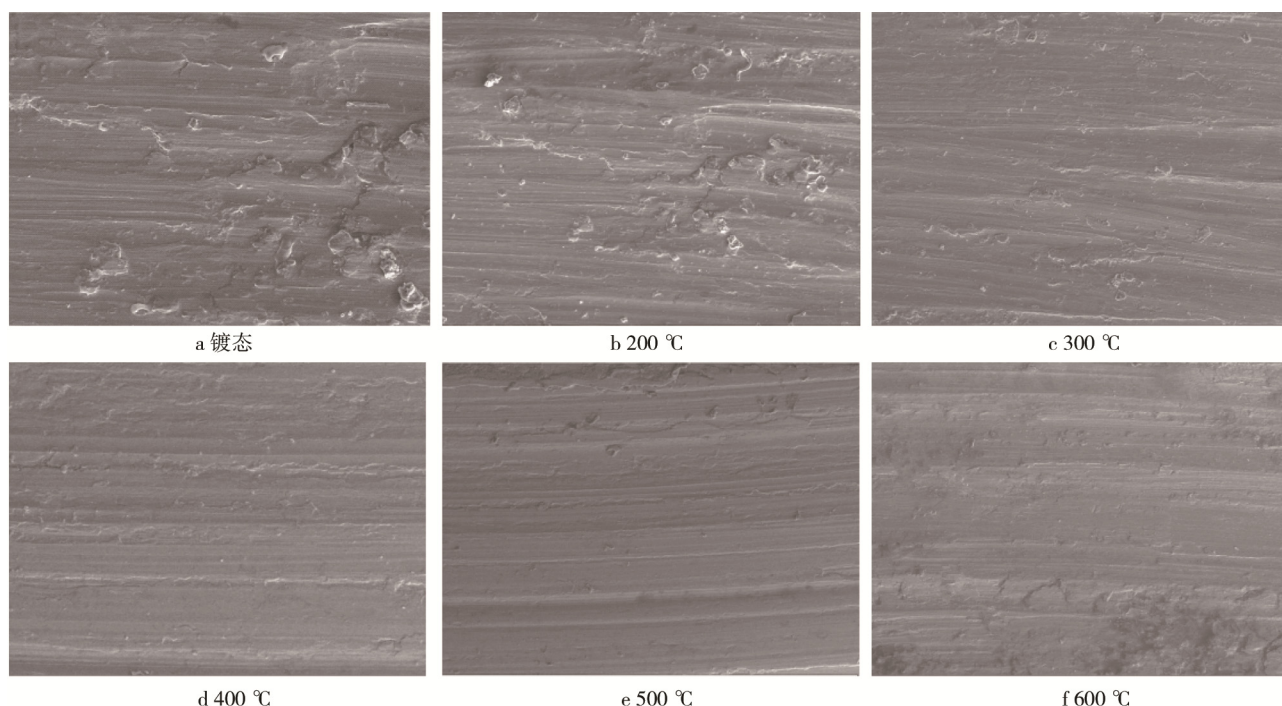


图 5 Ni-TiN 纳米复合镀层磨损表面形貌

Fig.5 SEM images of the worn surface of Ni-TiN nano composite coatings

表 2 不同处理状态的 Ni-TiN 纳米复合镀层磨损量和摩擦系数

Tab.2 Wear rate and friction coefficient of Ni-TiN nano composite coatings under different heat treatments

处理状态	磨损量/mg	摩擦系数
Ni-TiN (镀态)	31.6	0.092
Ni-TiN (200 °C)	29.8	0.087
Ni-TiN (300 °C)	20.4	0.075
Ni-TiN (400 °C)	18.7	0.068
Ni-TiN (500 °C)	16.5	0.061
Ni-TiN (600 °C)	13.2	0.059

图 5a 所示, 镀态镀层表面产生很深的犁沟, 磨损形式表现为比较严重的粘着磨损, 同时部分镀层区域伴随着大面积剥落的情形。图 5b 所示, 200 °C 处理的镀层依旧以较严重的粘着磨损和较大面积的剥落形式为主, 但粘着磨损和镀层剥落程度有轻微的减轻和改善。图 5c 所示, 300 °C 处理的镀层磨损后的形貌变得光滑和平整, 犁沟深度变浅, 不存在大面积镀层剥落现象, 取而代之, 镀层表面仅存在分散的浅小凹坑痕迹。图 5d—f 所示, 400~600 °C 相对较高温度热处理后的镀层磨损形貌变得更加平整光滑, 仅存在轻微的细浅犁沟状划痕, 没有出现脆性剥落的情形, 尤其是 600 °C 热处理后的镀层磨损形貌表现最明显。分析具体原因如下。

热处理温度对镀层组织结构变化产生了显著影

响。镀态时的镀层微观形态组织呈现非晶态, 加之在电化学沉积 Ni-TiN 纳米复合镀层的过程中, 不可避免地发生析氢副反应, 导致部分残留的氢原子混杂于镀层中, 使镀层致密度降低, 和基体间的结合力下降, 内应力表现比较集中。当摩擦副对镀层施加法向载荷时, 处于非晶态的镀层没有足够的硬度来抵制较大程度塑性变形, 很短时间段内镀层达到屈服强度, 平行于摩擦面的切应力便会剪断和转移镀层材料, 镀层表面最终出现了犁沟宽而深的粘着磨损, 且残留氢原子的镀层区域的内应力表现比较集中, 结合力状况不佳, 是导致镀层表面产生大面积脱落的根源。

200 °C 热处理后的镀层内部组织结构没有明显变化, 依旧呈现非晶态, 所以相对镀态的镀层硬度没有太明显的提升, 粘着磨损仅有轻微的改善。内部残余氢原子开始析出, 集中的内应力得到释放, 镀层和基体的结合力有一定程度的改善, 镀层大面积剥落的状态有所减轻。

300 °C 热处理后的镀层开始实现非晶态向晶态演变。镀层内部开始析出镍晶和 TiN 相, TiN 纳米粒子弥散分布于晶界处, 抑制了彼此相邻晶粒间晶界的扩张, 使镍晶的晶格畸变密度增加, 滑移和位错运动加剧, 阻碍晶粒长大<sup>[21]</sup>, 所以 TiN 纳米粒子弥散强化作用细化了晶粒并使镀层的硬度有了很大幅度的提高。另外, TiN 纳米粒子有高硬度、高熔点的特点, 起到了支撑和减缓外部载荷的作用。所以镀层摩擦后表面犁沟状的磨痕变得细小和浅显, 大面积剥落的状态

况消失, 仅有少许细小的凹坑痕迹。

相对高温(400~600 °C)热处理后的镀层内部晶化过程逐步增强, TiN 纳米粒子发生粗化和团聚, 弥散强化作用减弱, 导致镀层晶粒长大, 硬度下降, 但镀层内部缺陷基本消失, 韧性得到明显增强, 最终使镀层磨损程度减轻<sup>[22]</sup>。600 °C 热处理后的镀层磨损形貌最好, 耐磨性最佳。具体的解释: 其一, 随着热处理温度的升高, 镀层内部原子处于高能量激发态, 扩散和迁移能力增强。所以 600 °C 热处理后的镀层残余的氢原子得到更彻底的清除, 镀层内部孔隙缺陷明显减少, 致密性提高, 镀层和基体的结合力有了更大幅度的提高, 从而避免了镀层产生大面积撕裂和脱落的情形。虽然此温度热处理后的 TiN 纳米粒子发生粗化和团聚, 但由于镀层和基体的结合力有了大幅度的提高, 有效地抑制了 TiN 纳米粒子的脱落, 所以 TiN 纳米粒子依然很大程度上起到支撑和减缓摩擦载荷反复冲击镀层的作用, 从而显著增强了镀层的耐磨性。其二, 600 °C 热处理后的镀层形貌(图 1f)可以直观清晰地观察到晶粒变粗大, 但在晶粒变粗大的过程中, 镀层内部缺陷会消失, 使镀层内部韧性增强, 可有效地避免镀层内部由应力集中而引起的大面积脆性剥落。其三, 600 °C 热处理后的镀层表面产生了致密的氧化膜 NiO, 这层致密的氧化膜覆盖和包裹镀层表面, 形成了一道“保护屏障”, 减少了镀层和摩擦副的接触面积, 致使粘着磨损程度减轻, 磨损量下降。

### 3 结论

1) 镀态 Ni-TiN 纳米复合镀层的表面形貌呈现典型的“菜花状”。经 200~600 °C 热处理后, 残留镀层中的氢原子得到有效析出, 镀层的胞状体积变小, 300 °C 热处理后的镀层表面形貌最光滑和平整。热处理温度高于 300 °C 后, 随热处理温度的提高, 镀层的表面平整度降低。

2) Ni-TiN 纳米复合镀层镀态时处于非晶状态。经热处理后, 镀层内部组织结构发生了明显的变化, 300 °C 热处理后的镀层开始晶化, 实现了由非晶态向晶态的演变过渡过程。随热处理温度的升高, 镀层晶化进一步增强直至完结。

3) Ni-TiN 纳米复合镀层经过适当的热处理后, 硬度有了很大程度的提高, 300 °C 热处理后的镀层硬度最高, 为 815HV。

4) 随着热处理时间从 0.5 h 增至 3 h, 镀层硬度先呈现下降的趋势, 经过 2 h 热处理后达到最低, 而后出现了陡升的趋势, 最后又有小幅度的下降。

5) Ni-TiN 纳米复合镀层经过 600 °C 热处理后, 耐磨性达到最佳, 表现轻微的粘着磨损, 磨损量仅为 13.2 mg。

### 参考文献:

- [1] 苏建铭, 路金林, 王一庸. 纳米复合电镀的研究进展与展望[J]. 电镀与精饰, 2014, 37(7): 20—24.  
SU Jian-ming, LU Jin-lin, WANG Yi-yong. Research Progress and Prospect of Nano-composite Plating[J]. Plating and Finishing, 2014, 37(7): 20—24.
- [2] 袁庆龙, 凌文丹. 镍基纳米复合镀层的研究进展[J]. 电镀与环保, 2012, 32(3): 1—4.  
YUAN Qing-long, LING Wen-dan. Research of Progress Nickel-based Nano-composite Plating[J]. Electroplating and Pollution Control, 2012, 32(3): 1—4.
- [3] 应丽霞, 李正辉, 刘冠男. TiO<sub>2</sub> 纳米粒子对 Ni-PTFE 镀层微观组织结构和性能的影响研究[J]. 功能材料, 2015, 46(6): 6031—6034.  
YING Li-xia, LI Zheng-hui, LIU Guan-nan. Study on the Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Microstructure and Properties of Ni-PTFE Coating[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(6): 6031—6034.
- [4] FERNANDES F, RAMALHO A, LOUREIRO A. Influence of Nanostructured ZrO<sub>2</sub> Additions on the Wear Resistance of Ni-based Alloy Coatings Deposited by APS Process[J]. Wear, 2013, 303(1): 591—601.
- [5] 贾卫平, 吴蒙华, 杨帆. 复合电沉积工艺参数对镍晶微铸件表面性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 55—60.  
JIA Wei-ping, WU Meng-hua, YANG Fan. Effect of Combined Electro-deposition Parameters on Surface Performances of Nickel Micro Electroforming Parts[J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 55—60.
- [6] 陈一胜, 张雪辉. 热处理对电沉积 Ni-W 合金镀层组织结构、硬度及耐腐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2011, 44(4): 43—45.  
CHEN Yi-sheng, ZHANG Xue-hui. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Corrosion Resistance of Electrodeposited Nickel-Tungsten Alloy Coating[J]. Materials Protection, 2011, 44(4): 43—45.
- [7] 马壮, 王义伟, 张莉. 热处理对 42Cr-Mo 钢化学镀 Ni-W-P 合金镀层组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(1): 61—63.  
MA Zhuang, WANG Yi-wei, ZHANG Li. Influence of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Electroless Ni-W-P Alloy Coating on 42CrMo Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(1): 61—63.
- [8] 周小卫, 沈以赴. 超声波 D 双脉冲电沉积法制备 Ni-CeO<sub>2</sub> 纳米复合镀层[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(2): 127—131.  
ZHOU Xiao-wei, SHEN Yi-fu. Fabricate of Ni-CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings by Pulse Current Deposition under Ultrasonic Field[J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(2): 127—131.
- [9] 杨自双, 谭华, 谭业发. 超声波在复合电沉积技术中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(13): 45—50.  
YANG Zi-shuang, TAN Hua, TAN Ye-fa. Application of Ultrasonic to Composite Electrodeposition Technology[J]. Electroplating and Finishing, 2012, 31(13): 45—50.

- [10] 周言敏, 李建芳. 超声条件下脉冲电镀 Ni 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层及其显微硬度研究[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 53—57.  
ZHOU Yan-min, LI Jian-fang. Research on Microhardness of Ni-Nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composite Coatings Prepared by Pulse Electroplating under Ultrasound Condition[J]. Surface Technology, 2015, 44(5): 53—57.
- [11] 靳红梅, 肖国荣. 用 BP 神经网络模型预测 Ni-TiN 镀层的耐腐蚀性能[J]. 功能材料, 2014, 45(13): 13079—13081.  
JIN Hong-mei, XIAO Guo-rong. Prediction for Corrosion Resistance of Pulse Electrodeposit Ni-TiN Composite Coatings Using BP Artificial Neural Networks[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(13): 13079—13081.
- [12] 夏法锋, 焦金龙, 马春阳. 基于 AR 模型的 Ni-TiN 纳米镀层显微硬度预测研究[J]. 功能材料, 2012, 43(2): 140—143.  
XIA Fa-feng, JIAO Jin-long, MA Chun-yang. Forecast the Microhardness of the Ni-TiN Nano Coatings by AR Model[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(2): 140—143.
- [13] 雪金海, 吴蒙华, 夏法锋. 用 AR 模型预测 Ni-TiN 复合镀层中纳米 TiN 粒子复合量[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 329—331.  
XUE Jin-hai, WU Meng-hua, XIA Fa-feng. Forecast of Nano TiN Particles Content in the Ni-TiN Composite Coating by AR Model[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(1): 329—331.
- [14] LIU X B, LIU H Q, LIU Y F. Effects of Temperature and Normal Load on Tribological Behavior of Nickel-based High Temperature Self-lubricating Wear-resistant Composite Coating[J]. Composites Part B: Engineering, 2013 (53): 347—354.
- [15] 夏法锋, 田济语. 热处理对 Ni-P-SiC 镀层组织结构和性能影响研究[J]. 功能材料, 2014, 45(24): 24074—24077.  
XIA Fa-feng, TIAN Ji-yu. Effect of Heat Treatment on the Structure and Corrosion of Ni-P-SiC Coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(24): 24074—24077.
- [16] 杨剑冰, 杨阳, 李伟洲. 施镀条件和热处理对铝合金 Ni-P-SiO<sub>2</sub> 复合镀层微观结构及显微硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 6—12.  
YANG Jian-bing, YANG Yang, LI Wei-zhou. Effect of Plating Conditions and Heat Treatment on Microstructures and Microhardness of Electroless Plating Ni-P-SiO<sub>2</sub> Coating on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 6—12.
- [17] KARBASI M, YAZDIAN N, VAHIDIAN A. Development of Electro-co-deposited Ni-TiC Nano-particle Reinforced Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2012(207): 587—593.
- [18] 朱玲玲, 彭成章. 热处理对 Ni-P 合金镀层组织结构-显微硬度与耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(1): 39—41.  
ZHU Ling-ling, PENG Cheng-zhang. Influence of Heat-treatment on Microstructure, Hardness and Corrosion Resistance of Pulse Electroplated Ni-P Alloy Coating[J]. Materials Protection, 2012, 45(1): 39—41.
- [19] AMADO J M, MONTERO J, TOBAR M J. Ni-based Metal Matrix Composite Functionally Graded Coatings[J]. Physics Procedia, 2012(39): 362—367.
- [20] 王金东, 李颖, 夏法锋. 脉冲电流密度对 Ni-SiC 镀层微观结构和显微硬度的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(18): 18096—18098.  
WANG Jin-dong, LI Ying, XIA Fa-feng. Effect of Current Density on Microstructure and Microhardness of Ni-SiC Coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45 (18): 18096—18098.
- [21] 陈海涛, 李忠盛, 孙彩云.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Cr-Cr}_3\text{C}_2$  耐磨复合涂层制备及其摩擦学特性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(2): 447—451.  
CHEN Hai-tao, LI Zhong-sheng, SUN Cai-yun. Study on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Cr-Cr}_3\text{C}_2$  Wearing Composite Coating and Its Tribological Properties[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(2): 447—451.
- [22] 王辉, 杨贵荣, 马颖. Ni-P 功能梯度及均质 Ni-P 化学镀层的磨损性能[J]. 材料保护, 2010, 43(3): 1—3.  
WANG Hui, YANG Gui-rong, MA Ying. Wear Resistance of Electroless Functionally Gradient Ni-P Coating[J]. Materials Protection, 2010, 43(3): 1—3.