

纳米颗粒复合电刷镀液制备方法的研究

Study on Preparing Methods for Nanoparticle
Composite Electro-brush
Plating Solution

胡振峰, 徐滨士, 董世运

(装甲兵工程学院 装备再制造

技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

HU Zhen-feng, XU Bin-shi, DONG Shi-yun

(National Key Laboratory for Remanufacturing,

Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

摘要: 本研究通过采用高能机械化学法对其进行分散。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更多的处在纳米数量级, 并可长时间悬浮(20h 以上), 长时间(30 天)静置后镀液中颗粒仍有大部分处在纳米级。所制备的复合镀层中纳米颗粒含量较高; 镀层的表面均匀、致密、平整; 镀层的显微硬度也提高了 15% ~ 30%。

关键词: 电刷镀; 纳米颗粒; 分散方法

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)10-0072-04

Abstract: A new composite method, named high-energy-mechanical and chemical method (HEMCM), was used to deconcentrate the ceramic nanoparticles within metal matrix solution. Comparing with the other methods, such as supersonic method, mechanical method or chemical method, much more nanoparticles were in nanometer scale in the composite solution after prepared by HEMCM. And the nanoparticles can suspend steadily as longer as twenty hours. Furthermore, most of the particles in composite solution were in nanometer scale after one month. What's more, the proportion of nanoparticles is much higher in the coating prepared by this method. The surface of the coating is even, compact and smooth. The micro-hardness increases by 15%~30%.

Key words: eletro-brush plating; nanoparticle; deconcentrating method

复合电镀就是在电解质溶液中加入一种或数种不溶性固体颗粒, 在金属离子被还原的同时, 将不溶性的固体颗粒均匀的夹杂到金属镀层中的过程^[1]。在电镀、化学镀及电刷镀中加入直径较小的固体颗粒能获得比普通复合镀层高的硬度、耐磨性、减摩性^[2~7]。但由于其加入的固体颗粒多为微米级, 镀层性能受到了一定的限制。纳米颗粒具有不同于微观和宏观物质的许多介观特性, 使其具有比普通材料高得多的强度与硬度, 展现了广阔的应用前景。但是, 纳米颗粒在镀液中的分散和稳定一直是制约和影响纳米复合镀技术得到广泛应用的一个重要原因。

本工作采用不同方法制备了含有 $n-Al_2O_3$ 和 $n-SiO_2$ 颗粒的复合电刷镀液, 并对其分散效果从镀液的分散性和稳定性、镀层中纳米颗粒含量、表面形貌和显微硬度等方面进行对比研究。

1 实验材料和方法

电刷镀液主要成分为硫酸镍、柠檬酸铵、醋酸铵、氨水和添加剂, 所采用药品均为分析纯, 以蒸馏水配制。所添加纳米颗粒的物理特性如表 1 所示, 形貌如图 1 所示。由图 1 可以看出, 纳米颗粒呈明显的团聚状态, 因此必须进行分散处理。本研究采用的分散方法有超声波法、机械搅拌法、化学法和高能机械化学法。试样为 40mm × 100mm 的 45 钢板, 电刷镀的工

表 1 纳米颗粒材料的物理特性

Table 1 Physical characteristics of the nanoparticle materials				
Nanoparticle	Specific area /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Size/ nm	Shape	Purity
Al_2O_3	288-310	< 50	Multihole	> 99 %
SiO_2	326-348	30-50	Sphericity	> 98 %

艺为:电净 强活化 弱活化 特镍打底 镀复合镀层。镀复合镀层的电压为 12V, 镀笔运动速度 10~14m/ min, 刷镀时间 25min。

复合镀液的分散效果通过测量镀液中的纳米颗粒粒度分布(采用 Mastersizer S 型粒度分析仪)和镀层

静置出现分层时间(沉降法)进行评价。并通过测量镀层中的纳米颗粒共析量(采用 JSM-840 型扫描电镜自带的能谱仪 EDS)、表面形貌(采用 JSM-840 型扫描电镜)和显微硬度(采用 MT-3 型显微硬度计)来研究分散方法对复合镀层组织和性能的影响。

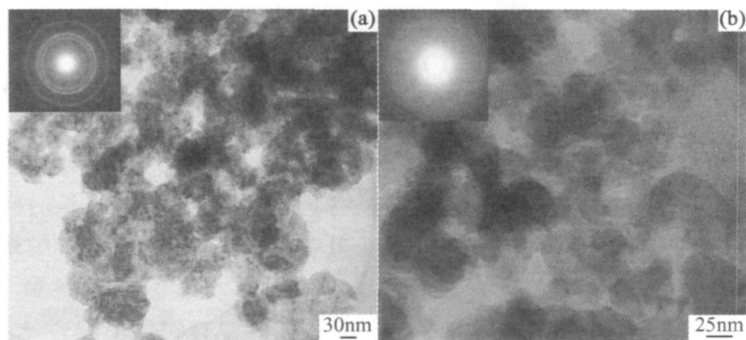


图1 纳米颗粒材料的 TEM 像 (a) $n\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $n\text{-SiO}_2$
Fig. 1 TEM micrographs of nanoparticle materials (a) $n\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $n\text{-SiO}_2$

2 实验结果与分析

2.1 分散方法对镀液稳定性的影响

纳米颗粒在溶液分散系中的稳定性包括两方面的内容:一是纳米颗粒在溶液中的沉降速度,若纳米颗粒沉降速度慢,则可以认为纳米颗粒在液相中的悬浮时间长,分散体系的稳定性好;二是纳米颗粒在分散系中若粒径不随时间的增加而增大,可以认为分散系的稳定性好。为了评价高能机械化学法分散效果,本研究采用了超声波分散法、机械搅拌分散法、化学方法和高能机械化学法进行了对比实验,如图 2 和图 3 所示。镀液中纳米颗粒含量均为 20g/ L。

图 2 为用几种分散方法处理后,复合镀液体系在沉降实验过程中镀液出现明显分层的时间。明显分层的界定是,在 50mL 的具塞量筒中分别加入所制备的镀液并达到最大刻度(50mL),静至观察至溶液上部出现 2mL 澄清层。由图 2 可见,超声波分散法和机械搅拌法的效果较差,悬浮时间分别只有 0.5h 和 0.7h 复合镀液就开始出现明显分层,化学方法的悬浮时间为 2h,而高能机械化学法的效果最为显著,稳定悬浮时间可达到 20h 以上。

除了用沉降法从宏观上对复合镀液的分散效果进行评定外,纳米颗粒在液相中的粒径分布是另一表征纳米颗粒分散效果的重要参数。本研究测试了经复合分散方法处理后复合镀液中纳米颗粒的粒径分布。

图 3 为不同分散方法处理后的 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 镀液,立即测量与保存 30 天后测量镀液中纳米级颗粒的含量。由图 3 可见,超声波和机械搅拌处理后镀液中纳

米级颗粒质量分数可以达到 5.21% 和 12.46%, 30 天后为 3.37% 和 6.22%。化学方法处理后虽然只有 1.12%, 但保存 30 天后几乎不变。而经高能机械化学法处理后的镀液当时纳米级颗粒含量达到了 88.54%, 30 天后依然能保持在 63.33%。

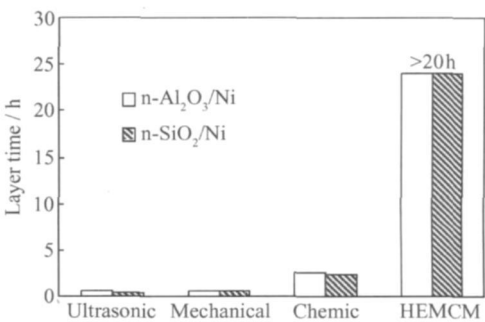


图 2 不同分散方法的沉降时间
Fig. 2 Layer time of solution by different deconcentrating methods

超声波分散是利用超声空化时产生的局部高温、高压或冲击波和微射流等,可较大幅度的弱化纳米颗粒间的纳米作用能,有效地防止纳米颗粒的团聚。超声波作用于复合镀液体系时,会产生一定的能量释放,可在一定程度上弱化纳米颗粒之间的相互作用能;同时,由超声波造成的振动可使纳米颗粒表面得到一定程度的润湿,有利于镀液中的羧基离子在纳米颗粒表面吸附,形成双电层。因此,超声波分散法具有一定的作用。但在超声波处理过程中,产生的热能和机械能使纳米颗粒之间的碰撞几率增加,导致一部分纳米颗

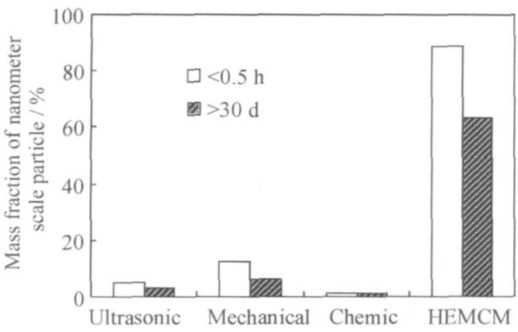


图3 不同分散方法后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 镀液中纳米级颗粒含量
Fig. 3 The particle content of nanometer scale in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ solution by different deconcentrating methods

粒进一步团聚。在本研究中,复合镀液经超声波处理后,在烧杯的底部纳米颗粒已沉积成块状,说明已产生团聚。因此,在沉降实验中,超声波处理效果较差,在重力场作用下很快发生沉淀。

机械搅拌分散主要是借助外界剪切力或撞击力等使纳米颗粒在介质中充分分散,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,因此其分散程度要好于超声波分散。

化学方法分散是在镀液配制中加入高分子聚合物分散剂 LMG-1(自行制备)并进行简单的搅拌,因此它实际上是一种复配分散剂分散法,复配分散剂主要是镀液中的羧酸铵盐(柠檬酸铵、醋酸铵、草酸铵),复配分散剂是分散剂 LMG-1。它们的羧基在镀液中大部分以羧酸根负离子形式存在。当与溶液中的纳米颗粒(团聚体)接触时,分散剂分子(大骨架负离子)通过物理的和化学的作用锚固在纳米颗粒表面。因此,加入分散剂 LMG-1 后,一方面使纳米颗粒表面所带负电荷大大增加,既增加了纳米颗粒的 Zeta 电位,从而使带相同负电荷的颗粒间保持较大斥力而彼此分散开来;另一方面由于大骨架分子的空间位阻作用,而使镀液中颗粒的稳定性提高。但是由于光靠复配分散剂的单一作用无法使纳米颗粒的团聚体特别是硬团聚体打开,所以虽稳定性较前两种分散方法有所提高,但其分散性却最差,大粒径的团聚体在重力场作用下也很快发生沉淀。

本研究采用的高能机械化学法综合了机械法和化学法两方面的作用。纳米颗粒与溶液中的分散剂在机械与化学作用的共同影响下,产生一系列物理、化学变化。机械作用将纳米颗粒的团聚体打开一部分,由于摩擦和振动等产生一定的温升,使纳米颗粒被分散剂中的有机基团等充分润湿,有利于降低颗粒表面自由

能,使纳米颗粒表面活性中心与镀液之间的物理、化学作用增强;纳米颗粒表面与这些基团形成比较稳定的物理吸附或一定程度的化学键合,从而在纳米颗粒表面构成双电层,使纳米颗粒之间产生静电斥力;同时,吸附在纳米颗粒表面的大骨架有机基团在纳米颗粒表面产生空间位阻作用。两方面的协同作用强化了纳米颗粒之间的排斥作用,使纳米颗粒在镀液中易于分散并将已打开后的颗粒较稳定的悬浮在镀液中。

因此经复合分散法处理后,复合镀液外观均匀,纳米量级颗粒含量显著增加,粒径分布范围变窄,稳定悬浮时间显著提高,并可长时间保存。

2.2 分散方法对镀层中纳米颗粒含量的影响

表 2 列出了纳米颗粒分别在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 和 $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀层中的含量。从表中可以看出镀液经高能机械化学法处理后复合镀层中纳米颗粒的含量处于 1.5% ~ 2.5% (质量分数) 范围内,而经机械搅拌处理后的处于 0.7% ~ 1.7%,后者明显低于前者。

由于高能机械化学法处理后镀液中纳米颗粒分散较好,且纳米颗粒粒径大多数处于 100nm 以下,纳米级颗粒含量比机械搅拌法高得多(见图 3),这些小的颗粒在共沉积过程中更易于被金属镍原子包裹。机械搅拌法使纳米颗粒在镀液中分布不均匀,颗粒存在一定的团聚,粒径比较粗大,它们与阴极碰撞并发生吸附并被有效包埋的几率较小,且更容易被运动的镀笔和流动的镀液所带走。因此,两方面的共同作用使高能机械化学法处理后的镀液所得镀层的纳米颗粒含量较高,而机械搅拌后所得镀层的纳米颗粒含量较低。

表 2 纳米颗粒复合电刷镀镍基镀层中
纳米颗粒的质量分数/%

Table 2 Nanoparticle content in the composite coatings/%			
Coating		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$	$\alpha\text{-SiO}_2/\text{Ni}$
Method	HEMCM	2.596	1.542
	Mechanical	1.710	0.771

2.3 分散方法对镀层表面形貌的影响

制备纳米颗粒复合电刷镀液的最终目的是要得到含纳米颗粒的复合电刷镀层。因此不同分散方法的分散效果也要通过镀层的质量来检验。而镀层的表面形貌就是检验镀层质量的重要方面。

为了探讨分散方法对镀层表面形貌的影响,本研究采用机械搅拌和高能机械化学法分别制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 和 $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ 复合镀液,并对其在相同工艺条件下制备的刷镀层的表面形貌进行了研究,如图 4

所示。镀液中颗粒含量均为 20g/L。从图 4 可以看出,经高能机械化学法处理后,所得镀层的表面形貌比较细小、均匀、致密、平整,而机械搅拌法处理后所得镀层的表面形貌比较粗大,不均匀,比较疏松,表面起伏较大。由于经高能机械化学法处理后,镀液中小于 100nm 的纳米颗粒含量相对较多(见图 3),团聚体较

少,共沉积到复合镀层中的粒径较小的纳米颗粒也较多(见表 2),因而作为晶核的纳米颗粒和阻碍晶粒长大的纳米颗粒数量较多,镀层的细化作用比较显著。镀层表面形貌对比结果表明,采用高能机械化学法可获得刷镀层表面质量比较理想的纳米颗粒电刷镀复合电刷镀液。

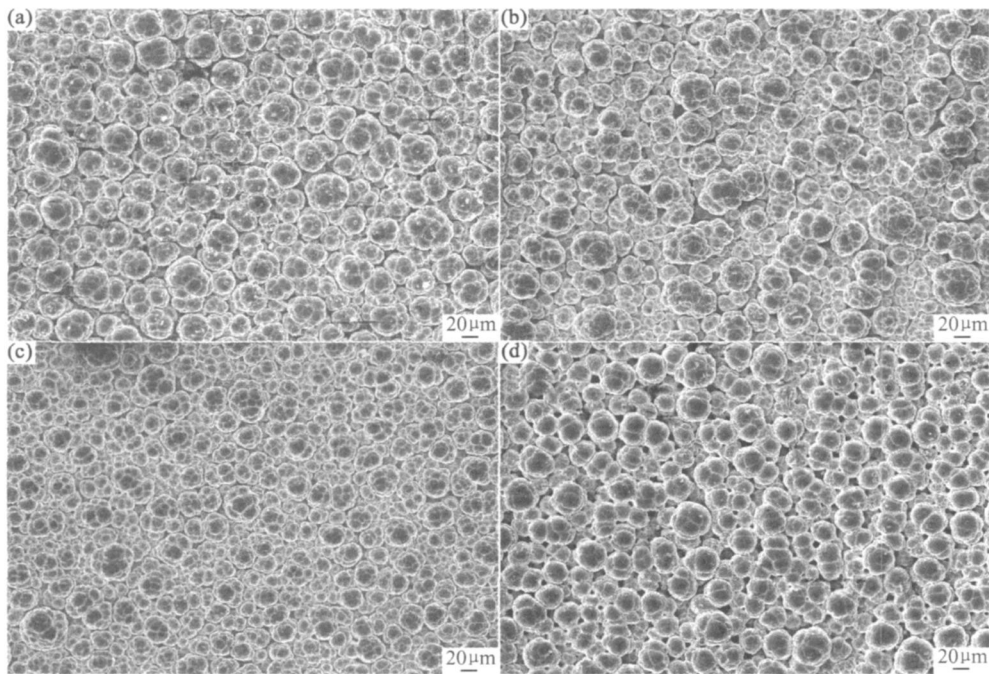


图 4 几种镍基纳米颗粒复合电刷镀层表面形貌 (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (高能机械化学法); (b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (机械搅拌法); (c) $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (高能机械化学法); (d) $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (机械搅拌法)

Fig. 4 Surface morphology of composite coatings (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (HEMCM); (b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (mechanical method); (c) $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (HEMCM); (d) $\alpha\text{-SiO}_2/\text{Ni}$ (mechanical method)

2.4 分散方法对镀层显微硬度的影响

图 5 是不同处理方法得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 复合镀液制备的镀层的显微硬度图。由图 5 可以看出,采用高能机械化学法处理制备的镀液的镀层的显微硬度最

高,超声波和化学方法最差。这是由于不同处理方法得到的复合镀液中纳米级颗粒含量不同(见图 3),进而镀液中颗粒的数量也不同。在相同的工艺条件下,金属晶粒的生长过程与纳米颗粒的大小、含量有关。镀液中纳米颗粒越小,含量越高,复合刷镀层中的沉积量越高,表面越均匀、细密,镀层质量越好(见图 4)。其原因在于:一是小粒径颗粒越多,与镀层表面碰撞的频率则越大,发生有效碰撞的几率也随之增加;二是纳米颗粒粒径越小,其表面自由能越大,与镀层表面相互作用越强,被电极捕获的几率越大;三是纳米颗粒粒径越小,越容易被沉积的基质金属包覆。因此纳米颗粒的沉积量也就越大越均匀,镀层的质量也就越好。

3 结论

(1) 提出了高能机械化学分散方法,较好地解决了
(下转第 80 页)

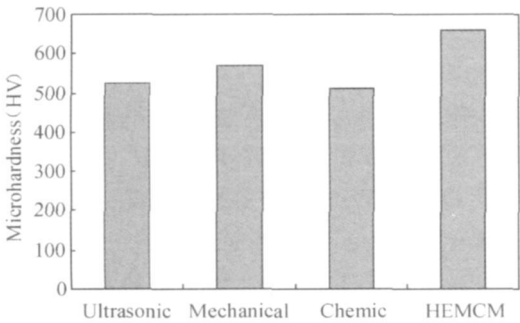


图 5 不同处理方法 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 镀层的显微硬度 (20 • gL⁻¹)

Fig. 5 The microhardness of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ coating prepared by different solutions with different deconcentrating methods(20g • l⁻¹)

- 302.

- [15] TSAI T C, CHUANG T H. Role of grain size in the stress corrosion cracking of 7475 aluminum alloy [J]. Mater Sci Eng A, 1997, 225(4): 135- 144.
- [16] TSAI T C, CHANG J C, CHUANG T H. Stress corrosion cracking of superplastically formed 7475 aluminum alloy [J]. Metall Mater Trans A, 1997, 28(6): 2113- 2121.
- [17] SINGH P M, LEWANDOWSKI J J. Effects of heat treatment on stress corrosion cracking of a discontinuously reinforced aluminum (DRA) 7xxx alloy during slow strain rate testing [J]. Scr Metall Mater, 1995, 33(5): 1393- 1399.
- [18] PARKINS R N, SINGH P M. Stress corrosion crack coalescence [J]. Corrosion, 1990, 46(3): 485- 499.
- [19] TANGUY D, BAYLE B, DIF R, et al. Hydrogen effects during SCC propagation of Al-5Mg in 30g/L NaCl solutions [J]. Mater Sci Forum, 2000, 331- 337: 1659- 1664.
- [20] SPEIDEL M O. Stress corrosion cracking of aluminum alloys [J]. Metall Trans A, 1975, 6(6): 631- 650.
- [21] DORWARD R C, HASSE K R. Flaw growth in high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys exposed to stress corrosion environments [J]. Corrosion, 1978, 34(4): 386- 395.
- [22] STALEY J T. Stress corrosion cracking of rapidly solidified magnesium-aluminum alloys [J]. Metall Trans A, 1975, 8(3): 631- 657.
- [23] HASSE K R, DORWARD R C. Long-term marine atmospheric stress corrosion tests on high-strength AlZnMgCu alloys [J]. Corrosion, 1986, 42(5): 663- 669.
- [24] DORWARD R C, HASSE K R. On tensile properties and SCC resistance of Al-Zn-Mg-Cu system alloys [J]. Corros Sci, 1982,

22(3): 251- 257.

- [25] MAITRA S. Determination of stress corrosion cracking of Al-Cu-Mg alloys by slow strain rate and alternate immersion testing [J]. Corrosion, 1981, 37(1): 98- 103.
- [26] LI Xiao-mei, STARINK M J. Analysis of precipitation and dissolution in overaged 7xxx aluminum alloys using DSC [J]. Mater Sci Forum, 2000, 331- 337: 1071- 1076.
- [27] RIONTINO G, ABIS S, MENGUCI P. DSC investigation of natural ageing in high copper AlCuMg alloys [J]. Mater Sci Forum, 2000, 331- 337: 1025- 1030.
- [28] DEIASI R, ADLER P N. Calorimetric studies of 7000 series aluminum alloys: I. Matrix precipitate characterization of 7075 II. Comparison of 7075, 7050, and RX720 alloys [J]. Metall Trans A, 1977, 8(6): 1177- 1190.
- [29] ASTM E1004- 2002, Standard practice for determining electrical conductivity using the electromagnetic (eddy-current) method [S].
- [30] ROBINSON J S, CUDD R L. Electrical conductivity variations in X2096, 8090, 7010 and an experimental aluminium lithium alloy [J]. Mater Sci Forum, 2000, 331- 337: 971- 976.
- [31] COOPER K R, YOUNG L M, GANGLOFF R P, et al. The electrode potential dependence of environment-assisted cracking of AA7050 [J]. Mater Sci Forum, 2000, 331- 337: 1625- 1634.

收稿日期: 2006-06-02; 修订日期: 2006-12-24

作者简介: 刘继华(1969-), 男, 讲师, 博士, 现从事材料腐蚀及防护研究, 联系地址: 上海工程技术大学材料工程学院(201620)。

(上接第 75 页)

液相中纳米颗粒的分散性和长效稳定性。通过与其它分散方法对比发现, 采用该方法制备的纳米颗粒复合电刷镀液外观均匀, 粒径在 100nm 以下的纳米颗粒含量高, 粒径分布范围变窄, 稳定悬浮时间可达 20h 以上, 并可长时间保存。

(2) 制备的复合镀层中纳米颗粒的含量较高, 可达 1.5% ~ 2.5%。

(3) 制备的复合镀层的表面形貌比较细小、均匀、致密、平整。

(4) 制备的复合镀层的显微硬度高于其它分散方法制备镀层硬度 15% ~ 30%。因此, 高能机械化学法是制备纳米颗粒复合电刷镀液的比较理想的方法。

参考文献

- [1] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [2] 徐龙堂, 徐滨士, 周美玲, 等. 电刷镀镍/镍包纳米 Al₂O₃ 颗粒复合镀层微动磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2001, 21(1): 24- 27.

- [3] 蒋斌, 徐滨士, 董世运, 等. Al₂O₃/Ni 复合镀层的组织与滑动磨损性能研究 [J]. 材料工程, 2002, (9): 33- 36.

- [4] ELIZABETH J. Selective electrodeposition of nanoparticulates into metal matrices [J]. Nano Letters, 2001, 1(8): 413- 416.
- [5] MÜLLER B, FERKEL H. Al₂O₃-nanoparticle distribution in plated nickel composite films [J]. Nano Structured Materials, 1998, 10(8): 1285- 1288.
- [6] 杨冬青, 张华堂, 佟晓辉, 等. 纳米金刚石复合镀铬层磨粒磨损特性的研究 [J]. 摩擦学报, 2002, (4): 204- 206.
- [7] FERKEL H, MÜLLER B, RIEHEMANN W. Electrodeposition of particle-strengthened nickel films [J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 234- 236: 474- 476.

基金项目: 国家 973 项目 (G1999065009); 国家自然科学基金重点项目 (50235030); 中英政府科技合作基金项目 (2002/ 209M3)

收稿日期: 2006-06-12; 修订日期: 2007-01-10

作者简介: 胡振峰(1976-), 男, 博士生, 主要从事表面工程技术方面的研究, 联系地址: 北京市丰台区长辛店杜家坎 21 号装甲兵工程学院院士办(100072)。