

低维材料协同增强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, 王珍^{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 ND (纳米金刚石) 和一维材料 CNTs (碳纳米管) 的 Ni 基复合层, 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。研究表明, 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 g/L、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 $1.458 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (较镁合金基体降低 3 个数量级), 耐铜绿假单胞菌性能良好, 抑菌率高达 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

中图分类号: TG146.2+2 **文献标识码:** A **文章编号:**

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 等人^[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抗磨损性能。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 等人^[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 等人^[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]。Irvani 等人^[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

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)

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, 电话: 15942401463, E-mail: lizhi@dlu.edu.cn; annasongz@foxmail.com

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。Elavarasani 等人^[16]构筑了石墨氮化碳(g-C₃N₄)/rGO/ZnO-Ag 组成的多相低维异质结构纳米复合材料，其中 g-C₃N₄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-C₃N₄（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试验依据与理论支撑，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 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。

1 试验

1.1 试验材料及试验方法

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 wt%的电解镍板，两极间距为 25mm。首先采用 360 目、600 目、800 目、1000 目、1200 目、1500 目及 2000 目水磨砂纸对 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 °C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 °C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 °C，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 °C，采用 pHS(25/3C)精密 pH 计调整 pH 为 6.25，沉积时间 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/dm²，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。

表 1 各工艺溶液成分

Table 1 Components of each process solution

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	Moderate
Acid electroless plating	NiSO ₄ ·6H ₂ O	20 g/L
	C ₆ H ₅ O ₇	5 g/L
	NH ₄ HF ₂	20 g/L
Nano composite electrodeposition	NaH ₂ PO ₂	20 g/L
	NH ₃ ·H ₂ O	Moderate
	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 ml/L	
ND	8-18 g/L	
CNTs	0.05-0.30 g/L	

1.2 沉积层组织结构表征及性能测试

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 K α ，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: τ_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, π 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 cm² 的面积) 做工作电极, 将三电极浸入 3.5 wt% NaCl 中, 温度 25 °C, 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 °C 恒温培养箱中保湿培养 24 h 后对样品进行金相形貌分析。

2 结果与分析

2.1 ND 对镁合金 Ni 基沉积层组织性能影响

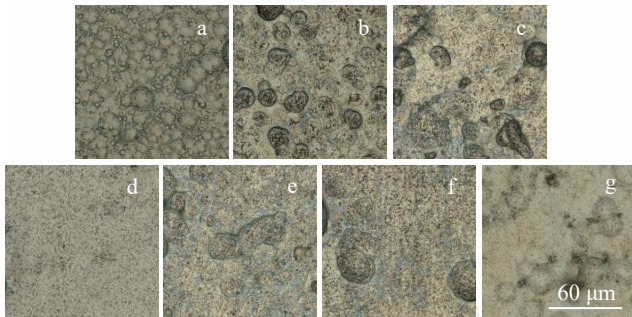


图 1 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层金相组织形貌
Fig.1 Metallographic microstructure morphology of Ni-based sedimentary layers with different ND addition amounts
(a) 0 g/L (b) 8 g/L (c) 10 g/L (d) 12 g/L (e) 14 g/L
(f) 16 g/L (g) 18 g/L

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 19.6 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, Ra 值降至最低为 3.33 nm。这是由于 ND 由 sp³ 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

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]。

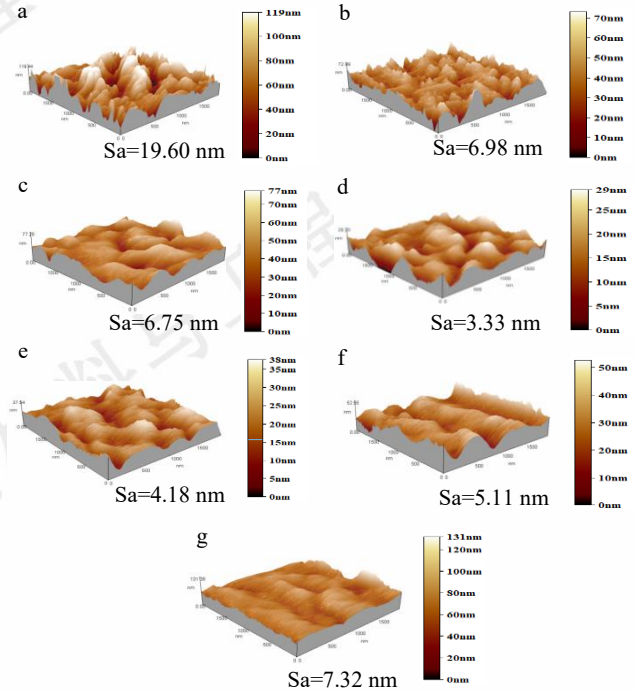


图 2 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层 AFM 图
Fig.2 AFM diagrams of Ni-based sedimentary layers with different ND addition amounts
(a) 0 g/L (b) 8 g/L (c) 10 g/L (d) 12 g/L (e) 14 g/L
(f) 16 g/L (g) 18 g/L

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: 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。

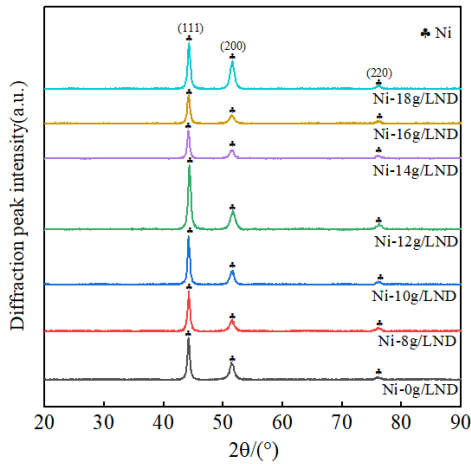


图 3 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层 XRD 图谱

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

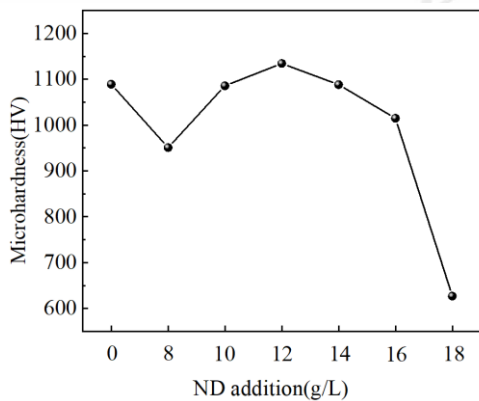


图 4 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层显微硬度

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

不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层摩擦曲线见图 5，添加 ND 后沉积层摩擦系数整体上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/LND，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]。

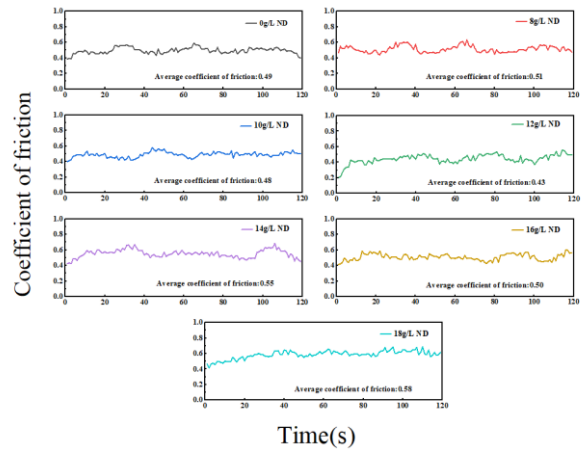


图 5 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层摩擦曲线

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

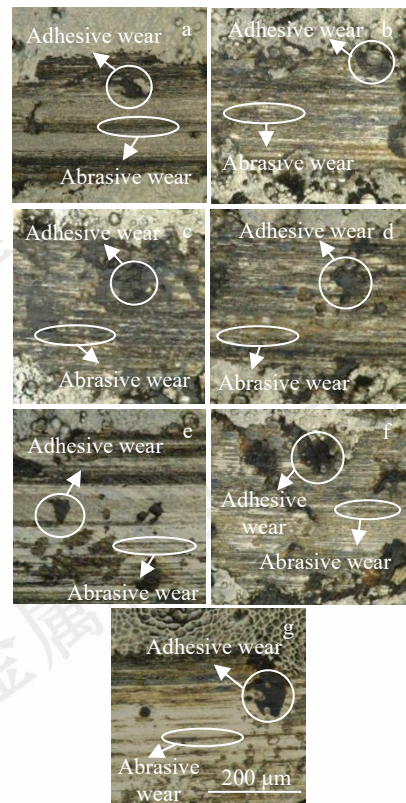


图 6 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层摩擦磨损形貌

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 (g) 18 g/L

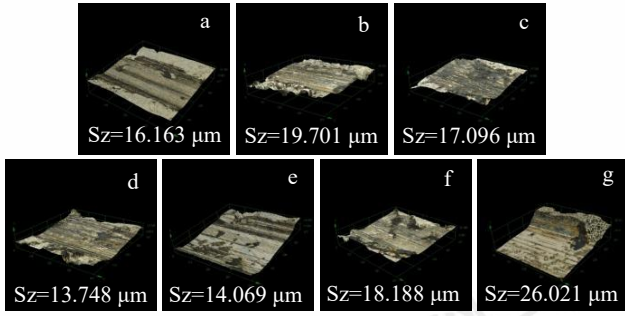


图 7 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层摩擦磨损三维形貌

Fig.7 Three-dimensional morphology 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 (g) 18 g/L

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 1.19 倍，耐蚀性最优。这是由于适量 ND 能够促进 Ni²⁺ 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。

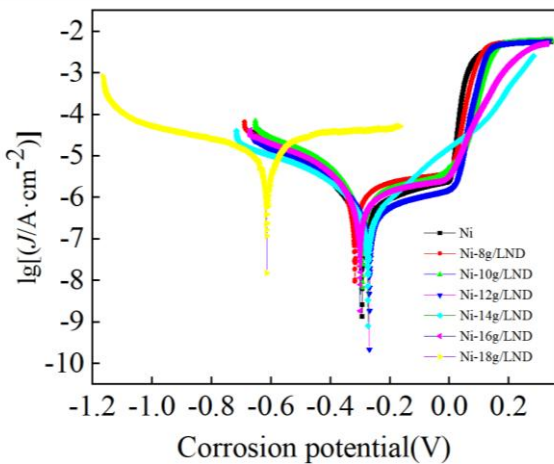


图 8 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层极化曲线

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

表 2 不同 ND 添加量的 Ni 基沉积层极化曲线拟合结果

Tab. 2 Fitting results of polarization curves of Ni-based deposition layers with different ND addition amounts

ND additions/ g·L ⁻¹	Corrosion potential/V	Corrosion current density/A·cm ⁻²
0	-0.292	3.432×10 ⁻⁷
8	-0.317	8.054×10 ⁻⁷
10	-0.293	6.904×10 ⁻⁷
12	-0.268	2.869×10 ⁻⁷
14	-0.272	3.146×10 ⁻⁷
16	-0.299	5.721×10 ⁻⁷
18	-0.613	5.644×10 ⁻⁶

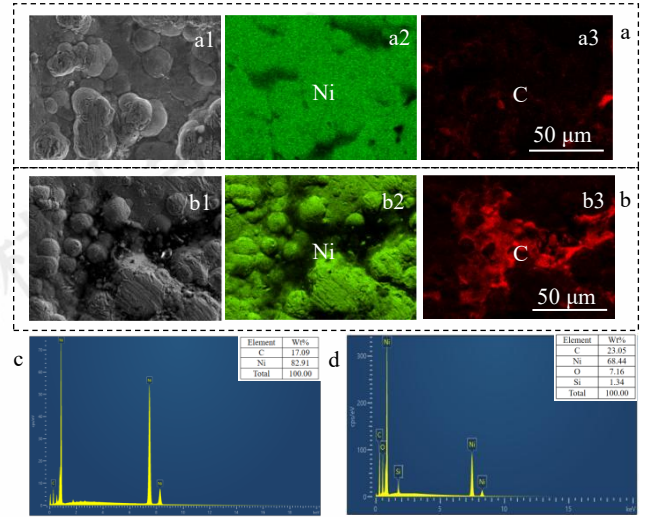


图 9 Ni-12 g/L ND 沉积层表面微腐蚀前后 SEM 及 EDS 测试结果 (a) 沉积层表面微腐蚀前 (a1) SEM 形貌 (a2) Ni 元素分布图 (a3) C 元素分布图 (b) 沉积层表面微腐蚀后 (b1) SEM 形貌 (b2) Ni 元素分布图 (b3) C 元素分布图 (c) 微腐蚀前能谱图 (d) 微腐蚀后能谱图

Fig. 9 SEM and EDS test results before and after micro-corrosion on the surface of the Ni-12 g/L ND deposition layer

(a) Before micro-corrosion on the surface of the sedimentary layer (a1) SEM morphology (a2) Ni element distribution map (a3) C element distribution map (b) After slight corrosion on the surface of the sedimentary layer (b1) SEM morphology (b2) Ni element distribution map (b3) C element distribution map (c) Pre-micro-corrosion energy spectrum (d) Energy spectrum after micro-corrosion

图 9 为 Ni-12 g/L ND 沉积层表面微腐蚀前后 SEM 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)。

2.2 CNTs 对镁合金 Ni-ND 沉积层组织性能影响

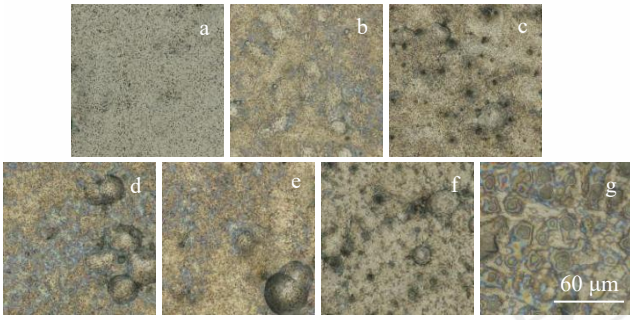


图 10 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层金相组织形貌
Fig. 10 Metallographic microstructure morphology of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts
(a) 0 g/L (b) 0.05 g/L (c) 0.10 g/L (d) 0.15 g/L (e) 0.20 g/L (f) 0.25 g/L (g) 0.30 g/L

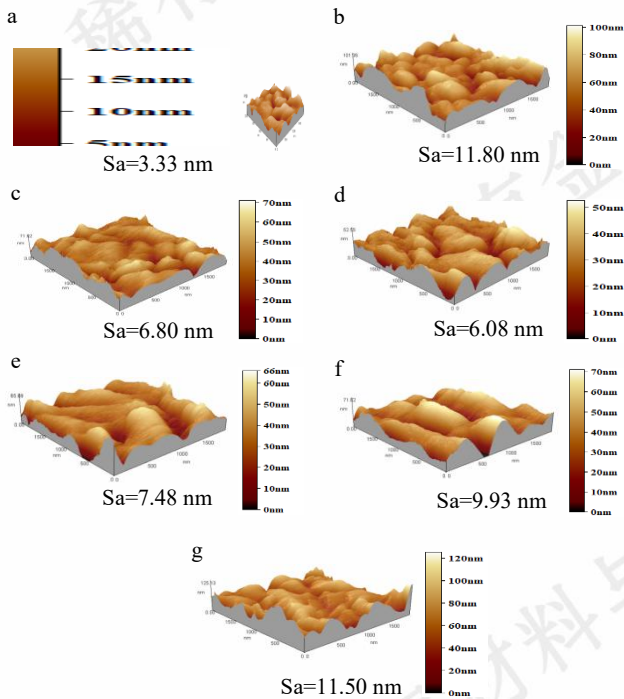


图 11 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层 AFM 图
Fig. 11 AFM diagrams of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts
(a) 0 g/L (b) 0.05 g/L (c) 0.10 g/L (d) 0.15 g/L (e) 0.20 g/L (f) 0.25 g/L (g) 0.30 g/L

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“先减小后增加”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 nm-11.50 nm, 沉积层组织均匀性及致密性降低。

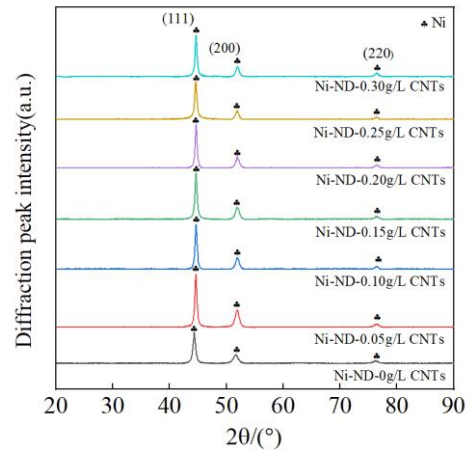


图 12 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层 XRD 图谱
Fig. 12 XRD patterns of Ni-ND deposition layers with different CNTs addition amounts

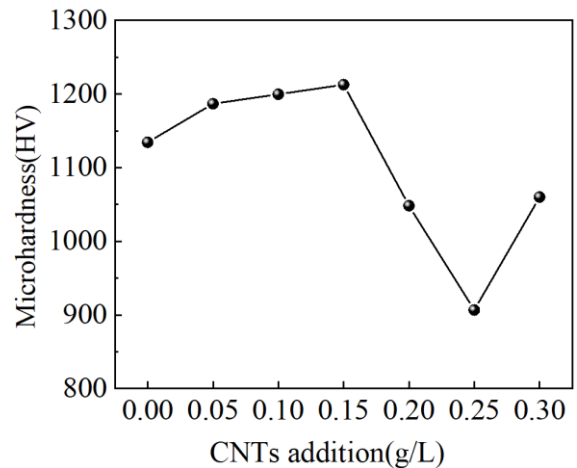


图 13 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层显微硬度
Fig. 13 Microhardness of Ni-ND deposited layers with different CNTs addition amounts

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,

但进一步添加 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。这是由于 CNTs 可吸附 ND 与 Ni²⁺, 二者协同作用比单一粒子更有效地促进 Ni²⁺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]。

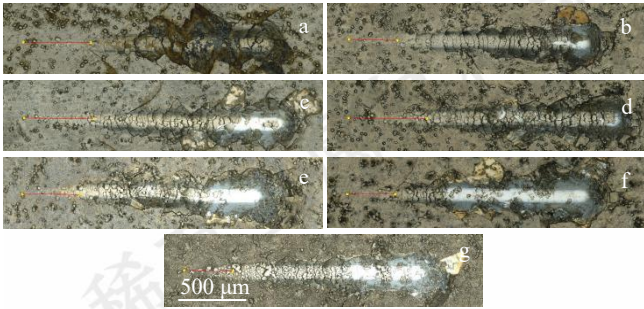


图 14 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层划痕形貌

Fig. 14 Scratch morphology 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 (g) 0.30 g/L

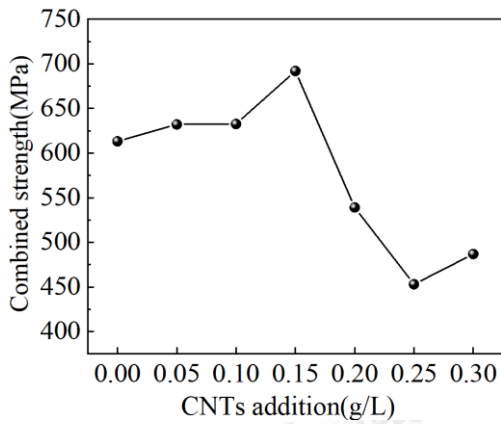


图 15 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层结合强度

Fig. 15 The bonding strength of Ni-ND deposited layers varies with different CNTs addition amounts

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 后沉积层开始产生裂纹的长度增加, 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 Ni²⁺的共沉积, 使沉积层更加均匀致密, 结合强度提高。

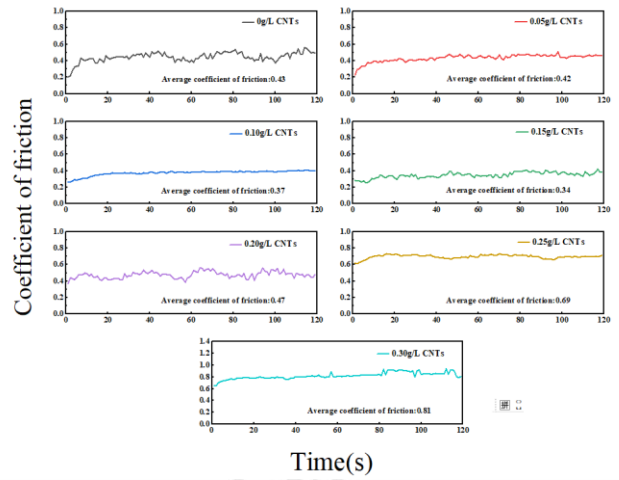


图 16 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层摩擦曲线

Fig. 16 Friction curves of Ni-ND electrodeposited layers with different CNTs additions levels

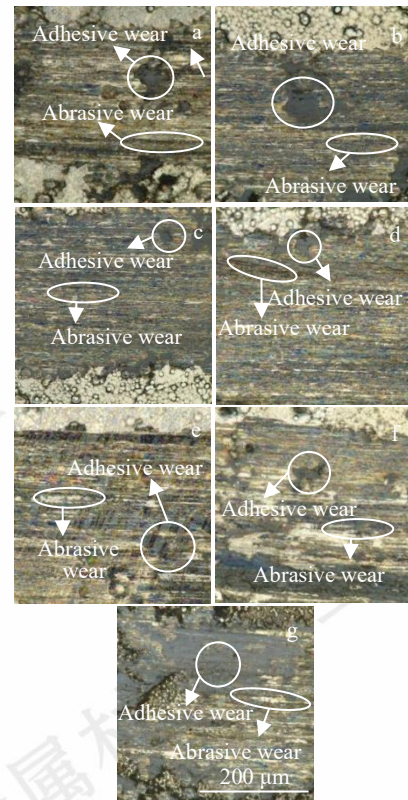


图 17 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层摩擦磨损形貌

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 (g) 0.30 g/L

不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层摩擦曲线见图 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。

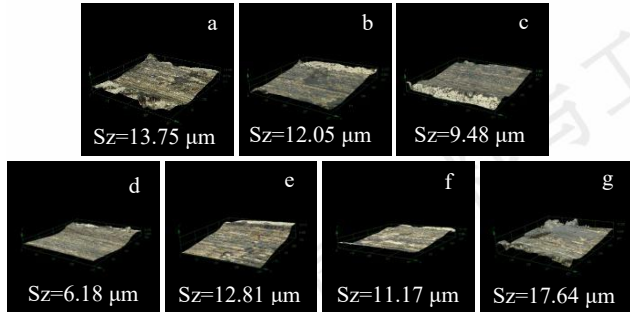


图 18 不同 CNTs 添加量 Ni-NDs 沉积层摩擦磨损三维形貌

Fig.18 Three-dimensional morphology of friction and wear of Ni-NDs 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 (g) 0.30 g/L

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 0.2 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 $1.458 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，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。

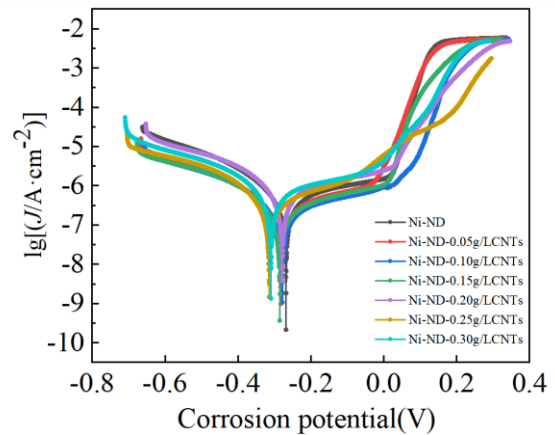


图 19 不同 CNTs 添加量 Ni-ND 沉积层极化曲线

Fig. 19 Polarization curves of Ni-ND deposition 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

Tab. 3 Fitting results of polarization curves of Ni-ND deposition layers with different CNTs addition amounts

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

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。

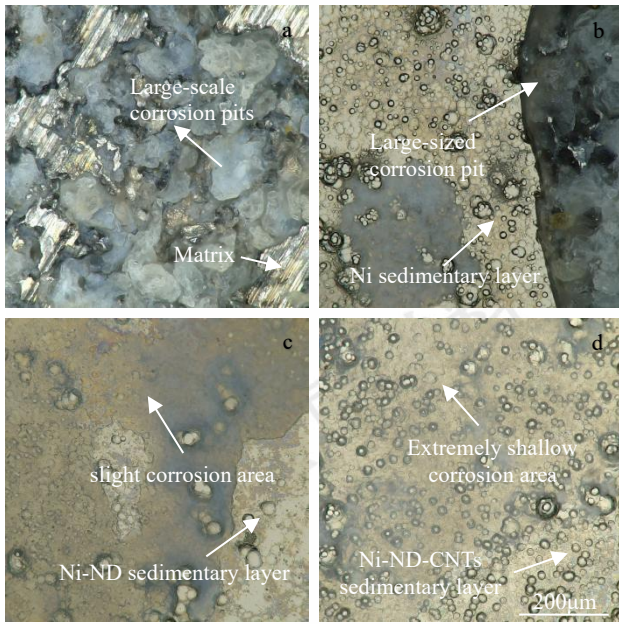


图 20 不同工艺沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀 24h 后金相显微形貌

(a) 基体 (b) Ni 沉积层

(c) Ni-ND 沉积层 (d) Ni-ND-CNTs 沉积层

Fig. 20 Metallographic micromorphology of different process deposition layers after being corroded by *Pseudomonas aeruginosa* for 24 hours

(a) Matrix (b) Ni deposition layer

(c) Ni-ND deposition layer (d) Ni-ND-CNTs deposition layer

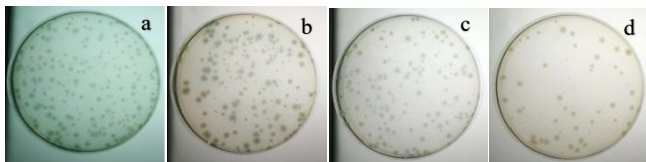


图 21 不同工艺沉积层经铜绿假单胞菌腐蚀 24 h 菌落生长图

(a) 对照组(b) 基体(c) Ni-ND 沉积层

(d) Ni-ND-CNTs 沉积层

Fig. 21 Colony growth diagrams of different process sedimentary layers corroded by *Pseudomonas aeruginosa* for 24 hours

(a) Control group (b) Matrix (c) Ni-ND deposition layer

(d) Ni-ND-CNTs deposition layer

表 4 不同工艺沉积层抑菌率

Tab. 4 The antibacterial rate of sedimentary layers processed by different techniques

Craft	Matrix	Ni-ND deposition layer	Ni-ND-CNTs deposition layer
Antibacterial rate	56.73%	62.56%	90%

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 24h 菌落生长图见图 21，抑菌率见表 4，图(a)为不添加样品，即铜绿假单胞菌自由生长的对照组，图(b)、(c)、(d)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。

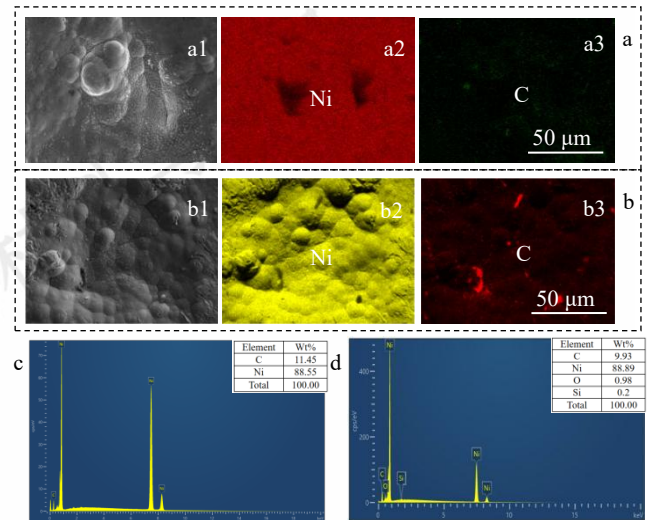


图 22 Ni-12 g/LND-0.15 g/LCNTs 沉积层表面微腐蚀前后 SEM 及 EDS 测试结果

(a) 沉积层表面微腐蚀前 (a1) SEM 形貌 (a2) Ni 元素分布图 (a3) C 元素分布图

(b) 沉积层表面微腐蚀后 (b1) SEM 形貌 (b2) Ni 元素分布图 (b3) C 元素分布图 (c) 微腐蚀前能谱图 (d)微腐蚀后能谱图

Fig. 22 SEM and EDS test results before and after micro-corrosion on the surface of the Ni-12 g/LND-0.15 g/LCNTs deposition layer

(a) Before micro-corrosion on the surface of the sedimentary layer

(a1) SEM morphology (a2) Ni element distribution map (a3) C element distribution map

(b) After slight corrosion on the surface of the sedimentary layer (b1) SEM morphology (b2) Ni element distribution map (b3) C element distribution map

(c) Pre-micro-corrosion energy spectrum (d) Energy spectrum after micro-corrosion

最优 CNTs 添加量下镍基复合沉积层表面 SEM 及 EDS 测试结果见图 22，Ni-ND-CNTs 沉积层表面均匀致密，其表面 Ni 含量较 Ni-ND 沉积层表面的 82.91 wt% 提升至 88.55 wt%，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 Ni²⁺ 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 Ni²⁺ 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 9(b1))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。

3 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 g/L、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,较镁合金基体 69 HV 提高约 17.3 倍,较 Ni 沉积层 1089 HV 提高约 1.11 倍,较 Ni-ND 沉积层 1134.4 HV 提高约 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,磨损方式主要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 $1.458 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较镁合金基体下降 3 个数量级,较 Ni 沉积层下降约 2.35 倍,较 Ni-ND 沉积层下降约 1.97 倍;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。

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。

参考文献 References

- [1] Wu T,Zhang K. *Coatings*[J],2023,13(9):1533
- [2] Dan L,Danni D,Gege X et al. *Advanced science (Weinheim, Baden-Wurttemberg,Germany)*[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(06):2227
- [4] Piyush P,Kumar P K,Rita M. *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(03):59
- [6] Lu Jiaqi,Xu Dai,Huang Nan 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,Ge K,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(06):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 Ping,Wang Ning,Zhang Jian 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(07):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 Dongai,Li Feihui,Liu Meihua et al. *Coatings*[J],2022,12(10):1558
- [18] Chao Shuang,Cao Jingjing,Li Hezong et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J],2024,53(10):2723
- [19] Wang Dongai,Liu Meihua,Zhu Yuanmin et al. *Coatings* [J],2021,11(9):1068
- [20] Liu JH,Pei ZL,Shi WB 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 Qiu, Wang Dingwen, Yin Shaohui. *Materials Today Communications* [J],2023,34:105476
- [24] Gao M,Pei Z,Song G 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,Li D,Song S et al. *Powder Technology*[J],2021,394:1
- [28] Li Y,Yang P,Xiao Y et al. *Materials Research Express*[J],2024, 11(4):046503

- [29] Yu Xia, Lu Yunxiang, Yang Guoyong 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 Magnesium Alloy Surface Nanocomposite Electrodeposition with Low-Dimensional Materials

Li Zhi¹, Duan Huifan¹, Liu Chongyu^{1,2}, Liu Guangke¹, Wang Zhen^{1*}

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

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

Abstract: To enhance the comprehensive performance of magnesium alloy surfaces, Ni-based composite layers with zero-dimensional material ND (nano-diamond) and one-dimensional material CNTs (carbon nanotubes) added were fabricated on the surface of AZ91D magnesium alloy by nano-composite electrodeposition technology. The synergistic effect of the combination of ND and CNTs improved the microstructure of the deposited layer and enhanced its comprehensive performance. Research shows that ND, as a heterogeneous nucleation core, promotes the preferred orientation growth of Ni grains along the (111) surface, 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 were 12 g/L and 0.15 g/L respectively, the microstructure of the deposited layer was uniform and dense, the hardness reached 1212.7 HV, the coefficient of friction decreased to 0.34, the self-corrosion current density decreased to $1.458 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (three orders of magnitude lower than that of the magnesium alloy matrix), and the resistance to *Pseudomonas aeruginosa* was good. The antibacterial rate is as high as 90%. This study provides a theoretical basis and process reference for the synergistic reinforcement of high-performance magnesium alloy surface composite deposition layers with low-dimensional materials.

Keywords: low-dimensional materials; synergistic enhancement; AZ91D magnesium alloy; nano-composite electrodeposition; carbon-based nanomaterials

Corresponding author: Wang Zhen, Ph. D, Professor, School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, P. R. China, Tel: 13940971857, E-mail: wangzhen@dlu.edu.cn