

# Ni-氧化石墨烯纳米复合镀层的力学及抗腐蚀性能研究

付传起<sup>a</sup>, 林永威<sup>b</sup>, 黄亚忠<sup>b</sup>, 李省君<sup>b</sup>

(大连大学 a.机械工程学院 b.物理科学与技术学院, 辽宁 大连 11662)

**摘要:** **目的** 探究镀液中氧化石墨烯 (GO) 含量对于 Ni-GO 复合镀层的组织结构、力学性能、耐腐蚀性能的影响, 并以此来确定 GO 的添加量。**方法** 采用电沉积技术制备 Ni-GO 复合镀层, 并采用正交试验的方法找到 Ni-GO 复合镀层的优化制备工艺。通过 SEM、EDS、XRD、XPS、拉曼等技术对 GO 和制备的 Ni-GO 复合镀层的形貌、组织结构进行表征分析, 采用硬度仪、摩擦磨损试验机、电化学工作站等对 Ni-GO 复合镀层的力学性能及耐蚀性进行分析。**结果** 采用正交试验的方法得到了 Ni-GO 复合镀层优化制备工艺条件, GO 质量浓度为 1.0 g/L, 阴极电流密度为 5 A/dm<sup>2</sup>, 镀液温度为 60 °C, 电镀时间为 50 min。基于优化工艺条件下镀层的硬度为 596.5HV, 沉积速率为 6.583 g/(dm<sup>2</sup>·h)。其中镀液中氧化石墨烯浓度对 Ni-GO 复合镀层性能影响最大。**结论** 研究发现, Ni-GO 复合镀层底部是 Ni 含量比较多的菜花头结构, 在菜花头上面主要是石墨烯与 Ni 晶粒镶嵌在一起的尺寸不一的珊瑚状结构。当镀液中 GO 质量浓度为 1.0 g/L 时, 制备出的 Ni-1.0GO 复合镀层中石墨烯含量最高, 珊瑚状结构连接缝隙变小, 组织致密性最好, 孔隙缺陷最少。与 Ni 镀层相比, Ni-1.0GO 复合镀层的硬度提高了 37.7%, 磨损质量损失减少了 73.5%, 耐蚀速率降低了 44.8%。

**关键词:** 氧化石墨烯 (GO); Ni-GO 复合镀层; 电沉积; 力学性能; 耐蚀性能

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)08-0290-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.023

## Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Ni-graphene Oxide Nanocomposite Coatings

FU Chuan-qi<sup>a</sup>, LIN Yong-wei<sup>b</sup>, HUANG Ya-zhong<sup>b</sup>, LI Sheng-jun<sup>b</sup>

(a. College of Mechanical Engineering, b. College of Physical Science and Technology,  
Dalian University, Liaoning Dalian 116622, China)

**ABSTRACT:** Graphene oxide (GO) is a derivative of graphene and is the most promising particle to be added to nanocomposites. GO was added to the plating solution as the second phase particle, and then reduced to graphene in the composite coating, so that the

收稿日期: 2022-08-10; 修订日期: 2022-11-22

Received: 2022-08-10; Revised: 2022-11-22

作者简介: 付传起 (1974—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性、材料功能涂层的制备、新型摩擦材料的制备及摩擦性能。

**Biography:** FU Chuan-qi (1974-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification, preparation of material functional coating, preparation and friction properties of new friction materials.

引文格式: 付传起, 林永威, 黄亚忠, 等. Ni-氧化石墨烯纳米复合镀层的力学及抗腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 290-300.

FU Chuan-qi, LIN Yong-wei, HUANG Ya-zhong, et al. Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Ni-graphene Oxide Nanocomposite Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 290-300.

material showed good performance in lubrication and mechanical strength.

In order to explore the effect of GO content in the plating solution on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Ni-GO composite coatings, the GO content was determined. Different concentrations of GO (0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 and 1.4 g/L) were added to the nickel-based plating solution. GO was reduced to graphene at the cathode in one step and entered the composite coating by electrodeposition. The effects of GO concentration, pH value, electroplating time and cathodic current density on the deposition rate and microhardness of Ni-graphene composite coating were studied by a four-factor and five-level orthogonal test table, and the optimized process parameters were found. The optimized preparation conditions of Ni-GO composite coating obtained by orthogonal test were: GO concentration of 1.0 g/L, cathode current density of 5 A/dm<sup>2</sup>, bath temperature of 60 °C, and plating time of 50 min. The hardness of the coating was 596.5 HV and the deposition rate was 6.583 g/(dm<sup>2</sup>/h). The concentration of graphene oxide in the plating solution had the greatest influence on the performance of Ni-GO composite coating.

On the basis of optimizing the process parameters, by changing the concentration of GO in the plating solution, the content of graphene in the coating was tested by EDS. It was concluded that the content of graphene in the coating was not proportional to the content of GO in the plating solution, showing a trend of first increasing and then decreasing. When the GO content reached 1.0 g/L, the graphene content in the composite coating reached the maximum of 0.258 wt%. The morphology and microstructure of GO and prepared Ni-GO composite coatings were characterized and analyzed by SEM, XRD, XPS and Raman techniques. When the GO concentration was 1.0 g/L, the connection gap of the coral-like structure became smaller. The coating had the best compactness; the grain size of the coating was the smallest. The mechanical properties and corrosion resistance of Ni-GO composite coating were analyzed by a hardness tester, a friction and wear tester and an electrochemical workstation. When the concentration of GO was 1.0 g/L, the hardness of Ni-GO composite coating reached the maximum of 596.5 HV. The friction coefficient of Ni-1.0GO composite coating reached the minimum value of 0.485; compared with Ni coating, the wear loss weight of Ni-1.0GO composite coating was reduced by 73.5 %. Compared with the corrosion potential of Ni coating, the self-corrosion potential  $E_{\text{corr}}$  (−0.525 9 V) of Ni-1.0 GO composite coating was more positive, and the corrosion current  $I_{\text{corr}}$  ( $3.715 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) was the smallest, and the passivation zone was more obvious. At the same time, the grain of Ni-1.0 GO composite coating was refined, and the graphene nanosheet was evenly distributed in the Ni matrix. The inherent mechanical properties of graphene improved the mechanical properties of the composite. It could be seen that the composite coating had good corrosion resistance under the condition of GO concentration of 1.0 g/L.

The bottom of the Ni-GO composite coating is a cauliflower head structure with more Ni content, and the coral-like structure with different sizes of graphene and Ni grains is mainly on the cauliflower head. When the concentration of GO in the plating solution is 1.0 g/L, the content of graphene in the prepared Ni-1.0GO composite coating is the highest, the connection gap of the coral-like structure becomes smaller, the microstructure is the best, and the pore defects are the least. Compared with Ni coating, the hardness of Ni-1.0GO composite coating is increased by 37.7%, the wear loss weight is decreased by 73.5%, and the corrosion resistance rate is decreased by 44.8%.

**KEY WORDS:** graphene oxide (GO); Ni-GO composite coating; galvanic deposit; mechanical property; corrosion resistance

近年来, 功能性纳米粒子增强镍 (Ni) 基复合镀层引起了科学界的广泛关注。与 Ni 相比, 纳米颗粒作为第二相共沉积在 Ni 基体中, 可以获得较强的力学性能、抗腐蚀性和光滑性<sup>[1]</sup>。在电沉积过程中, 纳米粒子悬浮在溶液中, 并与 Ni 离子一起运输、吸附, 然后共沉积成复合镀层。随着大量研究者将碳纳米管、金刚石、石墨烯等碳材料和金属微粒一起沉积到复合镀层中去, 制备出了很多在各方面较优异的复合镀层<sup>[2]</sup>。石墨烯是其中特性更为独特的一种材料。Ni 基石墨烯复合镀层表现出更好的性能, 其中石墨烯起到了关键作用。载流子特性、无质量的狄拉克费米子

是石墨烯的属性之一。石墨烯也是目前电阻率最小的材料<sup>[3]</sup>。石墨烯结构抵抗外界压力的能力较强, 其转移电子的效率可达 15 000 cm<sup>2</sup>/(V·s)。在低温下, 载流子密度低于  $5 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup> 时, 其特殊的结构性能使其电子转移速率可以接近 200 000 cm<sup>2</sup>/(V·s)<sup>[4]</sup>。对于电子载体和空穴载流子的半整数量子霍尔效应来说, 其在常温下即可被观察到<sup>[5]</sup>。石墨烯拥有优异的力学性能, 由于碳碳之间形成牢固的  $\sigma$  键使得石墨烯的结构异常稳定, 具有非常高的强度, 比最好钢材的强度还要高出 100 多倍, 是目前最硬的材料。Chen 等<sup>[6]</sup>研究了 Ni/石墨烯复合镀层在室温下的摩擦学行为, 结果

表明,随着电解液中石墨烯浓度的增加,复合镀层的耐磨性增强,抗压效果明显增加。Yasin 等<sup>[7]</sup>研究了电流密度对 Ni/石墨烯复合镀层的表面形貌、力学性能和腐蚀性能的影响,他们发现,优化电流密度后,复合镀层的力学性能、表面质量和腐蚀性能都得到了改善,这归因于电流密度对石墨烯进入 Ni 基体的影响。Algulet 等<sup>[8]</sup>研究了滑动速度和石墨烯浓度对摩擦学性能的影响及 Ni/石墨烯复合镀层的摩擦机理,石墨烯的加入改善了复合镀层的摩擦学性能。

然而,石墨烯纳米片的顽固团聚仍然对镀层性能产生负面影响。石墨烯片缺乏亲水性基团,且具有高比表面积,加上化学键和范德华力的作用,在电解液中容易产生硬团聚和软团聚<sup>[9]</sup>。为解决团聚问题,研究者发现了氧化石墨烯(GO),GO是石墨烯的衍生物,是纳米复合材料最有望添加的一种微粒。GO不仅具有优良性能,而且具有丰富的亲水性基团,如羟基、环氧化物、羰基、羧基,从而改善了在电解质中的分散性<sup>[10-11]</sup>。GO作为第二相微粒添加到镀液中,进而在复合镀层中还还原为石墨烯,使得材料在润滑和机械强度方面均表现出较好的性能,从而GO可以作为电沉积中理想的第二相粒子。Zhang 等<sup>[12]</sup>利用超声波搅拌技术制备了GO增强Ni/GO复合镀层,并对其进行了表征,结果表明,在高强度超声搅拌和低摩擦系数的自润滑镀层下,硬度提高了4.4倍。Kuang 等<sup>[13]</sup>通过还原GO制备了Ni/石墨烯复合材料,并进行了热稳定性研究,得出相比于纯镍,该复合材料的热稳定性平均可以提高到15%。张倩等<sup>[14]</sup>将GO添加到镍基溶液中,采用直流电沉积方法制备出了Ni/石墨烯复合材料,研究得出,随着GO浓度的不断增加,Ni/石墨烯复合材料的硬度不断提高,且硬度提高的幅度先增大、后减小。Fan 等<sup>[15]</sup>采用脉冲电沉积法研究了Ni-W-GO复合镀层的电化学和摩擦学性能,为了获得最佳耐蚀性和最低摩擦系数,镀液中GO分散的最佳质量浓度为5 g/L,还发现GO浓度过高会发生聚集。Qi 等<sup>[16]</sup>使用电刷镀制备和表征了Ni/GO纳米复合镀层,结果证实,由于细化的微晶尺寸和阻碍

作用,将GO片引入Ni基体中可以使镀层在本身良好的性能上得以进一步提高。

基于以上研究,本文从材料表面改性角度出发,采用电沉积技术<sup>[17-18]</sup>,在经处理后的基材表面制备Ni-GO纳米复合镀层。通过对材料性能的测试分析,为提高复合镀层的各种性能和应用提供依据。

## 1 试验

### 1.1 材料与装置

试验中的阴阳两极分别采用Q235号钢板和可溶性Ni板,为了能正常补充Ni离子,阳极Ni板能正常溶解,不钝化,并获得性能较好的镀层,必须选择杂质含量少的Ni板<sup>[19]</sup>。本试验采用99.99%的电镀Ni板,以及粒径为0.2~10  $\mu\text{m}$ 、厚度为0.8~1.1 nm的GO薄片(深圳市穗恒科技有限公司)。GO的XRD谱图如图1a所示,GO薄片的Raman光谱如图1b所示。

试验装置如图2所示,将配制好的镀液放入镀槽内,然后将阴阳极使用的Ni板和Q235号钢平行放入镀液中。电镀过程中,使用超声和机械搅拌同时分散镀液,试验过程中的电流由直流电源提供。

### 1.2 Ni-GO复合镀层的制备

通过查阅相关文献和预试验结果,确定了电镀Ni镀层镀液为基础镀液,其组成及工艺条件见表1。

在进行电沉积前,应对试样进行预处理<sup>[20]</sup>,使表面变得平整平滑,否则会对镀层与基体的有效结合产生影响,主要通过打磨抛光、清洗、碱洗除油、活化等主要步骤进行电沉积前处理。

在Ni基础镀液里面添加不同浓度的GO。采取电沉积的方式使GO在阴极一步还原为石墨烯进入复合镀层内<sup>[21]</sup>。采用四因素五水平正交试验表进行试验,研究GO浓度、pH值、电镀时间、阴极电流密度等对Ni-GO复合镀层沉积速率和显微硬度的影响,

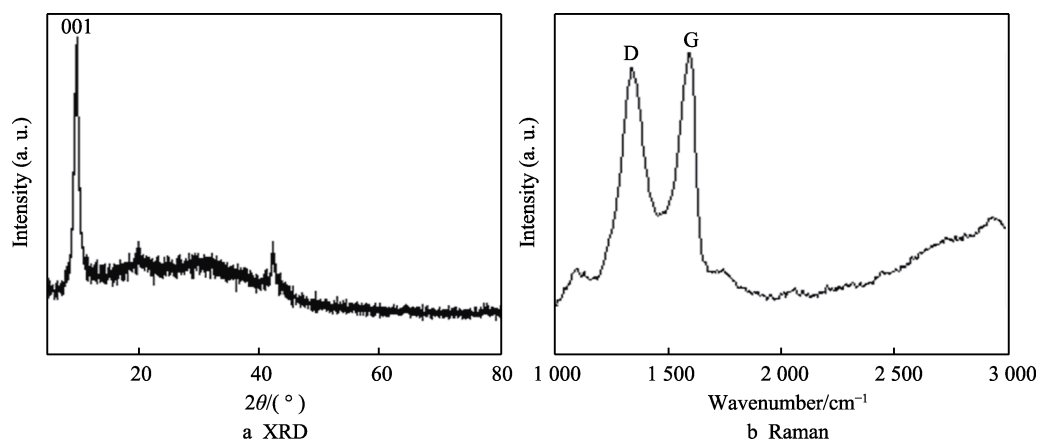


图1 GO的XRD、Raman谱图  
Fig.1 XRD (a) and Raman spectra (b) of GO

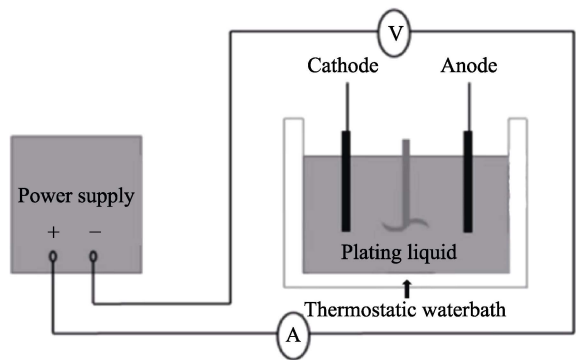


图 2 电镀试验装置  
Fig.2 Electroplating experimental device

表 1 电镀 Ni 溶液成分  
Tab.1 Composition of nickel plating solution

g/L				
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SDS	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
250	45	40	0.258	5

找到最佳工艺参数。试验过程中,对于 GO 的分散过程是<sup>[22]</sup>:将称量好的 GO 放入 50 mL 的小烧杯内,用适量去离子水将其润湿,并用玻璃棒进行搅拌,后将小烧杯放入超声中进行超声波分散 30 min,最后将完全溶解的 GO 倒入基础 Ni 镀液中,超声分散 30 min 后得到 Ni-GO 电镀液。在最佳工艺参数的基础上,通过改变加入镀液中 GO 的浓度,采用 EDS 测试(如图 3 所示)得出的镀层中石墨烯的含量,可见镀层中石墨烯的含量与镀液中 GO 含量不是成正比的,而是呈现先增大、后减小的趋势。当 GO 的添加量达到 1.0 g/L 时,复合镀层中石墨烯的质量分数达到最大 0.258%。

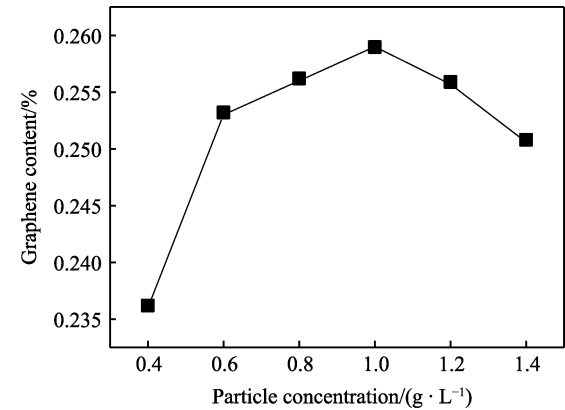


图 3 GO 浓度对复合镀层中石墨烯含量的影响  
Fig.3 Effect of GO concentration on graphene content in composite coatings

1.3 Ni-GO 复合镀层表征及性能测试

对于复合镀层中石墨烯的表征,采用型号为 LabRam HR Evolution 的拉曼光谱仪。复合镀层的表面形貌观察采用的是日立高新技术公司型号为 SM8000 的扫描电子显微镜,并同时搭配相同型号的能谱分析仪对镀

层表面的元素成分进行检测分析。采用 DX-2700 型号的 X 射线衍射仪,对于复合镀层的物相和晶体取向进行分析。根据 Scherrer 公式<sup>[23]</sup>计算晶粒尺寸  $d$ , 见式 (1)。

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(1)

式中:  $\lambda$  为 X 射线的波长;  $\theta$  为衍射角;  $\beta$  为衍射峰的半高宽;  $K=0.89$ 。

采用 Thermo Scientific K-Alpha 型光电子能谱仪对复合镀层表面进行原子价态和化学键的分析测试。采用 HV-1000 显微硬度计测量复合镀层的硬度,测试 5 个点,取其平均值为镀层的最终硬度值。使用 MRH-3 摩擦磨损试验机进行摩擦磨损试验。通过 MRH-3 摩擦系数测量软件记录试样的摩擦系数,并求得平均值。采用精度为 0.000 1 g 的分析天平对测试前后的试样进行称量,测得其质量损失。将试样放入到模拟的海水溶液内,试验温度控制在  $(25\pm1)^\circ\text{C}$  分别浸泡不同的时间段,而后记录试样反应前后的质量。根据复合镀层的腐蚀速率进行比较,以此来分析其耐蚀性高低。为比较复合镀层耐蚀性,采用 CHI760Eh 电化学工作站测试,电解质溶液为 3.5% 的 NaCl 溶液。使用恒电位扫描法测定自腐蚀电位。采用称重法<sup>[24]</sup>来测量电镀过程中试样镀速的大小,记录试样镀前镀后的质量  $m_1$ 、 $m_2$  以及电镀时间  $t$ , 见式 (2)。

$$v = \frac{1000 \times (m_2 - m_1)}{S \times t}$$

(2)

式中:  $m_1$  为镀前质量, g;  $m_2$  为镀后质量, g;  $S$  为镀件面积,  $\text{dm}^2$ ;  $t$  为电镀时间, h。

2 结果与分析

2.1 正交试验制备复合镀层最佳工艺参数的选择

利用正交试验选择 Ni-GO 复合镀层的最佳制备工艺条件。在本次试验中,以硬度和沉积速率为指标所得的结果见表 2。

从表 2 所得到的正交试验结果来看,当以复合镀层的硬度为分析指标时,可以明显观察到在试验 18 的条件下复合镀层的硬度 ( $581.9\text{HV}$ ) 为最大值,这个时候的沉积速率为  $6.597\text{ g}/(\text{dm}^2\cdot\text{h})$ ,对应的工艺条件:GO 质量浓度为  $1.0\text{ g/L}$ ,阴极电流密度为  $5\text{ A}/\text{dm}^2$ ,镀液温度为  $40^\circ\text{C}$ ,电镀时间为  $90\text{ min}$ 。当以沉积速率为分析指标时,对应的最优化工艺条件是试验 13,沉积速率为  $6.646\text{ g}/(\text{dm}^2\cdot\text{h})$ ,GO 质量浓度为  $0.8\text{ g/L}$ ,阴极电流密度为  $5\text{ A}/\text{dm}^2$ ,镀液温度为  $60^\circ\text{C}$ ,电镀时间为  $50\text{ min}$ 。后又分别以分析指标为硬度和沉积速度时进行极差分析试验,结果见表 3 与表 4。

对于正交试验结果综合分析来看,最佳工艺条件:GO 质量浓度为  $1.0\text{ g/L}$ ,阴极电流密度为  $5\text{ A}/\text{dm}^2$ ,

表 2 四因素五水平正交试验结果  
Tab.2 Results of four-factor and five-level orthogonal test

Experiment	GO mass concentration/(g·L <sup>-1</sup> )	Cathode current density/(A·dm <sup>-2</sup> )	Temperature/°C	Plating time/min	Rate of sedimentation/(g·dm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Hardness(HV)
Exp. 1	0.4	1	40	30	1.450	256.6
Exp. 2	0.4	3	45	50	1.571	297.6
Exp. 3	0.4	5	50	70	3.077	348.4
Exp. 4	0.4	7	55	90	2.171	321.7
Exp. 5	0.4	9	60	110	0.887 3	242.5
Exp. 6	0.6	1	45	70	0.604 8	300.3
Exp. 7	0.6	3	50	90	1.138	351.3
Exp. 8	0.6	5	55	110	1.603	403.5
Exp. 9	0.6	7	60	30	3.706	358.4
Exp. 10	0.6	9	40	50	1.892	337.9
Exp. 11	0.8	1	50	110	1.021	351.3
Exp. 12	0.8	3	55	30	4.646	491.9
Exp. 13	0.8	5	60	50	6.646	487.6
Exp. 14	0.8	7	40	70	5.376	476.4
Exp. 15	0.8	9	45	90	1.245	373.2
Exp. 16	1.0	1	55	50	2.665	443.3
Exp. 17	1.0	3	60	70	2.848	560.5
Exp. 18	1.0	5	40	90	6.597	581.9
Exp. 19	1.0	7	45	110	2.759	576.8
Exp. 20	1.0	9	50	30	3.746	563.8
Exp. 21	1.2	1	60	90	2.663	517.3
Exp. 22	1.2	3	40	110	1.893	486.3
Exp. 23	1.2	5	45	30	1.763	452.4
Exp. 24	1.2	7	50	50	3.609	384.5
Exp. 25	1.2	9	55	70	2.439	323.6

表 3 硬度的极差分析  
Tab.3 Range analysis of hardness

Experiment	GO mass concentration/(g·L <sup>-1</sup> )	Cathode current density/(A·dm <sup>-2</sup> )	Temperature/°C	Plating time/min	
<i>K</i> <sub>1</sub>	293.360	373.760	427.820	424.620	<i>A</i> <sub>4</sub> <i>B</i> <sub>3</sub> <i>C</i> <sub>5</sub> <i>D</i> <sub>4</sub> <i>R</i> <sub>A</sub> > <i>R</i> <sub>B</sub> > <i>R</i> <sub>D</sub> > <i>R</i> <sub>C</sub>
<i>K</i> <sub>2</sub>	350.280	437.520	400.060	390.180	
<i>K</i> <sub>3</sub>	436.080	454.760	399.860	401.840	
<i>K</i> <sub>4</sub>	545.260	423.560	396.800	429.080	
<i>K</i> <sub>5</sub>	432.820	368.200	433.260	412.080	
<i>R</i> <sub>1</sub>	251.900	86.560	36.460	38.900	

表 4 沉积速率的极差分析  
Tab.4 Range analysis of deposition rate

Experiment	GO mass concentration/(g·L <sup>-1</sup> )	Cathode current density/(A·dm <sup>-2</sup> )	Temperature/°C	Plating time/min	
<i>K</i> <sub>1</sub>	1.831	1.681	3.442	3.063	<i>A</i> <sub>3</sub> <i>B</i> <sub>3</sub> <i>C</i> <sub>1</sub> <i>D</i> <sub>2</sub> <i>R</i> <sub>B</sub> > <i>R</i> <sub>A</sub> > <i>R</i> <sub>C</sub> > <i>R</i> <sub>D</sub>
<i>K</i> <sub>2</sub>	1.789	2.420	1.589	3.277	
<i>K</i> <sub>3</sub>	3.787	3.938	2.519	2.869	
<i>K</i> <sub>4</sub>	3.724	3.525	2.705	2.763	
<i>K</i> <sub>5</sub>	2.474	2.042	3.350	1.633	
<i>R</i> <sub>2</sub>	1.998	2.257	1.853	1.644	



镀液温度为 60 ℃, 电镀时间为 50 min。基于最优工艺条件下镀层的硬度为 596.5HV, 沉积速率为 6.583 g/(dm<sup>-2</sup>·h)。

2.2 Ni-GO 复合镀层的表面形貌与成分分析

Ni 镀层的 SEM 形貌如图 4a 所示, 可以看到, 镀层比较致密, 表面也比较平整, 晶粒大小也很均匀。图 4b—f 为加入不同浓度 GO 的复合镀层形貌, 可以看出, 底层是 Ni 含量比较多的菜花头结构, 在菜花头上面主要是石墨烯与 Ni 晶粒镶嵌在一起呈现出尺寸不一的珊瑚状结构。随着 GO 的含量逐渐增加, Ni 和 GO 在阴极还原量变大, 在 GO 质量浓度为 1.0 g/L 时, 珊瑚状结构连接缝隙变小, 镀层致密性最好, 同时对应的石墨烯含量也最高。当 GO 质量浓度大于 1.0 g/L 时, 复合镀层的石墨烯含量下降, 同时可以看到图 4f 的孔隙率较大, 可以清晰地看到底层的菜花头结构。这是由于随着 Ni 离子的大量还原, 使得 GO 的还原受到局限。

GO 的质量浓度为 1.0 g/L 时复合镀层的表面形貌如图 5a 所示。GO 还原成石墨烯, 使得片层之间产生珊瑚状的孔状结构。因为石墨烯比 Ni 基体更具导

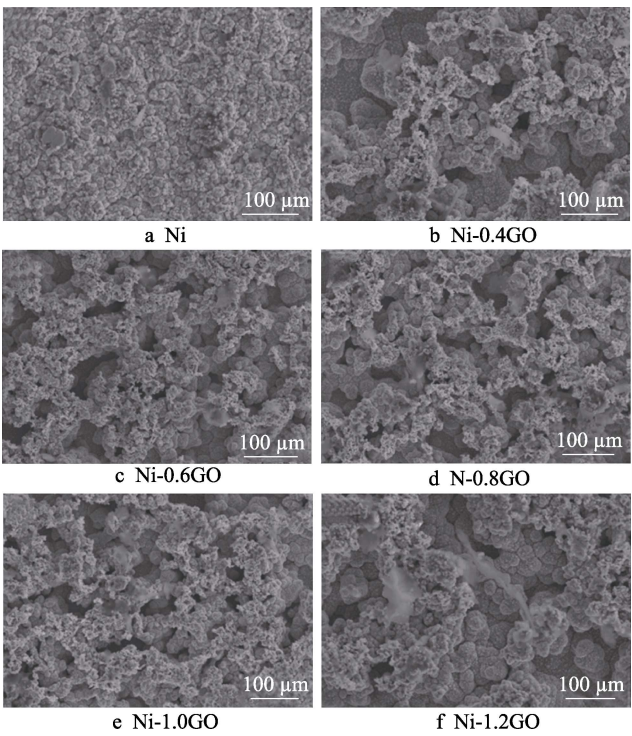


图 4 Ni 和 Ni-GO 复合镀层的 SEM 形貌  
Fig.4 SEM images of Ni and Ni-GO composite coatings

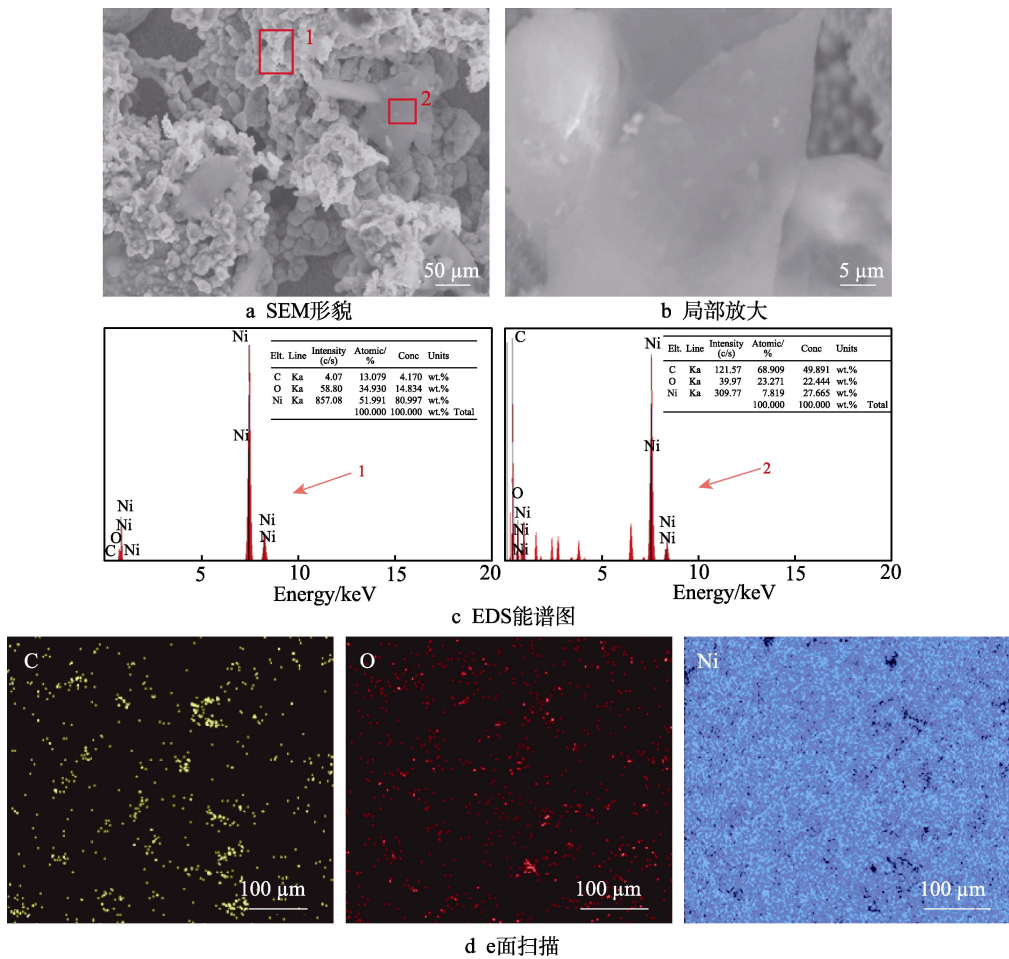


图 5 复合镀层 SEM 图及 EDS 能谱图  
Fig.5 SEM image and EDS energy spectrum of composite coatings: a) SEM morphology; b) partially enlarged view; c) EDS energy spectrum; d) e surface scan

电性, 石墨烯表面 Ni 离子的还原程度要高于其他区域, 所以镀层表面容易形成凸起, 并且使得镀层表面变得粗糙。图 5b 是图 5a 2 处的局部放大, 可以看到, 石墨烯发生弯曲, 且为透明的薄片。结合图 5a、c 可以看出, 在位置 1 处 Ni 的质量分数为 80.99%, C 的质量分数为 4.17%, 可见其主要是 Ni 微粒, 伴随少量石墨烯。在位置 2 处 Ni 的质量分数为 27.66%, C 的质量分数为 49.89%, 可见位置 2 深灰色处主要是石墨烯存在的部位。由图 5d 复合镀层的面扫描 EDS 能谱图可以看到, 石墨烯均匀分散在复合镀层中, 基底主要是优先沉积的 Ni 微粒。

### 2.3 电还原 GO 的表征

从石墨烯质量分数为 0.258% 的复合镀层 Raman 光谱图 (图 6) 可以看到, 在  $1\,343$ 、 $1\,597\text{ cm}^{-1}$  处分别有 D 峰和 G 峰存在。对比图 1b 可以看到, 还原后的石墨烯 D、G 峰的峰强比还原前的增强很多, 且 D、G 峰的强度比发生了变化。Hilder 团队<sup>[25]</sup>研究证明, 当 GO 被还原为石墨烯后, 其缺陷密度增加, 从而导致 D 峰和 G 峰的变化, 故从 Raman 谱图可以证明 GO 在阴极被还原为石墨烯。

图 7a 为 GO 和石墨烯质量分数为 0.258% 的复合镀层的 XPS 全谱图, 图 7b 为 GO 和石墨烯质量分

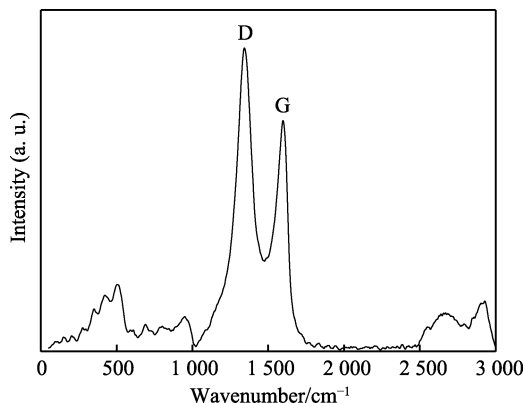


图 6 Ni-1.0GO 复合镀层的 Raman 光谱图

Fig.6 Raman spectrum of Ni-1.0GO composite coatings

数为 0.258% 的复合镀层的 C 1s 的高分辨率扫描分谱。由图 7a 可以得出, 复合镀层中有 Ni 的存在。从图 7b 可以得出, GO 还原为石墨烯。

### 2.4 Ni-GO 复合镀层的相结构分析

Ni 和不同 GO 浓度下 Ni-GO 复合镀层的 XRD 谱图如图 8 所示。不同 GO 浓度下的 Ni-GO 复合镀层的衍射峰位置分别在  $2\theta$  为  $44.81^\circ$ 、 $52.16^\circ$ 、 $76.76^\circ$ , 且对应着 Ni 的 (111)、(200)、(220) 晶面。根据式 (1) 计算出的晶粒尺寸在刚开始时先减小, 当石墨烯超过

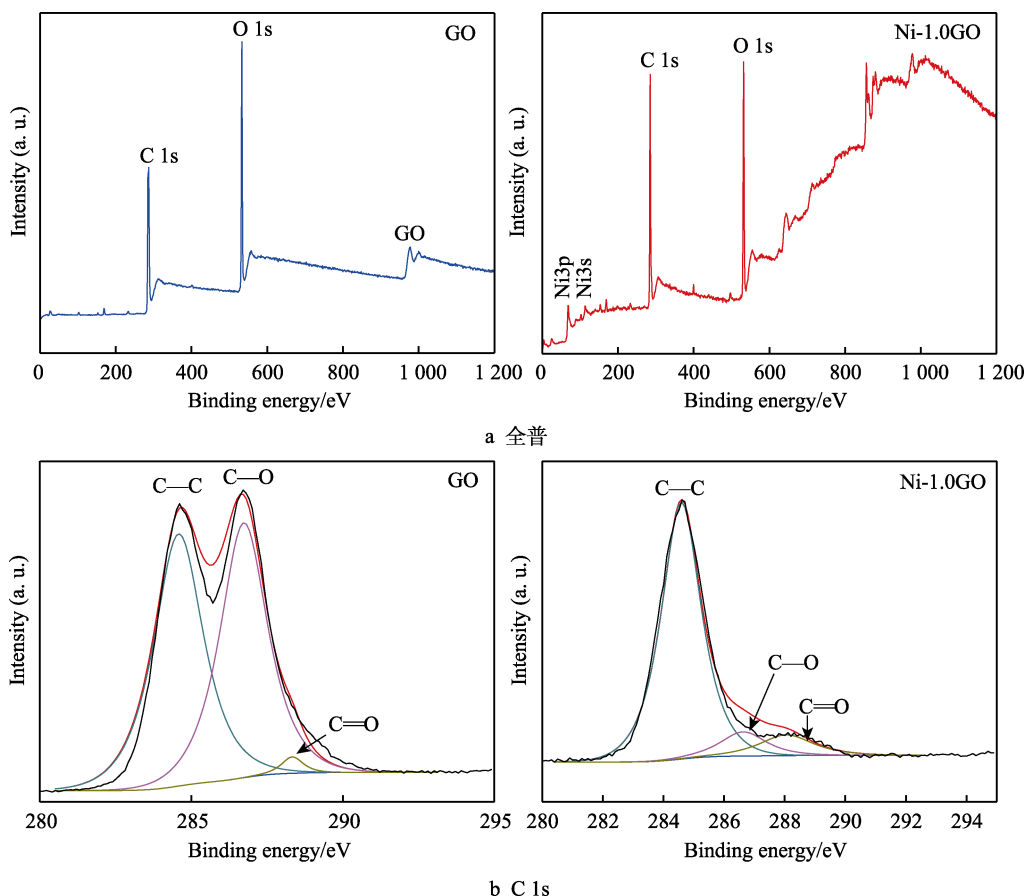


图 7 GO 和 Ni-1.0GO 复合镀层的 XPS 谱图  
Fig.7 XPS spectra of GO and Ni-1.0GO composite coatings

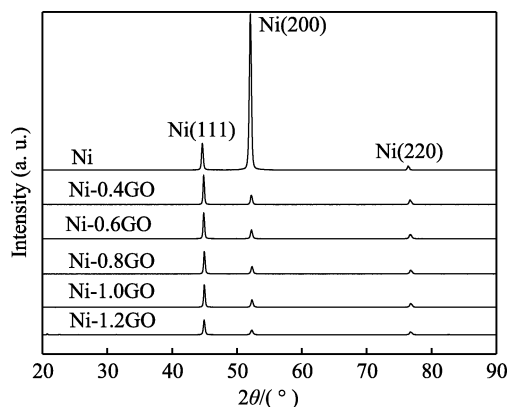


图 8 Ni 和不同 GO 浓度下 Ni-GO 复合镀层的 XRD 谱图  
Fig.8 XRD spectra of Ni-GO composite coatings with different concentrations of Ni and graphene oxide

一定量时又变大, GO 质量浓度为 1.0 g/L 时, 镀层的晶粒最小。当 GO 还原为石墨烯加入镀层中时, 使得复合镀层表面出现了更多的微小间隙, 这样为继续沉积的 Ni 原子提供了较多的成核位点, 促使镀层晶粒细化, 镀层厚度增加。由图 8 可知, Ni-GO 复合镀层 Ni(111)面为尖锐高强衍射峰, 但是 Ni 在(200)面择优结晶。可见加入 GO 后, 它们形成新的成核位点, 使继续沉积的金属 Ni 在此位置生长, 使镀层中 Ni 的择优生长方向由(200)变成(111)。

## 2.5 Ni-GO 复合镀层的显微硬度及耐磨性

从图 9 可以看出, 随着镀液中 GO 浓度的增加, 复合镀层的硬度先增后减。在 GO 质量浓度为 0.4 g/L 时, 硬度值要比 Ni 镀层小, 因为这时的镀层内石墨烯的含量太少, 且分布不均匀, 在相同压力作用下, 硬度值降低。当 GO 的质量分数为 1.0 g/L 时, 硬度值为 596.5HV, 达到最大。这是因为除了石墨烯本身具有较高的硬度之外, 引入的石墨烯片在基底内部起到网的作用, 加上其均匀地分散在表面, 当压头穿透

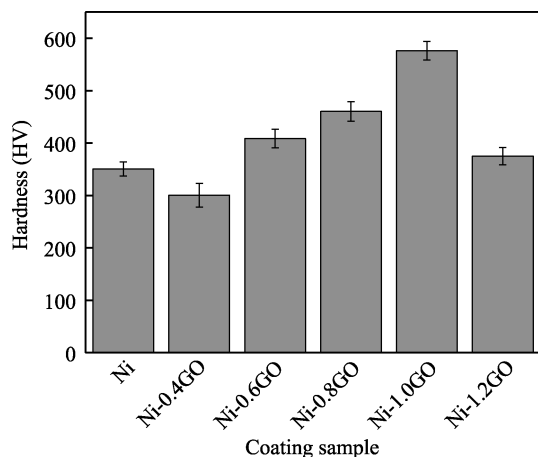


图 9 GO 浓度对 Ni-GO 复合镀层硬度的影响  
Fig.9 Effect of GO concentration on hardness of Ni-GO composite coatings

复合膜层时, 石墨烯片可以承受载荷, 并阻止位错运动。当进入 Ni 基体中, 石墨烯使镀层晶粒得到细化, 同时增加了晶体 Ni 的面间距和择优取向度, 使(111)面 Ni 晶相优先形成, Ni 和石墨烯之间的高度相互作用, 直接对于复合镀层的硬度产生了积极的影响。但是当 GO 的浓度过高时, 不能及时地还原, 会变成团聚体沉积在镀层表面, 会使镀层产生较大的孔洞、裂纹等缺陷, 镀层整体变得疏松, 压头压入时其反作用力减弱, 复合镀层的显微硬度下降。

由图 10 可以看出, 镀液中 GO 在 0.4~1.2 g/L 时, Ni-GO 复合镀层的摩擦系数随时间呈现出先减后增的形势。还可以看出, 这两者的曲线波动也比较小, 这与其表面平整度和上面的裂纹缝隙可以较好存储磨屑有关系。由图 11 可以看出, 在 GO 质量浓度为 1.0 g/L 时, Ni-1.0GO 复合镀层的摩擦系数为 0.485, 达到最小值, 其中 Ni 镀层的摩擦系数为 0.506。同时从图 4 可以看出, Ni 镀层和 Ni-1.0GO 复合镀层的晶粒分散均匀, 没有较大的空洞, 表面较为平整。因此, 在摩擦的过程中, 这些细小空隙很容易被磨屑石墨烯填充, 使得摩擦系数变小。但其他 GO 浓度下的复合

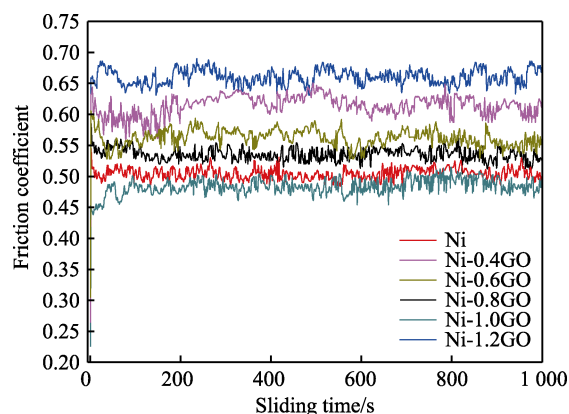


图 10 不同 GO 浓度 Ni-GO 复合镀层的摩擦系数曲线  
Fig.10 Friction coefficient curves of Ni-GO composite coatings with different graphene oxide concentrations

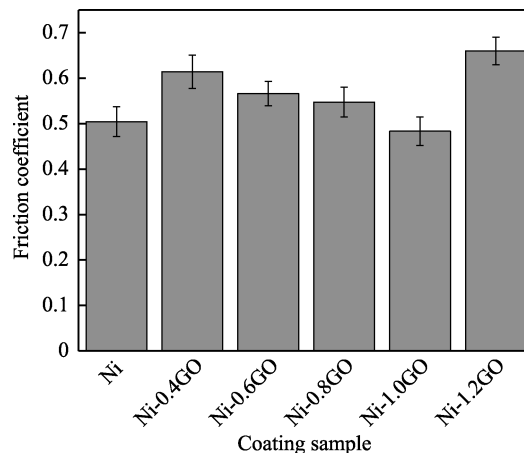


图 11 GO 浓度对 Ni-GO 复合镀层摩擦系数的影响  
Fig.11 Effect of GO concentration on friction coefficient of Ni-GO composite coatings



镀层,表面存在较多的微凸体,空洞也比较大,从而导致镀层摩擦系数变大。

Ni-GO 复合镀层表面随着镀层中石墨烯含量的变化呈现出尺寸不一的珊瑚状结构的微突,它们是由 Ni 和石墨烯的结合,并牢固地附着在基质上,使得材料能够有效地承受载荷抵抗摩擦,而且石墨烯本身特殊的二维结构加上优异的力学性能起到了润滑的作用。随着镀层中石墨烯含量的增加,镀层的磨损量逐渐减少,如图 12 所示。与 Ni 镀层相比, Ni-1.0GO 复合镀层的磨损质量损失量相较于 Ni 镀层减少 73.5%。当镀液中 GO 的含量超过一定值时,进入复合镀层的反而变少。这是因为镀液中 GO 含量过多时,会产生大量凝集现象,进入镀层中的凝集成的大微粒的石墨烯会使得表面形成沟壑,降低复合镀层硬度,增大摩擦系数,增大磨损程度。

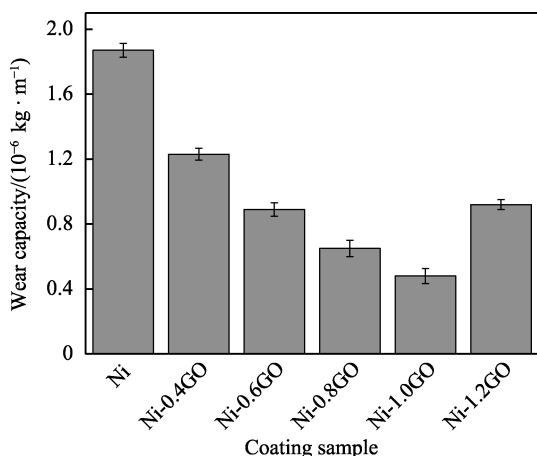


图 12 GO 浓度对 Ni-GO 复合镀层磨损量的影响

Fig.12 Effect of GO concentration on wear of Ni-GO composite coatings

## 2.6 Ni-GO 复合镀层的耐蚀性

测得不同 GO 浓度梯度下 Ni-GO 复合镀层的极化曲线如图 13 所示。从图 12 对比可得,不同 GO 浓度梯度下复合镀层的极化曲线都较 Ni 镀层的极化曲线向右下偏移。同时还可以看出,除了 Ni 镀层,其余复合镀层均出现了较为明显的钝化区域。从表 5 可以看出,不同石墨烯浓度的 Ni-GO 复合镀层相较于 Ni 镀层的腐蚀电位均向右发生了偏移,其中 Ni-1.0GO 复合镀层的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  ( $-0.5259\text{ V}$ ) 更正,同时腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  ( $3.715 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ ) 最小,钝化区更明显,可见在 GO 质量浓度为  $1.0\text{ g/L}$  的条件下复合镀层有较好的耐腐蚀性。

为了更加全面地测试 Ni-GO 复合镀层的耐腐蚀性,使浸泡在  $5\%\text{NaCl}$  溶液的各个复合镀层按照耐腐蚀性能测试的浸泡时间进行各镀层的称量计算,得到各镀层的腐蚀速率,如图 14 所示。可以看出,在  $0\sim 25\text{ h}$  内,各镀层的腐蚀速率增长的都比较快, Ni 镀层的腐蚀速率增长的最快,腐蚀速率与镀层内石墨烯的含

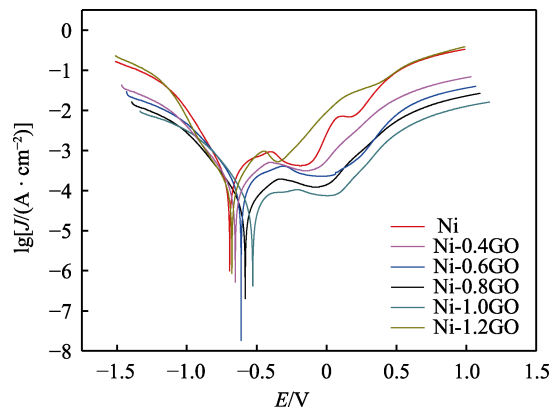


图 13 GO 浓度对 Ni-GO 复合镀层极化曲线的影响

Fig.13 Effect of GO concentration on polarization curve of Ni-GO composite coatings

表 5 各镀层在  $3.5\%\text{NaCl}$  中的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$

Tab.5 Self corrosion potential  $E_{\text{corr}}$  and self-corrosion current density  $J_{\text{corr}}$  of each coating in  $3.5\%\text{ NaCl}$

	Corrosion potential $E_{\text{corr}}/\text{V}$	Corrosion current density $J_{\text{corr}}/(10^{-6}\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni	-0.698 9	4.664
Ni-0.4GO	-0.649 2	4.429
Ni-0.6GO	-0.609 3	4.258
Ni-0.8GO	-0.585 3	4.104
Ni-1.0GO	-0.525 9	3.715
Ni-1.2GO	-0.674 9	4.437

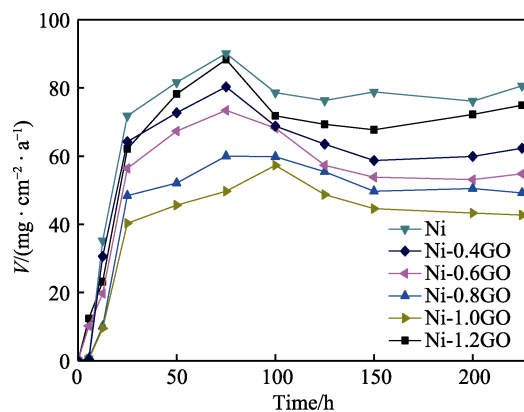


图 14 GO 浓度对 Ni-GO 复合镀层腐蚀速率的影响

Fig.14 Effect of GO concentration on corrosion rate of Ni-GO composite coatings

量有关,石墨烯含量变大,腐蚀速率逐渐减小,并趋于平稳。在  $25\sim 225\text{ h}$  内,镀层内部石墨烯均匀分布,使 Ni 沿着封闭填充低能 ( $111$ ) 平面生长的增加,以及 GO 的不渗透性阻碍活性介质渗透,从而延缓腐蚀速率,使镀层腐蚀速率增长速度变小,最后降低。接着腐蚀后期阶段,腐蚀镀层表面产生的物质导致基体的腐蚀速率呈现平稳态势。由于石墨烯的团聚作用,使得 Ni-1.2GO 条件下的复合镀层的腐蚀速率接近 Ni 镀层。

由不同 GO 浓度下的复合镀层的 SEM 扫描图也可以观察到, Ni-1.0GO 复合镀层晶粒细化, 石墨烯纳米薄片均匀分布在 Ni 基体中, 同时石墨烯固有的力学性能使复合材料的力学性能得到改善, 从而确保了更好的耐腐蚀性。与 Ni 镀层相比, Ni-1.0GO 复合镀层的腐蚀速率降低了 44.8%。此外, 由于加入石墨烯的尺寸较小, 可以填充 Ni 基体中的缝隙、微空洞, 阻止缺陷的生长, 使得  $\text{Cl}^-$  不会吸附在复合镀层的缺陷部位, 从而显著提高复合镀层的抗冲蚀腐蚀能力。石墨烯与 Ni 基体之间巨大的电位差也支持了复合镀层表面的钝化, 使得耐腐蚀能力增强。

### 3 结论

1) 通过正交试验得到 Ni-GO 制备的最佳工艺条件: GO 浓度为 1.0 g/L, 阴极电流密度为  $5 \text{ A/dm}^2$ , 镀液温度为  $60^\circ\text{C}$ , 电镀时间为 50 min。基于最优工艺条件下的镀层的硬度为 596.5HV, 沉积速率为  $6.583 \text{ g/(dm}^2\cdot\text{h)}$ 。

2) 随着镀液中 GO 浓度的增加, 复合镀层内石墨烯的含量先增加、后减少, Ni-GO 复合镀层的硬度、磨损量和摩擦系数均呈现先减后增的趋势。在 GO 的质量浓度为 1.0 g/L 时, 复合镀层中石墨烯含量达到最大 0.258%, Ni-1.0GO 复合镀层的硬度值最大为 596.5HV, 摩擦系数最小为 0.485, 磨损量最小, 相较于 Ni 镀层减小 73.5%。

3) 相比于纯 Ni 镀层, Ni-GO 复合镀层组织得到细化。在 GO 的质量浓度为 1.0 g/L 时, 复合镀层致密性最好。当继续增加时, 石墨烯发生严重的团聚现象, 产生较多凸起, 平整度变差。Ni-1.0GO 复合镀层的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  ( $-0.525 \text{ V}$ ) 更正, 同时腐蚀电流  $J_{\text{corr}}$  ( $3.715 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ) 最小, Ni-1.0GO 复合镀层的耐腐蚀性能提高最大。

### 参考文献:

- [1] 孟媛媛, 阚洪敏, 崔世强, 等. 镍基纳米复合镀层的研究进展[J]. 功能材料, 2020, 51(2): 2039-2044.  
MENG Yuan-yuan, KAN Hong-min, CUI Shi-qiang, et al. Research Progress of Ni-Based Nanocomposite Coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(2): 2039-2044.
- [2] 徐祥, 宋玲玲, 官雨柔, 等. 石墨烯增强金属基复合材料制备方法的研究进展[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(5): 24-31.  
XU Xiang, SONG Ling-ling, GUAN Yu-rou, et al. Research Progress in Preparation of Graphene Reinforced Metal Matrix Composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(5): 24-31.
- [3] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [4] DU Xu, SKACHKO I, BARKER A, et al. Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(8): 491-495.
- [5] NOVOSELOV K S, JIANG Z, ZHANG Y, et al. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene[J]. Science, 2007, 315(5817): 1379.
- [6] CHEN Juan-juan, LI Jian-liang, XIONG Dang-sheng, et al. Preparation and Tribological Behavior of Ni-Graphene Composite Coating under Room Temperature[J]. Applied Surface Science, 2016, 361: 49-56.
- [7] YASIN G, ARIF M, SHAKEEL M, et al. Exploring the Nickel-Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on Its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(7): 1701166.
- [8] 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.
- [9] HE Hong-kun, GAO Chao. General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(17): 5054-5064.
- [10] RAMANATHAN T, ABDALA A A, STANKOVICH S, et al. Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(6): 327-331.
- [11] KHALIL M W, SALAH ELDIN T A, HASSAN H B, et al. Electrodeposition of Ni-GNS-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings as Anticorrosion Film for Mild Steel in Neutral Environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 275: 98-111.
- [12] ZHANG Hong-gang, ZHANG Nan, FANG Feng-zhou. Fabrication of High-Performance Nickel/Graphene Oxide Composite Coatings Using Ultrasonic-Assisted Electrodeposition[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 62: 104858.
- [13] KUANG D, XU L, LIU L, et al. Graphene-Nickel Composites[J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 484-490.
- [14] 张倩, 任彦虹, 李娟, 等. 氧化石墨烯浓度对镍基/石墨烯复合材料摩擦性能、耐蚀性能及显微硬度的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(1): 21-26.  
ZHANG Qian, REN Yan-hong, LI Juan, et al. Effects of Graphene Oxide Concentration on Friction Properties, Corrosion Resistance and Microhardness of Nickel-Based/Graphene Composites[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(1): 21-26.
- [15] FAN Yi, HE Yi, LUO Ping-ya, et al. Pulse Current Electrodeposition and Properties of Ni-W-GO Composite Coatings[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 163(3): D68-D73.
- [16] QI Shao-jun, LI Xiao-ying, ZHANG Zhen-xue, et al.

- Fabrication and Characterisation of Electro-Brush Plated Nickel-Graphene Oxide Nano-Composite Coatings[J]. Thin Solid Films, 2017, 644: 106-114.
- [17] ZHOU Y, XIE F Q, WU X Q, et al. A Novel Plating Apparatus for Electrodeposition of Ni-SiC Composite Coatings Using Circulating-Solution Co-Deposition Technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699: 366-377.
- [18] BALAJI KRISHNA BHARATHI A, DIYAVASANTH P, SRIHARI S A, et al. Study of Graphene Coating with Metals and Metal Nano Composites[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 923(1): 012043.
- [19] 王云强, 雷卫宁, 沈宇, 等. 氧化石墨烯质量浓度对超临界镍基石墨烯复合电铸层性能的影响[J]. 机械工程材料, 2017, 41(8): 12-17.  
WANG Yun-qiang, LEI Wei-ning, SHEN Yu, et al. Effect of Graphene Oxide Mass Concentration on Properties of Nickel-Based Graphene Composite Electroforming Layer under Supercritical Condition[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2017, 41(8): 12-17.
- [20] 魏广宁. 石墨烯含量对 Ni-Co-石墨烯复合镀层微观结构和性能的影响[D]. 长春: 长春工业大学, 2020.  
WEI Guang-ning. Effects of Graphene Content on Microstructure and Properties of Ni-Co-Graphene Composite Coatings[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2020.
- [21] YASIN G, ARIF M, SHAKEEL M, et al. Exploring the Nickel-Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(7): 1701166.
- [22] 李优. 氧化石墨烯增强镍基纳米材料制备及微成形规律研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
LI You. Preparation and Micro-Forming of Ni-Based Nanomaterials Reinforced by Graphene Oxide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [23] 王晓春, 张希艳. 材料现代分析与测试技术[M]. 第 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2022.  
WANG Xiao-chun, ZHANG Xi-yan. Modern Materials Analysis and Testing Technology[M]. 2nd ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2022.
- [24] GB/T 13825—2008, 金属覆盖层 黑色金属材料热镀锌层 单位面积质量称量法[S].  
GB/T 13825—2008, Metallic coatings—Hot Dip Galvanized Coatings on Ferrous Materials—Gravimetric Determination of the Mass per Unit Area[S].
- [25] LI Xue-sha, SHEN Qian-qian, ZHANG Yu, et al. Wear Behavior of Electrodeposited Nickel/Graphene Composite Coating[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 119: 108589.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 254 页)

- [32] ECER G M, MEIER G H. Oxidation of High-Chromium Ni-Cr Alloys[J]. Oxidation of Metals, 1979, 13(2): 119-158.
- [33] OHASHI T, HARADA T. High-Temperature Oxidation of Fe-Cr-Al-Si Alloys Extruded into Honeycomb Structures [J]. Oxidation of Metals, 1996, 46(3): 235-254.
- [34] LILLERUD K P, KOFSTAD P. On High Temperature Oxidation of Chromium: I. Oxidation of Annealed, Thermally Etched Chromium at 800-1100 °C[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(11): 2397-2410.
- [35] GOLIGHTLY F A, STOTT F H, WOOD G C. The Relationship between Oxide Grain Morphology and Growth Mechanisms for Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y Alloys [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1979, 126(6): 1035-1042.
- [36] YAMAMOTO H, TANIGUCHI Y, NISHIYAMA K, et al. Composition-Oxygen Partial Pressure Diagram of the Cr-B-O Ternary System Based on the Standard Gibbs Energies of Formation of CrB<sub>4</sub>, CrB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> and CrBO<sub>3</sub> Determined by Solid Electrolyte[J]. Materials Transactions, 2021, 62(6): 821-828.

责任编辑: 刘世忠