

超临界技术在石墨烯量子点脉冲复合镀镍中的应用研究

李志贤¹, 雷卫宁^{1,2}, 房 聪¹, 陈 宁¹, 段韶岚¹

(1. 江苏理工学院机械工程学院, 江苏 常州 213000;

2. 江苏省先进材料设计与增材制造重点实验室, 江苏 常州 213000)

[摘要] 为了适应目前航空航天、汽车以及高端设备制造业迅速发展的环境,以具有独特性能的石墨烯量子点(GQDs)作为第二相添加物,采用超临界脉冲电沉积技术制备Ni基纳米复合镀层,探究了超临界条件下脉冲频率对复合镀层的微观结构和耐腐蚀性、显微硬度、耐磨性等性能的影响。结果表明:在超临界条件下脉冲频率为2 000 Hz时,所制备镀层的微观结构呈致密化和均匀化,并且呈现出更好的球状度。XRD检测显示,超临界条件可以改变结晶的择优取向,合适的脉冲频率可以细化镀层晶粒,减小晶粒尺寸。当在超临界条件下脉冲频率为2 000 Hz时,所制备镀层各项性能更为优异。电化学试验研究表明,其容抗弧半径最大、自腐蚀电位最高、腐蚀电流密度最低以及容抗模量最大,耐腐蚀性最为优异。2 000 Hz脉冲频率所制备镀层其显微硬度最高,达到835.4 HV_{2N},且具有最优的耐磨性,磨痕截面积为1 582 μm²,显微硬度和磨痕截面积分别为脉冲频率为100,1 000,3 000 Hz和常温常压所制备镀层的126%、107%、121%和134%以及47.6%、57.1%、71.5%和44.3%。在超临界条件下,2 000 Hz脉冲频率所制备的石墨烯量子点复合镀层具有较为优异的耐腐蚀性和耐磨性。

[关键词] 脉冲频率; 超临界电沉积; 石墨烯量子点; 微观结构; 性能

[中图分类号] TQ153.2 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2023.0064

[文章编号] 1001-1560(2023)03-0091-07

Application of Supercritical Technology in Pulse Composite Nickel Plating of Graphene Quantum Dots

LI Zhi-xian¹, LEI Wei-ning^{1,2}, FANG Cong¹, CHEN Ning¹, DUAN Shao-lan¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213000, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Material Design and Additive Manufacturing, Changzhou 213000, China)

Abstract: In order to adapt to the current rapid development of aerospace, automotive, and high-end equipment manufacturing industries, using graphene quantum dots (GQDs) with unique properties as the second phase additive, Ni-based nanocomposite coatings were prepared by supercritical pulse electrodeposition technology. The effect of pulse frequency on the microstructure, corrosion resistance, microhardness, wear resistance and other properties of composite coatings under supercritical conditions was investigated. Results showed that when the pulse frequency was 2 000 Hz under supercritical conditions, the microstructure of the prepared coating was densified and uniform, with better sphericity. XRD results showed that supercritical conditions could change the preferred orientation of crystallization and the appropriate pulse frequency could refine the coating grains and reduce the grain size. At a pulse frequency of 2 000 Hz under supercritical conditions, the properties of the prepared coating were more excellent. Electrochemical experiments showed that it had the largest capacitive arc radius, the highest self-corrosion potential, the lowest corrosion current density, and the largest capacitive modulus, so the coating had the most excellent corrosion resistance. The coating prepared at 2 000 Hz pulse frequency had the highest microhardness, reaching 835.4 HV_{2N}, and had the best wear resistance with a wear scar cross-sectional area of the coating of 1 582 μm². The microhardness and wear scar cross-sectional area were 126%, 107%, 121% and 134%, and 47.6%, 57.1%, 71.5% and 44.3% of the coatings prepared with pulse frequencies of 100, 1 000, 3 000 Hz and under room temperature and pressure, respectively. Under supercritical conditions, the graphene quantum dot composite coating prepared at a pulse frequency of 2 000 Hz had excellent corrosion resistance and wear resistance.

Key words: pulse frequency; supercritical electrodeposition; graphene quantum dot; microstructure; properties

[收稿日期] 2022-09-12

[基金项目] 国家自然科学基金(51975264);江苏省研究生实践创新计划(SJ CX21_1310)资助

[通信作者] 雷卫宁(1963-),教授,博士,主要研究方向为精密特种加工、先进(再)制造工艺与装备等,E-mail:leiweining@jst.edu.cn

0 前言

近年来,为了满足工业生产的环境和需求,利用电沉积技术在金属基体上沉积强化镀层已经得到广泛应用。其中,镍镀层因其高硬度、高耐磨性和耐腐蚀性强,应用尤其广泛。在镀层中沉积中性粒子(如氮化物、碳化物等)可以改善晶粒生长过程,有效改善镀层的力学性能和化学性能^[1-3],因此出现了不少镍基复合镀层^[4]。刘冬梅等^[5]采用磁场辅助电沉积法在低碳钢表面上制备了纯 Ni 镀层和 Ni-纳米 SiC 复合镀层,发现 Ni-纳米 SiC 复合镀层的显微硬度更高,并且具有更强的耐磨性。李兵等^[6]利用电沉积的方法在碳素钢基体表面分别制备了石墨烯/镍复合镀层及纯镍镀层,发现将石墨烯引入镍镀层中,可以有效细化晶粒,改变沉积顺序,提高复合镀层的显微硬度。

石墨烯量子点作为一种新型的零维碳基材料,由于其尺寸原因^[7-9],具有明显的量子限域效应和边带效应,也使得石墨烯量子点具有更多新兴的物理化学性质(如化学惰性、优异的水溶性)。超临界流体技术^[10]通过合理的体系温度、压力和合适表面活性剂,使电沉积液形成优良的乳化体系,使电沉积体系具有更好的传质性能,有效分离第二项添加物。脉冲电沉积^[11]相比于直流电沉积,所制备镀层有着残余应力^[12]低、表面光滑以及镀层与基体金属结合紧密等优点。

本工作在超临界 CO₂ 流体辅助下,以石墨烯量子点为第二相添加物,脉冲电沉积石墨烯量子点 Ni 基复合镀层(Ni-GQDs),研究脉冲频率和超临界条件对 Ni-GQDs 复合镀层表面形貌、晶粒大小、力学性能和化学性能的影响。

通过前期正交试验^[13]的研究,初步确定其余最优脉冲参数为电流密度 6 A/dm²;占空比 0.75;施镀时间 60 min,在探究脉冲频率对于 Ni-GQDs 复合镀层影响时使用以上参数。

1 试验

1.1 试样制备

超临界 CO₂ 辅助电沉积装置如图 1 所示。其中冷却系统、测温装置、控温装置和气压泵满足超临界电镀工作所需温度要求和压力要求。本试验阴极材料为 20 mm×20 mm 的紫铜板,阳极材料为 25 mm×25 mm 的纯度为 99.9%(质量分数)的镍板,阴阳两极之间距离为 20 mm。紫铜板经过除锈、除油、除氧化膜、砂纸打磨(1 200~5 000目)、抛光,镍板经过除锈、除油、除氧化膜后,使用绝缘胶分别将紫铜板和镍板固定在工作阴极和阳极上,

并保证阴阳两极板面通电良好。所选用的表面活性剂为 TMN 表面活性剂^[14],采用 EMS-12 分体式磁力搅拌器和春霖超声波清洗机在施镀前将镀液充分搅拌均匀以及将镀液中的石墨烯量子点充分分散。单脉冲超临界石墨烯量子点复合镀层(Ni-GQDs-I、Ni-GQDs-II、Ni-GQDs-III、Ni-GQDs-IV、Ni-GQDs-V)的镀液配方和不同工艺参数分别见表 1 和表 2。

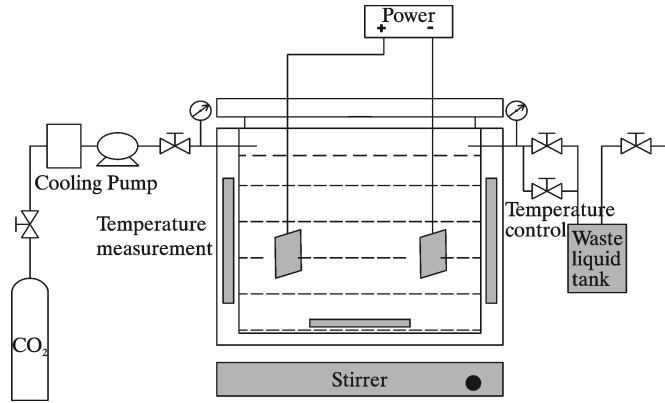


图 1 超临界 CO₂ 流体电沉积试验装置

Fig. 1 Supercritical CO₂ fluid electrodeposition experimental device

表 1 镀液配方

Table 1 Bath formula

药品	用量/(g·L ⁻¹)
GQDs	1.50
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300.00
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30.00
H ₃ BO ₃	35.00
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	0.20
TMN 表面活性剂	0.15

表 2 工艺参数

Table 2 Process parameters

工艺参数	样品		
	Ni-GQDs-I	Ni-GQDs-II	Ni-GQDs-III
频率/Hz	100	1 000	2 000
电流密度/(A·dm ⁻²)	6	6	6
占空比	0.75	0.75	0.75
施镀时间/min	60	60	60
压力/MPa	10	10	10
温度/°C	50	50	50

工艺参数	样品	
	Ni-GQDs-IV	Ni-GQDs-V
频率/Hz	3 000	2 000
电流密度/(A·dm ⁻²)	6	6
占空比	0.75	0.75
施镀时间/min	60	60
压力/MPa	10	常压
温度/°C	50	常温

1.2 分析与表征

采用 Sigma-500 扫描电子显微镜对镀层表面进行微观形貌观察;用 X'PERT POWDER X 射线衍射仪对镀层进行镍结晶择优取向测试,采用 Cu 靶,扫描范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$,步长为 $0.013 130 3^{\circ}$;HXD-1000TMS/LCD 数字式显微硬度计对镀层进行硬度测试,每个试样选取 5 个处于不同位置的点进行测试,这 5 个点的平均值为该试样的硬度值;以 CHI760E 电化学工作站对镀层进行 Nyquist 谱、Tafel 极化曲线和 Bode 谱的测试;用 Nanovea TRB 摩擦磨损试验机对镀层进行耐磨性测试,选用直径 6 mm 的钢球为磨件,转速为 150 r/min,载荷为 5 N,试验时间为 10 min 进行试验;以 Nanovea PS50 光学轮廓仪对磨痕进行表面形貌扫描,扫描区域为 $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$,步长为 $5 \mu\text{m}$,扫描速率为 3.33 mm/s 。

2 结果与讨论

2.1 脉冲频率和超临界条件对镀层微观结构的影响

2.1.1 脉冲频率和超临界条件对镀层微观形貌的影响

图 2a~图 2d 为超临界条件下不同脉冲频率所制

备的 Ni-GQDs 复合镀层的表面 1 000 倍 SEM 形貌。由图 2a~图 2d 可知,当单脉冲频率为 100 Hz 时, Ni-GQDs 复合镀层粒度不均,表面致密度不高。当频率提高到 1 000 Hz 时, Ni-GQDs 复合镀层颗粒分布变得均匀,表面致密度变高。当超临界条件下频率提高到 2 000 Hz 时, Ni-GQDs 复合镀层表面致密度进一步提高且展现出较好的球状度,粒度分布更为均匀。当频率提高到 3 000 Hz 时, Ni-GQDs 复合镀层表面致密度有所降低,晶粒粗大且分布不均。这是因为当脉冲频率较小时,单个脉冲周期时间较长,因此单段电流导通时间较长,阴极附近所消耗镍离子无法得到及时补充,产生了严重的浓度极化,出现了粒度分布不均、表面致密度不高等问题。随着脉冲频率的提高,脉冲周期变短,阴极附近所消耗的镍离子得到及时补充,因此表面致密度高,镀层颗粒分布均匀。然而,在较高的脉冲频率下,单个脉冲周期极短,在每个脉冲周期开始时,峰值电流密度远大于平均电流密度,大量镍离子被瞬间消耗,阴极附近出现浓度极差,频率较高的大电流密度导致晶粒粗大,浓度极差导致镀层表面粒度分布不均。

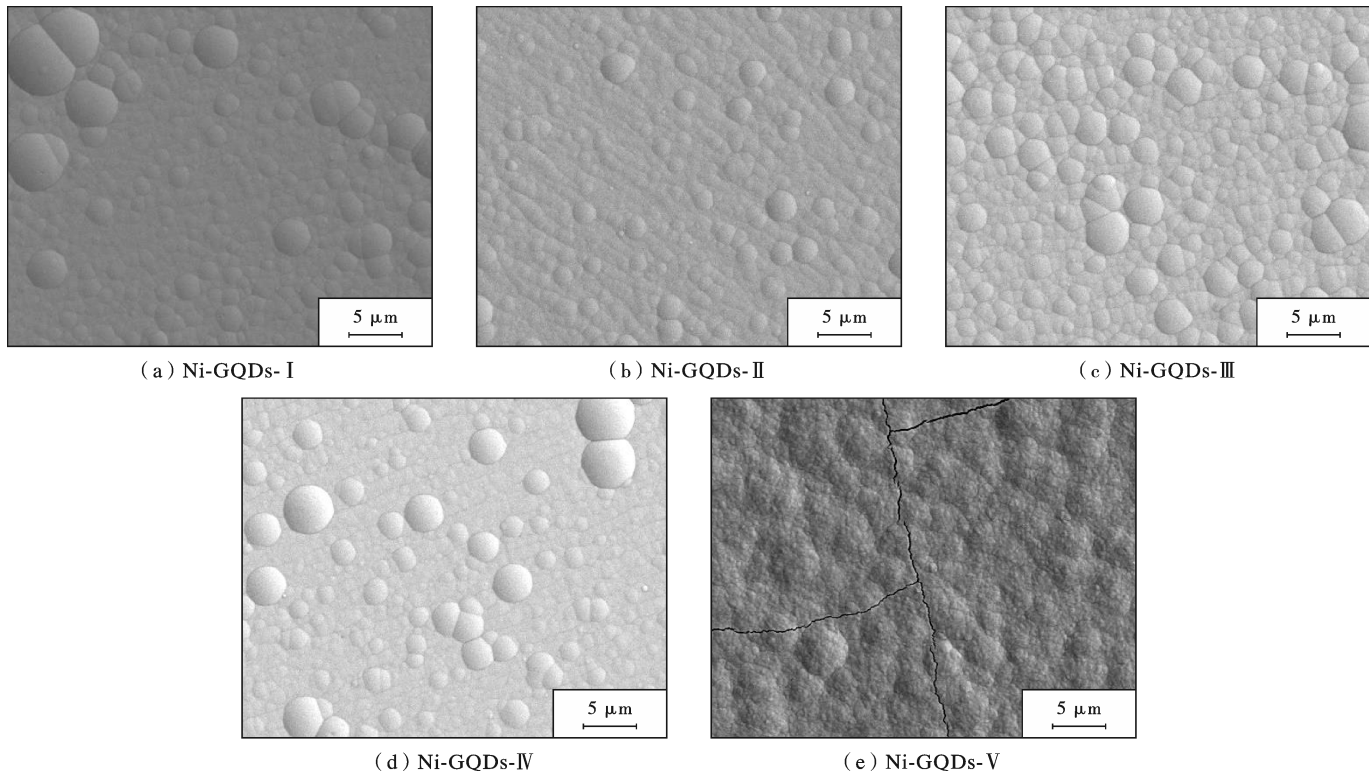


图 2 不同 Ni-GQDs 复合镀层表面 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of Ni-GQDs composite coatings

由图 2e 可知,在常温常压下制备的 Ni-GQDs-V 复合镀层,其表面致密度不高,粒度分布不均且出现了明显的裂纹,表面质量较差。造成此现象的原因为

在常温常压下,石墨烯量子点出现了团聚现象,以较大的体积进入复合镀层,导致结晶时应力过大,产生裂纹,也使得复合镀层晶粒过大,降低了表面质量。

2.1.2 脉冲频率和超临界条件对镀层的镍结晶择优取向的影响

图3为Ni-GQDs复合镀层的XRD谱,观察XRD谱发现,Ni-GQDs复合镀层的Ni的衍射峰位置都相同,各衍射峰所对应晶面依次为(111),(200)和(222)。由衍射峰所对应晶面可知,Ni的晶体结构为面心立方结构。相较于超临界条件下制备的其他Ni-GQDs复合镀层,常温常压下制备的Ni-GQDs-V复合镀层在(111)面和(200)面衍射强度低于其他Ni-GQDs复合镀层,在(222)面衍射强度明显高于超临界条件下的Ni-GQDs复合镀层,在(222)面呈现择优取向,说明超临界条件下,石墨烯量子点得到充分分散,没有出现团聚现象,石墨烯量子点的分散状态对镍自由结晶的过程有所影响,能够改变电沉积时镍形核长大的过程。

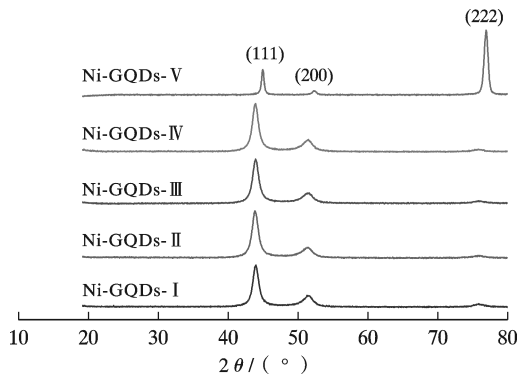


图3 Ni-GQDs复合镀层XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of Ni-GQDs composite coatings

根据衍射峰宽度和Scherrer公式 $D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta}$ [15]

求得镀层晶粒尺寸见表3,式中 K 取0.89, γ 取0.154 056 nm。

表3 镀层晶粒尺寸

Table 3 Coating grain size

样品	D / nm
Ni-GQDs-I	38.7
Ni-GQDs-II	34.2
Ni-GQDs-III	27.6
Ni-GQDs-IV	33.2
Ni-GQDs-V	43.2

由表3可知,超临界条件下随着脉冲频率的增加,Ni-GQDs复合镀层的晶粒大小先减小后增大,当脉冲频率为2 000 Hz时,Ni-GQDs复合镀层的晶粒尺寸最小。因为合适的脉冲频率可以在镍形核过程中有效补充阴极附近的镍离子,减少浓度极差,使得镀层晶粒细化,晶粒尺寸得以减小。在常温常压下制备的Ni-GQDs-V复合

镀层晶粒尺寸最大,因为常温常压下石墨烯量子点无法充分分散,产生团聚,使得复合镀层晶粒尺度较大。

2.2 脉冲频率和超临界条件对镀层耐腐蚀性和力学性能的影响

2.2.1 脉冲频率和超临界条件对镀层耐腐蚀性的影响

图4为超临界条件下不同脉冲频率所制备的Ni-GQDs复合镀层在3.5%的NaCl溶液中的Nyquist谱、Tafel极化曲线和Bode谱结果。由图4a Nyquist谱可知,容抗弧半径大小如下: Ni-GQDs-V < Ni-GQDs-I < Ni-GQDs-II < Ni-GQDs-IV < Ni-GQDs-III,在常温常压下制备的Ni-GQDs-V容抗弧半径最小,在超临界条件下制备的Ni-GQDs复合镀层随着频率变大,Ni-GQDs复合镀层的阻抗开始增加,当频率增加到2 000 Hz时,复合镀层阻抗值达到最大,耐腐蚀性最优,频率继续增加到3 000 Hz,复合镀层阻抗值逐渐下降,镀层耐腐蚀性发生恶化。由图4b Tafel极化曲线和表4 Tafel拟合结果可知,Ni-GQDs-III复合镀层的自腐蚀电位为-262 eV,腐蚀电流密度为 9.865×10^{-6} A/cm²,相较于其他镀层,其自腐蚀电位最高,腐蚀电流密度最低,其腐蚀电流密度分别为Ni-GQDs-I、Ni-GQDs-II、Ni-GQDs-IV和Ni-GQDs-V复合镀层的69%、76%、83%和19%,表明Ni-GQDs-III复合镀层表现出更为优异的耐腐蚀性。由Bode谱图4c可知,5种Ni-GQDs复合镀层均只有一个相位角峰,与Nyquist谱中Ni-GQDs复合镀层均只出现一个容抗弧相一致。由Bode谱图4d可知,Ni-GQDs-III复合镀层的容抗模量大于其余Ni-GQDs复合镀层的,进一步说明Ni-GQDs-III复合镀层的耐腐蚀性更为优异。

表4 Tafel拟合结果

Table 4 Tafel fitting results

样品	频率/Hz	加工条件	E_{corr} /eV	$J_{\text{corr}}/(10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni-GQDs-I	100	超临界	-293	14.260
Ni-GQDs-II	1 000	超临界	-280	13.060
Ni-GQDs-III	2 000	超临界	-262	9.865
Ni-GQDs-IV	3 000	超临界	-324	11.870
Ni-GQDs-V	2 000	常温常压	-308	52.550

通过ZSimpWin对Nyquist谱和Bode谱进行拟合电路分析,等效电路模型如图5所示,图5中 R_1 为镀液电阻、 C_c 为镀层电容、 R_2 为镀层电阻,拟合结果如表5所示,Ni-GQDs复合镀层的电阻随着频率的提高先增大后减小,呈倒U形,频率为2 000 Hz时,Ni-GQDs复合镀层电阻最小,耐腐蚀性最优异。

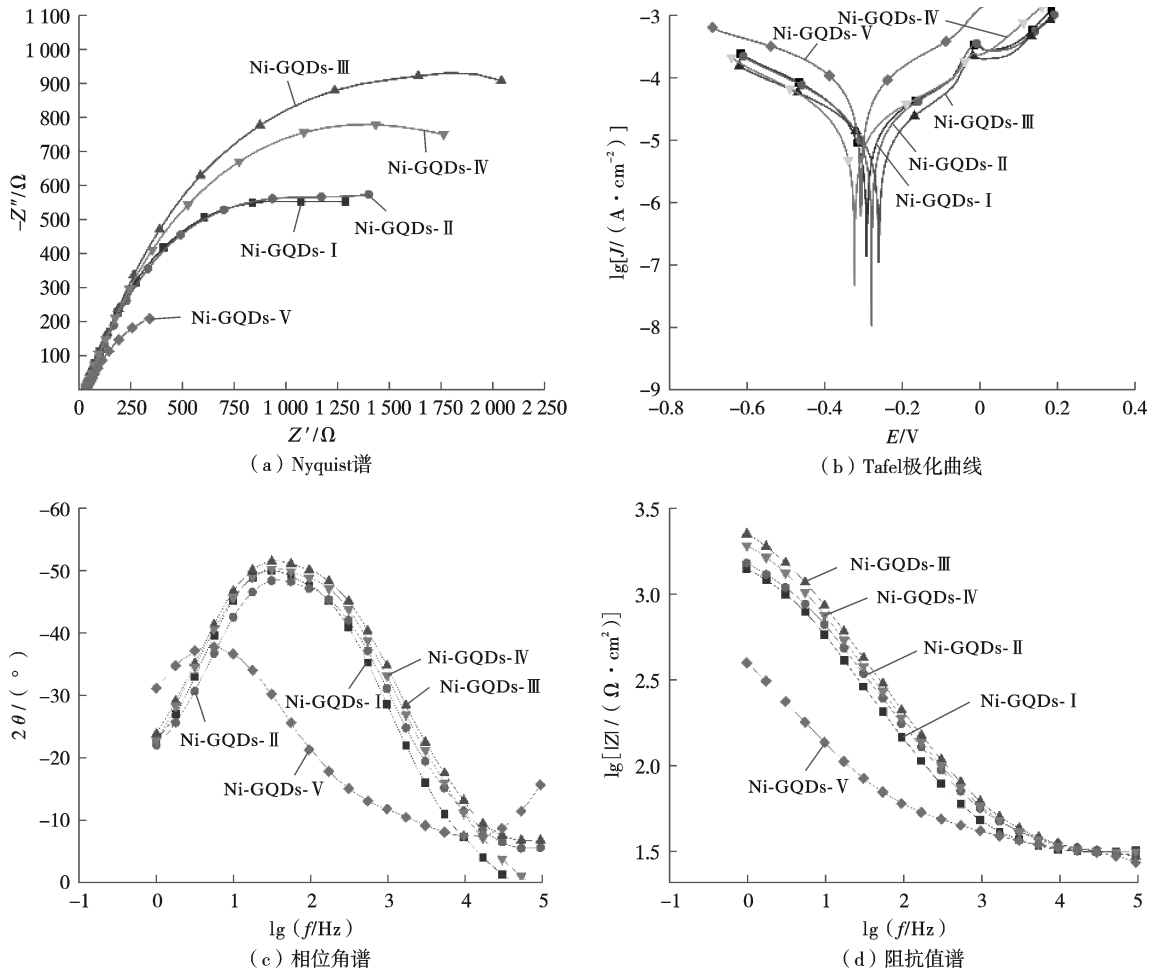


图4 Ni-GQDs复合镀层Nyquist谱、Tafel极化曲线、Bode相位角谱和Bode阻抗值谱

Fig. 4 Nyquist spectrum, Tafel polarization curve, Bode Phase Angle map and Bode impedance Value map

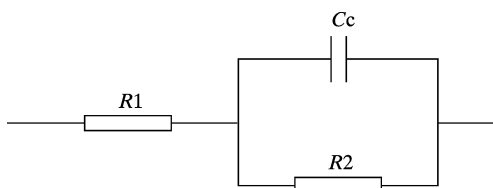


图5 等效电路模型

Fig. 5 Equivalent circuit fitting results

表5 等效电路拟合结果

Table 5 Equivalent circuit fitting results

样品	R1/(Ω·cm ²)	R2/(Ω·cm ²)
Ni-GQDs-I	31.11	1 841
Ni-GQDs-II	30.84	2 026
Ni-GQDs-III	30.35	3 233
Ni-GQDs-IV	30.94	2 673
Ni-GQDs-V	30.95	1 633

造成该现象的原因如下,在石墨烯量子点掺入镀层后可以作为屏障来阻止腐蚀性物质,石墨烯量子点在镀层中均匀分布后,一层层叠加的石墨烯量子点可以形成一道保护膜而延缓氯离子和氧气等腐蚀介质的

渗入,一定程度上对阴极反应产生抑制,降低阴极反应的速率。当脉冲频率较低或者较高时,阴极附近出现浓度极差,产生镀层的晶粒粗大、粒度分布不均或者表面致密度不高等问题,石墨烯量子点无法均匀分布在镀层表面,镀层局部保护膜较为薄弱,腐蚀介质可以从此处较为容易地渗入镀层,导致复合镀层耐腐蚀性变差。当在常温常压下进行脉冲电沉积时,镀液中的石墨烯量子点产生团聚现象,使得镀层致密度不高,腐蚀介质容易渗入镀层,导致复合镀层耐腐蚀性变差。

2.2.2 脉冲频率和超临界条件对镀层显微硬度的影响

脉冲频率对Ni-GQDs复合镀层显微硬度的影响如图6。由图6可知,随着脉冲频率的提高,Ni-GQDs复合镀层的显微硬度呈现出先增大后减小的趋势,为倒U形。当超临界条件下脉冲频率为2 000 Hz时,所制备镀层Ni-GQDs-III硬度最高,达到835.4 HV_{2N},分别是Ni-GQDs-I、Ni-GQDs-II和Ni-GQDs-IV复合镀层的126%、107%和121%。这是因为脉冲频率为2 000 Hz时,镀层结晶最为致密,球状度最好,晶粒最为细化,因此具有最高的显微硬度。在常温常压下制备的

Ni-GQDs-V复合镀层显微硬度最低,Ni-GQDs-III复合镀层的显微硬度是其显微硬度的134%。这是因为常温常压下石墨烯量子点的团聚问题,使得复合镀层表面致密度和球状度都较差,且晶粒粗大,镀层表面容易产生塑性变形,因此Ni-GQDs-V复合镀层硬度较小。根据经典的Archard定律^[16],磨损率与材料的显微硬度呈反比,因此超临界条件下脉冲频率为2000 Hz时,Ni-GQDs复合镀层的磨损率最小。

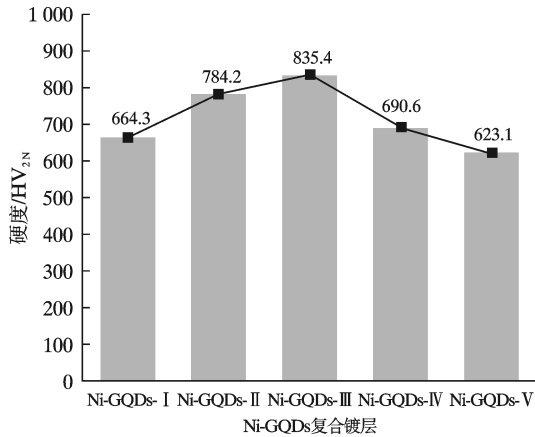


图6 Ni-GQDs复合镀层的显微硬度

Fig. 6 Microhardness of Ni-GQDs Composite Coatings

2.2.3 脉冲频率和超临界条件对镀层耐磨性的影响

不同脉冲频率制备出的Ni-GQDs复合镀层的磨痕3D图及其截面图如图7所示,根据磨痕截面图计算得到镀层的磨痕最大深度、磨痕截面积和体积磨损量如表6所示。由图7和表6可知,随着脉冲频率的增加,Ni-GQDs复合镀层的磨痕截面积和体积磨损量先减小后增大,Ni-GQDs-III复合镀层的磨痕截面积和体积磨损量最小,分别为Ni-GQDs-I、Ni-GQDs-II和Ni-GQDs-IV复合镀层的47.6%、57.1%和71.5%,表明Ni-GQDs-III具有更为优异的耐磨性。在超临界条件下,最大磨痕深度除Ni-GQDs-I复合镀层的比较深外,其余Ni-GQDs复合镀层相差不大。在常温常压下制备的Ni-GQDs-V复合镀层相较于超临界条件下制备的Ni-GQDs复合镀层,其磨痕截面积和体积磨损量均最大,且磨痕深度最深,表明Ni-GQDs-V复合镀层的耐磨性相较于其他Ni-GQDs复合镀层的较差。Ni-GQDs-III具有更为优异的耐磨性是由于在超临界条件下脉冲频率为2000 Hz时,制备所得复合镀层的晶粒更为细化,表面更为平整,镀层内部结构更为致密,摩擦时有更大的接触面积产生横向剪切力。

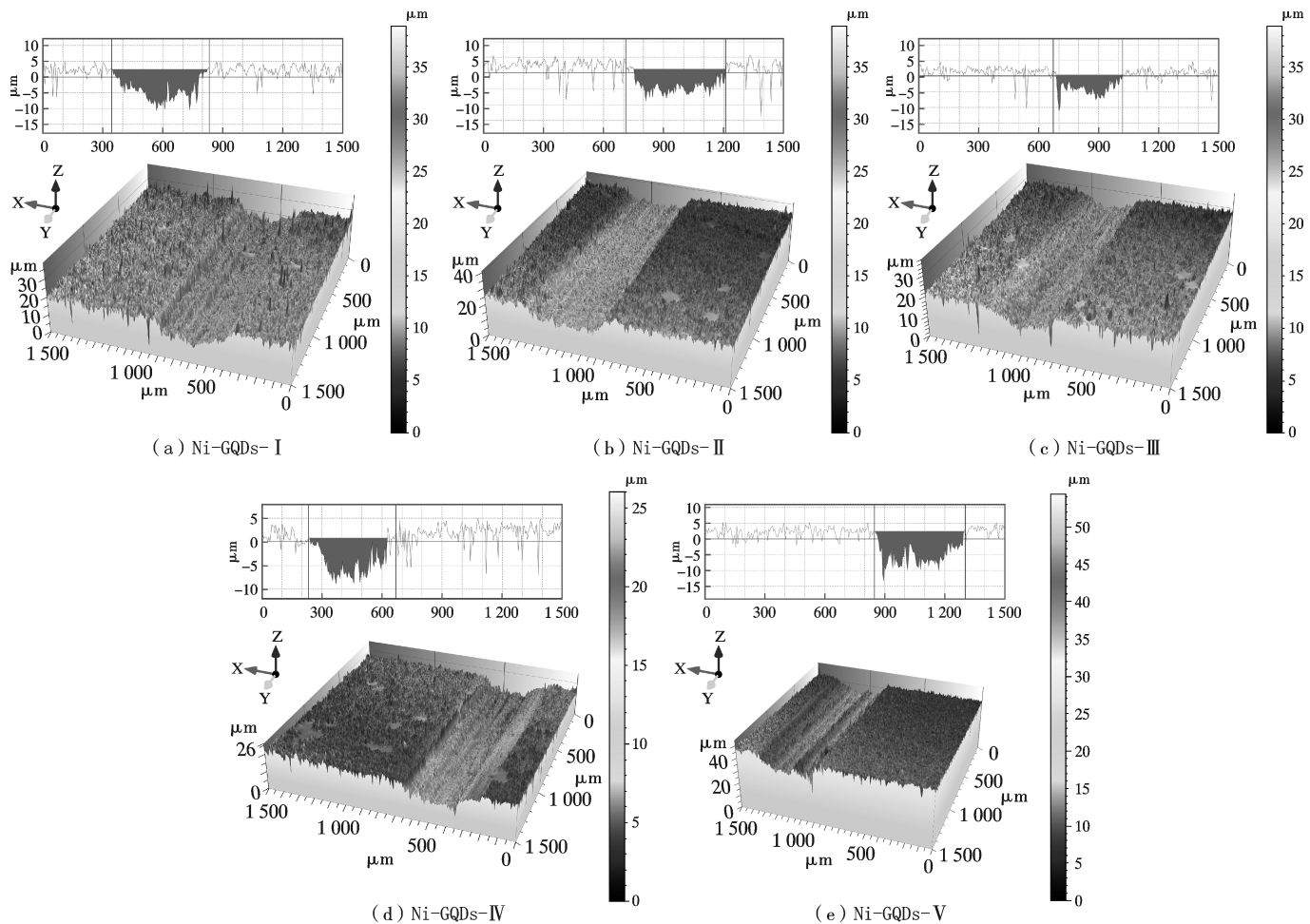


图7 Ni-GQDs复合镀层磨痕3D图和磨痕截面图

Fig. 7 3D images and cross-sectional views of the wear scar of the graphene quantum dots composite coating

表6 镀层的磨痕最大深度、磨痕截面积、体积磨损量

Table 6 The maximum depth of wear scars, cross-sectional area of wear scars, and volumetric wear of the coatings

样品	频率/ Hz	加工 条件	磨痕最大 深度/ μm	磨痕截 面积/ μm^2	体积磨损量/ μm^3
Ni-GQDs-I	100	超临界	13.3	3 322	3.322×10^{-7}
Ni-GQDs-II	1 000	超临界	10.4	2 771	2.771×10^{-7}
Ni-GQDs-III	2 000	超临界	11.6	1 582	1.582×10^{-7}
Ni-GODs-IV	3 000	超临界	9.8	2 212	2.212×10^{-7}
Ni-GODs-V	2 000	常温常压	16.0	3 575	3.575×10^{-7}

3 结论

(1)通过 1000 倍的 SEM 扫描电镜观察发现,在超临界条件下脉冲频率为 2 000 Hz 时,Ni-GQDs 复合镀层晶粒最为细化,镀层结晶更为致密,镀层呈现出更好的球状度。

(2)XRD 测试结果表明,超临界条件可以改变晶粒的择优取向,脉冲频率不改变 Ni-GQDs 复合镀层的晶体结构和择优取向,超临界条件和合适的脉冲频率(2 000 Hz)可以减小晶粒尺寸。

(3)电化学腐蚀测试结果表明,超临界条件可以有效地提高 Ni-GQDs 复合镀层的耐腐蚀性,在超临界条件下当脉冲频率为 2 000 Hz 时,Ni-GQDs 复合镀层的腐蚀速率和腐蚀倾向均为最小,且镀层电阻最大,镀层展现出最为优异的耐腐蚀性。

(4)显微硬度和耐磨性测试结果表明,在超临界条件下脉冲频率为 2 000 Hz 时,Ni-GQDs 复合镀层硬度明显高于其他 Ni-GQDs 复合镀层,且磨痕截面积仅为 Ni-GQDs-I、Ni-GQDs-II、Ni-GODs-IV 和 Ni-GODs-V 复合镀层的 47.6%、57.1%、71.5%和 44.3%,表明在超临界条件下脉冲频率为 2 000 Hz 时,Ni-GQDs 复合镀层在硬度和耐磨性方面优于其余 Ni-GQDs 复合镀层。

[参 考 文 献]

[1] XIANG T F, DING S B, LI C, et al. Effect of current density on wettability and corrosion resistance of superhydrophobic nickel coating deposited on low carbon [J]. Materials and Design, 2017, 114: 65-72.

[2] WEI Y K, LI Y J, ZHANG Y, et al. Corrosion resistant nickel coating with strong adhesion on AZ31B magnesium alloy prepared by an in-situ shot-peening-assisted cold spray [J]. Corrosion Science, 2018, 138: 105-115.

[3] 江星新,卢耀军,李欣彤,等.脉冲电镀 Ni 镀层参数影响及耐腐蚀机理[J].有色金属科学与工程, 2022, 13(1): 52-59.

JIANG X X, LU Y J, LI X T, et al. Parameter influence and corrosion resistance mechanism of Ni coatings under pulse electroplating [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2022, 13(1): 52-59.

[4] YOUSEFI E, SHARAFI S, IRANNEJAD A. Microstructure, tribological behavior and magnetic properties of Fe-Ni-TiO₂ composite coatings synthesized via pulse frequency variation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(12): 3 800-3 813.

[5] 刘冬梅,夏法锋,刘文庆,等.磁场辅助电沉积镍-纳米碳化硅复合镀层及其性能[J].电镀与涂饰, 2022, 41(19): 1 356-1 360.

LIU D M, XIA F F, LIU W Q, et al. Magnetic field assisted electrodeposition of Ni-sic composite coating and its Properties [J]. Electroplating and Finishing, 2022, 41(19): 1 356-1 360.

[6] 李兵,陈喆,刘兰徽,等.石墨烯增强相对镍基复合镀层的强化作用及镀层制备[J].材料保护, 2022, 55(4): 40-45.

LI B, CHEN Z, LIU L W, et al. Preparation of graphene enhanced Ni-base composite coatings [J]. Materials Protection, 2022, 55(4): 40-45.

[7] 郭峤志,杨振华,张月霞,等.基于柠檬酸的石墨烯量子点的制备及其应用[J].应用化学, 2022, 39(6): 888-899.

GUO J Z, YANG Z H, ZHANG Y X, et al. Synthesis and Applications of Graphene Quantum Dots Derived from Citric Acid [J]. Applied Chemistry, 2022, 39(6): 888-899.

[8] ZHU J Y, WANG L X, GAN X M, et al. Graphene quantum dot inlaid carbon nanofibers: Revealing the edge activity for ultrahigh rate pseudocapacitive energy storage [J]. Energy Storage Materials, 2022, 47: 158-166.

[9] LI S Y, HE L. Recent progresses of quantum confinement in graphene quantum dots [J]. Frontiers of Physics, 2021, 17(3): 33 201.

[10] Vorobei A M, Parenago O O. Using Supercritical Fluid Technologies to Prepare Micro and Nanoparticles [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021, 95(3): 407-417.

[11] 徐义库,范铭远,罗宇晴,等.脉冲电沉积 SiC/TiN 颗粒增强 Ni-Mo 纳米复合镀层研究[J].稀有金属材料与工程, 2021, 50(5): 1 656-1 664.

XU Y K, FAN M Y, LUO Y Q, et al. SiC/TiN Particles Reinforced Ni-Mo Nanocomposite Coating Prepared by Pulse Electrodeposition [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(5): 1 656-1 664.

[12] 张新房,向思奇,易坤,等.脉冲电流调控金属固体中的残余应力[J].金属学报, 2022, 58(5): 581-598.

- resistance of fluorescently labeled copper materials in simulated cooling water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(4): 28-34.
- [18] WANG D P, ZHANG D Q, LEE K Y, et al. Performance of AA5052 alloy anode in alkaline ethylene glycol electrolyte with dicarboxylic acids additives for aluminium-air batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 297: 464-471.
- [19] LIU J, WANG D P, ZHANG D Q, et al. Synergistic effects of carboxymethyl cellulose and ZnO as alkaline electrolyte additives for aluminium anodes with a view towards Al-air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 335: 1-11.
- [20] PAREEK S, JAIN D, HUSSAIN S, et al. A new insight into corrosion inhibition mechanism of copper in aerated 3.5wt.% NaCl solution by eco-friendly imidazopyrimidine dye: experimental and theoretical approach [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 725-742.
- [21] 高冬梅,白洁,闫国辉.新型苯并三氮唑离子液体的合成及其对铜缓蚀性能的研究[J].*化学与黏合*,2018,40(1):54-57.
- GAO D M, BAI J, YAN G H. The Study on Synthesis of New Benzotriazole Ionic Liquids and Its Corrosion Inhibition for Brass [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2018, 40(1): 54-57.
- [22] SHA J Y, GE H H, WAN C, et al. Corrosion inhibition behaviour of sodium dodecyl benzene sulphonate for brass in an Al₂O₃ nanofluid and simulated cooling water [J]. *Corrosion Science*, 2019, 148: 123-133.
- [23] Tasić Ž Z, Mihajlović M B P, Radovanović M B, et al. Cephadrine as corrosion inhibitor for copper in 0.9% NaCl solution [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1: 159: 46-54.
- [24] 罗雪,荆川,黄海军,等.规整有机分子自聚集体对铜的高效缓蚀的研究[J].*化工学报*,2020,71(10):4733-4749.
- LUO X, JING C, HUANG H J, et al. Study on highly efficient corrosion inhibition of copper by regular self-aggregates of organic molecule [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(10): 4733-4749.
- [25] FATEH A, M. ALIOFKHAZRAEI AND A. R. REZVANIAN. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020,13(1):481-544.
- [26] Simonović A T, Tasić Ž Z, Radovanović M B, et al. Influence of 5-Chlorobenzotriazole on Inhibition of Copper Corrosion in Acid Rain Solution. [J]. *ACS Omega*,2020,5(22):12832-12841. [编校:宋媛]

(上接第80页)

- [15] 刘建局.纯铜铝铁共渗的实验研究[D].上海:上海交通大学,2008.
- LIU J J. Experimental study on the copper Fe -aluminizing [D].Shanghai:Shanghai Jiao Tong University,2008.
- [16] 袁庆龙,苏永安.纯铜表面 Al-Ni 基自熔合金粉末共渗研究[J].*太原理工大学学报*,2002,33(3):320-323.
- YUAN Q L,SU Y A.Multielement penetration of Al and Ni-based self-fusion alloy powder on the surface of pure copper[J].*Journal of Taiyuan University of Technology*,2002,33(3):320-323.
- [17] 李涌泉.TiAl 合金表面 Si-Al-Y 共渗层的组织与性能研究[D].西安:西北工业大学,2014.
- LI Y Q. Microstructure and performance of Si-Al-Y co-deposition coating on the surface of TiAl alloy[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University,2014.
- [18] LI Y Q, XIE F Q, WU X Q. Microstructure and high temperature oxidation resistance of Si-Y co-deposition coatings prepared on TiAl alloy by pack cementation process [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,2015,25(3):803-810.

[编校:董雪]

(上接第97页)

- ZHANG X F,XIANG S Q,YI K, et al. Controlling the Residual Stress in Metallic Solids by Pulsed Electric Current [J]. *Acta Metallurgica Sinica*,2022,58(5):581-598.
- [13] 杜全斌,陈超,张黎燕,等.基于正交试验的低温电镀铁工艺探讨[J].*新技术新工艺*,2020(8):31-34.
- DU Q B,CHEN C,ZHANG L Y, et al. Discussion of Low-temperature Iron Plating Process Based on Orthogonal Test [J]. *New Technology New Process*, 2020(8):31-34.
- [14] 郭力.电镀中表面活性剂的选择和应用研究[J].*广东化工*,2015,42(8):119-121.
- GUO L.Study on Surfactants' Selection and Application in Electroplating[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(8):119-121.
- [15] SUMADIYASA M, MANUABA I B S. Determining Crystalite Size Using Scherrer Formula, Williamson - Hull Plot, and Particle Size with SEM [J]. *Buletin Fisika*, 2018, 19(1):28-34
- [16] ALENTIN P. Generalized Archard Law of Wear Based on Rabinowicz Criterion of Wear Particle Formation [J]. *Facta Universitatis. Series: Mechanical Engineering*,2019,17(1):39-39. [编校:董雪]