

综述述评

电沉积法制备多功能复合材料研究动态与发展趋势

郭忠诚, 朱晓云, 杨显万

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

[摘要] 综述了近年来国内外在复合电沉积制备多功能复合材料方面的研究动态与发展趋势; 重点探讨了多元复合电沉积、多元脉冲复合电沉积、脉冲喷射电沉积、纳米复合电沉积以及功能梯度材料的复合电沉积等方面的研究现状和发展趋势。结果表明: 这五类复合材料镀层的性能比传统的单金属镀层、合金镀层及其复合镀层更加优异, 在今后的发展中将有更广阔的应用前景。

[关键词] 电沉积; 复合镀层; 纳米颗粒; 功能梯度材料; 脉冲喷射

[中图分类号] TG174.44; TG178 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2004)04-0086-09

1 前言

在当今材料科学的发展中, 复合材料是新型材料中的一个重要分支。复合材料因其具有许多独特的物理机械性能, 在现代科学技术中发挥着越来越重要的作用。复合电沉积是一种获得复合材料镀层最有效的表面强化新技术, 所得复合材料镀层与许多单金属及其合金镀层相比, 有较高的硬度, 更好的耐磨性、自润滑性, 有特殊的装饰外观及电接触、电催化等功能, 从而大大扩展了材料的应用范围、延长了材料的使用寿命。与热加工制备的复合材料比较, 以电沉积法得到的复合材料镀层在一定程度上更易于控制材料的组成和性能^[1]。

所谓复合电沉积, 就是在电沉积溶液中加入非水溶性的固体微粒, 并使其与主体金属共沉积在基材上的涂覆工艺, 得到的镀层称为复合镀层^[2]。

复合电沉积在国外已有六七十年的历史, 国内则起步较晚, 近二十多年才得以迅速发展。目前, 复合电沉积技术仍然是世界各国竞相研究的热点, 尤其日本、俄罗斯、德国在该领域的研究较深。研制出的镀层的功能已形成多种系列, 可分为耐磨镀

层、耐高温镀层、耐蚀镀层、高温耐磨镀层、高温耐磨耐蚀镀层、特殊装饰性彩色镀层、有电接触功能的镀层等。在电沉积复合镀层工艺方面, 已从二元到多元, 从普通的固体微粒到纳米颗粒, 从一般的复合镀到梯度复合镀。

现就近年来国内外在复合电沉积制备多功能复合材料方面研究动态和发展趋势作一综述。

2 多元复合电沉积

近年来, 复合电沉积技术多以单金属、单固体微粒复合镀层为主, 这类复合镀层与单金属镀层相比, 其耐磨性提高了70%, 但耐蚀性较差。目前, 科技工作者越来越重视同时具备耐磨、耐蚀性或耐磨、抗高温氧化性等的多元复合材料镀层, 并取得了一定进展。

2.1 多元主体金属的复合电沉积

通过对二元复合镀层的研究表明, 纯金属主体往往强度潜力有限, 而采用合金主体, 复合镀层则具有更高的硬度和耐磨性。如Ni-P或Ni-B等系列合金镀层本身具有较好的硬化效果, 在这些合金上共沉积一些固体微粒, 获得了耐磨性更好、硬

[收稿日期] 2003-07-20

[基金项目] 国家发展与改革委员会高技术产业化资助项目([2003]24号)

[作者简介] 郭忠诚(1965-), 男, 云南陆良县人, 昆明理工大学材料与冶金工程学院教授

度更高的复合镀层,可满足工业的不同要求。

国内有不少学者研究过 Ni-P-SiC 复合镀层,国外在这方面也有许多报道。Karthikeyan^[3]研究表明, SiC 对 Ni-P-SiC 复合镀层硬度及耐磨性都有良好的影响。Cheng^[4]采用电沉积法制备了 Ni-P 合金镀层并在合金基体中成功地引入 SiC 粒子,研究发现在同样的温度下复合镀层的硬度随镀层中 SiC 含量的增加而增加,且在 400 ℃ 附近最大硬度约为 1 100 Hv,此体系为: Ni-w(P)8.8% - w(SiC) 18.9%。该复合镀层的磨损失重随镀层中 SiC 含量的增加而减少,在 SiC 为 20% 时达到最小,之后又增加。Yucheng W^[5]实验发现 SiC 的存在并不影响 Ni-P 基的结构,其作用是使硬度分散且将形变力降到最低。

郭忠诚等^[6]采用电沉积法制备的 Ni-W 非晶合金和 Ni-W-SiC 复合镀层,经过热处理后的硬度,后者高于前者。同时还制备出 Ni-W-P-SiC^[7,8], Ni-W-B-SiC^[9], Ni-W-Ti-SiC^[10] 等复合镀层。经 400 ℃ 热处理 1 h 后, Ni-W-P-SiC 的显微硬度略高于 Ni-P-SiC,略低于 Ni-W-SiC,而摩擦失重量远小于 Ni-P-SiC 和 Ni-W-SiC 复合镀层; Ni-W-B-SiC 复合镀层在热处理条件下,镀层中有 Ni₂B 粒子出现,产生弥散强化,使镀层的硬度增大,当温度达到 400 ℃ 时,复合镀层的硬度达到最大值,接近 1 200 Hv;经碳氮共渗的 Ni-W-Ti-SiC 复合镀层的硬度和耐磨性大大优于未经碳氮共渗的 Ni-W-Ti-SiC 复合镀层。

文明芬等^[11]利用最佳镀液组成和工艺条件得到深黑、均匀的 Ni-Mo-P-SiC 复合镀层,与基体结合较好,耐蚀性也较好,该复合材料镀层可以作为太阳能吸热材料使用,其吸收率高达 93%~94%,而反射率只有 5%~7%。

张敬尧等^[12]在化学复合沉积 Ni-Co-P/SiC 镀层前,对其中的复合相微粒 SiC 做了表面活化预处理——浸胶体钡,降低了 SiC 复合相与 Ni-Co-P 基质相的界面张力,提高浸润性,使镀层两相结合更紧密,孔隙率降低。因此具有优异耐磨性能的 Ni-Co-P/SiC 复合沉积层的耐蚀性明显增加。

刘颖等^[13]研究了 Ni-P-ZrO₂ 化学复合镀层的抗氧化性,结果表明,加入 ZrO₂ 粒子可以显著提高 Ni-P 合金基体的抗氧化性能。李爱昌^[14]试验得出制备 (Ni-W)-ZrO₂ 非晶复合镀层的电

沉积工艺,获得了含 $\varphi(\text{ZrO}_2)$ 10.0%~36.2% 的非晶态复合镀层。分析测试表明, ZrO₂ 微粒的引入,明显提高了非晶态 Ni-W 合金的热稳定性、硬度和高温抗氧化性能,其中, (Ni-W)-ZrO₂ 复合镀层将第一晶化温度提高了 13 ℃,使第二晶化温度提高了 25 ℃,使形成多相合金的温度提高了 49 ℃;经热处理后的 $\varphi(\text{ZrO}_2)$ 含量为 33.1%,镀层显微硬度可达 1 332 Hv;500 ℃ 时 (Ni-W)-ZrO₂ 复合层的抗高温氧化性能比 Ni-W 合金镀层高 1 倍。刘善淑等^[15]用电沉积方法制备了 Ni-P-ZrO₂ 复合电极,并表明在 80 ℃,25% NaOH 碱性溶液中 Ni-P-ZrO₂ 的表观交换电流密度及表面粗糙度皆大于 Ni, Ni-P 电极,而反应电阻较小,因而 Ni-P 中引入 ZrO₂ 所形成的复合镀层具有较高的析氢催化活性和良好的化学稳定性。

宋来州等^[16]提出了化学镀 Ni-P/TiO₂ 复合膜于碳钢表面的新技术,并研究了镀层的耐蚀性。由于复合膜中 TiO₂ 的存在,抑制了硫酸溶液对 Ni-P 镀层的氧化,减缓了氯化钠中 Cl⁻ 对膜的侵蚀作用,从而使 TiO₂ 复合膜在腐蚀介质中长期浸泡,仍然保持较好的耐蚀性能。B. Osiewicz^[17]在 20 ℃、5 A/dm² 条件下,镀液中加入 TiO₂ 和 PTFE 粒子的悬浮液在铜基体上获得了 Ni-P-TiO₂ 和 Ni-P-TiO₂-PTFE 复合镀层。

Wang 等^[18]的研究表明,电沉积的 Al₂O₃-Cu(Sn), CaF₂-Cu(Sn) 和 tale-Cu(Sn) 复合镀层的显微硬度高于 Cu-Sn 合金镀层,而且复合镀层的硬度和耐磨性与沉积粒子的硬度有关,三者中以 Al₂O₃-Cu(Sn) 复合镀层的硬度和耐磨性最优良。曲彦平等制备并研究了 Ni-P-Al₂O₃ 复合镀层,在沉积层中加入 Al₂O₃ 粒子使镀层硬度和耐磨性明显提高^[19],且在酸性和含 Cl⁻ 的水溶液中具有有良好的抗蚀性能(硝酸、硫酸和强碱除外)^[20]。董允等^[21]采用电刷镀技术制备了 Ni-W-Co/Al₂O₃ 颗粒复合镀层,其硬度随 Al₂O₃ 颗粒含量的增加而显著提高,复合镀层的耐磨性明显提高,最高可达单纯 Ni-W-Co 合金镀层的 3 倍以上。周白杨等^[22]的研究表明,在改变电沉积工艺过程中, Ni-Fe-P/Al₂O₃ 复合镀层的显微硬度明显高于 Ni-Fe-P 合金镀层,平均显微硬度高出 100~160 Hv。

谢凤宽^[23]采用摩擦电喷镀技术制备的 Ni-Co-MoS₂ 复合镀层,与基体结合良好。对摩擦性能

研究表明: MoS₂ 含量不同的 Ni-Co-MoS₂ 复合镀层在高速条件下都具有很好的减摩性能。随着镀层 MoS₂ 含量的增加, 摩擦因数开始急剧下降, 当镀层中 MoS₂ 含量大于 13% 时, 摩擦因数随着镀层中 MoS₂ 含量的增加而趋于平缓。

肖秀峰等^[24]实验制备的 Ni-W-WC 镀层为晶态复合镀层, 其耐蚀性优良, 在碱性溶液中具有优于 Ni-W 合金镀层的析氢和析氧电催化活性。朱龙章等^[25]研究了在一定条件下, 在镍钴合金镀液中加入 WC 微粒形成 Ni-Co-WC 复合镀层的共沉积过程。由于 WC 微粒的嵌入, 复合镀层的表面粗糙度比镍钴合金层大, 其真实表面积也有所增大, 从而有利于氢的析出。

近年来研制的合金基体的复合镀层还有 Ni-B-SiC, Ni-B-Al₂O₃, Ni-B-人造金刚石、Ni-B-天然金刚石、Ni-P-金刚石、Ni-P-Si₃N₄, Ni-P-B₄C, Ni-P-C_f (碳纤维)、Au-Co-PTFE, Zn-Co-TiO₂, Sn-Zn-PTFE (或石墨、云母)、Ni-W-B-ZrO₂ 等。研究结果都表明, 以合金为主体的复合镀层大都比以单金属为主体的复合镀层的性能优越。

2.2 多种微粒的复合电沉积

20 世纪 70 年代末和 80 年代初就已研制出少数由两种或两种以上的固体微粒与多元合金共沉积的复合镀层, 有人将制得的 Ni-P-(CaF₂+SiC) 与 Ni-P 两种镀层进行耐磨实验, 后者的磨损失重是前者的 25 倍。已制得的 Cu-NbSe₂-MoS₂ 与 Cu-石墨-MoS₂ 自润滑复合涂层, 在 20 ℃ 空气中的摩擦系数在 0.11~0.36 之间。

郭忠诚等 90 年代初就开展了多元复合电沉积工艺及技术的研究与开发工作, 现已研制出一系列的合金基体的多功能复合镀层, 如 Ni-B-SiC, Ni-W-SiC, Ni-W-P-SiC 等, 特别是在多种微粒、多种金属基体复合电沉积方面取得重大进展。这些镀层有: RE-Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE, RE-Ni-W-B-B₄C-MoS₂, RE-Ni-B-SiC, RE-Ni-W-B-SiC, RE-Ni-W-B-SiC-MoS₂, RE-Ni-W-P-B₄C-PTFE 和 RE-Ni-B-Al₂O₃ 等^[26~35], 并系统地研究了这些镀层的工艺条件、组织结构、耐磨、耐蚀以及抗氧化等性能。

研究热处理温度和时间对 RE-Ni-W-P-PTFE-SiC, RE-Ni-W-P-SiC 两种复合镀层

硬度及耐磨性的影响规律, 结果表明: 二者在 400 ℃ 时磨损率最低、硬度最高和耐磨性最好; 400 ℃ 以下随温度升高硬度上升, 磨损率下降; 400 ℃ 以上则正好相反; 随着热处理时间的延长, 复合镀层的硬度和耐磨性增加, 当热处理时间达到 2 h, 镀层的硬度和耐磨性达到最佳值。此外, RE-Ni-W-P-PTFE-SiC 镀层的硬度始终小于 RE-Ni-W-P-SiC 镀层, 但其磨损量却远小于 RE-Ni-W-P-SiC 镀层, 这都与 PTFE 的自润滑特性有关。

在 10% HCl, 10% FeCl₃, 10% H₂SO₄ 和 40% H₃PO₄ 等介质中, 研究 RE-Ni-W-P-SiC 复合镀层的腐蚀行为, 结果表明, 以 Ni-W-P 合金为基体的复合材料镀层在镀态或热处理条件下, 在硫酸、磷酸、盐酸和氯化铁溶液中具有较好的耐蚀性, 均优于 316L 不锈钢; RE-Ni-W-P-SiC 复合镀层在硫酸和磷酸溶液中的耐蚀性更明显, 其腐蚀机理为晶间腐蚀, 而在盐酸和氯化铁溶液中的腐蚀机理为点蚀。

抗氧化性研究表明, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 复合镀层随着氧化温度的升高, 氧化膜的重量增加, 特别在 800 ℃ 以上镀层重量增加迅速。通过比较得出, RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 复合镀层的抗氧化性不如 Ni-W-P, Ni-W-P-SiC 和 RE-Ni-W-P-SiC 三种复合镀层好。

对 RE-Ni-W-B-B₄C-MoS₂ 复合镀层的研究得出结论: 当温度小于 800 ℃ 时, 镀层被氧化的程度较小, 温度超过 800 ℃ 时, 氧化膜的增重呈直线增加, 即复合镀层的氧化程度大。该复合镀层在 400 ℃ 热处理后耐磨性最好。硬度随热处理温度的升高而增加, 400 ℃ 时硬度升到最大值 1 368 Hv; 电镀工艺条件对 RE-Ni-W-B-B₄C-MoS₂ 复合镀层的表面形貌影响较大, 随着电流密度或镀液温度的升高, 复合镀层结晶粗, 晶粒大; 反之, 镀层结晶细, 表面晶粒细小。

在应用方面, RE-Ni-W-P-SiC, RE-Ni-W-B-SiC, RE-Ni-W-B-B₄C-MoS₂ 等多种微粒的多元复合镀层已用于卷烟机械的零部件, 化工机械的搅拌轴、叶片, 冶金工业中的蒸发管、阀门、输送管道等的表面保护。值得一提的是, 由昆明理工恒达科技有限公司承担, 郭忠诚主持的国家发展与改革委员会高技术产业化推进项目“电沉积法制备多功能复合材料的产业化”已进入建设阶

段,2004年3月投产。该公司通过工业试验,制备出5种具有耐磨、减摩、耐蚀和自润滑的复合材料层,如:RE-Ni-W-P-SiC,RE-Ni-W-P-SiC-PTFE,RE-Ni-W-P-B₄C-MoS₂,RE-Ni-W-B-B₄C-MoS₂和RE-Ni-W-B-SiC等。经过中试到工业化,该技术日趋成熟和完善,并先后在卷烟、纺织、磷化工、榨糖、冶金等机械以及汽车、电子、军工等行业得到初步应用,该工艺过程具有热处理温度范围宽、电流效率高、设备投资省、加工成本低、占地少、污染小等优点。该项技术已申请国家发明专利(专利号为ZL 99108744.5)。

3 纳米复合电沉积

纳米材料为结构单元在0.1~100 nm的粉体材料。纳米技术是新世纪科技领域中的热门学科之一,它与信息科学、生物医学、能源、环境科学等成为21世纪最具发展前途的前沿课题,备受各国政府和科技工作者的重视。

由于纳米材料具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面和界面效应、宏观量子隧道效应,从而呈现出独特的宏观物理、化学特性,如低熔点、高比热容、高热膨胀系数、高强度、高韧性、高塑性等^[36]。因而纳米材料的研制、性能及应用等方面的研究将推动材料科学的发展。目前,纳米技术已逐渐深入表面处理工艺中,在纳米电沉积领域也取得了一定进展。用电沉积法制备的纳米复合镀层也显示出优异的性能。

纳米复合电沉积就是在镀液中加入纳米固体颗粒,通过与金属共沉积获得镀层。把纳米颗粒应用在电镀、化学镀、电刷镀中来获得比普通复合镀层性能优异的复合镀层,可大大提高镀层的工作温度、耐磨性、耐蚀性等^[37],日本复合电镀专家林忠夫曾预言超微粒子的使用将使电镀更上一层楼。目前已制备出多种具有不同性能的纳米复合镀层。

3.1 装饰防护性镀层

以纳米微粒SiO₂,BaSO₄、高岭土等的镍基镀层打底,并用镍封闭所得的微孔铬复合镀层极大地提高了其耐蚀性。用纳米TiO₂,SiO₂等制得的复合镀层比普通的非纳米复合镀层的耐蚀性提高2~5倍,外观也得到稳定和改善。据报道^[38],日本的松林宗顺在瓦特浴中添加粒度为20~100 nm的Al₂O₃微粒获得了耐蚀和硬度俱佳的功能性镀层;

日本的大和康二也将粒度为30~50 nm的Al₂O₃添加到KCl镀锌槽中,所得的复合镀层的腐蚀电流、盐雾试验和钝化膜的稳定性试验均显示出优异的耐蚀性。

3.2 耐磨减摩复合镀层

耐磨复合镀层是将硬度较高的SiC,Al₂O₃及金刚石等纳米颗粒加入基体中以提高基体金属的硬度。1999年顾宝珊等^[39]初步探讨了化学镀Ni-P-超微金刚石复合镀层的制备和特性。荷兰的I. Vitina等2000年用CrO₃-H₂SO₄-NH₄F槽在室温下制得耐磨的Cr-Cr₃C_{1.6}N_{0.3}复合镀层,N.V. Mandich^[40]用三种铬槽(Sargent,HEEF-25和氟化物)进行纳米金刚石与铬的共沉积,所得复合镀层的耐磨性都高于单一铬层。L. Benea^[41]在镀Ni液中加入SiC纳米粒子(平均粒径20 nm)得到纳米复合镀层。A. F. Zimmerman^[42]采用脉冲电沉积获得的纳米复合层由Ni(粒子尺寸10~20 nm)与SiC粒子(平均尺寸为200~400 nm)组成,低浓度SiC(小于2%)能改善材料的延展性,且纳米复合镀层有较强的耐磨性能。程森等^[43]采用瓦特镀镍液,添加纳米SiC粉制备的复合镀层的耐磨损性最好的工艺条件是:电流密度3 A/dm²,SiC含量5 g/L,pH=3.5。

若将碳纳米管加入到镀层中将有利于镀层的耐磨、减摩和耐腐蚀等性能,从而得到新一类复合镀层。Chen等^[44]等对电沉积Ni-C纳米管复合镀层的工艺进行了研究,结果表明,随着镀液中碳纳米管浓度、电流和搅拌速率的增加,镀层中的碳纳米管含量增加并达到最大值。王健雄等^[45]还研究了碳纳米管镍基复合镀层材料的耐腐蚀性,结果表明,该镀层的耐蚀性在20% NaOH溶液和35% NaCl溶液中优于同等条件下制备的镍镀层,原因在于:碳纳米管起到了减少镀层孔隙尺寸和隔离腐蚀介质的作用,而且沉积于镍镀层的碳纳米管可以阻止点蚀坑的长大,同时,由于碳纳米管的复合,可能促进镍的钝化过程,从而保护基体金属,提高产品的耐蚀性。

陶瓷纳米粉体材料与电刷镀工艺相结合的纳米复合电刷镀技术可得到性能良好的复合刷镀层。张玉峰^[46]提出了一种纳米Ni-ZrO₂复合刷镀工艺,得到的纳米Ni-ZrO₂镀层的摩擦系数只有基材的20%,耐磨性是基材的5~7倍。徐滨士等^[47]在快镍镀液中加入添加剂和n-Al₂O₃纳米粉体获得纳

米粉分散性和悬浮稳定性较好的复合镀液,制备出 $n - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合刷镀层,硬度较快镍镀层可提高 50% 以上,磨损失重比快镍镀层降低 60% 以上。黄新民等^[48]通过对化学镀 Ni-P 合金、化学复合镀 Ni-P-微米 SiC 复合镀层和 Ni-P-纳米 TiO_2 微粒复合镀层研究与比较,得出结论:纳米颗粒复合镀层具有比微米颗粒复合镀层和合金镀层更低的摩擦系数和更好的耐磨性,尤其是在高载荷下,纳米颗粒复合镀层优异的摩擦特性表现得更为突出。在材料纳米颗粒表面复合镀工艺中,如何使纳米颗粒均匀分散是一个重要环节。黄新民等^[49]还在纳米 TiO_2 的化学复合镀液中分别添加阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非极性表面活性剂进行试验,结果表明,添加非极性表面活性剂的镀层,其复合的颗粒量居中,但颗粒团尺寸小,分散状况良好,因而镀层表现出最高的硬度。

刘先黎^[50]应用电刷镀技术制备含有纳米 FeS 粉的复合镀层,测试表明,其耐磨性是纯镍镀层的 2.5 倍。纳米 Si_3N_4 微粒与 Ni-P 形成的复合刷镀层由于纳米 Si_3N_4 微粒的存在,使其具有很高的耐磨性能^[51]。试验结果已经表明,加入纳米级颗粒后电刷镀镀层耐热温度由 200 °C 提高到 400 °C,耐磨性提高 1.5~2 倍,硬度提高 1.5 倍以上^[52]。

3.3 耐高温复合镀层

钴基纳米复合镀层如 $\text{Co}-\text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{Co}-\text{ZrB}_2$ 和 $\text{Co}-\text{SiC}$ 等可大大提高复合镀层的高温耐磨性能,其中尤以钴基纳米金刚石镀层为佳。纳米陶瓷颗粒如 ZrO_2 , TiO_2 等具有耐高温特性和抗高温氧化特性而应用于纳米复合镀中,如 Ni-P-纳米 ZrO_2 , Ni-纳米 ZrO_2 , Ni-P- TiO_2 等。欧忠文研究得出, Ni-W-B 非晶态复合镀层中的纳米 ZrO_2 能在 550~850 °C 时提高镀层的抗高温氧化性能^[53]。

3.4 电子复合镀层

当今信息产业发展迅速,纳米复合镀在电接触材料中也大有发展前途,不仅可以节约银、金等贵金属材料,而且可以提高电接触性能。

银的导电性能好,但硬度低、耐磨性差、抗电蚀能力差,以至电接触寿命较低。吴元康等^[54]使用纳米金刚石颗粒来增强银基镀层,有效地提高了银镀层的硬度,大大降低了电磨损率,提高了电触头的使用寿命及耐大电流强度的能力。Pierre-Antoine Gay^[55]研制的 Ag- ZrO_2 复合镀层大大提高了电接触材料的硬度、抗磨性以及耐蚀性。

另外,已研制出具有导电功能的 Sn- $\text{Ti}_{0.34}\text{Co}_{0.38}\text{Ni}_{0.58}$, Cr- $\text{Cr}_3\text{C}_{1.6}\text{Ni}_{0.3}$ 等纳米复合镀层,用电化学法制得粒度 40 nm 的 Cu-Y- Fe_2O_3 复合材料具有超常的机械、电和磁学性能。

西南师范大学李声泽教授经过长期的研究,试验成功镍基纳米复合镀工艺,该工艺已正式在重庆阿波罗机电技术开发公司投产,并已在重庆宗申集团的前挡泥板、后挡泥板、消声器、脚踏、后货架等产品上应用。

4 梯度功能材料的复合电沉积

梯度功能材料(英文简称 FGM)是指材料的组成和结构从材料的一面向另一面呈梯度变化,从而使材料的性质和功能也呈梯度变化的一种新型材料。随着 FGM 研发的深入,其用途已由原来的宇航工业扩展到核能、电子、光学、化学、电磁学、生物医学等领域,通过金属、陶瓷和聚合物等不同材料的巧妙组合,FGM 的应用前景将越来越好。

目前,电沉积法制备 FGM 多用复合镀法。复合镀的优点是属于湿法,不需高温高压;所得镀层空隙率低,结合力好,具有耐磨、耐蚀、减摩等功能;设备简单,工艺条件易于控制。

在复合镀的基础上,通过控制镀液中颗粒的分散量和电流密度、搅拌速度等工艺参数,可使固体微粒从被镀件表面至镀层表层连续递增而获得 FGM。Sun Kyu Kim 等^[56]用电沉积法制备了 Ni-SiC FGM,其内层钢片的 $\text{HKN} = 171 \pm 13$,低 SiC 含量的 Ni-SiC 复合层的 $\text{HKN} = 352 \pm 77$,而高 SiC 含量的 Ni-SiC 复合层的 $\text{HKN} = 665 \pm 226$ 。L. Orlovskaya 等^[57]制备的多层 Co-SiC 复合镀层在硬度、内应力和抗氧化性等方面都优于普通的 Co-SiC 复合镀层。Zhao 等^[58]对梯度复合镀层 Ni-P-PTFE 的研制表明,从内层到外层逐渐增加 PTFE 的含量能有效地提高 Ni-P-PTFE 复合镀层与基体的结合力,并且梯度复合镀层 Ni-P-PTFE 的表面能远低于 Ni-P 和铜的表面能,在减少热交换器的淤积物方面具有很大潜力。

到目前为止,已用复合电沉积法研制出不同的 FGM^[59]:航空航天用 FGM 如 Ni- ZrO_2 ;高硬度的 FGM 如 Ni-金刚石、Co-金刚石;高温耐磨性能和抗氧化性能的 FGM 如 Co- Cr_2O_3 , Co-SiC 等;具自润滑功能的 FGM 如 Ni-BN, Ni-P-PTFE 等。

多层复合镀是制备 FGM 的新型方法^[60]。同样以复合镀为基础,通过多次改变镀液中的分散微粒类型、镀液成分等得到 FGM。已经制备出的高硬度、耐磨性、耐蚀性好的多层复合 FGM 有 Ni-P/Ni-P-SiC/Ni-P-ZrO₂, Ni-P/Ni-W-SiC/Ni-W-P-SiC 等。Ni-P/Ni-P-SiC/Ni-P-ZrO₂ 的形成可大幅度提高工件寿命,含 Ni-P/Ni-W-SiC/Ni-W-P-SiC 镀层的材料适用于要求高硬度和耐磨性的场所,如磨削工具、发动机气缸等。有研究表明,采用多层复合镀制备的 Ni-P/Ni-P-SiC/Ni-P-PTFE 复合镀层具有耐磨、耐蚀、减摩的性质,比 Ni-P-PTFE 复合镀层的性质优越得多。

5 脉冲喷射电沉积

喷射电沉积的原理与普通槽镀基本相同,不同点主要是两者在液体传质过程方面存在很大差别。喷射电沉积是在工件(阴极)与喷嘴(阳极)之间施加一定的电压,同时电解液高速喷射到欲镀件上,在喷射覆盖区,阴极与阳极通过电解液构成回路,此时喷射覆盖区有电流通过,在喷射覆盖区产生电沉积,而其他部位因没有电流通过则不产生沉积。因此,喷射电沉积具有选择性。喷镀的优点:
a. 电沉积时,以一定流量和压力的电解液从阳极喷嘴高速喷射到阴极工件表面,对镀层进行了机械活化,同时还有效地减少了附面层和扩散层的厚度,加快了溶液的搅拌速度^[61]。由 $i_d = nFDi(c_i^0 - c_i^s) / \delta$ 可知,减薄扩散层厚度 δ 是提高极限电流密度的关键,这也是采用喷射电沉积能提高极限电流密度,从而提高沉积速度的根本原因^[62];
b. 具有选择性,快速、低成本和不需要罩具;
c. 适用于盲孔和深孔零件;
d. 适用于磨损或损伤部件的修复。

J. C. Fletcher 早在 1974 年就对喷射电沉积进行了研究,阐述了其原理和工艺方法,并申请了专利^[63]。利用该专利所述的喷镀方法,通过控制喷嘴的运动轨迹可获得所需要的图案,就像绘图仪绘出的一样。

1994 年, C. Bocking 和 B. Cameron 研究提出了一种压力喷射电镀系统,之后又对该装置做了改进^[64]。采用该装置对连接器电镀金,电解液由氰化金钾 32.6 g/L,柠檬酸氨 50 g/L,柠檬酸铅 0.82 mg/L 等组成, pH 值用柠檬酸调节到 4.1,

施镀温度为 70 ℃,电流密度为 57.4~86.2 A/dm²,电解液流速 13 cm/s,在这些条件下所得镀层的结合力比较好。当电流密度达到 130 A/dm²,电解液流速超过 39 cm/s 时,镀层的结合力更佳。

Bocking 于 1988 年对纯金镀层采用了喷射电沉积技术,并首次在喷射电沉积过程中使用激光来促进沉积^[65,66]。在实验中,激光束直接照到电解液喷射区,其作用原理是:
a. 由于激光束的热作用,被照射的喷射沉积区附近的液体沸腾,从而使扩散层厚度变薄,电位梯度增大,离子通过扩散层的速度相应提高;
b. 浓差极化减小;
c. 激光的热效应使温度升高,局部平衡电位发生变化,导致电荷传递速率提高。

1994 年, C. Bocking 和 B. Cameron 利用高速喷射电沉积技术电镀金镍合金,研究了镀液镍浓度和电流密度等工艺参数对镀层形态、厚度、镍含量、镀层择优取向性以及电流效率等参数的影响^[67]。喷嘴孔径为 400 μm,喷嘴与工件的间距为 1 mm。电镀液中的镍浓度为 0~3.0 g/L,温度恒定在 55±2 ℃,电镀液流速的雷诺数为 10 600。实验结果表明,在电流密度恒定的情况下,镀层中的镍含量随着镀液中镍浓度的增加而增加,两者基本呈线性关系;在镀液中镍浓度恒定的情况下,镀层中的镍含量随着电流密度的增加而减少,两者基本呈反比关系。在工艺参数相同的情况下,采用喷射电沉积获得的镀层硬度随电流密度的增大而略有升高,但采用普通电镀获得的镀层硬度随电流密度的增大而略有降低;随着电流密度的增加,采用普通电沉积获得的镀层的择优取向是(110)晶面,而采用喷射电沉积获得的镀层的晶粒取向趋向于无规律性,但作者未对产生上述现象的原因做出解释。

2000 年,熊毅等对钢片上喷射电沉积镍层做了系统研究^[68~70]。采用的镀液及工艺条件为: NiSO₄·7H₂O 300 g/L, NiCl₂·6H₂O 40 g/L, H₃BO₃ 35 g/L, pH 值 3.0~3.5,温度 50±1 ℃。而电流密度、喷射速度等参数取不同值。研究表明,随着电流密度的增加,沉积速度不断加快,二者近似线性关系;喷射电沉积镍时,允许使用的电流密度远高于常规电镀,沉积速率高达 36.9 μm/min,比一般槽镀速度高出 90 倍左右。同时沉积层的外观质量和内部组织形态都得到显著改善,硬度值比一般槽镀层高出 200 Hv 左右,镀层生长形态由枝晶生长转变为柱状生长。

6 结语

复合电沉积的研究近年来引起各国研究者的广泛关注, 并进行了大量的研究工作, 但还面临许多研究课题, 如电沉积机理还需深入探讨, 颗粒在镀层中的行为与作用机制、纳米微粒在镀液及镀层中的均匀分散、扩大功能梯度材料复合电镀的研究范围等方面还有待于进一步做工作。另一方面复合电沉积这种表面强化新工艺还没有大范围的推广应用, 许多科研成果停留在实验室水平, 或只能在个别工厂、个别产品上应用, 因此在提高科研成果的转化率方面还应加大力度。相信在不久的将来, 复合电沉积技术的研究和应用都会上一个新台阶。

喷射电沉积日益受到国内外专家、学者的重视, 但目前仍停留在实验室研究阶段。研究内容主要集中在电解液的组成及工艺参数对镀层质量的影响。研究体系局限于沉积纯镍、纯铜和纯金镀层, 喷射电沉积合金镀层的研究还很少, 而采用脉冲喷射电沉积制备复合镀层的研究还无相关报道。今后, 研究体系还有待于进一步拓宽, 采用脉冲电源对喷射电沉积镀层的影响, 尚未做深入研究。

试验采用的喷嘴仅局限于圆柱管, 基片也往往非常小, 喷嘴的喷射区域可以完全覆盖整个基片表面, 但在实际生产中, 喷嘴的喷射区域不一定能覆盖工件的整个欲镀区域, 因此需要喷嘴与工件间作相对运动; 在实际应用中如何控制喷嘴的运动轨迹, 以获得厚度均匀、满足要求的镀层, 合理设计喷射电沉积装置, 是今后需要研究的内容。同时, 在移动喷嘴的过程中, 在喷射区之外暴露于空气中的部位, 是否会发生氧化和镀层出现分层等问题, 也需要研究。这些问题的研究和解决是喷射电沉积技术能否获得实际应用的关键。

参考文献

- [1] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1991
- [2] 曾华梁, 吴仲达, 等. 电镀工艺手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1999, 9. 628~630
- [3] Karthikeyan S, Srinivasan K N, Vasudevan T, et al. Characterisation of electroless nickel phosphorus silicon carbide composites [J]. Bull Electrochem, 2001, 17 (3): 127~130
- [4] D H Cheng, W Y Xu, L Q Hua, Z Y Zhang, X J Wan. Electrochemical preparation & mechanical properties of amorphous Nickel-SiC composites [J]. Plating & Surface Finishing, 1998, (2): 61~64
- [5] Yucheng W, Zhao Y, et al. Constitution of wear-resistant electroless nickel phosphorus composite with silicon carbide [J]. Z f Metallkunde, 2000, 91(9): 788~793
- [6] Zhongcheng Guo, Xiaoyun Zhu, Dacheng Zhai, et al. Electrodeposition of Ni-W amorphous alloy and Ni-W-SiC composite deposits [J]. J Mater Sci Technol, 2000, 16(3): 323~326
- [7] Guo Zhongcheng, Liu Hongkang, Wang Zhiyin, et al. Properties of electrodeposited amorphous Ni-W-P-SiC composite coatings [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 9(1): 44~48
- [8] Guo Zhongcheng, Yang xianwan, Liu Hongkang. Microstructure of electrodeposited Ni-W-P-SiC composite coatings [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(1): 22~26
- [9] 邓纶浩, 何柳, 郭忠诚, 杨显万. Ni-W-B-SiC复合电镀中B的沉积机理及其对镀层硬度的影响 [J]. 材料保护, 1999, 32(6): 3~5
- [10] Ma Keyi, Guo Zhongcheng, Wenmingfen, et al. Combination strengthening process of Ni-W-Ti-SiC composite coating and nitrocarburization [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(4): 148~151
- [11] 文明芬, 郭忠诚, 杨显万. 电沉积 Ni-Mo-P-SiC复合镀层 [J]. 材料保护, 1999, 32(3): 6~9
- [12] 张敬尧, 李延祥. SiC表面活化对 Ni-Co-P/SiC复合沉积层性能的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(3): 99~101
- [13] 刘颖, 陈家钊, 涂铭旌. ZrO₂对Ni-P化学镀层抗高温氧化性影响 [J]. 表面技术, 1996, 25(5): 7~8
- [14] 李爱昌. (Ni-W)-ZrO₂非晶复合镀层的制备及性能 [J]. 材料保护, 2000, 33(7): 11~12, 54~57
- [15] 刘善淑, 成旦红, 应太林, 徐伟一. 电沉积 Ni-P-ZrO₂复合电极析氢催化性能的研究 [J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(6): 4~7
- [16] 宋来州, 李健, 王福君. 化学镀 Ni-P合金/TiO₂复合膜的耐蚀性研究 [J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(2): 148~150
- [17] Osiewicz B. Ni-P composite coatings containing TiO₂ and PTFE [J]. Thin Solic Films, 1999, 349(1): 43~47
- [18] Y L Wang, Y Z Wan, Sh M Zhao, H M Tao, X H Dong. Electrodeposition and characterization of

- Al₂O₃ - Cu (Sn), CaF₂ - Cu (Sn) and talc - Cu (Sn) electrocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 106: 162~166
- [19] 曲彦平, 李德高, 孙泰礼. 铝合金 Ni - P - Al₂O₃ 复合镀前处理工艺和耐蚀耐磨性能的研究 [J]. 表面技术, 2001, 30(1): 3~5
- [20] 曲彦平, 李德高. 化学镀 Ni - P - Al₂O₃ 工艺及性能研究 [J]. 表面技术, 1999, 28(6): 3~6
- [21] 董允, 林晓婷. Ni - W - Co/Al₂O₃ 复合电刷镀研究 [J]. 表面技术, 1997, 26(6): 14~16
- [22] 周白杨, 高诚辉, 李晓峰, 等. Ni - Fe - P/Al₂O₃ 复合镀层的硬度和耐磨性 [J]. 电镀与环保, 1998, 18(3): 6~9
- [23] 谢凤宽. 摩擦电喷镀 Ni - Co - MoS₂ 复合镀层结构与摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2002, 55(2): 27~29, 32~35
- [24] 肖秀峰, 刘榕芳, 赵崇涛, 等. Ni - W - WC 复合镀层的研究 [J]. 材料保护, 1997, 30(11): 7~9
- [25] 朱龙章, 张庆元, 陈宇飞, 黄波, 朱燕. 电沉积镍 - 钴 - 碳化钨复合镀层的研究 [J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(1): 4~7
- [26] Guo Zhongcheng, Zhu Chengyi, Zhai Dacheng, et al. Microstructure of electrodeposited RE - Ni - W - P - SiC composite coating [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(1): 50~52
- [27] Guo Zhongcheng, Zhu Xiaoyun, Yang Xianwan. Corrosion resistance of electrodeposited RE - Ni - W - P - SiC composite coating [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(3): 413~416
- [28] Z C Guo, X Y Zhu, R D Xu, et al. Cathodic process and wear resistance of electrodeposited RE - Ni - W - P - SiC composite coating [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 15(4): 369~374
- [29] 郭忠诚, 杨显万, 翟大成, 等. 电沉积 RE - Ni - W - P - SiC 多功能复合材料的抗高温氧化性研究 [J]. 功能材料, 2000, 31(6): 651~653
- [30] 苏加国, 郭忠诚, 邓纶浩, 等. 工艺条件对电沉积 RE - Ni - W - P - SiC - PTFE 复合镀层性能的影响 [J]. 电镀与环保, 2002, 22(2): 1~4
- [31] 郭忠诚, 邓纶浩, 朱晓云, 等. RE - Ni - W - P - SiC - PTFE 复合镀层的抗氧化性研究 [J]. 机械工程材料, 2001, 25(4): 26~27
- [32] Chen Ling, Guo Zhongcheng, Yang Xianwan. Structure and characteristics of electrodeposited RE - Ni - W - P - B₄C - PTFE composite coatings [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(6): 887~890
- [33] 郭忠诚, 朱晓云, 翟大成, 等. 电沉积 RE - Ni - W - B - B₄C - MoS₂ 复合镀层的性能研究 [J]. 中国电镀材料信息, 2001, (2): 19~24
- [34] Guo Zhongcheng, Liu Hongkang, Wang Zhiyin, et al. Process and properties of electroless plating RE - Ni - B - SiC composite coatings [J]. ACTA Metallurgica Sinica, 1995, 8(2): 118~122
- [35] Guo Zhongcheng, Zhai Dacheng, Yang Xianwan. Effects of addition of rare earth on properties and structures of Ni - W - B - SiC composite coatings [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(4): 538~541
- [36] 尹邦跃. 纳米时代 [M]. 北京: 中国轻工业出版社. 2001. 13~15
- [37] 蒋斌, 徐滨士, 董世运, 王红美. 纳米复合镀层的研究现状 [J]. 材料保护, 2002, 35(6): 1~3
- [38] 李声泽. 纳米电沉积技术最新发展简介 [J]. 中国电镀材料信息, 2002, 2(1): 1~3
- [39] 顾宝珊, 纪晓春, 张启富, 等. 化学镀镍 - 磷 - 超微金刚石复合镀层初探 [J]. 电镀与精饰, 1999, 21(5): 9~11
- [40] Mandich N V, Dennis J K. Codeposition of nano-diamonds with chromium [J]. Metal Finishing, 2001, 99(6): 117~119
- [41] Benea L, Bonora P L. Composite electrodeposition to obtain nanostructured coatings [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(7): 461~465
- [42] Zimmerman A F. Coposite Ni - SiC Nano-coating by Electrodeposition [M]. AESF SUR/FIN, 2001
- [43] 程森, 王昆林, 赵高敏. 纳米 SiC 复合镀层制备工艺的研究 [J]. 材料保护, 2002, 35(8): 24~26
- [44] X H Chen, F Q Cheng, S L Li, L P Zhou, D Y Li. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes [J]. Surface and Coatings Technology. 2002, 155: 274~278
- [45] 王健雄, 陈小华. 碳纳米管镍基复合镀层材料耐腐蚀性的初步研究 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(1): 6~9
- [46] 张玉峰. 复合刷镀纳米 Ni - ZrO₂ 高温耐磨性的研究 [J]. 电镀与涂饰, 2002, 19(4): 18~21
- [47] 徐滨士, 董世运, 马世宁, 王红美. N - Al₂O₃^P/Ni 复合刷镀层的组织和摩擦磨损特性 [J]. 材料保护, 2002, 35(6): 6~8
- [48] 黄新民, 谢跃勤, 吴玉程, 等. Ni - P - 纳米 TiO₂ 微粒化学复合镀层的摩擦特性 [J]. 电镀与精饰, 2001, 23(5): 1~4

- [49] 黄新民, 吴玉程, 郑玉春, 等. 表面活性剂对复合镀层中 TiO₂ 纳米颗粒分散性的影响 [J]. 表面技术, 1999, 28(6): 10~12
- [50] 刘先黎. Ni - 纳米 FeS 复合镀层耐磨性的研究 [J]. 电刷镀技术, 2001, (1): 9~11
- [51] 张玉峰. Ni-P-纳米 Si₃N₄ 微粒复合刷镀工艺研究 [J]. 电镀与精饰, 2001, 23(6): 5~7
- [52] 专家访谈. 徐滨士院士谈纳米表面工程 [J]. 中国表面工程, 2002, 55(2): 47~50
- [53] 欧忠文. 纳米材料在表面工程中应用的研究进展 [J]. 中国表面工程, 2000, 23 (2): 5~8
- [54] 吴元康, 余焜, 熊晓辉, 于海梁. 纳米晶金刚石织构粒子增强银基电接触复合镀层的研究 [J]. 中国电镀材料信息, 2002, 2(6): 64~68
- [55] Pierre-Antoine Gay, Patrice Bercot, Jacques Pagetti. Electrodeposition and characterisation of Ag - ZrO₂ electroplated coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 140: 147~154
- [56] Sun Kyu Kim, Hong Jae Yoo. Formation of bilayer Ni - SiC composite coatings by electrodeposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108 - 109: 564~569
- [57] Orlovskaya L, Medeliene V, et al. Electrodeposition of multilayer cobalt-silicon carbide composite coatings from a single bath [J]. Bull Electrochem, 2001, 17 (8): 371~377
- [58] Q Zhao, Y Liu, H Müller - Steinhagen, G Liu. Graded Ni - P - PTFE coatings and their potential applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 279~284
- [59] 王宏智, 张卫国, 姚素薇. 电沉积梯度功能材料的研究进展 [J]. 电镀与环保, 2001, 21(3): 1~4
- [60] 文明芬, 刘晓冰, 张晶, 杨继红. 功能梯度材料的新型制备法——多层复合镀 [J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(1): 44~46
- [61] 方景礼, 惠文华. 刷镀技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1987. 12~29
- [62] 李获. 电化学原理 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1989. 278~284
- [63] J C Fletcher. NASA [P]. US Patent: 3810829, 1974 - 05
- [64] C Bocking, B Cameron. The use of high speed selective jet electrodeposition of gold for the plating of connectors [J]. Trans IMF, 1994, 72 (1): 33~35
- [65] C C Bocking, Laser enhanced and high speed jet selective electrodeposition [J]. Trans IMF, 1988, 66: 50~53
- [66] C C Bocking. Application of jet electrodeposited gold in electronic connectors [A]. Proc 59 th Intl Conf on Surf Fin [C]. New York, A wiley - Inerscience Publication, 1991. 51~54
- [67] C Bocking, B Cameron. The use of high speed delective jet electrodeposition of gold for the plating of connectors [J]. Trans Inst Met Finish, 1994, 72(1) : 33~36
- [68] 熊毅, 荆天辅. 高速喷射电沉积镍工艺研究 [J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(5): 1~3
- [69] 熊毅, 荆天辅. 喷射电沉积纳米晶镍的研究 [J]. 电镀与精饰, 2000, 22(5): 1~4
- [70] 熊毅, 荆天辅. 脉冲喷射电沉积镍工艺研究 [J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(6): 11~14

Research and Development Trends of Electrodeposited Multifunctional Composite Materials

Guo Zhongcheng, Zhu Xiaoyun, Yang Xianwan

(Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

[Abstract] Research and development trends of electrodeposited multifunctional composite materials are reviewed at home and abroad, including polybasic composite electrodeposition, pulse composite electrodeposition, pulse jet electrodeposition, electrodeposition of nano-powders and functional gradient materials. Results show that wear resistance, corrosion resistance and anti-high temperature oxidation of these kinds of composite coatings are much better than those of traditional single metal coatings, alloy coatings and their composite coatings. They will have wide application prospects in the future.

[Key words] electrodeposition; composite coatings; nano-powders; functional gradient materials; pulse jet