

脉冲电沉积 WC-Co-Ni 镀层的制备及性能研究

常季¹, 陈吉¹, 崔霄¹, 孙彦伟²

(1. 辽宁石油化工大学 机械工程学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油大庆炼化公司炼油二厂, 黑龙江 大庆 163411)

摘要: 目的 提高 WC-Co-Ni 纳米晶复合镀层的综合性能。方法 利用脉冲电沉积法制备 WC-Co-Ni 纳米晶复合镀层, 分析镀层的结构、表面形貌及元素成分, 测试镀层的显微硬度。对 WC-Co-Ni 纳米晶复合镀层和 304 不锈钢进行 5% (质量分数) H_2SO_4 溶液浸泡实验, 计算腐蚀速率, 对比其耐蚀性。结果 当脉冲参数为阴极电流密度 $5 A/dm^2$ 、脉冲占空比 50%、脉冲频率 2000 Hz 时, 施镀 2 h 制备的 WC-Co-Ni 复合镀层为纳米晶结构。镀层表面平整、光亮, 无裂纹, 由立方晶型的 Ni、六方结构的 WC 和立方晶型的 Co 组成, WC-Co 颗粒均匀弥散在纳米晶 Ni 镀层内, 且 $m(Ni) : m(W) : m(C) : m(Co) = 6 : 2 : 1 : 1$ 。WC-Co 纳米颗粒起到了促进形核的作用, 晶粒尺寸大多分布在 20 nm 左右。WC-Co 纳米颗粒对镀层起到了弥散强化作用, 使复合镀层的显微硬度达到 600HV。在浸泡腐蚀实验中, 随着温度从 20 ℃ 升高至 80 ℃, 复合镀层的腐蚀速率增加缓慢, 20 ℃ 下的腐蚀速率仅为 0.4192 mm/a, 80 ℃ 下的腐蚀速率也低于 20 mm/a。结论 脉冲电沉积法制备的 WC-Co-Ni 纳米晶复合镀层硬度高于传统的不锈钢材料, 耐蚀性也优于 304 不锈钢, 综合性能较好。

关键词: 脉冲电沉积; WC-Co-Ni 镀层; 形核; 显微硬度; 脉冲参数; 腐蚀速率

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)11-0035-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.11.006

Pulse Electrodeposition for WC-Co-Ni Coating Preparation and Performance

CHANG Ji¹, CHEN Ji¹, CUI Xiao¹, SUN Yan-wei²

(1. Department of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Secondary Oil-refining Factory of Petro China, Daqing Refining and Chemical Company, Daqing 163411, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the comprehensive performance of WC-Co-Ni nanocrystalline composite coatings. **Methods** WC-Co-Ni nanocrystalline composite coatings were prepared by pulse electrodeposition, the structure, the surface morphology and the elemental composition were analyzed, microhardness of the composite coatings was tested. The 304 stainless steel and the com-

收稿日期: 2015-09-06; 修订日期: 2015-10-08

Received: 2015-09-06; Revised: 2015-10-08

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (201202127)

Fund: Supported by the Natural Science Fund of Liaoning Province (201202127)

作者简介: 常季 (1989—), 男, 吉林人, 硕士研究生, 主要研究过程装备新型材料与设备腐蚀防护。

Biography: CHANG Ji (1989—), Male, from Jilin, Master graduate student, Research direction for the process and equipment of equipment corrosion protection and new materials.

通讯作者: 陈吉 (1974—), 男, 教授, 主要研究方向为纳米晶材料。

Corresponding author: CHEN Ji (1974—), Male, Professor, Research focus: nanocrystalline materials.

posite coatings were immersed in H_2SO_4 solution of the mass fraction of 5%, the corrosion rate was calculated and their corrosion resistances were compared. **Results** It was showed that when the pulse parameters were the follows, i. e., 5 A/dm^2 cathodic current density, pulse duty ratio 50%, the pulse frequency of 2000 Hz and the plating time 2 hours, the prepared WC-Co-Ni composite coating formed a nanocrystalline structure. At these parameters, the coating, composed by cubic crystal Ni, hexagonal WC and cubic crystal Co, was smooth and bright without cracks. The WC-Co particles uniformly diffused in the Ni nanocrystalline coating layer and $m(\text{Ni}) : m(\text{W}) : m(\text{C}) : m(\text{Co}) = 6 : 2 : 1 : 1$. WC-Co nanoparticles played an important role to promote nucleation and the grain size was mostly about 20 nm. WC-Co nanoparticles had a strengthening effect on the coating dispersion, making the microhardness of the composite coating reach to 600HV. The immersion test showed that the corrosion rate of the composite coating increased slowly when the temperature raised from 20°C to 80°C , and the corrosion rate was only 0.4192 mm/a at 20°C and less than 20 mm/a at 80°C . **Conclusion** The hardness, corrosion resistance and comprehensive performance of the WC-Co-Ni nanocrystalline composite coatings are superior to the traditional 304 stainless steel.

KEY WORDS: pulse electrodeposition; WC-Co-Ni coating; nucleation; microhardness; pulse parameters; corrosion rate

金属材料的失效形式主要是腐蚀、磨损和断裂,而腐蚀、磨损与疲劳断裂均始于材料表面,所以表面的结构和性能直接影响金属材料的综合性能^[1-7]。1999 年, K Lu 和 L Lu^[8] 提出了金属材料表面纳米化的概念,即在材料表面制备出一定厚度且性能优异的纳米结构表层,通过表面组织性能的优化来提高材料的综合力学性能及环境服役能力。纳米颗粒具有小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应等特殊性能,含有纳米 SiO_2 , WC, Al_2O_3 , TiO_2 等颗粒的复合镀层具有硬度高、耐磨性好、润滑性和耐蚀性优良等特性,其潜在的应用前景引起人们的广泛研究^[9-14]。盛江峰等人^[15]采用喷雾干燥-气固反应法制备了具有介孔结构的纳米晶钨-钴-镍复合镀层,镀层具有空心球状,且复合材料对析氢反应的电催化性能明显强于介孔结构的碳化钨样品。武占文等人^[16]利用直流电沉积法将 WC-Co 双纳米颗粒与 Ni 复合镀于黄铜基体表面,结果表明,相对于纯 Ni 镀层,复合镀层硬度有所提高,但耐蚀性能变差。笔者利用脉冲电沉积法在铜片表面制备 WC-Co-Ni 镀层,并研究了其耐蚀性能。

1 实验

1.1 脉冲电沉积 WC-Co-Ni 镀层

阳极采用惰性石墨电极,直径为 4 cm;阴极为规格 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$ 的黄铜片,背面用硅胶密封。试样加工流程为:黄铜片砂纸打磨→水洗→阳极电解清洗→水洗→酸浸蚀→水洗→施镀^[17]。砂纸打磨方法是:依次用 800#—2000# 逐级打磨,最终只留下 2000# 单方向磨痕。阴极电解清洗条件是:用含清洁剂的碱性脱脂溶液浸泡,温度 $60 \sim 70^\circ\text{C}$,阳极电流密度

2 A/dm^2 ,电解时间约 10 s。酸浸蚀条件是:用 5%~10% (质量分数) 的硫酸溶液浸泡,时间约为 1 min。水洗工序是用去离子水反复清洗,目的是防止上道工序带出的溶液污染下道工序的溶液。

镀液配方的选择需合理,笔者参考大量文献,在瓦特型镀镍配方的基础上加以优化,确定实验配方为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240 g/L, NiCl_2 40 g/L, H_3BO_3 40 g/L, 丁炔二醇 0.1 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.08 g/L, 纳米 WC-Co 2 g/L。利用 500 mL 的烧杯模拟简易电镀槽,电镀过程中用 CLJB-09 智能磁力搅拌器进行搅拌,电源为 MD-30A 型多功能脉冲电镀电源。

实验所用试剂均为化学纯或分析纯。采用高精度天平称取试剂,用去离子水配制溶液,并用磁力搅拌器使之充分溶解。溶液配制好后,静置 24 h,待用^[18]。

1.2 测试方法

采用 TESCAN VEGA3 型扫描电子显微镜观察镀层表面形貌,采用 BRUKER 129eV 型能谱分析仪分析镀层组成成分。厚度的计算公式为:

$$d = \frac{(m_2 - m_1)}{S\rho} \quad (1)$$

其中, m_1, m_2 分别为黄铜片施镀前后的质量, g; S 为阴极工作面积, cm^2 ; ρ 为复合镀层的密度, g/cm^3 。

用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析镀层结构,主要参数为:衍射角 2° , Cu 靶,扫描范围 $30^\circ \sim 80^\circ$,电压 40 kV,电流 35 mA,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。采用 HVS-1000 显微维氏硬度计测定镀层硬度。

通过浸泡实验考察 WC-Co-Ni 纳米晶复合镀层的耐蚀性。将镀层试样和 304 不锈钢试样浸泡在 5% (质量分数) H_2SO_4 溶液中进行腐蚀实验,设置 20,

40, 60, 80 °C 4 个温度组。试样其他部位均用硅胶密封,只允许单面腐蚀。以腐蚀速率 v_L 判断试样的耐蚀性,计算公式为:

$$v_L = \frac{\Delta m \times 24 \times 365}{S \rho t} \quad (2)$$

式中: ρ 为材料的密度, S 为试样表面积, t 为腐蚀时间, Δm 为试样腐蚀前后的质量差。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数的设定

镀液 pH 值设定为 3。pH 过小时,阴极吸氢反应占优势, Ni^{2+} 沉积速度缓慢;pH 过大时,镀层中各元素含量显著降低,而且试样边缘沉积出黑色的氢氧化物或氧化物。

峰值电流密度为 5 A/dm² 时,效果最佳。电流密度过小时,镀层较薄,且表面灰暗无光泽;电流密度高于 5 A/dm² 时,镀层虽然光亮,但边缘吸氢反应严重,镀件周围有氢鼓包现象。

占空比设定为 50%,可使高电位维持在半个周期,在满足 Ni^{2+} 沉积的同时,节约了耗电量,提高了电流的利用效率。

脉冲频率设定为 2000 Hz。当脉冲频率较小时,电极表面的金属离子消耗后得不到及时补充,放电离子在电极表面浓度低,以至于还原的离子少,镀层不易增厚;当频率大于 2000 Hz 时,随着脉冲频率的增大,大部分能量都消耗在充电放电上,有效电流变小,使 WC-Co 纳米颗粒很难吸附到镀层上。

除以上工艺参数外,设定施镀温度为 50 °C,施镀时间为 2 h。

2.2 镀层的厚度与显微硬度

采用设定的工艺参数施镀,得到多个 WC-Co-Ni 复合镀层平行试样。通过能谱分析得出的元素含量,算得复合镀层的密度 ρ 约为 10.12 g/cm³。根据公式(1)算得镀层厚度分布在 40 ~ 50 μm。

硬度测试结果表明,纳米晶 WC-Co-Ni 复合镀层的硬度值为 600HV,显著高于传统的不锈钢材料(210HV)。这主要是因为高硬度的 WC-Co 纳米颗粒均匀分布在纳米晶 Ni 当中,产生了弥散强化作用。

2.3 镀层的物相组成

样品 X 射线衍射结果见图 1。衍射图谱中, 2θ 为

44.507°, 51.846°, 76.370° 的位置上出现了较强的晶态 Ni 峰,分别对应 (111), (200), (220) 晶面; 2θ 为 31.511°, 35.641°, 48.296°, 73.104° 的位置上出现了 WC 的特征峰;同时, 2θ 为 44.507° 和 73.104° 的位置上出现了较弱的 Co 衍射峰。从表征结果可以看出,得到的 WC-Co-Ni 复合镀层含有立方晶型的 Ni、六方结构的 WC 和立方晶型的 Co。

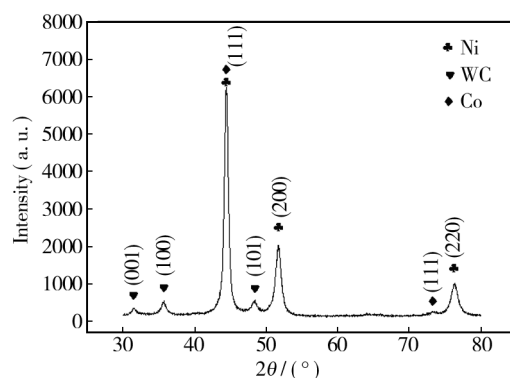


图1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the products

2.4 镀层的晶粒尺寸

镀层晶粒尺寸 D 通过谢乐公式进行计算:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

式中: λ 为辐射波长,实验中采用铜靶; k 为常数,取 0.89; θ 为衍射角; β 为衍射峰的半高宽。

由图 2 可以看出,晶粒尺寸整体分布在 10 ~ 30 nm 之间,属于小纳米晶结构。这主要是因为脉冲电沉积频率适当增加,减小了单一周期正向电流的通电时间,从而缩短了晶粒的生长时间。从高斯拟合结果可以看出,晶粒尺寸体现出正态分布形式,WC-Co 纳米颗粒起到了促进形核的作用,使晶粒尺寸大多分布在 20 nm 左右,当 $2\theta = 73.104^\circ$ 时,晶粒尺寸为 40 nm。由于颗粒的布朗运动,小颗粒的表面能高,大颗粒的

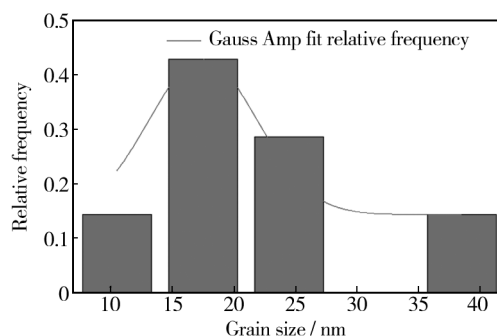


图2 WC-Co-Ni 复合镀层晶粒尺寸分布

Fig. 2 The distribution of grain size of WC-Co-Ni composite coating

表面能低,出现了小颗粒溶解在大颗粒里,即导致了纳米晶的团聚现象^[19]。

2.5 镀层的表面形貌及成分

图3为WC-Co-Ni复合镀层的表面SEM照片,EDS分析结果见表1。从图3可以看出,镀层表面平整,无裂纹及孔隙,均匀弥散着WC-Co小纳米颗粒。这可能是由于沉积速度瞬间过快,导致小颗粒没有很好地弥散到纳米晶镍中,随着沉积时间的延长,形成了聚集现象^[20-22]。从能谱分析结果可以看出,由于工艺参数选择正确,促进了 Ni^{2+} 的还原和WC-Co纳米颗粒的吸附,镀层中Ni、W、C、Co的质量比为6:2:1:1。

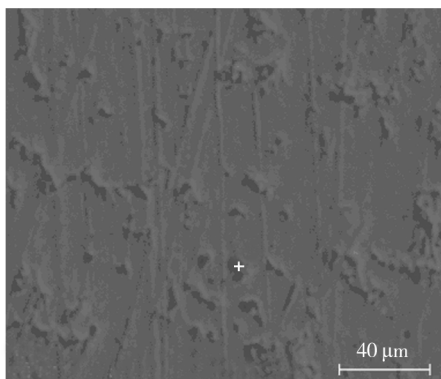


图3 WC-Co-Ni复合镀层的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of WC-Co-Ni composite coating

表1 WC-Co-Ni复合镀层EDS分析结果

Tab.1 EDS analysis results of WC-Co-Ni composite coating

Element	Weight percent/%	Atom percent/%
Ni-K	59.56	35.82
W-L	20.15	40.98
C-K	11.14	17
Co-K	9.15	6.20

2.6 耐蚀性

由图4可知,WC-Co-Ni复合镀层的耐蚀性优于304不锈钢,尤其是在20℃时体现了较好的耐蚀性,腐蚀速率为0.4192 mm/a,耐蚀性等级评定为5级。由于WC-Co晶粒细小,均匀地弥散在镀层表面,阻碍了晶粒之间的位错运动,当温度升高时,复合镀层粒子运动速度慢于304不锈钢,因此WC-Co-Ni复合镀层表现出了更好的耐蚀性。

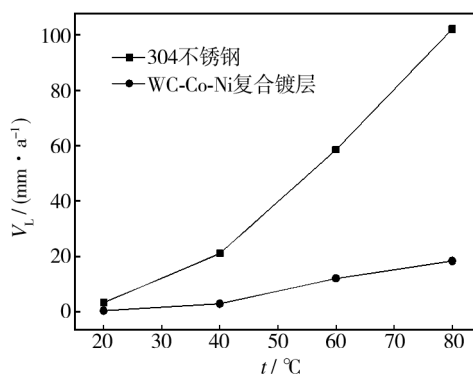


图4 WC-Co-Ni复合镀层和304不锈钢的腐蚀速率

Fig.4 Corrosion rates of WC-Co-Ni composite coating and 304 stainless steel

3 结论

1) 通过脉冲电沉积法制备出了WC-Co-Ni纳米晶复合镀层,脉冲参数为:阴极电流密度 5 A/dm^2 ,脉冲占空比50%,脉冲频率2000 Hz。

2) WC-Co-Ni复合镀层表面平整,无裂纹,WC-Co纳米颗粒均匀弥散在表面。复合镀层由立方晶型的Ni、六方结构的WC和立方晶型的Co组成,且Ni、W、C、Co的质量比为6:2:1:1。

3) WC-Co纳米颗粒促进了 Ni^{2+} 形核,使WC-Co-Ni复合镀层晶粒尺寸大多分布在20 nm左右。镀层的显微硬度值为600HV,相对传统不锈钢材料有很大提高。

4) WC-Co-Ni复合镀层试样在5% H_2SO_4 溶液中进行浸泡腐蚀实验,20℃下的腐蚀速率仅为0.4192 mm/a,80℃下的腐蚀速率也低于20 mm/a,表现出较好的耐蚀性。

参考文献

- [1] 张力. 浅析表面纳米化对金属疲劳性能的影响[J]. 中国科技信息, 2006(9): 302—303.
ZHANG Li. The Surface Shallow Nano Effect on the Properties of Metal Fatigue[J]. China Science and Technology Information, 2006(9): 302—303.
- [2] 李明, 李敏伟, 马英, 等. 电镀Cd层在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 33—37.
LI Ming, LI Min-wei, MA Ying, et al. Study of Cadmium Electroplates' Corrosion Behavior in Marine Atmosphere [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 33—37.

- [3] 陈群志,王逾涯,崔常京,等. 老龄飞机结构的腐蚀问题与对策[J]. 装备环境工程,2014,11(6):1—9.
CHEN Qun-zhi, WANG Yu-ya, CUI Chang-jing, et al. Corrosion Problems and Countermeasures of the Aging Aircraft[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 1—9.
- [4] 常鸣,袁慎芳,王长春. 一种多参数小型化飞机结构腐蚀环境监测技术[J]. 装备环境工程,2014,11(6):15—21.
CHANG Ming, YUAN Shen-fang, WANG Chang-chun. A Multi-parameter Miniaturization Monitoring Node for Aircraft Corrosive Environments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 15—21.
- [5] 孙志华,汤智慧,李斌. 海洋环境服役飞机的全面腐蚀控制[J]. 装备环境工程,2014,11(6):35—39.
SUN Zhi-hua, TANG Zhi-hui, LI Bin. Comprehensive Corrosion Control of Naval Aircraft[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 35—39.
- [6] 张蕾,陈群志,王逾涯,等. 某型飞机腐蚀关键结构含涂层模拟件腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程,2014,11(6):45—49.
ZHANG Lei, CHEN Qun-zhi, WANG Yu-ya, et al. Research on the Corrosion Behavior of Simulated Samples with Coating for the Corrosion Critical Component on a Certain Type of Aircraft[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 45—49.
- [7] 房振乾,陈群志,董兵,等. 飞机结构表面涂层体系改进研究[J]. 装备环境工程,2013,10(5):102—107.
FANG Zhen-qian, CHEN Qun-zhi, DONG Bing, et al. Improvement of Aircraft Structure Surface Coating System[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 102—107.
- [8] LU K, LU L. Surface Nano Crystallization of Metallic Materials Presentation of the Concept Behind a New Approach[J]. Journal of Material Science & Technology, 1999(3): 193—197.
- [9] 桑付明,成旦红. Ni-纳米 SiO₂ 复合镀层耐蚀性的初探[J]. 电镀与环保,2003,26(3):15—18.
SANG Fu-ming, CHENG Dan-hong. A Preliminary Discussion of the Corrosion Resistance of Nano SiO₂-Ni Composite Coating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2003, 26(3): 15—18.
- [10] MCINTYRE D R, BURSTEIN G T, VOSSEN A. Effect of Carbon Monoxide on the Electrooxidation of Hydrogen by Tungsten Carbides[J]. Power Sources, 2002, 108(1): 63—67.
- [11] 张晓东,揭晓华,罗松,等. WC/Co-Cr 复合涂层激光熔覆工艺优化与表征[J]. 表面技术,2015,44(6):11—16.
ZAHNG Xiao-dong, JIE Xiao-hua, LUO Song, et al. Process Optimization for Laser Cladding Operation of WC/Co-Cr and Its Characterization[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 11—16.
- [12] 胡会利,李宁,于元春,等. 纳米粉体在化学复合镀中的应用[J]. 电镀与涂饰,2005,24(2):36—39.
HU Hui-li, LI Ning, YU Yuan-chun, et al. Applications of Nano-powders in Electroless Composite Plating[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(2): 36—39.
- [13] HU F, CHAN K C, SONG S Z, et al. Enhancement of Corrosion Resistance of Electrocodeposited Ni-SiC Composites by Magnetic Field[J]. J Solid State Electrochem, 2007(11): 745—751.
- [14] 敖正红,薛玉君,姜韶峰,等. 电沉积方式对 Ni-ZrO₂ 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. Effect of Different Electrodeposition Methods on Corrosion Resistance of Ni-ZrO₂ Nanocomposite Coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 72—76.
- [15] 盛江峰,马淳安,张诚. 纳米晶 WC-Co-Ni 复合材料的制备及其电催化性能[J]. 化学学报,2008,66(18):2087—2091.
SHENG Jiang-feng, MA Chun-an, ZHANG Cheng. Preparation and Electro-catalytic Property of Nano-crystalline Tungsten Carbide-Cobalt-Nickel Composite[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(18): 2087—2091.
- [16] 武占文,陈吉,史艳华,等. 电沉积 Ni/WC-Co 纳米复合镀层制备及腐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2012,27(4):305—308.
WU Zhan-wen, CHEN Ji, SHI Yan-hua, et al. Synthesis and Corrosion Behavior of Electrodeposited Ni/WC-Co Nanocomposite Coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 27(4): 305—308.
- [17] 李异,李建三. 电镀前处理与后处理[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
LI Yi, LI Jian-san. Plating Pretreatment and Post-treatment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [18] 韩啸. 电沉积 Ni-W 合金镀层的制备及性能的研究[D]. 抚顺:辽宁石油化工大学,2012.
HAN Xiao. Preparation and Properties of Pulsed Electrodeposited Ni-W Alloy Coatings[D]. Fushun: Liaoning Shihua University, 2012.
- [19] 付广艳,刘群,龙媛媛,等. 晶粒细化对 Fe-Cr, Ni-Cr 合金氧化行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(6):384—387.
FU Guang-yan, LIU Qun, LONG Yuan-yuan, et al. Effect of Grain-size Reduction on Oxidation Behavior of Fe-Cr and

- Gold Electro-deposits[J]. Trans Inst Met Finish, 2005, 83(2): 72—76.
- [8] 高升文. 双向脉冲镀银技术的研究与应用[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 83—85.
- GAO Sheng-wen. Technologies of Two-way Pulse Silver Plating[J]. Surface Technology, 2008, 37(1): 83—85.
- [9] 胡文, 刘艳, 朱如瑾. 镀银件腐蚀变色机理及防变色方法[J]. 材料保护, 2005, 38(7): 36—40.
- HU Wen, LIU Yan, ZHU Ru-jin. Mechanism of Tarnishing of Silver Plated Wares and Strategy to Prevent It[J]. Materials Protection, 2005, 38(7): 36—40.
- [10] 王春霞. 无氰硫代硫酸盐镀银液稳定性检测分析[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 67—69.
- WANG Chun-xia. Monitoring Stability of Bath for Cyanide-free Silver Electroplating[J]. Materials Protection, 2011, 44(2): 67—69.
- [11] 简志超. 硫代硫酸盐无氰镀银层的制备及电沉积机理研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2012.
- JIAN Zhi-chao. Studies on Preparation and Mechanism of Thiosulphate Electrode Position Silver[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2012.
- [12] 梁成浩, 杨长江, 黄乃宝, 等. 银币变色机理研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(3): 166—172.
- LIANG Cheng-hao, YANG Chang-jiang, HUANG Nai-bao, et al. Tarning Mechanism and Anti-tarnishing Techniques Progress of Silver[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2011, 31(3): 166—172.
- [13] 张东曙, 蔡兰坤, 祝鸿范, 等. 复配缓蚀剂防银变色协同效应的研究[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 25—27.
- ZHANG Dong-shu, CAI Lan-kun, ZHU Hong-fang, et al. Study of Anti-tarnishing Synergistic Effect of Inhibitors for Silver[J]. Materials Protection, 2002, 35(2): 25—27.
- [14] 方景礼, 方欣. 金属表面配合物保护膜述评(II)——银的防变色配合物膜[J]. 材料保护, 2007, 40(10): 85—87.
- FANG Jing-li, FANG Xin. A Review on the Protective Finns Composed of Surface Metallic Complexes (II)—Surface Metallic Complexes Film for Anti-color-fading of Silver[J]. Materials Protection, 2007, 40(10): 85—87.
- [15] 吴青龙. 无氰电镀银工艺及机理的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- WU Qing-long. Studies on Technology and Mechanism of Non-cyanide Electrode Position Silver[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [16] 刘海萍, 毕四富, 常健, 等. 铜基体无氰置换镀银工艺研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 69—71.
- LIU Hai-ping, BI Si-fu, CHANG Jian, et al. Study on Non-cyanide Immersion Silver Plating on Copper[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 69—71.
- [17] 李红玲, 刘双枝. 金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 112—114.
- LI Hong-ling, LIU Shuang-zhi. Research Progress of Non-chrome Alternative Technology on Metal Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 112—114.
- [18] 苏永堂, 成旦红, 李科军. 脉冲无氰镀银及镀银层抗变色性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 1—5.
- SU Yong-tang, CHENG Dan-hong, LI Ke-jun. Pulse Non-cyanide Silver Electroplating and Anti-tarnish Property of Silver Deposits[J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(1): 1—5.

(上接第39页)

- Ni-Cr Alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(6): 384—387.
- [20] 周小卫, 沈以赴. 双脉冲电沉积纳米晶 Ni-CeO₂ 复合镀层的微观结构及其高温抗氧化性能[J]. 金属学报, 2012, 48(8): 957—964.
- ZHOU Xiao-wei, SHEN Yi-fu. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Nanocrystalline Ni-CeO₂ Composite Coatings Deposited by Double-pulsed Electro Deposition [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(8): 957—964.
- [21] 姚素薇, 姚颖悟, 张卫国, 等. 化学镀 (Ni-P)-WC 纳米微粒复合镀层的研究[J]. 电镀与精饰, 2008, 12(3): 1—4.
- YAO Su-wei, YAO Ying-wu, ZHANG Wei-guo, et al. Study on (Ni-P)-WC Nanoparticles Electroless Composite Coatings[J]. Plating and Finishing, 2008, 12(3): 1—4.
- [22] 李莉, 张自华. 复合电镀法制备 Ni-WC 纳米涂层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 5—8.
- LI Li, ZHANG Zi-hua. Structure and Properties of Ni-WC Nano-composite Coating by Electroplating [J]. Surface Technology, 2008, 37(5): 5—8.