

复合镀译文集

兵器工业防腐包装情报网

(401)	 铜镍合金镀层与合金镀层	
(411)	 铜合金镀层与合金镀层	
(421)		
(431)		
(441)		
(451)		
(461)		
(471)		
(481)		
(491)		
(501)		
(511)		
(521)		
(531)		
(541)		
(551)		
(561)		
(571)		
(581)		
(591)		
(601)		
(611)		
(621)		
(631)		
(641)		
(651)		
(661)		
(671)		
(681)		
(691)		
(701)		
(711)		
(721)		
(731)		
(741)		
(751)		
(761)		
(771)		
(781)		
(791)		
(801)		
(811)		
(821)		
(831)		
(841)		
(851)		
(861)		
(871)		
(881)		
(891)		
(901)		
(911)		
(921)		
(931)		
(941)		
(951)		
(961)		
(971)		
(981)		
(991)		
(1001)		

电流密度和搅拌程度对复合电镀层形成的影响	(104)
电沉积弥散硬化合金—包复件达到高温强度的关键	(111)
铬基复合电镀层的发展	(115)
分散镀的进展	(122)
作为粘结底层的金属与有机高分子微粒复合镀层	(131)
用复合电镀解决飞机零件的耐磨问题	(135)
获得电化学复合镀层的过程	(142)
金属陶瓷电沉积机理的研究	(163)
金属陶瓷电沉积机理的进一步研究(一)	
镀液对悬浮微粒所带电荷的影响	(172)
金属陶瓷电沉积机理的进一步研究(二)	
金属基复合材料电沉积过程中的可变参量	(179)
(18)	
(19)	
(20)	
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	
(65)	
(66)	
(67)	
(68)	
(69)	
(70)	
(71)	
(72)	
(73)	
(74)	
(75)	
(76)	
(77)	
(78)	
(79)	
(80)	
(81)	
(82)	
(83)	
(84)	
(85)	
(86)	
(87)	
(88)	
(89)	
(90)	
(91)	
(92)	
(93)	
(94)	
(95)	
(96)	
(97)	
(98)	
(99)	
(100)	
(101)	
(102)	
(103)	
(104)	
(105)	
(106)	
(107)	
(108)	
(109)	
(110)	
(111)	
(112)	
(113)	
(114)	
(115)	
(116)	
(117)	
(118)	
(119)	
(120)	
(121)	
(122)	
(123)	
(124)	
(125)	
(126)	
(127)	
(128)	
(129)	
(130)	
(131)	
(132)	
(133)	
(134)	
(135)	
(136)	
(137)	
(138)	
(139)	
(140)	
(141)	
(142)	
(143)	
(144)	
(145)	
(146)	
(147)	
(148)	
(149)	
(150)	
(151)	
(152)	
(153)	
(154)	
(155)	
(156)	
(157)	
(158)	
(159)	
(160)	
(161)	
(162)	
(163)	
(164)	
(165)	
(166)	
(167)	
(168)	
(169)	
(170)	
(171)	
(172)	
(173)	
(174)	
(175)	
(176)	
(177)	
(178)	
(179)	
(180)	
(181)	
(182)	
(183)	
(184)	
(185)	
(186)	
(187)	
(188)	
(189)	
(190)	
(191)	
(192)	
(193)	
(194)	
(195)	
(196)	
(197)	
(198)	
(199)	
(200)	
(201)	
(202)	
(203)	
(204)	
(205)	
(206)	
(207)	
(208)	
(209)	
(210)	
(211)	
(212)	
(213)	
(214)	
(215)	
(216)	
(217)	
(218)	
(219)	
(220)	
(221)	
(222)	
(223)	
(224)	
(225)	
(226)	
(227)	
(228)	
(229)	
(230)	
(231)	
(232)	
(233)	
(234)	
(235)	
(236)	
(237)	
(238)	
(239)	
(240)	
(241)	
(242)	
(243)	
(244)	
(245)	
(246)	
(247)	
(248)	
(249)	
(250)	
(251)	
(252)	
(253)	
(254)	
(255)	
(256)	
(257)	
(258)	
(259)	
(260)	
(261)	
(262)	
(263)	
(264)	
(265)	
(266)	
(267)	
(268)	
(269)	
(270)	
(271)	
(272)	
(273)	
(274)	
(275)	
(276)	
(277)	
(278)	
(279)	
(280)	
(281)	
(282)	
(283)	
(284)	
(285)	
(286)	
(287)	
(288)	
(289)	
(290)	
(291)	
(292)	
(293)	
(294)	
(295)	
(296)	
(297)	
(298)	
(299)	
(300)	
(301)	
(302)	
(303)	
(304)	
(305)	
(306)	
(307)	
(308)	
(309)	
(310)	
(311)	
(312)	
(313)	
(314)	
(315)	
(316)	
(317)	
(318)	
(319)	
(320)	
(321)	
(322)	
(323)	
(324)	
(325)	
(326)	
(327)	
(328)	
(329)	
(330)	
(331)	
(332)	
(333)	
(334)	
(335)	
(336)	
(337)	
(338)	
(339)	
(340)	
(341)	
(342)	
(343)	
(344)	
(345)	
(346)	
(347)	
(348)	
(349)	
(350)	
(351)	
(352)	
(353)	
(354)	
(355)	
(356)	
(357)	
(358)	
(359)	
(360)	
(361)	
(362)	
(363)	
(364)	
(365)	
(366)	
(367)	
(368)	
(369)	
(370)	
(371)	
(372)	
(373)	
(374)	
(375)	
(376)	
(377)	
(378)	
(379)	
(380)	
(381)	
(382)	
(383)	
(384)	
(385)	
(386)	
(387)	
(388)	
(389)	
(390)	
(391)	
(392)	
(393)	
(394)	
(395)	
(396)	
(397)	
(398)	
(399)	
(400)	
(401)	
(402)	
(403)	
(404)	
(405)	
(406)	
(407)	
(408)	
(409)	
(410)	
(411)	
(412)	
(413)	
(414)	
(415)	
(416)	
(417)	
(418)	
(419)	
(420)	
(421)	
(422)	
(423)	
(424)	
(425)	
(426)	
(427)	
(428)	
(429)	
(430)	
(431)	
(432)	
(433)	
(434)	
(435)	
(436)	
(437)	
(438)	
(439)	
(440)	
(441)	
(442)	
(443)	
(444)	
(445)	
(446)	
(447)	
(448)	
(449)	
(450)	
(451)	
(452)	
(453)	
(454)	
(455)	
(456)	
(457)	
(458)	
(459)	
(460)	
(461)	
(462)	
(463)	
(464)	
(465)	
(466)	
(467)	
(468)	
(469)	
(470)	
(471)	
(472)	
(473)	
(474)	
(475)	
(476)	
(477)	
(478)	
(479)	
(480)	
(481)	
(482)	
(483)	
(484)	
(485)	
(486)	
(487)	
(488)	
(489)	
(490)	
(491)	
(492)	
(493)	
(494)	
(495)	
(496)	
(497)	
(498)	
(499)	
(500)	
(501)	
(502)	
(503)	
(504)	
(505)	
(506)	
(507)	
(508)	
(509)	
(510)	
(511)	
(512)	
(513)	
(514)	
(515)	
(516)	
(517)	
(518)	
(519)	

前 言

复合镀（又称分散镀或弥散镀）是国外近年来发展较快的一项新的表面镀复技术。它是把一种或多种不溶性非金属或金属微粒加入镀液，通过适当的搅拌使之均匀悬浮于镀液中，以常规电镀或化学镀的方法使微粒与基质金属在阴极共沉积而形成镀层。所形成的镀层称为复合镀层，均匀分布于镀层基质金属中的微粒称为分散剂。

据文献资料报导，早在三十年代，国外就有人用电沉积的方法把硬质微粒如金刚石粉、碳化硅粉、石榴石粉等与铜、镍、铁等金属基质形成复合镀层。六十年代以来，随着电镀工艺的发展，复合镀的工艺也在不断完善和提高，涉及的材料范围越来越广，性能优良的镀层不断研制出来，工艺参数的选择也逐渐由凭经验确定发展到对共沉积机理进行深入探讨。若于种性能优良的复合镀层从材料、设备到工艺参数的选择都已正式定型投产，并在实际应用中收到了良好的效果。

从近年来报导的资料看，在复合镀层的电沉积领域内，常用的基质金属有Ni、Cu、Cr、Co、Fe等，常用的分散剂有金属的氧化物、碳化物、硼化物等无机化合物，以及尼龙粉、聚四氟乙烯、聚氯乙烯等有机化合物，其它还有Cr、Mo、W、石墨等金属及非金属粉末。由不同基质金属和不同分散剂组成的复合镀层具有不同的性能，因而可根据所需镀层的用途对材料加以选择。

复合镀的方法，由于材料范围广，所需设备简单，不需过高的温度（不影响基体金属的金相结构）、又能获得性能良好的镀层，因此受到极大的重视。复合镀层在作为耐磨、耐高温镀层、自润滑镀层、特殊功能镀层、以及形成不同成分的可进行热处理的合金等若干方面都具有特殊的重要价值。作为复合材料的一个方面，它已在化学化工、机械、船舶、采矿、航空以及原子能等各工业领域得到广泛应用。

为了配合各兄弟单位开展复合镀的研究，我们从近年来的国外期刊中收集了一些资料，编译了这个集子。主观上，我们力求从复合镀的发展概况、材料选择、镀液种类、参数确定、镀层性能以及应用情况等各方面给读者作一个较全面的介绍。但由于受人力和时间的限制，未能作广泛深入的资料调查，加之我们也是刚刚开始这项研究工作，水平低、经验少，因此，集子中难免存在不少缺点和错误。我们诚恳希望广大读者提出宝贵意见。今后，我们还将陆续报导这方面的资料，恳切希望各兄弟单位交流有关情报，互相学习，共同提高，促进我国复合镀的研究工作。

兵器工业防腐包装情报网

一九七九年十二月

金属复合材料和镀层复合

松本诚臣

本文概要论述了金属复合材料的种类和特性,复合镀的方法,用途等内容。

1、前言

“复合材料”这一术语,在材料工艺学及工业材料学领域内,近年成了频繁使用的术语,并且在实际中复合材料也占有重要地位。然而,所谓复合材料指的是什么材料呢?其定义,根据所属领域的不同却略有差异。

一般认为:“复合材料是人工材料,是两种以上的不同物质或者相共存着的材料。亦即是各种物质或者相保持一定界面而存在的,并且是综合了其各自的特点而构成的具有某些特性的材料。”作为这种特性,主要指的是材料强度的提高,即以维持强度特性的材料为重点。此外尚出现了寻求改善电磁性能的特性复合材料。对强度特性而言,不仅是机械强度,还有化学强度,亦即,尚有以提高耐蚀性为目的的情况存在。

如果照这样来给复合材料下定义,且不说塑料上的金属镀层,就连在一般金属镀复中施镀了的材料,显然也可称作复合材料。比如,若以钢上施镀了锌层的镀锌钢板为例,钢板和锌层之间夹有界面(在熔融镀中,这一界面由于扩散,形成了一定幅度的某种扩散层)而共存,因此可以认为锌是防止钢板腐蚀,提高钢板耐蚀性的复合材料。

对于这样的表面处理材料,我们从事表面处理专业的每一个人是不言而喻的,然而,通常却根本不把这种材料叫作复合材料。

另一方面,被广泛用作飞机机身材料 Alclad 材,亦像硬铝(シユルミツ)表面粘合了高纯铝,以硬铝维持其机械强度,用高纯铝维持其耐蚀性的包复材料,那样多半是被纳入到复合材料中来考虑的。在合金类材料方面,通过热处理,时效作用使析出相分散的析出强化合金,也可说是由析出相和基质固溶体构成的复合材料,但是这类合金也没特别地被称作复合材料。作为广泛被称之为复合材料的材料,是狭义上的复合材料,这里通常所指的是采用粉末冶金方法制取的超硬合金,金属陶瓷(サ-メツト)以及作为新型复合材料而被重视的微粒分散强化合金,纤维强化合金等等。

在这些复合材料的制造方面,利用电镀方法是复合镀。相对于把非金属微粒和金属微粒混合,加压,加热烧结的粉末冶金方法说来,而电镀方法则是使复合微粒悬浮于镀液之中而与镀层金属共沉积的方法。由于采用了这种电镀方法,即所谓的复合镀,制得的材料与采用包括烧结在内的冶金方法制得的材料略有不同,并且其目的,用途也略有差别,所以近年这类复合镀引起了人们的重视。

于是,本文首先论述了有关金属复合材料的种类和特性(关于非金属复合材料,这

里没有涉及,这方面包括纤维化塑料(FRP)等多种材料]其次论述了复合镀的方法,用途等内容。

2、金属复合材料

2——1 超硬合金:

通常,金属的碳化物表现了极高的硬度,但其韧性很差,存在着所谓的脆性缺陷。为了弥补这类金属碳化物的韧性不足,考虑使用韧性大的金属复合,以补偿彼此的缺点,这样能制取发挥其共同优点的材料。

基于这种考虑,1923年Schröter研制了碳化钨(WC)——钴合金,并获得了实际应用。现在,一般作为超硬合金而被利用的金属碳化物,除碳化钨外,尚有碳化钨中添加碳化钛,碳化铝的情况;另外,对金属而言则有钴,镍等等。相对于碳化物,金属的复合量是5——30%。这种超硬合金,通常以粉末冶金法制取。即把碳化物的粉末和金属粉末混合,在1500℃的温度下加压烧结而制得的材料。经过这种烧处理,在碳化钨和钴的界面上形成了钴上碳化钨的固溶相,从而强化了二者的结合。

超硬合金的特性,顾名思义,有着极高的硬度。根据这种特性,则被用作切削工具,矿山土木工具,耐磨工具。此外,发现超硬合金在压缩强度,疲劳强度,弹性模数等方面也比非金属和金属优良,因此,人们正在考虑利用这些性质。

2——2 金属陶瓷:

金属陶瓷(Cermet)一词是由陶瓷制品(陶瓷(Ceramics))和金属(metal)两个词复合而成的,顾名思义,金属陶瓷指的是陶瓷和金属的复合材料。若从这一定义出发,理所当然,上述的超硬合金以及大部分

金属复合材料均可称之为金属陶瓷。然而,超硬合金材料主要指的是在常温下使用,有着高的强度,与此相反,金属陶瓷指的是在高温下使用,硬度高,能耐热,耐氧化的复合材料。

例如,作为超硬合金的烧瓷材料——碳化钨,在650℃以上即失去了抗氧化性能,因而不能作耐热材料。而在金属陶瓷中所采用的陶瓷原料却是耐热性、耐高温氧化的好材料,这些材料包括:氧化物系列——氧化铝,氧化锆,氧化钽,氧化镁;碳化物系列——碳化钛,碳化铬;氮化物系列——氮化硼,氮化铍等等。除此之外,硼化物、硅化物等也被采用。另外,对金属材料而言,使用的是镍、钴、铁、铬等等。目前这类金属陶瓷,自一个时期以来,无论在研究上,还是在实际应用上都引起了人们的极大兴趣。

金属陶瓷应用的最大弊病是在常温或加热时缺少韧性,亦即缺乏耐冲击性。为此,尽管金属陶瓷曾一度作为喷气发动机的叶片材料而被重视,但其结果却未报导。需要改善这种材料的韧性是不言而喻的。但是,根据其耐热、抗氧化、及超硬性优异,正被考虑用作作为化学机械材料,耐热、抗氧化材料,耐磨材料,切削工具,金属模,板牙(メイス),也可用作作为原子炉燃料要素、原子炉控制材料等等。

2——3 微粒分散强化合金:

一般的合金强化是根据固溶体的溶解度通过淬火,回火或时效处理而使析出相分散析出。这就是所谓防止析出相位错运动的位错理论为基础的强化法。然而,在这种情况下,由于合金高温固溶范围宽,晶粒成长时有变粗的倾向,故在高温下的强化效果显著降低。反之,使固溶范围极小的微粒人工分散在金属中时,这不仅对保持金属高温下的

稳定性和金属不变态，而且对金属在熔融温度下的再结晶及位错运动都能显示其阻碍作用。由此，进一步扩大了材料的使用温度范围，可以指望制取合用的耐热材料。

通过这种办法制取的合金是微粒分散强化合金。这种微粒分散强化合金和上述超硬合金或金属陶瓷的差别在于：后者是把金属作为一种结合剂而使用的，所以其性质不是接近于金属而是接近于陶瓷。而前者，因为在金属中分散了微粒，其量按合金的体积计算多半在20%以下，故这种强化合金几乎有与金属材料一样的性质和加工性。微粒分散强化合金起源于从铝中分散氧化铝微粒的SAP (Sintered Aluminum Powder Products) 法，此外，镍中分散了氧化钍微粒的TD镍，铜中分散了氧化钨微粒的FID合金等耐热材料，其高温强度均能达到要求而作为导电材料已获得实际应用。

2——4 纤维强化合金：

自从上述微粒分散强化合金出现以来，即产生了所谓使微粒的形状纤维化的想法，特别是伴随着玻璃纤维开发而研制的玻璃纤维强化塑料 (FRP)，促进了这种纤维强化合金的发展，亦即，把所谓FRP的底材——塑料，换成了金属。直至1951——1952年，在美国电铃 (ベル) 电话研究所，由于金属须 (Whisker) 的发现，以此代替纤维，进行了金属须的使用试验。

纤维强化合金和微粒强化合金不同，在纤维强化合金里，纤维的含量，即便是连续纤维，实用中也能高达70%以上，并且机械性质的强化不是基于位错理论，而是根据纤维也能承受应力负荷的原因，依从于复合原则。再者，因为使用的纤维不与基质金属反应，因而在高温强度方面也是稳定的，而且，如果纤维的高温强度大，尚可期待获取高温性使优良的材料。因此，相对于微粒分

散强化合金所具有的，接近于金属材料性质以及与基体金属位错的密切关系，纤维分散强化合金则具有与位错无关的强化特征。然而，这类纤维强化合金，金属须强化合金尚处在研究阶段，在工业上，则仅仅处于试制之中。

2——5 其它的强化合金：

作为其它复合材料与受重视的是：由控制相变条件而制得的复合强化合金。例如，对众所周知的铁碳体系来说，在奥氏体 (γ) 相向铁素体 (α) 和渗碳体 (Fe_3C) 的分解共析反应中，于共析钢内，则能得到珠光体组织。

这种珠光体组织，是柔软的铁素体相和硬质渗碳体相的层状复合物。珠光体组织本身虽说没有工业价值，但是，经过拉拔，使成为纤维状之物时，便能极大的被强化。钢琴丝就是这类材料。这样，通过控制珠光体组织产生变态的条件采用单向热流使组织定向化，则不经过拉拔也使得强化的材料。因此，这种由金属的铁素体和碳化物的渗碳体组成的复合材料而是可以应用的。

像这样的，经过对组织进行控制的复合材料，不仅是这种类型的共析合金，而对共晶，偏晶，偏析，包晶，包析系的合金而言，也能进行组织控制，获取复合材料，另外，也在考虑依靠控制所谓第二种以外的相金属须化的条件，制取金属须强化合金。

3、复合镀

对金属材料来说，为改善单金属的种种性质而制成合金，进而发展成了如上述的复合材料。同样，在电镀领域中也存在着这种情况，也就是说，不仅是从历来单金属镀层的性质，即光泽，平滑度方面加以提高，而且出于改善硬度，耐腐蚀性，电磁性等目的，

尚研究，试制了种种合金镀层，而其中的一部分，已应用于生产。并且，由电镀方法获取如前所述的复合材料的试验研究，近年也十分活跃，作为研究成果，一部分已经付诸使用。

然而，到目前为止，在实际应用的复合镀层中，特别以强化合金为目的而采取的镀层尚未出现。也就是说，在这类镀层中，仅有金刚石微粒与镍等镀层相复合的金刚石磨具，金刚石工具；把金刚砂（ SiC ）等微粒复合在镍层之中的牙科钻头以及为了船舶梯蹬部位的防滑而粗化表面的镍—氧化铝或镍—砂（ SiO_2 ）复合镀层等。另外，最近几年来，把这类镀层作为微孔镀铬的底层，在一般电镀工厂得到了广泛的应用。这种底层也就是人们通常所说的级纹镍（ サテソニック ）或封闭镍，即在镀镍溶液中，使高岑土，硫酸钡等不溶性非金属微粒悬浮并与镍共析的镀层；镍层表面微粒存在之处，没有导电性，镀铬时铬不能析出，从而形成了多孔性的铬镀层。施镀了这种微孔铬层的物品，有着极好的耐蚀性。然而这类复合镀层在发挥复合材料特性方面，则对前述金属复合材料的迅速发展起了很大的作用。

对复合镀层的用途而言，多半是利用其镀层特性，而与粉末冶金复合材料有着不同的用途。根据基质金属，复合材料的种类及其组合的不同，复合镀层有着种种不同的用途，目前在以下四个领域内使用，是有前途的：①耐磨性镀层。②自润滑性镀层。③热处理合金（heat treatable alloy）镀层。④原子炉材料等。关于复合镀层的沉积机理，即复合微粒与镀层金属共析的机理，因在有关文献中已经作了详尽的论述，故在这里仅就镀复方法，以及镀层的一般性质，用途等加以概述。

3—1 复合镀层的镀复方法：

在普通电镀中，当镀液中混入杂质微粒时镀层便产生针孔，颗粒等缺陷。这种缺陷的产生，是由于固体颗粒在镀层上共析引起的。因此，在普通电镀中，为防止并除去这类混入的微粒，而采取了相应的措施或装置。由此可见，即便是普通电镀，也存在着固体微粒与镀层金属共析的事实。至于复合电镀，则是使这样的固体微粒大量地而且是均匀地分散在镀层之中。

作为复合电镀所用的镀液，如上所述，根据一般电镀固体微粒也能共析的事实，无须特别配制复合电镀的电解液，而依然采用一般电解液。例如在镍基复合镀中，使用的基础镀液是：瓦特溶液，氯化物溶液和氨基磺酸溶液等。然而发现，微粒共析的难易，以及复合量的大小，要受溶液的酸碱性的影响，即受溶液PH值的影响。例如：氧化铝等微粒，在碱性溶液里容易共析，而在铜基复合镀中，在低PH的酸性镀铜液里却几乎不能共沉积。另外还发现，二硫化钼微粒在镍基复合液中的共析量，即复合量随着镀液PH值的降低而增大。对这些情况，一般认为与微粒所持有的影响共沉积的电荷，以及与沉积金属的电流效率有关。

作为复合镀中添加的面体微粒的种类，根据用途，目的的不同，可采用从非金属到金属的种种材料。例如，在耐磨性镀层中，使用的是氧化铝，碳化硅，碳化钨，碳化钛等硬质氧化物，碳化物以及其它陶瓷材料；作为润滑目的而使用的是二硫化钼，石墨，氟树脂（ テフロン ）微粒；作为热处理合金，是在镀镍层中使铬分散共析，镀后经过渗处理，从而制取镍铬合金被复层等；而作为原子炉材料，则是使二氧化铀与镍等金属共沉积；作为控制材料是使硼及硼的化合物之类的中子吸收能较大的微粒与镍等

金属共沉积等等。另外，复合电镀与粉末冶金法不同，由于复合电镀无需经过所谓烧结热处理过程，所以，耐热性差的物质，例如塑料，有机纤维等也能复合。

复合镀所用微粒的大小可在 $0.01 \sim 10\mu$ 的范围之内，但通常所用的多是 $3 \sim 5\mu$ 的微粒。这一数值与基质金属无关，而为了反映出镀层金属本身的性质，一般认为镀层厚度必须达到 25μ 以上：这一厚度，是根据所谓复合微粒层达到4—5层的填充率时，逆运算所得的数值。另外，当微粒为细的粉末时，在溶液中容易悬浮，然而具有轻微凝聚的趋势，而当微粒粗大时、微粒容易沉降，并且难以嵌入镀层之中，复合量则相当低。

镀液中复合材料的含量适宜于1—200克/升的范围，复合微粒的含量越高，镀层中微粒的复合量越大；然而，由于复合微粒妨碍了镀层金属的结合，因而过高的复合微粒量将导致镀膜的脆性。

电解条件，即溶液温度，电流密度，是否搅拌，甚至搅拌强度等，均影响着复合镀层的质量和微粒的复合量。但在镍基复合镀中，镀液的温度对微粒的复合量却几乎没有影响。另外，电流密度增高，复合微粒趋于增加，而且大粒度的微粒复合量有所增大。

对复合镀来说，作为复合材料的固体微粒在镀层中均匀地分散是必要的。为了实现均匀的分散沉积，有必要使这些微粒在镀液中均匀的悬浮（通常是先搅拌，使固体微粒在水平悬挂的阴极镀面上沉积，随后在停止搅拌电镀，使微粒嵌入镀层而固定的方法也被部分采用着）。因此搅拌成为重要因素。在搅拌方式上有：以空气或惰性气体的搅拌；采用机械搅拌；由溶液的循环以及几种方式的组合搅拌等不同类型。根据这些方法，正在考虑采用新的电解槽以及与此相适应的装置以便获取更为均匀的悬浮液。

目前也正在考虑采用镀层材料相当于纤维强化合金的复合电镀法。在这种场合下，对连续长纤维，则提出了在被镀物上一边缠卷纤维，一边进行电镀的方法。按照这种方法，纤维可以定向的排列，然而有着在纤维之间容易产生气孔的缺点。另外，对金属须及短纤维而言，同微粒一样，可通过使其在溶液中悬浮而制取纤维复合镀层。这种复合镀层，由于无需烧结热处理，因而具有：金属须以及纤维不发生再结晶，或者不与基质金属发生反应的优点。

3——2 复合镀层的用途：

对电镀层而言，已经发现当其硬度增加10—20%时，其耐磨性则有成倍增加。对前面谈及的金属复合材料来说，也如所述，且不说掺有氧化物、碳化物、氮化物的超硬合金和金属陶瓷，即便是微粒分散强化合金和纤维分散强须合金，则由于非金属的复合，其硬度也将增高。至于复合镀层，则可看出，由于氧化物、碳化物、金属须、纤维等材料的复合，其性能则比金属镀层更好，硬度也比金属镀层有更大幅度的提高。因此，就复合镀层而言，研究进展最快的一种复合镀层是利用硬度的耐磨复合镀层。

进一步说，象镀硬铬那样的耐磨镀层，其硬度的增加，认为是由镀层应力、吸氢、以及晶格畸变引起的。这种硬度在受到时效，或者热变化的影响时，则有软化的趋势。相对于此，复合镀层，因为是根据复合微粒对位错移动的阻碍作用被强化和硬化的，因此，这样的镀层在受到时效或热的变化时，则有不易软化的特点。关于镀层应力，正在进行种种研究，报告认为镀层经过复合，其应力则有增加或者减少的情况存在。

就复合镀层的耐磨机理而言，则认为：当复合镀层与滑动摩擦面接触时，首先

是镀层金属表面的磨耗,致使被分散的硬质固体微粒显露出来,由于这种硬质微粒能够承受负荷,所以耐磨性能取决于这种微粒的压缩屈服强度。因此固体微粒必须是硬度高,屈服极限大的材料。但是,由于基质金属也常与摩擦面接触,所以分散微粒不仅需要采用高硬度的材料,镀层的基质材料也还必须采用硬质金属。为此,作为耐磨耗复合镀层的基质金属,除镍、钴、铬以外,还采用了种种硬质合金,例如,镍——钨,钴——钨等,此外,也可考虑采用镍——磷系的无电解复合镀层。作为复合镀层实际应用的例子之一,是在NSU——汽车联合股份公司制造的旋转式发动机的次摆线型套管内壁上施镀镍——碳化硅复合镀层的Emisil法。除此之外,作为耐磨目的,则不仅可用在滑动部位上,而且准备用在金属模,板牙,喷嘴等方面。

作为具有自润滑性的干式润滑镀层,是使固体润滑剂——二硫化钼,氟树脂,石墨等与铜、镍等金属共沉积,借以获得摩擦系数小,而且磨耗小的材料。二硫化钼的润滑性,是由其层状组织,剪切应力极小引起的,然而,当这样的扁平物在阴极上沉积时,则将阻塞金属的结晶成长,从而产生高电阻,进一步说,则有镀层变脆的趋势。例如:在镀镍溶液中,使二硫化钼微粒悬浮,借以获取镍——二硫化钼复合镀层,首先是镀复 $2\sim 3\mu$ 的致密镍层打底,然后在其上面镀复含有二硫化钼的脆性镀层,这种脆性镀层,由于摩擦中易被磨掉,因而其耐磨性十分低。另外,因为含氟树脂极其稳定,难以亲水,故其存在着需用钠,氨溶液等进行特殊前处理的问题。为改善这类材料的亲水性,提出了采用其它树脂包敷这类微粒的方案。

关于金属镀层中复合金属微粒的复合

镀,也提出了各种方案。这种复合镀层制取后尚需经过热处理,以使复合微粒在基质金属中扩散,因此制取的镀层是合金镀层,即热处理合金。通过这种方法,使得历来从水溶液中难以沉积的或难以共析的合金有了被覆的可能。例如:对与不锈钢有同样组成的耐蚀镀层或Ni——Cr镀层来说,历来就有许多研究报告发表,并且就实际应用而言,也期望获得这种镀层。然而,至今这种镀层却未能实际应用。其最大的问题是铬比铁、镍难以共析。可是,如果使铬的微粒与镍等金属共沉积,则即可望获得耐热性,耐高温性及耐蚀性优良的合金复合镀层。作为金属微粒,除铬以外,尚可采用钼、钨、钽、硅等等。

对纤维强化复合镀层而言,除了在铝(由非水溶液电镀)镀,铜等金属基质中复合钼,钨,碳化硅,多铝红柱石,氧化铝,玻璃等无机纤维外,尚提出了使有机纤维共沉积的强化复合镀方案。

4 结 论

本文就金属复合材料和复合镀层,及其性质,用途等内容作了概要地叙述。今后,对材料(包括镀层)的要求日趋严格,而且可以认为这类复合材料也将和一般金属材料乃至镀层材料同样得到使用。

因此,在以发展新技术为特征的今天,或多或少的具备这类材料的知识,是必要的。为此,需对这类复合材料和复合镀层加以详细地了解时,可以参考以下文献。

参考文献(从略)

译自《实务表面技术》

1975年3月号 P120~127

王德富译 韩锦平校

电沉积复合镀层

M. Pushpavanam,

G. Varadajan,

S. Krishnamurthy.

B. A. Shenoj.

摘要: 采用电沉积的方法已经获得了金属复合镀层或金属基弥散镀层。不溶性的非金属或金属微粒与金属共沉积的通常方法, 是搅拌电解液, 使微粒总是保持悬浮状态, 并在最佳工作条件下沉积金属。沉积的不溶性微粒对底金属提供了有益的物理、机械性能。很多文章讨论了在耐磨, 耐高温及抗蠕变等方面碳化物、氧化物、硫化物以及石墨等微粒与各种金属基质的共沉积。本文介绍各种类型的复合镀层及性能。

前 言

一种在金属基质中含有固体微粒的镀层新系列已得到发展, 使金属和不溶性固体微粒两者的某些所希望的性能结合了起来。在电镀槽液中添加金属微粒对这一领域说来并不十分新鲜, 因为象镀光镍或镍封这样的工艺早已为人们所熟知, 这种工艺就是在半光亮或光亮镀镍槽液中有意添加氧化物、硫酸盐、碳化物等不溶性微粒, 使镍上得到耐蚀性能极其良好的微孔铬层。镍封工艺, 不溶性微粒最大添加量只有20克/升, 否则将使镀层发暗。而复合镀层, 装饰性不是主要目的, 所以不溶性微粒最大添加量可为150~200克/升。固体微粒含量高能使底金属得到有益的工程性能。

复合镀层主要在磨损或高温条件下使用。将选择的细粉末材料悬浮于普通的电镀溶液中就能得到复合镀层。整个电镀过程通过机械搅拌使微粒保持悬浮状态。微粒大小和搅拌类型对复合镀层起着重要作用。粒径 4.4μ 的任何微粒, 几乎都能用于共沉积。大于 4.4μ 的微粒难于在镀层中沉积。通常采用 $1\sim3\mu$ 的微粒可以获得平滑镀层, 而低于 $1\sim3\mu$ 的微粒经常在电解液中产生凝聚, 破坏弥散的均匀性。微粒也能以短纤维的形式共沉积。较大的微粒应在干态或加入含苯甲酸的石油醚用球磨机研细到适当大小。

为了避免凝聚, 使固体微粒均匀弥散, 首先应将微粒与电解液混合, 然后再加入镀槽。可采用不同的搅拌形式, 一般有机机械搅拌、空气搅拌、镀液循环搅拌、超声波搅拌及流化床搅拌等。Kedward又提出液——汽法(Liquid-air Process)和平板泵法(Plate Pumping Process)两种新型搅拌方式, 这两种搅拌方式都能剧烈地搅拌电解液。

复合镀层有重大价值, 可分为三个明显的领域:

- 1、作为耐磨镀层; 由难溶微粒碳化硅、三氧化二铝、碳化钨、硼化铝、二氧化钛等与金属共沉积生成。

2、作为干润滑镀层，由二硫化钼、云母、石墨等微粒与金属共沉积生成。硫酸铜微粉与铜或镍共沉积不仅适用于滑动接触，而且还有装饰作用。

3、构成不同成分的能热处理的合金，由电镀溶液中悬浮铬粉、镍粉或银粉等合适的金属粉末生成。

耐磨镀层

对许多在各种介质中的难溶氧化物进行了镍基试验。

镍镀槽液中几乎试验了各种难溶微粒。二氧化硅、三氧化二铝、二氧化钛、氧化锆等氧化物；碳化硅、碳化钨、碳化硼等碳化物；金刚石粉及玻璃粉在瓦特镍和氨基磺酸盐两种镀液中都成功地与镍共沉积。

镍——三氧化二铝金属陶瓷镀层硬度接近 $370 \sim 400$ 公斤/毫米²。Sauter 在他对镍——三氧化二铝镀层的研究报告中报道：温度、电流密度及PH值对镍与三氧化二铝的共沉积没有影响。但是 Sinha 等人却认为镀层中沉积三氧化二铝取决于上述参数。在镍——三氧化二铝复合镀层中添加象 CTAB（十六烷基三甲基溴化铵）和 ODTAB（十八烷基三甲基溴化铵）等阳离子表面活性剂，将使镀层产生裂纹，添加象十二烷基硫酸钠和木质素磺酸钠等阴离子表面活性剂则有利于弥散均匀性的提高。

镍——二氧化钛复合镀层（硬度值为 350 公斤/毫米²）和镍——三氧化二铝复合镀层一样，固体微粒的沉积也取决于电镀参数。据报道，镍——二氧化钛复合镀层的耐腐蚀性能比纯镍强。即使镀层中夹杂的二氧化钛的体积百分比为三氧化二铝的两倍，镍——三氧化二铝复合镀层的硬度值仍高于镍——二氧化钛镀层。

在瓦特镍槽液沉积镍——碳化硅镀层时，电流密度为 $0.1 \sim 0.2$ 安/呎²，温度 50°C ，沉积速度 $1 \sim 5$ 英毫/小时。在碳化硅和碳化钨与镍共沉积时采用旋转套筒作为阴极。

已经成功地获得了镍和粒径为 2.5μ 的二氧化硅、氧化锆的金属陶瓷镀层。镍——碳化硅金属陶瓷镀层可以从氨基磺酸镍镀液中获得，镀液PH为5，电解液中微粒浓度为 150 克/升，镀层维氏硬度为 600 ，耐磨损性能良好。对镍——碳化硅、镍——三氧化二铝复合镀层的应力进行了测试。据报道，镍——碳化硼、镍——碳化钛、镍——碳化钽耐蚀、耐热、耐磨损，抗张强度高。另外，氧化物如氧化钕、氧化铁，氮化物如氮化硼以及硼化锆等都已成功地与金属基质共沉积。钙、锶、钡、镁、镍等金属的钛酸盐与锆酸盐及金属硅酸盐和镍基生成的复合镀层，套铬后，能获得耐蚀性能极其良好的镍——铬镀层。

在电镀中，除粉末法之外，还发现掺入纤维状的不溶的惰性微粒能够提高成形金属的机械性能。现已发现象二氧化硅、碳化硅以及玻璃等纤维对电镀工艺都非常有用。

金刚石微粉与镍基共沉积，可用在切割珠宝的磨锯和磨轮上。从瓦特镍镀液中获得的金刚石磨石寿命大约为通常生产上使用的磨石的二十倍。这种金属陶瓷在磨损试验中磨损量只有 0.7% 。在共沉积镍基金属陶瓷时，采用周期换向电流对提高镀层中非金属微粒含量很有效。

镍作为硬质镀层，特别耐摩擦磨损，而固体微粒的夹杂，更能提高这种性能。对镍基金属陶瓷进行了热处理研究，发现这些镀层能耐高达 800°C 的高温。碳化硼——镍镀层在 375°C 热处理后，甚至表面结构都未发生变化。必须在 600°C 热处理 25 小时才能发

现一些变化。镍——三氧化二铝复合镀层在750℃热处理,显微结构没有变化,而在1100℃时氧化物微粒产生重结晶生成大晶粒的三氧化二铝。镍—二氧化钛复合镀层在氢气中,即使在高达800℃的温度下进行热处理,也没有发生任何变化,只有到1000℃时镀层结构才稍有改变,这是由于二氧化钛部分还原成三氧化二钛,或者由于微粒重新组合之故。但甚至经1000℃热处理之后,复合镀层的硬度和抗张强度几乎仍为纯镍或硬镍层(从氯化铵槽液获得)的两倍。**铜基**

在镀铜方面,也花了很大的力量来研究酸性和碱性两类镀液中难熔微粒的共沉积。铜的共沉积和镍不同,困难很大。例如,若采用氰化镀铜溶液,二氧化硅、三氧化二铝、碳化硅、碳化硼都很容易与铜共沉积,而象钨粉、铬粉等导电微粒采用酸性镀液共沉积就更容易些。三氧化二铝在酸性硫酸铜溶液中与铜共沉积又证明有困难,但若悬浮碳化钨,则微粒的体积百分比立即增加。Sautter在他的镍基复合电镀研究报告中报道,碳化硅与三氧化二铝不能从硫酸铜电解溶液中沉积析出。他将这种情况与镀镍溶液PH值低于2时,镍层中三氧化二铝百分比含量也较低的情况进行了对比。

与上述硫酸铜体系的结果相反, Saiffullin已经指出,采用硫酸铜镀液,在铜镀层中能共沉积一定量的三氧化二铝,微粒含量可以达到3.5%。

Tomaszewski等人最近的研究报告证实,为了从酸性镀液中获得铜基复合镀层,必须添加一些重金属单价阳离子,如:、钡、铯、离子或多胺等。表面活性剂对促进共沉积的作用很大。不溶性固相微粒吸附铜离子的量随着镀液中硫酸铜浓度的增加而降低。

Tomaszewski等人报道添加少量的铯离子使三氧化二铝表面形成一完整的铯离子单层是必要的。作者试验了三氧化二铝、二氧化钛、氧化锆、高岭土、玻璃粉、陶瓷氧化物、氮化硼、硅化铁、碳化硼及二氧化硅等许多不溶性微粒,证实了上述结果。Foster和KariaPPar认为这是因为硫酸铜镀液中添加的单价阳离子改变了不溶性微粒吸附电荷的性能,因而提出吸附电荷是决定共沉积可能性的主要因素。

酸性氟硼酸镀液和硫酸铜镀液不同,许多不溶性微粒在普通的氟硼酸盐镀液中都能共沉积。这证明除了单价阳离子外,阴离子对共沉积也有影响。但即便现氟硼酸盐镀液中,也必须添加脂肪族胺类和铯、铯及铷离子,才能使微粒共沉积量达到最大值。

对乙二胺、焦磷酸盐等其他镀铜槽液中微粒与金属的共沉积也进行了研究,发现在酸性硫酸铜镀液中不能共沉积的那些微粒却极易从这些镀液中沉积。但碳化硅、二硼化铬及碳化钨采用螺旋搅拌可从硫酸铜镀液中片状阳极上共沉积。据报道,从氰化镀铜溶液中可获得二氧化硅、碳化硼与铜的共沉积,并且在氰化镀铜工艺中联合采用阴极移动与液体循环可得到满意的结果。Brandes在Cu—ZrC金属陶瓷镀层的研究报告中指出,曾遇到微粒在不断增厚的金属基质中的过量的堆积,以致于为了包裹微粒而使镀速不能太快。

和镍基金属陶瓷一样,铜基金属陶瓷也耐高温操作。据报道,三氧化二铝体积百分比含量为6.5%的铜基复合镀层甚至在800℃退火后仍未受到影响。镀层的硬度和抗张强度是热处理后的铜镀层的两倍。

铬基

因为弥散的微粒能够增加铬层微孔,所以镀铬溶液中掺入不溶性微粒的工艺也早为

大家所熟知。当铬与某些陶瓷微粒结合时，铬就取得一种新的形式。硼化铬掺入镀铬溶液中时，发生放热反应，在镀液中产生一种持久的但又是未知的变化，结果使这种复合镀层比一般的铬层更耐腐蚀，更耐氧化。铬——硼化铬与铬——硼化钽金属陶瓷镀层显示了最有希望的结果。

虽然铬能与各种碳化物、硼化物、硅化物、氮化物及氧化物共沉积，但大多数的试验研究工作只集中在硼化铬——铬金属陶瓷镀层上。因为这些镀层高温性能好。Greeo等人将Cr—TiO₂复合镀层的硬度值与纯铬层作了对比，虽然铬层中二氧化钛的体积百分比仅为1%，但硬度值却达到1550——2300（克氏硬度），而纯铬层的硬度只有900——1000（克氏硬度）。Withers作了Cr—SiO₂和Cr—ZrO的共沉积镀层研究，他指出，在铬层中夹杂氧化物比碳化物和硼化物难得多。三氧化二铝和二氧化硅在六价的T—NBS和T—J镀液中根本不能弥散。但是氧化钽已经成功地与铬共沉积。综合铜基、镍基和铬基共沉积复合镀层的研究结果，Brandes认为，若镀液分散能力好，则镀层中只能共沉积少量的微粒。亚硫酸锌和铬共沉积可获得耐磨、耐冲击的镀层。近来研究表明，共沉积的铬基金属陶瓷再经热处理可以提高性能。在热处理阶段，铬基中的氧于1200~2000°F转化成氧化铬。

其他金属基

从氯化镀液中已共沉积出银—三氧化二铝镀层，镀层中三氧化二铝含量为10.7%。据报道，这种镀层即使在800℃热处理后也不受影响。Saufullin等人曾试验从pH为1.0~2.0的非氯化镀液中沉积银——三氧化二铝复合镀层，但镀层中三氧化二铝体积百分含量仅为0.1——3%。从硫酸盐——

氯化物镀液中电沉积的铁—三氧化二铝弥散强化镀层，克氏硬度值达到375，经400℃热处理后降为305，而纯铁的克氏硬度为310—265。铁层中夹杂了硼使其显微硬度值增加到870公斤/毫米²，此时硼在铁中的含量为7%（体积）。

酸性镀锌槽液易于产生共沉积，特别是在没有缓冲剂的硫酸盐镀液中更易进行。但和硫酸铜镀液一样，若镀液中存在缓冲剂，则必须添加重金属离子或胺类。从酸性和碱性两类镀锌、镀镉槽液中共沉积这些微粒，当试片镀覆0.2~2密耳厚度时，发暗的或光亮的镀层都可能带止细孔，这对消除氢脆非常有利。Saifullin等人已经对硫酸镉镀液共沉积三氧化二铝和碳化硼进行了研究，据报道，对微粒含量为0.5~3%的镀层，硬度和耐磨性能均有相当大的提高。铝中弥散二氧化钛、三氧化二铝等微粒可以提高镀层的强度和抗蠕变性能。

Chen和Sautter研究了含有三氧化二铝微粒金属镀层的孔隙率，他们认为，这种复合镀层在热处理前后密度上的差别是由于氧化物微粒表面吸附杂质的缘故。钴—硼化铬和钴—硼化钽复合镀层在工业上已用得很多，并且表现出能够抗大约30种合金和陶瓷的粘连磨损。但和其他耐磨金属相比，由于其硬度较低，所以在磨损方面的应用还很有限。其它金属如铂、铑，合金如Fe—Cr、Ni—Cr、Pb—Sn、Ni—Mo、Co—W也能用不溶性微粒弥散强化，使机械性能得到提高。

在作为耐磨材料的情况下，尽管共沉积硬微粒主要的作用是提高镀层的耐磨性能，但最关键的还是金属基质必须具备良好的磨损性能，因为金属基质决定了整个镀层的弹力。当然，实际的耐磨性能还取决于微粒的大小、形状、体积含量以及本身的磨损性能。这些镀层的耐磨性能可与氮化表面相媲

美。

耐磨性能是从两个方面提高的。第一，硬微粒耐磨性能优于底金属材料；第二，微粒能够弥散强化基质。而基质仍会保持一定的延性，这样就使得复合镀层既有延性又有韧性。这些耐磨镀层在航空、化学、机械、船舶、采矿、农业、电机工程和一般工程等领域均有大量应用。

润滑镀层

在铜基或镍基等金属基质中弥散象二硫化钼这样的片状固体就可获得干润滑镀层。这类镀层摩擦系数低，磨损小。事实上，片状固体的共沉积比陶瓷更困难。当润滑微粒迁移到阴极表面时，便产生高电阻区，阻止微粒继续沉积。镍—二硫化钼16, 62~65镀层，虽然二硫化钼含量低，但在轻负荷条件下，足以产生低的切变强度的表面膜。对于镍—二硫化钼体系，降低PH值和电流密度能够提高硫化物在镀层中的体积百分比。石墨、云母、聚四氟乙烯的共沉积也能看到同样的现象，这可能是微粒吸附了氢离子的缘故。镍—二硫化钼共沉积为网纹表面，比纯镍软得多。

硫化钨的共沉积和 MoS_2 体系一样，已由Kiernan等人进行了研究。镍—氮化硼复合镀层性能与镍—二硫化钼镀层相似，但抗氧化性能强，可用来克服摩擦磨蚀问题。5 μ 的云母微粒在导体表面上与金属共沉积可产生减摩擦镀层。

石墨以纤维或微粒形式与镍基或铜基共沉积，可获得干润滑镀层。Faust等人从酸性镀液中共沉积了石墨与铜、镍、锌的复合镀层，并测量了这些镀层的孔隙率。据报道，在镀铜溶液中添加明胶可提高石墨弥散量，而在镍和锌的镀液中，PH对微粒的弥

散量及镀层的孔隙率有显著的影响。

普通直径的树脂微粒象聚烯烃聚苯撑、氧化物、ABS、聚氯乙烯聚合物等与镍共沉积的新型工艺越来越有价值。硫酸钡与镍或铜复合镀层由于抗粘附性能好，可用于滑动接触，因而对它们的共沉积进行了相当广泛的研究。正如以前所说，在酸性硫酸铜镀液中共沉积硫酸钡与铜，需要特定的添加剂。

金属合金

复合镀层最重要的领域，是生产能够热处理的金属合金镀层。铬粉能与镍共沉积，温度高于1000℃时热处理获得镍—铬合金。采用这种工艺，已经生产了铜—镍合金、斯太立合金以及滚珠轴承钢。金属粉、陶瓷与铬、钴—钼合金同时共沉积，正在发展成为耐高温腐蚀、耐高温氧化镀层。

Bazzard等人报道，当存在导电微粒时，通常会生成树枝状和多孔隙镀层。最好是采用机械方法来控制这种树枝状镀层。Bazzard等人在对镍—铬合金的研究中，将包复海绵的搅棒与普通的机械搅拌同时使用。Saifullin等人对硫酸铜镀液中添加银粉和镍粉进行了研究。电解液中镍粉浓度为25克/升时，获得了含镍粉8—12%的比较致密的铜镀层。还成功地获得了硬度高的铜银镀层，其中含银粉8—14%。

氨基磺酸盐镀液获得的镍镀层中，试验了粒径为0.3~2 μ 的钨粉、铜粉、硼粉的共沉积。加入2~3 μ 的钨粉、铜粉，只能得到结合不好的粉状复合镀层。在镍镀液中加入硼粉能够得到含硼12~16%的致密、光滑的暗棕色镀层。据报道，用同样方式得到了镍—银镀层，耐蚀性能比纯镍高2~3倍。Varadi等人对镍粉与镍基共沉积产生的镍层在电子管方面的应用进行了研

究。这种镍层提高了导热性与导电性，与底金属结合牢固，减小了内阻，使高压火花的有害作用减到最小。

这些镀层最新的应用领域便是作为核控制镀层。如二氧化铀和二氧化钍等放射性材料能与镍共沉积，可用作燃料元件或灵敏元件。吸收中子材料如硼及其化合物与镍共沉积，可作为反应堆镀层材料。越来越重要的新领域是在金属电镀中共沉积闪光磷，能够用在装饰性铭牌及交通信号器等方面。

共沉积机理

好几位研究者对于微粒何以能易于与金属共沉积的问题都提出了若干可能的机理。Williams和Martin认为，这种共沉积是由于微粒对阴极的阳离子电泳运动，接着又为不断增厚的金属镀层所捕获。他们认为氢离子在微粒成功的共沉积中起了重要作用。复合电镀工艺关于微粒迁移机理有两种偏激的观点。一种观点认为电泳起着重要作用，另一种观点认为微粒简单地通过电解液的机械搅拌而被带到阴极，并为沉积的金属所捕获。Brown和Salt通过在极性液体中和含电解液的溶液中电泳沉积微粒的实验说明：单纯电泳并不是复合镀层生成的主要机理。大多数意见认为，微粒是靠一种引力被固定在阴极上，与此同时，金属膜就围绕微粒生长。Brandes和Goldhope二人论述了微粒表面电荷对粒径和微观分散能力的重要性。

微粒一旦进入阴极周围的扩散层，电泳就可能起重要作用。Kedward提示出，在阴极捕获大量微粒时，将产生高电流密度区，使双电层厚度增大。这样，压降就会增大，这就足以使双电层附近的其它微粒产生共沉积。因而，他认为电泳可能是生成复合镀层的重要因素，而且可能是结合力。Fso-

ter等人在研究了复合镀层形成机理以后提出，由 θ 电位所表现出来的吸附电荷是决定共沉积可能性的主要因素。通过对 CuSO_4 镀液和镀镍溶液共沉积的研究，他们认为在镀镍溶液中共沉积容易发生是由于镍离子在微粒表面的强烈吸附，因此产生了表面电荷，使微粒核阴极表面吸附，并粘附在阴极表面上。而在 CuSO_4 镀液中，微粒吸附的阳离子很少，因而向阴极表面运动的趋势不强烈，但铷和铯离子的添加使微粒表面吸附了大量正电荷，促使共沉积的发生。

在象铅粉等金属微粉的情况下，一旦共沉积发生，金属微粒就成为阴极表面的组成部分，使阴极表面面积增加，工作电流密度下降。而微粒一经接近阴极，则较大的导电性将增加阴极表面电流密度，这就保证了共沉积的迅速进行。因此，阴极表面的树枝状生长就是不可避免的。Bazzard等人认为微粒在阴极上的共沉积量必须取决于微粒停留时间、微观分散能力，甚至还与镀层厚度有关。将微粒控制在金属表面的引力的确切性质，是难以断定的。

结 论

电解共沉积现象已经发展成为一种能够制造材料的有效方法。复合镀层主要对磨损和高温操作有重要作用，面面能在以下几方面与火焰喷镀和等离子喷镀镀层相媲美：

1、镀复材料范围较广。

2、镀层的镀复不需要热量，因而金属冶金性能不受影响。

3、在要求的厚度范围内，镀层表面光滑。

4、需要的设备简单。

5、对镀复的几何形状灵活性较大。

6、任何基质，都能与微粒共沉积。

表 I 用于沉积复合材料的镀液

金属	镀液种类	金属	镀液种类
镍	硫酸盐	铁	硫酸性
	氯化物		氯化物
	氨基磺酸盐	银	氰化物
铜	硫酸盐	锡	酸性
	氯化物		锡酸盐
铬	酸性	锌	酸性
			氯化物

表 II 能共沉积的某些基质与微粒的组合

基质	槽液	弥散相	粒度 (μ)	浓度 (g/l)	硬 度	应 用
1	2	3	4	5	6	7
镍	互类型	碳化钨	5~10	10	750~900(维氏硬度)	
	(水平阴极)	碳化硼	2~15	2	550~650 "	在航空、化学、机械、船舶、采矿, 农业, 电机工程和一般工程等各领域作为耐磨镀层。
		二氧化硅	10~20	5	350~500 "	
		碳化硅	2~20	1		
		二氧化锆	1~20	10	250~270 "	
		二氧化二铝	2~20	10	400~560 "	
	(垂直阴极)	三氧化二铝	1~2	100	350~400(克氏硬度)	
		二氧化钛	0.5~2	100	350~370 "	
		二氧化锆	0.5~1		400~450(维氏硬度)	
		二硼化锆	3~4		500~515 "	
		氮化硅	1~2		500~515 "	
		氮化硼	1~5		400~460 "	
		碳化钛	3~4		500~510 "	
		碳化硅	3~5		500~515 "	
		碳化钨	3~5		500~520 "	