

# 表面活性剂对 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层性能的影响

郝亚莉, 杨文忠, 尹晓爽, 刘瑛

(南京工业大学 化学与分子工程学院, 南京 210009)

**摘要:** 目的 改善 Ni-P-纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的均匀性, 提高其耐蚀性能。方法 采用化学镀法在 Q235 钢表面制备 Ni-P 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层, 分析纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量 (0~10 g/L) 对镀层形貌的影响。施镀过程中选用不同种类的表面活性剂来分散纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 通过 XRD 分析镀层的相组成, 采用 SEM、EDS 研究镀层形貌和成分, 通过测量施镀前后纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Zeta 电位来研究非均一镀液的稳定性和纳米粒子的分散性能, 利用电化学阻抗手段研究镀膜样品在 3.5%NaCl 水溶液中的耐蚀性能, 从而分析镀液中表面活性剂的种类和用量对复合镀层的影响。结果 随着镀液中纳米粒子添加量的增加, 镀层中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量先增加后趋于稳定, 同时镀层表面纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 团聚现象也随之加剧。添加一定量表面活性剂之后, 镀层变得均匀, 纳米粒子团聚减少, 其中阳离子表面活性剂 (十六烷基三甲基溴化铵) 在低浓度下就能对纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分散产生显著作用, 而阴离子表面活性剂 (十二烷基苯磺酸钠) 需在较高浓度下才能达到相似效果。结论 当镀液中阴离子表面活性剂用量为 1.25cmc, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量为 6 g/L 时, 镀层最为均匀, 且样品在 3.5%NaCl 水溶液中耐蚀性能最好。

**关键词:** 化学镀; Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层; 表面活性剂; Q235 钢; 电化学测试

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0015-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.003

## Effect of Surfactants on the Properties of Electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings

HAO Ya-li, YANG Wen-zhong, YIN Xiao-shuang, LIU Ying

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the uniformity and corrosion resistance of Ni-P-nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. **Methods** Ni-P-nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings were obtained by adding different amounts of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (concentrations ranging from 0 g/L to 10 g/L) into the traditional Ni-P electroless bath. And the morphology of the coatings was studied. Different concentrations of anionic/cationic surfactants were added into the bath to disperse the nano particles. The microstructure of the samples was studied by X-ray diffraction (XRD). The surface morphology and composition of the samples were studied by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS). The bath stability and dispersion of nano particles were determined by change of Zeta potential of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Corrosion resistance of all the samples was evaluated in 3.5wt% NaCl

收稿日期: 2016-01-31; 修订日期: 2016-03-15

Received: 2016-01-31; Revised: 2016-03-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2013ZX07210-001)

Fund: Supported by the National Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment (2013ZX07210-001)

通讯作者: 杨文忠 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电化学腐蚀与防护。

Corresponding author: YANG Wen-zhong (1970—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: electrochemical corrosion and protection.

solution by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In that way, the effects of different types and amounts of surfactants on the properties of composite coating were studied. **Results** With the increasing amounts of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the bath, the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in coating increased firstly and then became stable. Yet  $\text{Al}_2\text{O}_3$  agglomerated on the surface of coatings. Surfactants would affect the dispersion of nano particles, creating a coating with less agglomerated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the surface. A lower amount of cationic surfactant (CTAB) would disperse the nano particles very well while a higher concentration of anionic surfactant (SDBS) was required to get similar effect. **Conclusion** The coating formed in the bath with 6g/L nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 1.25cmc SDBS exhibited the best homogeneous morphology and corrosion resistance in 3.5% NaCl solution.

**KEY WORDS:** electroless; Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings; surfactant; Q235 steel; electrochemical test

化学镀镍工艺操作简便, 镀层具有良好的性能, 作为防护性、装饰性、功能性镀层, 在汽车、机械、电子、石油化工、纺织等行业中具有广泛的应用, 是一种具有广阔发展前景的表面处理方法<sup>[1-3]</sup>。Ni-P 镀层在强腐蚀介质中的耐蚀性优于常规不锈钢, 但耐磨性较差, 镀件在工业应用中表面长期受到流体冲刷, 容易出现微划痕, 会形成腐蚀微电池, 从而加速材料的腐蚀<sup>[4-5]</sup>, 因而目前人们致力于提高 Ni-P 镀层性能, 以满足航空、深海等更为严苛的工作条件。

化学复合镀镍作为一种表面改性方法, 已经得到较为广泛的应用。镀层可以通过添加硬质不溶性微粒, 如 SiC、TiC、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、金刚石、 $\text{TiO}_2$ 、ZnO、 $\text{ZrO}_2$ <sup>[6-14]</sup>来提高硬度; 或者添加自润滑的粒子, 如 PTFE<sup>[15-16]</sup>来提高耐磨性能。纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒可作为第二相粒子共沉积在 Ni-P 镀层中, 使镀层具有稳定的物理化学性能、较高的硬度和较强的耐磨性<sup>[17-19]</sup>, 因而 Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  化学复合镀受到关注。在施镀过程中, 纳米粒子不可避免地存在团聚现象, 这对镀层的均匀性和耐蚀性能有不利的影响。文中主要研究镀液中添加不同种类的表面活性剂对复合镀层成分、结构和性能的影响, 以求制备出一种均匀、致密、耐蚀性能更为优越的镍磷膜。

## 1 实验

### 1.1 Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 化学复合镀

基底材料为规格 50 mm×25 mm×2 mm 的 Q235 挂片, 其化学成分(以质量分数计)为: C 0.17%, Mn 0.37%, Si 0.20%, S 0.03%, P 0.01%, Fe 余量。所用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末为市售商业  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉, 平均粒径约为 30 nm, 纯度>99.9%。

基底用 SiC 砂纸逐级打磨至 1200 目, 打磨后表面平整光滑, 无明显划痕。所有挂片先在水乙醇中浸泡, 超声清洗 15 min; 再用棉球先后蘸取乙醇、丙酮仔细擦洗, 直至二次蒸馏水能在表面形成均匀水膜; 然后用 1:1 盐酸进行除氧化膜处理, 待表面气泡均匀冒出, 用二次蒸馏水反复冲洗; 之后迅速放入 10% (质量分数, 后同)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中活化。

基础化学镀液配方为<sup>[8]</sup>:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  6 g/L,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  20 g/L, 乙酸钠 10 g/L, 加速剂 25 g/L, 稳定剂 3 mg/L。配制时, 硫酸镍与次亚磷酸钠分别溶解, 再经过过滤, 以确保镀液中无不溶性颗粒, 然后依次加入乙酸钠、加速剂和稳定剂。

实验中采用的表面活性剂有阳离子表面活性剂 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵) 和阴离子表面活性剂 SDBS (十二烷基苯磺酸钠)。施镀之前, 先将一定量的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末(质量浓度 0~10 g/L) 和表面活性剂加入到 50 mL 二次蒸馏水中, 超声波分散 30 min 后, 全部倒入镀液。镀液调制完成后, 用 1:4 (体积比) 的氨水和 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液调节镀液 pH 至 4.6~4.8。将镀液放入恒温水浴锅中, 升温至  $(88 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 并采用磁力搅拌, 转速为 100~150 r/min, 施镀时间为 2 h。施镀完毕后, 取出挂片, 用去离子水清洗, 并烘干。

### 1.2 性能分析

采用 JSM-6510 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的镀层的表面形貌, 加速电压为 15 kV。镀层的化学成分采用美国 Thermofishov 公司的 SYSTEM7 能谱装置 (EDS) 进行分析, 采样时间为 100 s。采用日本产 Rigaku D/max-3C 型 X 射线衍射仪测定不同镀层的相结构, 实验条件: 2 $\theta$  在 20°~100°之间, 扫描速度为 4 (°)/min, 射线条件

为 Cu K $\alpha$ , 电压 40 kV, 电流 15 mA。采用 Malvern nano zetasizer90 测定施镀前后纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Zeta 电位值。利用电化学阻抗法, 通过 ZAHNER IM6ex 电化学工作站测试镀层的耐蚀性能。测试均在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中进行, 实验温度(25±1) °C。采用三电极体系: 铂电极作辅助电极; 饱和甘汞电极作参比电极; Q235 钢电极为工作电极, 有效工作面积为 7.07 cm<sup>2</sup>。工作电极在腐蚀介质中浸泡 2 h, 待体系稳定后开始测试, 采用正弦波激励信号, 振幅为 10 mV, 扫描频率范围为 100 kHz~10 mHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对复合镀层形貌和成分的影响

图 1 为 Ni-P 镀层和 Ni-P-纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层的 SEM 图。由图 1a 可见, Ni-P 镀层呈现花椰菜形

状, 晶粒较大, 晶界明显。添加纳米粒子后, 如图 1b 所示, 晶粒仍保持花椰菜状, 表明纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入没有改变 Ni、P 沉积模型。随着纳米粒子添加量的增加 (图 1b—f), 晶粒尺寸有所下降, 晶胞与晶胞间连接紧密。这是因为纳米粒子在沉积过程中随着水流不断冲击基质表面, 起到活化作用, 增加了沉积活性点的数量。同时, 由于纳米粒子<sup>[20]</sup>表面缺少邻近配位的原子而具有很高的活性, 镀层表面不可避免地出现了纳米粒子团聚的现象 (图中白色亮点), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量在 8 g/L 以上时, 团聚现象更为显著。这也可以用复合镀形成机理中的两步吸附理论<sup>[21]</sup>来解释: 此时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的量不足, 第一步物理吸附粘附性不牢固, 难以发生第二步脱水化学吸附, 所以难以起到填补孔隙的作用。S. Karthikeyan<sup>[22]</sup>也通过实验证明了这种现象。相比之下, 添加 6 g/L Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 所得复合镀层最为均相。

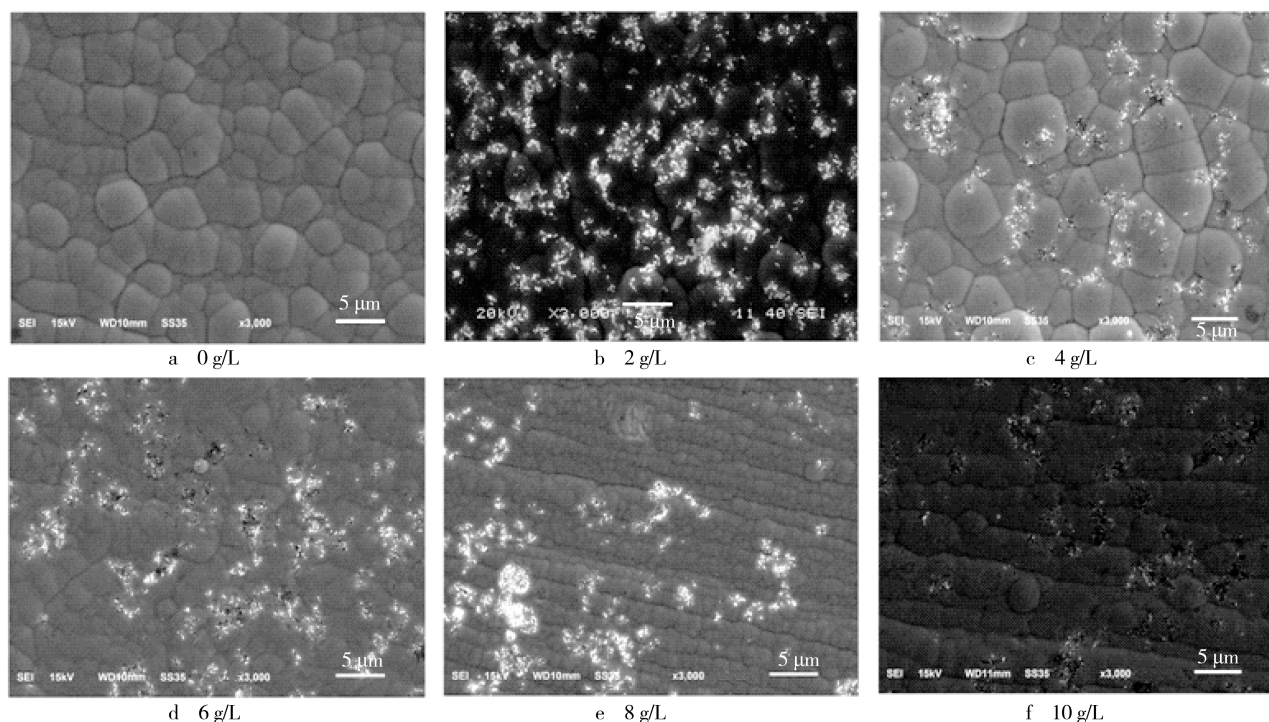


图 1 添加不同量纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时的 Ni-P-纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层形貌

Fig.1 Surface morphology of Ni-P- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating plated in baths with different amounts of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表 1 列出了添加不同量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所得镀层的化学成分, 主要包含 Fe、Ni、P、Al 和 O 元素。大体上, 随着镀液中纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 镀层中纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量随之增加, Ni 含量明显减小, P 含量变化不大。这说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入对活性镍晶核的

形成有影响, 但不影响磷的还原; 也说明 P 虽是伴随 Ni 晶核沉积而沉积, 但二者是相对独立的两个还原过程。因此, 可以通过降低镀液中硫酸镍浓度的方法来达到制备高磷镍磷膜的目的。

表 1 添加纳米粒子和表面活性剂后镀层的组成成分  
Tab.1 Average deposition composition as a function of alumina and surfactant types in the bath

Additions	Deposition composition (wt)/%			
	Al	P	Fe	Ni
0 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		11.35	2.27	86.38
2 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80	12.09	1.64	84.76
4 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11	12.04	0.00	85.86
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.25	11.36	1.91	84.38
8 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11	12.25	1.42	84.23
10 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.14	11.52	2.08	84.25
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CTAB(1.00cmc)	0.94	10.44	4.84	82.94
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SDBS(1.00cmc)	1.11	11.29	1.94	84.68
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SDBS(1.25cmc)	0.30	11.82	2.65	84.96
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SDBS(1.50cmc)	0.90	11.62	5.41	81.26

## 2.2 添加不同种类和浓度表面活性剂对复合镀层性能的影响

### 2.2.1 表面分析

添加不同种类和浓度的表面活性剂至 Ni-P-6 g/L Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 镀液中, 所得镀层形貌见图 2。从图 2a、b 可以看出, 添加各自临界胶束浓度 (cmc) 的表面活性剂后, 镀层的花椰菜形貌没有改变, 晶粒尺

寸有所降低且趋于一致; 此外, 镀层表面团聚的纳米粒子有所减少, 从表 2 数据也可以看出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量有所降低。添加阳离子表面活性剂 (CTAB) 的镀层晶粒细化更为明显, EDS 结果显示该镀层的 Fe 含量远高于其他样品, 说明 Ni、P 沉积速度较慢, 镀层比较薄。随着阴离子表面活性剂 (SDBS) 浓度的增加, 镀层表面纳米粒子团聚明显减少, 镀层致密, 晶粒的尺寸变化不大。然而, SDBS 浓度过高时, 表面活性剂分子会包覆在镀件表面形成一层保护膜, 影响 Ni、P 的催化还原, 从而使镀层变薄。

### 2.2.2 X 射线衍射分析

图 3 为添加不同种类表面活性剂所得复合镍磷膜的 X 射线衍射图谱。可以看出, 四个样品在 44.6° 处均出现了宽峰, 表明镀层是非晶态的。65° 和 82.4° 处分别是 Fe(200) 和 Fe(211) 峰位, 表明 X 射线穿透镀层到达了基质, 峰越强, 表示镀层越薄或越不完整。添加纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后, 出现了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征峰, 表明镀层中存在一定数量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe 峰强度有所降低, 说明纳米粒子嵌入 Ni-P 晶格中使得镀层变得更为致密。添加表面活性剂后, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰消失, 表明镀层表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的团聚现象得到大大改善。在阳离子表面活性剂作用下, 镀层 Fe 峰强度尤其大, 说明镀层较薄, 镀速降低是由 CTAB 引起的。

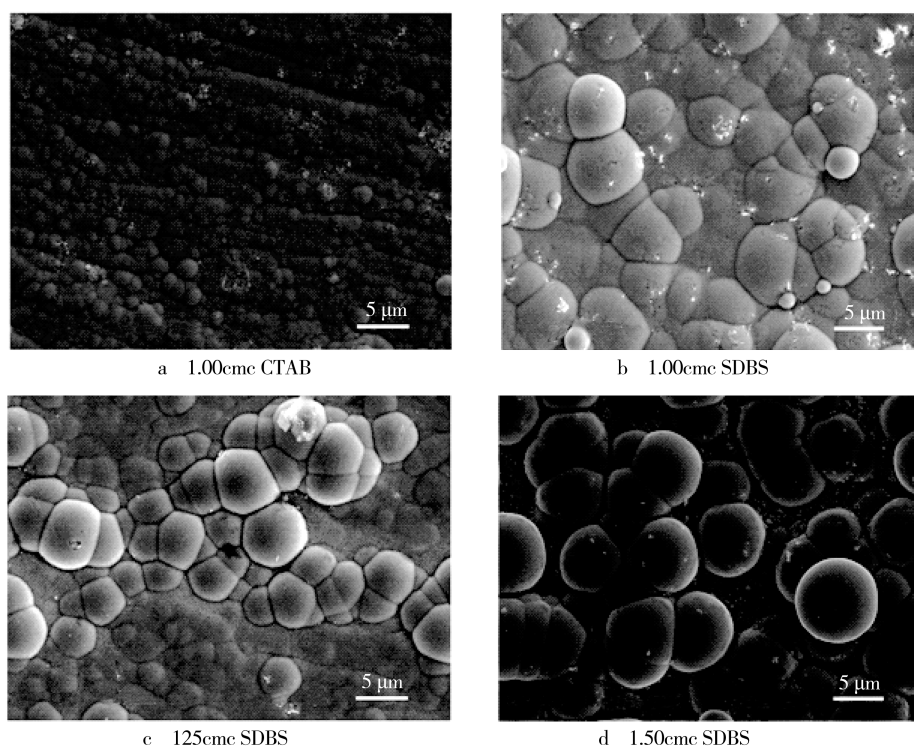


图 2 添加不同种类和浓度表面活性剂时的镀层形貌

Fig.2 SEM morphology of Ni-P-6 g/L Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings plated in baths with different types and concentrations of surfactants

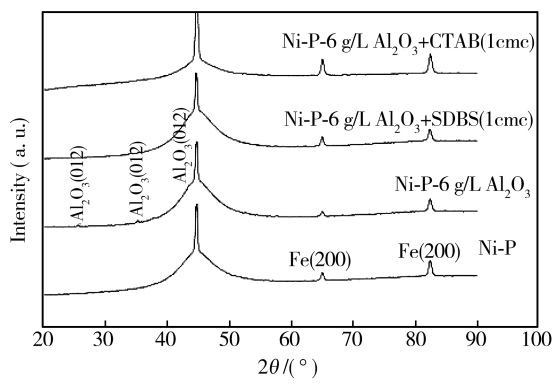


图 3 添加不同表面活性剂所得镀层的 X 射线衍射图  
Fig.3 X-ray diffraction result of electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings plated in baths with anionic and cationic surfactants

2.3 表面活性剂对纳米粒子 Zeta 电位的影响

表 2 为不同镀液中纳米粒子的 Zeta 电位在镀膜前后的变化。当没有加入表面活性剂时，其 Zeta 电势是负的。这是由于纳米粒子表面会优先吸附水化程度较轻的阴离子（H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>），镀液中含有的高浓度阴阳离子会压缩粒子周围的双电层，粒子 Zeta 电位绝对值接近 0，粒子分散不稳定。添加表面活性剂后，带正电的 CTAB 和带负电的 SDBS 包裹在纳米粒子表面，使得其带电量增加，Zeta 电位分别向正负方向变化，Zeta 电位绝对值显著提升，粒子间的静电斥力增加，有利于纳米粒子的悬浮和分散。

表 2 不同镀液中镀膜前后纳米粒子的 Zeta 电位变化  
Tab.2 Zeta potentials of α-alumina before and after plating in electrolytes with different surfactants

Bath	Zeta potential/mV	
	Before	After
Blank	-0.38	40.12
CTAB(cmc)	21.5	43.73
SDBS(cmc)	-47.07	-0.976

随着镀膜的进行，溶液中阴阳离子（Ni<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>）浓度逐渐变小，纳米粒子浓度也有所降低，双电层受挤压程度减小，粒子分散变得稳定，Zeta 电位绝对值有所提高。在整个沉积过程中，阴离子表面活性剂的存在使得纳米粒子保持一个相对稳定的分散状态，尤其是在关系镀层稳定的前期沉积过程，这样获得的镀膜更为致密、均相。

2.4 表面活性剂对镀层耐蚀性能的影响

添加不同种类及浓度的表面活性剂制备的镍

磷复合镀层样品在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱见图 4。由图 4 可见，Nyquist 图中只有一个容抗弧。与不添加表面活性剂的样品相比，阻抗谱的形状没有发生变化，这说明表面活性剂的添加没有直接改变腐蚀机理。添加阳离子表面活性剂制得的样品的容抗弧半径小于空白样品；相反地，添加阴离子表面活性剂的样品容抗弧半径明显增大，直接反映了电荷转移电阻  $R_{ct}$  增大，电荷转移速率减小，金属腐蚀速率降低。

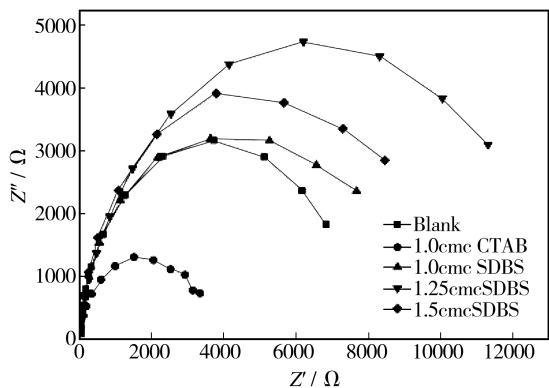


图 4 不同表面活性剂作用下制得的镀膜样品的 Nyquist 图  
Fig.4 Nyquist plots of Ni-P/6 g/L Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings prepared in traditional electroless baths with different types and in various amounts of surfactants after immersion in 3.5wt% NaCl solution

图 4 的电化学阻抗谱可利用图 5 所示的等效电路进行拟合<sup>[8]</sup>。图 5 中： $R_s$  为溶液电阻， $R_{ct}$  为电荷转移电阻，CPE 为常相位角元件<sup>[7,23]</sup>，拟合结果见表 3。添加阳离子表面活性剂之后，镀层电荷转移电阻  $R_{ct}$  和双电层电容值  $C_{dl}$  均减小，表明添加 CTAB 后镀层孔隙率降低，但由于镀层较薄，耐蚀性不如空白 Ni-P-纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层。添加阴离子表面活性剂之后，镀层电荷转移电阻  $R_{ct}$  增大，表明此时镀层厚度适中，且较为均相致密，耐蚀性能有所提高。随着 SDBS 浓度的增加，双电层电容值  $C_{dl}$  先增大后减小。这是由于低浓度 SDBS 提高了镀件表面润湿性能，镀速加快，导致镀层疏松，有些纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 裸露在镀层表面，孔隙率有所上升；

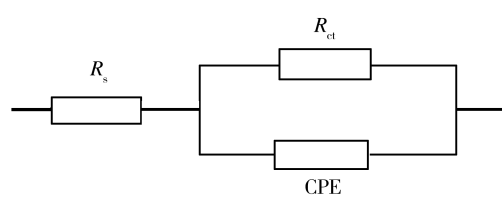


图 5 等效电路  
Fig.5 Equivalent circuit model

表 3 电化学阻抗拟合参数  
Tab.3 Fitting results of Nyquist plot per 1cm<sup>2</sup> of composite coating

Additions in traditional bath	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L / (\times 10^{-6} \text{ henri} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl} / (\mu\text{F} \cdot \text{S}^2 \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	2.00	7366	355.5	0.92
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CTAB(1.00cmc)	0.54	1.85	3351	319.8	0.88
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SDBS(1.00cmc)	0.39	0.95	8110	382.7	0.91
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SDBS(1.25cmc)	0.29	1.60	11740	180.2	0.89
6 g/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SDBS(1.50cmc)	0.39	0.95	9337	369.3	0.92

高浓度 SDBS 条件下, 由于表面活性剂完全包裹镀件, 阻碍了活性离子靠近催化表面, 导致镀层沉积不完全, 孔隙率也有所上升。由此可知, 只有在适中的表面活性剂浓度下才能得到均相、致密的复合镀层。

### 3 结论

1) 在碳钢表面化学镀 Ni-P-纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层, 镀液中最佳 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用量为 6 g/L, 所得镀层表面最为均匀。

2) 添加表面活性剂之后, 镀层表面纳米粒子团聚减少, 晶粒更为均匀。

3) 相同浓度下, 阳离子表面活性剂对改善镀层表面粒子团聚的效果较好。较高浓度下, 阴离子表面活性剂也能起到相当的分散效果。

4) 随着阴离子表面活性剂用量的增加, 复合镀层耐蚀性能先提高后降低。当镀液中 SDBS 含量为 1.25 cmc, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用量为 6 g/L 时, 制备的复合镀层均匀, 粒子团聚最少, 耐蚀性能最好, 电荷转移电阻达 11 740  $\Omega/\text{cm}^2$ 。

### 参考文献

- [1] CROBU M, SCORCIAPINO A, ELSENER B, et al. The Corrosion Resistance of Electroless Deposited Nano-crystalline Ni-P Alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53:3364—3370.
- [2] XIAFF, WU M H, WANG F, et al. Nanocomposite Ni-TiN Coatings Prepared by Ultrasonic Electrodeposition[J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9:44—47.
- [3] CALDERÓN J A, HENAO J E, GÓMEZ M A. Erosion-corrosion Resistance of Ni Composite Coatings with Embedded SiC Nanoparticles[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 124: 190—198.
- [4] LI X, NIE X, WANG L, et al. Corrosion Protection Properties of Anodic Oxide Coatings on an Al-Si Alloy[J]. *Surface&Coatings Technology*, 2005, 200:1994—2000.
- [5] ONO Sachiko, SAITO Makiko, ISHIGURO Miyuki, et al. Controlling Factor of Self-ordering of Anodic Porous Alumina[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 (8): B473—B478.
- [6] HAMID Z Abdel, EL-SHEIKH SM. Enhancement the Properties of Ni Composite Electroplated Using Nano-chromium Oxide Powder[J]. *Journal of Metallurgical Engineering*, 2013, 2:71—79.
- [7] SADREDDINI S, SALEHI Z, RASSAIE H. Characterization of Ni-P-SiO<sub>2</sub> Nano-composite Coating on Magnesium[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324:393—398.
- [8] RABIZADEH T, ALLAHKARAM S R. Corrosion Resistance Enhancement of Ni-P Electroless Coatings by Incorporation of Nano-SiO<sub>2</sub> Particles[J]. *Material& Design*, 2011, 32:133—138.
- [9] MA C, WU F, NING Y, et al. Effect of Heat Treatment on Structures and Corrosion Characteristics of Electroless Ni-P-SiC Nanocomposite Coatings[J]. *Ceramics International*, 2014, 40:9279—9284.
- [10] FARZANEH A, MOHAMMADI M, EHTESHAMZADEH M, et al. Electrochemical and Structural Properties of Electroless Ni-P-SiC Nanocomposite Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276:697-704.
- [11] WANG J, TIAN J, LIU X, et al. Effect of Polytetrafluoroethylene Content on Electrochemical Anticorrosion Behaviors of Electroless Deposited Ni-P and Ni-P-Polytetrafluoroethylene Coatings in Seawater[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 5905—5911.
- [12] ZIELIŃSKA K, STANKIEWICZ A, SZCZYGIŁA I. Electroless Deposition of Ni-P-Nano-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings in the Presence of Various Types of Surfactants[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2012, 377: 362—367.
- [13] XU H, YANG Z, LI MK, et al. Synthesis and Properties of Electroless Ni-P-Nanometer Diamond Composite Coatings[J]. *Surface Coating Technology*, 2005, 191:161—165.
- [14] ASHASSI-SORKHABI H, ES' HAGHI M. Corrosion Resistance Enhancement of Electroless Ni-P Coating by Incorporation of Ultrasonically Dispersed Diamond Nano-

- particles[J]. Corrosion Science, 2013, 77:185—193.
- [15] 熊涛. 化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层的研究与进展[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(8): 636—638.
- XIONG Tao. Research and Development of Chemical Plated Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Corrosion and Protection, 2010, 31(8): 636—638.
- [16] 张庆乐, 付传起, 苏宝华, 等. 镀液活性剂和 PTFE 含量对 Ni-P-PTFE 复合镀层防垢性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 86—89.
- ZHANG Qing-le, FU Chuan-qi, SU Bao-hua, et al. Effect of the Surfactant and PTFE Content in Plating Solution on the Antifouling Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 86—89.
- [17] 穆欣, 凌国平. 钢铁表面纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合化学镀镍的研究[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 43—45.
- MU Xin, LING Guo-ping. Composite Electroless Nickel-Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings on Steel Substrate[J]. Surface Technology, 2006, 35(2): 43—45.
- [18] 郑晓华, 刘辉, 章荣, 等. 不同纳米氧化铝含量 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学镀层的高温磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1804—1811.
- ZHENG Xiao-hua, LIU Hui, ZHANG Rong, et al. High-temperature Wear Properties of Electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings with Various Contents of Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1804—1811.
- [19] 于赫薇, 李谋成. 纳米颗粒添加量对 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学复合镀层耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(3): 223—227.
- YU He-wei, LI Mou-cheng. Influence of Addition of Nanoparticles on Corrosion Resistance of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(3): 223—227.
- [20] 袁文俊, 周勇敏. 纳米颗粒团聚的原因及解决措施[J]. 材料导报, 2008, 22(12): 59—61.
- YUAN Wen-jun, ZHOU Yong-min. Reasons for Aggregation of Nanoparticles and Solutions[J]. Materials Review, 2008, 22(12): 59—61.
- [21] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀镍新技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999: 24—28.
- YAN Hong. Modern Chemical Nickel Plating and Nickel Plating Technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1999: 24—28.
- [22] KARTHIKEYAN S. Effect of Reducing Agent and Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles on the Properties of Electroless Ni-P Coating[J]. Applied Surface Science, 2014, 307: 654—660.
- [23] ZHANG F, TANG Y, CAO Z, et al. Performance and Theoretical Study on Corrosion Inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for Mild Steel in Hydrochloric Acid[J]. Corrosion Science, 2012, 61:1—9.