

室温离子液体中电沉积高耐蚀性 Ni-Mn 薄膜

章志钺, 郭嘉成, 徐文彬, 聂乐文, 弓磊超, 郭兴伍, 丁文江

(上海交通大学 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

摘要: **目的** 提高 AZ91D 镁合金的耐腐蚀性能。**方法** 通过电沉积方法在氯化胆碱-尿素离子液体中于镁合金表面电沉积 Ni-Mn 合金膜层。经过均一化前处理, 在镁合金表面电沉积铜层, 以提高后续 Ni-Mn 合金膜层与基体的结合力。利用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 研究了 Mn 元素对膜层微观形貌、成分和相结构的影响, 并通过电化学方法评价了镀层的电化学腐蚀行为。**结果** 引入 Mn 元素后, 膜层表面微观形貌从锥状演变为肿瘤状, 且 Ni-Mn 合金膜层的 Mn 含量取决于电流密度, 其含量随着电流密度的增加而增加。与纯 Ni 膜相比, 引入少量 Mn 元素可以提高其耐腐蚀性能, 然而引入过多的 Mn 元素, 膜层的耐腐蚀性能将弱于纯 Ni 膜。**结论** 当电沉积 Ni-Mn 膜层含有 3.078% (原子数分数) Mn 时, 具有最佳的耐腐蚀性能, 其自腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}=0.301 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}=-0.157 \text{ V}$ (vs. SCE)。

关键词: 镁合金; 离子液体; Ni-Mn 合金膜; 微观形貌; 腐蚀防护

中图分类号: TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0066-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.009

Electrodeposition of Ni-Mn Films of High Corrosion Resistance at Room Temperature in Ionic Liquids

ZHANG Zhi-cheng, GUO Jia-cheng, XU Wen-bin,
NIE Le-wen, GONG Lei-chao, GUO Xing-wu, DING Wen-jiang

(National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy. Ni-Mn alloy film was electrodeposited on the surface of magnesium alloy in the choline chloride-urea ionic liquid by electrodeposition method. After homogenization pretreatment, the copper layer was electrodeposited on the surface of magnesium alloy to improve the adhesion between subsequent Ni-Mn alloy film and the substrate. The effects of Mn element on the surface morphology, chemical composition and phase structure of the film were studied by using scanning electronic microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). Once Mn was incorporated into the film, the surface morphology transformed from pyramid-like to tumor-like clusters. Moreover, Mn content of Ni-Mn alloy film rest on current density and increased as the current density increased. Corrosion resistance of the coating could be improved by introducing a little Mn com-

收稿日期: 2016-11-27; 修订日期: 2016-12-12

Received: 2016-11-27; Revised: 2016-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51371116); 航天先进技术联合研究中心技术创新项目 (USCAST2013-23); 江苏省科技成果转化项目 (BA2016039)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51371116); the Joint Research Center of SJTU-SAST for Advanced Aerospace Technology Foundation (USCAST2013-23); Jiangsu Province Scientific and Technological Achievements Transformation Project (BA2016039)

作者简介: 章志钺 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面科学与薄膜技术。

Biography: ZHANG Zhi-cheng (1993—), Male, Master, Research focus: surface engineering and film technology.

通讯作者: 郭兴伍 (1966—), 男, 副教授, 主要研究方向为镁合金表面处理与表面工程。

Corresponding author: GUO Xing-wu (1966—), Male, Associate professor, Research focus: surface treatment technology for magnesium alloys and surface engineering.

pared with pure Ni film. However, the corrosion resistance of the film was weaker than that of the pure Ni film when too much Mn was introduced. The Ni-Mn alloy film, when containing 3.078at.% Mn, shows the best corrosion resistance with self-corrosion current J_{corr} of $0.301 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and corrosion potential E_{corr} of -0.157 V (vs. SCE).

KEY WORDS: magnesium alloy; ionic liquid; Ni-Mn alloy films; morphology; corrosion prevention

镁储量丰富, 且镁合金具有密度低、比强度高、可塑性好、机械加工性能佳、易于回收等一系列优点, 因而被广泛运用于汽车制造、航空航天、家用电器等领域。但是, 镁合金是工程应用中最活泼的金属, 在潮湿的环境中易发生严重的电化学腐蚀, 这限制了镁合金进一步应用^[1-2]。为了提高镁合金的耐腐蚀性能, 常使用化学转化膜、阳极氧化、微弧氧化、化学镀等经典的表面处理方法。其中, 电沉积镍或镍基薄膜由于具有化学稳定性、良好的物理性能、光洁的表面等优点, 被广泛运用于提高镁合金的耐蚀性能。与纯镍薄膜相比, 加入 VII B 族元素 Mn, 不仅能够显著降低晶粒尺寸, 改善耐腐蚀性能, 而且能够提高镀层的机械强度、可塑性和热稳定性^[3-6]。然而, 关于 Ni-Mn 薄膜的腐蚀行为的研究鲜有报道, 因为在水溶液中, Ni 的标准电极电势 ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.257 \text{ V}$ (vs. SHE)) 和 Mn 的标准电极电势 ($E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1.185 \text{ V}$ (vs. SHE)) 相差较大, 难以在水溶液中制备表面均匀的 Ni-Mn 合金膜。 Mn^{2+} 的还原电位比 H^+ 更负, 因而 Mn^{2+} 通常被认为是最不容易从水溶液中电沉积的金属离子^[7-9]。而且, Ni-Mn 薄膜的电沉积过程常伴随有析氢反应, 这使得水溶液中的电沉积过程有低电流效率、低附着力、低电镀液稳定性等缺陷^[7]。

为了消除这些缺陷, 常采用新的溶液系统 (如离子液体) 制备难以在水溶液中电沉积的金属和合金。A. P. Abbott^[10] 等人将氯化胆碱 (ChCl) 和尿素按照摩尔比 1:2 进行混合, 获得了熔点为 12°C (远小于胆碱的熔点 302°C 和尿素的熔点 133°C) 的离子液体, 这是室温下呈液体状态的深共晶溶剂 (DES) 之一。与水溶液相比, 离子液体 (IL) 显现出一些独特的性质, 如低蒸气压、高热稳定性、高电导率、高电流效率以及宽电化学窗口等^[10-14]。离子液体可以溶解大多数金属氧化物和金属氯化物, 更重要的是, 与在水溶液中进行电沉积相比, 在离子液体中金属离子的还原电位更接近, 这使得在离子溶液中直接制备合金膜层成为可能。

本文通过电沉积方法在氯化胆碱-尿素离子液体中于镁合金表面电沉积 Ni-Mn 合金膜层。为了提高 Ni-Mn 合金膜层和基体之间的结合力, 经过均一化前处理后, 在镁合金表面电沉积铜层。本文利用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)

研究了 Mn 元素对膜层微观形貌、成分和相结构的影响, 并通过电化学方法评价了镀层的电化学腐蚀行为。

1 实验方法

本实验选取压铸型 AZ91D 镁合金为基体, 其主要成分 (质量分数) 为: Al 9%, Zn 0.68%, Mn 0.26%, Si 0.04%, Cu 0.02%, Fe 0.004%, Ni 0.001%, Mg 余量。试样规格为 $20 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。样品用水磨砂纸打磨至 2000#, 用酒精清洗后吹干。

为防止镁合金直接与离子液体反应, 并提高基体与镀层的结合力, 在基体上电沉积 Cu 作为中间过渡层。电沉积 Cu 的工艺流程如表 1 所示: 碱洗去油 → 酸洗 → 均一化处理 → 活化 → 浸锌 → 电沉积铜。每道工序后用去离子水清洗并吹干。

按摩尔比 1:2 称取氯化胆碱和尿素, 将两者混合均匀, 置于控温磁力搅拌器上保持恒温 80°C 加热, 不断搅拌直至形成无色透明液体。然后, 称取 0.2 mol/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 1.5 mol/L $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 0.2 mol/L 甘氨酸加入氯化胆碱-尿素离子液体中, 搅拌直至完全溶解, 待用。

电沉积 Ni-Mn 薄膜采用三电极体系, 以电沉积 Cu 后的 AZ91D 镁合金作为工作电极, 规格为 $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的纯镍板 (99.99%) 作为辅助电极, 以直径 0.5 mm 的银丝作为参比电极。采用 PARSTAT2273 电化学工作站作为电源, 在上述离子液体中, 在电流密度为 $3 \sim 9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下, 电沉积 Ni-Mn 薄膜。

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM7600F, Japan) 及能谱仪 (EDS) 观察并分析 Ni-Mn 薄膜表面及截面的微观形貌和元素分布。采用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX 2000 V, Rigaku, Japan) 分析镀层的相结构。采用 PARSTAT2273 电化学工作站测试镀层的循环伏安曲线和动电位极化曲线。测定循环伏安曲线也采用三电极体系, 直径 0.5 mm 的铂丝为工作电极, 规格为 $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的纯镍板作为辅助电极, 以直径 0.5 mm 的银丝作为参比电极。测定电位极化曲线也采用三电极体系, 以硅胶密封后裸露 0.5 cm^2 表面的 AZ91D 镁合金作为工作电极, 以石墨电极作为辅助电极, 以饱和氯化甘汞电极 (SCE) 作为参比电极。为了获得稳定的数值, 样品浸入 3.5% 的 NaCl 溶液与电化学测量开始之间的时间间隔为 1 h。

表 1 AZ91D 镁合金的前处理工艺流程
Tab.1 Pretreatments of AZ91D substrate AZ91D magnesium alloy

Process	Solution compositions		Operating condition
Alkaline cleaning	NaOH	80 g/L	60~70 °C, Ultrasonic cleaning 8~10 min
	Na ₂ CO ₃	40 g/L	
	Na ₃ PO ₄	30 g/L	
Acid cleaning	C ₆ H ₈ O ₇	100 g/L	Room temperature, 25~30 s
Alkaline conditioning	NaOH	40 g/L	Room temperature, Ultrasonic cleaning 7~10 min
	Additive	93.6 g/L	
Activation Zn immersion	NH ₄ HF ₂	10 g/L	Room temperature, 2~3 min
	ZnSO ₄	30 g/L	
	K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	120 g/L	75 °C, 3~5 min
	Na ₂ CO ₃	5 g/L	
	KF	7 g/L	
Cu electroplating	Cu ₂ P ₂ O ₇	60 g/L	First step: 40~50 °C, 50 mA/cm ² , 1 min Second step: 40~50 °C, 15 mA/cm ² , 30 min
	K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	300 g/L	
	(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	25 g/L	
	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	40 g/L	
	Phytic acid	0.2 g/L	
	Vanillin	0.08 g/L	

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

根据文献[15]的研究, 甘氨酸能增强电镀液的稳定性并抑制 Ni 的成核, 使电沉积膜层中 Mn 元素的含量增加。图 1 为在 75 °C 下铂丝在离子液体中的循环伏安曲线, 扫描速率为 10 mV/s, 扫描从 0 V (本段电位均 vs. Ag wire) 负扫到 -1.5 V, 再正扫到 0.5 V, 结束于 0 V。负扫时, 在大约 -0.25 V 处还原电流密度开始提高, Ni²⁺开始还原; 在大约 -0.51 V 处出现 Ni²⁺还原峰, 在大约 -0.88 V 处出现 Mn²⁺还原峰; 在大约 -1.25 V 处, 电流密度显著增加, 这可归因于氯化胆碱-尿素离子液体的分解。正扫时, 在 -0.03 V 和 0.45 V 处可以观察到 2 个氧化峰, 表明 Ni-Mn 合金膜层在离子液体中发生了溶解。如图 2 所示, 与纯 Ni 膜层的伏安循环不同^[15], 单次伏安循环后, Pt 丝表面仍附着有 Ni-Mn 膜层, 表明 Mn 元素的加入阻碍

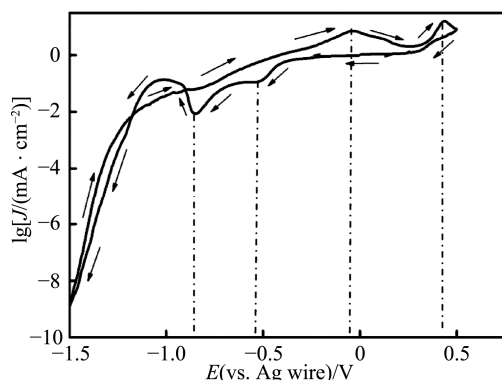


图 1 铂丝在氯化胆碱-尿素离子液体中的循环伏安曲线
Fig.1 Cyclic voltammetry of ChCl-urea ionic liquid on Pt wire

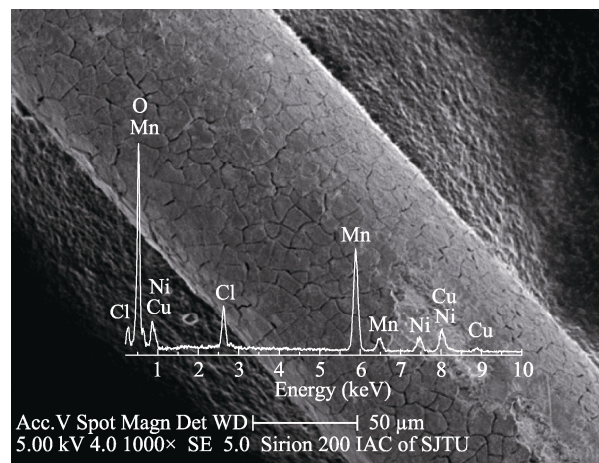


图 2 单次伏安循环后 Ni-Mn 膜层的微观形貌和成分分析
Fig.2 SEM image and EDX analysis of Ni-Mn film after one circle of cyclic voltammetry

了 Ni 的溶解。

在水溶液中, Ni-Mn 薄膜的电沉积过程常伴随有析氢反应, 这使得电沉积过程有低电流效率、低附着力、低电镀液稳定性等缺陷^[7]。但在氯化胆碱-尿素离子液体中, Ni²⁺和 Mn²⁺的还原电位处于离子液体有效电化学窗口内, 因而在电沉积过程中可以避免产生气泡、破坏膜层完整, 从而提高耐腐蚀性能。

2.2 膜层组成与微观形貌

在含有 0.2 mol/L 甘氨酸的离子液体中, 于 AZ91D 镁合金上电沉积 Ni-Mn 薄膜, 通过改变电流密度研究其对膜层组成和微观形貌的影响。如图 3 所示, 在不同电流密度下, 电沉积 Ni-Mn 膜层的微观形貌都具有完整、均匀、紧密的膜层, 没有明显的裂纹和针孔。如图 3a 所示, 在离子液体中电沉积获得的纯 Ni

膜具有粗糙表面, 呈现锥形团簇结构。这与从只含纯 Ni 盐的离子液体中获得的典型针状结构^[15]不同, 是由于 Mn^{2+} 的存在限制了 Ni^{2+} 的连续还原过程。膜层主要含有 Ni, 但是由于膜层表面部分氧化以及痕量的 EDX 嵌入膜, 使得膜层含有少量的 C 和 O。如图 3b 所示, 当电流密度为 6 mA/cm^2 时, Ni 元素的原子

数分数为 96.15%, Mn 元素的原子数分数为 3.85%, 膜层表面更加粗糙且晶粒趋向于形成肿瘤状圆球团簇。如图 3c 所示, 当电流密度为 9 mA/cm^2 时, Ni 元素的原子数分数为 90.61%, Mn 元素的原子数分数为 9.39%, 膜层表面更加粗糙且晶粒更加细小, 但晶粒仍然呈现肿瘤状圆球团簇。

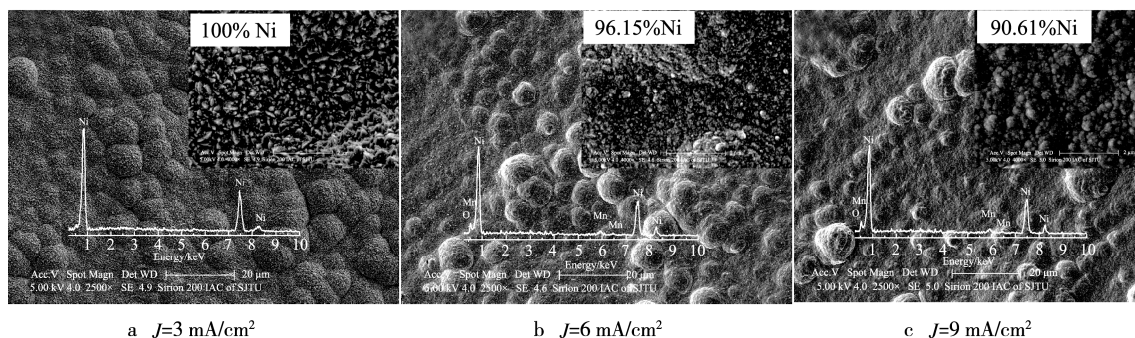


图 3 不同电流密度下的 Ni-Mn 膜层的微观表面和膜层组成
Fig.3 Morphology and composition of Ni-Mn films at different current density

如图 4 所示, 当电流密度从 1 mA/cm^2 增加到 9 mA/cm^2 , Ni-Mn 膜中的 Mn 元素的原子数分数从 0% 增加到 9.4%, 这与水溶液观察到的变化趋势一致^[4,8]。当电流密度小于或等于 3 mA/cm^2 时, 仅形成纯 Ni 膜。当电流密度大于 3 mA/cm^2 时, Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 开始共沉积, 形成 Ni-Mn 合金膜层。

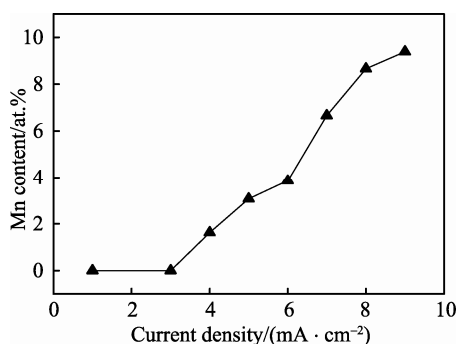


图 4 电沉积 Ni-Mn 薄膜中 Mn 元素原子含量随电流密度的变化
Fig.4 The dependences of Mn content in Ni-Mn films on current density

图 5 为在不同电流密度下电沉积 Ni-Mn 膜层的 X 射线衍射图。由图 5 可见, 纯 Ni 膜呈面心立方 (fcc) 结构, 具有 (111)、(200) 和 (220) 三个衍射峰。当电流密度从 3 mA/cm^2 增加到 9 mA/cm^2 时, 即 Mn 元素的原子数分数从 0% 增加到 9.4% 时, Ni-Mn 合金膜的衍射峰强度降低, 且衍射峰逐渐变宽, 表明合金膜层的晶粒尺寸减小。没有检测到 Ni_xMn_y 类型的金属化合物, 表明当 Mn 元素的原子数分数低于 9.4% 时, Mn 元素进入到面心立方 (fcc) 结构的 Ni 元素晶格中, 形成固溶体。

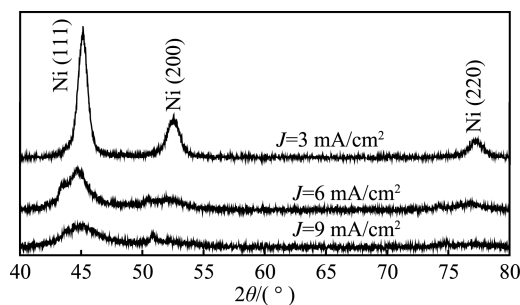
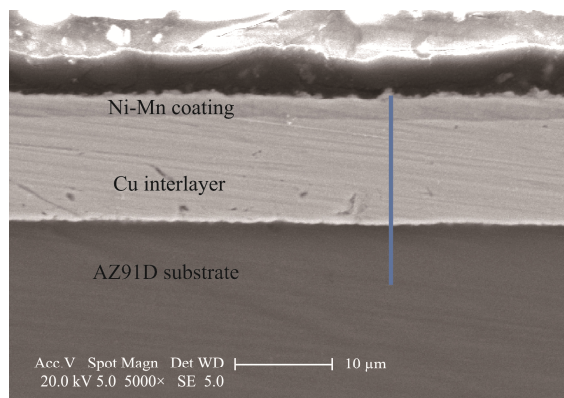


图 5 不同电流密度下电沉积 Ni-Mn 膜层的 X 射线衍射图谱
Fig.5 Grazing incidence X-ray diffraction patterns of Ni-Mn alloy films at different current density

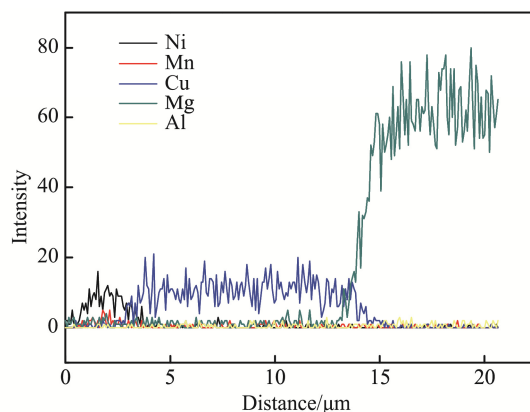
在电流密度 6 mA/cm^2 下电沉积 Ni-Mn 膜的横截面形貌, 如图 6a 所示, 具有三层结构。最上层是厚约 $3.5 \mu\text{m}$ 的 Ni-Mn 合金膜层, 均匀致密, 没有明显的裂纹、孔洞等缺陷。中间层是厚约 $10 \mu\text{m}$ 的化学镀 Cu 层, 作为 AZ91D 镁合金基体的前处理步骤, 增强了后续膜层与基体的结合力。最下层是 AZ91D 镁合金基体。如图 6b 所示, 从膜层表面到基体的线扫成分分析, 其成分结果与横截面形态 (图 6a) 一致。

2.3 腐蚀行为

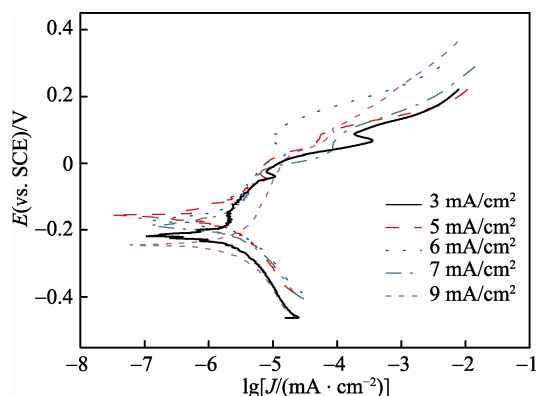
为了研究 Mn 元素含量对耐腐蚀性能的影响, 在室温下, 对具有不同 Mn 元素含量的 Ni-Mn 合金膜层测量动电位极化曲线。图 7 为具有不同 Mn 元素含量的 Ni-Mn 薄膜的动电位极化曲线, Mn 元素的原子数分数为 0%~7.35%。为了便于比较, 通过 Tafel 外推法从动电位极化曲线计算获得的所有 Ni-Mn 合金膜层的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 J_{corr} 值, 结果如表 2 所示。纯 Ni 膜的腐蚀电位 $E_{\text{corr}} = -0.225 \text{ V}$ 和腐蚀电



a 微观形貌



b 成分分析

图6 电流密度 6 mA/cm^2 下的 Ni-Mn 膜层横截面的微观形貌和成分分析Fig.6 (a) Cross-section morphology and (b) EDX analysis of Ni-Mn film carried out at 6 mA/cm^2 图7 不同电流密度下的 Ni-Mn 薄膜的动电位极化曲线
Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of Ni-Mn films carried out at different current density表2 通过 Tafel 外推法从动电位极化曲线计算获得的 Ni-Mn 膜腐蚀特性
Tab.2 Corrosion characteristic of Ni-Mn films calculated from potentiodynamic polarization curves by Tafel extrapolation

$J_a/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	Mn content/at. %	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$
3	0	0.739	-0.225
5	3.07	0.301	-0.157
6	3.08	0.562	-0.168
7	6.66	0.672	-0.187
9	9.39	0.831	-0.244

流密度 $J_{\text{corr}}=0.739 \mu\text{A/cm}^2$ 。当膜层含有少量的 Mn 元素时,如含有 3.078%Mn 的 Ni-Mn 合金膜,与其他所有膜层相比,具有最低的 J_{corr} 值(为 $0.301 \mu\text{A/cm}^2$)和最正的 E_{corr} 值(为 $-0.157 \text{ V (vs. SCE)}$)。因此,含有 3.078%Mn 的 Ni-Mn 合金膜表现出最好的耐腐蚀性能。然而,当 Mn 含量进一步增加到 9.39%时, Ni-Mn 合金膜层的腐蚀电位 E_{corr} 负向偏移到 $-0.244 \text{ V (vs. SCE)}$, 腐蚀电流密度 J_{corr} 增加到 $0.831 \mu\text{A/cm}^2$, 这

表明了耐腐蚀性能的下降。因此,与纯 Ni 膜相比,引入少量 Mn 元素(低于 6.66%)形成 Ni-Mn 合金膜层,可以提高其耐腐蚀性能,然而,引入过多的 Mn 元素,膜层的耐腐蚀性能反而弱于纯 Ni 膜。

对于所有合金膜层均可以在 PD 曲线的阳极分支上观察到钝化区,这表明膜层表面形成了钝化膜。同时,随着 Mn 元素原子数分数的增加, Ni-Mn 合金膜层的初始钝化电位逐渐向负向移动,这表明随着 Mn 元素原子数分数的增加, Ni-Mn 合金膜层具有越来越高的钝化倾向。这可能是由于合金膜层中更活泼的 Mn 元素和晶粒尺寸减小的共同作用。一方面,合金膜层中活泼的 Mn 元素首先与 H_2O 反应 ($\text{Mn} + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2$), 该反应消耗 H^+ , 使局部富 Mn 区域中的 pH 值逐渐增加。因此, Ni^{2+} 将更容易与羟基 OH^- 反应形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。Boshkov 研究了 Zn-Mn 合金膜层类似的腐蚀行为^[16-19]。另一方面,较小的晶粒尺寸可以为钝化膜提供更多的成核位置,并加速 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的形成。

3 结论

1) AZ91D 镁合金经过适当的预处理,可以在氯化胆碱-尿素离子液体中电沉积均匀致密的 Ni-Mn 合金膜。

2) SEM 及 EDX 测试表明,引入 Mn 元素后,膜层形态从锥状演变为肿瘤状,且 Ni-Mn 合金膜层的 Mn 含量取决于电流密度,其含量随着电流密度的增加而增加。

3) 电化学研究表明,与纯 Ni 膜相比,引入少量 Mn 元素(原子数分数低于 6.66%)形成 Ni-Mn 合金膜层,可以提高其耐腐蚀性能,然而,引入过多的 Mn 元素,膜层的耐腐蚀性能将弱于纯 Ni 膜。当膜层含有 3.078%Mn 时,其耐腐蚀性能最佳,具有最低的 J_{corr} 值(为 $0.301 \mu\text{A/cm}^2$)和最正的 E_{corr} 的值(为 -0.157

V (vs. SCE))。Ni-Mn 合金膜在 3.5%NaCl 溶液中具有钝化行为。

致谢

衷心感谢国家自然科学基金项目 (51371116)、航天先进技术联合研究中心技术创新项目 (USCAS-T2013-23) 以及江苏省科技成果转化资助项目 (BA-2016039) 给予的经费资助。同时感谢上海交通大学分析测试中心对于膜层微观结构形貌分析的技术支持。

参考文献:

- [1] 曾荣昌, 柯伟, 徐永波, 等. Mg 合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673—685.
ZENG Rong-chang, KE Wei, XU Yong-bo, et al. Mg Alloys and Its Application Prospect[J]. Journal of Metal Research, 2001, 37(7): 673—685.
- [2] 余刚, 刘跃龙, 李瑛, 等. Mg 合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1087—1098.
YU Gang, LIU Yue-long, LI Ying, et al. Corrosion and Protection of Mg Alloy[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2002, 12(6): 1087—1098.
- [3] YANG J M, ZHU D, KIM D H. Influence of High Frequency Pulse Current on Properties of Electroformed Nanocrystalline Ni-Mn Alloys[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2013, 86(2): 98—102.
- [4] YANG N Y C, HEADLEY T J, KELLY J J, et al. Metallurgy of High Strength Ni-Mn Microsystems Fabricated by Electrodeposition[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(8): 761—766.
- [5] MARQUIS E A, TALIN A A, KELLY J J, et al. Effects of Current Density on the Structure of Ni and Ni-Mn Electrodeposits[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(6): 669—676.
- [6] TALIN A A, MARQUIS E A, GOODS S H, et al. Thermal Stability of Ni-Mn Electrodeposits[J]. Acta Materialia, 2006, 54(7): 1935—1947.
- [7] DIAZARISATA P, ORTIZ Z I, RUIZ H, et al. Electrodeposition and Characterization of Zn-Mn Alloy Coatings Obtained from a Chloride-based Acidic Bath Containing Ammonium Thiocyanate as an Additive[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(9): 1167—1175.
- [8] FATHI R, SANJABI S. Electrodeposition of Nanostructured $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ Alloys Films from Chloride Bath[J]. Current Applied Physics, 2012, 12(1): 89—92.
- [9] SYLLA D, CREUS J, SAVALL C, et al. Electrodeposition of Zn-Mn Alloys on Steel from Acidic Zn-Mn Chloride Solutions[J]. Thin Solid Films, 2003, 424(2): 171—178.
- [10] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures[J]. Chemical Communications, 2003, 1(1): 70—71.
- [11] 杨海燕, 郭兴伍, 吴国华, 等. AZ91D 镁合金在氯化胆碱-尿素离子液体中电镀 Zn 的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010(2): 155—160.
YANG Hai-yan, GUO Xing-wu, WU Guo-hua, et al. Electrodeposition of Zn film on AZ91D Magnesium Alloy in Choline Chloride - Urea Ionic Liquid[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010(2): 155—160.
- [12] YANG H Y, GUO X W, CHEN X B, et al. On the Electrodeposition of Nickel-Zinc Alloys from a Eutectic-based Ionic Liquid[J]. Electrochimica Acta 2012, 63: 131—138.
- [13] GUO X W, WANG S H, GONG J, et al. Characterization of Highly Corrosion-resistant Nanocrystalline Ni Coating Electrodeposited on Mg-Nd-Zn-Zr Alloy from a Eutectic-based Ionic Liquid[J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 711—719.
- [14] WANG S H, GUO X W, YANG H Y, 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.
- [15] GUO J C, GUO X W, WANG S H, et al. Effects of Glycine and Current Density on the Mechanism of Electrodeposition, Composition and Properties of Ni-Mn Films Prepared in Ionic Liquid[J]. Applied Surface Science, 2016, 365: 31—37.
- [16] BOSHKOV N. Galvanic Zn-Mn Alloys-Electrodeposition, Phase Composition, Corrosion Behaviour and Protective Ability[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 172(2): 217—226.
- [17] BOSHKOV N, PETROV K, KOVACHEVA D, et al. Influence of the Alloying Component on the Protective Ability of Some Zinc Galvanic Coatings[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 77—84.
- [18] BOSHKOV N, PETROV K, KOVACHEVA D, et al. Galvanic Alloys Zn-Mn-Composition of the Corrosion Products and Their Protective Ability in Sulfate Containing Medium[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 194(2/3): 276—282.
- [19] BOSHKOV N, PETROV K, RAICHEVSKI G. Corrosion Behavior and Protective Ability of Multilayer Galvanic Coatings of Zn and Zn-Mn Alloys in Sulfate Containing Medium[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(20/21): 5995—6001.