https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20250441

低维材料协同增强AZ91D镁合金表面纳米复合电沉积

李 智[1]，段慧帆[1]，刘崇宇[1,2]，刘广科[1]，杨文奇[1]

（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）

摘 要：为提高镁合金表面综合性能，采用纳米复合电沉积技术在AZ91D镁合金表面制备添加零维材料纳米金刚石（ND）和一维材料碳纳米管（CNTs）的Ni基复合层。结果表明，ND与CNTs复配的协同作用改善了沉积层的组织结构并提升其综合性能。ND作为异质形核核心，促进Ni晶粒沿(111)面择优取向生长，降低Ni基沉积层表面粗糙度，并提升其组织均匀性与致密性；CNTs的高比表面积与优异导电性进一步优化了沉积层组织结构与性能。两种碳基纳米材料复配表现出优异的协同增效作用：ND的晶粒细化效应与CNTs的导电增强作用相辅相成，使沉积层在结构致密性、晶粒取向稳定性以及界面结合强度等方面显著优化，进一步提高了耐磨性与耐蚀性。当ND与CNTs添加量分别为12、0.15 g/L时，沉积层组织结构均匀致密，硬度达1212.7 HV，摩擦系数降至0.34，自腐蚀电流密度降至1.458×10^{-7} A·cm^{-2}（较镁合金基体降低3个数量级），抗铜绿假单胞菌性能良好，抑菌率达90%。本研究为低维材料协同增强高性能镁合金表面复合沉积层提供了理论依据和工艺参考。

关键词：低维材料；协同增强；AZ91D镁合金；纳米复合电沉积；碳基纳米材料

中图法分类号：TG174.4；TG146.22 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2026)12-3190-14

1 引 言

我国镁资源丰富，开发利用镁合金具有重要的战略意义，但镁合金由于硬度低、耐蚀性差等固有缺陷，严重限制了其进一步的发展和应用[1]。表面处理技术是解决这一问题的关键途径，其中纳米复合电沉积因工艺灵活、涂层性能可设计性强，成为当前研究热点[2]。纳米复合电沉积是指在沉积液中加入低维材料，在电场作用下，使基质金属和低维材料共沉积在基体表面，所制备的沉积层具有良好的综合性能[3–4]。

低维材料指的是在一个或多个维度上具有纳米尺度结构的材料，通常包括零维（如纳米颗粒、量子点）、一维（如纳米线、碳纳米管）和二维（如石墨烯、过渡金属硫化物）材料[5]，由于其独特的尺寸效应和显著的物理、化学特性，低维材料在复合电沉积中具有广阔的应用前景。纳米金刚石（ND）是一种典型的零维碳基纳米材料，具有与金刚石类似的特性，且由于是纳米尺度量级，具有更高的硬度、耐磨性、化学稳定性和良好的生物相容性，能够有效提高沉积层的综合性能[6–7]。Yang等[8]在304不锈钢基体上制备了Ni-ND沉积层，探究不同ND浓度对沉积层组织性能的影响。研究发现，随着ND浓度的增加，Ni晶粒尺寸逐渐减小，当ND添加量为16 g/L时，晶粒尺寸最小且耐磨性最佳，这是由于ND粒子通过增强沉积层硬度和阻碍裂纹扩展，有效提高了沉积层的耐磨损性能。碳纳米管（CNTs）是一维碳基纳米材料，由石墨烯片层结构卷曲而成，两端由富勒烯半球封口，其径向尺寸为纳米量级，轴向长度可达微米级，具有极高的长径比[9]；CNTs杨氏模量极高，可达300~1500 GPa，兼具优异的拉伸强度、延展性及高硬度与良好韧性；此外，CNTs由于其独特的原子结构表现出优异的导电性和化学稳定性，成为了目前研究的热门材料[10–11]。Yang等[12]在铜基体上制备了Ni-CNTs沉积层，研究表明，当CNTs添加量为2 g/L时，沉积层的摩擦系数显著降至0.343，CNTs的加入显著增强了沉积层的耐磨性，其表面暴露的CNTs作为润滑剂有效减少了沉积层与摩擦副之间的接触，起到了减摩作用。Sajedi等[13]探究了多壁碳纳米管（MWCNT）浓度对低碳钢基体上脉冲电沉积Ni-P复合沉积层表面形貌、显微硬度和耐蚀性的影响。研究表明，MWCNT的共沉积致使晶粒尺寸细化，沉积层结构更致密，当添加1 g/L时，沉积层硬度从485 HV显著提升至1045 HV，且耐蚀性达到最高。

低维材料复配的协同增效作用进一步拓展了其应用

收稿日期：2025-12-15

基金项目：辽宁省教育厅揭榜挂帅服务地方项目（JYTMS20230371）；大连大学国家级大学生创新创业训练计划项目（202511258016）；辽宁省科学技术计划项目省博士科研启动基金计划项目（2025-BS-0911）

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；annasongze@foxmail.com

领域，通过将不同维度或功能的低维材料复配，可实现界面协同效应、电子结构调控和结构互补等作用，突破了单一材料的性能瓶颈[14]。Iravani等[15]探究了二维过渡金属碳化物（MXene）与二维材料氧化石墨烯/还原氧化石墨烯（GO/rGO）的复配体系，MXene具备优越的导电性能和层状结构优势，GO/rGO则拥有优异的机械强度与柔韧性、极高的比表面积，MXene与GO/rGO复配的协同作用使复合材料兼具高电导率、宽有效比表面积及卓越的电化学稳定性，从而成为超级电容器、电池等储能器件的极具潜力的候选材料。Elavarasan等[16]构筑了石墨相氮化碳(g-C_3N_4)/rGO/ZnO-Ag组成的多相低维异质结构纳米复合材料，其中g-C_3N_4提供光吸收与激发源，rGO搭建高导电性的电子传输网络，ZnO-Ag提供宽光谱吸收与活性位点，结果表明，该纳米复合材料较纯g-C_3N_4（以及各单一/二元对照）具有明显更快的光降解速率与更好的稳定循环表现，显著提升了光催化活性和抗癌活性。上述低维材料复配的协同机理为本研究提供了实验依据与理论支撑，但关于ND-CNTs在镁合金镍基复合电沉积体系中的协同作用仍缺乏系统性研究报道。

本研究采用纳米复合电沉积技术在AZ91D镁合金表面制备Ni-ND-CNTs复合层，探究ND及CNTs含量对镁合金Ni基沉积层微观组织结构、力学性能及耐蚀性的影响；探究低维碳基纳米材料ND与CNTs二者之间的协同效应，有望为AZ91D镁合金综合性能的提升提供坚实的理论依据与可行的工艺参考。

2　实 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，并采用1.5 μm氧化铝研磨膏对试样进行抛光。将试样放入无水乙醇中超声清洗10 min。试验工艺如下：

（1）碱性除油：65 ℃条件下将样品在溶液中浸泡15~20 min。

（2）酸洗：室温下在酸洗溶液中浸泡35~40 s。

（3）表调：70 ℃条件下在表调液中浸泡2.0~2.5 min。

（4）活化：室温下在活化液中浸泡1.0~2 min。

（5）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45 min，磁力搅拌速度为250~300 r/min。

（6）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45 min，磁力搅拌速度为250~300 r/min。

（7）纳米复合电沉积：阴极电流密度为2 A/dm^2，脉冲占空比为80%，沉积时间为80 min，超声功率为210 W，超声频率为45 kHz/80 kHz（交替作用，时间比10 s:20 s），机械搅拌速度为300 r/min；为使沉积液中ND、CNTs分散更加均匀、避免发生团聚，首先将ND、CNTs与表面活性剂SDS一并溶于去离子水中，施加机械搅拌和超声波振荡（功率180 W，频率80 kHz），作用时间30 min，形成含有纳米粒子与纳米纤维的低维材料混合悬浮液，然后将此悬浮液与基础电沉积液混合、机械搅拌加超声波振荡1 h。

以上工艺所用溶液成分见表1（化学试剂均为分析纯试剂）。ND的添加量为0、8、10、12、14、16和18 g/L，CNTs添加量为0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25和0.30 g/L。

采用金相显微镜（DSX-1000）分析沉积层表面组织形貌；采用高分辨场发射扫描电镜（SU8600）分析沉积层表面及内部（微腐蚀处理：5%硝酸-乙醇溶液处理，室温浸泡10 s）的微观组织形貌，并用其附带的能谱仪对沉积

表1 各工艺溶液成分

Table 1 Compositions of each process solution

Step	Solution composition	Concentration
Alkali wash degreasing	NaOH	35 g/L
	Na_3PO_4	30 g/L
	Na_2CO_3	10 g/L
Pickling	H_3PO_4	600 mL/L
	NH_4HF_2	5 g/L
Surface tone	$K_4P_2O_7$	160 g/L
	Na_2CO_3	20 g/L
	NaF	11 g/L
Activation	H_3PO_4	180 mL/L
	NH_4HF_2	95 g/L
Alkaline electroless plating	$NiSO_4·6H_2O$	20 g/L
	$Na_3C_6H_5O_7·2H_2O$	20 g/L
	Na_2CO_3	20 g/L
	NH_4HF_2	10 g/L
	NaH_2PO_2	25 g/L
	$NH_3·H_2O$	Moderate
Acid electroless plating	$NiSO_4·6H_2O$	20 g/L
	$C_6H_8O_7$	5 g/L
	NH_4HF_2	20 g/L
	NaH_2PO_2	20 g/L
	$NH_3·H_2O$	Moderate
Nanocomposite electrodeposition	$NiSO_4·6H_2O$	120 g/L
	NH_4HF_2	40 g/L
	$C_6H_5O_7(NH_4)_3$	10 g/L
	CHNOSNa	3 g/L
	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	0.1 g/L
	$NH_3·H_2O$	40 mL/L
	ND	8–18 g/L
	CNTs	0.05–0.30 g/L

层表面及内部进行元素成分测试；采用原子力显微镜（CSPM5000，本原）观察沉积层三维组织形貌以及表面粗糙度；采用X射线衍射分析仪（Smart Lab9kW）分析沉积层组织结构和晶粒取向，主要配置为Cu靶Kα，管压 20 kV，电流30 mA，扫描步长为0.01°，扫描速度为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，作用时间20 s，随机测定五个点，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，运行速度为200 r/min，持续时间120 s。采用划痕仪（CSM Revetest）测试结合力，终止载荷为120 N，载荷速率为100 N/min，划痕长度为3 mm。采用金相显微镜对划痕形貌进行观察，以首次出现裂纹的位置计算沉积层临界载荷，使用B-W公式计算剪切强度 $\tau_c = KAH/\sqrt{R^2 - A^2}$，式中：$\tau_c$为剪切强度（MPa）；$K$为经验常数，取1；$A$为划痕半宽，$A^2=P_c/\pi H$，$P_c$为临界载荷（N），$H$为硬度（HV）；$R$为压头半径，取0.2 mm，$\pi$取3.14。采用电化学工作站（Autolab）测试沉积层耐蚀性，铂片电极为辅助电极，Ag/AgCl电极为参比电极，沉积层（显露1 cm^2的面积）作为工作电极，将三电极浸入3.5wt% NaCl中，温度25 ℃，开路电位±0.5 V，扫描速度1 mV/s；耐微生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　ND添加量对镁合金Ni基沉积层组织性能影响

不同ND添加量的Ni基沉积层金相组织形貌与AFM结果见图1、图2，未添加ND时，沉积层表面起伏明显、胞状沟壑突出，表面粗糙度较大为19.60 nm，随着ND的引入，沉积层表面胞状沟壑结构呈现渐进式消退趋势，粗糙度逐渐降低；至12 g/L时，表面转变为平滑致密的沉积态形貌，S_a值降至最低为3.33 nm。这是由于ND由sp^3杂化碳原子构成，表面能高且化学稳定性优异，电沉积过程中在超声作用下可均匀弥散并优先迁移填充表面凹坑/缺陷位，降低表面粗糙度；同时ND可作为异质形核位点提高成核密度与沉积速率，促进组织致密化[17–18]。当沉积液中ND添加量继续增加时，纳米粒子间的布朗运动与相互碰撞加剧，易造成团聚现象，从而降低有效成核与沉积速率，导致粗糙度上升与胞状组织结构复现[19]。

不同ND添加量的Ni基沉积层XRD图谱见图3，在2θ为44.48°、51.83°、76.58°处出现了特征衍射峰，分别对应Ni的(111)、(200)、(220)晶面，且(111)晶面为择优取向。由于ND为零维纳米材料，粒径极小且分散度高，未出现明显衍射峰。随着ND增加，(111)晶面衍射峰强度先升后降，对(111)晶面拟合可见衍射峰半高宽同样呈先增大后减小的趋势，说明晶粒尺寸先细化后增大。当ND为12 g/L时半高宽最大，晶粒尺寸最小，ND通过提供异质形核位点显著提升形核率，细化晶粒[20]；继续提高添加量时，沉积液稳定性变差、团聚效应增强从而降低尺寸效

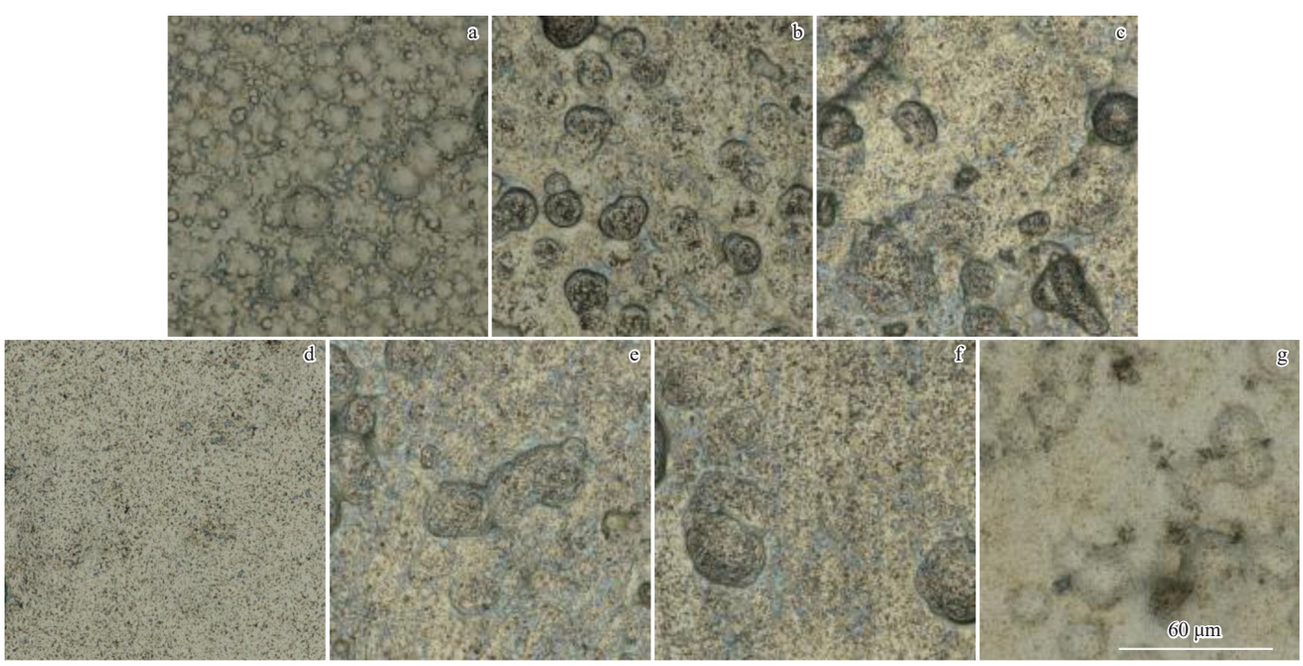


图1　不同ND添加量的Ni基沉积层金相组织形貌

Fig.1　Metallographic microstructure morphologies of Ni-based deposited layers with different ND addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 8 g/L, (c) 10 g/L, (d) 12 g/L, (e) 14 g/L, (f) 16 g/L, and (g) 18 g/L

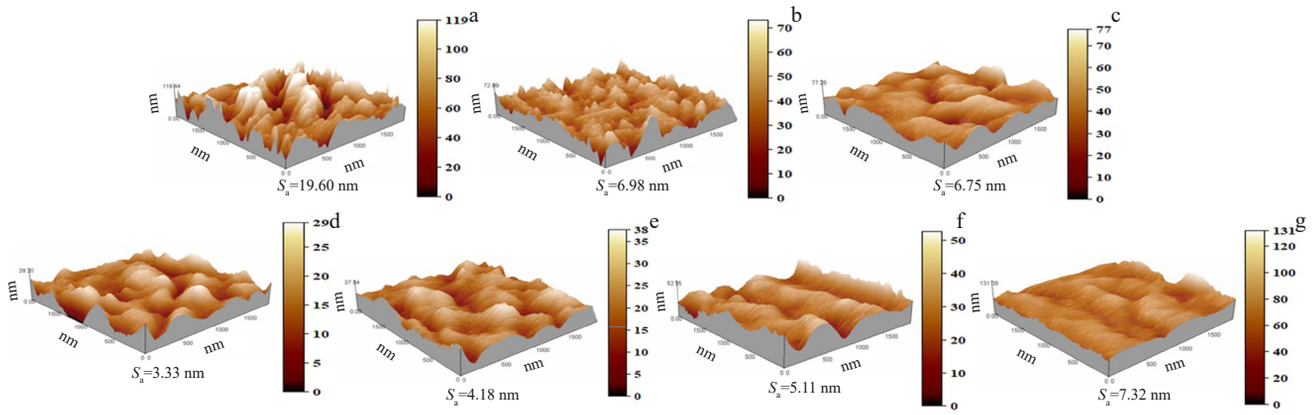


图2　不同ND添加量的Ni基沉积层AFM图

Fig.2　AFM diagrams of Ni-based deposited layers with different ND addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 8 g/L, (c) 10 g/L, (d) 12 g/L, (e) 14 g/L, (f) 16 g/L, and (g) 18 g/L

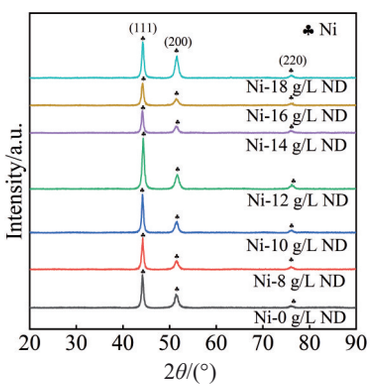


图3　不同ND添加量的Ni基沉积层XRD图谱

Fig.3　XRD patterns of Ni-based deposited layers with different ND addition amounts

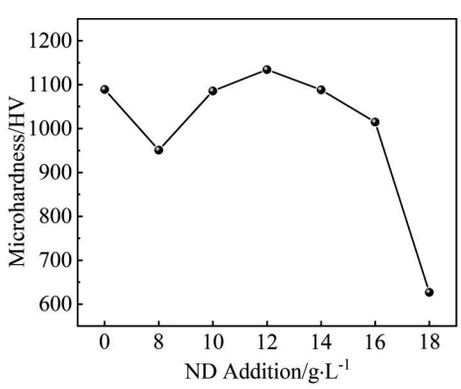


图4　不同ND添加量的Ni基沉积层显微硬度

Fig.4　Microhardness of Ni-based deposited layers with different ND addition amounts

应。已有研究表明，(111)晶面取向与沉积层硬度、强度密切相关[21]，图4所示沉积层显微硬度随ND添加量亦表现为先降后升再降的趋势：ND添加量低于临界分散阈值（0~10 g/L）时，因ND数量不足，其弥散强化与细晶强化作用未充分发挥，阻碍位错运动和裂纹扩展的效果微弱，且提供的形核位点有限，难以有效细化晶粒[7]；随ND添加量继续增加，弥散强化与细晶强化占主导，硬度在12 g/L达到峰值1134.4 HV；再提高添加量则因团聚现象等致使沉积层缺陷增多、硬度下降，与金相形貌观察一致。

不同ND添加量的Ni基沉积层摩擦系数曲线见图5，添加ND后沉积层摩擦系数整体出现先降低再升高的趋势，当ND添加量为12 g/L时，沉积层摩擦系数最小为0.43。在图6中观察到沉积层表面存在粘着磨损与磨粒磨损的复合损伤机制，摩擦生热导致表面材料塑性流变，与对偶件形成粘附并在剪切力下撕裂，引发粘着磨损；沉积层内部的硬质相粒子因磨损逐渐暴露于表面，这些凸出的硬质粒子作为“磨粒”，在摩擦副相对运动时对沉积层表面产生犁削和微切削作用，形成典型的磨粒磨损沟槽形貌。图7可知，当添加12 g/L ND，沉积层表面的最大轮廓高度（S_z）达到最小值，即此时沉积层磨损量最低、耐磨性最优。此现象归因于多方面机制：ND不仅显著提升了沉积速率，促使沉积层表面形成均匀致密的微观结构，有效降低表面粗糙度，还通过弥散分布在沉积层中起到强化作用，阻碍镍的塑性变形[22]；同时，ND的晶粒细化效应显著提升了沉积层硬度，基于硬度与耐磨性的正相关关系[23]，进一步增强其耐磨性能；此外，ND粒子的自润滑特性使其在摩擦过程中暴露于表面时，可充当润滑介质以减少摩擦阻力[24]。

不同ND添加量的Ni基沉积层极化曲线见图8，拟合结果见表2，可见，自腐蚀电流密度随ND添加量增加呈先降后升的变化规律，说明耐蚀性先提高后降低；当ND添加量为12 g/L时，沉积层的自腐蚀电流密度最小，较未添加ND时下降约16.4%，耐蚀性最优。这是由于适量ND能够促进Ni^{2+}的沉积，使得沉积层表面均匀致密，缺陷减少；同时，ND的均匀弥散使腐蚀介质在沉积层内的有效扩散路径更迂曲、扩散受限，进一步抑制腐蚀过程[25]。当ND添加量继续增加时，自腐蚀电流密度反而

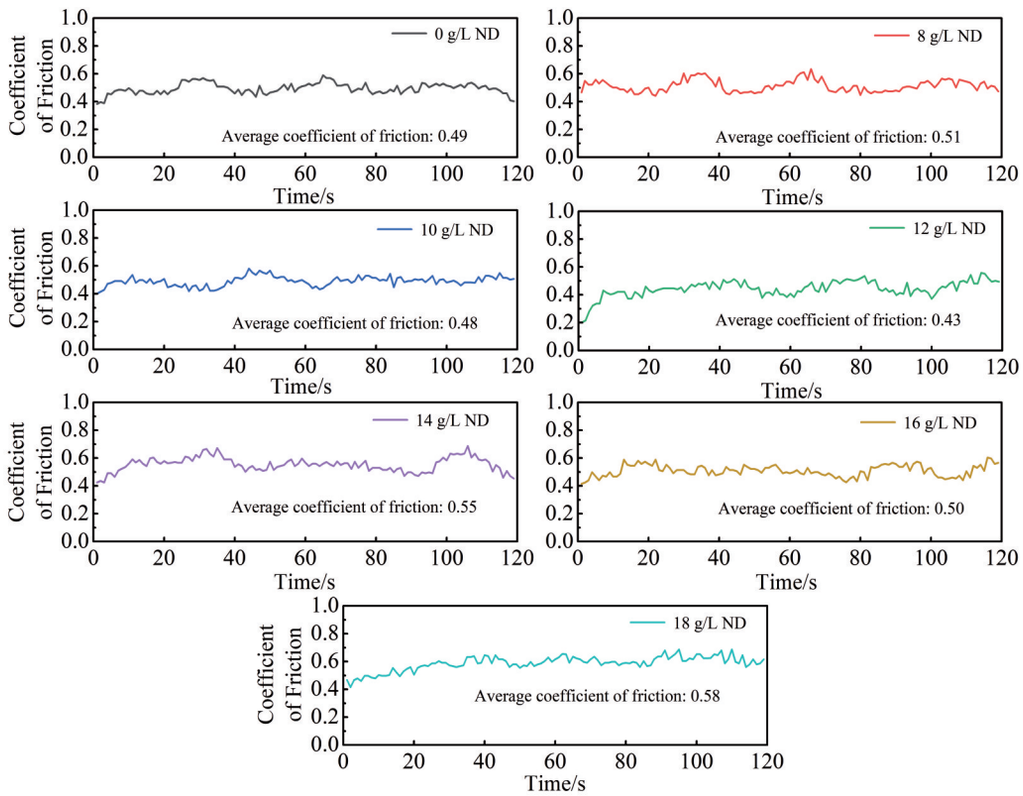


图5 不同ND添加量的Ni基沉积层摩擦系数曲线

Fig.5 Coefficient of friction curves of Ni-based deposited layers with different ND addition amounts

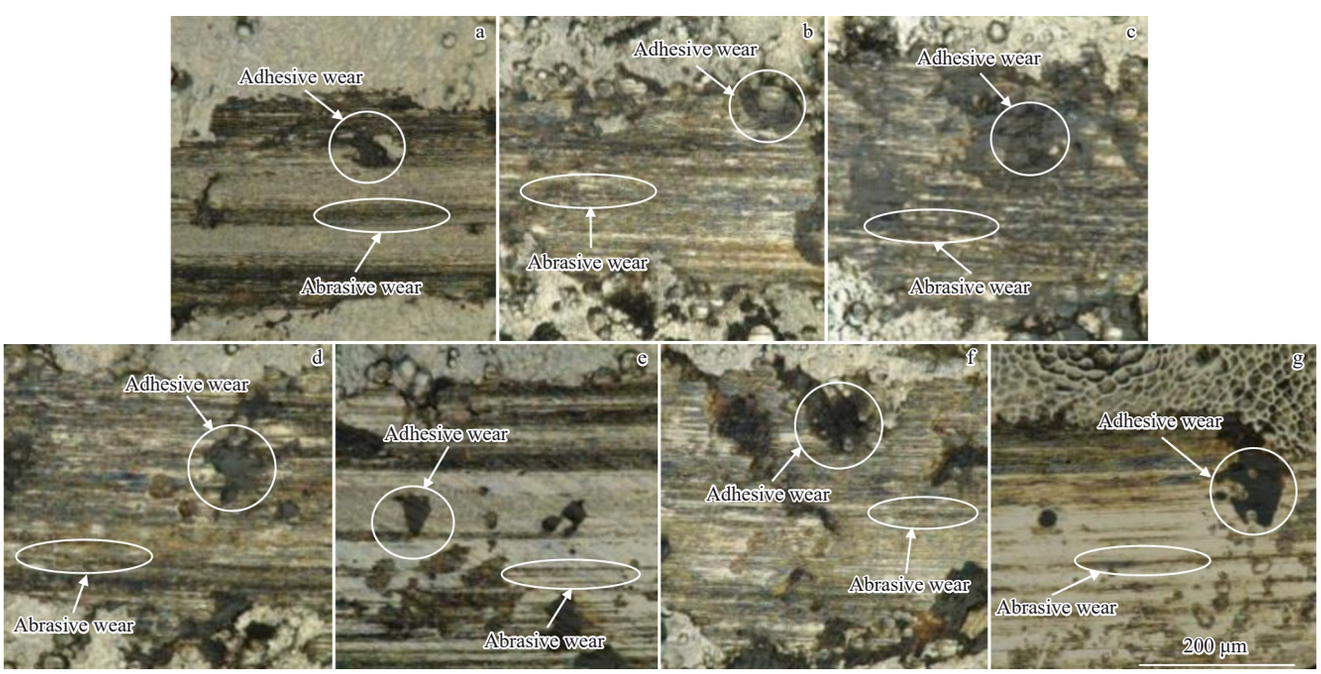


图6 不同ND添加量的Ni基沉积层摩擦磨损形貌

Fig.6 Friction and wear morphologies of Ni-based deposited layers with different ND addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 8 g/L, (c) 10 g/L, (d) 12 g/L, (e) 14 g/L, (f) 16 g/L, and (g) 18 g/L

上升，耐蚀性下降，这与过快的沉积速率引发的孔隙/沟壑等表面缺陷有关；此外，ND过量易团聚并提高表面粗糙度，削弱沉积层致密性，因而导致耐蚀性能下降。综上，当ND添加量为12 g/L时，Ni-ND沉积层的硬度、耐磨性与耐蚀性均达到最优。

图9为Ni-12 g/L ND沉积层表面微腐蚀前后SEM照

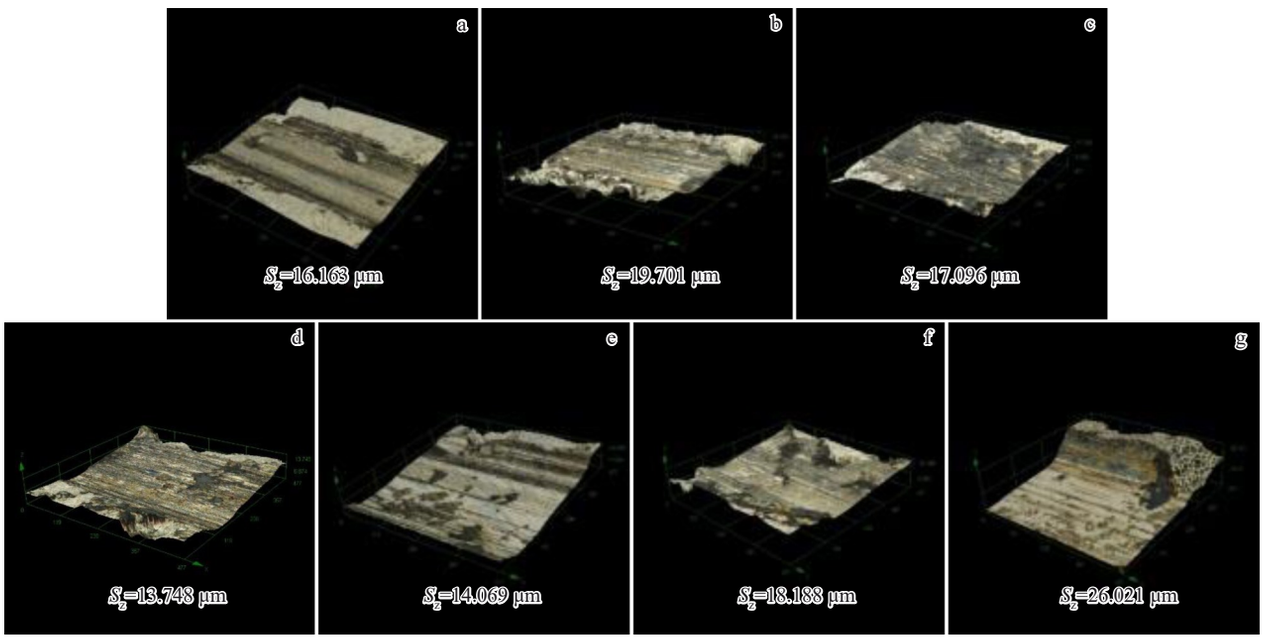


图7　不同ND添加量的Ni基沉积层摩擦磨损三维形貌

Fig.7　Three-dimensional morphologies of friction and wear of Ni-based deposited layers with different ND addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 8 g/L, (c) 10 g/L, (d) 12 g/L, (e) 14 g/L, (f) 16 g/L, and (g) 18 g/L

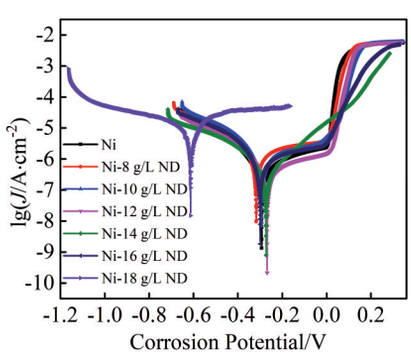


图8　不同ND添加量的Ni基沉积层极化曲线

Fig.8　Polarization curves of Ni-based deposition layers with different ND addition amounts

片及EDS测试结果。可见，沉积层内部C元素含量明显高于表面，ND（C元素）作为第二相增强相富集于Ni基沉积层内部原始沉积的缺陷区域，在局部形成致密保护层，该结构对镁合金表面性能提高产生明显增强效应（如图4、7、8）。

3.2　CNTs添加量对镁合金Ni-ND沉积层组织性能影响

ND的添加量为12 g/L情况下，不同CNTs添加量Ni-ND沉积层金相组织形貌（图10）可见，在未添加CNTs时，沉积层表面较为平整，未出现明显的胞状组织形貌；随着CNTs的加入，沉积层局部出现了较为明显的胞状组织，这是由于作为一维sp^2碳基材料的CNTs具有高长径比、网络结构和优良导电性，会吸附Ni^{2+}并优先生长，从而在局部形成胞状组织[26]，当CNTs添加量为0.15 g/L时，在超声分散作用下，CNTs与零维sp^3碳基材料ND协同吸附并优先填充高能缺陷区[27]，促进局部均匀沉积，使沉积层表面缺陷减少、致密性提高。AFM结果见图11，CNTs的加入会因吸附ND并促进Ni^{2+}沉积而整体增大表面粗糙度，但粗糙度随CNTs添加量增加呈先减小后增大趋势，在0.15 g/L时最低为6.08 nm，对应沉积层最均匀的状态；当进一步添加CNTs（0.20~0.30 g/L）时，表面粗糙度上升至7.48~11.50 nm，沉积层组织均匀性及致密

表2　不同ND添加量的Ni基沉积层极化曲线拟合结果

Table 2　Fitting results of polarization curves of Ni-based deposited layers with different ND addition amounts

ND addition/g·L^{-1}	Corrosion potential/V	Corrosion current density/×10^{-7} A·cm^{-2}
0	–0.292	3.432
8	–0.317	8.054
10	–0.293	6.904
12	–0.268	2.869
14	–0.272	3.146
16	–0.299	5.721
18	–0.613	56.44

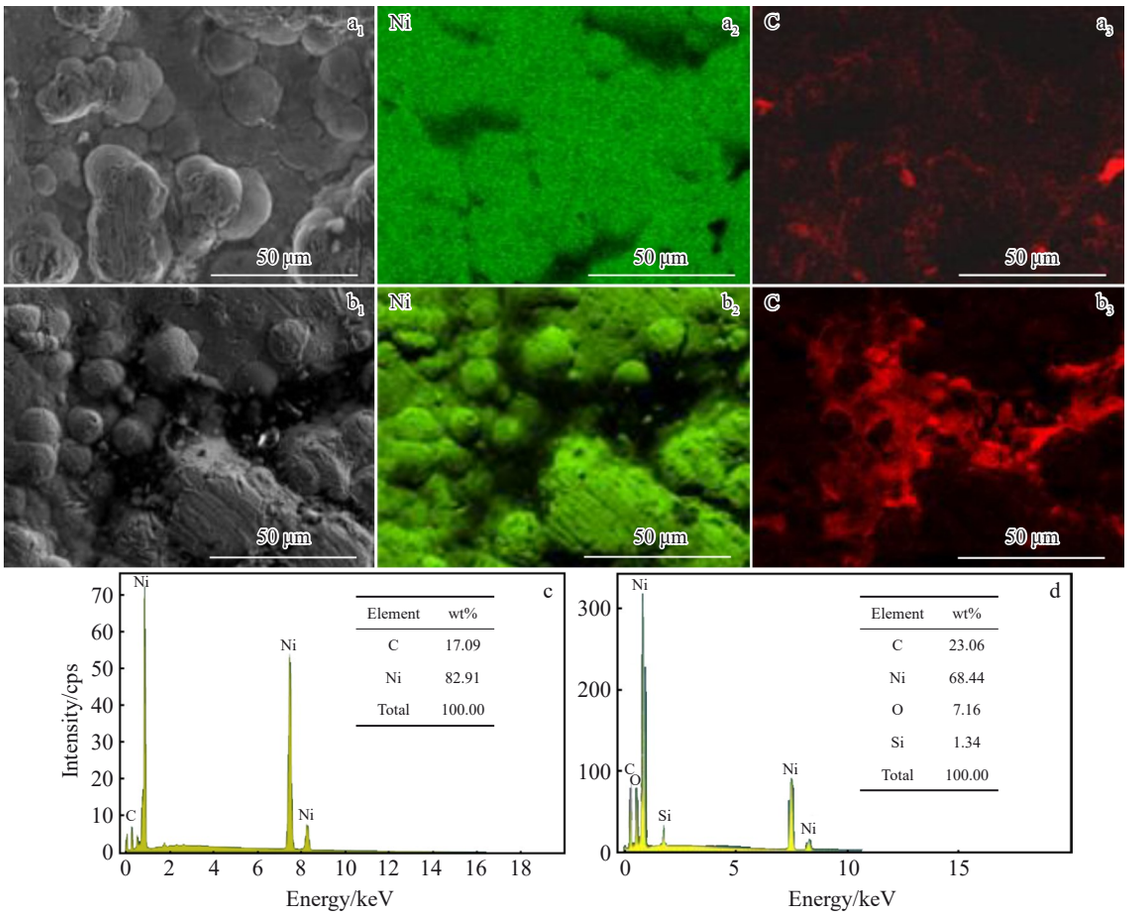


图9 Ni-12 g/L ND沉积层表面微腐蚀前后SEM照片及EDS测试结果

Fig.9 SEM images and EDS test results before (a_1–a_3, c) and after (b_1–b_3, d) micro-corrosion on the surface of Ni-12 g/L ND deposited layer: (a_1, b_1) SEM images, (a_2, b_2) Ni element distribution maps, (a_3, b_3) C element distribution maps, and (c–d) EDS full spectra

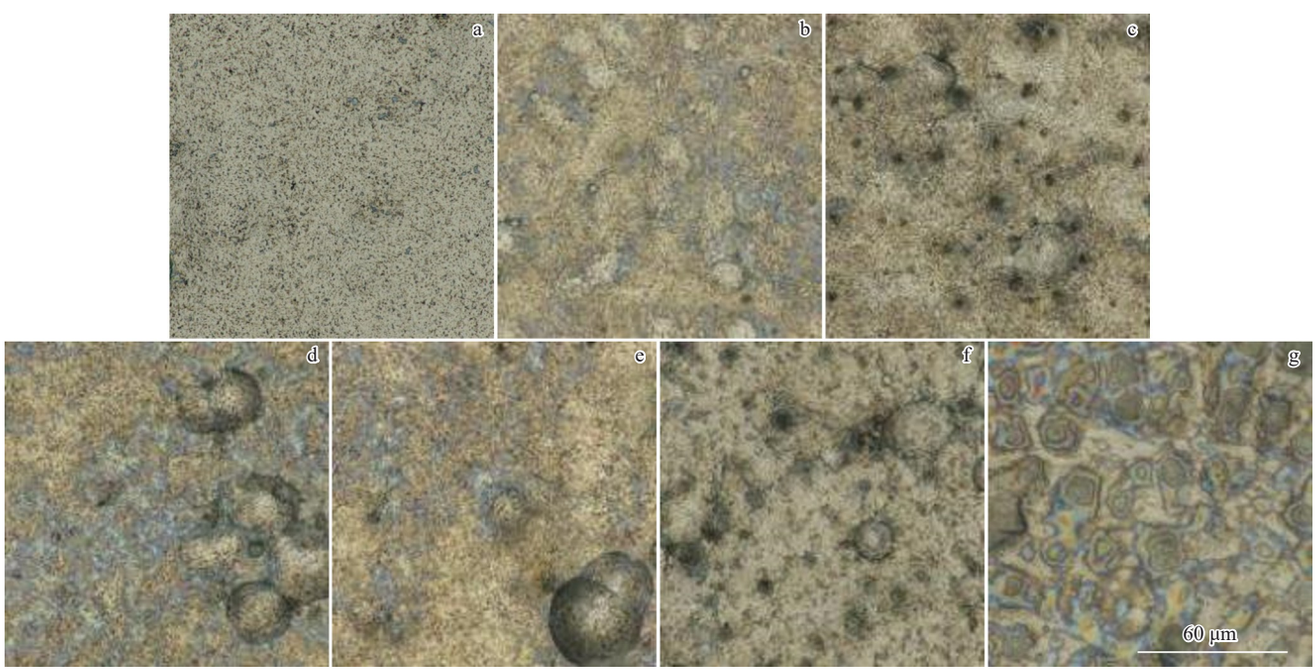


图10 不同CNTs添加量Ni-ND沉积层金相组织形貌

Fig.10 Metallographic microstructure morphologies of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 0.05 g/L, (c) 0.10 g/L, (d) 0.15 g/L, (e) 0.20 g/L, (f) 0.25 g/L, and (g) 0.30 g/L

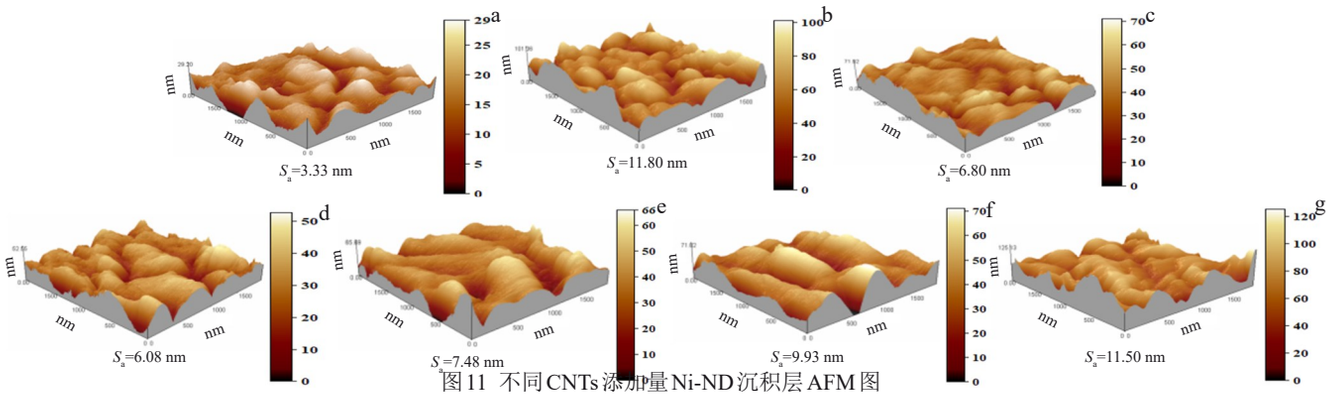


图11　不同CNTs添加量Ni-ND沉积层AFM图

Fig.11　AFM diagrams of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 0.05 g/L, (c) 0.10 g/L, (d) 0.15 g/L, (e) 0.20 g/L, (f) 0.25 g/L, and (g) 0.30 g/L

性降低。

不同CNTs添加量Ni-ND沉积层XRD图谱见图12，显微硬度结果见图13，由于ND和CNTs均为纳米尺寸且分散程度高，因此没有检测到衍射峰，添加CNTs后，沉积层Ni(111)晶面与(200)晶面的衍射峰强度明显增强，表明晶粒取向越集中、晶粒尺寸越均匀细化；CNTs加入可提升沉积层硬度，在0.15 g/L时达到峰值1212.7 HV，是

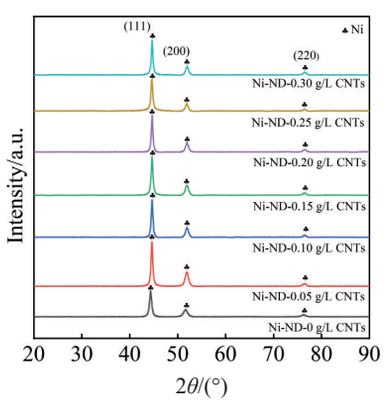


图12　不同CNTs添加量Ni-ND沉积层XRD图谱

Fig.12　XRD patterns of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts

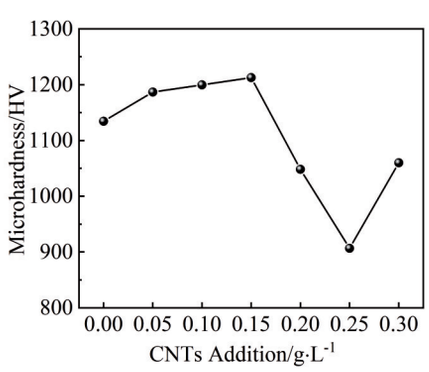


图13　不同CNTs添加量Ni-ND沉积层显微硬度

Fig.13　Microhardness of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts

AZ91D镁合金基体硬度69 HV的17.6倍；是纯Ni沉积层硬度1089 HV的1.11倍；是Ni-ND沉积层硬度1134.4 HV的1.07倍。这是由于CNTs可吸附ND与Ni^{2+}，二者协同作用比单一粒子更有效地促进Ni^{2+}共沉积，提升沉积层致密性，并在受力时抑制裂纹扩展，在晶界处产生吸附与钉扎效应，阻碍晶界滑移；同时，二者均具高强度与韧性，弥散分布可显著增强硬度[28]。但进一步提高CNTs添加量，沉积层Ni(111)晶面择优取向减弱，Ni衍射峰半高宽减小、晶粒尺寸变大，硬度降低。

不同CNTs添加量Ni-ND沉积层划痕形貌见图14，从划痕形貌可见，添加CNTs之后，沉积层首次出现裂纹所对应的划痕位移增大，说明沉积层抵抗裂纹扩展的能力增强。图15可见，添加CNTs后，沉积层结合强度明显增强；随着CNTs添加量的增加，沉积层结合强度不断提高，当CNTs添加量为0.15 g/L时，沉积层结合强度达到最大值为692 MPa。这是由于适量的CNTs通过弥散强化作用，优先填充表面高能缺陷位置，促进ND以及Ni^{2+}的共沉积，使沉积层更加均匀致密，结合强度提高。

不同CNTs添加量Ni-ND沉积层摩擦系数曲线见图16，CNTs的加入可显著降低摩擦系数，提升耐磨性，在0.15 g/L时摩擦系数最低（0.34），曲线平稳；当添加量继续增加时，摩擦系数升高。磨损形貌（图17）表明，沉积层主要发生粘着磨损，同时伴随磨粒磨损，这是由于摩擦过程中产生热量，硬质粒子暴露并参与磨削，0.15 g/L时磨粒磨损和粘着磨损均较轻，说明该添加量下耐磨性能最佳。

不同CNTs添加量Ni-ND沉积层摩擦磨损三维形貌（图18）表明，当CNTs添加量为0.15 g/L时，磨损量最小，耐磨性最佳。ND和CNTs均为低维碳基纳米材料，具备高强度、高韧性及优良的化学稳定性，在电沉积过程中，CNTs的网络结构与高导电性可吸附Ni^{2+}及ND，促进共沉积并加快沉积速率，使ND随机、均匀地弥散分布于沉积层中，形成致密结构并发挥弥散强化作用，有效阻碍镍

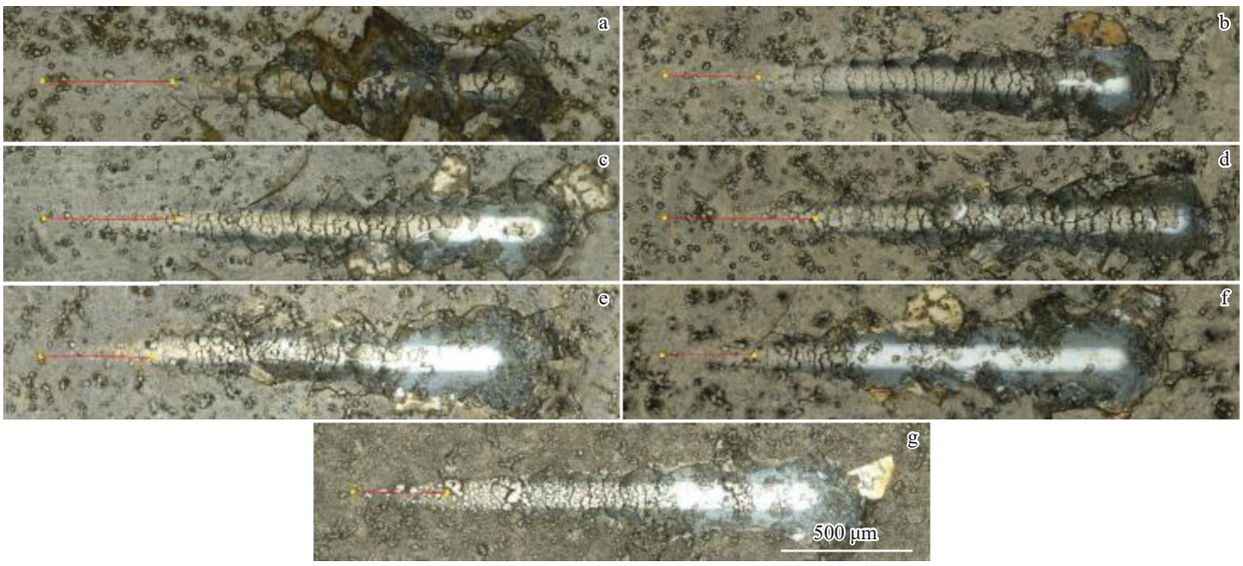


图 14　不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层划痕形貌

Fig.14　Scratch morphologies of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 0.05 g/L, (c) 0.10 g/L, (d) 0.15 g/L, (e) 0.20 g/L, (f) 0.25 g/L, and (g) 0.30 g/L

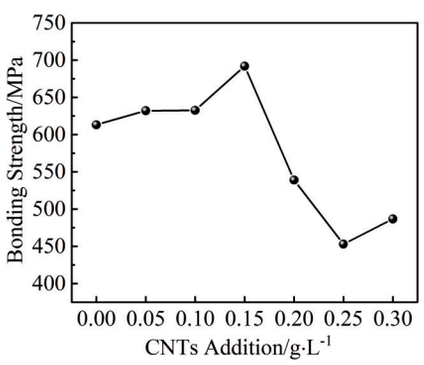


图 15　不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层结合强度

Fig.15　Bonding strength of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts

的塑性变形和裂纹扩展[12]；摩擦过程中，ND 与 CNTs 会逐渐暴露在表面，阻隔摩擦副的直接接触，同时二者的碳基结构具备自润滑特性，可在摩擦界面形成润滑膜，降低摩擦系数并提升耐磨性[29]；当 CNTs 添加量高于 0.20 g/L 时，AFM 测试结果可知，沉积层表面粗糙度急剧增大，表面存在的大量“峰谷结构”在摩擦过程中将使摩擦阻力与接触应力大幅增加，导致镁合金表面耐磨性降低。

不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层极化曲线见图 19，极化曲线拟合结果见表 3。随着 CNTs 的添加，沉积层的自腐蚀电流密度逐渐减小，说明耐蚀性逐渐提高；当 CNTs 添加量为 0.15 g/L 时，沉积层自腐蚀电流密度最小为 1.458×10^{-7} A·cm^{-2}，较镁合金基体下降 3 个数量级，较 Ni 沉积层下降约 57.5%，较 Ni-ND 沉积层下降约 49.2%，Ni-ND-CNTs 沉积层表现出最佳的耐蚀性；适量的 CNTs 与 ND 弥散分布于沉积层中，有助于 Ni 晶粒的细化，提高了沉积层表面的均匀致密性，有效阻碍了腐蚀介质渗入沉积层中，其次，CNTs 的高导电性为 ND 提供了快速电子通道，在沉积层中形成均匀的电流分布，减少了局部电流密度的不均匀性，进一步提高了耐蚀性。综上，CNTs 最优添加量为 0.15 g/L。

为进一步探究 CNTs 对沉积层耐微生物腐蚀性能的影响，采用铜绿假单胞菌对 Ni-ND-0.15 g/L CNTs 沉积层进行腐蚀测试，铜绿假单胞菌是广泛存在于土壤、沼泽、海洋等自然环境中的好氧型杆状细菌，在镁合金微生物腐蚀中较为常见[30]，不同工艺沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀 24 h 后金相显微形貌见图 20。结果表明：镁合金基体发生严重局部腐蚀并形成大面积腐蚀坑；Ni 沉积层腐蚀坑数量减少但仍存在较大坑蚀；Ni-ND-CNTs 沉积层表面形貌基本完整，显著优于 Ni-ND 沉积层。这是由于铜绿假单胞菌易在金属表面附着并形成生物膜，随时间沿垂直与水平方向扩展，产生的酸性代谢产物与环境差异共同促使腐蚀介质更易渗入，并诱发层状结构与点蚀扩展，从而导致基体与缺陷处优先被腐蚀[31–32]，而在引入 CNTs 后，沉积层表面更致密、缺陷更少，对铜绿假单胞菌黏附与腐蚀介质的渗透形成有效屏蔽；同时其耐化学腐蚀性更高，可有效阻碍铜绿假单胞菌酸性代谢产物对沉积层的侵蚀。综上 Ni-ND-CNTs 沉积层表现出更优的耐微生物腐蚀能力。

对基体、Ni-ND 沉积层、Ni-ND-CNTs 沉积层进行抑菌性测试，不同工艺沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀 24 h 菌落生长图见图 21，抑菌率见表 4。图 21a 为不添加样品，即铜绿假单胞菌自由生长的对照组，图 21b~21d 为添加不同工艺样品的菌落生长情况，可见，对照组菌落数量

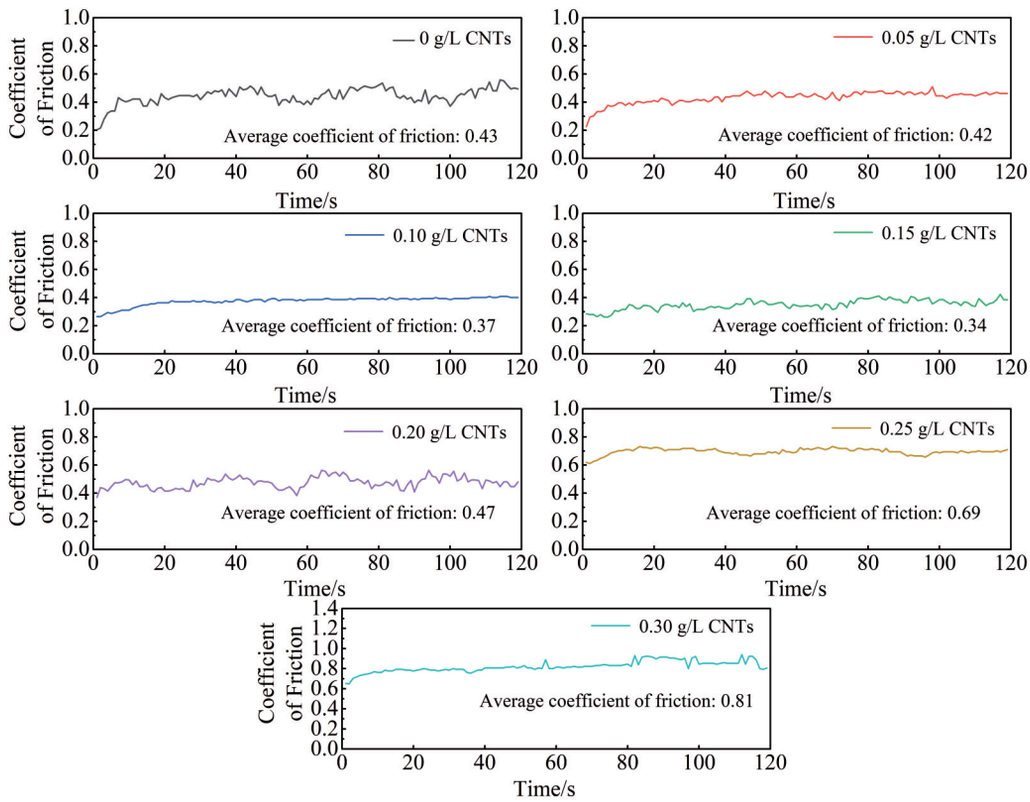


图16　不同CNTs添加量Ni-ND沉积层摩擦系数曲线

Fig.16　Coefficient of friction curves of Ni-ND deposited layers with different CNTs additions amounts

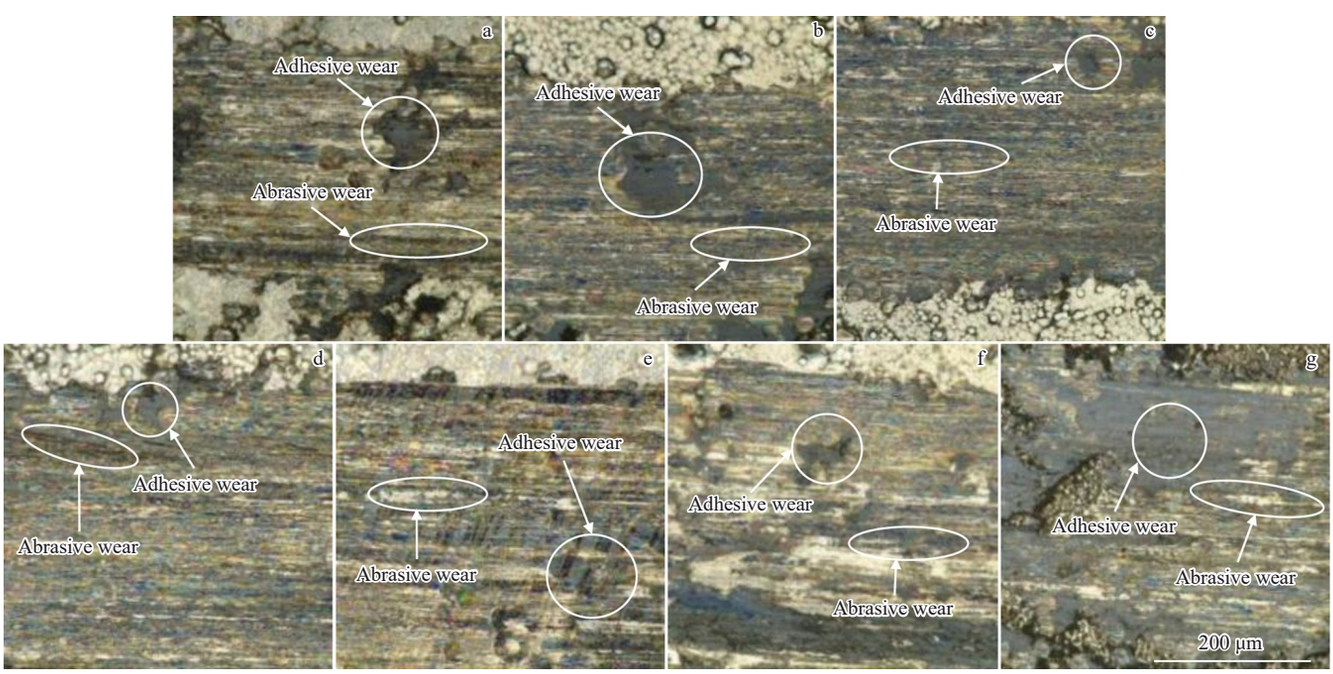


图17　不同CNTs添加量Ni-ND沉积层摩擦磨损形貌

Fig.17　Friction and wear morphologies of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 0.05 g/L, (c) 0.10 g/L, (d) 0.15 g/L, (e) 0.20 g/L, (f) 0.25 g/L, and (g) 0.30 g/L

多，基体组菌落数量相对减少，抑菌率为56.73%；Ni-ND沉积层组菌落数量进一步减少，抑菌率为62.56%；Ni-ND-CNTs沉积层菌落数量最少，抑菌率最高为90%，说明添加CNTs后，沉积层的抑菌性明显提升。

最优CNTs添加量下镍基复合沉积层表面SEM照片及EDS测试结果见图22，Ni-ND-CNTs沉积层表面均匀

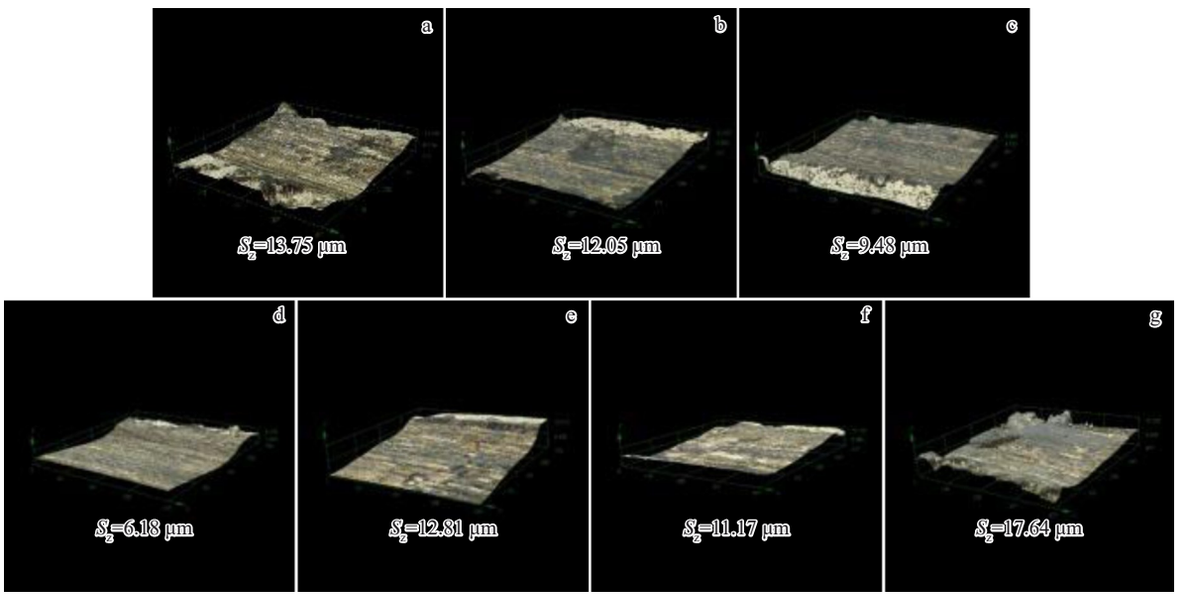


图 18　不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层摩擦磨损三维形貌

Fig.18　Three-dimensional morphologies of friction and wear of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts: (a) 0 g/L, (b) 0.05 g/L, (c) 0.10 g/L, (d) 0.15 g/L, (e) 0.20 g/L, (f) 0.25 g/L, and (g) 0.30 g/L

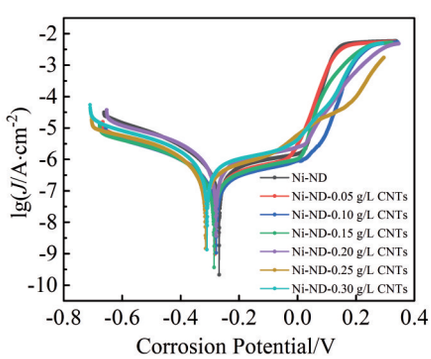


图 19　不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层极化曲线

Fig.19　Polarization curves of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts

表 3　不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层极化曲线拟合结果

Table 3　Fitting results of polarization curves of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts

CNTs addition/ g·L^{-1}	Corrosion potential/V	Corrosion current density/×10^{-7} A·cm^{-2}
0	–0.268	2.869
0.05	–0.282	1.583
0.10	–0.278	1.530
0.15	–0.285	1.458
0.20	–0.278	4.008
0.25	–0.314	3.371
0.30	–0.309	3.767

致密，其表面 Ni 含量较 Ni-ND 沉积层表面的 82.91wt%提升至 88.55wt%。分析认为，CNTs 高比表面积与丰富表面缺陷（如端基、空位）等在电沉积过程中为 Ni^{2+} 提供更多的吸附位点，同时 CNTs 良好导电性能优化电子传输，减少 Ni^{2+} 还原过程中的电荷转移阻力，促进其高效沉积[33]。微腐蚀后，Ni-ND-CNTs 沉积层表面较前述 Ni-ND 沉积层表面微腐蚀后（图 9b$_1$）无明显腐蚀坑，沉积层内部缺陷明显减少，ND 和 CNTs（C 元素）同样富集于沉积层

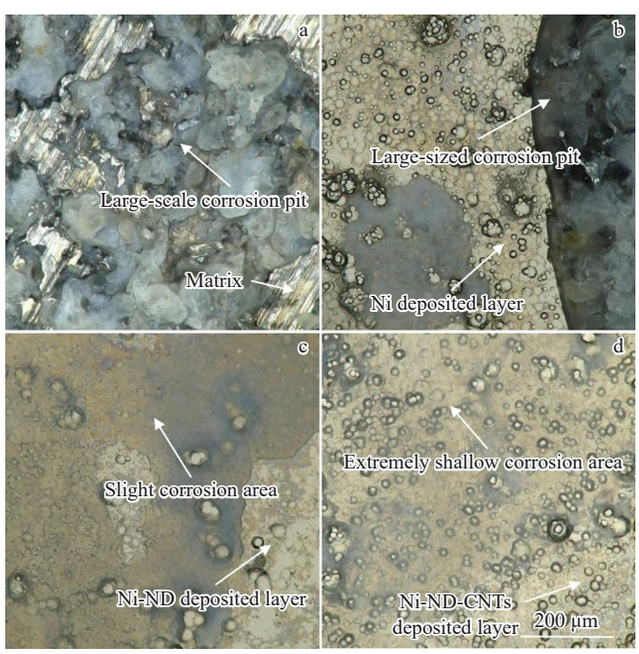


图 20　不同工艺沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀 24 h 后金相显微形貌

Fig.20　Metallographic micromorphologies of different deposited layers corroded by Pseudomonas aeruginosa for 24 h: (a) matrix, (b) Ni deposited layer, (c) Ni-ND deposited layer, and (d) Ni-ND-CNTs deposited layer

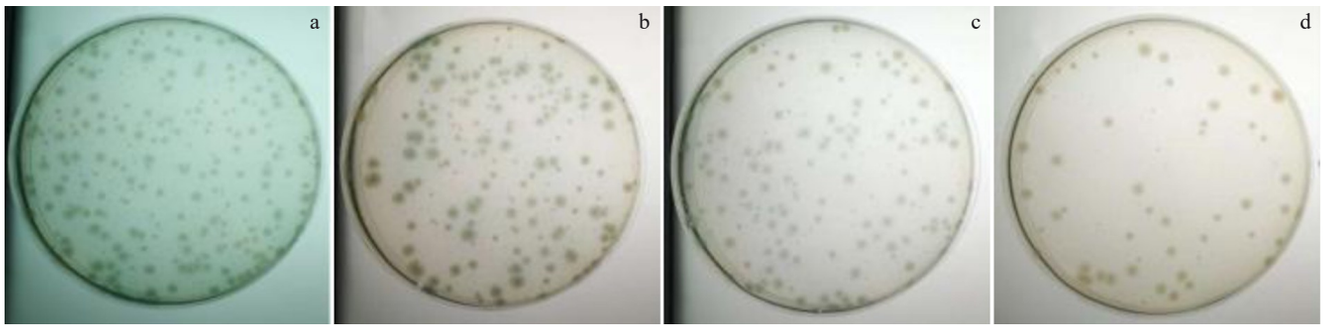


图21　不同工艺沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀24 h菌落生长图

Fig.21　Colony growth diagrams of different deposited layers corroded by Pseudomonas aeruginosa for 24 h: (a) control group, (b) matrix, (c) Ni-ND deposited layer, and (d) Ni-ND-CNTs deposited layer

表4　不同工艺沉积层抑菌率

Table 4　Antibacterial rate of different deposited layers prepared by different techniques

Deposited layer	Matrix	Ni-ND deposited layer	Ni-ND-CNTs deposited layer
Antibacterial rate/%	56.73	62.56	90

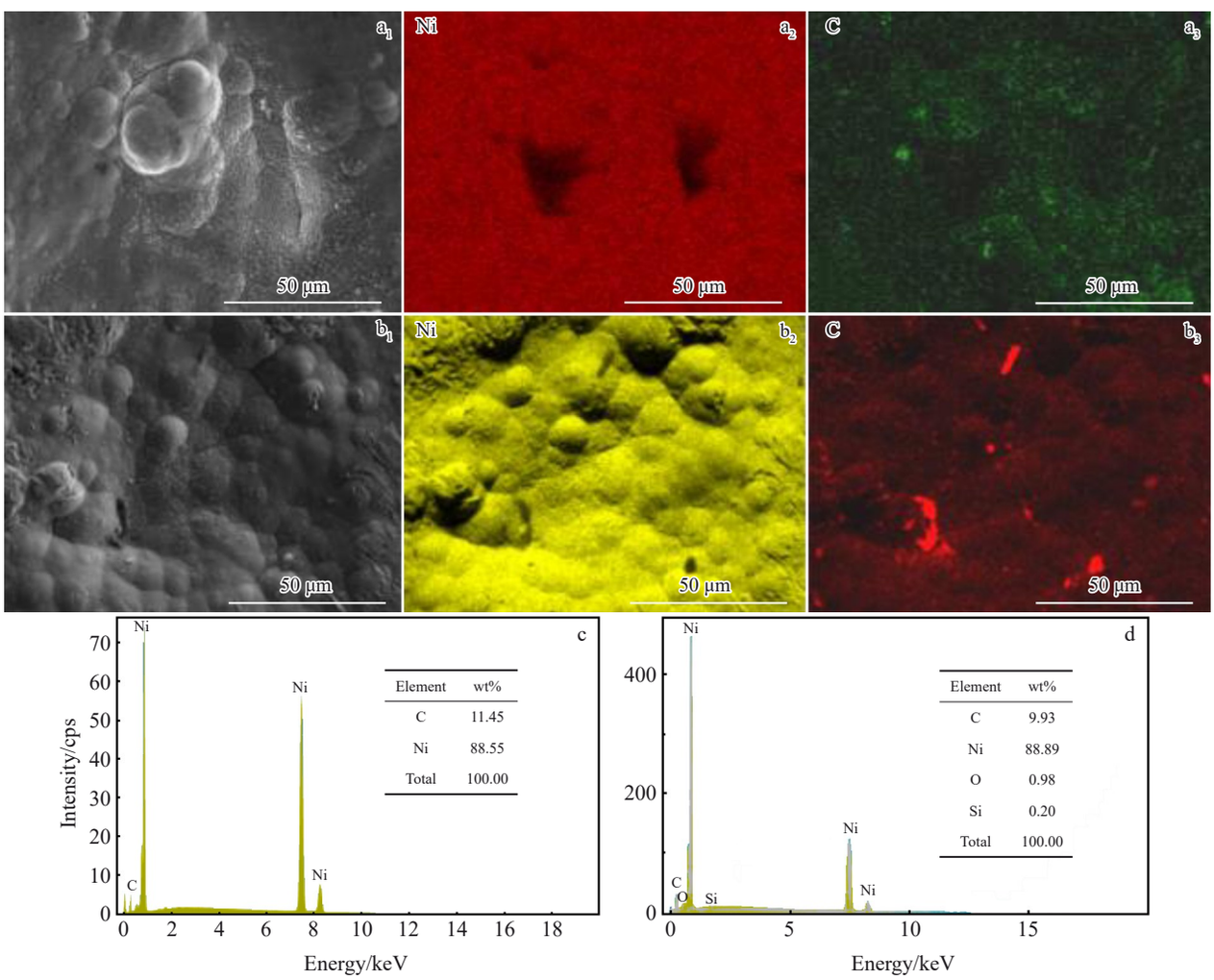


图22　Ni-12 g/L ND-0.15 g/L CNTs沉积层表面微腐蚀前后SEM照片及EDS测试结果

Fig.22　SEM image and EDS test results before (a_1–a_3, c) and after (b_1–b_3, d) micro-corrosion on the surface of the Ni-12 g/L ND-0.15 g/L CNTs deposited layer: (a_1, b_1) SEM images, (a_2, b_2) Ni element distribution maps, (a_3, b_3) C element distribution maps, and (c–d) EDS full spectra

内部缺陷区域。可见，ND与CNTs作为不同的低维碳基纳米材料通过协同作用有效促进Ni基沉积层的组织均匀化及结构致密化，进而有效提高镁合金表面综合性能。

本研究为低维（零维及一维）碳基纳米材料复配协同增强镁合金表面改性提供了可行的试验依据与理论支撑，将拓展其在航空航天、汽车制造及医疗器械等轻量化、高可靠性领域的应用前景。

4　结　论

1）采用纳米复合电沉积技术，在AZ91D镁合金表面制备零维ND与一维CNTs协同增强的Ni基复合沉积层。ND与CNTs同为低维碳基纳米材料，ND侧重晶粒细化与硬度增强，CNTs侧重电子传输与界面结合强度提升；二者通过“异质形核+导电增强”的协同机制，可改善Ni基沉积层组织结构，并显著提升镁合金表面硬度、结合强度、耐磨性及耐蚀性等综合性能。

2）当ND与CNTs添加量分别为12、0.15 g/L时，沉积层组织结构最为均匀致密，综合性能显著优于单一ND体系；沉积层硬度提升至1212.7 HV，是镁合金基体硬度69 HV的17.6倍，是Ni沉积层硬度1089 HV的1.11倍，是Ni-ND沉积层硬度1134.4 HV的1.07倍；沉积层抵抗裂纹扩展的能力增强，结合强度达692 MPa；沉积层摩擦系数降至0.34且曲线平稳，耐磨性能明显提高，磨损方式为轻微磨粒磨损并带有少部分粘着磨损。

3）Ni-12 g/L ND-0.15 g/L CNTs沉积层自腐蚀电流密度为1.458×10^{-7} A·cm^{-2}，较镁合金基体下降3个数量级，较Ni沉积层下降约57.5%，较Ni-ND沉积层下降约49.2%；Ni-ND-CNTs沉积层表面经铜绿假单胞菌腐蚀24 h后形貌基本完整，且抑菌率高达90%，抑菌性明显提升，均显著优于Ni-ND沉积层。

参考文献　　References

[1] Wu T, Zhang K. *Coatings*[J], 2023, 13(9): 1533

[2] Li D, Dai D, Xiong G *et al. Advanced Science*[J], 2023, 10(18): 2300658

[3] 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

[4] Priyadarshi P, Katiyar P K, Maurya R. *Journal of Materials Science*[J], 2022, 57(41): 19179

[5] Zhang Yuhang(张宇航), Zhao Weiwei(赵伟玮), Liu Hongwei(刘宏微) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2025, 41(3): 100020

[6] Lu J Q, Xu D, Huang N *et al. Carbon*[J], 2024, 223: 119020

[7] Yazdani S, Mesbah M, Dupont V *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 462: 129500

[8] Yang Z Y, Ge K X, Cai W *et al. Crystals*[J], 2024, 14(4): 308

[9] Zhang Yingxiao(张迎晓), Zhou Fan(周　帆), Lai Chen(赖　陈) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(6): 1781

[10] Saberi A, Baltatu M S, Vizureanu P. *Nanomaterials*[J], 2024, 14(9): 756

[11] Zhang Yongfang(张永芳), Wen Jingqian(文镜茜), Dong Lihong(董丽虹) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2024, 38(14): 70

[12] Yang P, Wang N, Zhang J *et al. Materials Research Express*[J], 2022, 9(3): 036404

[13] Sajedi B, Rasooli A. *Transactions of the IMF*[J], 2022, 100(5): 253

[14] Zhou Yuan(周　源), Li Li(李　理), Hu Yihao(胡毅豪) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2025, 37(7): 1048

[15] Iravani S, Zarepour A, Zare E N *et al. FlatChem*[J], 2024, 48: 100759

[16] Elavarasan N, Vignesh S, Srinivasan M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 906: 164255

[17] Wang D A, Li F H, Liu M H *et al. Coatings*[J], 2022, 12(10): 1558

[18] Chao S, Cao J J, Li H Z *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(10): 2723

[19] Wang D A, Liu M H, Zhu Y M *et al. Coatings*[J], 2021, 11(9): 1068

[20] Liu J H, Pei Z L, Shi W B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 385: 125451

[21] Pushpanathan D P, Alagumurthi N, Devaneyan S P. *Materials Today: Proceedings*[J], 2020, 22: 2565

[22] Kothanam N, Harachai K, Hom-on C *et al*. *Applied Surface Science Advances*[J], 2023, 18: 100499

[23] Hong Q, Wang D W, Yin S H. *Materials Today Communications*[J], 2023, 34: 105476

[24] Gao M Y, Pei Z L, Song G H *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2025, 153: 111992

[25] Muresan L M. *Materials*[J], 2023, 16(14): 5092

[26] Karslioglu R, Akçil M, Alp A *et al. JOM*[J], 2023, 75(12): 5114

[27] Xiong C Z, Li D S, Song S L *et al. Powder Technology*[J], 2021, 394: 1

[28] Li Y X, Yang P, Xiao Y *et al. Materials Research Express*[J], 2024, 11(4): 046503

[29] Xia Y, Lu Y X, Yang G Y *et al. Materials*[J], 2023, 16(7): 2710

[30] Li Zhi(李　智), Liu Guangke(刘广科), Liu Chongyu(刘崇宇) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(11): 2851

[31] Fu M Y, Yin J K, Lai L *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 235: 112205

[32] Maji K, Lavanya M. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*[J], 2024, 10(1): 16

[33] Park J H, Hagio T, Ichino R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 939: 168788

Synergistic Enhancement of AZ91D Magnesium Alloy Surface via Nanocomposite Electrodeposition with Low-Dimensional Materials

Li Zhi[1], Duan Huifan[1], Liu Chongyu[1,2], Liu Guangke[1], Yang Wenqi[1]

(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)

Abstract: To enhance the comprehensive performance of magnesium alloy surfaces, Ni-based composite layers added with zero-dimensional material nano-diamond (ND) and one-dimensional material carbon nanotubes (CNTs) were prepared on the surface of AZ91D magnesium alloy by nano-composite electrodeposition technique. The results show that the synergistic effect of the combination of ND and CNTs optimizes the microstructure of the deposited layer and enhances its comprehensive performance. ND, as a heterogeneous nucleation core, promotes the preferred orientation growth of Ni grains along the (111) plane, reduces the surface roughness of Ni-based deposition layers, and enhances their microstructure uniformity and density. The high specific surface area and excellent electrical conductivity of CNTs further optimize the microstructure and properties of the deposited layer. The combination of two carbon-based nanomaterials exhibits an excellent synergistic effect: the grain refinement effect of ND and the electrical conductivity enhancement effect of CNTs complement each other, significantly optimizing the deposited layer in terms of structural density, grain orientation stability, and interfacial bonding strength, further enhancing wear resistance and corrosion resistance. When the addition amounts of ND and CNTs are 12 and 0.15 g/L, respectively, the microstructure of the deposited layer is uniform and dense, the hardness reaches 1212.7 HV, the coefficient of friction decreases to 0.34, the self-corrosion current density decreases to 1.458×10^{-7} A·cm^{-2} (three orders of magnitude lower than that of the magnesium alloy matrix), and the resistance to Pseudomonas aeruginosa is good. The antibacterial rate is as high as 90%. This study provides a theoretical basis and process reference for the synergistic reinforcement of composite deposition layers on high-performance magnesium alloy surface with low-dimensional materials.

Key words: low-dimensional material; synergistic enhancement; AZ91D magnesium alloy; nanocomposite electrodeposition; carbon-based nanomaterial

---

Corresponding author: Yang Wenqi, Ph. D., School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, P. R. China, E-mail: yangwenqi@dlu.edu.cn