

AZ91D 镁合金 Ni-TiN-GO 复合电沉积层组织性能

李 智¹, 刘广科¹, 刘崇宇^{1,2}, 胡德枫^{1,3}

(1. 大连大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116622)

(2. 哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(3. 浙江理工大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 为提高 AZ91D 镁合金表面硬度、耐磨性及耐蚀性, 采用纳米复合电沉积技术在 AZ91D 镁合金表面制备 Ni-TiN-GO (氧化石墨烯) 复合电沉积层, 并对 Ni-TiN-GO 复合电沉积层真空退火, 探究 GO 添加量及真空退火加热温度、保温时间对沉积层组织性能的影响。结果表明: 添加 0.1 g/L GO 时, Ni^{2+} 沉积速率提高, 沉积层均匀致密, Ni 晶粒为(111)和(200)晶面双择优取向, 沉积层硬度较基体提高 10.79 倍, 摩擦系数为 0.6, 磨损方式主要为粘着磨损和轻微磨粒磨损, 自腐蚀电流密度较基体下降 3 个数量级; 当真空退火加热温度为 350 °C、保温时间为 1 h 时, 沉积层表面均匀致密, 性能最佳, 硬度较未退火提高了 1.15 倍, 摩擦系数降为 0.4, 磨损方式转为微弱磨粒磨损, 自腐蚀电流密度下降 2.34 倍, 耐铜绿假单胞菌微生物腐蚀性能提高。本研究将为促进 AZ91D 镁合金在装备轻量化领域及复杂工况下的广泛应用奠定基础。

关键词: AZ91D 镁合金; 复合电沉积; Ni-TiN-GO; 真空退火; 微生物腐蚀

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)11-2851-10

1 引言

镁合金是最轻的结构金属之一, 具有广阔的应用前景^[1], 本研究通过纳米复合电沉积技术以及真空退火技术提高 AZ91D 镁合金表面硬度、耐磨性及耐蚀性。纳米复合电沉积是在镀液中加入纳米尺寸添加物^[2], 在电场辅助下, 使基质金属和纳米粒子共同沉积在基体表面, 得到的沉积层具有良好的综合性能^[3]。氮化钛(titanium nitride, TiN)具有高硬度、高强度、耐磨损等一系列特点, 将其沉积到金属表面可有效提高金属表面性能。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是石墨烯的衍生物, 具有极大的比表面积、高的机械强度、优异的润滑性以及丰富的官能团, 在镀液中具有亲水性。通过纳米复合电沉积技术在镀液中添加氧化石墨烯, 可以促进沉积速率, 提高沉积层的硬度、耐蚀性以及摩擦性能^[4-5]。任鑫等^[6]采用单脉冲电沉积在 Q235 钢表面制备了 Ni-TiC-GO 镀层, 添加 GO 后的镀层硬度达到 726.3 HV, 较 Ni-TiC 镀层提高 1.5 倍, 摩擦系数明显降低。Tseluikin 等^[7]在镀液中添加改性后的 GO, 在 45 钢上制备了 Ni-GO 沉积层, 结果表明 Ni-GO 沉积层较纯镍层腐蚀速率降低约 1.7 倍。

沉积层形成过程中由于原子堆积会产生内应力, 另外氢原子在阴极表面得电子变为还原氢, 引发氢脆效应, 导致沉积层产生气泡、开裂和脱落^[8]。真空退火可有效

释放沉积层中内应力, 改善组织结构和性能^[9]。真空退火过程中要施加气氛保护, 防止沉积层受热氧化。

微生物腐蚀(MIC)是最常见的, 也是一种被公认的、极具破坏性的腐蚀行为^[10], 据统计全球每年约 20% 的腐蚀损失是由微生物腐蚀引起的, 造成了巨大的经济损失^[11]。铜绿假单胞菌(*pseudomonas aeruginosa*)是广泛存在于土壤、沼泽、海洋等自然环境中的好氧型杆状细菌^[12]。Huang 等^[13]研究了铜绿假单胞菌对 304 不锈钢腐蚀的影响, 发现铜绿假单胞菌形成的代谢产物破坏了 304 不锈钢钝化膜, 造成了严重的点蚀。Zhao 等^[14]研究了铜绿假单胞菌对 17-4PH 不锈钢的腐蚀行为, 发现铜绿假单胞菌加快了 17-4PH 不锈钢的点蚀, 在时效热处理后, 17-4PH 具有更均匀的微观结构、更少的缺陷, 从而提高了 17-4PH 不锈钢耐微生物腐蚀性能。铜绿假单胞菌是镁合金微生物腐蚀的常见菌种, 目前有关铜绿假单胞菌对镁合金的腐蚀研究较少。

为提高 AZ91D 镁合金表面硬度、耐磨性及耐蚀性, 采用纳米复合电沉积技术在 AZ91D 镁合金表面制备 Ni-TiN-GO 纳米复合电沉积层, 探究 GO 含量对镁合金表面组织性能的影响; 探究真空退火加热温度、保温时间对 Ni-TiN-GO 纳米复合电沉积层组织性能的影响; 进行微生物腐蚀测试, 探究铜绿假单胞菌对真空退火前后

收稿日期: 2024-11-15

基金项目: 辽宁省教育厅揭榜挂帅服务地方项目(JYTMS20230371); 国家级大学生创新创业训练计划项目(D202404092156276035)

作者简介: 李 智, 女, 1972 年生, 博士, 教授, 大连大学机械工程学院, 辽宁 大连 116622, E-mail: lizhi@dlu.edu.cn

Ni-TiN-GO 电沉积层的影响。

2 实验

本试验以 AZ91D 镁合金试样为阴极,尺寸为 20 mm×20 mm×3 mm;镍板为阳极,尺寸为 50 mm×40 mm×3 mm,纯度大于 99% 的电解镍板,两极间距为 25 mm。首先采用 360#、600#、800#、1000#、1200#、1500# 及 2000# 水磨砂纸对 AZ91D 镁合金进行打磨,并进行抛光。将试样放入无水乙醇中超声清洗 10 min。试验工艺如下:碱性除油:65 ℃ 条件下将样品在溶液中浸泡 15~20 min。酸洗:室温下在酸洗溶液中浸泡 35~40 s。表调:70 ℃ 条件下在表调液中浸泡 2.0~2.5 min。活化:室温下在活化液中浸泡 2.0~2.5 min。碱性化学镀:温度为 75 ℃,采用 PHS (25/3C) 精密 pH 计调整 pH 为 9.25,沉积时间为 50 min,磁力搅拌速度为 250~300 r/min。酸性化学镀:温度为 80 ℃,采用 PHS (25/3C) 精密 pH 计调整 pH 为 6.25,沉积时间为 50 min,磁力搅拌速度为 250~300 r/min。纳米复合电沉积:阴极电流密度为 2 A/dm²,脉冲占空比为 80%,沉积时间为 90 min,超声功率为 210 W,超声频率为 45 kHz/80 kHz(交替作用)作用时间 10 s:20 s,机械搅拌速度为 300 r/min;为使沉积液中 TiN、GO 分散更加均匀,采用 ME104TE 电子分析天平称取 TiN,移液枪称取 GO 分散液并溶于去离子水中,施加机械搅拌和超声波(功率 180 W,频率 80 kHz,作用时间 30 min),使纳米粒子充分分散,将纳米粒子悬浮液和基础溶液混合,超声搅拌 1 h。真空退火:采用 GSL-1400X 型真空气氛热处理炉,将电沉积后的试样放入后充入氩气,按照每分钟 10 ℃ 的速率升温(250~450 ℃),并保温特定时间(0.5~2.5 h)后随炉冷却,升温过程中需持续通入氩气,防止沉积层加热后被氧化。以上工艺所用溶液成分见表 1(化学试剂均为分析纯试剂)。

采用金相显微镜(DSX-1000)分析沉积层宏观形貌;采用高分辨场发射扫描电镜(S-4800)分析沉积层微观形貌,采用其附带的能谱仪(EDS)对沉积层进行元素成分分析;利用 X 射线衍射分析仪(Smart Lab9kW 型)分析沉积层结构和晶粒取向,测试条件为 Cu 靶 K α ,管压 20 kV,电流 30 mA,扫描步长和扫描速度分别为 0.01°/min 和 5°/min;采用显微硬度计(HVS-1000B 型)测试沉积层硬度,加载载荷为 0.98 N,保持时间为 20 s,随机取五个点测定,取平均值。采用摩擦磨损试验机(MMW-1A)进行摩擦磨损测试,加载载荷为 10 N,试验时间 2 min,运行速度 200 r/min;采用电化学工作站(CHI-660E)测试沉积层耐蚀性,工作电极为金属沉积层(暴露 1 cm²),辅助电极为铂片电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,三电极互不接触浸入 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液,测试温度为 25 ℃,开路电位正负 0.5 V,并以 1 mV/s 扫描速度扫描;耐微生

表 1 各工艺溶液成分

Table 1 Components of solution for each process

Step	Solution composition	Content
Alkali wash degreasing	NaOH	35 g/L
	Na ₃ PO ₄	30 g/L
	Na ₂ CO ₃	10 g/L
Pickling	H ₃ PO ₄	600 mL/L
	NH ₄ HF ₂	5 g/L
Surface tone	K ₄ P ₂ O ₇	160 g/L
	Na ₂ CO ₃	20 g/L
	NaF	11 g/L
Activation	H ₃ PO ₄	180 mL/L
	NH ₄ HF ₂	95 g/L
Alkaline electroless plating	NiSO ₄ ·6H ₂ O	20 g/L
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	20 g/L
	Na ₂ CO ₃	20 g/L
	NH ₄ HF ₂	10 g/L
	NaH ₂ PO ₂	25 g/L
	NH ₃ ·H ₂ O	Appropriate amount
Acid electroless plating	NiSO ₄ ·6H ₂ O	20 g/L
	C ₆ H ₈ O ₇	5 g/L
	NH ₄ HF ₂	20 g/L
	NaH ₂ PO ₂	20 g/L
	NH ₃ ·H ₂ O	Appropriate amount
Nano composite electrodeposition	NiSO ₄ ·6H ₂ O	120 g/L
	NH ₄ HF ₂	40 g/L
	C ₆ H ₅ O ₇ (NH ₄) ₃	10 g/L
	CHNOSNa	3 g/L
	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	0.1 g/L
	NH ₃ ·H ₂ O	40
	TiN	1 g/L
	GO	0.05~0.25 g/L

物腐蚀测试采用铜绿假单胞菌(MCCC 1A00099)作为试验菌种,所用的测试溶液为含铜绿假单胞菌的 2216E 模拟海水液体培养基,将样品完全浸泡在配置好的菌悬液中,在 37 ℃ 恒温培养箱中保湿培养 24 h 后对样品进行金相形貌分析。

3 结果与分析

3.1 氧化石墨烯对镁合金 Ni-TiN 电沉积层组织性能的影响

3.1.1 氧化石墨烯对镁合金 Ni-TiN 电沉积层组织结构的影响

不同 GO 添加量沉积层表面 SEM 组织形貌见图 1。当 GO 浓度为 0 g/L 时,沉积层表面胞状组织分布不均,

存在明显的微裂纹。当 GO 浓度为 0.05 g/L 时,胞状组织间微裂纹得到改善,但胞状形貌仍然明显。随着 GO 浓度增加至 0.1 g/L,沉积层微裂纹逐渐消失,表面胞状组织沟壑形貌基本消失,趋于平滑致密。这是由于 GO 表面含有大量含氧官能团且导电速率快^[5],对 Ni²⁺和带正电的 TiN 粒子具有很强的吸附作用,一定程度上提高了粒子向阴极移动速率;同时,在超声辅助作用下,纳米粒子优先填充表面高能缺陷位置,作为异质形核位点,进而提高沉积速率^[6]。随着 GO 浓度进一步增加,沉积层表面逐渐粗糙,沟壑状形貌开始明显,原因是过多的 GO 会加剧团聚效应,降低沉积速率,此外,由于 GO 为层片状结构,会自发的向表面能低的区域弯曲以缩小比表面积,这会加

剧 GO 不可逆团聚缺陷^[15],最终导致沉积层表面质量下降。

不同 GO 添加量沉积层截面金相组织形貌见图 2, 0.1 g/L GO 时沉积层表面质量最好。进一步对截面厚度进行测量见图 3,随着 GO 的添加,截面厚度逐渐增大,当 GO 浓度增加至 0.1 g/L,沉积层具有最大厚度 41.7 μm,说明添加 GO 可以促进沉积速率;继续增加 GO 浓度,沉积层厚度下降,这是由于过多的 GO 会加剧团聚效应,从而降低沉积速率。

Ni-TiN-0.1g/L GO 电沉积层截面 SEM 形貌和 EDS 元素面扫描见图 4。可见,沉积层与基体紧密结合,结合处未见明显分界线,层间结合良好;EDS 分析显示,沉积

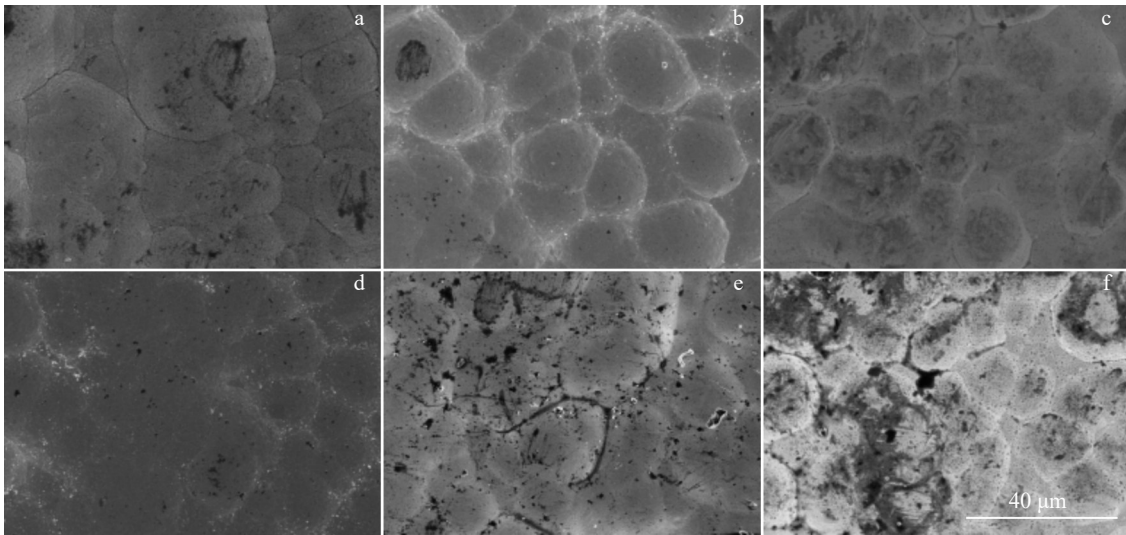


图 1 不同 GO 添加量沉积层表面 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of coating surface with different GO addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 0.05 g/L, (c) 0.1 g/L, (d) 0.15 g/L, (e) 0.2 g/L, and (f) 0.25 g/L

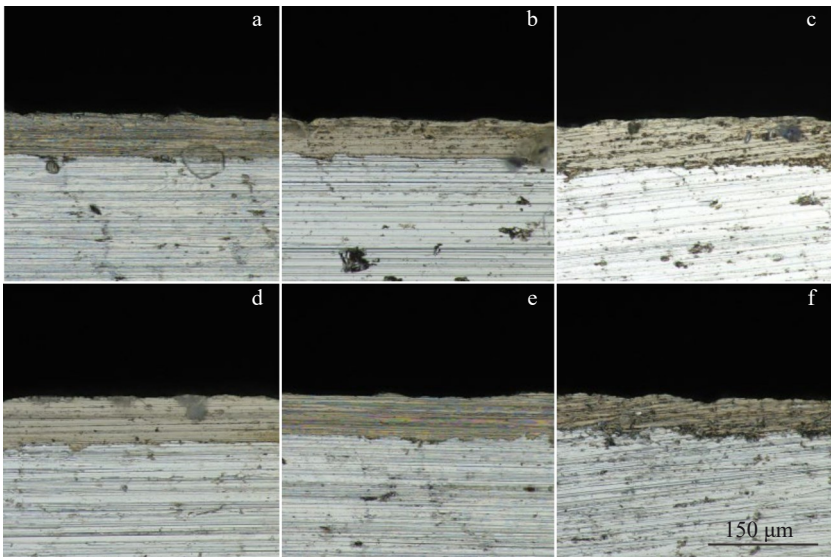


图 2 不同 GO 添加量沉积层截面金相形貌

Fig.2 OM morphologies of section of the sedimentary layer with different GO addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 0.05 g/L, (c) 0.1 g/L, (d) 0.15 g/L, (e) 0.2 g/L, and (f) 0.25 g/L

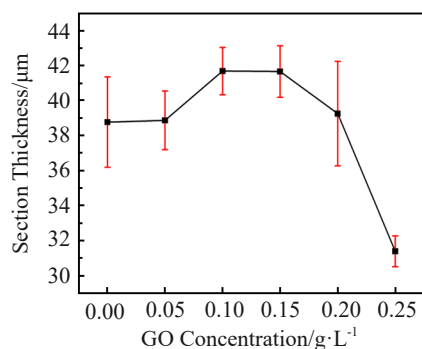


图3 不同GO添加量沉积层截面厚度

Fig.3 Section thickness of sedimentary layer with different GO addition amounts

层以Ni元素为主,P元素和Ti元素分布明显,各自占据沉积层1/2,在电沉积层检测到C元素含量明显增加,证明GO成功添加至沉积层。

图5为不同GO添加量沉积层XRD图谱。可见,镁合金基体主要由 $\alpha(\text{Mg})$ 和 $\beta(\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17})$ 两相构成,Ni-P外层为酸性化学沉积,P含量<5%,为非晶态,因此只在45°处观察到宽化的衍射峰。电沉积层主要存在Ni相,TiN和GO为纳米尺寸且添加量少,分散程度高,无明显衍射峰出现。添加GO的沉积层中镍的3个衍射峰(111)、(200)、(220)晶面较Ni-TiN出现了轻微的权利现象,说明GO使沉积层产生了晶格畸变^[16]。

随着GO浓度的增加,对(200)晶面影响较大,(111)晶

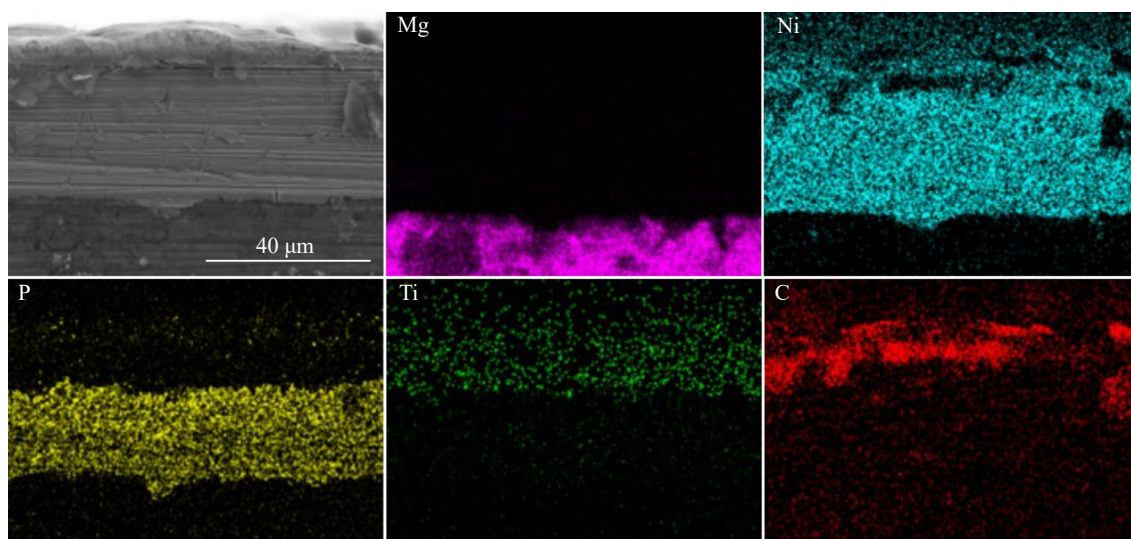


图4 Ni-TiN-0.1g/L GO沉积层截面SEM照片及EDS元素面扫描

Fig.4 SEM image and EDS element mappings of Ni-TiN-0.1g/L GO deposition layer

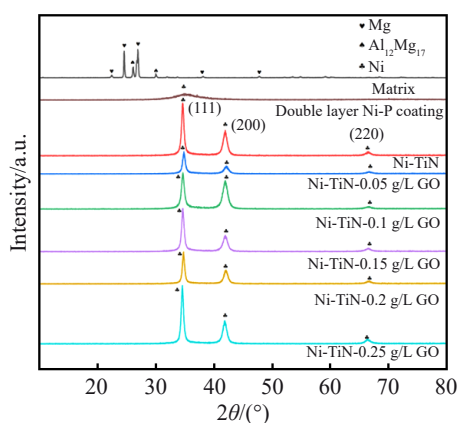


图5 不同GO添加量沉积层XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of coatings with different GO addition amounts

面代表沉积层强度和硬度,(200)面代表沉积层塑性和韧性^[17],说明GO浓度会影响沉积层的塑性和韧性。分析认为GO具有优异的导电性,形成了微纳米电极,从而诱导镍的生长向着高塑韧性转变,沉积层晶面取向出现

(200)晶面的择优取向^[18],当GO浓度为0.1 g/L时则出现了双择优取向,沉积层具有高强度、高硬度的同时具有优异的塑性和韧性;随着GO添加量继续增加,GO团聚效应增加,引起的结构缺陷增加^[19],降低了对镍的诱导作用,镍的生长开始回归原来的(111)晶面。

3.1.2 氧化石墨烯对镁合金Ni-TiN电沉积层性能的影响

不同GO添加量沉积层显微硬度见图6。可见,沉积层显微硬度随GO浓度增加先增大后减小。当添加量为0.1 g/L,复合沉积层硬度上升到最大值744.9 HV,较基体(69.0 HV)提高了10.79倍;这是由于GO带负电可以吸附Ni²⁺,促使其向阴极移动速率,提高沉积速率,沉积层更加均匀致密;GO会吸附在晶界间阻碍晶界滑移,吸收晶粒生长释放的生长应力^[20];GO弥散分布在沉积层表面,起到弥散强化作用,阻碍位错运动,当沉积层受到压力时,可以分散至更多晶粒承担^[21];由于GO细晶强化作用,导致沉积层晶界增多,晶界处存在较多的杂质和缺陷,沉积层在承受外力时能够有效阻碍位错和裂纹的滑

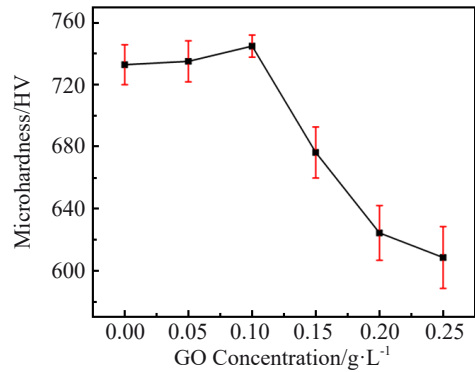


图 6 不同 GO 添加量沉积层显微硬度
Fig.6 Microhardness of coatings with different GO addition amounts

移和扩展^[18],提高沉积层的强度和硬度;从 XRD 图谱(图 5)可以看出添加 GO 产生晶格畸变,证明位错密度增加,沉积层抵抗外力的能力增加,硬度增加。GO 浓度继续增加,沉积层硬度出现降低趋势,过多的 GO 加剧了与 Ni²⁺和 TiN 粒子的碰撞概率,导致二者在阴极沉积变少,引起沉积层表面质量下降。

不同 GO 浓度对耐蚀性的影响见图 7,极化曲线拟合结果见表 2。当 GO 浓度为 0.05 g/L 时,较 Ni-TiN 沉积层自腐蚀电位正移,沉积层发生腐蚀的倾向降低,自腐蚀电流密度降低,沉积层发生腐蚀速率减小,沉积层耐蚀性提

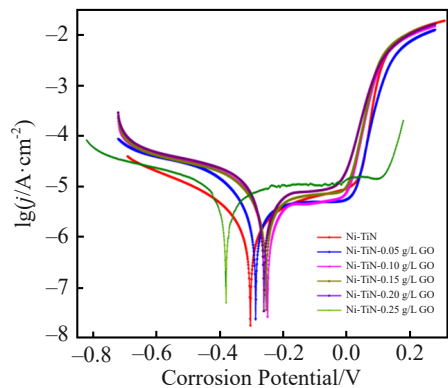


图 7 不同 GO 添加量沉积层极化曲线
Fig.7 Polarization curve of sedimentary layers with different GO addition amounts

表 2 不同 GO 添加量沉积层极化曲线拟合参数
Table 2 Fitting parameters of polarization curves of the deposition layer with different GO addition amounts

GO concentration/ g·L ⁻¹	Corrosion potential/V	Corrosion current density/×10 ⁻⁶ A·cm ⁻²
0.00	-0.303	1.848
0.05	-0.287	1.832
0.10	-0.249	0.7517
0.15	-0.254	6.023
0.20	-0.261	8.017
0.25	-0.380	9.929

高;当 GO 浓度为 0.1 g/L 时,自腐蚀电位正移程度最大,自腐蚀电流密度较 Ni-TiN 沉积层下降了 1 个数量级,较基体(自腐蚀电流密度为 $1.669\times10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)下降了 3 个数量级,耐蚀性显著提高。这是由于 GO 和 TiN 纳米粒子可以作为异质形核点位提高沉积效率,并且由于化学沉积层表面沟壑处具有更高的表面能,沉积时需要更少的能量, Ni²⁺会优先沉积在沟壑处,填补化学沉积层缺陷,耐蚀性提高;适量的 GO 也促进了纳米粒子和 Ni²⁺在阴极的沉积,使沉积层缺陷位置优先成核,沉积层变得更加均匀致密;添加 GO 后,沉积效率提高,沉积层厚度增加,延长了腐蚀路径,沉积层耐蚀性增强^[22];由于 GO 细晶强化作用,晶界数量增多,当沉积层发生腐蚀时,晶界可为 Ni(OH)₂ 等腐蚀产物提供更多附着点,进而形成腐蚀产物钝化层,减缓了腐蚀速率^[23];GO 层片状结构在镍基体沉积层中可以延长腐蚀离子扩散路径,对腐蚀介质起到物理隔绝阻碍的作用^[24]。添加过多的 GO 导致纳米粒子团聚效应^[15],电沉积层自腐蚀电位逐渐负移,自腐蚀电流密度逐渐变大,沉积层耐蚀性下降。

3.2 真空退火对镁合金 Ni-TiN-GO 电沉积层组织性能的影响

3.2.1 加热温度对镁合金 Ni-TiN-GO 电沉积层组织性能的影响

不同加热温度下沉积层表面 SEM 形貌见图 8。退火后沉积层表面胞状组织均出现了长大现象;随着温度升高至 350 ℃,沉积层逐渐均匀致密,这是由于电沉积过程中,析氢反应产生的氢原子以氢气的形式夹杂在沉积层中,随着退火温度的升高,氢原子获得能量开始析出从而引起结构弛豫^[25];TiN、GO 弥散分布在沉积层中,使沉积层均匀致密^[26];当温度大于 350 ℃,沉积层胞状组织重新变得明显,随着温度的进一步升高,沉积层表面逐渐粗糙,沟壑变大,这是由于高温使原子扩散能力增强,促进胞状组织的生长^[27]。

不同加热温度下沉积层的 XRD 图谱见图 9。退火后沉积层主要存在 Ni 相,退火后沉积层衍射峰半高宽较未退火变窄,说明退火后晶粒长大;退火后沉积层晶粒取向以 Ni 的(111)晶面为主,未检测到新相出现,说明退火并未改变电沉积层的结构。随着温度增加至 350 ℃,衍射峰无较大改变;当温度大于 400 ℃时,衍射峰半高宽进一步变窄,说明晶粒进一步长大。

不同加热温度下沉积层显微硬度见图 10。随着温度升高至 350 ℃时,沉积层硬度达到最大值 859.6 HV,较未退火提高 1.15 倍,这是由于纳米粒子起到弥散强化的作用^[28],同时氢原子获得能量开始析出,使沉积层更加均匀致密,沉积层的硬度提高;随着温度继续升高,电沉积过程中渗入沉积层中的氢会快速析出,内应力过度释放,并且纳米粒子过多析出会发生团聚和粗化^[29],弥散强化作用减弱,另外过高的退火温度使晶粒长大趋势超过第

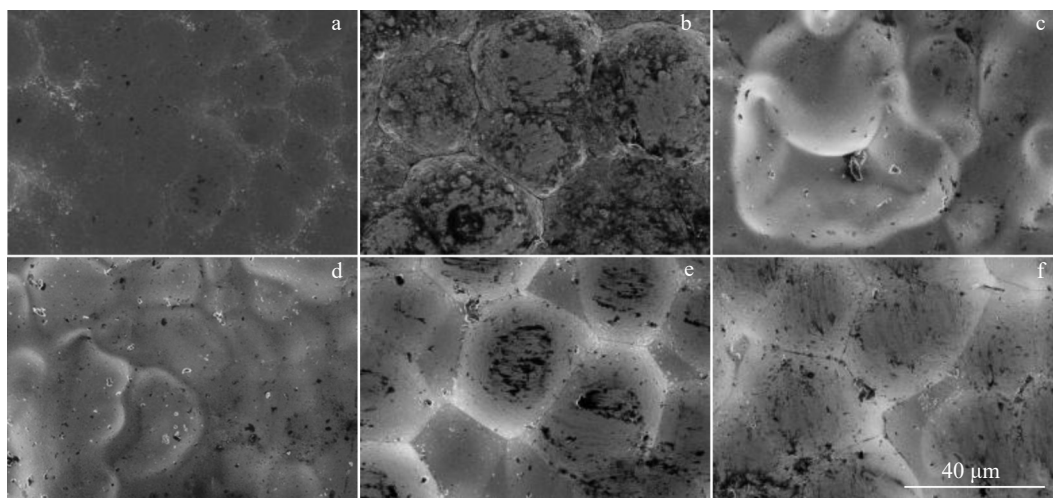


图8 未退火及不同加热温度下沉积层表面SEM形貌

Fig.8 SEM morphologies of coating surface at different heating temperatures: (a) untreated, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 400 °C, and (f) 450 °C

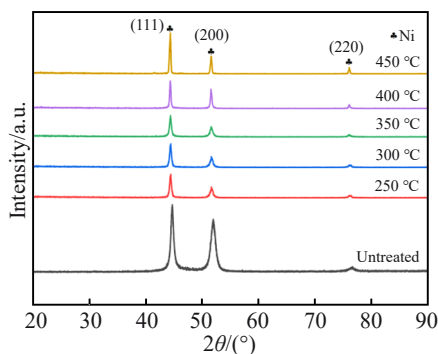


图9 不同加热温度沉积层的XRD图谱

Fig.9 XRD patterns of coatings at different heating temperatures

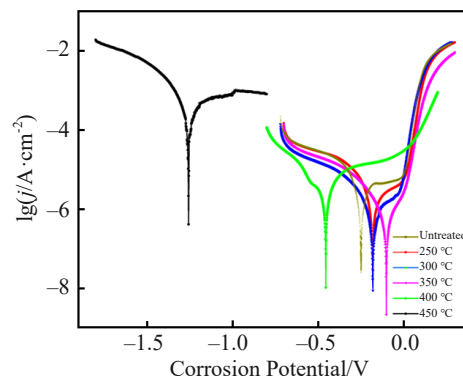


图11 不同加热温度下沉积层极化曲线

Fig.11 Polarization curves of coating at different heating temperatures

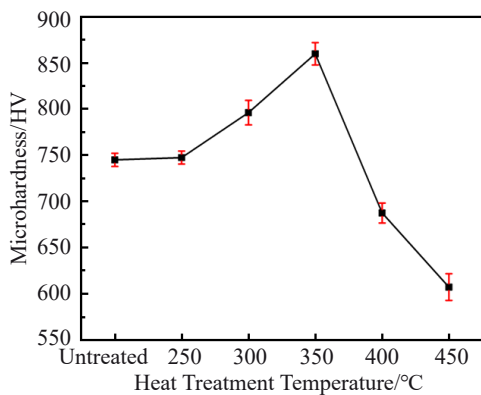


图10 不同加热温度对沉积层硬度影响

Fig.10 Effect of different heating temperatures on coating microhardness

二相粒子的阻碍作用,沉积层晶粒不断吞并长大,晶界逐渐减少,位错运动阻碍减弱^[30],导致沉积层硬度下降。

不同加热温度下沉积层极化曲线见图11,极化曲线拟合结果见表3。未退火前,沉积层自腐蚀电位为

表3 不同加热温度沉积层极化曲线拟合参数

Table 3 Fitting parameters of polarization curves of deposition layers at different heating temperatures

Heating temperature/°C	Corrosion potential/V	Corrosion current density/A·cm ⁻²
Untreated	-0.249	7.517×10^{-7}
250	-0.182	7.203×10^{-7}
300	-0.180	4.115×10^{-7}
350	-0.101	3.210×10^{-7}
400	-0.455	3.891×10^{-6}
450	-1.257	4.025×10^{-4}

-0.249 V,自腐蚀电流密度为 $7.517 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较基体下降了3个数量级。随着加热温度逐渐升高至350 °C,沉积层的自腐蚀电位逐渐正移,自腐蚀电流密度逐渐变小。结合形貌和XRD图谱,该温度下,电沉积层由于内应力的有效释放以及纳米粒子弥散分布,沉积层变得更加致密均匀,有效地阻碍腐蚀离子的传输,耐蚀性得到有

效提高^[28];沉积层由于晶粒的长大使得晶界减少,可以有效减少沉积层与腐蚀介质的接触面积。随着温度进一步升高,耐蚀性出现明显下降,这是由于基体和沉积层热膨胀系数不同,过高的温度造成沉积层与基体结合力降低,保护作用降低,耐蚀性降低^[31]。因此,加热温度为 350 ℃ 时沉积层具有最佳的耐蚀性。

3.2.2 保温时间对镁合金 Ni-TiN-GO 电沉积层组织性能的影响

不同保温时间沉积层表面 SEM 形貌见图 12,随着保温时间的增加,沉积层逐渐均匀致密,平整度高,这是由于氢原子能够有效析出引起结构弛豫^[25],内应力有效释放,当保温时间为 1 h,沉积层最为致密;随着保温时间的继续增加,沉积层胞状组织逐渐长大,当时间为 2.5 h 时,保温时间过长,过度析氢导致胞状组织交界处出现明显的微裂纹。

不同保温时间沉积层的 XRD 图谱见图 13,沉积层主要存在 Ni 相,晶粒取向以 Ni 的(111)晶面为主,未检测到

新相出现,说明改变保温时间并未改变电沉积层的结构。当保温时间大于 2 h 后,衍射峰半高宽变窄,说明保温时间过长晶粒尺寸进一步增大。

不同保温时间下沉积层的硬度见图 14。随着保温时间增加至 1 h 时,硬度较未退火提高了 1.15 倍,沉积层表面夹杂的氢原子得到有效释放,内部的氢原子由于受热扩散,逐渐运动到沉积层表面,最终残余的氢原子也析出,内应力得到充分的释放^[25];保温时间过长,晶粒在有足够温度和保温时间的条件下,原子扩散能力增强,自发向低表面能趋势转变,使沉积层处于更加稳定、自由能较低的状态,因此大的晶粒会逐渐吞并小晶粒以减少总的晶界表面能,晶界减少的同时缺陷减少,对位错阻碍作用减弱,沉积层硬度下降^[32]。

不同保温时间下沉积层极化曲线见图 15,极化曲线拟合结果见表 4。随着保温时间增加至 1 h,沉积层自腐蚀电流密度为 $3.210 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较未退火降低 2.34 倍。沉积层的自腐蚀电位正移,自腐蚀电流密度变小,沉积层

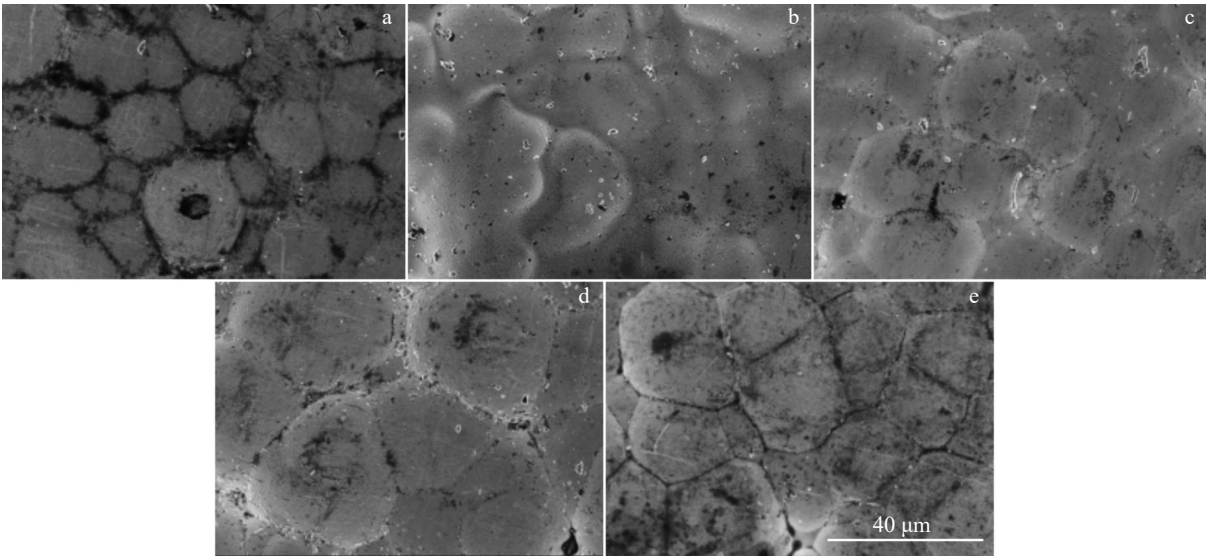


图 12 不同保温时间沉积层表面 SEM 形貌

Fig.12 SEM morphologies of coating surface with different holding durations: (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 1.5 h, (d) 2 h, and (e) 2.5 h

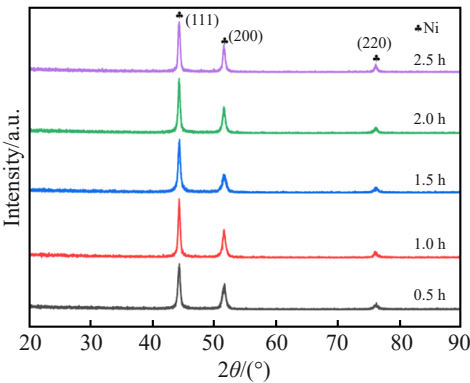


图 13 不同保温时间沉积层的 XRD 图谱

Fig.13 XRD patterns of coatings with different holding durations

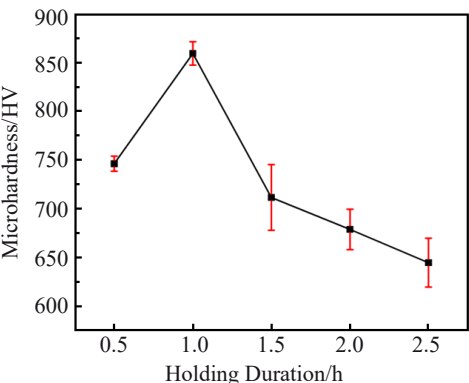


图 14 不同保温时间对沉积层硬度影响

Fig.14 Effect of different holding durations on microhardness of coating

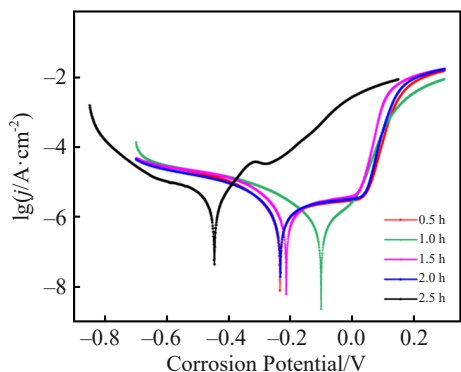


图 15 不同保温时间下沉积层的极化曲线

Fig.15 Polarization curves of coating with different holding durations

表 4 不同保温时间沉积层极化曲线拟合参数

Table 4 Fitting parameters of polarization curves of sedimentary layers with different holding durations

Holding duration/h	Corrosion potential/V	Corrosion current density/ $\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
0.5	-0.234	1.556
1.0	-0.101	0.321
1.5	-0.214	1.888
2.0	-0.233	1.858
2.5	-0.446	3.470

耐蚀性提高,说明适当的保温有效促进氢原子的释放,沉积层更加致密,对腐蚀介质的阻碍作用增强;保温时间过长,过度析氢导致沉积层表面出现微裂纹,对腐蚀介质的阻碍作用减弱,耐蚀性降低。

为进一步研究 GO 和真空退火对于沉积层性能的影响,对真空退火前后沉积层进行摩擦磨损测试,摩擦系数曲线见图 16。摩擦试验初期,受沉积层粗糙度的影响,摩擦系数增加,随着摩擦过程的进行,摩擦系数趋于稳定,这是由于摩擦过程中沉积层发生塑性变形,位错阻碍增加。可见,未经真空退火的 Ni-TiN-GO 沉积层摩擦系

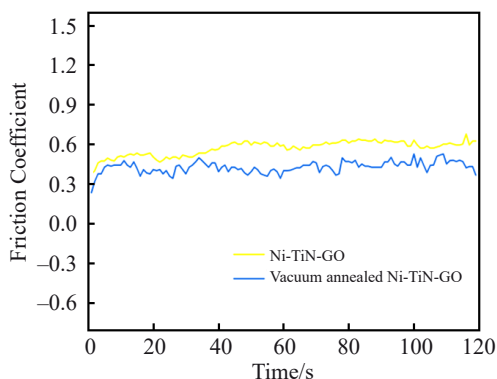


图 16 真空退火前后 Ni-TiN-GO 沉积层摩擦系数

Fig.16 Friction coefficient of Ni-TiN-GO deposition layer before and after vacuum annealing

数为 0.6,这是由于纳米 TiN 和 GO 的细晶强化作用提高沉积层硬度进而提高了耐磨性^[33];经真空退火后沉积层摩擦系数最小为 0.4,这是由于在真空退火的作用下,内应力适当释放的同时也增强了粒子的扩散与迁移能力,产生了一定的晶格畸变;真空退火后沉积层硬度提高;GO 具有良好的润滑性,在摩擦过程中会进入磨痕,起到润滑剂的作用,降低摩擦系数^[34]。

真空退火前后 Ni-TiN-GO 沉积层摩擦磨损形貌见图 17。可见 Ni-TiN-GO 沉积层存留较多胞状形貌,磨痕较浅,只有少部分磨屑产生,因为 GO 的加入改善了表面形貌,在干摩擦过程中,纳米 TiN 和 GO 逐渐裸露于接触表面,起初充当固体磨粒,随着摩擦温度的升高,裸露的纳米 TiN 和 GO 会与磨损产物弥散混合,起到固体润滑剂的作用减缓磨损^[19],因此沉积层磨损方式主要为轻微磨粒磨损并带有少部分粘着磨损。真空退火后, Ni-TiN-GO 沉积层被破坏的程度进一步降低,内部原子处于高能激发态,扩散与迁移能力增强,沉积层内部氢原子有效被清除,内应力得到释放,提高了沉积层和基体的结合,避免了沉积层大面积脱落的情形;主要是轻微的磨粒磨损,这表明退火可以有效地提高沉积层对外力的承载能力和抗塑性变形能力,提高 Ni-TiN-GO 沉积层的耐磨性。

真空退火前后 Ni-TiN-GO 沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀 24 h 表面金相组织见图 18。可见, Ni-TiN-GO 沉积层被腐蚀严重。由于铜绿假单胞菌会附着在金属表面进行繁殖,加速了腐蚀介质渗透到沉积层中,随着腐蚀时间的延长,铜绿假单胞菌会有向金属内部生长繁殖的趋势,在

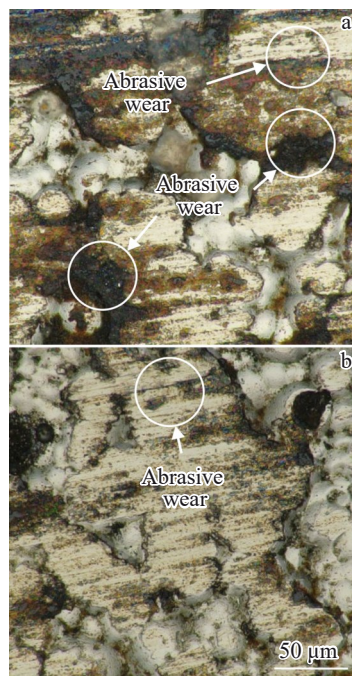


图 17 真空退火前后 Ni-TiN-GO 沉积层摩擦磨损形貌

Fig.17 Friction and worn morphologies of Ni-TiN-GO deposition layer before (a) and after (b) vacuum annealing

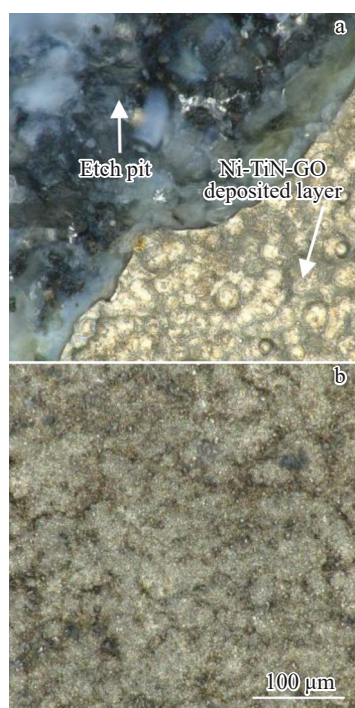


图18 真空退火前后 Ni-TiN-GO 沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀 24 h 表面 OM 形貌

Fig.18 Surface OM morphologies of Ni-TiN-GO deposited layer after corrosion for 24 h by *Pseudomonas aeruginosa* before (a) and after (b) vacuum annealing

向内移动的过程中进行生长,并横向繁殖,进一步腐蚀造成层状结构,扩大铜绿假单胞菌附着面积,腐蚀现象加剧,随着腐蚀时间的延长,蚀坑变得越来越大;GO 可以激发铜绿假单胞菌的生长,促进铜绿假单胞菌的繁殖^[35],造成沉积层更严重的腐蚀。经过真空退火后的沉积层并未出现明显腐蚀现象,因为真空退火后沉积层内部氢原子释放,内应力降低,沉积层更加均匀致密,从 XRD 图谱可知真空退火后沉积层晶粒长大,晶界逐渐减少,有效地阻碍了铜绿假单胞菌及腐蚀介质渗入到沉积层中,耐微生物腐蚀性能提高。

4 结论

1) 本试验条件下,添加适量的 GO,能够有效地促进纳米粒子和 Ni^{2+} 在阴极的沉积,提高沉积速率,沉积层变得更加均匀致密;GO 具有优异的润滑性,添加 GO 之后镁合金耐磨性能得到明显提高;GO 最佳添加量为 0.1 g/L,沉积层硬度达到 744.9 HV,较基体提高 10.79 倍;复合层摩擦系数为 0.6,耐磨性能明显提高,磨损方式主要为轻微磨粒磨损并带有少部分粘着磨损;未退火前,沉积层自腐蚀电位为 -0.249 V,自腐蚀电流密度为 $7.517 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较基体下降 3 个数量级。

2) 真空退火后, Ni-TiN-GO 电沉积层表面胞状组织均出现了长大现象,随着加热温度的增加,沉积层逐渐均

匀致密,但加热温度过高,晶粒会出现过度长大的现象,影响沉积层性能;随着保温时间的增加,沉积层孔隙逐渐减少,表面致密,平整度提高,但保温时间过长,胞状组织交界处出现明显的微裂纹,沉积层性能下降;当真空退火加热温度为 350 °C、保温时间为 1 h 时,沉积层最为均匀致密,沉积层和基体结合良好;真空退火后沉积层硬度为 859.6 HV,较未退火提高 1.15 倍,摩擦系数由退火前 0.6 下降至 0.4,磨损方式由退火前轻微磨粒磨损和粘着磨损变为微弱磨粒磨损;沉积层自腐蚀电流密度为 $3.210 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较未退火降低 2.34 倍,真空退火后的沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀无明显腐蚀痕迹,耐微生物腐蚀性能提高。

3) 本研究提高了 AZ91D 镁合金表面硬度、耐磨性及耐蚀性,为镁合金表面处理提供了新的技术方案;为促进 AZ91D 镁合金在装备轻量化领域及复杂工况下的广泛应用奠定了基础。

参考文献 References

- [1] Yang Yan, Xiong Xiaoming, Chen Jing *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2023, 11(8): 2611
- [2] Li Zhi(李 智), Hu Defeng(胡德枫), Ge Yuli(葛毓立) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2227
- [3] Alizadeh M, Cheshmpish A. *Applied Surface Science*[J], 2019, 466: 433
- [4] Li Xiang, Shen Qianqian, Zhang Yu *et al.* *Surface Coatings Technology*[J], 2019, 373: 38
- [5] Guo Huixia(郭惠霞), An Jinghua(安景花), Liang Jun(梁 军). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49(3): 224
- [6] Ren Xin(任 鑫), Wang Haoxin(王浩鑫), Sun Tao(孙 涛) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2024, 38(11): 213
- [7] Tseluikin V, Dzhumieva A, Yakovlev A *et al.* *Micromachines*[J], 2023, 14(9): 1747
- [8] Lehman E B, Szczerba M. *Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 393(5): 125779
- [9] Qiu Lianchang, Du Yong, Zhong Zhiqiang *et al.* *Vacuum*[J], 2018, 148: 88
- [10] Qiu Lina(邱丽娜), Zhang Weiwei(张玮玮), Gong Aijun(弓爱君) *et al.* *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2023, 45(6): 927
- [11] Zhou Enze, Li Huabing, Yang Chuntian *et al.* *International Biodeterioration Biodegradation*[J], 2018, 127: 1
- [12] Feng Hao(冯 浩), Li Huabing(李花兵), Lu Pengchong(路鹏冲) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(11): 1457
- [13] Huang Luyao, Chang Weiwei, Zhang Dawei *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 199: 110159
- [14] Zhao Li, Qian Hongchang, Chang Weiwei *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 227: 111739
- [15] Li Zhi(李 智), Liu Chongyu(刘崇宇), Ge Yuli(葛毓立) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2023, 52(10): 394

- [16] Xia Rihui(夏日辉), Wang Chunxia(王春霞), Tian Lixi(田礼熙). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2022, 51(10): 276
- [17] Wu Shuangquan(吴双全), Ren Xin(任鑫), Chu Xin(初鑫). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(24): 24080
- [18] Li You, Wang Guofeng, Liu Siyu *et al. Composites Part B*[J], 2018, 135: 43
- [19] Zhang Lan(张兰), Zhan Zhuoyi(詹卓一), Cheng Desen(成德森) *et al. Acta Materialiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2022, 39(8): 4074
- [20] Li Baosong, Chen Shengquan, Meng Xiao *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2024, 477: 130404
- [21] Yasin G, Khan A M, Arif M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 755: 79
- [22] Wang Xinxuan, Liu Yuhui, Lu Yang *et al. Materials Letters*[J], 2023, 333: 133588
- [23] Wang Lianbo, Chen Ming, Liu Huabing *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 331: 196
- [24] Xu Yiku(徐义库), Fan Mingyuan(范铭远), Luo Yuqing(罗宇晴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(5): 1656
- [25] Su Peng(苏鹏), Liu Hao(刘豪), Wang Xiaohong(王小红) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2022, 43(1): 166
- [26] Liu Peng(刘鹏), Chen Dengfu(陈登福), He Wenjie(何文杰) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(11): 230
- [27] Hanachi M, Seyedraoufi H S, Samiee M *et al. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*[J], 2021, 7(1): 30
- [28] Xue Yan(薛燕), Wang Zhenguo(王振国). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(3): 79
- [29] Hanachi M, Seyedraoufi Z S, Samiee M *et al. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*[J], 2021, 7(1): 1
- [30] Franco M, Sha W, Malinov S *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 235(10): 755
- [31] Luo Xuefang(罗雪芳), Yao Zhu(姚助), Liu Dingfu(刘定富). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2022, 46(6): 91
- [32] Wang Xinyue(王心悦), Wang Jihui(王吉会), Gao Zhiming(高志明) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(12): 59
- [33] Zhang Weiwei, Li Baosong, Ji Cuicui. *Ceramics International*[J], 2019, 45(11): 14015
- [34] Uysal M, Algül H, Duru E *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 410(8): 126942
- [35] Augustyniak A, Dubrowska K, Jabońska J *et al. Applied Nanoscience*[J], 2022, 12(6): 1

Microstructure and Properties of Ni-TiN-GO Composite Electrodeposition Layer on AZ91D Magnesium Alloy

Li Zhi¹, Liu Guangke¹, Liu Chongyu^{1,2}, Hu Defeng^{1,3}

(1. School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

(2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the surface hardness, wear resistance, and corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy, a Ni-TiN-GO (graphene oxide) composite electrodeposition layer was prepared on the surface of AZ91D magnesium alloy using nano-composite electrodeposition technology. The Ni-TiN-GO composite electrodeposition layer was then subjected to vacuum annealing. The effects of GO addition amount, vacuum annealing temperature, and holding time on the microstructure and properties of the deposited layer were investigated. Results show that when the addition amount of GO is 0.1 g/L, the deposition rate of Ni²⁺ is increased, and the deposited layer exhibits a uniform and dense microstructure. The Ni grains in the deposited layer show a (111) and (200) preferred orientation. The hardness of the deposited layer is increased by 10.79 times compared to that of the substrate. The friction coefficient is 0.6, and the wear mechanism is mainly adhesive wear with slight abrasive wear. The self-corrosion current density of the deposited layer is decreased by 3 orders of magnitude compared to that of the substrate. When the vacuum annealing heating temperature is 350 °C and the holding time is 1 h, the surface of the deposited layer is uniform and dense, exhibiting the best performance. The hardness is increased by 1.15 times compared with that without annealing. The friction coefficient is reduced to 0.4, the wear mode is converted to weak abrasive wear. The self-corrosion current density is reduced by 2.34 times, and the resistance to *Pseudomonas aeruginosa* microbiologically influenced corrosion is improved. This study will lay the foundation for promoting the widespread application of AZ91D magnesium alloy in the field of equipment light massing and under complex working conditions.

Key words: magnesium alloy; composite electrodeposition; Ni-TiN-GO; vacuum annealing; microbiologically influenced corrosion

Corresponding author: Liu Chongyu, Candidate for Ph. D., School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, P. R. China, E-mail: 2410203032@stu.hrbust.edu.cn