膜层材料与技术

Ni/Al_2O_3 复合镀层中 Al_2O_3 微粒尺寸及热处理对镀层性能的影响

刘鹏，陈登福，何文杰，龙木军，段华美，谭锴

（重庆大学 材料科学与工程学院，重庆 400030）

摘 要：目的 强化 Ni 基镀层并确定 Al_2O_3 尺寸对复合镀层性能的影响。**方法** 在以硬度为评价标准的最佳工艺条件下，制备了三种尺寸的 Al_2O_3（微米级、50 nm、30 nm）复合镀层，研究分析了不同尺寸 Al_2O_3 复合镀层的表面形貌、显微硬度、耐磨、耐蚀等性能。**结果** 纳米复合镀层的表面形貌比微米复合镀层更光滑、平整、致密，晶粒更细小。Al_2O_3 微粒尺寸越小，镀层越致密。纳米复合镀层的显微硬度、耐磨性能、耐蚀性能、抗高温氧化等性能均优于微米复合镀层及纯 Ni 镀层。热处理后的纳米复合镀层表面更加平整致密，热处理能显著提高镀层的显微硬度。50 nm 复合镀层在保温温度为 400 ℃时达显微硬度最大值 461HV，30 nm 复合镀层在保温温度为 500 ℃时达显微硬度最大值 496HV。热处理对纳米复合镀层的耐磨性能改善不明显。**结论** Al_2O_3 的尺寸越小，复合镀层的性能越好。

关键词： $Ni/A_{l2}O_3$ 复合镀层；显微硬度；耐磨性；表面形貌；Al_2O_3 尺寸；热处理

中图分类号： TQ153 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2017)11-0230-07

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.031

Effects of Al_2O_3 Microparticle Size and Heat Treatment on Plating Performance in Ni/Al_2O_3 Composite Plating

LIU Peng, CHEN Deng-fu, HE Wen-jie, LONG Mu-jun, DUAN Hua-mei, TAN Kai

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

ABSTRACT: The work aims to strengthen the Ni-based plating and determine the effects of Al_2O_3 size on properties of the composite plating. Al_2O_3 composite platings in three sizes (micron, 50 nm and 30 nm) were prepared under optimum processing conditions taking hardness as evaluation criteria. Surface morphology, microhardness, wear resistance and corrosion resistance of the Al_2O_3 composite platings in three sizes were studied and analyzed. Surface morphology of the nanocomposite coating was smoother, denser and finer than that of the micron composite plating. The smaller the nanoparticles were, the denser the plating was. Microhardness, wear resistance, corrosion resistance and high temperature oxidation resistance of the nanocomposite plating were better than those of the micron composite plating and pure Ni plating. The surface of the nanocomposite plating was smoother and denser after heat treatment. The microhardness of the plating could be remarkably improved by heat treatment.

收稿日期：2017-07-18；修订日期：2017-09-29

Received：2017-07-18；**Revised**：2017-09-29

基金项目：国家自然科学基金（51374260，51611130062）

Fund：Supported by National Natural Science Foundation of China (51374260, 51611130062)

作者简介：刘鹏（1993—），男，硕士研究生，主要研究方向为纳米材料及表面处理。

Biography：LIU Peng (1993—), Male, Master, Research focus: nano materials and surface treatment.

通讯作者：陈登福（1963—），男，博士，教授，主要研究方向为连铸及材料科学。

Corresponding author：CHEN Deng-fu (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: continuous casting and material science.

The 50 nm and 30 nm composite plating exhibited the maximum microhardness of 461HV and 496HV at 400 ℃ and 500 ℃, respectively. Wear resistance of the nanocomposite plating was not obviously improved by heat treatment. The smaller the Al_2O_3 particles are, the better the performance of composite platings will be.

KEY WORDS: Ni/Al_2O_3 composite plating; microhardness; wear resistance; surface morphology; Al_2O_3 size; heat treatment

目前，连铸是钢坯生产最常用的方法[1]。结晶器是连铸生产最重要的设备，被称为连铸的“心脏”，因此，结晶器铜板性能的好坏直接影响连铸坯的质量和连铸生产效率[2-3]。磨损、腐蚀等是连铸结晶器在服役过程中最常见的失效行为，且主要发生在结晶器铜板内表面。为延长结晶器服役寿命，需要对结晶器铜板表面进行表面强化处理，而电镀层因制造过程简单、工艺条件易于控制、生产成本低等特点[4-6]，成为结晶器铜板表面处理最主要的方式。

近年来，复合电镀技术因具有增强相颗粒与基质金属材料的协同优势，耐磨减摩、耐腐蚀、抗高温氧化等性能优良，引起了人们的广泛关注[7]。早在 1967 年，V. P. Greco 等人[8]就选用最小粒径仅为 15.4 nm 的 TiO_2 和 30.8 nm 的 Al_2O_3 作为分散相，制备了电沉积纳米复合材料。国内谭澄宇等人又以镀层中纳米粉体的含量为评价标准，对 Ni/Al_2O_3 纳米复合电镀工艺进行了初步的研究[9]。

硬度是镀层的一个重要性能指标。本文在以硬度为评价标准的最佳工艺参数下，制备了三种不同尺寸 Al_2O_3 微粒复合镀层，分析研究微粒尺寸及热处理对镀层性能的影响。

1　实验

1.1　Ni/Al_2O_3 复合镀层的制备

实验采用尺寸为 15 mm × 15 mm × 2 mm 的铜块作为阴极基体，阳极为专用电解镍块，瓦特镀液为基础镀液，其主要成分为：硫酸镍 250 g/L，氯化镍 30 g/L，硼酸 30 g/L，Al_2O_3 30 g/L，适量十二烷基磺酸钠。

试样表面处理过程：粗磨→精磨→抛光→除油→水洗→酸洗→水洗→干燥。以硬度为评价标准得出的最佳工艺参数为：微粒添加量 30 g/L，阴极电流密度 4 A/dm^2，镀液温度 50 ℃，镀液 pH=4。将不同粒径的 Al_2O_3 加入到瓦特镀液中并配入分散剂，预超声处理 3 h，施镀 3 h。电镀过程中，机械搅拌与超声分散同时进行。粒径规格见表 1。

表 1　Al_2O_3 微粒的规格

Tab.1 Specifications of Al_2O_3 particles

Al_2O_3 材料的序号	A	B	C
粒径	微米级	50 nm	30 nm

1.2　性能检测

采用 HX-1000 显微硬度计（上海泰明光学仪器有限公司）对镀层进行显微硬度测定，载荷为 0.49 N，加载时间为 10 s。对每个试样取 9 个点，计算其平均值。

采用型号为 MFT-3000 的美国 RTEC 摩擦磨损实验机，对镀层进行摩擦磨损性能的测试实验。实验过程为采用不锈钢球加载 2 N 的载荷，以 2 Hz 的频率在镀层表面以 5 mm 的行程做往返摩擦运动，时间为 150 s。通过分析摩擦过程中摩擦系数的变化以及磨损量，来判断镀层的耐磨性能。

采用浸泡腐蚀失重法评价镀层的耐腐蚀性能。将试样浸泡在 3.5%NaCl 溶液中，连续浸泡一周，每天在同一时间取出试样，用去离子水洗净吹干，称量。

1.3　热处理

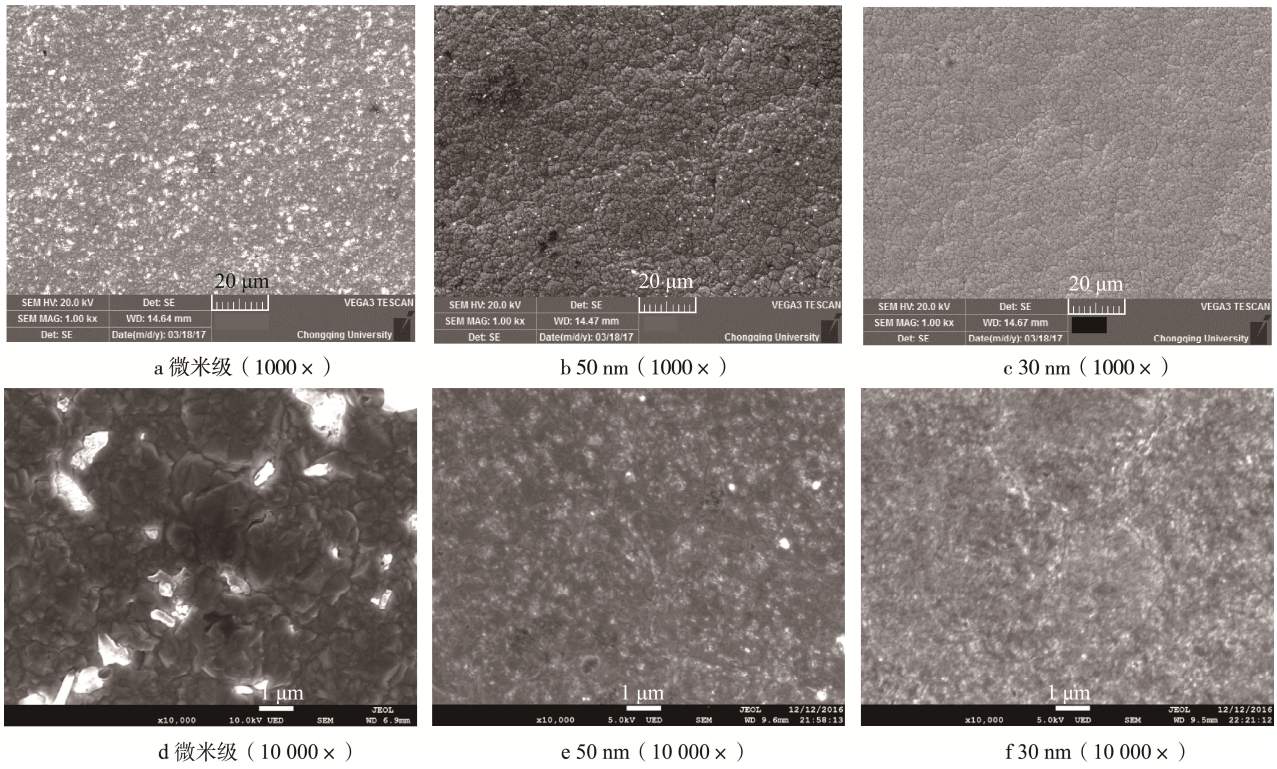
在管式加热炉中，在不同温度（200、300、400、500、600 ℃）下对试样保温 1 h，然后随炉冷却，使用电子天平测定镀层的氧化增重。

2　结果及分析

2.1　Al_2O_3 微粒尺寸对镀层性能的影响

2.1.1　微粒尺寸对镀层微观形貌的影响

图 1 是在相同的工艺条件下（微粒添加量 30 g/L，阴极电流密度 4 A/dm^2，镀液温度 50 ℃，镀液 pH=4），选用三种不同尺寸的微粒制得的镀层的扫描电镜照片，每个镀层表面分别放大 1000 倍和 10 000 倍。图中白色斑点为 Al_2O_3 相。从放大 1000 倍的照片看，微米级 Al_2O_3 相均匀地分散在基体表面，表面形貌较平整。Al_2O_3 尺寸为 50 nm 时，Al_2O_3 相分散较均匀，但微粒尺寸相对细小。Al_2O_3 尺寸为 30 nm 时，1000 倍下，Al_2O_3 相与基体相已无法区别，此时得到的镀层表面更光滑、致密，晶粒更细小。从放大 10000 倍的照片中可以清晰地看出 Al_2O_3 相在基体中的情况。从图 1d 可以看出，微米级 Al_2O_3 相在基体相中发生明显的团聚现象，Al_2O_3 相的尺寸较大，Ni 基体晶粒较大。对比图 1d、1e、1f 三张照片，可以清晰看到 50 nm Al_2O_3 相在基体中的分散明显优于微米级，Ni 基体的晶粒得到细化。50 nm 相比于 30 nm 的分散相，有轻微的团聚现象。30 nm 镀层 Al_2O_3 分散，晶粒细化最好。



a 微米级（1000 × ）　b 50 nm（1000 × ）　c 30 nm（1000 × ）

d 微米级（10 000 × ）　e 50 nm（10 000 × ）　f 30 nm（10 000 × ）

图 1　不同 Al_2O_3 粒径复合镀层的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of composite platings with different Al_2O_3 particle sizes: (a) micron size (1000×), (b) 50 nm(1000×), (c) 30 nm(1000×), (d) micron size (10 000×), (e) 50 nm(10 000×), (f) 30 nm(10 000×)

2.1.2　微粒尺寸对镀层硬度的影响

表 2 是三种 Al_2O_3 复合镀层的显微硬度值。由表 2 可知，三种镀层的显微硬度均比纯镍镀层的硬度（214HV）高。纳米复合镀层的显微硬度比微米复合镀层的高，但 50 nm 的复合镀层与微米复合镀层的硬度相差不大，这主要是由于在微米复合镀层中，Al_2O_3 相的团聚比较严重，在测定显微硬度时，金刚石压头具有很大概率打在较硬的 Al_2O_3 上，使硬度平均值较大。对于纳米复合镀层，纳米微粒的尺寸越小，其显微硬度越高。这与较细的第二相粒子在金属相中的强化机制密不可分。微米级 Al_2O_3 加入到基体 Ni 金属中，硬质的超细 Al_2O_3 微粒分布在 Ni 基体以及其晶界处，阻碍位错的运动，产生弥散强化效果，从而提高了镀层的硬度。但是微米级 Al_2O_3 由于自身尺寸的特点，只能起到弥散强化的作用，而无法为 Ni 基体金属的还原析出提供成核核心，也就起不到细晶强化的作用。纳米级 Al_2O_3 颗粒在镀层中，不仅能够起到弥散强化、细晶强化的作用，而且对晶粒具有钉扎作用，极细的 Al_2O_3 粒子分散于 Ni 晶界处，阻碍 Ni 晶粒的正常长大，造成了晶格扭曲、晶微畸变，从而使得复合镀层的硬度提高[10]。在复合镀层的形成过程中，纳米复合镀层的强化机制相比于微米复合镀层更加全面、多样。因此，纳米复合镀层比微米复合镀层具有更高的硬度。

表 2　三种 Ni/Al_2O_3 复合镀层的硬度

Tab.2 Hardness of three Ni/Al_2O_3 composite platings

Ni/Al_2O_3 复合镀层	微米	50 nm	30 nm
显微硬度（HV）	362	376	397

2.1.3　微粒尺寸对镀层摩擦磨损性能的影响

表 3 为四种镀层的平均摩擦系数和摩擦过程中镀层的磨损量。由表 3 可以看出，同样的摩擦磨损实验条件下，纯 Ni 镀层的磨损量最大，微米镀层次之，纳米镀层的磨损量明显减少，且随着纳米微粒尺寸的减小，纳米镀层的摩擦系数和磨损量均减小。由此可知，纳米复合镀层的耐磨性能比纯 Ni 和微米级 Al_2O_3 复合镀层的好，且随着微粒尺寸的减小，镀层的耐磨性能增强。

分析原因，对于复合镀层中均匀分散的微米以及纳米硬质颗粒，由于其会阻碍 Ni 金属晶界和位错的移动，从而起到弥散强化的作用，同时纳米级颗粒起到细晶强化和钉扎效应[11]。这不仅提高了镀层硬度，而且还显著提高了镀层的耐磨性能。微纳米复合镀层中的硬质颗粒在摩擦磨损过程中能够起到一定的支撑作用，从而减少镀层基质金属 Ni 的直接磨损概率，且 Al_2O_3 硬度高、耐磨性好。而纯 Ni 镀层在摩擦过程中，Ni 基质金属直接承受磨损，因此相较于纯 Ni 镀层，添加超细第二相 Al_2O_3 的复合镀层的耐磨性能

更好。由于纳米微粒的强化作用更强，所以纳米镀层的耐磨性能优于微米镀层，且随着微粒尺寸的减小而增强。

表 3　Ni 基镀层的平均摩擦系数及磨损量
Tab.3 Average friction coefficient and abrasion loss of Ni-based plating

Ni 基镀层	平均摩擦系数	磨损量/mg
纯 Ni 镀层	0.74	11.89
Ni/Al_2O_3 微米复合镀层	0.56	8.17
Ni/Al_2O_3 纳米复合镀层(50 nm)	0.41	5.69
Ni/Al_2O_3 纳米复合镀层(30 nm)	0.32	4.01

2.1.4　微粒尺寸对镀层耐蚀性能的影响

图 2 是三种 Ni/Al_2O_3 复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中的浸泡腐蚀失重与时间的关系曲线。由图 2 可知，纳米 Al_2O_3 复合镀层的腐蚀失重明显小于微米 Al_2O_3 镀层，且 30 nm Al_2O_3 复合镀层失重略小于 50 nm 复合镀层 Al_2O_3。这说明纳米级 Al_2O_3 复合镀层的耐蚀性能优于微米级 Al_2O_3 复合镀层。

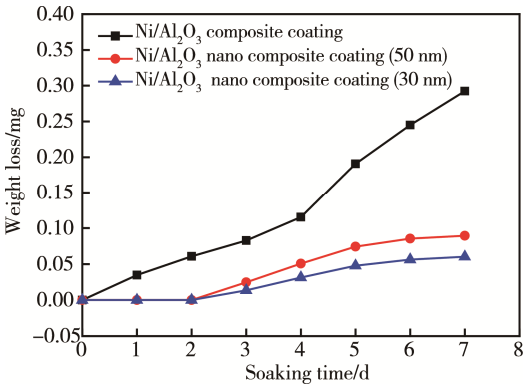


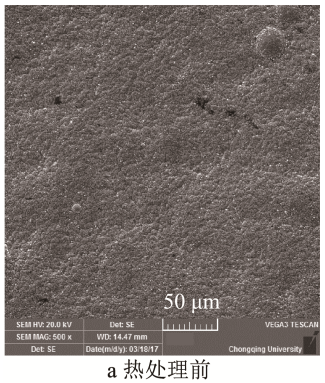
图 2　Al_2O_3 微粒尺寸对 Ni 基复合镀层耐腐蚀性能的影响
Fig.2 Effects of Al_2O_3 particle size on corrosion resistance of Ni-based composite plating

在 NaCl 溶液中，Cl^-半径小，穿透力强，很容易渗透进镀层中的微空隙以及晶界间隙，从而与基质金属发生反应，腐蚀镀层。微米 Al_2O_3 相因尺寸较大且分散不均匀而发生团聚现象，导致镀层的不均匀性增大。其沉积在基质金属晶界处产生微空隙，成为腐蚀介质容易侵入的活跃区，从而产生严重的腐蚀点[12]。因此，微米级复合镀层表现出不好的耐腐蚀性能。而共沉积的纳米颗粒，不仅细化了晶粒，使基质金属由柱状晶转变为等轴晶，从而减少了晶间空隙，而且尺寸细小的纳米颗粒在共沉积过程中能够很好地填充到这些空隙中，阻断了腐蚀通道，提高了镀层的耐腐蚀性能。此外，镀层共沉积了大量的惰性 Al_2O_3 颗粒，减少了基质金属的暴露面积，改变了镀层的微观结构，改善了镀层的耐腐蚀性能。当腐蚀介质沿通道侵入时，遇到惰性 Al_2O_3 颗粒，腐蚀过程即被终止，随后腐蚀介质不得不重新寻找新的空隙，因此腐蚀结果为腐蚀点，而不会出现腐蚀裂纹等[13]。

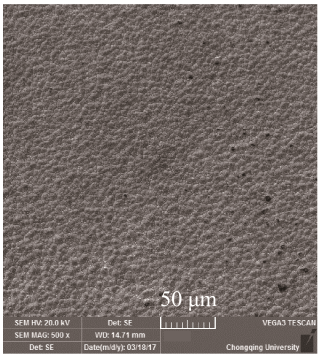
2.2　热处理对镀层性能的影响

2.2.1　热处理对镀层表面形貌的影响

为了研究热处理对纳米复合镀层表面形貌的影响，将 Ni/Al_2O_3 纳米（50 nm）复合镀层在 300 ℃进行热处理实验（保温 1 h）。图 3 为 Ni/Al_2O_3 纳米复合镀层在热处理前后表面形貌的 SEM 图，可以看到热处理后的镀层表面明显更加平整，表面组织更加均匀，且晶粒出现明显的长大，复合第二相 Al_2O_3（白点）变得不明显。这是因为在热处理过程中，晶粒的长大以及纳米颗粒自身的扩散与渗透，与 Ni 基体形成固溶体，这一系列过程与变化促使镀层更加致密，晶粒分布更加均匀。



a 热处理前



b 热处理后

图 3　Ni/Al_2O_3 纳米复合镀层在热处理前后表面形貌的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of Ni/Al_2O_3 nanocomposite plating before and after heat treatment: (a) before heat treatment, (b) after heat treatment

2.2.2　热处理对镀层显微硬度的影响

为了分析热处理对镀层显微硬度的影响，对相同条件下（微粒添加量 30 g/L，阴极电流密度 4 A/dm^2，镀液温度 50 ℃，镀液 pH=4）得到的三种不同微粒尺寸的镀层进行热处理实验，随后测量其显微硬度，结果见表 4。

图 4 是 Ni/Al_2O_3 复合镀层的显微硬度随热处理温

表 4　不同热处理温度下 Ni/Al_2O_3 复合镀层的显微硬度（HV）

Tab.4 Microhardness of Ni/Al_2O_3 composite platings at different heat treatment temperatures

温度/℃	微米复合镀层	纳米复合镀层（50 nm）	纳米复合镀层（30 nm）
常温（25）	362	376	397
200	386	404	426
300	371	436	461
400	349	461	485
500	—	449	496
600	—	431	481

度的变化曲线。从图 4 可以看出，热处理对三种镀层的硬度提高效果显著。低温热处理（200 ℃）时，三种镀层的显微硬度值有所提升。其中微米复合镀层的硬度达到最大值，随着热处理温度的提高，硬度开始下降。纳米 Al_2O_3 复合镀层的硬度随热处理进行的提升空间较大，50 nm 和 30 nm 的复合镀层分别在 400 ℃和 500 ℃处达到显微硬度最大值 461HV 与 496HV。

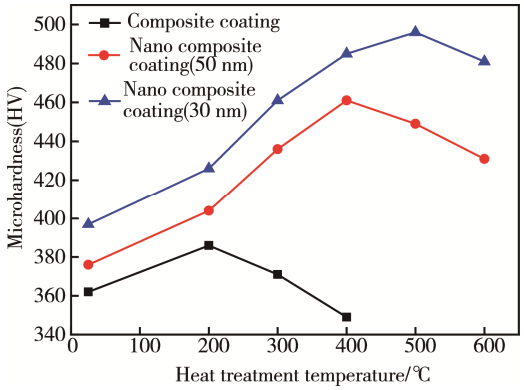


图 4　Ni/Al_2O_3 复合镀层的显微硬度随热处理温度的变化曲线

Fig.4 Variation curve of hardness of Ni/Al_2O_3 composite plating as a function of heat treatment temperature

纳米复合镀层的强化机制主要有三类[14-15]，即弥散强化、细晶强化与钉扎效应。因此，影响复合镀层硬度的因素主要有三个：一是晶粒大小，晶粒越小，等轴晶越多，镀层的硬度越高；二是微观组织中位错等缺陷的数量，数量越多，位错强化效果越好；三是钉扎效应的强弱，反应在其对位错滑移和攀移的阻碍能力上以及阻碍基质金属晶粒的正常长大。良好的钉扎效应即使在热处理过程中，也能使晶粒的长大趋势减弱甚至基本不长大。在低温热处理时，镀层的微观结构并未发生明显的变化，因此对于镀层显微硬度的提高效果有限。随着温度的提高，镀层中复合的超细第二相 Al_2O_3 的扩散和穿透能力增强，并向 Ni 基质金属晶格中扩散，也可以说是 Ni 晶格长大将第二相粒子包裹，导致晶格畸变加剧，使硬度得到了增强[16]。但是对于微米 Al_2O_3 复合镀层，由于 Al_2O_3 尺寸较大，热处理过程中微粒的扩散和穿透能力不强，且钉扎效应不明显，导致热处理温度超过 300 ℃时，Ni 基质金属晶粒迅速长大，从而使复合镀层的硬度明显降低。对于纳米复合镀层，极细 Al_2O_3 颗粒在高温下具有很强的扩散和穿透能力，同时良好的钉扎效应使晶粒在热处理过程中只有细微的增长，镀层更加均匀致密，显微硬度明显提高。但随着热处理温度继续升高，晶粒长大趋势必然超过第二相粒子的阻碍作用，从而导致复合镀层的硬度降低。

2.2.3　热处理对镀层摩擦磨损性能的影响

为研究热处理对复合镀层摩擦磨损性能的影响，对热处理前后的纯 Ni 镀层与 50 nm 复合镀层进行摩擦磨损实验对比。实验参数及结果见表 5。结果显示，热处理后纳米复合镀层的耐磨性依然明显优于纯 Ni 镀层，但是热处理对纳米复合镀层的耐磨性能提高不明显。分析认为，纳米复合镀层比纯 Ni 表现出更好的耐磨性，主要是因为复合在镀层中的硬质第二相起到了良好的承载作用，由于热处理对其承载能力的改善有限，且热处理对其他性能的提高又无法改善摩擦磨损过程中发生剥落、粘着磨损与磨粒磨损等[17]，因此热处理对纳米复合镀层耐磨性能的改善效果不明显。对于纯 Ni 镀层，热处理可提高镀层硬度，能够改善其发生粘着磨损。因此，热处理对纯 Ni 镀层耐磨性能的改善效果优于纳米复合镀层。

表 5　经不同温度热处理后的 Ni 基镀层的摩擦磨损性能

Tab.5 Friction and wear properties of Ni-based platings after heat treatment at different temperatures

试样	处理方式	镀层的摩擦系数	镀层的磨损量/mg
纯 Ni 镀层	无热处理	0.74	11.89
	200 ℃热处理后	0.66	9.31
	400 ℃热处理后	0.59	7.72
Ni/Al_2O_3 纳米复合镀层（50 nm）	无热处理	0.41	5.69
	200 ℃热处理后	0.39	5.51
	400 ℃热处理后	0.35	5.26

2.2.4　Ni 基镀层的抗高温氧化性分析

图 5 为热处理温度对 Ni 基镀层氧化增重的影响，复合镀层的制作工艺同样是以硬度为评价标准的最佳工艺。从图 5 可以看出，纯 Ni 镀层的氧化增重明显比 Ni 基复合镀层的氧化增重多。当热处理的温度较低时，这种差距并不大；随着热处理温度的提高，特别是达到 500 ℃时，纯 Ni 镀层的氧化增重急剧增加，微米复合镀层的氧化增重也有较大的增加。纳米复合镀层的氧化增重以及随温度提高的氧化增重的增长都明显低于纯 Ni 镀层与微米复合镀层。这表明 Ni/Al_2O_3 纳米复合镀层具有很好的抗高温氧化性能，

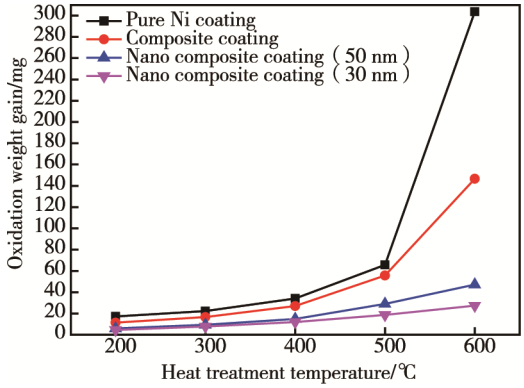


图 5　热处理温度对 Ni 基镀层氧化增重的影响

Fig.5 Effect of heat treatment temperature on oxidation weight gain of Ni-based plating

且纳米颗粒尺寸越小，抗高温氧化性能越好。

高温下，基质金属 Ni 与氧气接触发生高温氧化现象。低温时，镀层微观结构变化不明显，进而镀层的氧化不严重。当温度继续升高时，纯 Ni 镀层的晶粒迅速长大，导致镀层致密度下降，氧气的侵入通道增多，进而发生严重的氧化反应。而纳米镀层由于复合第二相粒子的细化晶粒以及钉扎作用，高温热处理过程也不会导致晶粒迅速长大，并且镀层变得更加致密，晶格间的孔隙率减小[18]。另外，复合第二相均匀弥散在基质金属中，降低了基质金属与氧气的接触面积，因此纳米复合镀层表现出了良好的抗高温氧化性能。微米复合镀层由于复合第二相的尺寸较大，与基质金属的结合强度远不如纳米镀层，且热处理过程中晶粒长大，因此晶格孔隙率较大。又因弥散在镀层中的第二相颗粒降低了基质金属与氧气的接触面积，综合三者的共同作用，微米复合镀层的抗氧化性能介于纯 Ni 与纳米复合镀层之间。

3　结论

1）纳米复合镀层的表面形貌比微米复合镀层更加光滑平整、致密，晶粒更细小，纳米颗粒尺寸越小，镀层越致密。纳米复合镀层的显微硬度、耐磨性能、耐蚀性能、抗高温氧化性能均优于微米复合镀层及纯 Ni 镀层，且 Al_2O_3 尺寸越小，复合镀层的性能越好。

2）热处理后的纳米复合镀层表面更加平整致密。热处理能显著提高镀层的显微硬度，50 nm 复合镀层在保温温度为 400 ℃时，显微硬度达到最大值 461HV；30 nm 复合镀层在保温温度为 500 ℃时，显微硬度达到最大值 496HV。热处理对纳米复合镀层耐磨性能的改善不明显。相比于微米复合镀层以及纯 Ni 镀层，纳米复合镀层具有良好的抗高温氧化性能。

参考文献：

[1]　李增德，林晨光，崔舜，等. 连铸结晶器用铜板的现状与发展[J]. 铸造技术, 2015(2): 279-283.
LI Zeng-de, LIN Chen-guang, CUI Shun, et al. Development Status and Trend of Copper Plates Used in Continuous Casting Mould[J]. Foundry Technology, 2015(2): 279-283.

[2]　高泽平. 连铸结晶器铜板及镀层的应用进展[J]. 特殊钢, 2007(4): 39-41.
GAO Ze-ping. Aplication Progress of Concasting Mould Copper Plate and Coat Msterial[J]. Special Steel, 2007(4): 39-41.

[3]　刘升. 板坯结晶器铜板材质及镀层的优化与应用[J]. 铸造设备研究, 2004(4): 28-30.
LIU Sheng. Optimization and Application of the Crystal Implement and Surface Treatment Technology[J]. Research Studies on Foundry Equipment, 2004(4): 28-30.

[4]　曹刚敏. 功能性代铬镀层电沉积及其结构与性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2001.
CAO Gang-min. Electrodeposition of Functional Chromium Coating and Study on Its Structure and Pro-perties [D]. Xiamen: Xiamen University, 2001.

[5]　邓纶浩，郭忠诚. PTFE 在复合镀层中应用及进展[J]. 电镀与环保, 1999(2): 3-7.
DENG Lun-hao, GUO Zhong-cheng. Application and Progress of PTFE in Composite Coatings [J]. Electroplating & Pollution Control, 1999(2): 3-7.

[6]　范爱玲，薛迎坤，李伟田，等. 行波管用 Ni-Cu 合金密封失效分析及其电沉积制备[J]. 稀有金属, 2016(3): 215-220.
FAN Ai-lin, XUE Ying-kun, LI Wei-tian, et al. Failure Analysis and Electrodeposition of Ni-Cu Alloy Used as Traveling Wave Tube[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016(3): 215-220.

[7]　刘峥，范峰. Al_2O_3 增强镍-磷-钨复合镀层的制备及性能[J]. 机械工程材料, 2008(6): 57-61.
LIU Zheng , FAN Feng. Preparation and Performance of Al_2O_3 Strengthened Ni-P-W Composite Coatings[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008(6): 57-61.

[8]　GREOO V P, BALDAUF W. Electrodeposition of Ni-Al_2O_3, Ni-Al_2O_3 and Cr-TiO_2 Dispersion hardened Alloys[J]. American Electroplaters' Society, 1967, 27 (7): 6-9.

[9]　王为，郭鹤桐. 纳米复合镀技术[J]. 化学通报, 2003(3): 178-183.
WANG Wei, GUO He-tong. Nano Composite Plating Technology [J]. Chemistry Bulletin, 2003(3): 178-183.

[10]　GÓRAL A, BERENT K, NOWAK M, et al. Microstructure and Properties of Ni and Ni/Al_2O_3 Coatings Electrodeposited at Various Current Densities[J]. Archives of Metallurgy & Materials, 2016, 61(1): 55-60.

[11]　白林. 连铸结晶器铜板表面微纳米复合镀层的制备及相关性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
BAI Lin. Study on the Preparation and Properties of the Micro-Nano Composite Coating on the Surface of

Copper Crystallizer[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.

[12] 彭元芳, 赵国鹏, 刘建平, 等. Ni-α-Al_2O_3 纳米复合电镀工艺条件的研究[J]. 电镀与涂饰, 2003(5): 7-12.
PENG Yuan-fang, ZHAO Guo-peng, LIU Jian-ping, et al. Study of Ni-α-Al_2O_3 Nano-composite Plating Process[J]. Electroplating & Finishing, 2003(5): 7-12.

[13] 田海燕, 朱荻, 曲宁松, 等. 电泳-电沉积镍基纳米复合镀层 Ni-Al_2O_3 的耐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2011(6): 426-429.
TIAN Hai-yan, ZHU Di, QU Ning-song, et al. Corrosion Resistance of Ni-Al_2O_3 Nano-composite Coatings Prepared by Electrophoretic-Electrochemical Deposition [J]. Corrosion & Protection, 2011(6): 426-429.

[14] FRANSAER J, CELIS J P, ROOS J R. Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-brownian Particles with Metals[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(2): 413-425.

[15] GUGLIELMI N. Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1972, 119(8): 1009-1012.

[16] 孙建春. Ni/纳米 Al_2O_3 复合电镀工艺的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
SUN Jian-chun. Study on the Composite Electroplating of Ni/Nano-Al_2O_3 Particles [D]. Chongqing: Chongqing University, 2004.

[17] 刘美霞, 黄柱, 任兴润, 等. 不同 Al_2O_3 分散对 Ni-W 复合镀层组织及磨损性能影响[J]. 稀有金属, 2017 , 41(6) : 665-671.
LIU Mei-xia, HUANG Zhu, REN Xing-run, et al. Friction and Wear Resistance of Ni-W Coatings Dispersed by Alumina Particle[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(6) : 665-671

[18] GÓRAL A. Nanoscale Structural Defects in Electrodeposited Ni/Al2O3 Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 319: 23-32.