

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.02.004

电流密度对混合无氰镀银体系镀层性能的影响

刘星岑, 李寒松, 高维泽*, 孙境尧, 孙中尧, 曲 军

(南京航空航天大学 机电学院, 江苏 南京 320100)

摘要: 针对有氰镀银的危害性, 采用 5, 5-二甲基乙内酰脲与烟酸混合的无氰镀银配方对铜基板进行镀银处理。通过调节不同的阴极电流密度, 由小到大分别设置为 0.1、0.5、1.0、1.5 和 2.0 A/dm², 通过性能检测并结合扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)物相分析及能谱成分分析(EDS)对不同的电流密度下铜板镀银层的表面状态进行分析, 并使用电化学工作站分析不同条件下镀层的性能, 用来表征镀银层的耐蚀性。结果表明: 当电流密度增加到 1.0 A/dm² 时, 镀层的表面状态最佳, 并随着电流密度的继续增加, 镀层的表面晶粒由细致的等轴晶逐渐粗化, 镀银层的表面状态出现下滑的现象, 但是镀层的耐蚀性能在电流密度为 1.5 A/dm² 时达到峰值。

关键词: 无氰镀银; 5, 5-二甲基乙内酰脲; 阴极电流密度; 镀银层性能; 等轴晶

中图分类号: VG261.93

文献标识码: A

Effect of current density on properties of mixed cyanide-free silver plating system

Liu Xingcen, Li Hansong, Gao Weize*, Sun Jingyao, Sun Zhongyao, Qu Jun
(School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics
and Astronautics, Nanjing 320100, China)

Abstract: Aiming at the harm caused by cyanide silver plating technology, a cyanide-free silver plating formula of 5, 5-dimethyl hydantoin combined with niacin was developed on copper substrate. By adjusting different cathode current densities, from small to large, it was set to 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 A/dm², respectively. The surface state of silver-coated copper plate was analyzed through performance testing combined with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). And the performance of the coating under different conditions was analyzed by using an electrochemical workstation, which was used to characterize the corrosion resistance of silver plating layer. The result showed that, when the current density was increased to 1.0 A/dm², the surface state of the coating was the best, and with the increase of the current density, the surface grains of the coating were coarsened gradually from fine equiaxed crystals, and the performance of the silver coating declined. However, the corrosion resistance of the coating reached its peak at 1.5 A/dm².

Keywords: cyanide-free silver plating; 5, 5-dimethyl hydantoin; cathode-current density; silver coating properties; equiaxed crystals

收稿日期: 2023-08-15

修回日期: 2023-10-11

作者简介: 刘星岑(1986—), 男, 在读硕士, 高级工程师, email: 3158202@qq.com

通信作者: 高维泽, email: 1316166419@qq.com

引用信息: 刘星岑, 李寒松, 高维泽, 等. 电流密度对混合无氰镀银体系镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(2): 23-29.

Liu Xingcen, Li Hansong, Gao Weize, et al. Effect of current density on properties of mixed cyanide-free silver plating system[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(2): 23-29.

在当代航空发动机军工生产的电镀产品中,许多承担飞行风险的重要零部件的表面位置都需要进行电镀银表面处理,如铜合金轴承、铁基安装座零件,另外还有许多电子微小部件等^[1-2],但近年来使用的较为成熟的镀银工艺仍是有氰镀银的加工方式,因为其有着相对结合力强的镀层性能与较为稳定的镀银液状态而被广泛地使用在全国各地的电镀生产车间^[3-5],但是氰化物的处理方式以及其具有的剧毒性始终无法在正式生产中克服带来的困难,高毒性和高危险性使得有氰镀银技术在未来的电镀行业领域必将被淘汰,因此找到一种无害且镀层与镀液的性能较高并能稳定生产的镀银工艺是未来电镀银行业面临的首要问题^[6]。

尽管半世纪以来各大工厂与研究所对无氰镀银工艺有着不同的无氰镀银体系,但每种镀银体系都有着各自的缺点,致使现在很难找到独立且稳定的无氰镀银方案。常见的无氰镀银体系,例如硫代硫酸盐无氰镀银体系就是典型的可以短时间完成无氰镀银任务的镀银体系^[7],但因其溶液稳定性差且需要投入大量人力物力维持;烟酸无氰镀银体系因其高含量会导致其他离子引入基体,精加工产品无法满足要求;丁二酰亚胺无氰镀银体系会导致镀层变色等问题^[8]。可以说几乎每种无氰镀银的工艺都存在或大或小的缺点,开发绿色、稳定、效率高的无氰镀银工艺已是近年来电镀工作者研究的热点,这也是采用无氰镀银进行稳定生产,确保产品具备高品质镀层的关键。

本课题组提出的5,5-二甲基乙内酰脲与烟酸混合镀银体系是未来新型无氰镀银技术的研究方向^[9],该无氰体系的作用效果类似于“鸡尾酒”效应。其有着两种镀银体系的优势,又克服了存在的一些缺陷,致使混合后的配方具有相当高的无氰镀银效率及稳定性。具体的开发过程是通过控制变量法优选主盐、络合剂以及添加剂的最佳含量,确定无氰镀银溶液的配方。本文采用无氰镀液,通过探究不同电流密度下镀层表面形貌组织变化及性能^[10],确定最佳电流密度参数。

1 材料与方法

1.1 材料与镀银液成分

采用纯铜基板作为被镀基体,铜纯度为99.99 wt. %。基板厚度为1 cm,尺寸为4.0 cm×2.5 cm。本次实验所使用的5,5-二甲基乙内酰脲与烟酸混合的具体无氰镀银配方见表1。

表1 镀银槽液配方及工艺参数

Tab.1 Composition and technological conditions of silver plating system

| 组成及工艺条件 | 参数 |
|----------------------------------|---------|
| 硝酸银/(g·L ⁻¹) | 21~26 |
| 5,5-二甲基乙内酰脲/(g·L ⁻¹) | 80~130 |
| 烟酸/(g·L ⁻¹) | 25~30 |
| 2,2-联吡啶/(g·L ⁻¹) | 0.2~0.5 |
| 聚乙二醇/(g·L ⁻¹) | 0.2~0.5 |
| 碳酸钾/(g·L ⁻¹) | 60~70 |
| pH | 8.5~9.0 |
| 温度/°C | 20~30 |

1.2 工艺流程与电镀装置

实验所采取的工艺流程为:冷水洗→除油→热水洗→弱腐蚀→冷水洗→中和→冷水洗→去离子水洗→预镀银→镀银→冷水洗→钝化→冷水洗→热水洗→吹干→(除氢)→样品制备→检测与分析,按照此流程对铜基体试片进行镀银处理^[11-13]。本次实验使用的电镀生产装置由三部分组成,分别是阳极、阴极以及镀液。阳极与直流电源相连,阴极装载待镀覆铜试片,与阳极板一同浸入在镀银槽液中,镀银液从生产的大槽液中进行取样,再用水浴进行加热与维持温度。实验装置的示意图如图1所示。其中,直流稳压电源的设备额定电压为380 V。

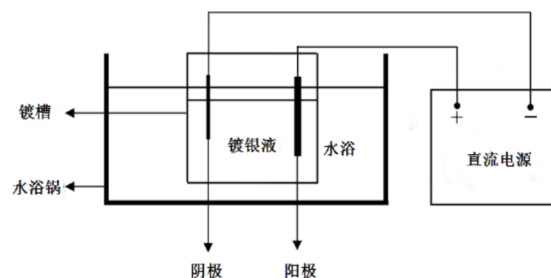


图1 镀银槽液及装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of silver plating bath and device

1.3 样品制备

铜片经过无氰镀银工艺后使用电火花程序线切割机进行试样切割,试样原尺寸为60 mm×60 mm×3 mm,经切割后制成8 mm×8 mm×3 mm样片。并使用镶样设备圆盘进行试样镶嵌,经过砂纸磨金相,通过抛光机完成抛光工作。

1.4 镀层性能检测标准与表征手段

1.4.1 镀层外观

采用目视法与光泽度测定法来衡量镀层的表

面状态,目测法分为:极好、较好、一般、较差、极差5个等级。

镀层光泽度法使用上海图新电子科技公司的MN-60型号的光泽度仪进行光泽度测试,通过测得的光泽度来量化镀层的光亮性。

1.4.2 镀层结合力

采用热震法来检测试片的结合力,将镀后的试片放入烘干箱中进行随箱加热,在200℃维持1.5 h进行淬火处理,观察镀层表面状态,并将该状态分为4个等级:无明显变化、状态较好、状态较差、状态极差。

1.4.3 镀层抗变色能力

镀层浸泡于0.1 mol/L的硫化钾溶液中,观察10~20 min取出后吹干,观察镀层变化状况。将镀层抗变色能力分为4个等级:无明显变化、状态较好、状态较差、状态极差。

1.4.4 镀层物相分析

本次实验通常观察镀层晶体结构确定相组成,分别检测4种不同阴极电流密度下的镀层晶体结构,检测方法采用旋转阳极X射线衍射仪(D/max-rB 12 kW型)测试,通过分析镀银层的晶面取向。实验参数为:以Cu靶作为阳极,管电压设置为45 kV,管电流设置为35 mA,仪器的扫描速度设置为0.02°/min,扫描范围2θ为20°~100°。对电镀表面

的形貌进行物相分析,确定镀层晶体结构。

1.4.5 镀层成分分析

采用扫描电镜(Hitachi SU-1500)测试不同阴极电流密度下制备的试片微观表面形貌。采用能量散射X射线光谱(EDS)对试片进行成分分析,研究镀银层的纯度及元素分布。

1.4.6 镀层的耐蚀性分析

通过电化学工作站来测试不同电流密度下的镀层塔菲尔曲线,用腐蚀参数来表征不同电流密度下的镀银层的耐蚀性。测试采用三电极体系在室温下进行,以玻碳电极作为研究基础电极,电极直径选择3 mm。饱和甘汞(SCE)为参比电极,直径选择1 mm的铂条为辅助电极。

2 结果与分析

2.1 不同电流密度下的镀银层表面性能

将铜基材使用5,5-二甲基乙内酰脲与烟酸混合镀银体系进行镀银处理,镀银时分别采用不同的电流密度。电流密度依次选择为:0.1、0.5、1.0、1.5和2.0 A/dm²,具体镀层的性能实验结果如表2所示。

通过实验结论大体可以看出,对于5,5-二甲基乙内酰脲与烟酸混合体系的无氰镀银配方而言,电流密度在1.0 A/dm²时可以获得较好的镀层性能,图2为不同电流密度下所得到的镀银层的扫描电镜图片。

表 2 不同电流密度对混合体系镀银层的性能影响

Tab.2 Effect of different current densities on the performance of silver plating coating in mixed system

| $J_k/(A \cdot dm^{-2})$ | 外观 | 表面光泽度/Gs | 镀层结合力 | 镀层抗变色能力 |
|-------------------------|----|----------|-------|---------|
| 0.1 | 较好 | 146 | 状态较好 | 状态较好 |
| 0.5 | 极好 | 193 | 状态较好 | 无明显变化 |
| 1.0 | 较好 | 204 | 无明显变化 | 状态较好 |
| 1.5 | 较差 | 146 | 状态较差 | 状态较好 |
| 2.0 | 较差 | 114 | 状态极差 | 状态较差 |

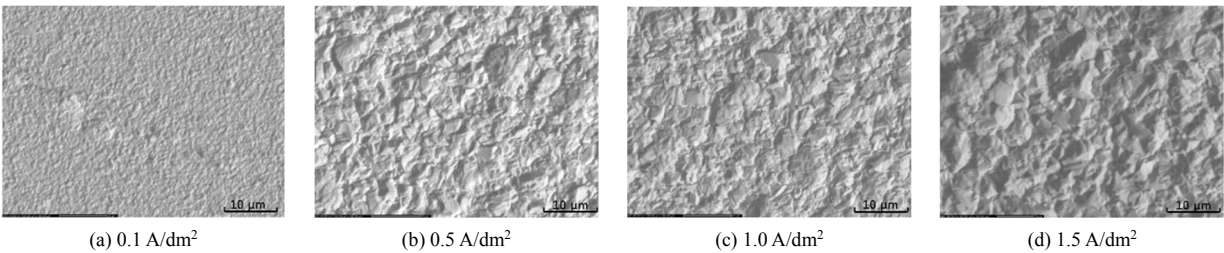


图 2 不同电流密度下的镀银层扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of silvered layer at different current densities

在低电流密度下晶粒尺寸无规则,结晶粗糙,晶粒间边缘较为清晰,样品呈凹凸不平状,光泽状

态较差,缺少金属光泽。当电流密度达到 $0.5\sim 1.0\text{ A/dm}^2$ 时,镀层表面晶粒最细小,呈等轴晶状,如图2(b)、图2(c)所示,对应其性能最佳。随着电流密度继续升高,由表2可见镀层的表面性能出现了下滑的现象,晶粒间隔不清晰,晶粒尺寸变大。持续增大电流,镀层的表面状态及性能都出现急剧恶化现象,图2(d)的显微组织已经略显粗糙,镀层表面出现孔隙且晶粒较大,呈团球粒状,从表2性能上来看,镀层的结合力和表面状态也呈下降态势。

通过物相分析不同电流密度下镀银层的相成分变化,通过衍射角计算晶面间距 d ,再使用目测法测出各衍射峰的相对强度 I/I_0 ,通过结合粉末衍射卡片进行定性分析,比对峰位以及峰强,4种电流密度下的样品XRD谱图分析与银的标准衍射花样基本一致,物相分析使用的XRD谱图如图3所示。

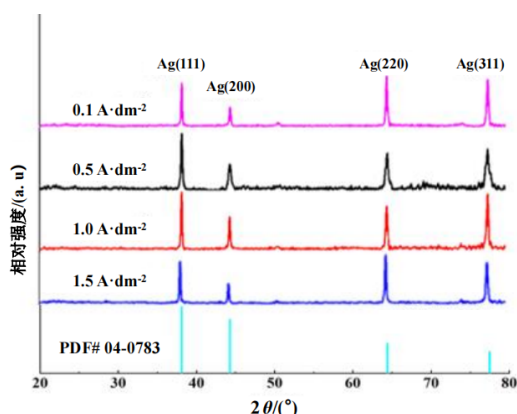


图3 不同电流密度下的镀银层 XRD 照片

Fig.3 XRD images of silvered layer at different current densities

2.2 不同电流密度下镀银层组织转变机理分析

银在阴极的沉积过程与液态金属类似,分为两个过程:银原子形核与银晶粒的长大。驱动力是阴极过电位,体现在宏观上就是阴极的电流密度。电流密度越大,银晶粒就越容易形成晶核,同时在镀银层表面越趋向于自发形核,所以得到的银晶粒越细,性能越好^[14]。形核的驱动力是阴极过电位,形核的阻力是晶粒表面能的增大,二者之和即为形成二维晶核时体系自由能的总变化 ΔG :

$$\Delta G = -\frac{\pi r^2 h \rho F \eta_c}{A} + 2\pi r h \sigma_1 + \pi r^2 (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3) \quad (1)$$

式中: ρ 为银晶核密度; h 为一个银原子的高度; F 为法拉第常数; A 为银的原子量; σ_1 为晶核与溶液之间的界面张力; σ_2 为晶核与电极之间的界面张力; σ_3 为电极与溶液之间的界面张力。根据热力学原理,只

有 $\Delta G < 0$ 时,晶粒才能稳定存在,通过上述公式可以看出, ΔG 是银晶核半径 r 的函数,可以求出 ΔG 与 r 的关系函数的微分,使其为0,量化出镀层表面银原子的临界形核半径 r_c :

$$r_c = h \sigma_1 / [h \rho F \eta_c / (A - (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3))] \quad (2)$$

通过上述公式,从理论分析,阴极过电位越高,银晶核的临界形核半径越小,越容易生成稳定的银晶核^[15-16]。但实际在实验的过程中,电流密度超过 1.5 A/dm^2 后,镀银层表面状态与性能就已经开始出现下降趋势。可见,对于镀银表面的微观组织结构的演变,往往还有其他因素影响。在银沉积的过程中,决定沉积结束后晶核大小的因素往往还有温度,而对于施镀时间较长,电流密度逐渐升高的过程,高的温度同样影响镀银层的微观组织^[17]。

观察图2(c)可知,电流密度为 1.0 A/dm^2 时,微观形貌的银晶粒往往呈长团椭球状或条状,而观察图2(d)表明,镀银层的微观组织形貌呈大尺寸晶粒的团球状凹凸不平。一方面可能由于析氢反应,电流过大导致镀层温度高而烧焦;二是电流过大会使阴极附近银离子加速反应而出现离子分布差距过大的现象,镀层表面微观晶界间表面能高的地方如棱角处与晶间首先放电,造成镀层表面粗糙。此现象符合镀银表面随电流密度增大的形核规律,即当电流密度增大时,银晶粒由椭球条状逐渐转变为大尺寸粒状。

当电流密度增大时,阴极的待镀金属表面的银晶粒被加速升温,在过电位的条件下,阴极镀层表面的银粒子加速消耗,银离子普遍分布在镀层晶间处,造成镀层晶间与晶内金属离子浓度产生差值,而在晶间或棱角台阶处的表面能本身就远大于晶内,这样就会形成浓度梯度在过电位的驱动下完成浓度扩散,为维持浓度平衡,晶间及棱角处的曲率半径小,溶解度变高^[18-19]。

将试样转变前后的试件经抛光后制得金相,并将镀层的显微组织做EDS能谱分析,测试结果如图4所示。镀层样品的能谱分析如表3所示。

通过高倍的SEM镀银层照片可知,阴极电流增大后使晶粒尺寸明显变大,晶粒多转为团球状。且从能谱分析可以看出,转变后的晶间拐角处、棱台边界等表面能高的地方银离子浓度变小,基体铜含量占比变高,如对比表3中13点位到17点位的变化。而平坦的晶间等表面能较低的位置银离子浓度反而略有上升,如表3中点位14到15的含量变化。上述现象可以验证晶粒团球化转变的理论正确性。

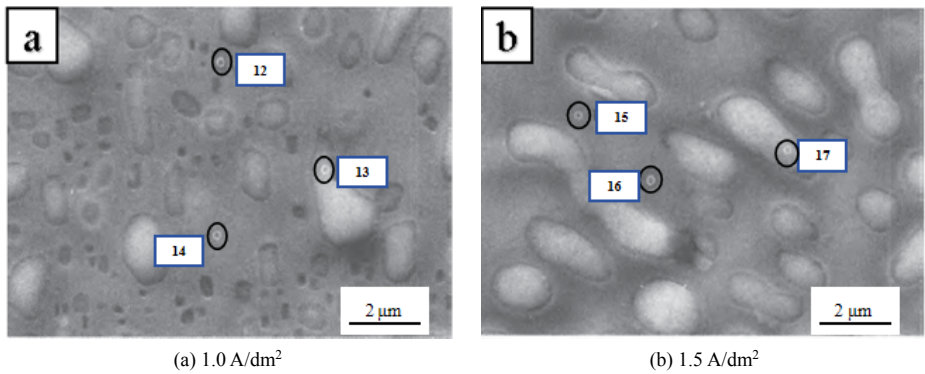


图 4 不同电流密度下的镀银层高倍扫描电镜照片

Fig.4 High magnification SEM of silvered layer at different current densities

表 3 不同电流密度下的镀层能谱分析

Tab.3 EDS analysis of coatings with different current densities

| 电流密度 /(A·dm ⁻²) | 点位 | 元素含量/(at.%) | | |
|--------------------------------|----|-------------|------|------|
| | | Ag | Cu | 其他元素 |
| 1.0 | 12 | 81.4 | 11.3 | 7.3 |
| | 13 | 93.3 | 3.8 | 2.9 |
| | 14 | 87.6 | 5.4 | 7.0 |
| 1.5 | 15 | 89.6 | 5.8 | 4.6 |
| | 16 | 52.7 | 31.6 | 15.7 |
| | 17 | 40.3 | 48.8 | 10.9 |

2.3 不同电流密度下镀银层耐蚀性转变机理分析

团球化转变使晶粒变大虽说对镀层的性能产生大的影响,但在没达到最大阴极电流时适当提升电流密度可以增强镀层的抗腐蚀性,如果对产品的腐蚀性要求高而对其他的镀层性能要求低时,可

以适当提高阴极电流密度。通过使用电化学工作站中的塔菲尔曲线测试不同电流密度下的腐蚀参数,具体结果如图5与表4所示。

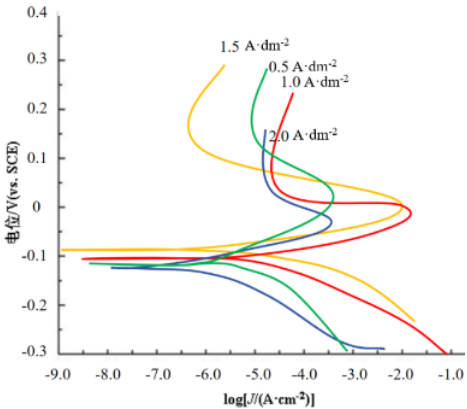


图 5 4 种不同电流密度下的镀银层在氯化钠溶液中的 Tafel 曲线

Fig.5 Tafel curves of silvered layer in sodium chloride solution prepared at four different current densities

表 4 不同电流密度下制备的镀银层的腐蚀参数

Tab.4 Corrosion parameters of silver coatings obtained at different current densities

| 电流密度/(A·dm ⁻²) | $E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$ | $\log[J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})]$ |
|----------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 0.5 | -0.115 6 | -7.48 |
| 1.0 | -0.103 2 | -7.55 |
| 1.5 | -0.089 7 | -7.91 |
| 2.0 | -0.131 5 | -6.93 |

通过塔菲尔曲线可知,电流密度在1.5 A/dm²时,镀银层的腐蚀电位最高,腐蚀电流密度最小,腐蚀速率最慢,可见此时具有良好的耐腐蚀性。当继续增大电流密度时,由于阴极电位差过大,镀层表面呈烧焦状态。

耐腐蚀性的提升是镀层晶粒形状、堆叠致密

性、晶界之间结合状态等多因素共同作用的结果。在达到阴极最大电流时,耐蚀性随电流的增大而增大的原因是腐蚀点位往往都是在晶间与棱台等缺陷处产生并聚集连续生成,阴极电流密度持续增大后,导致阴极极化反应加剧,使晶粒变大转为团球状,晶粒变大后会抑制生成更多的晶界、棱台等面

缺陷,从而抑制腐蚀点位的生成,增大了镀层的耐蚀性。也可从XRD的表征结果(图3)来看,电流密度1.5 A/dm²时,试样具有更窄的半峰宽,由于峰的宽度与面积决定了点阵晶粒的大小,所以更窄的峰宽与更小的面积代表着更大的晶粒尺寸。由Scherrer公式易知:

$$D_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (3)$$

式中: D 为沿着 $\{hkl\}$ 方向的晶粒直径,其值可用来表征晶粒尺寸的大小; k 为常数,这里取0.95; λ 为入射X射线波长, Cu靶, 0.154 06 nm; θ 为布拉格衍射角, β 为衍射峰的半高峰宽。综上分析, 1.5 A/dm²的电流密度试样具有更大的晶粒尺寸。对于镀银层表面的耐蚀性与晶粒尺寸的关系,有文献曾用线性回归方程来表达^[20-21],这个回归方程在后续研究的各种合金中都常常被用来作为经验公式,具体如公式(4)所示:

$$J_{\text{corr}} = A + B(gs)^{-0.5} \quad (4)$$

式中: A 为外界环境的温度函数; B 代表的是待测材料的特性; gs 为晶粒度。从公式中不难看出,镀层的耐蚀性与晶粒尺寸呈正比关系。当镀层微观组织的晶粒尺寸越大时,镀层的耐蚀性越高。

将0.1~2.0 A/dm²时阴极电流密度对应的镀层性能的影响与镀层的耐蚀性进行比较,如图6所示,该曲线大致表达了镀银层在不同电流密度下,零件表面状态、耐蚀性的变化规律。两者呈双峰结构,光泽度与耐蚀性的峰值在不同电流密度区间。

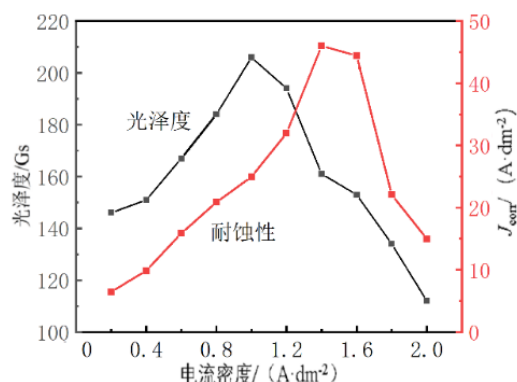


图6 0.1~2.0 A/dm²时阴极电流密度对应的镀层性能的影响变化图

Fig.6 Effect of cathode current density on coating properties at 0.1-2.0 A/dm²

由图6可知,电流密度为1.0 A/dm²时可以获得表面最佳状态,但此时零件的耐蚀性未达到峰值。

在电流密度达到1.5 A/dm²时,镀层的腐蚀电位达到峰值,但此时镀层的表面状态已呈下降态势。现实生产中,可根据零件具体需要选择镀银的工艺参数。

3 结论

为设计安全、绿色、可持续稳定生产的无氰镀银配方,使用5,5-二甲基乙内酰脲与烟酸混合镀银体系,并通过铜材基体在不同电流密度下的镀银层分析,检测并表征不同电流密度下的镀银层表面状态与性能。结果发现,电流密度在1.0 A/dm²时可以获得较好的镀层性能,当电流密度持续增大时,镀银层表面晶粒尺寸开始变大,组织形貌由条状、椭圆球状转变为颗粒状与团球状。分析其机理发现导致这种现象的根本原因是过高的温度导致镀层晶间与晶内金属离子存在浓度梯度发生扩散,晶间处浓度低的曲率与晶内处浓度高的曲率趋于一致使晶粒形貌转变。

为探究出不同电流密度下镀银层的耐蚀性变化规律,使用电化学工作站测试不同电流密度下的镀层的塔菲尔曲线,结果发现电流密度在1.5 A/dm²时,镀银层的腐蚀电位最高,腐蚀电流密度最小,此时具有良好的耐腐蚀性。可见,优秀的耐蚀性与性能是不可兼得的。在实际生产中一定要对不同功能的镀银层选择性地使用不同的电流密度。

参考文献

- [1] 屠振密, 胡会利, 刘海平, 等. 绿色环保电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 19-20.
- [2] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001: 18-19.
- [3] Walsh D E, Milad G, Gudczaszkas D. Printed circuit boards: Final finish options[J]. Products Finish, 2004, 68(11): 50-53.
- [4] Cullon D, 丁志廉. 各种基板材料的表面涂覆对高频信号损失的影响[J]. 印制电路信息, 2002, 4: 48-52.
- [5] 蔡建九, 唐电. 印制电路板表面终饰工艺的研究与发展趋势[J]. 金属热处理, 2006, 31(1): 8-12.
- [6] 杨培霞, 吴青龙, 安茂忠, 等. 焦磷酸钾对DMH无氰镀银的影响[J]. 电镀与环保, 2008, 28(5): 22-25.
- [7] Culjkovic J. Cyanide free bath for electrodeposition of silver: US, 3984292A[P]. 1976-10-05.

- [8] Sobha J, Natarajan S R. Alkaline non-cyanide bath for electrodeposition of silver [J]. *Metal Finishing*, 1996, 94(5): 12-15.
- [9] 刘星岑. 新型无氰镀银技术的工艺性能研究及工业化生产的应用[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2023.
- [10] 张立茗, 方景礼, 袁国伟, 等. 实用电镀添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 120-121.
- [11] Alvarez A E, Salinas D R. Nucleation and growth of Zn on HOPG in the presence of gelatine as additive[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 566(2): 393-400.
- [12] Liew M J, Sobri S, Roy S. Characterisation of a thiosulphate-sulphite gold electrodeposition process[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51: 877-881.
- [13] Ohtani Y, Sugawara K, Nemoto K. Investigation of bath compositions and operation conditions of gold plating using hydantoin-gold complex[J]. *Journal of the Surface Finish*, 2006, 57(2): 167-171.
- [14] 覃奇贤, 郭鹤桐, 刘淑兰, 等. 电镀原理与工艺[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993: 71-72.
- [15] Walsh F C, Herron M E. Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: Fundamental considerations and electro-deposition of metals[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1991, 65(2): 12-13.
- [16] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 114-115.
- [17] Veprek S. The search for novel superhard materials[J]. *Journal of Vacuum Science Technology*, 1999, 17(5): 2401-2402.
- [18] 胡庚祥, 蔡殉, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 89-90.
- [19] Hu Z S, Oskay G, Penn R, et al. The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles[J]. *Phys Chem B*, 2019, 107(14): 3124-3130.
- [20] Ralston K D, Birbilis N, Davies C H J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(12): 1201-1204.
- [21] Di Schino A, Batori M, Kenny J M. Grain size dependence of mechanical, corrosion and tribological properties of high nitrogen stainless steels[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(15): 3257-3262.

上接 8 页

- [18] 刘鹏, 杨吉春, 李安鑫, 等. Ce 含量对 X100 管线钢显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. *材料保护*, 2023, 56(5): 106-163.
- [19] Wu A H, Wang Y Z, Xu T K, et al. Corrosion resistance properties of colored zirconium conversion coating and powder coating on cold-rolled steel[J]. *Rare Metals*, 2023, 3: 1005-1010.
- [20] 彭昭玮, 李伟洲, 彭成章. 电沉积 Ni-Fe-Co 合金镀层的微观结构及耐腐蚀性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(5): 1593-1602.
- [21] 刘坤, 邹忠利, 许满足, 等. AZ31B 镁合金表面镨盐转化膜的制备及性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(1): 39-45.
- [22] Cao H J, Fang M X, Jia W H, et al. Remarkable improvement of corrosion resistance of silane composite coating with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene on copper[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 228: 109427.
- [23] Calado L M, Taryba M G, Morozov Y, et al. Cerium phosphate-based inhibitor for smart corrosion protection of WE43 magnesium alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 365: 137368.