

Cr 颗粒对 Ni-Graphene 复合沉积层 组织结构及性能的优化

孟良^{1,2}, 胡勤友¹, 施朝健¹, 黄常海¹

(1.上海海事大学 商船学院, 上海 201306; 2.安徽省淮河船舶检验局, 安徽 蚌埠 233000)

摘 要: **目的** 电沉积技术制备 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层, 调查不同 Cr 颗粒浓度对复合沉积层组织结构及性能的优化影响。**方法** 利用电沉积技术在镍铝青铜 (NAB) 表面制备出 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 与拉曼光谱仪 (Raman), 对复合沉积层的形貌、成分与组织结构 (晶粒大小、结晶形状及结晶组织) 进行表征, 并采用显微硬度计与电化学工作站分别对沉积层的硬度及耐腐蚀性能进行调查。**结果** Graphene 颗粒使得纯 Ni 沉积层中的 Ni 晶粒尺寸由 175.3 nm 减小到 Ni-0Cr-4Graphene 沉积层中的 Ni 晶粒尺寸 60.5 nm。随着 Cr 颗粒质量浓度进一步从 0 g/L 增加到 100 g/L, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层中的 Cr 质量分数从 0% 增加到 23.8%, 且 Ni 晶粒尺寸进一步减小到 Ni-100Cr-4Graphene 沉积层的 29.1 nm, Ni[200] 结晶组织被消除。Graphene 与 Cr 颗粒显著提高了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的表面硬度, 所有复合沉积层的显微硬度均高于纯 Ni 沉积层 ($260.1\text{HV}_{0.2}$), 且在 100 g/L Cr 颗粒浓度下, 沉积层平均显微硬度为 $489.8\text{HV}_{0.2}$ 。同时 Graphene 与 Cr 颗粒改善了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能, 在 100 g/L Cr 颗粒浓度下, 复合沉积层的自腐蚀电位 (E_{corr}) 为 -0.21 V , 自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 为 $0.25\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 其相对纯 Ni 沉积层 J_{corr} ($7.01\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 降低了 1 个数量级。**结论** 溶液中 Cr 颗粒浓度的增加引起了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层中 Cr 含量的增加, 使得更多 Cr 颗粒与 Graphene 颗粒共同作为 Ni 金属结晶形核点, 促进了 Ni 的晶粒细化与组织转变, 最终提高了复合沉积层的硬度与耐腐蚀性能。

关键词: 电沉积; 石墨烯; 镍基复合沉积层; 组织结构; 腐蚀性能

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0259-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.031

Optimization Effects of Cr Additives on the Microstructure and Property of Ni-Graphene Composite Coatings

MENG Liang^{1,2}, HU Qin-you¹, SHI Chao-jian¹, HUANG Chang-hai¹

收稿日期: 2020-01-07; 修订日期: 2020-01-13

Received: 2020-01-07; Revised: 2020-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(51909156); 上海市科学技术委员会社会发展领域重大项目(18DZ1206300); 中国博士后科学基金(2016M591651)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51909156), Shanghai Commission of Science and Technology (18DZ1206300), China Postdoctoral Science Foundation (2016M591651)

作者简介: 孟良 (1979—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为船用产品研究、材料表面改性。

Biography: MENG Liang (1979—), Male, Ph. D. student, Research focus: marine products research, materials surface modification.

通讯作者: 施朝健 (1957—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为船用产品研究、材料表面改性。邮箱: cjshi@shmtu.edu.cn

Corresponding author: SHI Chao-jian (1957—), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine products research, materials surface modification. E-mail: cjshi@shmtu.edu.cn

引文格式: 孟良, 胡勤友, 施朝健, 等. Cr 颗粒对 Ni-Graphene 复合沉积层组织结构及性能的优化[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 259-268.

MENG Liang, HU Qin-you, SHI Chao-jian, et al. Optimization effects of Cr additives on the microstructure and property of Ni-graphene composite coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 259-268.

(1.Merchant Marine College, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

2.Anhui Register of Shipping Bureau of Huai River, Bengbu 233000, China)

ABSTRACT: The Ni-Cr-graphene composite coatings were successfully synthesized by the electrodeposition technique. The effects of the Cr concentration on the microstructure and property of the Ni-Cr-graphene coatings were comprehensively investigated. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy (Raman) were used to characterize the morphology, composition and microstructure (crystallite size, crystallite shape and texture) of the Ni-Cr-graphene coatings. A micro-hardness tester and an electrochemical workstation were used to evaluate the micro-hardness and corrosion behaviors of the Ni-Cr-graphene coatings, respectively. The results showed that with the co-deposition of 4 g/L graphene particles, the Ni crystallite size (175.3 nm) of the pure Ni coating was reduced to 60.5 nm of the Ni-0Cr-4graphene coating. When the Cr concentration in electrolyte increased from 0 g/L to 100 g/L, the Cr content in Ni-Cr-graphene coating increased from 0 wt% to 23.8wt% and the Ni crystallite size further decreased to 29.1 nm of the coating electrodeposited at Cr concentration of 100 g/L, and the Ni[200] texture was gradually eliminated. The microstructure evolution contributed to the enhancement in surface micro-hardness of the coatings with increasing Cr concentration. The surface micro-hardness of the coating electrodeposited at Cr concentration of 100 g/L was 489.8HV_{0.2}, which was much higher than that of the pure Ni coating (260.1HV_{0.2}). Besides, the graphene and Cr particles improved the corrosion resistance of the Ni-Cr-graphene coatings in 3.5wt%NaCl solution. The coating electrodeposited at 100 g/L Cr concentration possessed the best corrosion resistance with the maximum E_{corr} (-0.21 V) and the minimum J_{corr} (0.25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), which was reduced by an order of magnitude comparing to J_{corr} of the pure Ni coating (7.01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). The enhancements in the micro-hardness and corrosion resistance of the Ni-Cr-graphene coatings were induced by the microstructure evolution of the Ni deposits.

KEY WORDS: electrodeposition; graphene; Ni based composite coating; microstructure; corrosion resistance

因具有优良的耐腐蚀、耐磨损和抗氧化性能, Ni 基复合沉积层已被广泛用作材料的表面防护涂层, 以应对恶劣的服役环境^[1-2]。Ni 基复合沉积层可以通过电沉积技术把金属或非金属颗粒 (如 Al_2O_3 、TiN、金刚石、Cr 与 Ti 等颗粒) 共沉积到 Ni 基体金属中而制备合成^[1,3-7]。颗粒的共沉积行为有助于细化 Ni 沉积层的晶粒尺寸, 削弱 Ni 沉积层的择优生长方向, 从而增强 Ni 基复合沉积层的性能^[6-7]。

近些年来, 石墨烯 (Graphene) 作为一种新兴的二维结构碳材料, 因其具有优良的电、热及机械物理性能而受到了广泛关注^[8]。其中, 在电沉积制备 Ni 基复合沉积层工艺中, Graphene 颗粒也被广泛用作电沉积添加物, 共沉积到 Ni 金属基体中制备了 Ni-Graphene 复合沉积层^[9-12]。C. M. P. Kumar 与 A. Jabbar 等^[9-10]发现 Graphene 颗粒的添加显著提高了 Ni-Graphene 复合沉积层的耐腐蚀性能。H. Algul 等^[11]发现 Graphene 颗粒可以有效提高 Ni-Graphene 复合沉积层的硬度与摩擦磨损性能, 降低摩擦磨损行为对运动机械系统的不利影响。刘健健等^[12]研究发现 Ni-Graphene 复合沉积层中, C 含量随着溶液中 Graphene 浓度的增加而增加, 复合沉积层的平均摩擦系数随 Graphene 浓度的增加而减小, 显微硬度显著提高。通过以上研究可以发现, Graphene 的添加可以有效提高 Ni 基复合沉积层的性能, 包括硬度、摩擦磨损与耐腐蚀等性能。

金属颗粒因具有良好的导电性及与 Ni 金属共同制备合金的潜在可行性, 使得电沉积 Ni-金属颗粒复合沉积层受到了许多关注^[13-14]。其中, Cr 颗粒已经被广泛用来制备 Ni-Cr 复合沉积层。Peng 等^[1]研究发现 Cr 颗粒的添加可以有效减小 Ni 基体晶粒尺寸。在腐蚀介质中, Cr 颗粒表面易生成 Cr 的氧化物, 抑制了 Ni-Cr 沉积层局部腐蚀的发生, 提高了沉积层的腐蚀性能。Zhao 等^[6]发现 Cr 颗粒的添加减小了 Ni 基体晶粒尺寸, 促进了 Ni-Cr 沉积层硬度与摩擦磨损性能的提高。Dong 等^[15]发现在 900 °C 氧化实验时, Cr 颗粒形成了 Cr_2O_3 产物, 从而提高了 Ni-Cr 沉积层的耐高温氧化性能。因此, Cr 颗粒可以有效地改善 Ni 基复合沉积层的组织结构及性能。基于相关 Ni-Graphene 与 Ni-Cr 复合沉积层组织结构及性能的研究, 本研究提出了电沉积制备 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层, 其中 Cr 颗粒作为改性颗粒, 将对 Ni-Graphene 复合沉积层进行改性。该制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层将具备潜在的优良性能, 包括硬度、耐腐蚀性能等, 从而适应更加恶劣及多样性的环境。因此, Cr 颗粒对 Ni-Graphene 复合沉积层组织结构及性能的改性影响需要被详细研究, 这将对 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的应用起到关键性的作用。

在本文中, 将不同浓度的 Cr 颗粒共沉积到 Ni-Graphene 沉积层, 制备了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层。其研究目的是阐明 Cr 颗粒在优化 Ni-Cr-Graphene

复合沉积层组织结构与性能中的作用。其中,沉积层组织结构调查主要包括 Ni 晶粒尺寸与 Ni 晶体结构等信息。然后,全面研究 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的显微硬度和耐腐蚀行为。

1 实验

1.1 实验过程

实验中所用到的试剂纯度均为分析纯,用 C10002 型电子天平(杭州万特衡器有限公司)准确称取各溶质的质量,加入到去离子水中进行溶解。基础电沉积液为 Watts 溶液,由硫酸镍(NiSO_4)、氯化镍(NiCl_2)、硼酸(H_3BO_3)和十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$)组成。在基础 Watts 溶液中加入 Graphene 颗粒与 Cr 颗粒(如图 1 所示)制备 Ni-xCr-yGraphene 复合沉积层(x 、 y 分别表示 Watts 溶液中颗粒的浓度)。Watts 溶液中 Graphene 质量浓度始终为 4 g/L, Cr 颗粒的质量浓度分别为 0、12.5、25、50、100 g/L。详细的电沉积液成分及工艺条件如表 1 所示。

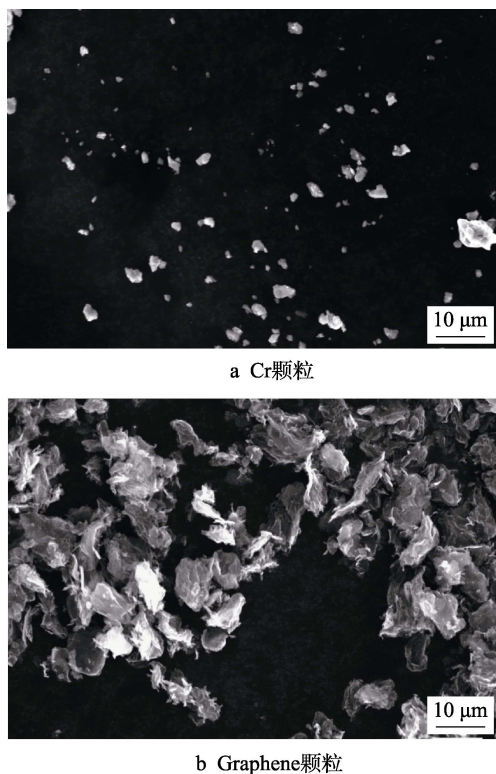


图 1 颗粒的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of (a) Cr and (b) graphene particles

阴极基底材料为镍铝青铜合金(NAB, 尺寸 10 mm×10 mm×3 mm),首先在 240、400、800、1200 目砂纸上依次打磨,然后用 1 mol/L NaOH 溶液对基底材料进行 30 min 超声除油,随后用去离子水清洗,并在稀盐酸(HCl 体积分数为 10%)中进行活化。阳极材料为镍片(纯度 99.9%),其表面积为 5 cm²。电

表 1 电沉积液成分和电沉积参数

Tab.1 Bath composition and electroplating conditions

Composition	Concentration /(g·L ⁻¹)	Electroplating condition
NiSO ₄	290	Current density: 5 A/dm ²
NiCl ₂	40	Temperature: 45 °C
H ₃ BO ₃	30	Electrolyte pH: 3.6±0.1
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	0.2	Time: 40 min
Graphene	4	Stirring rate: 400 r/min
Cr particles	12.5, 25, 50, 100	

沉积前, Watts 溶液中先加入 Graphene 颗粒并进行超声 1 h, 再加入 Cr 颗粒, 然后用磁力搅拌 3 h。电沉积过程中, 阴阳极平行固定, 其间距为 30 mm。对沉积液进行 400 r/min 磁搅拌, 保证 Graphene 和 Cr 颗粒在电沉积液中保持悬浮。电沉积完成后, 依次用去离子水与无水乙醇进行清洗, 去除杂质和水分, 封样保存。

1.2 测试与表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi TM3030)、能量色散 X 射线光谱仪(EDS, Oxford Swift 3000)与拉曼光谱仪(Raman, Lab RAMH)表征 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的形貌和成分。

利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)对 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的物相构成及组织结构进行表征。其具体参数为:电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描角度范围 30°~90°, 扫描速度 2 (°)/min, 步长 0.01°。在 Maud 软件中采用 Rietveld 全谱拟合方法, 对复合沉积层的 XRD 衍射线形进行拟合计算, 从而获得 Ni 晶粒尺寸、结晶形状及结晶结构^[16]。其中, pseudo-Voigt (pV) 函数被用来拟合衍射峰的 K_{a1} 与 K_{a2} , 其表达式为^[17-18]:

$$pV(2\theta) = \sum a_i a_2 I_{nt} [(1-\delta)(1+S^2)^{-1} + \delta \exp(-\ln 2 \times S^2)] (1)$$

其中, $S = (2\theta - 2\theta_0)/\beta$, θ_0 为 K_{a1} 的布拉格角(Bragg angle), I_{nt} 、 δ 与 β 分别为 pV 函数的形状因子、高斯因子与半高宽。在拟合中, Popa LB 模型被用来计算衍射峰线形宽化^[19], Popa rules 被用来计算结晶晶粒的各向异性状况, Warren 模型被用来计算变形及层错引起的 X 射线衍射线形的偏移、宽化及对称性^[20], Harmonic 结构模型中的丝织构被用来计算沉积层的结晶结构状况, 从而获得 (111)、(200) 与 (220) 晶面的极图。另外, 三个晶面的相对织构系数(RTC)也可从 XRD 衍射线形中计算得到, 其计算公式为^[21]:

$$RTC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (2)$$

其中, $I_{0(hkl)}$ 与 $I_{(hkl)}$ 分别是标准 Ni 粉与 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 (hkl) 晶面的衍射峰强度。

利用数字式显微硬度计 (HXD-1000TMC/LCD, 上海泰明光学仪器有限公司) 对 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的表面维氏硬度进行表征, 其具体测试条件为 200 g 载荷下加载 15 s。在试样 4 mm×4 mm 区域内每隔 1 mm 进行硬度测量, 总共测试 25 个点, 然后取其平均值为最终硬度值。

在室温 3.5%NaCl 溶液中, 利用电化学工作站 (Autolab PGSTAT302N) 测试 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的动态极化曲线与电化学阻抗谱。采用标准三电极腐蚀系统进行测试, 其中 Ag/AgCl[+198 mV (vs.SCE)] 为参比电极, 铂电极为对电极, 复合沉积层试样为工作电极, 工作表面面积为 1 cm²。在动态极化曲线测试中, 工作电极以 1 mV/s 的扫描速度极化。利用 Tafel 外推法可以获得复合沉积层的自腐蚀电位 (E_{corr})、自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 及阴阳极 Tafel 斜率 (b_c 与 b_a)。阻抗谱测试条件为在开路电位 (OCP) 施加±10 mV 的交流电压振幅, 其频率区间为 0.01~10⁵ Hz。在阻抗谱测试中, 可得到由阻抗实部 (Z') 与虚部 (Z'') 组成的 Nyquist 图、Bode-impedance 图与 Bode-phase angle 图。在每次腐蚀测试前, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层试样于 3.5%NaCl 溶液中浸泡 2 h。

2 结果与讨论

2.1 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层形貌与成分

图 2 为纯 Ni 与不同 Cr 颗粒浓度下制备的 Ni-Cr-

Graphene 复合沉积层的表面形貌。由图 2 可知, 纯 Ni 沉积层表面较为平整, 呈现规则的多边形结构。随着 Graphene 与 Cr 颗粒的加入, 复合沉积层表面出现不规则的结节状结构且存在较多的孔隙。这是由 Graphene 与 Cr 颗粒的导电性引起的^[13,22]。在电沉积过程中, Graphene 与 Cr 颗粒吸附到阴极表面后, 由于其在阴极表面处于凸出位置, 导致颗粒表面拥有较小的电沉积电阻, 使得 Ni 晶粒优先在颗粒表面生长, 从而引起了 Ni 晶粒的“类树枝状”生长及沉积层不规则的结节状结构^[13,22]。仔细观察图 2 可发现, 随着 Cr 颗粒浓度的增加, 沉积层表面的孔隙率有减小的趋势。这是由于 Cr 颗粒的添加填补了 Graphene 颗粒引起的较大孔隙, 从而导致沉积层孔隙率的降低。

图 3 为 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层中 Cr 颗粒含量随 Watts 溶液中 Cr 浓度的变化趋势。由图 3 可知, 随着 Watts 溶液中 Cr 颗粒质量浓度从 12.5 g/L 增加到 100 g/L, 沉积层中 Cr 颗粒含量 (质量分数, 全文同) 从 2.6% 增加到 23.8%。这是由于 Cr 颗粒浓度的增加使得能够到达阴极表面 Cr 颗粒的数量增加。图 4 为 Graphene 颗粒与不同 Ni-Cr-Graphene 沉积层的 Raman 分析结果。由图 4 可知, Graphene 粉末的两个强峰 D、G 分别出现在 1348 cm⁻¹ 与 1590 cm⁻¹ 处。电沉积层的 Raman 分析结果与 Graphene 粉末相一致, 说明 Graphene 粉末已成功沉积到复合沉积层中, 制备了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层。另外, 从图 4 中可发现, 随着 Cr 浓度的变化, Raman 光谱中 Graphene 的 D、G 峰强度几乎不变, 其反映了电沉积层中 Graphene 含量变化不大。这是由于电沉积过程中, Watts 溶液中石墨烯的质量浓度始终保持在 4 g/L。

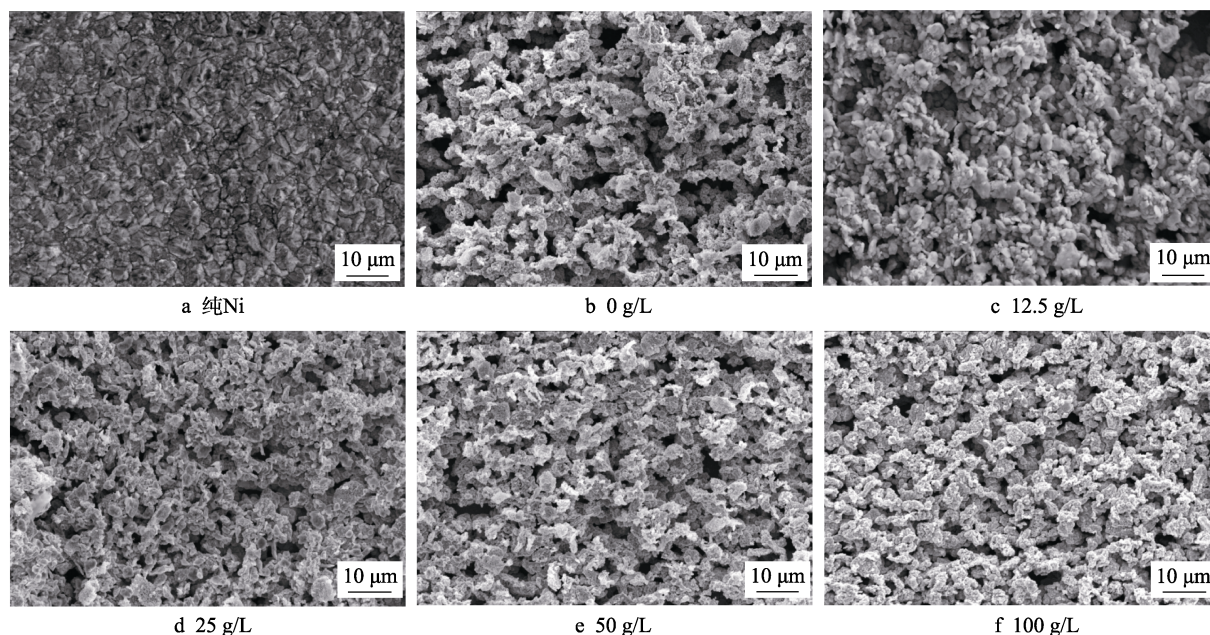


图 2 不同 Cr 颗粒浓度下制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the Ni-Cr-Graphene coatings electrodeposited at different Cr concentrations:

(a) pure Ni, (b) 0 g/L, (c) 12.5 g/L, (d) 25 g/L, (e) 50 g/L and (f) 100 g/L

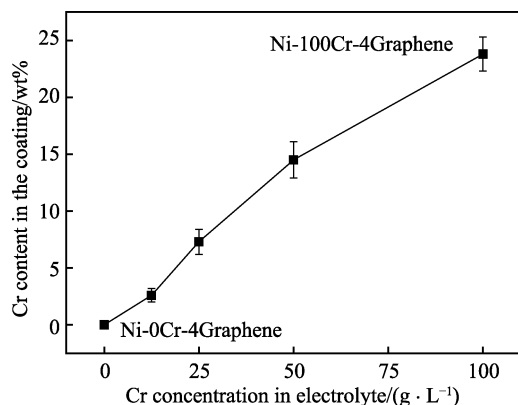


图 3 Ni-Cr-Graphene 沉积层中 Cr 颗粒含量随溶液中 Cr 浓度的变化趋势

Fig.3 Variation of Cr content in Ni-Cr-Graphene coatings with various Cr concentrations in electrolyte

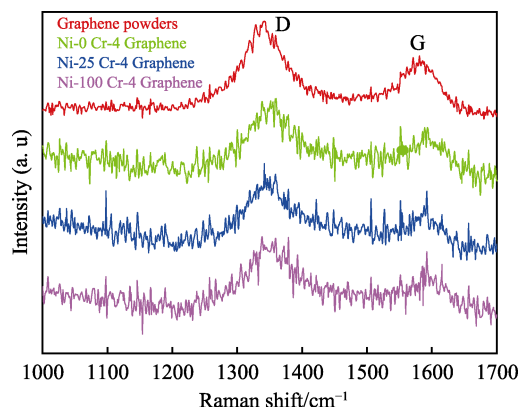


图 4 Graphene 颗粒与不同 Cr 颗粒浓度下制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 Raman 图谱

Fig.4 Raman spectra of as-received graphene powders and the Ni-Cr-Graphene coatings electrodeposited at different Cr concentrations

2.2 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层组织结构

图 5 为不同 Cr 颗粒浓度下制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 XRD 图谱。由图 5 可知, Ni 相的 (111)、(200) 与 (220) 三个特征峰出现在图谱中, 说明 Ni 金属层被成功制备。对图 5a 中红色虚线方框区域放大, 如图 5b 所示。从图 5b 可知, Cr 相的 (200) 与 (211) 峰出现在 XRD 图谱中, 说明 Cr 颗粒已经

被沉积到 Ni 金属层中。在全部 XRD 图谱中, Graphene 的物相未被检测到, 这主要是因为复合沉积层中 Graphene 含量较少。另外, 从图 5a 可知, 随着 Graphene 的添加以及 Cr 颗粒浓度的增加, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层中 Ni 的各个衍射峰的强度发生了明显的变化, 其最强峰由 (200) 晶面转变为 (111) 晶面, 说明 Graphene 与 Cr 颗粒的添加改变了复合沉积层的组织结构。

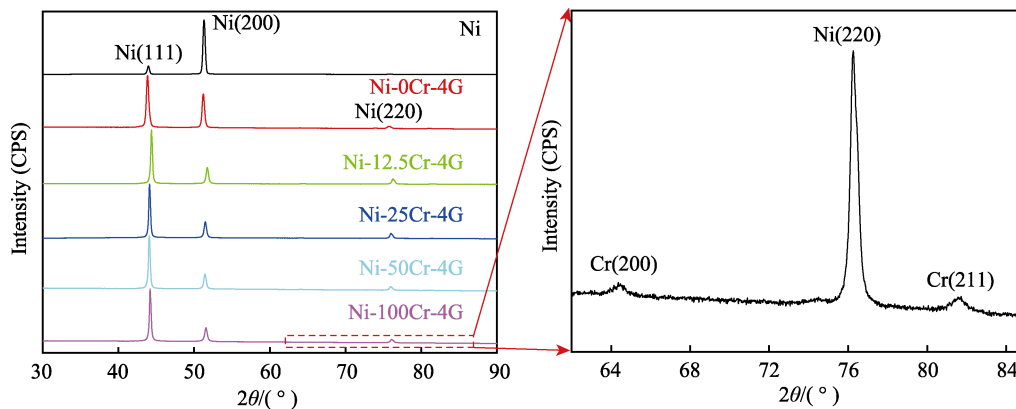


图 5 不同 Cr 颗粒浓度下制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the Ni-Cr-Graphene coatings electrodeposited at different Cr concentrations

为了研究 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的组织结构变化状况, 采用 Rietveld 全谱拟合方法对 XRD 线形进行分析。图 6 为典型的 Ni-100Cr-4Graphene 复合沉积层的 Rietveld 全谱拟合图, 其中拟合的三个重要参数 Sigma (拟合度参数) 为 1.76、 $R_w=1.63\%$ 和 $R_{exp}=0.93\%$, 说明 Rietveld 拟合线形与实测线形吻合度较好, 其结果可信度高。为了确保全部沉积层 Rietveld 全谱拟合结果的准确性, 所有 Rietveld 拟合结果吻合度参数 Sigma 均小于 $2^{[23]}$ 。Rietveld 方法计算得到的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层中 Ni 晶粒尺寸如图 7 所示, 可知纯 Ni 的晶粒尺寸为 175.3 nm。4 g/L Graphene 颗粒加入 Watts 溶液后, Ni 晶粒尺寸被减小到 60.5 nm。

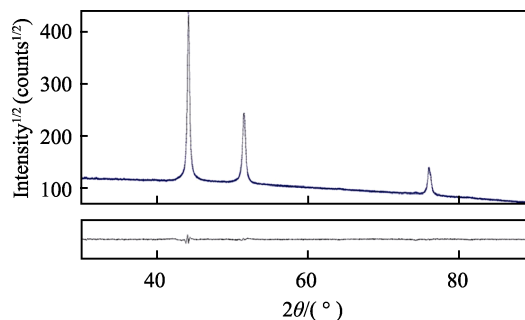


图 6 典型的 Ni-100Cr-4Graphene 复合沉积层的 Rietveld 全谱拟合图

Fig.6 Rietveld refinement of XRD profile of the Ni-100Cr-4Graphene coating

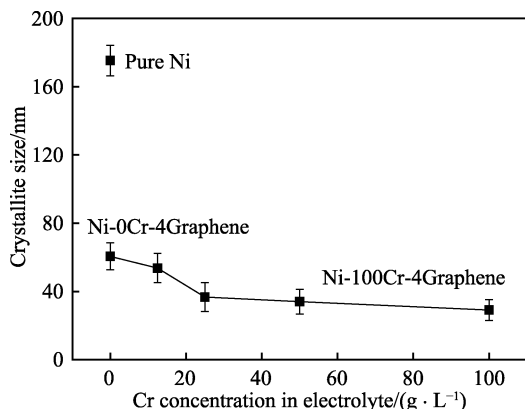


图 7 Ni-Cr-Graphene 沉积层中 Ni 晶粒尺寸随 Cr 浓度的变化
Fig.7 Variation of Ni crystallite size in the Ni-Cr-Graphene coating as the function of Cr concentration

随着 Cr 颗粒浓度的增加, Ni 晶粒尺寸进一步减小, 当 Cr 颗粒质量浓度为 100 g/L 时, Ni 晶粒尺寸为 29.1 nm, 这说明 Graphene 与 Cr 颗粒的加入可以充分细化 Ni 晶粒尺寸。

Rietveld 全谱拟合方法中 Popa rules 模型被用来计算 Ni 结晶晶粒的各向异性状况。计算所得的纯 Ni 与 Ni-100Cr-4Graphene 沉积层的 Ni 晶粒形状如图 8 所示,

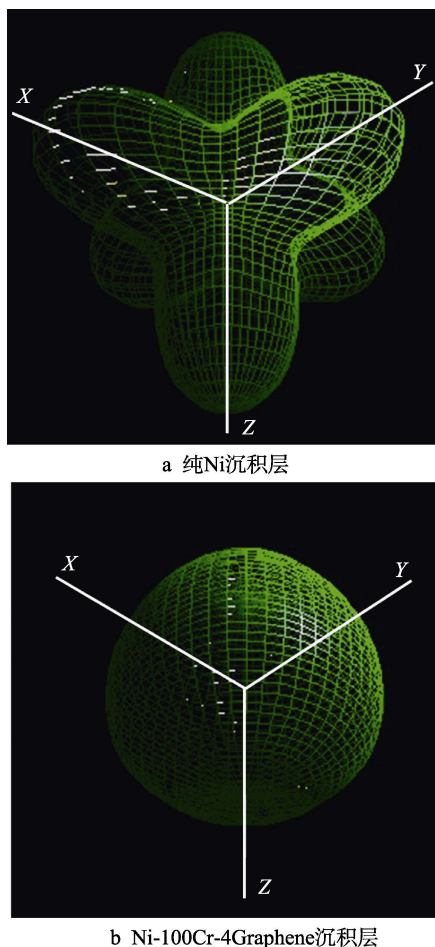


图 8 Rietveld 方法得到的 Ni 晶粒形状
Fig.8 Ni crystallite shapes of (a) pure Ni and (b) Ni-100Cr-4Graphene coatings calculated by Rietveld refinement

其中白线为晶体学坐标系 XYZ。由图 8 可知, 在纯 Ni 沉积层中, Ni 晶粒趋向于沿<100>晶向生长, 使得 Ni 晶粒在<100>晶向上的尺寸大于其他晶向, 最终 Ni 晶粒形状呈现为分支形状。对于 Ni-100Cr-4Graphene 沉积层而言, Ni 晶粒沿各个晶向的生长尺寸几乎相同, 使得 Ni 晶粒形状呈现为类球形。这说明 Graphene 与 Cr 颗粒的添加抑制了 Ni 晶粒沿<100>晶向上的择优生长, 从而引起了 Ni-Cr-Graphene 沉积层中 Ni 晶粒生长方向的无规则性。

图 8 中 Ni 晶粒形状的变化反映了电沉积过程中 Ni 晶粒择优生长方向的变化, 因此 Rietveld 方法也对 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的织构状况进行了分析。图 9 为 Rietveld 方法构建的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层(111)、(200)和(220)晶面的极图。由图 9 可知, 纯 Ni 沉积层中 Ni 晶粒呈现出强的[200]丝织构, 4 g/L Graphene 颗粒的添加强烈抑制了 Ni 晶粒的[200]丝织构, 但 Ni-0Cr-4Graphene 沉积层中 Ni 晶粒仍存在一定的[200]丝织构。随着 Cr 颗粒浓度的增加, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层中 Ni 晶粒的[200]丝织构被逐渐削弱, 当 Cr 颗粒质量浓度超过 50 g/L 时, Ni 晶粒几乎无织构产生。

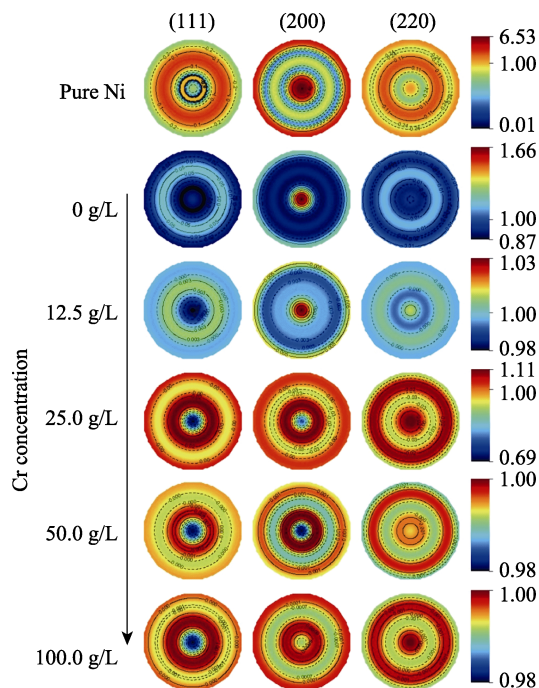


图 9 不同 Cr 颗粒浓度制备的 Ni-Cr-Graphene 沉积层中 Ni 晶粒的织构状况

Fig.9 Texture of Ni deposits in the Ni-Cr-Graphene coatings electrodeposited at different Cr concentrations

为了验证 Rietveld 构建极图的准确性, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层 (111)、(200) 和 (220) 晶面的 RTC 也被计算。图 10 为不同 Cr 颗粒浓度制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层中 Ni 晶粒 (111)、(200) 和 (220) 晶面的 RTC 值。由图 10 可知, 纯 Ni 沉积

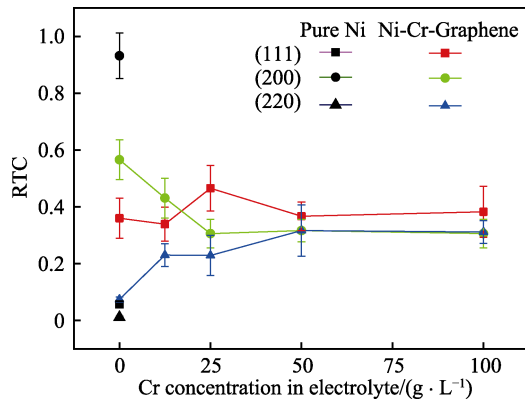
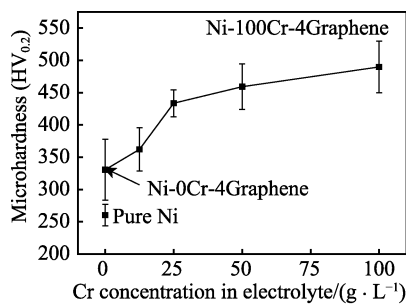


图 10 不同 Cr 颗粒浓度制备的 Ni-Cr-Graphene 沉积层中 Ni 晶粒 RTC_(hkl) 值

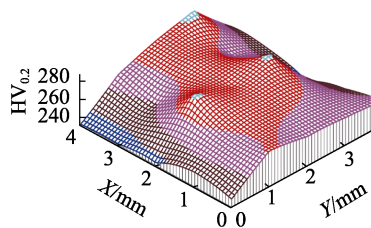
Fig.10 RTC_(hkl) of Ni crystallites in the Ni-Cr-Graphene coatings electrodeposited at different Cr concentrations

层的 RTC₍₂₀₀₎ 为 0.93, 说明纯 Ni 沉积层为强的 [200] 丝织构。随着 Graphene 与 Cr 颗粒的添加, 复合沉积层中 Ni 晶粒的 RTC₍₂₀₀₎ 逐渐减小。在 Ni-100Cr-4Graphene 复合沉积层中, Ni 晶粒的 RTC₍₂₀₀₎、RTC₍₁₁₁₎ 与 RTC₍₂₂₀₎ 的值分别为 0.31、0.38 与 0.31, 说明沉积层中 Ni 晶粒几乎无织构产生。RTC 值的变化验证了 Rietveld 构建极图的准确性, 说明 Graphene 与 Cr 颗粒的添加抑制了 Ni 晶粒的 [200] 丝织构, 促进了晶粒的无择优取向生长。

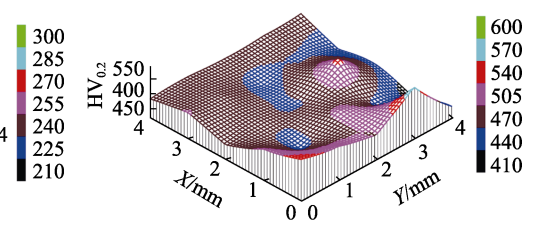
由上可知, Graphene 的添加强烈减小了纯 Ni 沉积层的晶粒尺寸及 [200] 丝织构, 而 Cr 颗粒的添加减小了 Ni-Graphene 复合沉积层中 Ni 晶粒尺寸及 Ni [200] 丝织构。这是由于电沉积过程中, Graphene 与 Cr 颗粒到达阴极后, 阻碍了正在生长的 Ni 晶粒的正常生长, 同时 Graphene 与 Cr 颗粒将作为 Ni 晶粒的新形核点, 促进 Ni 晶粒的形核并无择优取向长大^[2,22]。



a 沉积层硬度随 Cr 颗粒浓度的变化



b 纯 Ni 沉积层



c Ni-100Cr-4Graphene

图 11 Cr 颗粒浓度对 Ni-Cr-Graphene 沉积层表面硬度的影响

Fig.11 Influences of the Cr concentration on the surface micro-hardness of the Ni-Cr-Graphene coating: (a) surface micro-hardness evolution of the coating with different Cr concentrations, and surface hardness distribution of (b) pure Ni and (c) Ni-100Cr-4Graphene coatings

另外, 图 11b 与图 11c 分别为纯 Ni 沉积层与 Ni-100Cr-4Graphene 沉积层的表面硬度分布图。由图 11 可知, 纯 Ni 沉积层的硬度普遍比 Ni-100Cr-4Graphene 沉积层的硬度低。但是, Ni-100Cr-4Graphene 沉积层的硬度分布均匀性低于纯 Ni 沉积层, 这主要是由于

该颗粒共沉积过程, 一方面能够强烈抑制 Ni 晶粒 [200] 择优方向生长, 另一方面可以促进 Ni 晶粒形核并引起生长晶粒间的交互阻碍作用, 从而导致 Ni 晶粒尺寸强烈减小^[2,22]。因此, Cr 颗粒的添加能够强烈影响 Ni-Graphene 复合沉积层的组织结构。

2.3 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层表面硬度

图 11a 描述了不同 Cr 颗粒浓度制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的表面显微硬度, 可知纯 Ni 沉积层的表面硬度为 260.1HV_{0.2}, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的硬度都明显高于纯 Ni 沉积层。随着 Cr 颗粒浓度的增加, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的硬度增加, Ni-100Cr-4Graphene 沉积层的硬度达到 489.8HV_{0.2}。复合沉积层硬度的增加是由于其组织结构变化引起的晶粒细化强化与织构转变强化导致的。晶粒细化强化是基于 Hall-Petch 公式, 其表达式^[24]见式(3)~(4), 其中, σ_0 为晶体屈服强度, σ_y 为多晶体屈服强度, d 为晶粒尺寸, k 与材料相关的常数。由公式(3)与(4)可知, 晶粒尺寸越小, 材料的屈服强度越大, 其硬度也越高。织构转变强化是基于晶粒结晶方向与滑移系切应力位向关系^[25]。Ni 晶体的滑移系为 {111} <110>。因此, 外加应力垂直作用于 (111) 晶面时, 外加应力在滑移系平面内的剪切应力为 0, 这将会提高 Ni 材料的硬度。在本研究中 Graphene 与 Cr 颗粒的添加强烈减小了 Ni 晶粒尺寸, 减小 [200] 丝织构并增加了平行于试样表面的 (111) 晶面的数量。因此, Graphene 与 Cr 颗粒的添加引起了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层表面硬度的增加, 且 Cr 浓度越高, 沉积层硬度越高。

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (3)$$

$$\text{Microhardness} = 3\sigma_y \quad (4)$$

复合沉积层的表面粗糙度较高引起的^[26]。

2.4 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层耐腐蚀性能

图 12 为在 3.5%NaCl 溶液中, Ni-Cr-Graphene 复

合沉积层的动态极化曲线。由图 12 可知,所有 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 E_{corr} 都比纯 Ni 的 E_{corr} 大,且

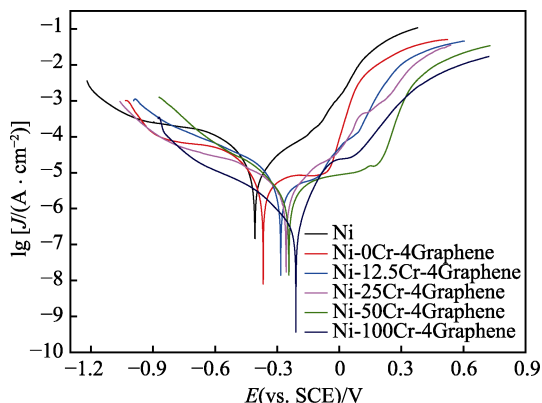


图 12 在 3.5%NaCl 溶液中不同 Cr 颗粒浓度制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的动态极化曲线
Fig.12 Potentiodynamic polarization curves of the Ni-Cr-Graphene coatings electrodeposited at different Cr concentrations in 3.5wt%NaCl solution

Ni-100Cr-4Graphene 复合沉积层的 E_{corr} 最大。利用 Stern-Gear 方程对极化曲线进行外推拟合计算, 得出腐蚀电流密度 J_{corr} [27]:

$$J_{\text{corr}} = \frac{b_a \times b_c}{2.303 \times R_p (b_a + b_c)} \quad (5)$$

其中, b_a 和 b_c 分别为阳极和阴极 Tafel 斜率。得出的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 J_{corr} 见表 2。

由表 2 可知,随着 Cr 颗粒的添加, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 E_{corr} 逐渐增大, J_{corr} 逐渐减小。所有 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 E_{corr} 都高于纯 Ni 沉积层 (-0.41 V), J_{corr} 都低于纯 Ni 沉积层 ($7.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 且 Ni-100Cr-4Graphene 复合沉积层的 J_{corr} ($0.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 低于纯 Ni 一个数量级。这说明 Cr 颗粒的添加能够使 Ni-Cr-Graphene 沉积层在 3.5%NaCl 溶液中具有更好的耐腐蚀性能。

表 2 不同 Cr 颗粒浓度制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的腐蚀参数

Tab.2 Corrosion parameters of the Ni-Cr-Graphene coatings electrodeposited at different Cr concentrations

Ni-Cr-Graphene	E_{corr}/V	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$b_a/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni	-0.41	4378.9	0.16	-0.13	7.01
Ni-0Cr-4Graphene	-0.38	12942	0.23	-0.13	2.77
Ni-12.5Cr-4Graphene	-0.28	16049	0.27	-0.13	2.33
Ni-25Cr-4Graphene	-0.26	18380	0.15	-0.19	1.93
Ni-50Cr-4Graphene	-0.24	23908	0.15	-0.14	1.30
Ni-100Cr-4Graphene	-0.21	87849	0.08	-0.15	0.25

图 13 为不同 Cr 颗粒浓度制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 Nyquist 图与 Bode 图。由图 13a 可知,所有沉积层的 Nyquist 曲线都呈现单一的近似半圆弧形。Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的曲线半径明显大于纯 Ni 沉积层的曲线半径,且随着 Cr 颗粒浓度的增加,复合沉积层的圆弧半径逐渐增大。图 13b 为沉积层的 Bode 图,其由 Bode-impedance 图与 Bode-phase angle

图组成。Bode-impedance 中 Z_{mod} 值的大小与 Bode-phase angle 中 phase 最大值的大小能够说明 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的耐腐蚀性能, Z_{mod} 值与 phase 最大值越大,说明沉积层的耐腐蚀性能越好[22]。由图 13 可知,纯 Ni 沉积层的 Z_{mod} 值与 phase 最大值最小。随着 Cr 颗粒浓度的增加, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 Z_{mod} 值及 phase 最大值都逐渐增加。因此, Nyquist

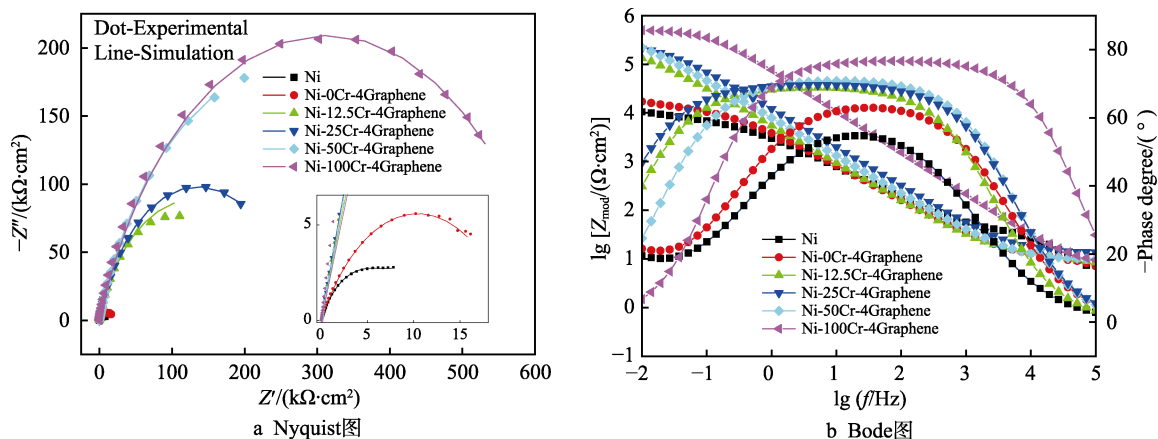


图 13 不同 Cr 颗粒浓度制备的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 Nyquist 图与 Bode 图

Fig.13 Nyquist (a) and Bode(b) plots of the Ni-Cr-Graphene coatings electrodeposited at different Cr concentrations

图与 Bode 图说明 Graphene 与 Cr 颗粒的添加提高了沉积层的耐腐蚀性能,且随着 Cr 颗粒浓度的增加,复合沉积层的耐腐蚀性能越好。另外, Bode-phase angle 图能够说明该电化学腐蚀过程为一个时间常数。

利用 Nova 软件中的等效电路对 Nyquist 曲线进行拟合,所采用的等效电路如图 14 所示。其中, R_s 为 3.5%NaCl 溶液对电荷传递过程产生的电阻, CPE_{dl} 为复合沉积层表面非理想双电子层电容, R_{ct} 为复合沉积层表面电极反应的电荷转移电阻,其值与复合沉积层的腐蚀速率成反比。拟合曲线如图 13a 中实线所示,可知该等效电路的拟合结果与实际曲线接近。根据图 14 所示等效电路图,可以得出总的阻抗为^[28]:

$$Z = R_s + \left(\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{Z_{CPE}} \right)^{-1}$$

(6)

其中, $Z_{CPE} = [A(j\omega)^n]^{-1}$, ω 为频率, j 为虚数单位, A 为常数项常数, n 为常数。通过等效电路拟合得到的各元素数值被列入表 3。由表 3 可知,纯 Ni 沉积层的 R_{ct} 值最小,为 $10.2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Graphene 颗粒加入后,使得 Ni-0Cr-4Graphene 沉积层的 R_{ct} 值增加到 $20.9 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。随着 Cr 颗粒浓度的增加, Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的 R_{ct} 值逐渐增加, Ni-100Cr-4Graphene 复合沉积层的 R_{ct} 值最大,为 $625.9 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这说明 Cr 颗粒的添加提高了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的耐腐蚀性能。

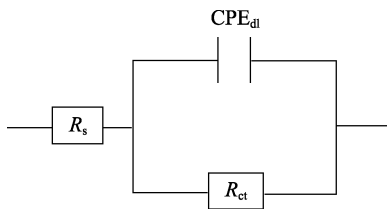


图 14 在 3.5%NaCl 溶液中 Ni-Cr-Graphene 沉积层腐蚀等效电路
Fig.14 Equivalent circuit of the Ni-Cr-Graphene coatings in 3.5wt%NaCl solution

表 3 等效电路拟合 Nyquist 图获得的各元素的数值
Tab.3 Values of each element obtained from the equivalent circuit fitting Nyquist diagram

Ni-Cr-Graphene	R_{ct} /($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_s /($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	CPE_{dl} /($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n
Ni	10.2	7.5	85.5	0.65
Ni-0Cr-4Graphene	20.9	7.1	110.7	0.62
Ni-12.5Cr-4Graphene	253.8	8.5	43.4	0.74
Ni-25Cr-4Graphene	280.4	9.1	37.9	0.75
Ni-50Cr-4Graphene	529.3	9.4	34.1	0.77
Ni-100Cr-4Graphene	625.9	7.4	30.1	0.78

由上可知,沉积层的动态极化实验与电化学阻抗谱实验结果相一致,都说明了 Graphene 与 Cr 颗粒的添加提高了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的耐腐蚀性

能,且 Cr 颗粒对复合沉积层的耐腐蚀性能具有良好的优化作用。Graphene 与 Cr 颗粒对复合沉积层耐腐蚀性能的提高机制主要包括两个方面^[14,22]: (1) 颗粒导致沉积层组织结构的变化;(2) 共沉积颗粒的物理化学作用。

由前面所知, Graphene 与 Cr 颗粒的添加引起了复合沉积层中 Ni 晶粒细化与[200]丝织构的减小。在腐蚀过程中,晶粒细化可以促进 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 钝化膜的生成^[22],使得 Ni 基体与腐蚀环境的接触面积减小,提高 Ni-Cr-Graphene 的耐腐蚀性能。Ni [200]丝织构的消失,抑制了腐蚀发展的快捷“通道”,增加沉积层中的三叉晶界数量。当腐蚀扩展到三叉晶界时,腐蚀行为被阻止然后再重新发生,使得腐蚀速率降低^[29]。同时,作为腐蚀“通道”的晶界长度也会由于晶粒细化而被延长,从而降低腐蚀速率^[14]。另外,结晶织构对复合沉积层的腐蚀性能有一定的影响^[30]。当腐蚀发生时,晶面原子就会发生裂解,而不同晶面上的原子发生裂解所需要的能量不一样,就会造成不同晶面上的腐蚀速率存在差异^[30]。通常低指数平面或密排面的原子裂解需要更高的能量,因此当其处于腐蚀环境中时,不易发生裂解,耐腐蚀性能增强。对于 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层, (111) 晶面为原子密排面。当 Ni 晶粒生长方向由强的[200]织构向[111]晶向转变时, (111) 晶面会取代 (200) 晶面处于腐蚀环境中,从而提高复合沉积层的耐腐蚀性能。

Graphene 颗粒添加到 Ni 沉积层中后,由于 Graphene 颗粒具有较大的比表面积,其可以充分担当“物理栅栏”的作用,阻碍局部腐蚀的发生与扩展^[22,31]。随着 Cr 颗粒的进一步添加, Cr 颗粒也可以担当“物理栅栏”的作用。同时 Cr 颗粒可以导致 Cr 氧化物的生产, Cr 氧化物和相邻的 Ni 基体形成了大量的“腐蚀微电池”^[31]。在腐蚀微电池中,氧化物将作为腐蚀电池阴极, Ni 基体作为腐蚀电池阳极。大量腐蚀微电池的形成,将会促进 Ni 基体的阳极极化,降低腐蚀速率。

由上分析可知, Graphene 颗粒的添加可以提高 Ni 沉积层的耐腐蚀性能,而 Cr 颗粒的添加能够进一步优化 Ni-Graphene 复合沉积层的耐腐蚀性能,从而制备具有良好耐腐蚀性能的 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层。

3 结论

1) 采用电沉积技术能够把 Graphene 与 Cr 颗粒共同沉积到 Ni 基体中制备 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层。复合沉积层中, Cr 颗粒含量随着 Watts 溶液中 Cr 颗粒浓度的增加而增加,而 Graphene 颗粒含量变化不大。

2) 利用 Rietveld 全谱拟合方法计算发现, Graphene

颗粒的添加减小了 Ni 沉积层的晶粒尺寸,而 Cr 颗粒的添加进一步减小了 Ni 晶粒尺寸,且随着 Watts 溶液中 Cr 颗粒浓度的增加, Ni 晶粒尺寸更小。与此同时, Graphene 与 Cr 颗粒减小了 Ni [200]丝织构的强度,且 Cr 颗粒浓度越高, Ni [200]丝织构越被抑制。

3) Ni-Cr-Graphene 复合沉积层组织结构的变化引起了其表面硬度的变化。随着 Cr 颗粒质量浓度从 0 g/L 增加到 100 g/L,复合沉积层表面硬度从 330.6HV_{0.2} 增加到 489.8HV_{0.2}。复合沉积的表面硬度都高于纯 Ni 沉积层的硬度(260.1HV_{0.2})。复合沉积层硬度提高的机制为晶粒细化强化与织构转变强化。

4) 在 3.5%NaCl 腐蚀液中, Graphene 和 Cr 颗粒提高了 Ni-Cr-Graphene 复合沉积层的耐腐蚀性能。Ni-100Cr-4Graphene 复合沉积层具有最好的耐腐蚀性能,其 J_{corr} (0.25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 比纯 Ni 沉积层的 J_{corr} (7.01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 下降了 1 个数量级。因此, Cr 颗粒的添加可以改善 Ni-Graphene 复合沉积层的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] PENG X, ZHANG Y, ZHAO J, et al. Electrochemical corrosion performance in 3.5% NaCl of the electrodeposited nanocrystalline Ni films with and without dispersions of Cr nanoparticles[J]. *Electrochimica acta*, 2006, 51: 4922-4927.
- [2] MCCORMICK A G, POMEROY M J, CUNNANE V J. Microstructural development and surface characterization of electrodeposited nickel/yttria composite coatings[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150: C356-C361.
- [3] LECINAE G, URRUTIA I G, DÍEZ J A, et al. A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposite coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2012, 206: 2998-3005.
- [4] 雪金海, 吴蒙华, 夏法锋. 超声电沉积 Ni-TiN 复合镀层组织和性能研究[J]. *表面技术*, 2009, 38(4): 13-15.
XUE Jin-hai, WU Meng-hua, XIA Fa-feng. Study on microstructure and properties of ultrasonic electrodeposited Ni-TiN composite coating[J]. *Surface technology*, 2009, 38(4): 13-15.
- [5] 赵运伟, 黄巍, 田海燕, 等. 电泳电沉积 Ni-金刚石复合镀层及其耐磨性能研究[J]. *表面技术*, 2013, 42(2): 77-79.
ZHAO Yun-wei, HUANG Wei, TIAN Hai-yan, et al. Study on electro-deposition of Ni-diamond composite coating and its wear resistance [J]. *Surface technology*, 2013, 42(2): 77-79.
- [6] ZHAO G, ZHOU Y, ZHANG H. Sliding wear behaviors of electrodeposited Ni composite coatings containing micrometer and nanometer Cr particles[J]. *Transactions of Non-Ferrous Metals Society of China*, 2009(19): 319-323.
- [7] ZHAO Y, JIANG C, XU Z, et al. Microstructure and corrosion behavior of Ti nanoparticles reinforced Ni-Ti composite coatings by electrodeposition[J]. *Materials and design*, 2015, 85: 39-46.
- [8] WHITBY R L D. Chemical control of graphene architecture: Tailoring shape and properties[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 9733-9754.
- [9] KUMAR C M P, VENKATESHA T V, SHABADIR. Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings[J]. *Materials research bulletin*, 2013, 48: 1477-1483.
- [10] JABBAR A, YASIN G, KHAN W Q, et al. Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings: Effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance[J]. *RSC advances*, 2017, 7: 31100.
- [11] ALGUL H, TOKUR M, OZCAN S, et al. The effect of graphene content and sliding speed on the wear mechanism of nickel-graphene nanocomposites[J]. *Applied surface science*, 2015, 359: 340-348.
- [12] 刘健健, 朱诚意, 李光强, 等. 石墨烯添加量对 Ni 基-石墨烯复合镀层性能的影响[J]. *材料保护*, 2018, 51(3): 77-82.
LIU Jian-jian, ZHU Cheng-yi, LI Guang-qiang, et al. Effect of graphene addition on the performance of Ni-based graphene composite coatings [J]. *Materials protection*, 2018, 51(3): 77-82.
- [13] HASANAEIMI V, SHAHRABI T, SANJABI S. Fabrication of Ni-Ti layer via Co-electrodeposition of nickel and titanium[J]. *Surface and coatings technology*, 2012, 210: 10-14.
- [14] CAI F, JIANG C H, WU X Y. X-ray diffraction characterization of electrodeposited Ni-Al composite coatings prepared at different current densities[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 604: 292-297.
- [15] DONG Z, PENG X, GUAN Y, et al. Optimization of composition and structure of electrodeposited Ni-Cr composites for increasing the oxidation resistance[J]. *Corrosion science*, 2012, 62: 147-152.
- [16] LUTTEROTTI L. Maud version 2.33[EB/OL]. [2020-01-07]. <http://www.ing.unitn.it/maud/>.
- [17] YOUNG R A, WILES D B. Profile shape functions in Rietveld refinements[J]. *Journal of applied crystallography*, 1982, 15: 430-438.
- [18] SINDHU M, AHLAWAT N, SANGHI S, et al. Rietveld refinement and impedance spectroscopy of calcium titanate[J]. *Current applied physics*, 2012, 12: 1429-1435.
- [19] POPA N C. The (*hkl*) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement[J]. *Journal of applied crystallography*, 1998, 31: 176-180.
- [20] WARREN B E. X-ray diffraction[M]. London: Wesley, 1969.

(下转第 278 页)

- Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials science and engineering: A*, 2011, 528(12): 4014-4018.
- [8] 孙擎擎, 董朋轩, 孙睿吉, 等. 时效制度对挤压 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 铝合金电化学腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 866-874.
- SUN Qing-qing, DONG Peng-xuan, SUN Rui-ji, et al. Effect of ageing process on electrochemical corrosion property of extruded Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu aluminium alloy[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2015, 25(4): 866-874.
- [9] 庄俊杰, 张晓燕, 孙斌. 微弧氧化对 7050 铝合金腐蚀行为的影响[J]. *工程科学学报*, 2017, 39(10): 1532-1539.
- ZHUANG Jun-jie, ZHANG Xiao-yan, SUN Bin. Microarc oxidation coatings and corrosion behavior of 7050 aluminum alloy[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2017, 39(10): 1532-1539.
- [10] 唐艳茹, 潘利华, 常宇, 等. 微弧氧化提高铝合金耐磨性能的研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(2): 48-54.
- TANG Yan-ru, PAN Li-hua, CHANG Yu, et al. Improving the wear resistance of aluminum alloy through the micro-arc oxidation technology[J]. *Surface technology*, 2015, 44(2): 48-54.
- [11] 崔叶, 蔡振兵, 刘新龙, 等. 氧化时间对微弧氧化膜电接触微动磨损行为的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(6): 188-194.
- CUI Ye, CAI Zhen-bing, LIU Xin-long, et al. Effects of oxidation time on electrical contact fretting wear behavior of MAO (micro-arc oxidation) coating[J]. *Surface technology*, 2018, 47(6): 188-194.
- [12] RAO K P, RAM G D J, STUCKER B E. Improvement in corrosion resistance of friction stir welded aluminum alloys with micro arc oxidation coatings[J]. *Scripta materialia*, 2008, 58(11): 998-1001.
- [13] ROUT P K, GHOSH M M, GHOSH K S. Effect of solution pH on electrochemical and stress corrosion cracking behaviour of a 7150 Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials science and engineering: A*, 2014, 604: 156-165.
- [14] TSAI W T, DUH J B, YE H J J, et al. Effect of pH on stress corrosion cracking of 7050-T7451 aluminum alloy in 3.5 wt% NaCl solution[J]. *Corrosion*, 1990, 46(6): 444-449.
- [15] ZIELINSKI A. Hydrogen-enhanced stress-corrosion cracking of aluminum alloys[J]. *Materials science*, 1998, 34(4): 469-475.
- [16] 褚武杨, 乔利杰, 李金许, 等. 氢脆与应力腐蚀[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 758-759.
- CHU Wu-yang, QIAO Li-jie, LI Jin-xu, et al. Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking[M]. Beijing: Science Press, 2013: 758-759.
- [17] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 188-191.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2009: 188-191.
- [18] JEGDIC B V, BAJAT J B, POPIC J P. The EIS investigation of powder polyester coating on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(2): 2872-2880.

(上接第 268 页)

- [21] HARIMKAR S P, DAHOTRE N B. Crystallographic and morphological textures in laser surface modified alumina ceramic[J]. *Journal of applied physics*, 2006, 100: 024901-024906.
- [22] ZHAO Y, WANG L, QIN Z, et al. The roles of Ti particles in improving the corrosion resistance of electrochemically assembled Ni-Ti composite coatings[J]. *Corrosion*, 2017, 73: 1107-1118.
- [23] ZHAO Y, CAI F, WANG C, et al. Investigation on the evolution of microstructure and texture of electroplated Ni-Ti composite coating by Rietveld method[J]. *Applied surface science*, 2015, 353: 1023-1030.
- [24] FURUKAWA M, HORITA Z, NEMOTO M, et al. Microhardness measurements and the Hall-Petch relationship in an Al-Mg alloy with submicrometer grain size[J]. *Acta materialia*, 1996, 44: 4619-4629.
- [25] CHEN C T, SONG Y C, YU G P, et al. Microstructure and hardness of hollow cathode discharge ion-plated titanium nitride film[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 1998, 7: 324-328.
- [26] ZHAOY, WANG L, SUN Y, et al. Influences of Al and Ti particles on microstructure, internal stress and property of Ni composite coatings[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 793: 314-325.
- [27] STERN M. The mechanism of passivating-type inhibitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1958, 105(11): 638-647.
- [28] BONORA P L, DEFLORIAN F, FEDRIZZI L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion[J]. *Electrochimica acta*, 1996, 41(7-8): 1073-1082.
- [29] PENG X, ZHANG Y, WANG F. A novel electrodeposited Ni-Cr nanocomposite with increased resistance to pitting corrosion in 3.5%NaCl solution[J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2005, 8(9): B46-B49.
- [30] SCUIIY J C. The fundamentals of corrosion[M]. Oxford: Pergamon Press, 1990.
- [31] BAGHERY P, FARZAM M, MOUSAVI A B, et al. Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 204(23): 3804-3810.