

石墨烯粒径对 Ni-Co-石墨烯复合镀层性能的影响

魏广宁¹, 高二龙¹, 丁振国², 李雪松¹

(1. 长春工业大学 材料科学与工程学院 先进结构材料教育部重点实验室, 吉林 长春 130012)

(2. 吉化辽源化工有限责任公司, 吉林 辽源 136200)

摘 要: 为了得到性能优异的复合镀层, 在镀液中添加不同粒径的石墨烯, 采用复合电沉积技术, 制备了 Ni-Co-石墨烯复合镀层。表征了镀层的表面形貌、相结构、显微硬度、耐磨性和耐蚀性能, 并同 Ni-Co 合金对比。结果显示, 石墨烯很好地嵌入到了镀层中, 而且石墨烯的存在并没有改变镀层基质的晶体结构; 添加石墨烯提高了复合镀层的显微硬度 (HV), 最高可达 8050 MPa; 降低了复合镀层的摩擦系数, 在一定程度上减少了粘着磨损的面积; 复合镀层的自腐蚀电流密度为 $1.0905 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 低于 Ni-Co 合金镀层的自腐蚀电流密度 $1.8298 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。石墨烯的添加提高了复合镀层的硬度, 耐磨性和耐蚀性。

关键词: 石墨烯; 复合电沉积; Ni-Co 合金镀层

中图分类号: TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1735-08

石墨烯作为近年来最热门的碳材料之一, 受到广大研究学者的青睐, 它本身具有高强度、高导电性、高透光性、高导热性等优异性能, 被应用到各个方面^[1,2]。石墨烯和碳纳米管^[3]一样都可以作为金属材料的增强相, 使金属复合材料在强度、延伸性、耐磨性和耐蚀性等^[4-7]方面得到增强, 以及电极复合材料导电性的提升^[8,9]。复合电沉积技术提供了一种有效制备石墨烯复合材料的方法, 可以实现在低温条件下金属粒子与石墨烯的共沉积。近几年关于石墨烯复合镀层的研究中, 学者们对 Ni-石墨烯复合镀层的兴趣较大。最初有学者^[10]制备 Ni-石墨烯复合镀层, 研究了复合镀层的耐蚀性能, 结果表明在 0.5 mol/L NaCl 溶液中, 复合镀层的耐蚀性好于纯镍镀层; 之后有人制备了 Ni-Fe-石墨烯复合镀层^[11], 研究结果显示复合镀层的显微硬度 (HV) 可以达到 9126 MPa, 摩擦系数可以低到 0.1990; 还有学者使用铜^[12]作为基质金属来制备石墨烯复合镀层, 该复合镀层的硬度比铜镀层高出 31%, 电阻率随石墨烯的加入而升高; 基质金属的选择多种多样, Al^[13], Zn^[14], Sn^[15]等都可以作为基质金属和石墨烯进行复合镀层的制备, 这些研究中发现石墨烯复合镀层在硬度、摩擦性能和耐蚀性上都有一定的提升。在社会的发展中, Ni 镀层在防护和装饰方面的优异性被广泛应用, 镍钴合金镀层^[16,17]因其硬度高、耐蚀好, 得到了广泛的应用, 所以以 Ni-

Co 合金为基质的复合镀层被学者们重点研究^[18-20]。在本实验中, 对比研究镍钴合金镀层和镍钴石墨烯复合镀层在微观形貌、硬度、耐磨性和耐蚀性的差异, 探讨石墨烯颗粒大小对复合镀层的影响。

1 实 验

制备镀层时所用的阴极材料是 20 mm×40 mm×3 mm 的铜板, 阳极材料为镍板, 石墨烯是从中国科学院成都有机化学有限公司购买, 沉积溶液组成如表 1 所示。在电沉积之前铜板使用 400#, 600#和 1000#砂纸进行打磨, 并进行除油除锈等预处理。镀液中加入石墨烯之后需要进行 3 h 机械搅拌和 60 min 的超声波搅拌, 以确保石墨烯充分均匀地溶入镀液中。

表 1 电沉积复合镀层配方

Table 1 Electrodeposited composite coating formula (g/L)

Composition	Content
NiSO ₄	200
NiCl ₂	16
CoSO ₄	15
H ₃ BO ₃	35
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	0.1
C ₇ H ₅ O ₃ NS	1
C ₄ H ₆ O ₂	0.7
Graphene	0.1

收稿日期: 2020-11-27

基金项目: 吉林省科技厅重点科技研发项目 (20180201082GX); 吉林省产业技术研究与开发专项 (2019C046-8)

作者简介: 魏广宁, 男, 1993 年生, 硕士, 长春工业大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012, 电话: 0431-85716396, E-mail: 1120339500@qq.com

镀层在电流密度为 2 A/dm^2 , 温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 为 4.5 的条件下电沉积 120 min, 电沉积期间伴随着机械搅拌。制备好的试样使用拉曼光谱, 透射电镜 (TEM, JEM-2000EX), 扫描电镜 (SEM, JSM-5500LV), X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX 2000/PC) 观察表面形貌和相结构, 镀层测厚仪 (Dualscope FMP20) 测量厚度。使用 FM700 型显微硬度计, 测量显微硬度, 载荷为 50 g, 加载时间 15 s, 在镀层表面随机检测 10 次, 取平均值。使用微纳力学学综合测试仪 (UNMT-1) 测量镀层耐磨性, 摩擦副使用直径为 4 mm 的 GCr15 钢球, 摩擦速度为 5 mm/s, 摩擦距离为 5 mm, 摩擦时间为 30 min。使用 VersaSTAT3 型电化学工作站, 在三电极体系下进行电化学实验, 镀层试样做研究电极, 铂片做对电极, 饱和甘汞电极 (SCE, +0.2444 V) 做参比电极; 阻抗图和极化曲线都是在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中测量, 其中测试极化曲线的扫描速度为 50 mV/s, 电压范围-2.0 V~2.0 V, 阻抗频率 0.01 Hz~100 kHz。

2 结果与分析

2.1 石墨烯的表征

为了便于区分 2 种石墨烯粉末, 用 IGO 表示第 1 类石墨烯, GO 表示第 2 类石墨烯, 图 1 为 2 种石墨烯 TEM 照片, 图 2 为 2 种石墨烯的拉曼光谱。透射电镜照片中显示 GO 要更薄一些, 拉曼光谱也只是衍射强度不同, 2 张图都表现出石墨烯的拉曼特征峰, 即在 1350 和 1590 cm^{-1} 分别出现的 D 峰和 G 峰, 这 2 个峰的出现恰恰表明了石墨烯本身的缺陷。2 种石墨烯粉末的具体数值差别见表 2。

2.2 石墨烯复合镀层拉曼分析

图 3 为 2 种石墨烯粉末含量为 0.1 g/L 时复合镀层的拉曼光谱。从图中看到和图 2 中石墨烯一样的 D 峰和 G 峰, 证明复合镀层中确实有石墨烯存在。复合镀层中石墨烯的峰值比和单纯石墨烯粉末的峰值比

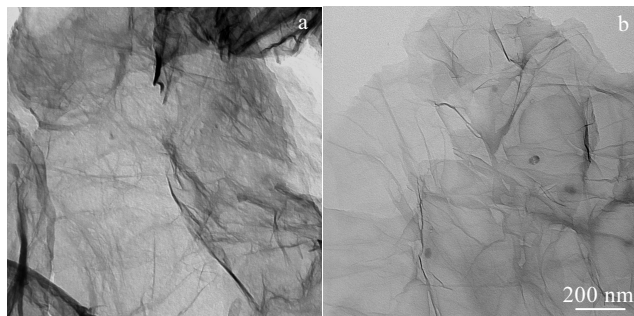


图 1 石墨烯 TEM 照片

Fig.1 TEM images of graphene: (a) IGO and (b) GO

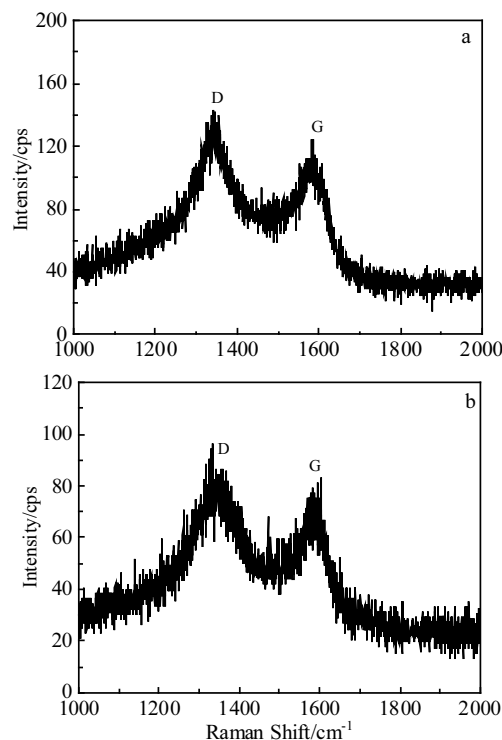


图 2 石墨烯的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of graphene: (a) IGO and (b) GO

表 2 石墨烯对照表

Table 2 Comparison of the graphene

Graphene	Size/ μm	Thickness/nm	State
IGO	<6	1~3	Black powder
GO	0.5~3	0.55~3.74	Black powder

大小不同^[21], 说明石墨烯和镍、钴离子共沉积到基体表面后, 石墨烯自身的缺陷降低了, 图 3b 中石墨烯拉曼峰值发生了偏移, 是因为镀层中的石墨烯发生了团聚效应。

2.3 石墨烯复合镀层 TEM 和 XRD 分析

图 4 是 Ni-Co 合金镀层、Ni-Co-IGO 复合镀层和 Ni-Co-GO 复合镀层的透射电镜照片和 SAED 花样。分析得知, 3 种镀层中的晶体均为纳米多晶的面心立方结构^[22], 晶面指数分别为 (111), (200) 和 (220), 其中还有晶面指数为 (311) 等晶面结构, 这 4 种晶面指数的晶面结构与纯镍镀层所出现的衍射环计算出的晶面结构相同。

图 5 是 Ni-Co 合金镀层和其石墨烯复合镀层的 XRD 图谱和平均晶粒尺寸。从图 5a 中就可以看到和衍射环计算得到相同晶面结构的晶面指数, 但是没有晶面指数为 (220) 和 (311) 的晶面出现, 可能是这 2 个 X 射线衍射峰峰值太弱未被检测到; 在 Ni-Co-GO

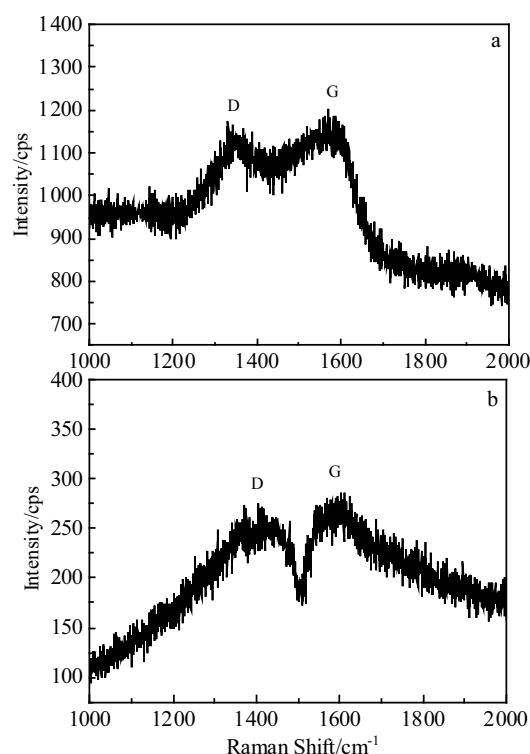


图3 石墨烯复合镀层的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of the graphene composite coatings: (a) Ni-Co-IGO and (b) Ni-Co-GO

复合镀层中, 相对于其它 2 种镀层, 在晶面指数为 (111) 上的高强度衍射峰, 它在晶面指数为 (200) 上较强的衍射峰出现。综合 XRD 的衍射峰分析, 在加入石墨烯之后, 晶面指数为 (111) 晶面的峰值都有所降低, 表明加入石墨烯粉末之后, 晶体有了更多的形核区域, XRD 衍射峰峰值的降低也表明了镀层中晶体生长受到抑制, 晶粒开始细化; Ni-Co-GO 复合镀层中石墨烯产生更多的晶粒形核区域, 所以有更多的晶粒在晶面指数为 (200) 的晶面上生长; 图 5b 所示为所有衍射峰上计算所有晶面上晶粒的平均尺寸, 可以在一定程度上说明, 第二相的加入增加了晶体的形核区域并且有抑制晶体生长的作用, 而且加入第二相颗粒越细小得到的效果会越好, 在沉积过程中, 出现的额外形核区域越多。

2.4 石墨烯复合镀层 SEM 分析

图 6 为石墨烯复合镀层扫描电镜照片。图 6a 所示为 Ni-Co 合金镀层的表面形貌, 表面总体很平整, 不过有少许微孔存在; 加入石墨烯之后, 扫描照片中出現了一些或大或小的颗粒和凸起, 从石墨烯粉末的大小来看, Ni-Co-IGO 复合镀层出现的凸起和颗粒较多且大, 另一种石墨烯复合镀层出现的颗粒较小甚至没有, 表现出非常平整的镀层表面。整体上来说石墨

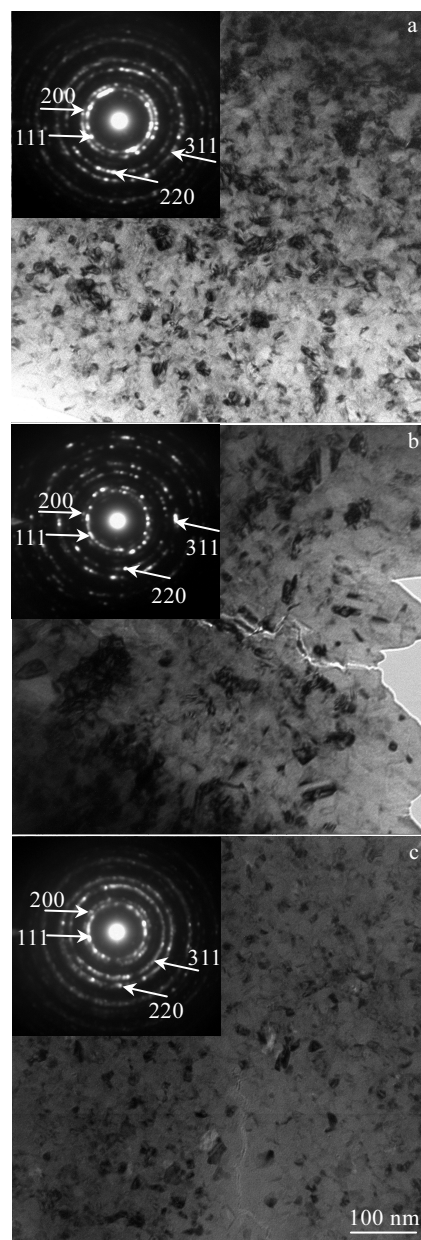


图4 复合镀层的 TEM 照片和 SAED 花样

Fig.4 TEM images and SAED patterns of the composite coatings: (a) Ni-Co, (b) Ni-Co-IGO, and (c) Ni-Co-GO

烯在沉积过程中会填入进 Ni-Co 合金镀层微孔隙中, 使得表面更加平整, 镀层表面所出现的凸起是因为石墨烯本身良好的导电性造成的局部电流密度增加, 使得镀层局部金属颗粒沉积速度变快, 导致镀层表面出现颗粒和凸起现象。从图 6 中比较得出, Ni-Co-GO 复合镀层表面最为平整, 缺陷较少, 这种镀层中石墨烯粉末颗粒粒径较小, 在同等含量下更容易均匀分散在镀层中。可以说在同等质量下, 石墨烯粉末颗粒粒径越细小, 在电沉积的过程中越容易均匀分散到镀层中, 镀层表面显得较为平整。

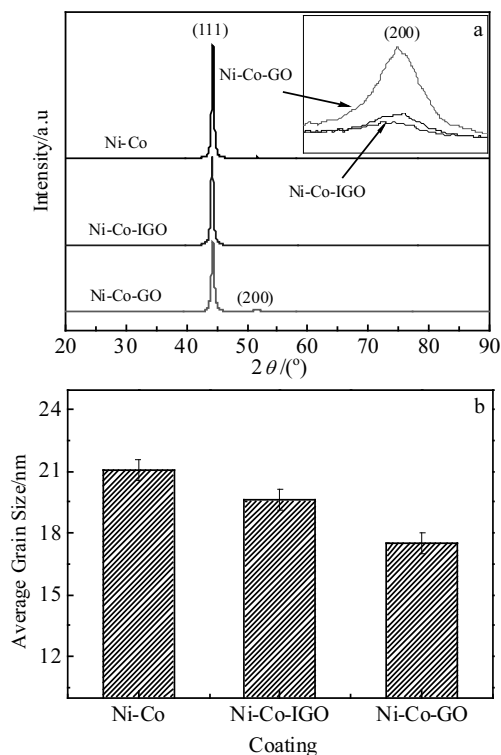


图 5 复合镀层的 XRD 图谱和平均晶粒尺寸

Fig.5 XRD patterns (a) and average grain size (b) of the composite coatings

图 7 为镀层厚度, 使用镀层测厚仪进行多次测量并取其平均值得到的结果。由图 7 可以看出, 添加石墨烯粉末使镀层厚度增加^[23], 但是 Ni-Co-GO 复合镀层厚度增加较小。石墨烯本身具有优良导电性, 可以在一定程度上增强电沉积过程中基体表面的局部电流密度, 在石墨烯和金属离子共沉积到基体上面之后, 基体表面的电流密度由于石墨烯的存在变得不再均匀, 使得含有石墨烯颗粒的区域沉积速度加快^[21], 镀层变厚。因为 GO 粉末的颗粒要小于 IGO 粉末, 所以在同等质量下体积要高于 IGO 粉末, 在电沉积时, 阴极周围悬浮更多的石墨烯粉末。这些石墨烯粉末影响了溶液中金属离子输送到基体表面, 使得溶液中的金属离子还原速度变慢, 导致了镀层变薄^[24], 所以 Ni-Co-GO 复合镀层的厚度要小于 Ni-Co-IGO 复合镀层。

2.5 石墨烯复合镀层显微硬度分析

图 8a 所示为石墨烯复合镀层与合金镀层之间的硬度比较。可以很直观地看出, 加入石墨烯之后, 复合镀层的显微硬度都要高于合金镀层的显微硬度, 这是因为石墨烯颗粒的加入, 增加了晶粒形核区域并抑制晶粒长大使得镀层平均晶粒尺寸降低, 达到细晶强化的作用。石墨烯粉末 (GO) 的晶粒尺寸较小, 复

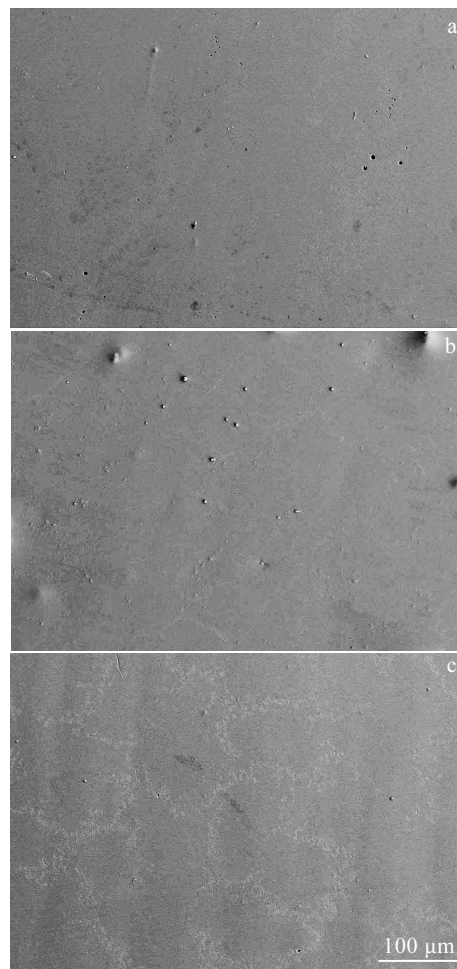


图 6 复合镀层的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the composite coatings: (a) Ni-Co, (b) Ni-Co-IGO, and (c) Ni-Co-GO

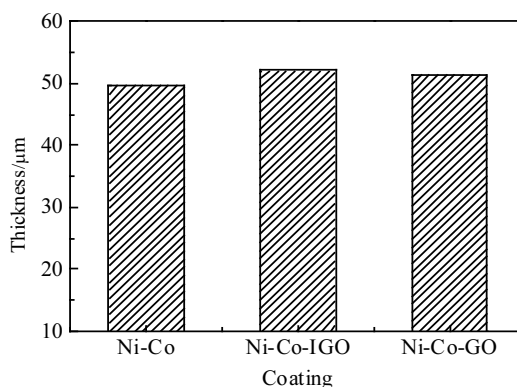


图 7 复合镀层的厚度

Fig.7 Thickness of the composite coatings

合镀层显微硬度却不是最高, 可能是由于石墨烯粒子大小的不同, 在同一质量下的溶液中的第二相粒子体积有所不同, 虽然石墨烯粒子均匀分散在镀层中, 使得晶体的晶粒得以细化, 但是石墨烯本身具有的高硬

度性能,在团聚之后出现石墨复合镀层^[25]的特点导致 Ni-Co-GO 复合镀层显微硬度降低。图 8b 是石墨烯(GO)含量在 0.1 g/L 之前所制备的复合镀层的显微硬度比较,可以得到复合镀层在含量为 0.05 g/L 的时候,显微硬度可以达到 8050 MPa,之后复合镀层的显微硬度开始下降,这种现象表明石墨烯(GO)在溶液中含量为 0.1 g/L 的时候,石墨烯沉积到基体中是过量的,过量的石墨烯出现了团聚现象,使得镀层硬度下降,再结合镀层的表面形貌,过量的石墨烯均匀分散到了镀层中,使得镀层表面变得平整^[11],这些现象的出现,是由于石墨烯粒子粒径大小和含量共同影响着复合镀层的硬度和表面形貌。

2.6 石墨烯复合镀层耐磨性分析

通过微摩擦磨损实验,观察复合镀层的摩擦系数,判断加入石墨烯之后,复合镀层是否具有较好的耐磨性。图 9 为 3 种不同镀层的摩擦系数,图 10 为镀层摩擦之后的表面形貌。从图 9a 中看到 3 种镀层的摩擦系数随时间并没有特别大的变化,说明在摩擦时间内,摩擦系数达到了平衡;在图 9b 中也只有少量的变化,但是总体呈现了下降的趋势。在图 10 的摩擦后表面形貌中,3 种复合镀层的表面都出现了磨屑坑,可以得出镀层与摩擦副接触的过程中出现了粘着磨损。在图 10c 中,镀层表面的磨屑坑要少于其它 2 种镀层,这可能是镀层中过量石墨烯粉末均匀分散

所造成的,石墨烯颗粒减少了镀层与摩擦副之间的接触面积。结合显微硬度结果,镀层中石墨烯粉末是过量,这些过量石墨烯发生了团聚并且均匀分散在了镀层中,也使得镀层在摩擦过程中,均匀、团聚的石墨烯出现石墨粉的润滑效果。整体上石墨烯粉末在摩擦过程中呈现了类似石墨粉的自润滑性能,减少了镀层与摩擦副之间的直接接触,一定程度上降低了镀层的摩擦系数,但是由于镀层本身的硬度较高,石墨烯粉末在镀层中的占比较少,所以镀层本身的摩擦系数并没有太大的改变,但是过量石墨烯的存在起到了一定的自润滑作用;还有一种可能是溶液中的石墨烯较少以至于沉积到镀层的石墨烯含量较低,在摩擦测试中并没有起到特别明显的效果^[26]。

2.7 石墨烯复合镀层耐蚀性分析

图 11 为石墨烯复合镀层极化曲线和阻抗图谱,使用三电极体系,在 3.5%NaCl 溶液中进行测试。表 3 是镀层的腐蚀电位和电流密度。从图 11a 和表 3 可以得出,石墨烯复合镀层腐蚀电位没有 Ni-Co 合金镀层的高,但是腐蚀电流密度, Ni-Co-GO 复合镀层比 Ni-Co 合金镀层($1.8298 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$)的要高,所以合金镀层的耐蚀性要比 Ni-Co-GO 复合镀层的耐蚀性好,但是没有 Ni-Co-IGO 复合镀层的好,其自腐蚀电流密度只有 $1.0905 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。这可能是由于填入石墨烯粉末之后,复合镀层细化晶粒上有着良好的

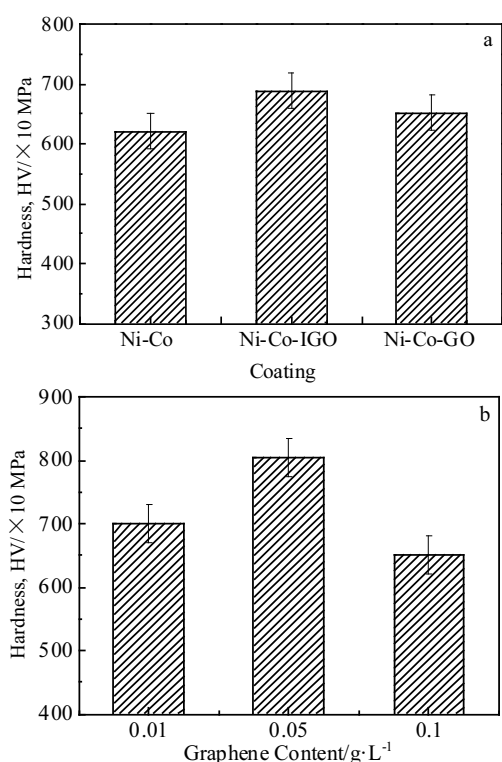


图 8 复合镀层的显微硬度

Fig.8 Hardness of the composite coatings

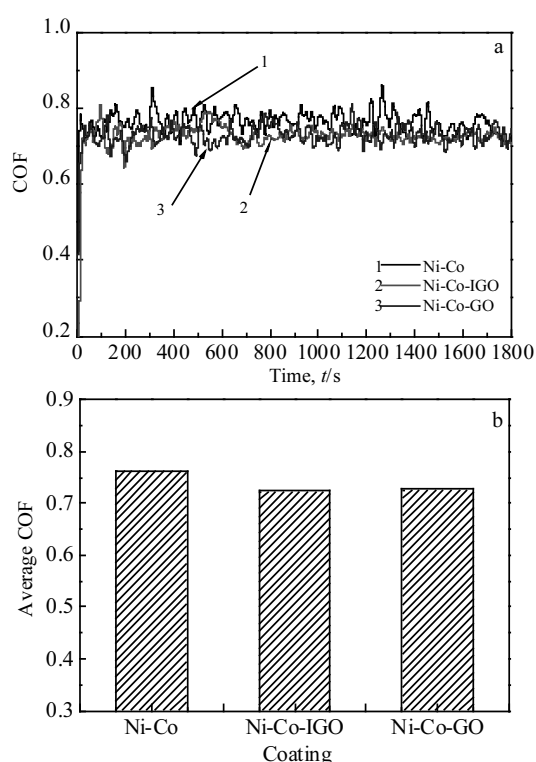


图 9 复合镀层的摩擦系数

Fig.9 COF of the composite coatings

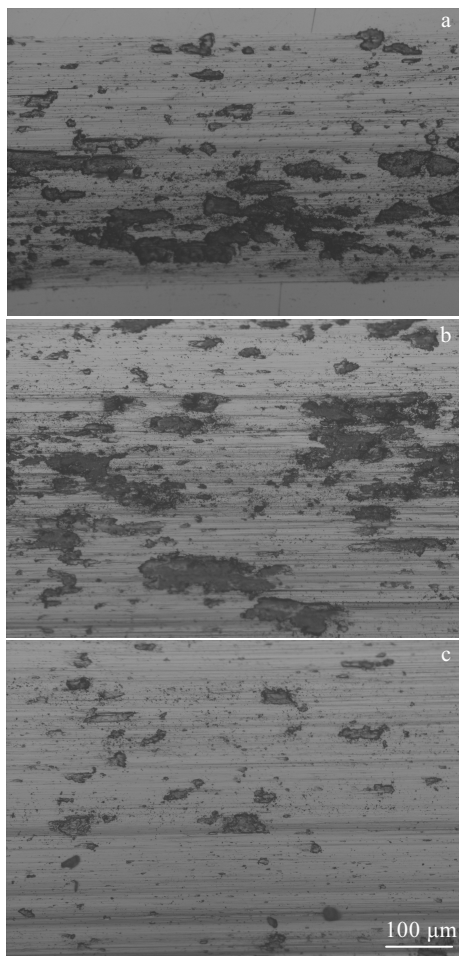


图 10 镀层的摩擦形貌

Fig.10 Friction morphologies of the coatings: (a) Ni-Co, (b) Ni-Co-IGO, and (c) Ni-Co-GO

效果,在腐蚀方面,纳米级复合镀层会在晶界处优先腐蚀,由于 Ni-Co-GO 复合镀层在晶粒细化上有着突出之处,所以在腐蚀介质中,复合镀层出现腐蚀区域的地方要多一些。石墨烯粒子在电沉积过程中进入到镀层原本存在的缝隙和微孔中,使得表面更加地平整细致,这让腐蚀介质中的离子更加难以进入到镀层中,增加了镀层的耐蚀性。结合显微硬度的分析, Ni-Co-GO 复合镀层的耐蚀性不好也可能是因为复合镀层中石墨烯含量过多,产生了和石墨复合镀层^[25,27]相似的耐蚀性结果。

对图 11b 的阻抗图谱进行了拟合电路分析如图 12,拟合的电路图显示为镀层电容 (CPE_1) 和镀层电阻 (R_2) 并联的等效电路,其中 R_1 为溶液电阻,在这个电路图中, R_2 的大小体现了镀层的阻值大小即耐蚀性强弱。拟合电路图表明了镀层是在刚进入腐蚀溶液中的时候,镀层的表面还没有被腐蚀介质渗透,此时镀层的耐蚀性强弱主要表现为镀层表面的致

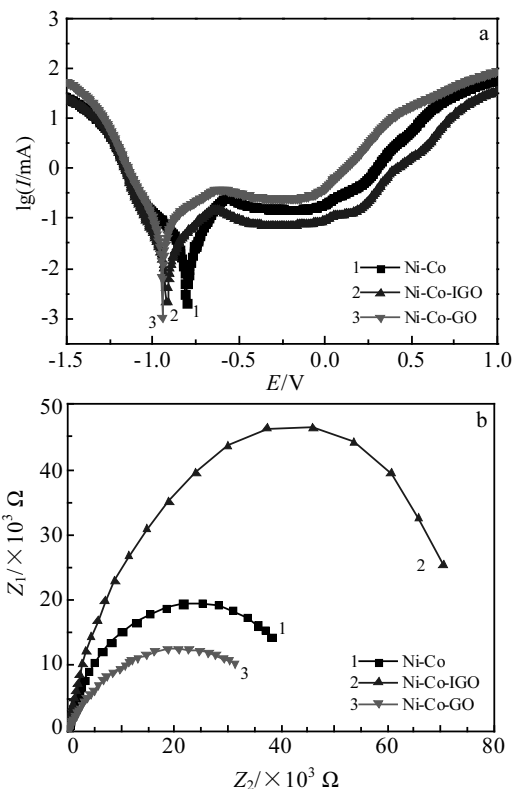


图 11 复合镀层的极化曲线和阻抗图谱

Fig.11 Polarization curves (a) and impedance spectra (b) of the composite coatings

表 3 极化曲线腐蚀数值

Table 3 Corrosion values of polarization curves

Coating	Ni-Co	Ni-Co-IGO	Ni-Co-GO
E_{corr}/V	-0.808	-0.916	-0.956
$I_{corr}/\times 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$	1.8298	1.0905	4.393

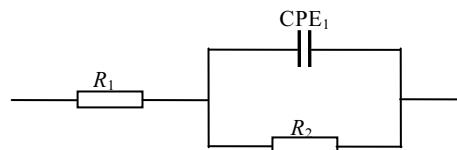


图 12 拟合电路图

Fig.12 Fitting circuit diagram

密性和稳定性是否良好^[28]。结合阻抗图谱中的容抗弧及分析计算得到表 4 中各个元器件电阻值, Ni-Co-GO 复合镀层的阻值要低于 Ni-Co 合金镀层的阻值,可能和石墨烯本身良好的导电性,再加上过量的石墨烯很好地分散到金属基质中致使复合镀层也有了良好的导电性^[29]有关。Ni-Co-IGO 复合镀层在 EIS 图上有

表4 拟合电路数值

Table 4 Fitting circuit value

Coating	Ni-Co	Ni-Co-IGO	Ni-Co-GO
$R_1/\Omega \cdot \text{cm}^2$	8.087	10.45	4.407
$R_2/\Omega \cdot \text{cm}^2$	50591	112090	31177

着一个非常大的容抗弧, 根据拟合电路分析得出的元器件数值可知, 这种复合镀层在电阻上要好于 Ni-Co 合金镀层, 产生这种现象可能是因为复合镀层石墨烯的存在对镀层中位错起到钉扎和阻碍运动的作用, 从而也影响到了电流在镀层中的顺利传输。

结合极化曲线和阻抗分析得出, Ni-Co-GO 复合镀层的耐蚀性最差, Ni-Co-IGO 复合镀层的耐蚀性较好。造成这 2 种复合镀层的差异可能是因为 GO 粒子在同等质量的情况下, 由于体积较大, 嵌入到镀层的石墨烯粉末要多, 产生了和石墨粉相同的效果, 使得镀层更加容易导电, 耐蚀性变差。石墨烯复合镀层耐腐蚀的主要原因是石墨烯粒子在电沉积过程中会填入镀层中的微孔隙和裂缝之中使得镀层表面更加平整, 使得腐蚀介质难以进入到镀层中去, 从而镀层耐蚀性上升。

3 结 论

1) 针对石墨烯颗粒粒径大小对复合镀层的影响, 进行了表面形貌、显微硬度、耐磨性和耐蚀性的分析, 得出使用的石墨烯粉末晶粒越细小, 向溶液中加入的质量就需要越少, 才能得到更加平整细致的表面形貌和更高的显微硬度。

2) 在 0.05 g/L 石墨烯粉末含量下, Ni-Co-GO 复合镀层的显微硬度可以达到 8050 MPa, 要比 0.1 g/L 含量的复合镀层要好, 也要高于 0.1 g/L 石墨烯含量的 Ni-Co-IGO 复合镀层。

3) 石墨烯复合镀层的耐磨性和 Ni-Co 合金镀层相比并没有特别明显的降低, Ni-Co-GO 复合镀层有效地降低了磨屑坑的出现; 在耐蚀性上 Ni-Co-IGO 复合镀层最好, 自腐蚀电流密度为 $1.0905 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, Ni-Co-GO 复合镀层耐蚀性最差。

参考文献 References

- [1] Novoselov K S, Morozov S V, Geim A K *et al. Science*[J], 2004, 306(5696): 666
- [2] Liu Yunxi(刘云析) *et al. Graphene: From Basics to Applications*(石墨烯: 从基础到应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 381
- [3] Shao W, Nabb D, Renevier N *et al. Advanced Materials*

Research[J], 2012, 1912(1096): 101

- [4] Xing Lanjun(邢兰俊), Xu Delu(徐德录), Leng Jinfeng(冷金凤) *et al. Welding Technology*(焊接技术)[J], 2019, 48(S1): 59
- [5] Wang Jianqiao(王剑桥), Lei Weining(雷卫宁), Xue Ziming(薛子明) *et al. Journal of Material Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(12): 18
- [6] Zheng Keqin(郑克勤), Lv Wangyan(吕旺燕), Liu Zhongwu(刘仲武). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2019, 52(6): 84, 105
- [7] Jin Guo(金国), Ding Xiaolong(丁小龙), Hu Zhenfeng(胡振峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 2002
- [8] Ji Mingtong(季鸣童), Li Hao(李豪). *Chemical Engineer*(化学工程师)[J], 2020, 34(3): 76
- [9] Zhang Wei(张玮). *Guangdong Chemical Industry*(广东化工)[J], 2020, 47(8): 96
- [10] Szeptycka B, Gajewska-Midzialek A, Babul T. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(8): 3134
- [11] Li Na, Zhang Lan, Zhu Yongchao *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2018, 165(5): D215
- [12] Behera A K, Mallik A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 750: 587
- [13] Li Na, Zhang Lan, Xu Miting *et al. Materials & Design*[J], 2016, 111(5): 522
- [14] Shen Xixun, Sheng Junwei, Zhang Qinghui *et al. Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2018, 27(7): 3750
- [15] Berlia R, Punith Kumar M K, Srivastava C. *RSC Adv*[J], 2015, 5 (87): 71 413
- [16] Mir S S, Mohammad T, Mohammad F A *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 382: 125 153
- [17] Zhou Guangbo(周光波), Peng Xianggui(彭湘桂), Chen Jiahui(陈加辉) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49(4): 356
- [18] Li Baosong(李保松), Zhang Wen(张文), Huan Yuxing(环宇星) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(5): 1509
- [19] Wang Xiaohe(汪笑鹤), Lü Biao(吕 鏢), Hu Zhenfeng(胡振峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 36
- [20] Liu Jianjian(刘健健). *Preparation and Properties of Co-Ni-Graphene(G/GO) Composite Coatings on Continuous Casting Mould Surface*(连铸结晶器表面 Co-Ni-石墨烯(G/GO) 复合镀层的制备及性能研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019

- [21] Ghulam Yasin, Muhammad Arif, Muhammad Shakeel *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2018(7): 1 701 166
- [22] Ma C, Wang S C, Walsh F C. *Transactions of the IMF*[J], 2015, 93(1): 8
- [23] Chen J, Li J, Xiong D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 361: 49
- [24] Yan Guangman(闫光蔓). *Preparation and Properties of Ni-Mn-Graphene Composite Coatings*(Ni-Mn-石墨烯复合镀层的制备和性能研究)[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015
- [25] Liu Xu(刘 旭), Jiang Haifeng(姜海峰), Yu Xintong(於欣桐) *et al.* *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2015(3): 60
- [26] Chen Juanjuan(陈娟娟). *Preparation and Tribological Properties of Graphene/Ni Matrix Composite Coating*(石墨烯/Ni 基复合镀层的制备及摩擦学性能研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016
- [27] Ye Zhiguo(叶志国), He Qingqing(何庆庆). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3989
- [28] Xie Rui(解 瑞), Cheng Kai(程 凯), Xie xingen(谢新根). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2016, 28(6): 555
- [29] Kuang Da(匡 达). *Preparation and Properties of Graphene/Nickel Matrix Composites*(石墨烯/镍基复合材料的制备和性能研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012

Effects of Graphene Particle Size on Properties of Ni-Co-Graphene Composite Coatings

Wei Guangning¹, Gao Erlong¹, Ding Zhenguo², Li Xuesong¹

(1. Key Laboratory of Advanced Structural Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

(2. Jihua Liaoyuan Chemical Industry Co., Ltd, Liaoyuan 136200, China)

Abstract: In order to obtain a composite coating with excellent performance, Ni-Co-graphene composite coating was prepared by adding graphene with different particle sizes to the plating solution and using composite electrodeposition technology. The surface morphology, phase structure, microhardness, wear resistance and corrosion resistance of the coating were characterized and compared with the Ni-Co alloy. The results show that graphene is well embedded in the coating, and the presence of graphene does not change the crystal structure of the substrate. The addition of graphene increases the microhardness (HV) of the composite coating up to 8050 MPa. The friction coefficient of composite coating is reduced, and the area of adhesive wear is reduced to some extent. The self-corrosion current density of composite coating is $1.0905 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, which is lower than that of Ni-Co alloy coating $1.8298 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. The addition of graphene improves the hardness, wear resistance and corrosion resistance of composite coatings.

Key words: graphene; composite electrodeposition; Ni-Co alloy coating

Corresponding author: Li Xuesong, Professor, School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, P. R. China, Tel: 0086-431-85716396, E-mail: lixuesong@ccut.edu.cn