

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.08.004

低氢脆高耐蚀 Zn-Ni-SiO₂ 复合电沉积技术

高荣龙¹, 向可友¹, 蓝玉良¹, 罗泽庭¹, 刘慧丛^{2*}, 朱立群²(1. 珠海市玛斯特五金塑胶制品有限公司, 广东 珠海 519100; 2. 北京航空航天大学
材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要: 钢铁零件需要电沉积 Zn-Ni 合金以提高其耐腐蚀性能, 为解决电沉积过程中析氢副反应所带来的氢脆问题, 本文对酸性氯化物 Zn-Ni 合金镀液中不同电流密度下获得的 Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层的组成及镀层性能开展了研究, 采用中性盐雾、扫描电镜、能谱仪等技术对镀层进行了分析, 并探讨了表面 SiO₂ 复合沉积的可能机制。结果表明: 不同阴极电流密度下, 在 Zn-Ni 镀液中加入纳米 SiO₂ 颗粒得到的 Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层的结晶更加细致, 保持了 Zn-Ni 合金镀层呈 γ 相(Ni₅Zn₂₁)且向(411)晶面择优取向等特征, 且由于复合镀层表面形成了利于提高耐蚀性的 SiO₂ 凝胶膜, 使得 Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层相比于 Zn-Ni 合金镀层具有更佳的耐腐蚀性能, 高强度钢零件在电沉积 Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层后也比 Zn-Ni 镀层具有更低的氢脆敏感性。

关键词: 氯化物镀液; Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层; 耐腐蚀性能; 氢脆敏感性

中图分类号: TG172, TG178

文献标识码: A

Zn-Ni-SiO₂ composite electrodeposition technology of low hydrogen embrittlement and high corrosion resistance

Gao Ronglong¹, Xiang Keyou¹, Lan Yuliang¹, Luo Zeting¹, Liu Huicong^{2*}, Zhu Liqun²(1. Zhuhai Master Hardware Plastic products Co., Ltd., Zhuhai 519100, China; 2. School of Materials
Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Zn-Ni alloys need to be electrodeposited on iron and steel parts to improve its corrosion resistance. In order to solve the hydrogen embrittlement problem caused by the side reaction of hydrogen evolution during electrodeposition, the composition and coating properties of Zn-Ni-SiO₂ composite coatings obtained in acidic chloride Zn-Ni alloy plating solution at different current densities were studied in this paper. The coating was analyzed by means of neutral salt spray, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer, and the possible mechanism of SiO₂ composite deposition on the surface was discussed. The results show that under different cathode current densities, the Zn-Ni-SiO₂ composite coating obtained by adding nano-SiO₂ particles to the Zn-Ni plating solution has more detailed crystallization, and the Zn-Ni alloy coating has the characteristics of γ phase (Ni₅Zn₂₁) and preferential orientation toward (411) crystal surface. Moreover, due to the formation of SiO₂ gel film conducive to

收稿日期: 2024-06-19 修回日期: 2024-08-14

作者简介: 高荣龙(1987—), 男, 本科, 工程师, 研究方向为表面处理及防腐, email: gaoronglong@mstzh.com

通信作者: 刘慧丛, email: liuhc18@163.com

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3408200)

引用信息: 高荣龙, 向可友, 蓝玉良, 等. 低氢脆高耐蚀 Zn-Ni-SiO₂ 复合电沉积技术[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(8): 24-28, 75.

Gao Ronglong, Xiang Keyou, Lan Yuliang, et al. Zn-Ni-SiO₂ composite electrodeposition technology of low hydrogen embrittlement and high corrosion resistance[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(8): 24-28, 75.

improving corrosion resistance on the surface of the composite coating, the Zn-Ni-SiO₂ composite coating has better corrosion resistance than the Zn-Ni alloy coating. After electrodeposition of Zn-Ni-SiO₂ composite coating, high-strength steel parts also have lower hydrogen embrittlement sensitivity than the Zn-Ni coating.

Keywords: chloride bath; Zn-Ni-SiO₂ composite coating; corrosion resistance; hydrogen embrittlement sensitivity

镀锌或镀锌镍合金由于具有牺牲阳极特性,且成本低廉、技术成熟、防腐性能优良,因而被广泛用于钢铁材料的防腐蚀表面处理^[1-3]。镀锌(包括电镀锌、热镀锌)对钢铁零件在大气环境中的腐蚀防护效果较好,且防腐性能随镀锌层厚度的增加而提高,因此,从钢铁零件在大气环境中的长期应用可靠性来看,应尽量增加钢铁表面镀锌层的厚度。但是,在海洋大气的恶劣腐蚀环境中,锌镀层满足不了应用要求,而Zn-Ni、Zn-Mn、Zn-Co等合金镀层,在海洋环境中的耐腐蚀性能远超过镀锌层,在钢铁零件海洋环境防腐蚀方面发挥了重要作用^[2-3]。其中,由于Zn-Ni合金镀层的防护性能和综合性能突出,在航空航天、汽车零部件等行业得到了广泛应用^[4]。

在Zn-Ni合金电沉积过程使用的络合剂、添加剂等成分,可能使电沉积的废水处理变得相对麻烦,而且随着电沉积时间的延长,一些络合剂、添加剂成分在阳极上会发生氧化分解,这会对Zn-Ni合金镀层的柔韧性等造成不良影响^[5-6]。另外,酸性氯化物Zn-Ni合金镀液的电流效率虽高,镀层的均匀性、覆盖能力却相对较差^[7],给镀层的整体性能(内孔镀层覆盖的完整性)带来影响。

研究发现在Zn-Ni合金镀液中加入SiO₂纳米粒子,获得的Zn-Ni-SiO₂复合镀层可显著提高其耐腐蚀性能^[8-9],而且在达到与镀锌层同等防腐性能的前提下,可以减少钢铁上Zn-Ni-SiO₂复合镀层的厚度、缩短电镀时间、提高生产效率。对于硫酸盐体系的锌镍合金镀液,采用的是不溶性阳极,存在着工艺、镀层成分控制的难题,而采用氯化物镀液的Zn-Ni-SiO₂复合电镀技术、在镀层结构和耐腐蚀性方面具有明显的优势^[9]。除了在Zn-Ni合金镀液中加入SiO₂纳米粒子外,还有一些研究者^[10-12]加入了TiO₂、CeO₂、Al₂O₃等颗粒,目的是提升Zn-Ni合金镀层的耐腐蚀性能和其它性能,但是关于高强度钢电镀氢脆敏感性方面的研究还比较欠缺。因此,本文研究了酸性氯化物Zn-Ni合金镀液中添加SiO₂纳

米粒子的电沉积过程及特点,并且对于加入SiO₂纳米粒子后Zn-Ni复合镀层的耐腐蚀性、氢脆性能进行了测试与评价,研究结果可为今后Zn-Ni-SiO₂复合镀层的工程应用打下技术基础。

1 实验方法

电镀试样为冷轧碳钢板,其成分如表1所示,尺寸为50 mm×100 mm×0.3 mm。Zn-Ni-SiO₂复合电沉积镀液成分见表2,工艺参数如表3所示。

表1 冷轧碳钢板的成分

Tab.1 Composition of cold-rolled carbon steel plate

成分	C	Mn	P	S	Fe
含量/(wt.%)	0.150	0.600	0.100	0.035	余量

表2 Zn-Ni-SiO₂复合电沉积镀液成分及含量

Tab.2 Composition and content of Zn-Ni-SiO₂ composite electrodeposition bath

成分	含量
ZnCl ₂ /(g·L ⁻¹)	50~80
NiCl ₂ /(g·L ⁻¹)	120~140
导电盐/(g·L ⁻¹)	120
络合剂/(g·L ⁻¹)	160~200
SiO ₂ (约20 nm)/(g·L ⁻¹)	6.0
复合添加剂/(ml·L ⁻¹)	10

表3 Zn-Ni-SiO₂复合电沉积工艺参数

Tab.3 Process parameters of Zn-Ni-SiO₂ composite electrodeposition

工艺条件	参数
pH	3.0±0.3
镀液温度/°C	40±5
电流密度/(A·dm ⁻²)	1~5
搅拌方式	循环搅拌

选择锌镍合金镀液以及添加了SiO₂纳米粒子的锌镍合金镀液制备Zn-Ni合金镀层和Zn-Ni-SiO₂合金复合镀层。阳极为电解镍板,锌离子通过添加

ZnCl₂进行补充, 在电流密度为2 A/dm²的条件下制备平均厚为4.0 μm的镀层, 测试评价Zn-Ni和Zn-Ni-SiO₂复合镀层的耐腐蚀性能等。

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 日本电子JSM-7900F)观察镀层的表面微观形貌, 采用能谱仪(EDS, 英国Link-ISIS)分析测试镀层成分。

依据GB/T 10125对试样进行中性盐雾腐蚀试验。

采用航空行业标准(HB5067)测试高强度钢电镀Zn-Ni-SiO₂复合镀层的氢脆敏感性。

2 结果与讨论

2.1 电流密度对 Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层成分的影响

在SiO₂纳米颗粒为6.0 g/L的Zn-Ni镀液中, 研究了电流密度对Zn-Ni-SiO₂复合镀层成分的影响(表4)。可以看出, 在1~5 A/dm²的电流密度范围内, 电流密度对Zn-Ni-SiO₂复合镀层中Ni含量与SiO₂含量影响变化不大, 镍含量均在12 wt.%~15 wt.%范围内, SiO₂在3.2 wt.%~4.3 wt.%范围内。说明控制镀液的pH为3.0±0.3, 镀液温度为(40±5) °C, 在电流密度1~5 A/dm²的范围内, 都能够获得镀层结晶细致、均匀、含量满足要求的Zn-Ni-SiO₂复合镀层。

表4 电流密度对 Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层成分的影响

Tab.4 Effect of current density on composition of Zn-Ni-SiO₂ composite coating

阴极电流密度/ (A·dm ⁻²)	Zn-Ni-SiO ₂ 复合镀层成分/(wt.%)		
	Ni	SiO ₂	Zn
1	15.0	3.2	余量
2	13.6	3.3	余量
3	13.3	3.5	余量
4	12.8	3.6	余量
5	12.2	4.3	余量

2.2 Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层的微观形貌与结构

图1是在电流密度为2 A/dm²的条件下获得的Zn-Ni合金镀层及Zn-Ni-SiO₂复合镀层的表面微观形貌图。可以看出, Zn-Ni合金镀层的微观形貌呈现

出大小不一的晶簇的特点, 而在添加了SiO₂纳米颗粒后, 获得的Zn-Ni-SiO₂复合镀层表面凹坑相对均匀、平整了很多, 且镀层结晶要更加均匀细致一些, 这可能是Zn-Ni合金镀液中添加的SiO₂纳米粒子受镀液中Ni²⁺离子电场的影响, 使得镀层结晶均匀而凹坑平整。也有人认为在Zn-Ni电沉积的同时, 溶液中的SiO₂纳米粒子也向阴极泳动, 并与Ni²⁺离子复合沉积在阴极表面, 而且SiO₂为纳米尺度, 其可作为析出晶核点, 因此使电沉积形成的Zn-Ni-SiO₂复合镀层更均匀, 表面结晶更细致, 凹坑更少更平整^[13]。

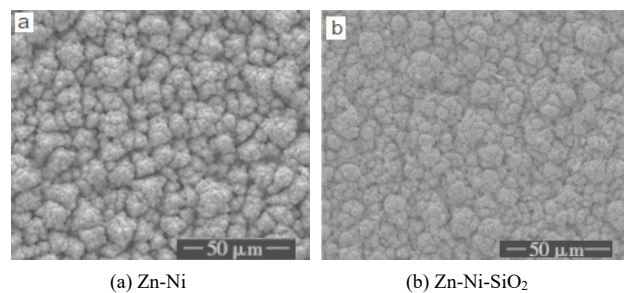


图1 不同镀层的微观形貌照片(2 A/dm²)

Fig.1 Micro-morphologies of different coatings(2 A/dm²)

有研究^[14-16]对Zn-Ni-SiO₂复合镀层断面进行了分析, 发现镀层中有Si、O元素, 其来源应该是SiO₂纳米颗粒(含量在3.5 wt.%左右), 另外还发现, Zn-Ni-SiO₂复合镀层具有明显的柱状结晶特征^[17-18], 而柱状晶的微观结构对于高强度钢零件镀后热处理烘烤的氢原子扩散与逸出有利, 从而降低高强度钢零件电镀后的氢脆敏感性, 所以很多研究都集中在获得高强度钢表面电镀层的柱状晶方面, 希望以此组织结构来降低高强度钢材料的氢脆敏感性, 再通过镀层中复合沉积的纳米SiO₂粒子, 来提升复合镀层的耐腐蚀性能。

根据文献报道^[19-21], Ni含量为13 wt.%~16 wt.%的Zn-Ni合金镀层, 其晶体结构为γ相, 是金属间化合物, 它具有好的热力学稳定性和耐腐蚀性能等。含镍量不同的锌镍合金镀层, 其晶体结构(如表5所示)和腐蚀产物也不同, 导致其耐腐蚀性能也不同。

表5 Zn-Ni 合金镀层中 Ni 元素含量与相结构的关系

Tab.5 Relationship between Ni content and phase structure in Zn-Ni alloy coatings

镀层含 Ni 量/(wt.%)	0.0	5.0	9.0~10.0	12.6	13.5	15.1	22.6	100.0
相结构	η	η	η+γ	γ	γ	γ	γ+α	α

注: α-体心立方晶系(fcc); η-紧密六方晶系(hcp); γ-立方晶系(cc), 金属间化合物

腐蚀试验结果^[22]表明,不同相结构的锌镍合金镀层耐腐蚀强弱顺序为: γ 相 $>$ $\eta+\gamma$ 相 $>$ $\gamma+\alpha$ 相,且它们的耐腐蚀性能都强于锌镀层,这既与Zn-Ni合金镀层的相结构有关,还与锌镍合金镀层中存在的镍元素有关。在镀层发生腐蚀反应时,镀层中的镍元素有利于在表面形成比较致密的Zn(OH)₂层;而没有镍元素的纯镀锌层发生腐蚀时,表面形成比较疏松的ZnO,防护性较差。另外,锌镍合金镀层中的镍元素,在腐蚀环境中,使氧的还原过电位提高,从而抑制腐蚀电池的阴极反应过程,同样可达到提升Zn-Ni合金镀层耐腐蚀性的效果。

还有研究结果^[23-24]表明,Zn-Ni镀层和Zn-Ni-SiO₂复合镀层的微观相结构差异不大,均显示出Zn-Ni合金镀层特有的金属间化合物 γ 相(Ni₅Zn₂₁),且向(411)晶面则优取向,但是未发现复合的SiO₂纳米粒子对晶体结构的明显影响,这些 γ 相(Ni₅Zn₂₁)向(411)晶面取向的复合镀层均表现出高的耐腐蚀性能。

2.3 Zn-Ni-SiO₂复合镀层的耐蚀性分析

有研究^[10]测量了高强度钢、Zn-Ni合金和Zn-Ni-SiO₂复合镀层在5% NaCl溶液中的电极电位,发现不含SiO₂纳米粒子的Zn-Ni合金镀层在5% NaCl溶液中的腐蚀电位为-1.0 V(vs. Ag/AgCl),而高强度钢基体的腐蚀电位为-0.68 V(vs. Ag/AgCl),比Zn-Ni合金镀层的腐蚀电位要高0.32 V。当镀液中添加了6.0 g/L SiO₂纳米粒子得到的Zn-Ni-SiO₂复合镀层的腐蚀电位为-0.82 V(vs. Ag/AgCl),受SiO₂纳米颗粒的影响,使得复合镀层的腐蚀电极电位正向移动了0.20 V左右。而这种电极电位变化是因为镀层中SiO₂有一定的绝缘性,可以进一步强化Zn-Ni-SiO₂复合镀层的防腐蚀效果。

为进一步验证这些镀层的耐腐蚀性能,按照国家标准GB/T 10125,对Zn-Ni合金镀层和Zn-Ni-SiO₂复合镀层进行了中性盐雾试验。盐雾腐蚀试验进行1 000 h后发现,Zn-Ni合金和Zn-Ni-SiO₂镀层表面都出现了一定的白锈,且差异不大;继续进行盐雾实验到1 250 h,Zn-Ni合金镀层表面出现了极少量的红锈点,而Zn-Ni-SiO₂复合镀层表面直到2 250 h才出现少量轻微的红锈点。这是因为Zn-Ni-SiO₂复合镀层在氯化物的腐蚀环境中发生腐蚀时,暴露在表面的SiO₂纳米颗粒和锌离子,会优先生成具有高绝缘性和保护性的Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O覆盖在外表面^[13-14],而且这种SiO₂纳米颗粒与Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O在镀层的进一步腐蚀中具有很好的抑制(阻碍环境腐蚀介质的侵入)作用,从而使得含SiO₂纳米粒子的表面腐

蚀产物有效抑制了零件出红锈的时间,复合镀层的耐腐蚀性能得到了大幅度的提升^[15-16]。

2.4 Zn-Ni-SiO₂复合镀层的氢脆敏感性

众所周知,高强度钢铁零件在电镀过程中有产生氢脆断裂的可能^[19-21]。在航空航天、汽车等行业中,高强度钢电镀锌、锌镍合金等零件都需要进行(200±10) °C热处理除氢烘烤,并且建立了除氢烘烤标准,以降低高强度钢铁零件电镀发生氢脆的风险^[22-24]。表6是Zn、Zn-SiO₂、Zn-Ni合金和Zn-Ni-SiO₂复合镀层高强度钢试样经过不同的除氢热处理烘烤时间后的氢脆敏感性(氢脆脆化率)测试结果。可以看出,镀Zn、Zn-SiO₂复合镀层的高强度钢试样,经过2~24 h的除氢烘烤后,其氢脆敏感性有一定程度的降低。但镀Zn经过24 h的热处理除氢后,其氢脆敏感性仍达48%,说明高强度钢镀Zn经过热处理除氢后的氢脆敏感性仍然不理想,即使在镀锌层中复合了SiO₂纳米颗粒,经过24 h的热处理烘烤除氢,其氢脆敏感性也只能下降到41%,这说明复合镀锌层中的SiO₂纳米微粒在一定程度上能成为材料内部氢原子逃逸扩散的透过路径,但是效果并不是很显著。

而对于高强度钢电镀Zn-Ni及Zn-Ni-SiO₂零件,同样进行200 °C的热处理烘烤除氢,电镀过程中渗入高强度钢铁基体的氢原子,在内部空位团簇形成纳米空隙前,由于镀层镍原子促进了渗入的氢原子从高强度钢铁基体的释放逃逸,从而使得电镀Zn-Ni和Zn-Ni-SiO₂的零件比经过相同烘烤除氢的镀Zn和Zn-SiO₂零件的氢脆敏感性大幅度降低,氢脆脆化率数值低至≤1.5%。而且如前所述,这种电镀Zn-Ni和Zn-Ni-SiO₂的高强度钢铁零件的耐腐蚀性能也非常高。

表6 不同高强度钢表面镀层经不同除氢烘烤时间后的氢脆脆化率测试结果

Tab.6 Test results of hydrogen embrittlement rate of different coatings on high-strength steel surfaces after different hydrogen removal baking times

热处理烘烤 除氢时间/h	氢脆脆化率/%			
	Zn	Zn-SiO ₂	Zn-Ni	Zn-Ni-SiO ₂
0	55	53	51	50
2	52	51	51	50
6	52	50	49	48
12	50	45	32	25
24	48	41	1.5	1

2.5 Zn-Ni-SiO₂ 复合镀层沉积机理的探讨

一般来说,含有纳米粒子的复合镀层沉积机制与镀液体系、粒子传输、沉积离子的迁移过程、电极表面放电过程参数(双电层、电极电位等)、电沉积工艺参数(温度、电流密度)等多个因素有关,机制也比较复杂^[12, 25-26]。Zn、Ni阳离子在阴极表面还原沉积的过程中,镀液中的SiO₂纳米粒子被Ni²⁺离子所吸附后一起向阴极泳动,并与Ni²⁺离子复合沉积在阴极表面,同时镀液中的Zn²⁺离子也在电场的作用下,与Ni²⁺离子以及吸附的SiO₂纳米粒子共同还原沉积,最终得到Zn-Ni-SiO₂复合镀层。

通常SiO₂纳米粒子在镀液中带负电荷,对钢铁阴极有一定的排斥作用,但也有研究表明在Zn-Ni合金镀液中,Ni²⁺离子可以优先吸附在SiO₂纳米粒子上而使其带正电荷^[12, 27-28]。因此,在电沉积初期,镀液中加入的SiO₂纳米粒子会向阴极泳动。之后,由于阴极界面上发生了析氢副反应使得阴极附近溶液的pH上升, SiO₂纳米粒子凝聚形成凝胶膜,与镀液中的锌、镍离子发生复合电沉积,最终形成Zn-Ni-SiO₂复合镀层。

3 结论

(1) 阴极电流密度对于复合电沉积SiO₂纳米粒子的沉积量影响很小,试验条件下复合镀层中SiO₂纳米粒子的含量基本均在3 wt.%左右。

(2) SiO₂纳米粒子可使Zn-Ni-SiO₂复合镀层具有优异的耐腐蚀性能。

(3) 与高强度钢电沉积Zn、Zn-SiO₂镀层相比,电镀Zn-Ni镀层的氢脆敏感性明显降低,而复合电沉积Zn-Ni-SiO₂镀层的氢脆敏感性可进一步降低至1%。

参考文献

[1] 屈少鹏,尹衍升. 深海极端环境服役材料的研究现状与研发趋势[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(1): 1-8.
 [2] 郭莉华. 高强度钢低氢脆镍合金电镀工艺的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
 [3] 张靖,赵晓宏,高成勇,等. 汽车用锌镍合金电镀现状及研究进展[C]//2015 中国汽车工程学会年会. 2015 中国汽车工程学会年会论文集. 上海: 中国汽车工程学会, 2015: 1046-1049.
 [4] Hu C C, Tsay C H, Bai A. Optimization of the hydrogen

evolution activity on zinc-nickel deposits using experimental strategies[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(7): 907-918.

- [5] 李博,赵金航,肖细军. 电镀锌-镍合金替代镀镉、镀镉-钛工艺研究[J]. *电镀与精饰*, 2020, 42(3): 43-46.
 [6] 郭强,白鹏英,孟庆保,等. 电镀锌镍合金与热渗锌涂层热带海洋大气环境腐蚀规律对比分析[J]. *装备环境工程*, 2023, 20(7): 127-134.
 [7] 秦智礼,郭崇武. 高耐腐蚀性镀锌镍合金防护层在航空航天领域的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2023, 42(9): 14-17.
 [8] 范士军,季雪明,张存福. 低主盐浓度酸性锌-镍合金电镀工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2021, 40(21): 1609-1611.
 [9] 张兴文,费敬银,周国华. 高强度航空结构钢电镀 Zn-Ni 合金的氢脆性能[J]. *材料保护*, 2014, 47(6): 5-8.
 [10] 李静文. Zn-Ni-TiO₂ 复合镀层制备及其光电效应研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
 [11] 郑振,李宁,黎德育,等. CeO₂ 对 Zn-Ni-CeO₂ 复合镀层的影响[J]. *表面技术*, 2012, 41(4): 23-26.
 [12] 何方波. 电沉积 Zn-Ni-Al₂O₃ 纳米复合镀层工艺研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.
 [13] 何欣. Zn-Ni-纳米 TiO₂ 复合镀层电沉积研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
 [14] Xiang T F, Zhang M X, Li C. CeO₂ modified SiO₂ acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 736: 62-70.
 [15] 高荣龙,向可友,林建华,等. Zn-Ni 合金镀层中添加第三种元素和纳米颗粒的研究新进展[J]. *表面技术*, 2018, 47(10): 262-268.
 [16] Exbrayat L, Rebere C, Eyame R N, et al. Corrosion behaviour in saline solution of pulsed-electrodeposited zinc-nickel-ceria nanocomposite coatings[J]. *Materials and Corrosion*, 2017, 68(10): 1129-1142.
 [17] 汤智慧,张晓云,陆峰,等. 镀层结构与氢脆关系研究[J]. *材料工程*, 2006(10): 37-42.
 [18] 野崎匡文. 酸性 Zn-Ni-SiO₂ 複合めっきによる Ti-Cd めっきの代替技術[J]. *日本表面技術*, 2020, 71(2): 191.
 [19] Shourgeshty M, Aliofkhaezrai M, Karimzadeh A, et al. Corrosion and wear properties of Zn-Ni and Zn-Ni-Al₂O₃ multilayer electrodeposited coatings[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(9): 096406.
 [20] Kammerdkhag P, Free M L, Shan A A, et al. The effects of duty cycles on pulsed current electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ composite on steel substrate: Microstructures,

下转 75 页