

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP MẠ ĐIỆN HỢP KIM Zn-Ni GIA CƯỜNG VẬT LIỆU GRAPHEN

Đến tòa soạn 10-05-2024

Nguyễn Thị Minh Hiền¹, Mai Thị Phụng¹, Trần Văn Hậu¹, Bùi Huy¹,
Nguyễn Thị Vân Anh¹, Phan Ngọc Minh¹, Bùi Hùng Thắng^{1*}, Nguyễn Xuân Toàn^{2,3*}

¹*Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Phường Nghĩa Đô, Quận Cầu Giấy, Hà Nội*

²*Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Phường Nghĩa Đô, Quận Cầu Giấy, Hà Nội*

³*Viện Hóa học Môi trường quân sự, Binh chủng hóa học,
Xã An Khánh, Huyện Hoài Đức, Hà Nội*

*Email: thangbh@ims.vast.ac.vn, toansqph@gmail.com

SUMMARY

FABRICATION OF Zn-Ni ALLOY ELECTROPLATING LAYER REINFORCED WITH GRAPHENE

In this paper, we successfully fabricated a Zn-Ni alloy electroplating layer reinforced with graphene material. The graphene material used in the Zn-Ni alloy electroplating layer was produced through the liquid-phase exfoliation method from graphite material. With different graphene reinforcement ratios, the research results show that the optimal graphene reinforcement ratio is 0.4 g/l in the Zn-Ni electroplating layer. Compared to conventional Zn-Ni electroplating, the hardness increased by 145% and wear resistance improved by 7.92 times. This fabrication process has several advantages, including simplicity, stable quality, high applicability, and does not require any surface modification steps.

Keywords: Zn-Ni alloy, electroplating, graphene, hardness improvement.

1. MỞ ĐẦU

Mạ điện là quá trình điện kết tủa kim loại lên bề mặt vật liệu dẫn điện để cải thiện những tính chất cơ lý hóa và được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác nhau [1-3]. Những năm gần đây, nhiều lớp mạ điện hợp kim đang được phát triển mạnh mẽ. Trong số đó lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni đang nhận được nhiều quan tâm với các đặc tính vượt trội hơn so với lớp mạ Zn truyền thống như độ

cứng cao hơn 3-6 lần, độ dẻo tốt hơn kẽm và đặc biệt là khả năng chống ăn mòn cao [4-6].

Graphen là vật liệu nano được biết đến với nhiều tính chất ưu việt, có tiềm năng lớn trong ứng dụng gia cường vào trong dung dịch mạ điện [7-10]. Trên thế giới, đã có một số nhóm nghiên cứu ứng dụng Gr và graphen oxit (GO) để gia cường

vào lớp mạ điện Zn-Ni. Nghiên cứu của Jun Zhang Chunxu Pan với phương pháp mạ điện điện cực ngược xung (PRE) cho độ cứng tăng 2,3 lần so với lớp mạ điện Zn-Ni thông thường [11]. M.Y. Rekha và Chandan Srivastava đã nghiên cứu lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni cho thấy khả năng chống ăn mòn tăng lên khi lượng GO là 0,5g/l [12]. M.K. Punith Kumar và cộng sự đã gia cường graphene vào lớp mạ điện hợp kim ZnNiFe, kết quả chỉ ra rằng lớp phủ ZnNiFe gia cường graphene có độ ổn định và khả năng chống ăn mòn cao hơn 50% so với lớp phủ ZnNiFe thông thường [13]. M.Y. Rekha và cộng sự cũng đã nghiên cứu về khả năng chống ăn mòn của lớp phủ composite SnZn-GO và ZnNi-GO và giới thiệu lớp phủ composite mới để bảo vệ nền thép khỏi bị ăn mòn [14-15]. Tuy nhiên, các phương pháp này thường phức tạp, yêu cầu graphene phải trải qua quá trình biến tính thành vật liệu GO. Hơn nữa, trong nước chưa có nhóm nghiên cứu nào tập trung vào lớp mạ điện Zn-Ni gia cường vật liệu graphene. Do đó, trong bài báo này tập thể nghiên cứu, sử dụng graphene được chế tạo từ vật liệu ban đầu graphite, như một thành phần gia cường vào trong lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni. Phương pháp mà nhóm nghiên cứu áp dụng để tách graphene từ pha lỏng là phương pháp đơn giản, dễ tiếp cận, không sử dụng nhiều thành phần hóa chất, từ đó tạo ra lớp mạ điện Zn-Ni có tính ứng dụng cao mà không cần trải qua bất kỳ quá trình biến tính bề mặt nào.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên vật liệu và thiết bị

Graphit được sử dụng trong nghiên cứu này được khai thác từ mỏ Yên Thái - Văn Yên - Yên Bái, do Công ty Tập đoàn graphite Việt Nam cung cấp với hàm lượng C là 96%. Chất hoạt động bề mặt Tween 80 được mua từ hãng Sigma-Aldrich. Hóa chất được sử dụng cho quá trình pha chế

dung dịch mạ điện có xuất xứ từ hãng Xilong, Trung Quốc.

Thiết bị rung siêu âm công suất lớn được thiết kế và chế tạo bởi Viện Khoa học vật liệu, bao gồm 5 đầu rung siêu âm và 1 đầu dò hoạt động ở tần số 40 Hz được đặt trên 6 mặt của bể rung với thể tích 120 ml, mật độ công suất tối đa 2 kW/l. Máy nghiền bi năng lượng cao sử dụng hệ cối 8004 tungsten carbide, với tốc độ 8000 vòng/phút.

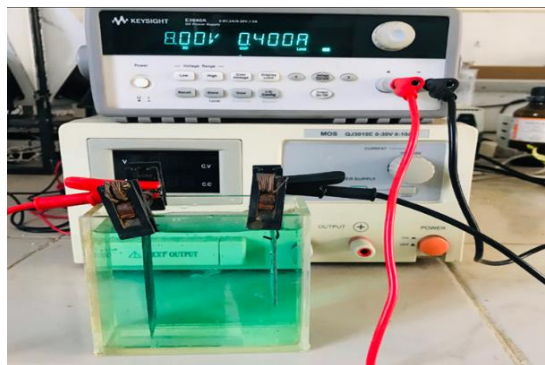
2.2. Phương pháp chế tạo vật liệu

Vật liệu graphite ban đầu được nghiền sơ bộ graphite bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao với tốc độ 8000 vòng/phút. Sau đó, hấp thụ 0,25g graphite đã nghiền vào 2ml Tween 80 và khuấy trong 2 giờ ở tốc độ 600 vòng/phút. graphite sau khi hấp thụ chất hoạt động bề mặt được phân tán vào 50ml nước cất và xử lý bằng thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn trong 5 giờ. Hỗn hợp sau khi bóc tách được lọc chân không và làm sạch bằng nước cất để loại bỏ chất hoạt động bề mặt dư thừa, cuối cùng thu được graphene. graphene sau khi làm sạch được phân tán vào nước cất và sử dụng cho quá trình mạ điện.

Kim loại nền sắt (độ sạch >99%) với kích thước 60×20×1mm được mài bóng bằng giấy silic cabua (SiC) và đánh bóng lồng cừ ở tốc độ 1.000 - 1.500 vòng/phút. Sau đó được rung siêu âm trong thời gian 20 phút. Bề mặt kim loại nền được hoạt hóa bằng dung dịch HCl 30% trong thời gian 20 giây, sau đó rửa sạch kim loại nền bằng nước cất.

Dung dịch mạ điện được pha chế bằng cách cho lần lượt các thành phần vào 500ml nước cất, bao gồm 180g kẽm sunfat, 40g niken sunfat, 60g natri clorua, 80g natri sunfat và 0,1g SDS (đồng phân natri lauryl sulfat) khuấy với tốc độ 1.000 vòng/phút. Quá trình khuấy kết hợp với gia nhiệt ở 40°C để hòa tan SDS. Sau đó,

phân tán graphen với các nồng độ khác nhau (0,1 g/l; 0,2 g/l và 0,4 g/l) vào dung dịch mạ điện.



Hình 1. Hình ảnh hệ thiết bị điện phân

Quá trình mạ điện Zn-Ni được thực hiện với hệ mạ điện cực gồm một điện cực catốt từ tấm kim loại nền sắt đã xử lý và một điện cực Zn làm anốt. Sử dụng nguồn điện một chiều (KEYSIGHT E3640A dải kép 0-3A & 0-20V/1.5A của Agilent, Hoa Kỳ), cài đặt mật độ dòng điện không đổi $0,11 \text{ A/dm}^2$ và duy trì thời gian mạ điện trong 90 phút. Lưu ý, dung dịch graphen sau thời gian bóc tách 5 giờ cần rung qua 15 phút với thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn trước khi phân tán vào dung dịch mạ điện.

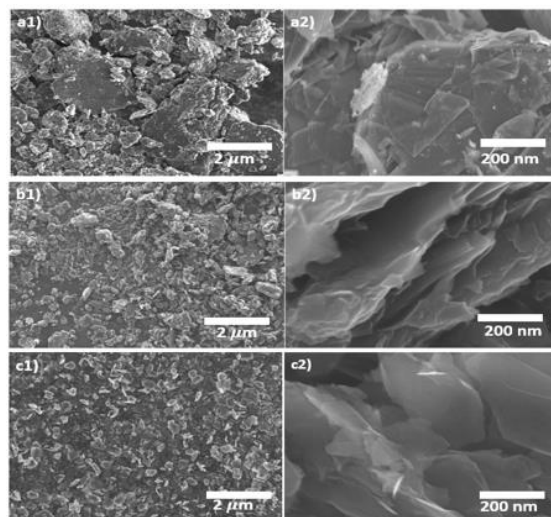
2.3. Phương pháp nghiên cứu

Vật liệu graphen sau khi tách lớp được khảo sát các tính chất bằng phép đo FESEM, Raman và Zetasizer. Độ cứng của lớp mạ điện sau khi chế tạo được khảo sát bằng phương pháp đo độ cứng Vickers theo tiêu chuẩn quốc gia TCVN 258. Phép đo độ mài mòn được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng thiết bị BEVS 2803. Phương pháp dựa trên hiện tượng ma sát giữa hai bề mặt tiếp xúc, bị thử có đường kính 6mm được đặt cố định trên cánh tay đòn chịu trọng tải 0,1N. Mẫu được đặt cố định, cánh tay đòn di chuyển quãng đường 5cm với tốc độ 20 vòng/phút, khoảng cách trượt 20cm. Tất cả phương pháp nghiên cứu được thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp vật liệu graphen

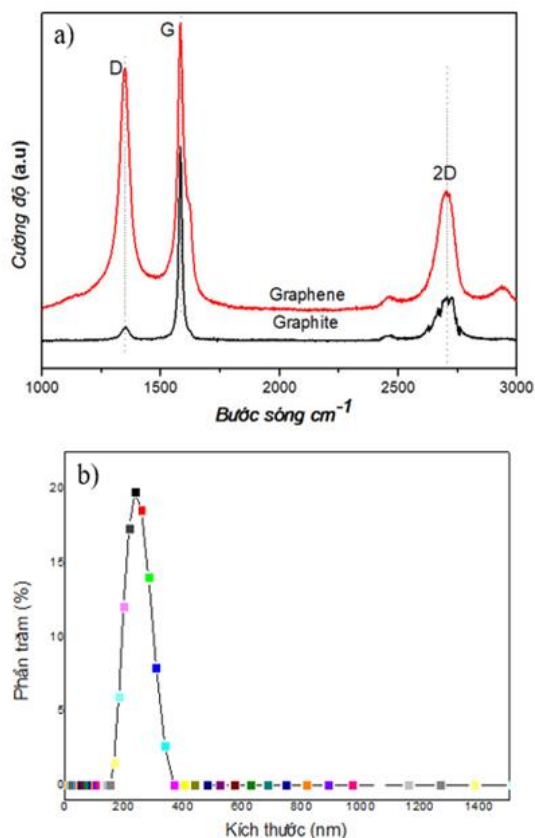
Kết quả khảo sát bề mặt của graphen sau khi bóc tách từ graphite được thể hiện qua hình 2. So sánh giữa hình 2a và 2b cho thấy graphite sau khi nghiền bị xuất hiện nhiều dấu hiệu của vết đứt, chứng tỏ quá trình nghiền đã ảnh hưởng đến bề mặt của vật liệu. Hình 2c cho thấy các vảy graphen có kích thước đồng đều sau khi xử lý bằng rung siêu âm. Kết quả FESEM này chứng minh rằng thiết bị siêu âm công suất lớn đóng vai trò quan trọng trong việc phá vỡ lực liên kết Vander Waals giữa các lớp. Hiệu ứng xâm thực âm thanh từ sóng siêu âm công suất cao tạo ra năng lượng nhiệt, kết hợp với các sóng ép và sóng giãn, dẫn đến các bọt khí cộng hưởng vỡ ra, làm tăng áp suất và từ đó tách các lớp graphite.



Hình 2. Hình ảnh SEM của graphite và graphen a) vật liệu graphite ban đầu; b) graphite sau khi nghiền; c) graphen sau khi rung siêu âm trong 5 giờ

Kết quả phân tích Raman xuất hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu graphen như đỉnh G tại số sóng 1.580 cm^{-1} đặc trưng cho mức độ tinh khiết và trật tự của mạng lưới cấu trúc trong mỗi lớp [16-17]. Đỉnh 2D ở số sóng 2.704 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc lai hóa sp^2 , số lớp của graphen và graphite, đỉnh D ở số sóng 1.347 cm^{-1} tại

thể hiện sự sai hỏng trong cấu trúc mạng của vật liệu. Từ kết quả nghiên cứu này, tỷ lệ cường độ I_D/I_G của graphene là 0,857 tăng lên đáng kể so với tỷ lệ cường độ I_D/I_G của graphite là 0,085. Kết quả này thể hiện sự biến đổi về sai hỏng mạng do tác động cơ học của sóng siêu âm gây ra. Ngoài ra, kết quả I_{2D}/I_G đặc trưng số lớp graphene, graphene đơn lớp có tỷ lệ cao nhất, giá trị này giảm rất nhanh khi số lớp tăng lên. Tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G của graphite là 0,229 và tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G của graphene là 0,438. Điều này thể hiện graphene sau khi tách lớp có số lớp ít hơn graphite nhiều.



Hình 3. Kết quả phổ Raman (a) và kết quả phân bố kích thước (b) của graphene chế tạo được

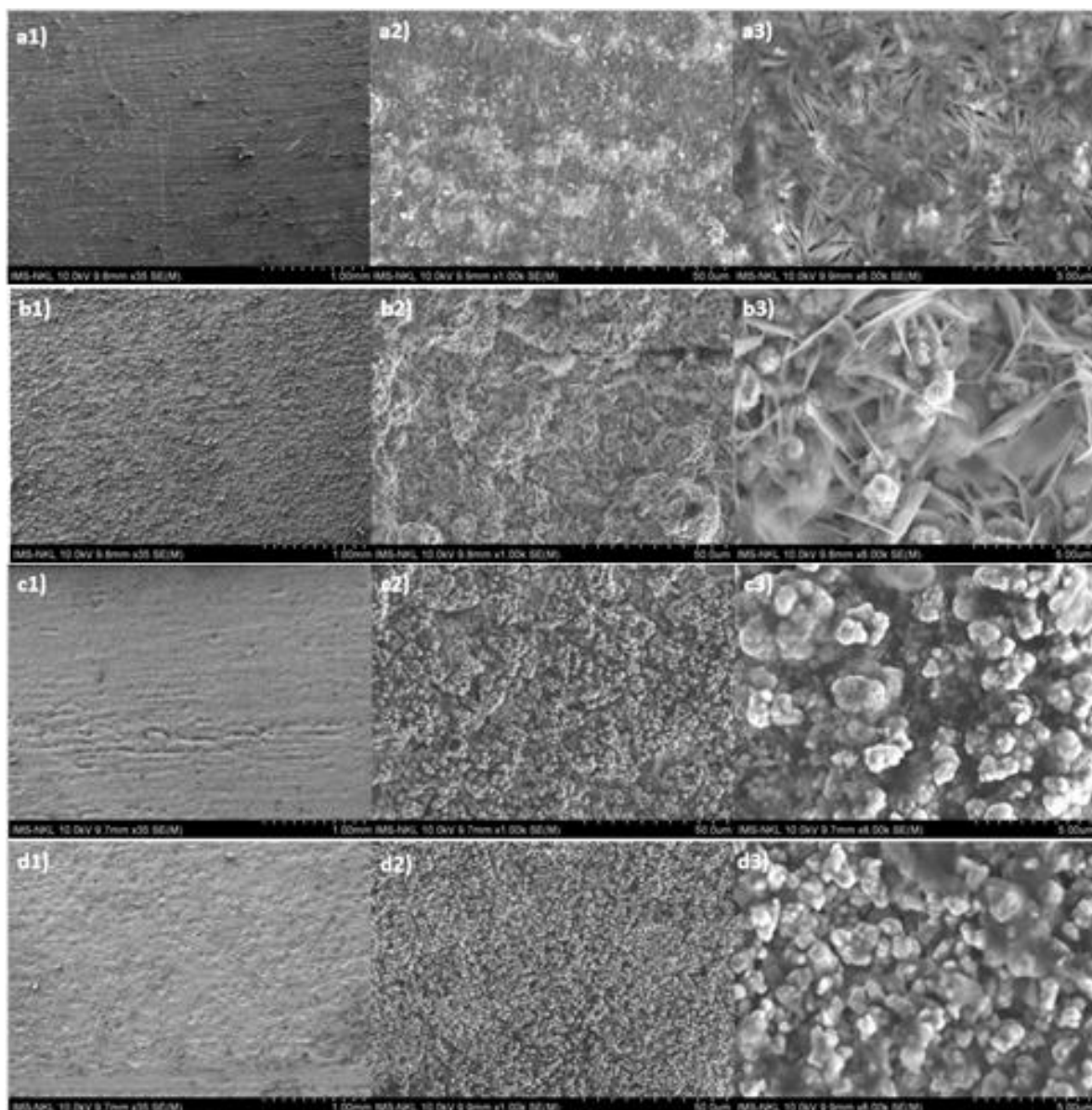
Kết quả khảo sát phổ phân bố kích thước Zetasizer trên **hình 3b** cho thấy phổ phân bố kích thước vật liệu graphene sau khi

tách lớp 5 giờ là nằm trong khoảng 200 - 400 nm, trong đó vật liệu graphene phân bố nhiều nhất ở kích thước 242 nm chiếm gần 20% số lượng graphene.

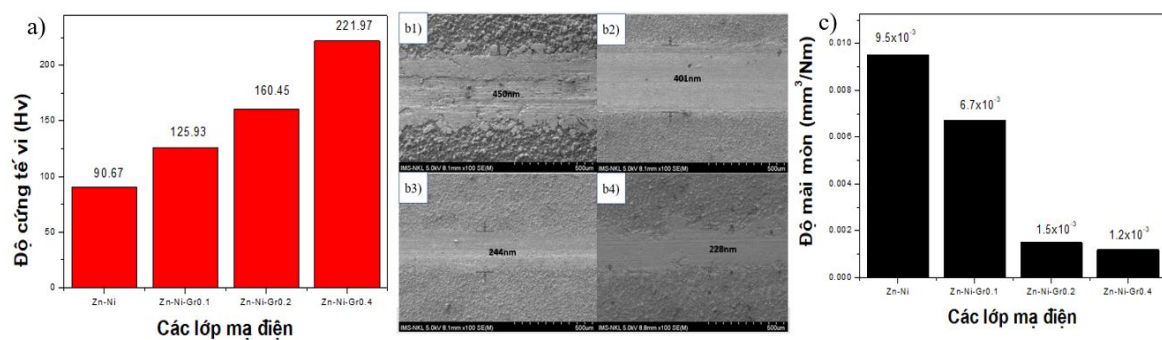
3.2. Kết quả chế tạo lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni gia cường graphene

Kết quả khảo sát bề mặt của các lớp mạ điện được thể hiện qua **hình 4**, có thể thấy rằng lớp phủ Zn-Ni có cấu trúc hình lục giác điển hình, các tinh thể Zn-Ni phát triển theo hướng ngẫu nhiên và xếp chồng lên nhau. Mặt khác, lớp mạ điện Zn-Ni gia cường graphene (Zn-Ni-Gr) có những thay đổi lớn về độ kết tinh và hình thái, đó là các nốt hình cầu thay thế các cụm lục giác. Kích thước hạt của lớp phủ thay đổi theo hàm lượng Gr, các hạt xếp chặt, đồng nhất xuất hiện ở lớp phủ gia cường graphene 0,4g/l.

Những kết quả này chỉ ra rằng lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni gia cường graphene có bề mặt mịn và đẹp hơn so với lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni không được thông thường. Có thể thấy rằng, các hạt tinh thể Zn và Ni phát triển trên graphene kích thước nano, cho thấy sự phân tán và lắng đọng đồng đều của các ion Zn Ni và graphene. Điều này cũng cho thấy hấp phụ chặt chẽ của graphene trong lớp phủ. Do diện tích riêng lớn của graphene, có thể cung cấp nhiều vị trí tạo mầm hơn cho sự phát triển của các hạt tinh thể Zn-Ni [18]. Ngoài ra, các vị trí tạo mầm hỗ trợ khử các ion kim loại và cản trở sự phát triển của các hạt tinh thể, dẫn đến việc tinh chỉnh kích thước tinh thể và cấu trúc vi mô của lớp phủ composite [19]. Hơn nữa, thành phần gia cường graphene cũng gây ức chế chuyển động vi mô của môi trường bên ngoài như không khí, dung dịch chất lỏng bằng cách cản trở chuyển động trật khớp, tinh thể hạt.



Hình 4. Hình ảnh FESEM của các lớp mạ điện a) Lớp mạ điện Zn-Ni; b-c-d) Lớp mạ điện Zn-Ni gia cường graphene tỷ lệ lần lượt là 0,1;0,2;0,4 g/l



Hình 5. a) Độ cứng tế vi; b) Ảnh FESEM mài mòn; c) Độ mài mòn; của các lớp mạ điện Zn-Ni gia cường graphene tỷ lệ lần lượt là 0,1;0,2;0,4 g/l

Kết quả khảo sát độ cứng hình 5a là giá trị trung bình của 20 điểm đo trên mặt của mỗi lớp mạ điện. Độ cứng của lớp mạ điện Zn-Ni đo được là 90,65 HV. Đối với mạ điện Zn-Ni-Gr độ cứng đo được lần lượt là 125,93HV; 160,45HV; 221,97HV tương ứng với các lớp mạ điện Zn-Ni-Gr0.1, Zn-Ni-Gr0.2 và Zn-Ni-Gr0.4. Kết quả cho thấy lớp mạ điện kẽm niken chứa thành phần vật liệu graphen có độ cứng cao hơn so với lớp mạ điện Zn-Ni. Hàm lượng graphen tăng lên dẫn đến độ cứng của lớp mạ điện cũng tăng, so với lớp mạ điện Zn-Ni thông thường độ cứng của lớp mạ điện Zn-Ni-Gr0.4 tăng lên 145%. Thông qua các nghiên cứu sơ bộ, nhóm nghiên cứu nhận thấy rằng với hàm lượng graphen vượt quá 0,4 g/l dễ xảy ra các tụ đám và lớp mạ có nhiều gai. Ngoài ra, theo nghiên cứu của Sishi Li và cộng sự [20] đã chỉ ra rằng nếu gia cường quá mức hàm lượng graphen trong dung dịch điện phân sẽ gây ra hiện tượng kết tụ và phân cụm có thể xảy ra. Điều này dẫn đến sự phân bố không đồng đều trong lớp phủ, làm giảm khả năng chống mài mòn. Điều này chứng minh rằng, sự gia tăng độ cứng của lớp mạ điện Zn-Ni-Gr có liên quan trực tiếp đến việc tăng cường phân tán đồng đều của graphen vào trong dung dịch mạ điện Zn-Ni. Vật liệu graphen gia cường vào trong lớp mạ điện có thể làm ức chế sự phát triển tinh thể Zn-Ni và cản trở chuyển động vi mô từ môi trường bên ngoài thâm nhập vào trong lớp phủ. Ngoài ra, theo định luật Hall-Petch, sự giảm kích thước của các tinh thể dẫn đến tăng độ cứng của lớp phủ [21]. Hợp kim Zn-Ni hoạt động như một dung dịch rắn và nguyên tử Ni thay thế một phần vị trí mạng tinh thể của nguyên tử Zn làm mạng nguyên tử bị biến dạng và cản trở sự biến dạng do ngoại lực gây ra. Ngoài ra, vật liệu graphen gia cường vào trong lớp phủ composite làm lấp đầy các khuyết tật như vết nứt, khoảng trống, các khe hở và các lỗ siêu nhỏ.

Hình 5b là ảnh FESEM bề mặt mài mòn của lớp mạ điện khi chịu lực tải 0,1N, minh họa ảnh hưởng của graphene lên đặc tính chống mài mòn của lớp mạ. Kết quả cho thấy chiều rộng của vết mòn giảm khi tỷ lệ graphene trong lớp mạ điện tăng. Cụ thể, hình 5b1 cho thấy bề mặt lớp phủ Zn-Ni nguyên bản bị hư hại nghiêm trọng với độ rộng mài mòn khoảng 450 nm. Bề mặt vết mòn lộ rõ nhiều dấu hiệu hư hại nghiêm trọng đến phần dưới của rãnh mòn. Trong khi đó, hình 5b2-b4 cho thấy hình thái bề mặt của các vết mòn tương ứng với các lớp mạ điện Zn-Ni-Gr0.1, Zn-Ni-Gr0.2 và Zn-Ni-Gr0.4, với độ rộng vết mòn lần lượt là 401 nm, 244 nm và 228 nm. Ngoài ra, các vết mòn cũng cho thấy bề mặt mịn hơn khi tăng tỷ lệ graphene, khẳng định vai trò của graphene trong việc cải thiện khả năng chống mài mòn của lớp mạ điện.

Kết quả độ mài mòn của lớp mạ Zn-Ni thông thường, Zn-Ni-Gr0.1; Zn-Ni-Gr0.2 và Zn-Ni-Gr0.4 được ước tính lần lượt là $9,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$; $6,7 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$; $1,5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$; $1,2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Kết quả thể hiện trong hình 5c chỉ ra rằng tốc độ mài mòn giảm đáng kể với tỷ lệ graphen tăng lên, giảm 7,92 lần so với lớp mạ điện Zn-Ni thông thường.

Giảm tốc độ mài mòn được giải thích như sau: vật liệu graphen có nhiều tính chất cơ lý tốt và sự phân bố đồng đều của vật liệu graphen trong lớp mạ điện Zn-Ni-Gr dẫn đến giảm đáng kể hệ số ma sát [3]. Yu Lei phát hiện ra rằng giảm hệ số ma sát của lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni-Gr do sự xuất hiện thành phần graphen [22]. Ngoài ra, theo nguyên lý của Archard, độ cứng của vật liệu tỷ lệ nghịch với tốc độ mài mòn. Việc bổ sung vật liệu graphen làm tăng độ cứng của lớp mạ điện Zn-Ni-Gr, tăng khả năng chống mài mòn của lớp mạ điện hợp kim [23, 24].

4. KẾT LUẬN

Tập thể nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu graphen từ nguyên liệu graphit bằng phương pháp bóc tách pha lỏng sử dụng sóng siêu âm với mật độ công suất lớn. Vật liệu graphen sau khi chế tạo được gia cường vào lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni mà không phải trải qua các bước biến tính bề mặt. Kết quả khảo sát lớp mạ điện sau khi chế tạo cho thấy, độ cứng của lớp mạ điện Zn-Ni gia cường graphen lên đến 221,93 HV ứng với tỷ lệ graphen 0,4g/l, tăng 145% so với lớp mạ điện Zn-Ni thông thường. Độ mài mòn của lớp mạ điện Zn-Ni gia cường graphen ở tỷ lệ 0,4g/l cũng cho giá trị thấp nhất là $1,2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, giảm 7,92 lần so với lớp mạ điện Zn-Ni thông thường. Các kết quả đạt được cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn của vật liệu graphen trong lớp mạ điện Zn-Ni nói riêng và trong công nghệ mạ điện nói chung.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được hỗ trợ tài chính từ Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia với nhiệm vụ mã số NCUD.01-2019.43.

Cam kết: Chúng tôi xin cam đoan đây là công trình của tập thể nghiên cứu và chưa gửi đăng nội dung này ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Tabish M, Malik MU, Khan MA, Yasin G, Asif HM, Anjum MJ, Khan WQ, Ibraheem S, Nguyen TA, Slimani Y, Nazir MT, (2021). Construction of NiCo/graphene nanocomposite coating with bulges-like morphology for enhanced mechanical properties and corrosion resistance performance. *J. Alloys Compd*, **867**, 159138.

[2] Xiang T, Zhang M, Li C, Dong C, Yang L, Chan W, (2018). CeO₂ modified SiO₂ acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance. *J. Alloys Compd*, **736**, 62–70.

[3] Ghaziof S, Gao W, (2015). The effect of pulse electroplating on Zn-Ni alloy and Zn-Ni-Al₂O₃ composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, **622**, 918-924.

[4] Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Stormer HL, (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphen. *Solid state communications*, **146(9-10)**, 351-355.

[5] Nguyen BH, Nguyen V H, (2016). Promising applications of graphen and graphen-based nanostructures. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **7(2)**, 023002.

[6] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, Firsov AA, (2005). Two-dimensional gas of massless *Dirac fermions in graphen*. *nature*, **438(7065)**, 197-200.

[7] Baringhaus J, Ruan M, Edler F, Tejeda A, Sicot M, Taleb-Ibrahimi A, de Heer WA, (2014). Exceptional ballistic transport in epitaxial graphen nanoribbons. *Nature*, **506(7488)**, 349-354.

[8] King A, Johnson G, Engelberg D, Ludwig W, Marrow J, (2008). Observations of intergranular stress corrosion cracking in a grain-mapped polycrystal. *Science*, **321(5887)**, 382-385.

[9] Tsoukleri G, Parthenios J, Papagelis K, Jalil R, Ferrari AC, Geim AK, Galiotis C, (2009). Subjecting a graphen monolayer to tension and compression. *small*, **5(21)**, 2397-2402.

[10] Rao CEE, Sood AE, Subrahmanyam KE, Govindaraj A, (2009). graphen: the new two- dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, **48(42)**, 7752-7777.

[11] Li S, Song G, Fu Q, Pan C, (2019). Preparation of Cu-graphen coating via electroless plating for high mechanical property and corrosive resistance. *Journal of Alloys and Compounds*, **777**, 877-885.

[12] Li S, Song G, Zhang Y, Fu Q, Pan C, (2021). graphen-reinforced Zn-Ni alloy composite coating on iron substrates by

pulsed reverse electrodeposition and its high corrosion resistance. *ACS omega*, **6(21)**, 13728-13741.

[13] Kumar MP, Ray S, Srivastava C, (2020). Effect of graphene addition on composition, morphology and corrosion behavior of ZnNiFe-graphen composite coatings. *Diamond and Related Materials*, **107**, 107904.

[14] Rekha MY, Srivastava C, (2019). Microstructural evolution and corrosion behavior of ZnNi-graphen oxide composite coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **50**, 5896-5913.

[15] Rekha MY, Kamboj A, Srivastava C, (2017). Electrochemical behaviour of SnZn-graphen oxide composite coatings. *Thin Solid Films*, **636**, 593-601.

[16] Berciaud S, Ryu S, Brus L E, Heinz TF, (2009). Probing the intrinsic properties of exfoliated graphen: Raman spectroscopy of free-standing monolayers. *Nano letters*, **9(1)**, 346-352.

[17] Lucchese MM, Stavale F, Ferreira EM, Vilani C, Moutinho MVDO, Capaz RB, Jorio A, (2010). Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphen. *Carbon*, **48(5)**, 1592-1597.

[18] Shao Y, Wang J, Wu H, Liu J, Aksay IA, Lin Y (2010). Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and*

Practical Aspects of Electroanalysis, **22(10)**, 1027-1036.

[19] Praveen BM, Venkatesha TV, (2008). Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. *Applied Surface Science*, **254(8)**, 2418-2424.

[20] Li, S., Song, G., Zhang, Y., Fu, Q., & Pan, C. (2021). Graphene-reinforced Zn–Ni alloy composite coating on iron substrates by pulsed reverse electrodeposition and its high corrosion resistance. *ACS omega*, **6(21)**, 13728-13741.

[21] Li Q, Yang X, Zhang L, Wang J, Chen B, (2009). Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni–TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet. *Journal of Alloys and Compounds*, **482(1-2)**, 339-344.

[22] Lei Y, Du J, Pang X, Wang H, Yang H, Jiang J, (2018). Tribological properties and lubrication mechanism of in situ graphen-nickel matrix composite impregnated with lubricating oil. *Materials Research Express*, **5(5)**, 056512.

[23] Tsoukleri G, Parthenios J, Papagelis K, Jalil R, Ferrari AC, Geim AK, Galiotis C, (2009). Subjecting a graphen monolayer to tension and compression. *small*, **5(21)**, 2397-2402.

[24] Wu H, Liu F, Gong W, Ye F, Hao L, Jiang J, Han S, (2015). Preparation of Ni–P–GO composite coatings and its mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, **272**, 25-32.