

镍基与铜基碳化硅复合镀层制备技术发展现状

曹琳, 李双建, 王永喆, 张鹏*, 王启伟*

(暨南大学先进耐磨蚀及功能材料研究院, 广州 510632)

摘要: 碳化硅 (SiC) 纳米复合镀层可以改善材料的耐磨性能, 是代硬铬电镀的理想替代技术, 本文对 SiC 复合电镀广泛使用的 Ni 基及 Cu 基复合电沉积制备工艺在耐磨方面的应用进行了概述, 对 Ni、Cu 单金属及其合金为主的基质金属进行了评价和总结, 在此基础上, 重点综述了近年来 SiC 复合电沉积技术的研究进展, 包括单一 SiC 颗粒及与其他复合颗粒沉积, 对其中的规律进行了总结。最后展望了 SiC 复合电沉积技术的发展方向。

关键词: 复合电沉积; SiC 复合镀层; Ni 基; Cu 基

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2020)06-0001-10

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.02.001

Research Status and Fabrication of Nickel, Copper Matrix SiC Composite Coatings

Lin Cao, Shuangjian Li, Yongzhe Wang, Peng Zhang*, Qiwei Wang*

(Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Materials, Guangzhou 510632)

Abstract: SiC nanometer composite coating can improve the wear resistance of material, which is an ideal alternative of hard chromium plating technology. The preparation technology of SiC composite plating with Ni and Cu matrix composite electrodeposition were summarized in the application of wear-resisting. Ni, Cu and their alloy metal matrix were evaluated and summarized. And on this basis, the research progress of SiC composite electrodeposition technology in recent years is reviewed. The research progress includes single SiC particles and other composite SiC particles. Finally, the development trend of SiC composite electrodeposition technology was prospected.

Key words: Composite electrode position; SiC composite coating; Nickel matrix; Copper matrix

0 引言

技术的发展对工程部件的保护性涂层提出了很高的要求, 例如耐腐蚀性和摩擦学性能。通过电沉积技术制备的纯金属或金属基体涂层可提高工程部件的表面性能, 并提高其在汽车, 航空航天和许多其他工业领域中的应用。随着纳米技术

的快速发展, 利用纳米复合电沉积的方法制备纳米复合镀层也成为了国内外科学工作者的研究热点。纳米复合电沉积是利用电化学方法, 将一种或几种不溶性纳米固体颗粒混入单金属或合金电镀液中, 共沉积作用使得纳米颗粒嵌入基体镀层中, 使固体颗粒与金属离子共沉积而形成纳米复合镀层的一种沉积技术^[1-3]。纳米复合电沉积方法

第一作者: 曹琳 (1993-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 张鹏 (1983-), 男, 博士, 讲师, Email: tzhangpeng@jnu.edu.cn; 王启伟 (1977-), 男, 博士, 副研究员, Email: 33371638@qq.com。

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB2002000)。

十分灵活、成本低、沉积效率高、与基底材料的粘结性好,被认为是生产复合涂层的重要技术。

复合镀层的基本成分包含两类:一类是通过还原反应而形成镀层的基质金属;另一类则为不溶性固体颗粒。当前,许多纳米颗粒被用作增强涂层性能的增强相。复合镀层属于金属基复合材料,由基质金属和第二相颗粒构成的复合镀层,兼具有基质金属与固体颗粒两类物质的综合性能。例如, SiC、 Al_2O_3 等材料硬度很高,耐磨性很好,但它们的抗拉强度低,抗冲击能力差,不易加工成型。若通过复合电镀把 SiC、 Al_2O_3 等颗粒镶嵌在镀镍层之中,制成各种磨具,则能在很大程度上克服这些粉体的缺点,保持并发扬其耐磨的优点^[2,3]。当复合颗粒的尺度达到纳米量级而成为纳米镀层时,还可以利用纳米颗粒本身具有的表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,获得多功能的复合镀层,使纳米镀层的功能特性得到大幅度提升。

复合镀层出现前期,主要采用 Fe、Zn、Cr、Cd、Au、Ag、Pb、Sn、In、Pd 等单金属,随着研究的深入,基质金属的选择不再是单一的金属物质, Cu-Zn、Cu-Sn、Ni-Fe、Sn-Pb 等合金也开展了很多研究,但 Ni 基及 Cu 基复合镀层的研究一直处于主导地位^[3-8]。硬质氧化物如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 , 或硬质合金颗粒 SiC、WC、甚至金刚石或者碳纳米管(CNT)一般会被用作第二相。随着共沉积过程中金属离子的还原,添加到电解质中的不溶性颗粒被捕获并掩埋在基底涂层中。从增强颗粒的使用情况来看, SiC 由于其高硬度和优异的摩擦学性能始终占据着主导地位。关于 SiC 颗粒掺入的影响已经进行了许多研究。粒径的减小对涂层的综合性能会有更为有益的影响。但是由于纳米尺寸的颗粒在电解质中更容易发生凝聚,因此纳米尺寸的颗粒比微米尺寸的颗粒更难通过共沉积形成复合涂层。

纳米颗粒的添加不会影响基体的晶体结构和本质特征,但会影响晶粒度以及镀层中各组分的含量^[5,6,10]。弥散强化、细晶强化及位错强化为纳米颗粒对镀层的强化作用的主要来源。相信随着复合镀层研究的深入和扩展以及应用需求的提高,

复合镀层无论在成分种类上还是在功能应用上都将有更广阔的前景。目前 Ni 基、Cu 基复合镀层是研究最广泛的两种涂层。Ni 基复合镀层研究最早,应用广泛,但目前 Ni 基复合镀层主要应用还是作为耐磨镀层及高温氧化腐蚀镀层。与 Ni 基相比, Cu 基复合镀层的研究就比较少,主要用于耐磨镀层使用。

本文综述了近期有关 Ni 基、Cu 基及其相关二元合金为基质金属,以 SiC 为单一及复合增强颗粒的复合电沉积在耐磨应用方面的研究。

1 Ni 基复合镀层的发展

过去的几十年里,具有纳米尺寸的陶瓷颗粒嵌入金属基质的纳米复合材料被广泛的应用于机械、化学、军事和石油领域。镍基纳米复合材料可以改善金属零件的性能,比如显微硬度、机械性能和耐蚀性能。镍基复合镀层是最早开始进行研究的一类,在复合镀层研究初期,主要就是以镍等单金属为基质金属^[2-10]。从镀液来看,起初采用双镍盐溶液为母液,逐渐发展到采用 Watts 型镀液、硫酸盐型、氯化盐型、氨基磺酸镀镍等多种形式的镀液。一般来讲,在所有的镍镀液中添加复合粉体均可以使部分硬质颗粒沉积于镀层中而改变原镍镀层的性质,形成“复合”镀层。数十年的研究历程中,人们主要对固体颗粒与金属共沉积的各种工艺条件和影响因素进行了广泛的研究。如一般粉体颗粒的大小通常是 $1\mu\text{m}$ 左右的微米级微粒,现有倾向采用纳米级的粉体,用于复合电镀的不溶性固体颗粒的种类也大大地扩展了。

1.1 Ni-SiC 复合镀层

Jin^[11] 等采用磁脉冲电沉积(MPED)技术在 Q235 钢基体上制备了 Ni-SiC 纳米复合材料。镍基复合材料的耐磨性由显微硬度和微观形貌决定。较高的硬度会减少复合材料磨损质量损失。Ni-SiC 复合材料结构越致密,越可以有效抵抗外应力。而 MPED 沉积的 Ni-SiC 纳米复合材料中镍晶粒的细化机理应与复合物中嵌入的 SiC 颗粒的尺寸有关。通常,较小的 SiC 颗粒尺寸会对 Ni-SiC 纳米复合材料产生更强的细化作用。实验中分别

采用了 200nm、80nm、30nm 三种不同粒径的 SiC 颗粒, 随着 SiC 颗粒尺寸减少, Ni-SiC 纳米复合材料中的镍粒尺寸逐渐减小。对于 200nm 的 SiC 颗粒, 在受到电场和磁场作用下, 镍晶粒迅速生长。但是, 随着 SiC 颗粒细化效果的增强, SiC-80nm 复合材料中的镍晶粒尺寸减小。SiC 颗粒尺寸为 30nm 时, 观察到最强的 SiC 颗粒细化效果, 复合材料表面呈现出精细、致密且均匀的结构。另一方面, 通过磁场获得的磁流体动力学 (MHD) 效应可能不会促进大尺寸 SiC 颗粒的沉积, 但可以有效地加速小尺寸 SiC 纳米颗粒的沉积, 从而产生具有精细、致密且均匀结构的 SiC-30 nm 纳

米复合材料。不同尺寸 SiC 颗粒磨损机理如图 1 所示。随着 SiC 颗粒尺寸增加 Ni-SiC 纳米复合材料的压痕深度会加深, 当 SiC 粒径从 30nm 增加到 200nm 时, Ni-SiC 纳米复合材料的最终压痕深度分别为 15.1 μm 和 24.8 μm 。腐蚀试验 (3.5 wt% NaCl 溶液中) 24h 后, SiC-200nm、SiC-80nm 和 SiC-30nm 复合材料的失重分别为 1.67mg、1.44mg 和 0.95mg。在相同的磨损实验条件下, SiC-200nm 复合材料的质量损失最大, 而 SiC-80nm 复合材料的质量损失最小。相比之下, SiC-30nm 纳米复合材料的质量损失仅为 37.1 mg。

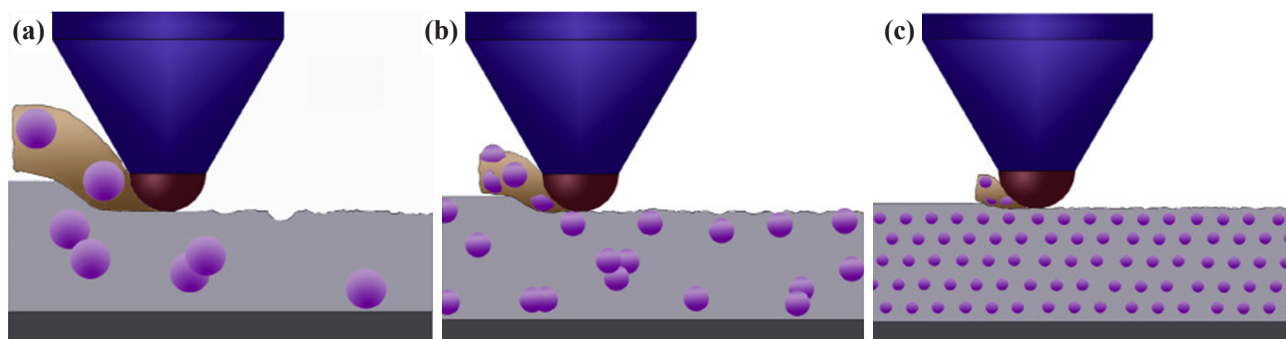


图 1 不同尺寸 SiC 颗粒的 Ni-SiC 镀层磨损机理图^[11]

Fig. 1 Wear mechanism of Ni-SiC coatings of different size SiC particles^[11]

1.2 Ni-B-SiC 复合镀层

Ahmadiyeh^[12] 等采用脉冲电镀法制备了含三甲基胺硼烷 (TMAB) 和纳米碳化硅添加剂的 Ni-B-SiC 复合镀层。研究了镀液中 SiC 颗粒的含量对制备具有高耐腐蚀性和高耐磨性的 Ni-B-SiC 复合镀层的影响。SiC 纳米粒子在 Ni-B 基体中的掺入明显改变了镀层的形貌, 从光滑的细晶粒结构变为花椰菜结构。所有镀层均具有 FCC 晶格, 其主要生长方向为 [111]。当 SiC 颗粒的数量增加从 4g/L 增加至 12g/L 时, 晶粒尺寸由 14.5nm 增长至 21.8nm, 而当硼含量下降时, 晶粒尺寸也出现增长。Ni-B-SiC 复合镀层与 Ni-B 合金镀层相比, 镀层中加入的 SiC 含量为 4~12g/L 时, 耐腐蚀性均有提高 (腐蚀介质为 3.5% NaCl)。镀层中 SiC 相的存在会导致电化学活性区减小, 可以提高复合镀层的耐蚀性。SiC 含量增加到 12g/L 时, 镀层显示出

最强的耐腐蚀性 (约 62k Ω)。Ni-B/SiC 12g/L 复合镀层孔隙率较低, 并且沉积的 SiC 颗粒形成较高的堆积结构, 展示了最好的耐磨性, 最低重量损失 (0.98mg/cm²), 摩擦系数为 0.57。

1.3 Ni-W-SiC 复合镀层

Jin^[13] 等通过脉冲电流 (PC) 电沉积法制备 Ni-W-SiC 薄膜。研究了初始 SiC 纳米粒子浓度对所制备的 Ni-W-SiC 薄膜的形貌、结构、晶体大小、显微硬度和耐蚀性的影响。结果表明, SiC 纳米粒子添加量为 9 g/L 时, Ni-W-SiC 薄膜厚度为 27.5 μm , 表面致密、光滑、均匀、无裂纹, 没有任何的孔洞或表面缺陷。9g/L SiC 纳米粒子制备得到的 Ni-W-SiC 薄膜中 SiC 含量为 7.7wt%, 平均晶体尺寸最小为 67nm, 显微硬度为 881.7 HV, SiC 纳米粒子会改变 Ni-W-SiC 薄膜的金属晶粒尺寸和显微硬度。此外, 当碳化硅浓度为

9g/L 时, 其腐蚀电流值 (在 3.5 wt% NaCl 溶液中) 最小为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, 表现出良好的耐腐蚀性能。

1.4 Ni-Co-SiC 复合镀层

Ma^[14] 等用脉冲电流电沉积法制备了 Ni-Co-SiC 纳米镀层。研究了占空比和脉冲频率对镀层表面形貌、微观结构、相结构、磨损行为和耐蚀性的影响。结果表明, 在 20% 占空比下, 在 Ni-Co-SiC 纳米镀层上形成大量小尺寸晶粒, 以提供光滑、均匀和精细的微观结构。随着占空比从 20% 增加到 60%, Ni-Co-SiC 纳米镀层中 SiC 纳米颗粒的含量从 11.2 wt% 下降到 7.4 wt%。这是因为在恒定频率下, 高的占空比表示脉冲宽度增加, 镀液中的 Ni、Co 晶粒不断向阴极移动, 金属粒子捕获 SiC 纳米粒子的可能性降低, 降低了嵌入纳米镀层中的 SiC 纳米颗粒的含量, 从而降低了 SiC 纳米颗粒对沉积镀层中金属颗粒的细化晶粒强化作用。但是, 随着脉冲频率从 100Hz 增加到 300Hz, Ni-Co-SiC 纳米镀层中 SiC 纳米颗粒的含量从 6.3wt% 增加到 9.7 wt%。脉冲频率增加可以为不溶性纳米粒子的吸附提供更多的能量, 较高的频率可以使带有 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 离子的 SiC 纳米颗粒均匀分散并掺入复合镀层中。这就导致了大量核结构的形成, 抑制镍晶粒生长。脉冲频率为 300 Hz、占空比为 20% 时制备的 Ni-Co-SiC 纳米镀层最优, SiC 在纳米镀层中分布更均匀, 镀

层平均显微硬度为 934.4 HV, 平均厚度为 43.2 μm 。300 Hz 时, Ni-Co-SiC 纳米镀层的失重仅为 17.2 mg, 具有显著的耐磨性。此外, 在 20% 占空比和 300 Hz 脉冲频率下制备的 Ni-Co-SiC 纳米镀层具有最大阻抗, 耐蚀性也最佳。

Hu^[15] 等采用电沉积辅助超重力场的方法制备了 Ni-Co/SiC 镀层, 超重力作用下溶液中的 SiC 颗粒的受力和电解液中的压力梯度如图 2 所示。研究了超重力场对镀层的表面形貌、SiC 含量、显微硬度、耐磨性和耐蚀性的影响。用超重力场获得的表面形态通常要好于在正常重力下获得的表面形态。随着超重力系数的增加, 表面形态首先变得更光滑, 然后变得粗糙。粒子沉积会导致镀层表面不平坦, 突出的峰位置上电场强度比其他位置大, 阳离子容易沉积在突出位置上, 从而沉积表面会变成凹凸不平的状态。当引入了超重力场后, 离心力在某种程度上抵消了峰值效应, 阳离子会更均匀的沉积在表面。当超重力系数超过一定阈值时 (超重力系数 ≥ 80.57), 电解质被更强烈的搅拌, 镀层变得更加粗糙。弱嵌入的 SiC 纳米颗粒会从镀层上剥落, 复合镀层中的 SiC 含量显着下降。超重力系数为 35.81 时, 镀层的表面形貌更加光滑, SiC 含量更高, 显微硬度和耐磨性也比正常重力条件下沉积的镀层有所提高。

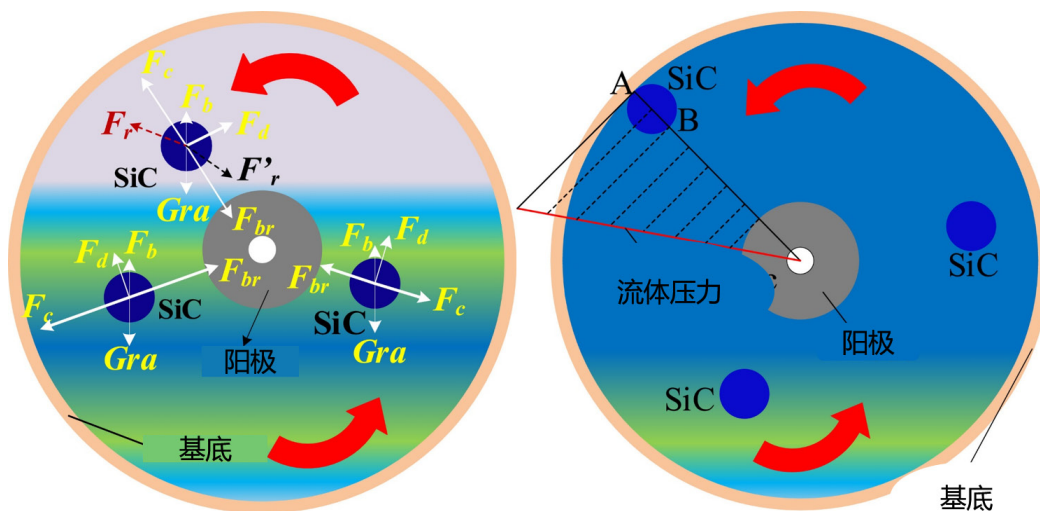


图 2 在超重力场下对溶液中 SiC 粒子进行受力和超重力场下电解质中的压力梯度^[15]

Fig.2 The force analysis of SiC particles in solution and the pressure gradient in electrolyte under the supergravity field^[15]

1.5 Ni-TiN-SiC 复合镀层

Xi^[16] 等采用脉冲电流电沉积 (PCE) 技术设计制备了 Ni/TiN-SiC 纳米镀层, 研究了脉冲电流密度对 Ni/TiN-SiC 纳米镀层的影响及复合镀层沉积机制。首先镀液中存在的镍离子吸附在 TiN 和 SiC 纳米颗粒表面, 形成大量离子云, 并悬浮在镀液中。然后, Ni^{2+} , TiN 和 SiC 纳米颗粒在电场力的作用下向阴极表面移动通过双电层和氢逸出层, Ni 沉积在阴极表面, TiN 和 SiC 纳米颗粒紧

密嵌入 Ni 镀层。结果表明, 在电流密度 4 A/dm^2 下制备的 Ni/TiN-SiC 纳米镀层中含有大量的 TiN 和 SiC 纳米颗粒, 镀层表面光滑、均匀且致密。TiN 和 SiC 纳米颗粒的平均尺寸分别为 45.9 nm 和 37.2 nm 。纳米镀层的横截面图 (图 3) 显示 Ti (19.6at%) 和 Si (12.1at%) 浓度较高。平均显微硬度为 848.5 HV , 与其他纳米镀层相比具有最高的显微硬度。磨损率仅为 13.6 mg/min , 耐磨性良好。此外, 仅观察到少量表面划痕, 表明磨损性能突出。

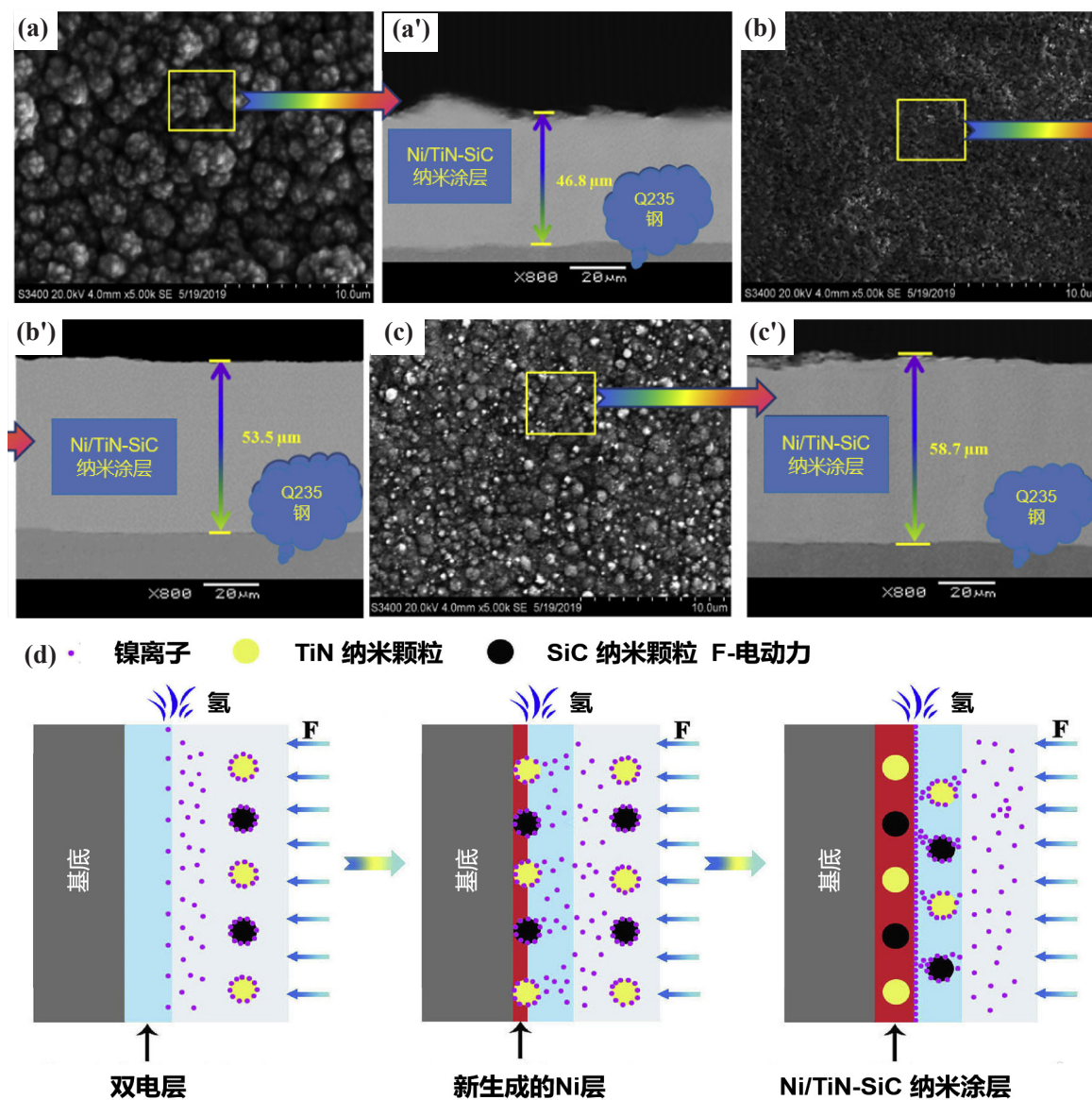


图 3 具有不同脉冲电流密度的 Ni/TiN-SiC 纳米镀层的 SEM 图像:

(a) (a') 2 A/dm^2 ; (b) (b') 4 A/dm^2 ; (c) (c') 6 A/dm^2 ; (d) Ni、TiN 纳米粒子和 SiC 纳米粒子的共沉积机制^[16]
 Fig.3 SEM of Ni/ TiN-SiC nanometer coatings with different pulse current densities: (a) (a') 2 A/dm^2 ; (b) (b') 4 A/dm^2 ; (c) (c') 6 A/dm^2 ; (d) Co-deposition mechanism of Ni, TiN and SiC nanoparticles^[16]

1.6 Ni-Mo-TiN-SiC 复合镀层

Xu^[17] 等通过在泡沫铝基材上电沉积 SiC/TiN 纳米颗粒增强的 Ni-Mo 镀层, 研究了不同沉积电压及沉积时间制备的镀层对泡沫铝的机械性能和耐腐蚀性的影响。结果表明, 沉积电压为 60V 和沉积时间为 10min 时, 镀层均匀致密, 且结合较好。SiC-TiN 双相纳米颗粒增强的 Ni-Mo 镀层具有 FCC 结构。添加 SiC-TiN 双相纳米粒子后, Ni-Mo 镀层的晶粒尺寸从 13.31 nm 减小到 12.14 nm, 增加电沉积时间可以有效地增大微晶尺寸。沉积时间增加, 机械性能得到了明显改善, 但改进效果有限。双相纳米颗粒增强 Ni-Mo-SiC-TiN 纳米复合镀层, 使得泡沫铝的耐蚀性得到了显著改善。自腐蚀电位, 点蚀电位和一次钝化电位分别正向偏移 294 mV, 99 mV 和 301 mV。双相纳米颗粒的加入明显改善了镀层的耐腐蚀性。

1.7 Ni-Co-Al₂O₃-SiC 复合镀层

Mbugua^[18] 等采用常规的电沉积技术制备了 Ni-Co-Al₂O₃-SiC 纳米复合镀层, 研究了不同 Co 浓度对复合镀层性质的影响。电解液中 Co 浓度的增加导致纳米复合镀层的显微硬度增加。镀层的耐蚀性 (3.5%NaCl 溶液) 也随着电解液中 Co 浓度的增加而显著提高。这主要是由于镀层的晶粒尺寸、化学成分、相结构和优先取向的降低。电解液中 Co 的增加对 Ni-Co-Al₂O₃-SiC 镀层的微晶尺寸有显著影响。

2 Cu 基复合镀层的发展

Cu 由于高电导率和导热率, 以及在一定温度和压力条件下的延展性, 经常被用于电子设备和热交换器中。Cu 由于其可加工性和耐蚀性, 也被广泛的用于建筑业、机械和运输等领域。但是纯铜在恶劣的环境下, 抗拉强度低、耐磨性差、腐蚀速率高。通过掺杂增强相可以提高 Cu 基复合材料的耐蚀性和耐磨性。与镍基复合镀层相比较, 铜基复合镀层的研究比较少, 较多地是研究铜基复合沉积工艺以及复合镀层的耐磨性能, 近些年来, 有人采用多级连续电镀法制造 Cu—碳纤维复合镀层, 但从工业化应用的角度看, 还有一段距离, 尚需进一步的研究和探索。从采用的镀液来看,

复合镀则多为酸性镀铜溶液, 电镀铜常用的工艺有硫酸盐镀铜、焦磷酸盐镀铜、柠檬酸盐镀铜和 HEDP 镀铜, 其中硫酸盐镀铜是电镀生产上应用最早的工艺之一^[19-24]。

2.1 Cu-SiC 复合镀层

Banthia^[19] 等通过电沉积的方法制备了铜基功能分级镀层 (FGC) (如图 4 所示)。比较了相同厚度下单层和功能分级镀层在 3.5 wt% 的 NaCl 水溶液中的腐蚀性能, 以及不同载荷 (2、5、8 和 10 N) 下发生滑动磨损的性能。

与单层 Cu (一层 60μm) 镀层相比, Cu-FGC (具有 3 层 Cu, 每层 20μm 厚) 提供了更好的阴极保护。Cu-FGC 从底部到顶部表面的晶粒尺寸逐渐减小。Cu-SiC 单层结构 (一层 60μm), Cu-SiC FGC (三层 Cu 功能分级镀层每层 12μm+ 两层 Cu-SiC 每层 12μm), 顶部的 SiC 纳米颗粒的数量从 2% 至 7vol.% 急剧增加。比较了同样厚度 (60μm) 的功能分级镀层, 其中, Cu FGC 和 Cu、Cu-SiC FGC 中单层 Cu 镀层的晶粒尺寸最小, 并且 Cu-SiC 层中 SiC 含量都为 7vol%。与单层 Cu 和 Cu-SiC 纳米复合镀层相比, 功能分级镀层的腐蚀速率和磨损速率显著降低。研究还发现, Cu、Cu-SiC FGC 比 Cu-FGC 具有更高的耐蚀性。Cu、Cu-SiC FGC 在高载荷下比 Cu-FGC 耐磨性更强, 而 Cu-FGC 在低负荷下磨损率更低。

Mirsaeed-Ghazi^[20] 等采用直流电沉积技术在纯铜基体表面制备了 Cu-SiC 纳米复合镀层, 研究了 SiC 纳米颗粒在 Cu 基体中的共沉积机理。通过考察添加剂浓度、pH 值、机械搅拌速度、温度和电流密度等电沉积参数, 研究了显微硬度的变化。在糖精浓度 1.5 g/L、pH 值 0.9、搅拌速度 200 rpm、温度 50℃和电流密度 2A/dm² 条件下, 获得的镀层形貌最佳, 显微硬度最大。与纯铜相比, Cu-SiC 纳米复合镀层的耐磨性更好。镀层的硬度和耐磨性之间存在直接关系, 较高的 SiC 含量导致复合镀层具有较高的硬度和较好的耐磨性。与裸露的 Cu 相比, 具有 Cu-SiC 纳米复合镀层的 Cu 基板耐蚀性更优。含有更多 SiC 纳米粒子的镀层减少了腐蚀介质与铜基板之间的接触面积。通过增加铜基体中纳米尺寸的 SiC (将 SiC 含量从 4.6

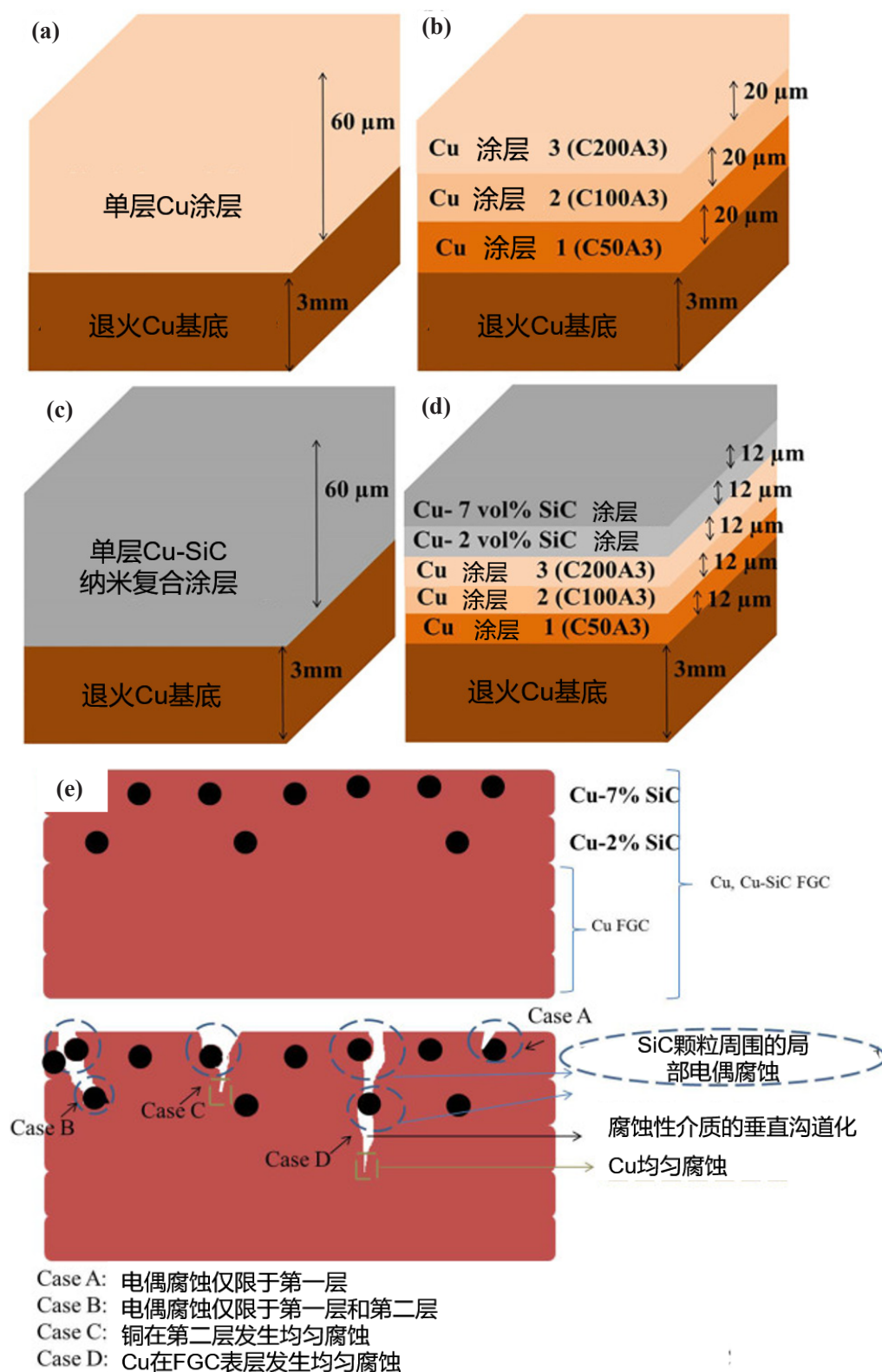


图4 基于电沉积Cu的原理图：(a) 单层Cu镀层；(b) Cu FGC；(c) 单层Cu-SiC纳米复合镀层；
(d) Cu、Cu-SiC FGC；(e) Cu-SiC FGC镀层及其腐蚀后截面示意图^[19]

Fig. 4 The schematic diagram of electrodeposited Cu: (a) single layer Cu coating; (b) Cu FGC; (c) single layer Cu-SiC nanocomposite coating; (d) Cu、Cu-SiC FGC; (e) Cu-SiC FGC coating and section diagram after corrosion^[19]

Vol% 增加到 6.7 Vol%) 可以降低纳米复合镀层的孔隙率。将更多的 SiC (SiC 含量从 6.7Vol% 增加到 10.9Vol%) 纳米颗粒结合到 Cu 基体中, 会使阴极的 H^+ 很难去除, H_2 浓度提高, SiC 颗粒无法移动, 会使得镀层结构出现更大孔隙率且不均匀。

Wu^[21] 等采用 Cu 和 SiC 纳米颗粒共沉积的方法, 研究了共沉积法微孔无缺陷填充和纳米复合材料中纳米颗粒数量可控的问题, 提出了一种新颖的微孔填充材料改性方法。研究发现 (如图 5 所示), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 对铜的电沉积有明显的抑制作用, 使用浓度为 0.35 g/

L 的 CTAB 作为抑制剂可以实现微通孔的填充; 通过调节电解液的 pH 值, 可以提高纳米颗粒的绝对 zeta 电位, 降低纳米颗粒的团聚。在电解液中加入 CTAB, 纳米复合镀层中的 SiC 纳米颗粒的含量显著增加, 因为 CTAB 改变了这些颗粒的 zeta 电位, 使其从负电位变为正电位, 有助于纳米颗粒的掺杂。脉冲直流电流的电流密度和占空比对镀层中纳米粒子的数量有很大的影响, 脉冲电流从 $0.5 A/dm^2$ 增加到 $2 A/dm^2$, SiC 含量增加。占空比从 10% 增加到 75%, 纳米复合材料中 SiC 的含量降低。

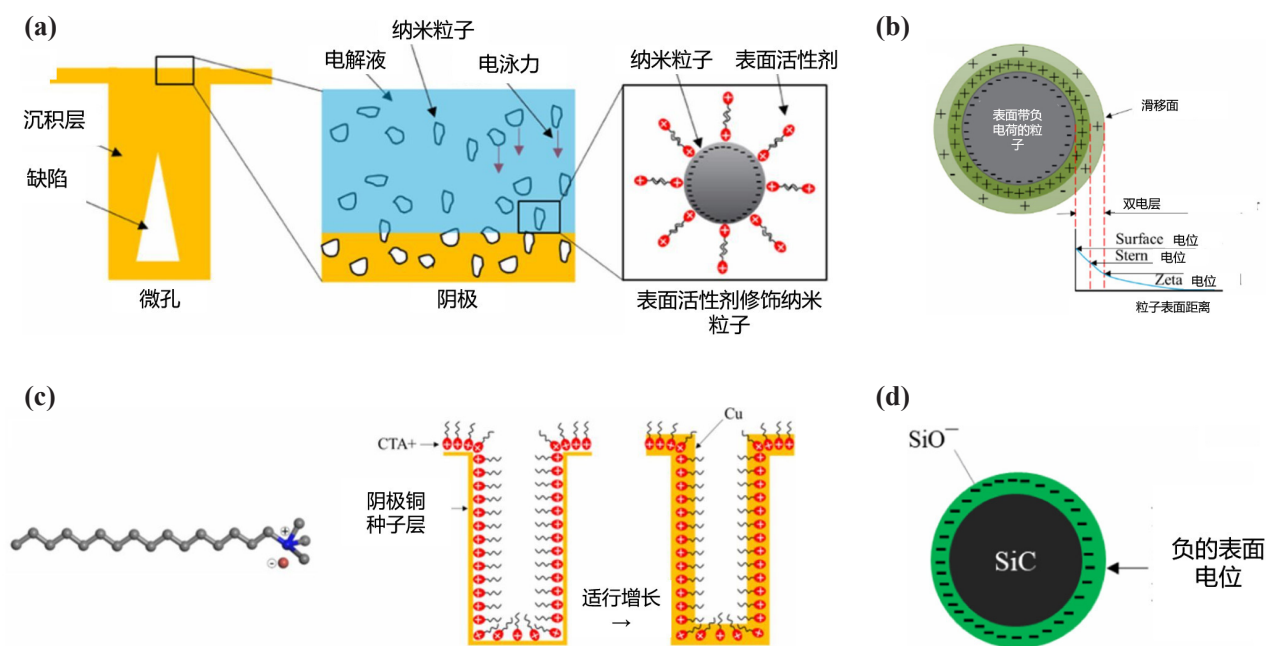


图 5(a) 金属和纳米粒子的共沉积机理图; (b) 纳米粒子 Zeta 电位示意图;
(c) CTAB 的分子结构及对电极定位的抑制作用; (d) SiC 纳米粒子表面负电位示意图^[21]

Fig.5 (a) Codeposition mechanism diagram of metals and nanoparticles; (b) schematic diagram of Zeta potential of nanoparticles; (c) molecular structure of CTAB and its inhibitory effect on electrode localization; (d) schematic diagram of negative potential on the surface of SiC nanoparticles

Banthia^[22] 等采用恒电流脉冲反向电沉积 (PRED) 方法, 在退火后的铜基体上沉积了一层功能梯度镀层 (FGC)。通过将阴极电流密度 (CCD) 从 50 逐步提高到 $200 mA/cm^2$, 在退火后的 Cu 衬底上沉积三层 Cu-FGC, 每层厚度 $20 \mu m$, 晶粒尺寸沿厚度逐渐减小。通过在 CCD 为 $200 mA/cm^2$ 的沉积过程中引入浴槽搅拌 (350 和 450 rpm),

在 Cu-FGC 上电沉积两层 SiC 纳米颗粒含量 2 和 7vol.% 的 Cu-SiC 纳米复合镀层, 由此得到由 5 层 Cu、Cu-SiC-FGC (每层 $12 \mu m$) 组成成分复合镀层。与电沉积的单层 Cu-SiC 纳米复合镀层相比, 该 Cu、Cu-SiC-FGC 复合镀层具有更高的硬度 (约 3.8 GPa)、更低的残余压应力 (约 291MPa) 和更低的表面粗糙度 (约 $0.9 \mu m$), 纳米碳化硅颗粒通过分散

强化来增强镀层的硬度。Cu-SiC-FGC 作为一种新型的电触点材料,具有良好的性能。

2.2 Ni-SiC-Cu 复合镀层

Jarżabek^[23]等研究了由电沉积 Ni、Ni-SiC、Ni-Cu 镀 SiC 共同电沉积组成的三种复合镀层力学性能。结果表明, Ni-SiC-Cu 镀层可以提高 SiC 颗粒在复合材料中的浓度。尽管 Ni-SiC、Ni-SiC-Cu 两种镀层参数相同,但含 Cu 的 Ni-SiC-Cu 镀层中 SiC 颗粒浓度为 15%,不含 Cu 镀层的 Ni-SiC 镀层中的 SiC 浓度为 10%。拉伸试验表明, Ni-SiC-Cu 试样的杨氏模量高于纯电沉积 Ni、Ni-SiC 试样。Ni-SiC-Cu 复合材料的杨氏模量为 250 ± 10 GPa。但是, Ni-SiC-Cu 复合材料的极限拉伸强度低于纯 Ni。为解释 Ni-SiC-Cu 复合材料的力学行为,探究了该复合材料界面的微观结构及其结合强度。SiC-Cu 界面光滑且质量良好,而 Cu-Ni 界面粗糙但质量良好。测试的粘结强度、法向强度和剪切强度值表明, SiC-Cu 界面较弱,这是复合材料极限抗拉强度较低的主要原因。

2.3 Cu-SiC-石墨

Mirsaeedghazi^[24]等采用脉冲电流电沉积技术制备了 Cu-SiC 和 Cu-SiC-石墨纳米复合镀层。研究了脉冲参数和镀液中石墨颗粒浓度对共沉积的影响及 Cu-SiC-石墨镀层的形貌、组成、结构、显微硬度、摩擦学行为和腐蚀性能,并与基体和 Cu-SiC 薄膜进行了比较。结果表明,获得镀层中石墨含量最高的最佳电流密度、脉冲频率和占空比分别为 $12\text{A}/\text{dm}^2$ 、15Hz 和 5%。根据 x 射线衍射结果,所有镀层均具有面心立方结构,但具有不同的首选取向。Cu-SiC 镀层的硬度和耐腐蚀性均高于 Cu-SiC-石墨复合材料,但磨损速率最低的是 Cu-6.8vol%SiC-6.7vol% 石墨复合镀层。

3 结论

SiC 复合电沉积技术以独特的优点成为代铬技术的主要研究方向之一。SiC 复合电镀时在镀液中引入了粉体 SiC 等微粒,使得具体的操作有别于常规电镀工艺。尤其是 SiC 粉体微粒的处理是 SiC 复合电镀的关键问题, SiC 等粉体的性质与质量直接影响复合镀层的性能和质量。对 Ni 基、

Cu 基 SiC 复合电沉积技术的研究主要应从沉积机理出发,探究工艺参数及粉体性质等因素的改变对沉积过程的影响,进而总结粉体表面性质及电参数与镀层性能之间的关系。对于 SiC 复合电沉积技术,其颗粒的沉积机理、颗粒和金属的沉积过程、复合颗粒与金属基质间的界面问题还有待研究、相信,这些研究的深入对于代铬复合电沉积技术的广泛应用将有重大影响。

参考文献

- [1] 耿楠,刘慧丛,李卫平.代铬复合电沉积研究现状与影响因素分析[J].表面技术,2019,48(10):1-12.
- [2] 韩见存.电沉积 Ni-Al₂O₃ 复合镀层的研究[J].电镀与环保,2019,39(05):20-22.
- [3] 杨碧莲,李星吾,阮莹,等.多孔 Cu-Ni 复合材料的电沉积法制备及其性能[J].稀有金属材料与工程,2019,48(10):3215-3220.
- [4] 俞维文,贾卫平,陈伟荣,等.工艺参数对超声辅助脉冲电沉积镍-氮化钛复合镀层的影响[J].电镀与涂饰,2020,39(03):129-132.
- [5] 夏华丹.40Cr 钢汽车传动轴表面电沉积 Ni-SiC 纳米复合镀层的研究[J].电镀与精饰,2018,40(07):10-13.
- [6] 国雪,王金东,马春阳,等.SiC 纳米颗粒对脉冲电沉积 Ni-SiC 复合镀层性能的影响[J].兵器材料科学与工程,2018,41(04):35-38.
- [7] 马红雷.镍基-氧化铝复合镀层的电沉积法制备及其性能研究[J].电镀与精饰,2018,40(02):5-10.
- [8] 刘美华,刘洪南,王东爱,等.电沉积参数对镍-纳米金刚石复合镀层性能的影响[J].材料保护,2018,51(01):62-66.
- [9] 史政海,葛中巧,李欣玲,等.电沉积 Cu-Ni-Sn-Al₂O₃ 复合镀层及其性能的研究[J].电镀与环保,2017,37(05):4-6.
- [10] 王琳,路金林,刘坤,等.电沉积方式对 Ni-SiC 纳米复合镀层性能的影响[J].表面技术,2017,46(06):180-184.
- [11] Jin P, Sun C F, Zhou C Y, et al. Effect of SiC particle size on structures and properties of Ni-SiC nanocomposites deposited by magnetic pulse electrodeposition technology[J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 20155-20164.
- [12] Ahmadiyeh S, Rasooli A, Hosseini M G. Ni-B-SiC nanocomposite coating obtained by pulse plating and evaluation of its electrochemistry and mechanical properties[J]. Surface Engineering, 2019, 35(10): 861-872.
- [13] Jin P, Sun C F, Zhang Z H, et al. Fabrication of the Ni-W-

- SiC thin film by pulse electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 392: 125738.
- [14] Ma C Y, Zhao D Q, Ma Z P. Effects of duty cycle and pulse frequency on microstructures and properties of electrodeposited Ni-Co-SiC nanocoatings[J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12128-12137.
- [15] Hu X Y, Qu N S. Enhanced corrosion resistance of nickel-cobalt-carborundum coatings formed by supergravity field-assisted electrodeposition[J]. Thin Solid Films, 2020, 700: 137923.
- [16] Xia F F, Li Q, Ma C Y, et al. Preparation and wear properties of Ni-TiN-SiC nanocoatings obtained by pulse current electrodeposition[J]. Ceramics International, 2020, 46(6): 7961-7969.
- [17] Xu Y K, Ma S, Fan M Y, et al. Mechanical and Corrosion Resistance Enhancement of Closed-Cell Aluminum Foams through Nano-Electrodeposited Composite Coatings[J]. Materials, 2019, 12(19): 3197.
- [18] Mbugua N S, Kang M, Li H, et al. The Influence of Co Concentration on the Properties of Conventionally Electrodeposited Ni-Co-Al₂O₃-SiC Nanocomposite Coatings[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020, 56: 94-102.
- [19] Banthia S, Sengupta S, Das S, et al. Cu, Cu-SiC functionally graded coating for protection against corrosion and wear[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 833-844.
- [20] Mirsaeed-Ghazi S M, Allahkaram S R, Molaei A. Development and investigation of Cu-SiC nano-composite coatings via various parameters of DC electrodeposition[J]. Tribology International, 2019, 134: 221-231.
- [21] Wu H Y, Li Z Y, Wang Y, et al. Experimental Analysis of the Co-Deposition of Metal Cu and Nano-Sized SiC Particles with CTAB in Micro Via Filling[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(8): D237- D243.
- [22] Banthia S, Sengupta S, Das S, et al. Synthesis and characterization of novel Cu, Cu-SiC functionally graded coating by pulse reverse electrodeposition[J]. Applied Surface Science, 2019, 467: 567-579.
- [23] Jarząbek D M, Dziekoński C, Dera W, et al. Influence of Cu coating of SiC particles on mechanical properties of Ni-SiC co-electrodeposited composites[J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 21750-21758.
- [24] Mirsaeedghazi S, Allahkaram S, Mahdavi S, et al. Characteristics and properties of Cu-nano-SiC and Cu-nano-SiC-graphite hybrid composite coatings produced by pulse electrodeposition technique[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2018, 57(3): 358-366.

（上接 29 页）

- [19] Wiesner V L, Bansal N P. Crystallization kinetics of calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) glass[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 259: 608-615.
- [20] Pujol G, Ansart F, Bonino J P, et al. Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 237: 71-78.
- [21] Ahlborg N L, Zhu D. Calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings[J]. Surface&Coatings Technology, 2013, 237: 79-87.
- [22] Thornton J, Chris W, Justin A. K, et al. Failure mechanisms of calcium magnesium aluminum silicate affected thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(6): 2679-2689.
- [23] Amanda R K, Garces H F, Dwivedi G, et al. Calcium-magnesia-alumino-silicate (CMAS)-induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2016, 105: 355-366.
- [24] Witz G, Shklover V, Steurer W, et al. High-temperature interaction of yttria stabilized zirconia coatings with CaO-MgO- Al₂O₃-SiO₂-(CMAS) deposits[J]. Surface &Coatings Technology, 2015, 265: 244-249.
- [25] Zhang X F, Zhou K S, Xu W, et al. In situ synthesis of α -alumina layer on thermal barrier coating for protection against CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-(CMAS) corrosion[J]. Surface &Coatings Technology, 2015, 261: 54-59.