

纳米复合电刷镀涂层的研究进展

Development of Nano-Composite Coating With Brush Electroplating

华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室 胡树兵

电刷镀因其沉积速度快,设备简单,操作方便等特点,在现场不解体的修复和装备再制造过程中发挥着巨大的作用,更因为其可观的经济效益,在实际的生产中越来越受到人们的青睐。

电刷镀技术是近几十年由电镀发展起来的一项新的表面工程技术,从某种意义上可以算是一种特殊的电镀技术,在国家经济建设中起着举足轻重的作用,目前已成为表面科学领域的一个重要分支。电刷镀因其沉积速度快,设备简单,操作方便等特点,在现场不解体的修复和装备再制造过程中发挥着巨大的作用,更因为其可观的经济效益,在实际的生产中越来越受到人们的青睐。

电刷镀技术如今已成为一个独立且不断完善的技术体系,与电镀相比,它有如下特点^[1]:(1)设备简单、携带方便。不需要采用普通电镀中庞大的镀槽设备,甚至可以不需要将修复的部件拆卸下来。(2)工艺灵活、方便。非常适合大型机械工件的局部刷镀,对拆卸困难的设备可以现场维修和野外抢修,成本低廉。(3)镀

层种类多,与基体结合强度高,机械性能好,可根据各种生产实际的需要开发新型的镀液配方。(4)镀层的沉积速度快,在保证镀层品质的前提下可采用高电流密度进行操作。(5)手工操作较多,要求操作安全,因而镀液中不能含有对人体有害的剧毒成分。

目前,刷镀技术也已经从传统的维修领域扩展到表面强化、表面防护和表面装饰等功能性领域^[2-3],因具有镀液体系多、镀层种类多、设备轻便、工艺灵活、镀覆速度快、镀层质量好、应用广泛的优点得到了快速的发展。除了刷镀工艺的相关参数外,刷镀液的配方也是电刷镀技术的关键。在原来电镀液的基础上,电刷镀液已经形成了一个与电镀液完全不同且更加完整并已系列化的体系。随着实际的需要和生产的发展,电刷镀液

已经由原先单一品种发展到现在的上百种,由单一的金属镀液发展到二元合金镀液、多元合金镀液、复合镀液和非晶态镀液等,在新品的开发方面主要集中在合金镀液、复合镀液及非晶态镀液3种不同类型体系的研究上^[4-5],并且在向含有纳米材料和稀土元素的复合镀层的方向发展。最近几年,在电刷镀技术的工艺、镀液配方、强化机理等方面取得了一些新进展,下面将对这些发展进行一个简单的概述。

复合刷镀的共沉积机理

目前,复合电刷镀工艺的共沉积机理尚未形成系统的、具有普遍性的理论和模型,在这方面的研究大多借鉴复合电镀机理的研究成果。虽然这两者的沉积过程不尽相同,但都基于电化学科学的规律,借助于电镀复

合电沉积的理论的研究成果和研究手段,仍有助于探索复合电刷镀的共沉积过程和机理。

关于复合电沉积机理,归纳起来有3种理论,即吸附机理、力学机理和电化学机理^[6-8]。根据这几种机理,人们建立了不同的模型来描述复合电沉积的过程。其中比较有代表性的是 Guglielmi 模型和运动轨迹模型。

Guglielmi 模型^[9]建立在电化学理论的基础上,认为复合电镀过程经过弱吸附和强吸附2个步骤。表面携带着离子与溶剂分子膜的微粒吸附在电极表面,这是粒子的弱吸附,粒子的弱吸附量比较大,只有小部分弱吸附的微粒可以脱去所吸附的离子和溶剂化膜,与阴极表面直接接触形成不可逆的电化学吸附,即强吸附步骤,这也是整个过程的速度控制步骤。处于强吸附的粒子被沉积的金属原子所包埋并嵌入镀层。此理论以电化学原理为出发点,更有利于揭示复合电镀的实质,但此理论对于粒径稍大的微粒(1 μm 以上)并不适用。

运动轨迹模型^[10]则是从共沉积沉积过程中微粒所受各种力的角度来建立的模型。Fransaer 等人运用轨线方程分析微粒在液体流动场中的运动,借助数字运算求出微粒冲击电极的速度,若微粒冲击电极表面时受到的法向力大于切向力,它可滞留于电极表面被金属包埋。法向力和切向力的相对大小决定了微粒滞留在电极表面的概率。此模型在公式的推导过程中设定的限制条件较多,难以适用于其他体系,此外该模型对外电场的作用考虑颇少,在应用中的普遍性也因此受到了限制。

综合这些机理和模型,可以把微粒与金属的共沉积过程划分为以下3个步骤:

(1) 微粒向电极表面附近区域传递的过程,通过搅拌或对流等方式

将悬浮于镀液中的微粒向阴极表面输送。对镀液的搅拌方式和强度将决定电极附近微粒的浓度,从而也会影响到镀层中颗粒的含量。

(2) 微粒吸附于电极上,这个过程有诸多因素对微粒与电极间作用力产生影响。微粒的特性及分散状态、镀液的成分和性质、复合电刷镀的工艺条件(包括电压、阴阳极相对运动速度、施镀温度等条件)都会对微粒的吸附有一定的影响。

(3) 吸附于阴极上的微粒逐渐被不断沉积结晶的金属原子包埋,最终形成复合镀层。这个过程要求微粒于阴极上的吸附足够强,且能停留达到一定的时间,这个时间在不同的工艺下有一定的差异。只有达到足够的时间才有可能被沉积的金属原子包埋直至微粒能牢固镶嵌于镀层中。影响这个步骤的因素主要有微粒的吸附强度、运动的镀笔对吸附态微粒的冲刷作用及金属离子沉积的速度等。

尽管已经可以初步确定复合电刷镀的沉积过程,但是由于电刷镀自身的特点,到目前为止,复合刷镀层的动力学过程及其对镀层生长情况的影响尚难以定量描述。此外,复合微粒的种类、微粒的粒径大小、镀液中微粒含量、镀液组成、流体力学参数等因素对复合电刷镀机理有直接影响,但目前的反应机理尚难全面、准确地反映这些参数与反应机理间的关系。因此,必须指出的是,以上的沉积过程只是根据现有的机理理论提出的,由于各理论研究共沉积过程的角度不同,其中的某种理论只能对共沉积过程中的某些现象给予较好的解释。至于普遍适用于各种复合刷镀体系的复合电刷镀共沉积机理还需进行更加深入的研究。

复合刷镀层的研究进展

1 复合刷镀层发展

随着研究的深入和实际生产的需要,用于复合刷镀的不溶性固体颗粒的种类也大大地扩展了。除了原来使用过的氧化物、碳化物之外,几乎所有类型的陶瓷颗粒、各种金属粉末、树脂粉末以及石墨、MoS₂、WS₂、



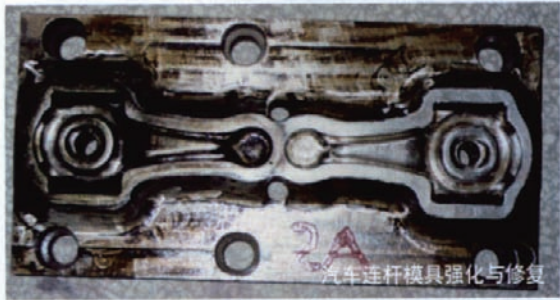
轧辊电刷镀表面强化

聚四氟乙烯、金刚石等均可作为共沉积的颗粒。就固体颗粒大小来说,可以是球状的微米颗粒,也可以是长度达到几米的各类纤维丝,或者是长度约几个微米的晶须^[11]。复合镀层发展到现在,人们已经发现,在基质金属中加入不同性质的微粒可以形成不同的复合镀层,而且加入的微粒为纳米颗粒时,所获得的复合镀层的性能将远远优于微米颗粒或者尺寸较大的微粒。由于基体金属与微粒各有不同的性质,形成复合镀层时2者可组合互补,从而使复合镀层具有广泛的性能变化。纳米颗粒、纳米纤维及纳米管等因具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应以及量子隧道效应,使得它呈现出了许多独特的物理和化学性质^[12-13]。将纳米颗粒复合到镀层中,镀层不但保持原有的性质,同时还将呈现出纳米颗粒的特性,使复合镀层呈现出更加优异的综合性能。

除了纳米颗粒,将稀土元素作为添加剂对镀层性能的提高也引起了人们的关注。不少研究和生产应用证实^[14-15],稀土添加剂加入到电镀液中,可以提高镀层的硬度,降低镀层内应力,提高镀层结合力,从而提高镀层耐磨损性能。但在电刷镀领域,

稀土元素的应用研究却很少^[16-18]。稀土元素进入刷镀液中,对刷镀层的沉积速率、镀层的表面质量等有一定的提高,但对于刷镀液中稀土元素的种类、作用机理、性能改善等方面还缺乏系统而深入的研究。

目前,复合刷镀层的研究还大多仅限于耐磨、耐高温磨损、抗接触疲劳、自润滑等,尤其是耐磨性高温磨损、抗接触疲劳、自润滑等复合刷镀层研究得比较多,而对于某些具有特殊功能的复合镀层,如导电、导磁、催化等复合刷镀层国内几乎没有文献报道。



2 纳米复合刷镀的分类和性能

按复合刷镀层的结构来分,刷镀可分为弥散镀层和层状镀层。弥散镀层也就是人们通常所说的复合镀层,由于不溶性颗粒一般弥散分布于镀层中,所以又叫做弥散镀层。层状复合镀层指2种或几种镀液体系,通过依次沉积而形成的多层不同镀层的组合,也叫做组合镀。近年来,人们也开始了对刷镀与电镀、化学镀等多种表面处理技术相结合的研究^[19],灵活应用各种表面处理技术的长处,可以获得具有特定的优异性能的镀层。

按纳米复合刷镀层的功能,可分为耐磨减摩纳米复合镀层、耐高温纳米复合镀层、耐腐蚀纳米复合镀层和其他功能复合镀层。这些不同功能的镀层,主要靠基质镀液和纳米颗粒的共同作用来获得,比如要获得具有较好耐磨性的复合镀层,需选本身硬度比较高的合金镀层和高强度的纳米颗粒。纳米颗粒复合镀层之所以

具有比一般复合镀层更优异的性能,主要是跟纳米粒子的微观效应有关。纳米尺度的粒子具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等与微观机制相关的效应。比如一些原本塑性较低或容易碎裂的物质,在纳米状态下其塑性大大增加,纳米粒子的微观效应可引起其宏观性能发生较大的变化。纳米技术把这些特殊性能应用到材料、机械、电子、显微、生物、能源等领域^[20]。在电刷镀技术领域,目前开发出的纳米复合镀层主要是镍基、钴基和锌基、银基等复合镀层,下面将按照复合镀层的性能来分别介绍各类纳米复合镀层。

(1) 耐磨复合镀层。

耐磨纳米复合镀层一般在基质金属中加入硬度较高的SiC、SiO₂、Al₂O₃等硬质纳米颗粒。向永华等^[21]研究了镍磷基纳米Al₂O₃复合电刷镀层(*n*-Al₂O₃/Ni-P)的组织特征及摩擦磨损特性,结果表明,*n*-Al₂O₃/Ni-P复合刷镀层表面更加致密平整,组织明显细化,但*n*-Al₂O₃的加入并没有改变镀层的非晶态结构;复合镀层的硬度比Ni-P合金镀层的硬度高,当镀液中*n*-Al₂O₃含量为20g/L时,其硬度是Ni-P镀层的1.3倍,复合镀层的磨损失重比Ni-P镀层减少了60%以上。罗建东^[22]等人通过正交试验获得(Ni-P)-SiC纳米复合刷镀的配方,其镀层经适当的热处理后,硬度高达HV847,比Ni-W-Co合金镀层的HV550要高,且其耐磨性和结合力也都优于Ni-W-Co合金镀层,经生产验证,该种镀层应用于拉深模具是可行的。

近年来,人们又在电刷镀液中添加了一些新的微粒来改善复合镀层的耐磨性,碳纳米管(CNTs)是由石墨碳原子层卷曲而成的碳管,该物

质具有极高的强度和韧性,近年来在复合镀层中的应用也受到了重视。Y.S. Jeon等^[23]研究了镀液中分散剂和多壁碳纳米管(MWCNTs)的含量对其与镍的复合电沉积行为及其复合镀层的机械性能。使用十二烷基苯磺酸钠作为分散剂时,复合镀层中CNTs的含量显著提高。随着镀液中CNTs含量的增加,复合镀层中CNTs的体积分数达到了14.6%。Ni-CNTs/Cu双层薄膜的抗压强度从607MPa提高到了780MPa,这一结果显示CNTs起到了明显的强化作用。X. H. Chen^[24-25]等通过电沉积的方法在碳钢上获得了CNTs均匀分布于Ni中的复合镀层,该复合镀层在3.5%的NaCl溶液中的抗腐蚀能力远远优于纯镍镀层。对于纳米颗粒对复合镀层的抗腐蚀行为的影响,不同的体系曾出现了不同的观点。X. H. Chen则认为,由于CNTs是一种具有良好机械性能和化学稳定性的纳米颗粒,粒径小,可以在镀层的缺陷处沉积,在腐蚀过程中起到了一种物理阻挡的作用,减缓了复合镀层的腐蚀速度。另一方面,CNTs的电极电位比Ni正,它们在Ni中的弥散分布,可以使复合镀层的电极电位正移,因而复合镀层在热力学上受腐蚀的倾向随之下降。W. X. Chen^[26]等研究了(Ni-P)-多壁碳纳米管(MWNTs)复合镀层在润滑条件下的耐磨性,结果表明,由于较短的CNTs可以在2个摩擦副表面滚动,使镀层的磨损率和摩擦系数都显著降低,CNTs起到了耐磨和减摩的作用。B. M. Praveen^[27]等对Zn-Ni-CNTs复合镀层的耐腐蚀性、抗磨损性能及硬度进行的研究表明,CNTs的加入,使复合镀层的晶粒变小,并显著提高了镀层的硬度,改善了镀层的抗腐蚀和磨损性能。

(2) 减摩复合镀层。

减摩纳米复合镀层一般在基质金属中添加具有良好润滑性的纳米

颗粒(如 MoS_2 、PTFE(聚四氟乙烯)、 Ca_2F 、石墨等)。T. Nickchi^[28]对 Cu-石墨脉冲电沉积复合镀层的沉积过程和工艺参数进行了研究。结果表明,在恒定电流密度下,随着占空因数的降低,镀层中锡的含量增加,镀层的硬度也随之增加。将电流密度固定在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,镀层中石墨的体积分数由 4% 增加至 18%。将占空因数由 1 减小至 0.05 时,复合镀层的硬度和摩擦系数随着石墨含量的增加而逐渐降低,复合镀层在石墨体积分数为 12% 时具有最低的摩擦系数。李屏等^[29]以 Ni-Co-P 为基体,分别制得了含有 MoS_2 和 PTFE 的复合刷镀镀层。镀态下 2 种复合镀层的硬度均比纯 Ni-Co-P 镀层低,所得复合镀层的摩擦系数分别为 Ni-Co-P 镀层的 77% 和 63%, Ni-Co-P-PTFE 的减摩效果优于 Ni-Co-P- MoS_2 镀层,相应的磨损量也较低。经 400°C 保温 1h 后,由于 Ni_3P 的析出,镀层硬度提高,耐磨性得到改善。

(3) 耐高温复合镀层。

在耐高温纳米复合镀层方面, S. B. Hu 等^[30]在磨具钢上沉积了具有 Ni-W 中间刷镀层的 TiN 离子镀层,研究表明,由于 Ni-W 刷镀层在 TiN 离子镀层沉积的热效应下形成中间扩散层和两部分混合层,对 TiN 层起到了有效的支撑作用,因此, TiN 层的结合力和硬度显著提高。在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 的温度下, Ni-W/TiN 复合镀层具有比单一 TiN 镀层更高的抗磨损性能。单一 TiN 镀层的摩擦系数和磨损率随着温度的升高而降低, Ni-W/TiN 复合镀层在 600°C 时具备最低的摩擦系数。

钴基镀层的耐高温性能良好,其复合镀层可用于在高温环境中工作的耐磨损部件。Xu Jiang^[31]研究 Ni-W-Co/SiC 刷镀复合镀层的高温摩擦性能。结果显示,在 400

$\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内, Ni-W-Co/SiC 复合刷镀层的磨损率和平均摩擦系数比 $3\text{Cr}_2\text{W}_8\text{V}$ (ASTM H21) 高温作业模板钢的要低。Gang Wu^[32] 等对 (Co-Ni)- Al_2O_3 复合镀层研究表明, Al_2O_3 的加入使复合镀层的硬度和耐磨性都有了提高,同时也使镀层的内拉应力增大, Co 的含量和温度对复合镀层的热膨胀系数和热导率有较大的影响。镀层中 Co 含量越高,对载流子的散射能力也增高,同时也改善了复合镀层的导热系数。因此, (Co-Ni)- Al_2O_3 镀层中 Co 的含量对其高温性能有一定的影响。

(4) 耐腐蚀纳米复合镀层。

Ni-P 合金镀层具有优异的耐腐蚀性能,而硬质粒子的加入可提高其耐磨性,因而 Ni-P 复合镀层有可能具有优异的抗腐蚀磨损性能。电刷镀 Ni-P-纳米 WC 复合镀层工艺及性能研究^[33]表明,该复合镀层的耐蚀性能与 Ni-P 刷镀层相当。当镀液中 WC 的含量达到 $25\text{g}/\text{L}$ 时,该复合镀层的硬度达到了 918HV ,由于 WC 粒子的存在,复合镀层的耐磨性能优于 Ni-P 刷镀层。L. Benea 等^[34]研究了纳米 SiC 强化的镍复合电镀层与纯镍镀层的滑动磨损腐蚀行为。结果表明,纳米颗粒的引入使镀层晶粒细化,复合镀层的表面粗糙度是纯镍镀层的 3 倍,同时还降低了复合镀层的摩擦系数,提高了镀层的抗极化能力,降低其腐蚀电流密度,从而提高了镀层抗磨损腐蚀性。Alina-Crina Ciubotariu^[35]制备了 Al_2O_3 -Ni 复合镀层,并研究了其电化学阻抗谱和腐蚀性能,结果显示, Al_2O_3 的共沉积扰乱了 Ni 晶粒的正常生长,致使复合镀层的表面形貌与纯镍镀层有所不同。由于纳米复合镀层表面的微结构,该复合镀层的耐腐蚀性比纯镍镀层好,且其在硫酸钾中的腐蚀速率要小于在氯化钠中的腐蚀速率。

(5) 耐疲劳纳米复合镀层。

刷镀层的抗接触疲劳性能是指刷镀层抵抗循环载荷破坏的能力,它是反映刷镀层性能,如结合强度、应力状态等的综合指标。Bin jing^[36]等制备了 ZrO_2/Ni 复合刷镀层,并研究了热处理对复合层的解除疲劳行为的影响。结果显示,镀态下复合镀层的接触疲劳寿命低于纯镍镀层,经过退火处理后,复合镀层的接触疲劳寿命大大提高,且比纯镍镀层要高。经分析认为,退火可以改善复合镀层的延展性,同时硬质 ZrO_2 颗粒能阻挡疲劳裂纹的扩展,从而增强了复合镀层的接触疲劳性能。董世运^[37]等制得了含 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的镍基复合刷镀层。该镀层的抗接触疲劳寿命在镀态下就可达到 100 万次,明显高于纯镍层,退火后的接触疲劳寿命是纯镍层的 1.62 倍。他们分析了复合镀层接触疲劳失效的过程,结果认为,纳米颗粒在镀层的弥散分布,与基质金属结合紧密,在接触疲劳过程中起到阻碍位错和晶界运动的作用,从而抑制塑性变形,提高复合镀层的接触疲劳寿命。

(6) 其他功能纳米复合镀层。

对于其他具有光电催化功能纳米复合刷镀层的研究,国内鲜有相关的文献报道,目前报道的大多是纯镀层的光电催化性能。K. R. Murali^[38]在低温的钛和可导电的玻璃基体上获得六方结构的 CdSe 电刷镀薄涂层,并对其光学性质进行了研究。当基体的温度从 30°C 开始下降时,在 $1.65 \sim 2.1\text{eV}$ 的范围内,其光学带隙发生了变化。当基体温度从 5°C 上升到 30°C 时,镀层的晶粒尺寸也从 20nm 升到 150nm ,低温时镀层的表面更加均一。K. R. Murali^[39]等在 $30^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 范围内获得刷镀于底层上的 CdSe 薄镀层。XPS 测量说明该镀层为六面晶体结构。电容-电压测量显示该薄膜呈现了 n 型的特性,其传递密度为 1017cm^{-3} 。相对于之前报道的电

刷镀薄膜,其光电化学电池呈现出更高的功率。光谱灵敏度测量结果说明,在 1.65eV 下其最高量子效率为 75%。

在刷镀方式上,人们已经开始了自动化刷镀的研究。张斌^[40]等人采用自主研发的自动化电刷镀设备及技术制得含纳米 Al_2O_3 的复合电刷镀层,经对比研究手动与自动刷镀层的摩擦磨损性能,结果表明,自动刷镀过程由计算机自动控制,相对运动速度以及工件表面受力保持恒定,因此纳米颗粒在镀层表面的沉积速度和密度也能基本保持恒定,所以自动刷镀层表面更加均匀,组织更加致密、显微硬度也更高。高温滑动磨损试验表明,自动刷镀层的耐磨性能随温度的升高而降低。

3 电刷镀工艺参数的研究

刷镀的工艺参数对刷镀层的性能有很大影响^[41-44],针对不同的镀液,应该采用不同的工艺参数。

目前对工艺参数的研究方面,多涉及刷镀液的组成、刷镀电压、阴阳极相对运动速度、热处理条件等对镀层质量的影响。张玉峰^[45]的研究表明,当热处理温度为 378℃,复合镀层 PTFE 含量 20% ~ 30% 时复合镀层的摩擦性能最好;在镀层中添加 PTFE 后能大大提高了镀层的耐磨性。对于复合镀层,镀液中固体颗粒的分散程度对镀层的性能也有很大的影响。张玉峰^[46]同时还研究了分散剂对复合电刷镀 Ni-P-碳纳米管工艺的影响,结果表明,以羟乙基纤维素作为分散剂时,羟乙基纤维素用量不同,复合镀液中碳纳米管的颗粒尺寸有很大差别,不足或过量的羟乙基纤维素都影响碳纳米管的颗粒尺寸分布。超声搅拌时间长短、溶液 pH 值是影响电刷镀液中碳纳米管颗粒尺寸的另一个因素。因此适量的分散剂及处理时间,可使刷镀层的碳纳米管有较好的分散状态,复合镀层的表面结晶也更细致均匀。

复合镀层中添加的固体颗粒的尺寸对镀层的性能有较大影响,Meenv Srivastava^[47]等研究了 SiC 颗粒大小对 Ni-Co 复合镀层的结构及磨损性能的影响,结果显示纳米颗粒复合镀层的磨损失重要远小于微米颗粒复合镀层,且钴含量为 38% 时微米颗粒复合镀层的磨损失重最小,因此,镀液的组成对镀层的成分和性能有较大的影响。

随着表面工程的进展,人们发现,每一种表面技术都具有其自身的优点和缺点,单一的表面技术往往不能满足工程的实际需要,这就促使了组合镀工艺的产生。组合镀可以是同一种表面处理技术制备出的不同涂层的组合,也可以是不同种表面处理技术制备的不同涂层的组合。这种工艺方式灵活多变,可根据实际需要选择多种组合。黄婉娟^[48]采用电刷镀制备了多层的 Ni-Cr₂O₃、多层 Ni-SiC、多层 Ni-Al₂O₃、多层 Ni-ZrO₂、多层 Ni 等复合镀层,结果表明,多层复合镀层的相组成是基质金属镍和复合粒子两种,且镍晶粒属于超细晶粒,其结晶颗粒比多层镍镀层的结晶颗粒明显细化;多层 Ni-Cr₂O₃ 的显微硬度最高,其耐磨性也最好。

目前国内外进行了一些综合工艺方面的研究,即把电刷镀、化学镀、渗 N、化学气相沉积、热喷涂、PVD 的多种工艺获得的涂层组合在一起,由此发挥出各种表面处理技术获得的涂层的优点。尽管在这方面的研究还不多,但已显示出了广阔的应用前景。胡树兵^[49]研究了一种新的电刷镀 Ni-W 过渡层与离子镀 TiN 的复合镀层,结果表明:由于 TiN 沉积过程中的温度效应,混合晶的电刷镀 Ni-W 层发生晶化和析出强化,并形成界面扩散层和双层复合,从而使 Ni-W 过渡层对 TiN 顶层起有力支撑作用,因而 TiN 复合涂层的耐磨性优于 TiN 涂层。

电刷镀遵循电化学中的法拉第定律及其他相关的电化学定律,因此,借助电化学测试手段,研究镀液组成对其电化学行为的影响是对刷镀工艺研究中一种非常行之有效的研究方法。镀液的阴极极化度、电导率、阴极电流效率等相关电化学参数都对镀层的分布有较大的影响。阴极极化较大的镀液,分散能力较好;镀液的电导率高,同时有较大的阴极极化率时,可显著提高其分散能力和覆盖能力,但阴极极化率较低时,其影响不大;阴极电流效率的影响取决于电流密度和电流效率的双重影响而表现出升高、不变或降低的不同影响;镀液中存在析氢过电位的物质时会降低镀液的分散能力和覆盖能力。电刷镀通常在大电流密度、强极化下进行操作,如何测试其在工作电流密度下的电化学行为是目前需要解决的一个问题。涂伟毅^[50]等人采用循环伏安法和电位阶跃法研究了 nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合电刷镀体系的电化学响应,探讨了纳米颗粒对复合电沉积的影响,结果表明,纳米颗粒对镍电沉积有明显的催化效应,更有利于金属成核和晶粒的细化。

4 复合电刷镀中固体颗粒的分散方法

电刷镀的工艺参数对镀层的性能起着非常重要的作用,而纳米颗粒在镀液中的分散程度也对镀层的性能有一定的影响。当纳米颗粒尺寸达到 20nm 时,它的比表面积大,表面能很高,这些因素使纳米颗粒在制备和使用的过程中很容易发生软团聚或硬团聚,形成尺寸较大的团聚体。以团聚体存在的纳米颗粒失去了其原有的纳米粒子效应。因此,首先要使纳米颗粒呈单分散态而不是聚集态均匀且稳定地分散在镀液中,才有可能得到高质量的纳米复合镀层。纳米颗粒在镀液中分散方法,归纳起来有以下几种:机械搅拌、超声分散、化学分散以及高能机械化学法

等^[51-52],下面将对各个方法分别进行简单介绍。

(1) 机械搅拌分散。

机械搅拌分散主要是通过借助外界剪切力使纳米颗粒在介质中达到分散的状态,具体形式有研磨分散、胶体磨分散、球磨分散、砂磨分散、高速搅拌等。机械搅拌法在一定程度上能够打开镀液中纳米颗粒的软团聚和硬团聚,有更多的颗粒达到纳米级,但效果不理想。其原因在于,在机械作用下分散后的纳米颗粒仍然具有较大表面活性,团聚倾向并没有降低。

(2) 超声分散。

超声分散是利用超声空化时产生的冲击波和微射流等作用于复合镀液体系,这种作用可在一定程度上降低纳米颗粒之间的相互作用能,超声的功率越大,对纳米颗粒的接团聚作用也越大。因此,超声波分散法具有一定的作用。但是,在使用超声分散时,要控制好超声的时间,因为随着超声时间的加长,溶液温度升高,纳米颗粒的热运动加剧,反而会促使其因碰撞过多而团聚。

(3) 化学分散。

化学分散是在镀液中加入适量的分散剂,通过分散剂对纳米颗粒的改性作用,加以简单的搅拌,可使纳米颗粒稳定的分散在镀液中。刘继华^[53]等人研究了聚乙二醇 2000 等 5 种表面活性剂对 Al_2O_3 纳米颗粒在电刷镀液中分散性的影响。结果表明,对于 Al_2O_3 纳米颗粒的分散,小分子量分散剂的分散效果要好于大分子量的分散剂;拥有可离解基团的分散剂如:柠檬酸是三元酸,它含有 3 个可离解的羧基,对纳米颗粒的分散更有利。因此,适当选用分散剂,控制适当的超声时间,可使 Al_2O_3 纳米颗粒较为均匀地分散。文献[54]报道了 2 种表面活性剂对电沉积 Ni- 纳米 Si_3N_4 复合镀层的粒子含量及耐磨性的影响。非离子表面活

性剂和阳离子表面活性剂对镀层各有不同的影响,使用非离子表面活性剂可改善镀层的耐磨性,使用阳离子表面活性剂可提高镀层中粒子的含量。非离子和阳离子的复合配比为 1 : 2 时,可获得粒子含量高,耐磨性能好的复合镀层。文献[55]报道了十六烷基三甲基溴化铵与阿拉伯胶 2 种表面活性剂的协同作用对纳米氧化铝的分散效果更好,获得的复合镀层中氧化铝均匀分散且复合量高。

(4) 高能机械化学法。

高能机械化学法是一种综合了机械法和化学法的分散方法。先往镀液中加入表面活性剂进行表面改性,然后进行高速机械搅拌。机械搅拌使纳米颗粒解团聚,分散剂在分散的纳米颗粒表面吸附,使纳米颗粒充分润湿,降低颗粒表面自由能。由于分散剂的憎水基团在纳米颗粒表面的物理吸附或一定程度的化学键合,纳米颗粒因分散剂吸附而形成的表面双电层使颗粒之间产生静电斥力,不易发生团聚。另外,大骨架基团在纳米颗粒表面的吸附可产生空间位阻作用,使纳米颗粒的团聚更加困难。机械和化学的共同作用使纳米颗粒之间的排斥作用增强,易于分散,并使已分散后的颗粒能较稳定的悬浮在镀液中,达到良好的分散效果,这也是目前对纳米颗粒的分散方法当中比较有效果的一种。胡振峰^[56]通过采用高能机械化学法对纳米颗粒复合电刷镀液进行分散。研究表明,与超声波、机械搅拌和化学方法相比,高能机械化学法处理后镀液中纳米颗粒粒径在 100nm 以下的含量高,并可长时间悬浮(20h 以上),长时间保存。所制备的复合镀层中纳米颗粒含量高达 1.5% ~ 2.5%;镀层的表面形貌比较细小均匀、致密、平整;镀层的显微硬度也提高了 15% ~ 30%。

对于不同粒径的微粒,尤其是纳

米级别的微粒,使其能够均匀、稳定地悬浮于刷镀液中至今还仍是一个比较棘手的问题。尽管目前提出的高能机械化学分散法是一种解决问题的方法,但还需进一步的研究和实践应用,同时也应开发出其他更有效的解决方法。

5 电刷镀的应用及研究方向

电刷镀技术作为一种重要的表面处理技术,近年来越来越受到人们的重视,其发展速度也越来越快,这一技术的将继续向深度和广度发展,笔者认为将来的主要工作方向有以下几方面:

(1) 目前的刷镀操作多是人工操作,人工操作容易出现各种人为的误差,且耗费人力物力,因此,应进一步完善刷镀设备,研究计算机控制的自动刷镀技术,解放人力,推动刷镀技术向自动化的方向发展。

(2) 电刷镀已经在多领域得到了应用,但对其基础理论的研究还没有形成完整的体系,将基础理论的研究与技术的应用相结合,尤其要从电化学角度,借助各种电化学测试技术,加强对镀层的沉积机理,镀层结构及强化机理方面的研究。

(3) 电刷镀技术已经不仅仅在表面修复领域使用,还在向表面强化领域迅速发展。开发出高性能及具有不同功能的新型刷镀液是目前从事电刷镀技术人员需要完成的一项具有挑战性的任务。

(4) 当前的表面处理领域,多种表面处理技术并驾齐驱,各自在不同的方面发挥着重要的作用,加强对刷镀技术与其他表面处理技术相结合的综合工艺研究,有利于发挥各表面处理技术的优点,获得比单一涂层的性能更加优异的高性能组合涂层。

本文有参考文献 56 篇,因篇幅所限未能一一列出,读者如有需要,请向本刊编辑部索取。

(责编 依然)