

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.08.007

化学镀不溶性颗粒分散性的研究进展

蒲帅*, 张进, 黎帅

(西南石油大学, 四川 成都 610500)

摘要: 化学镀中加入的不溶性颗粒的分散问题目前仍未得到有效解决。本文综述了化学镀分散问题的产生, 归纳了提高第三相颗粒分散性的方法, 主要包括添加表面活性剂等分散剂的方法、机械搅拌、超声波分散、机械雾化、高剪切分散、球磨等机械方法、颗粒表面包覆、表面氧化处理、低温等离子体处理等表面改性的方法。化学镀中颗粒分散性的表征手段主要包括沉降法、接触角法、形貌法、粒度分析法、Zeta电位分析法以及红外-紫外-可见光光度计法。展望了化学镀颗粒分散性研究的未来发展方向。

关键词: 化学镀; 分散性; 表面活性剂; 机械法; 表面改性

中图分类号: TQ153.12

文献标识码: A

Research Progress on the Dispersion of Insoluble Particles of Electroless Plating

PU Shuai*, ZHANG Jin, LI Shuai

(Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The problem of dispersion of insoluble particles during electroless plating is still an unsolved problem. This paper reviewed the generation of electroless plating dispersion problems, and summarized the methods of improving the dispersion of third phase particles, including the methods of adding dispersants such as adding surfactants, the mechanical methods such as mechanical agitation, ultrasonic dispersion, mechanical atomization, high shear dispersion and ball milling, the methods of surface modification such as surface coating of particles, surface oxidation treatment and low temperature plasma treatment. The characterization methods of particles dispersion in electroless plating mainly include sedimentation method, contact angle method, topography method, particle size analysis method, Zeta potential analysis method and infrared-ultraviolet-visible spectrophotometry method. The development of particle dispersion in electroless plating in the future is prospected.

Keywords: electroless plating; dispersion; surfactant; mechanical method; surface modification

化学镀也称为无电解镀或者自催化镀, 是在没有外加电流的情况下借助合适的还原剂, 使镀液中的金属离子还原成金属, 并沉积到零件表面的一种镀覆方法。与传统电镀相比, 其具有不需要外加直

流电源设备、镀层致密、孔隙少等特点, 不存在分布不均匀的现象, 对几何形状复杂的镀件也能获得厚度均匀的镀层, 可在各种基层上倾镀。化学镀过程实质是化学氧化还原反应, 有电子转移、无外电源

收稿日期: 2019-01-31

修回日期: 2019-04-25

通信作者: 蒲帅, 2580040465@qq.com

的化学沉积过程^[1]。化学复合镀是将第三相不溶性颗粒加入到化学镀液中,通过加入的颗粒再沉积使涂层表面附着颗粒,从而提高涂层的耐蚀性和力学性能。但是颗粒间因为范德华力、表面静电荷引力、高表面能、化学键的作用,容易团聚^[2],因而会影响化学复合镀层的性能。当颗粒的粒径越小,团聚现象越严重,所以一般纳米级别的颗粒较微米级别颗粒的团聚程度高。因此,如何提高颗粒特别是纳米粒子在镀液中的分散性是改善化学复合镀镀层性能的重要方式之一,本文综述了化学镀过程中加入的颗粒的分散方法及分散性的表征手段。

1 化学镀颗粒的分散方法

1.1 分散剂

化学镀一般使用镍磷作为基底涂层,使用分散剂是对第三相颗粒的常规分散方法,一般使用表面活性剂作为化学复合镀液的分散剂。表面活性剂可以改善颗粒的表面性质,改变颗粒之间的相互作用力,提高颗粒表面润湿性,避免粒子之间的再聚集^[3-5],因而被广泛地使用^[6-10]。通常,表面活性剂分为三种类型,即阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂^[11]。

叶涛等^[12]研究了三种类型的表面活性剂单独使用及混合使用时对镀层性能的影响,结果表明使用阴离子型表面活性剂SDBS和非离子型表面活性剂吐温-80的效果优于阳离子型表面活性剂CTAB。使用双表面活性剂的镀层性能优于单表面活性剂,同时得出了SDBS和吐温-80混合使用的最佳浓度。徐兆龙^[13]研究了表面活性剂的不同种类和含量对 Al_2O_3 颗粒的稳定性、分散性及镀层性能的影响。结果表明,使用表面活性剂有利于提高 Al_2O_3 在镀液中的分散性能,对原 Al_2O_3 的性能影响不大。Wang等^[14]研究了表面活性剂浓度对镀层沉积速率、表面硬度、形貌和成分的影响,结果表明,当表面活性剂的浓度控制在60 mg/L时,效果较好。

1.2 机械方法

机械方法属于提高颗粒在镀液中分散性的物理方法,通过持续的机械作用,使粒子保持一定时间不间断的运动状态,从而提高镀液中颗粒的分散性,常用的有机械搅拌、超声波分散^[15]、机械雾化、高剪切分散、球磨等。

王勇等^[16]研究了机械搅拌和超声波分散对镀层形貌和性能的影响,得出了当机械搅拌速率为300 r/min和超声波功率为200 W时,镀层的致密性较好。同时,当超声波功率为200 W和机械搅拌为300 r/min复合搅拌时,可获得表面形貌较为光滑的镀层的结果。John等^[17]研究了超声波频率对铜纳米粒子的分散效果。结果表明,低频超声波(20 kHz)的分散效果非常好,并详细研究了超声分散影响纳米粒子分散性的机理。朱理北^[18]探究了超声分散和高剪切分散对SiC颗粒的分散效果。实验结果表明,超声频率为50 kHz、时间为60 min及高剪切转速为4500 r/min、时间为30 min的分散效果较好,两者相比较,高剪切分散的分散效果更好。Zhao等^[19]利用超声喷雾雾化对化学镀液中的碳纳米管进行分散处理,结果表明,经过雾化处理之后的复合材料的硬度和电导率有显著提高,其提高的原因在于碳纳米管在镀液中提高的分散性。Pan等^[20]探究了超声波分散对金属表面涂覆程度的影响,找到了超声时间为120 min和超声功率为960 W的涂覆理想条件。Yazdani等^[21]研究结果表明在化学复合镀之前球磨颗粒对颗粒在溶液中的分散性有提高的作用,原始碳纳米管中水的强烈张力可能是阻碍其分散的原因之一。

1.3 表面改性

随着化学复合镀的发展,颗粒表面的分散性问题日益成为研究热点和重点,传统方法如添加分散剂,机械处理等已不能满足科研和工业生产的需求,一些新型的处理技术得到发展。表面改性是通过物理或者化学方法使颗粒表面发生特定变化,改善其物理或化学性能,提高分散性和在镀液中的稳定性。常见的改性方式有颗粒表面包覆^[22-23]、表面氧化处理^[24]、低温等离子体处理^[25-26]等。

Xu等人^[27]采用酸氧化的方法对碳纳米管进行化学修饰,酸会在碳纳米管发生脱落反应后填充到碳纳米管的空间中并与其内壁反应,内壁会变得更薄,碳纳米管的形状会发生改变,这种相当于人为引入的缺陷会对碳纳米管的分散和沉积效果有积极的作用,作者还研究了表面活性剂,超声波搅拌和磁力搅拌对碳纳米管分散性的影响。张尚文^[28]在PTFE颗粒表面包覆了一层 $\text{Al}(\text{OH})_3$,通过表面包覆改善了PTFE在镀液中的分散性,制备出

了具有较好摩擦磨损性能的复合镀层。刘平^[29]对添加的润滑颗粒金刚石和 MoS_2 颗粒进行表面包覆改性,使金刚石和 MoS_2 表面同样包覆了一层 $\text{Al}(\text{OH})_3$,得到了较为稳定分散的化学镀颗粒悬浮液。改性后颗粒的包覆率直接影响表面形貌,从而提高镀层耐磨性。低温等离子体技术在化学镀领域运用较少,但在粒子改性方法具有一定的作用。朱峰等^[30]研究了低温等离子体技术进行粉体材料表面改性,其中经过低温等离子处理后的粉体表面增加了化学基团,分子间排斥力增大,分散性能提高。

2 化学镀颗粒分散性表征

化学复合镀第三相颗粒的分散性常采用扫描电镜、透射电镜、激光粒度仪、红外-紫外-可见光分度计、Zeta电位等仪器,以及沉降性和接触角测试等方法进行表征。

Necula等^[31]探究了BN粒子在去离子水中的分散稳定性,条件是改变pH的值,文章中使用了Zeta电位去研究粒子在溶剂中的稳定性,发现去离子水中的BN当pH为4时,其电位值为-13 mV,当在pH为5.5的情况下,其数值为-40 mV,表明前者相对于后者表现出不稳定的现象。同时,研究人员使用沉降实验来评估粒子在溶液中的分散性,所有的沉降实验均在相同容积的量筒中进行,经过一定的沉降时间后,直接从量筒中读出分散体积(清晰液体之下的容积),当分散体积越大的时候,悬浮溶液越稳定,分散性越好。Hazan等^[32]研究了在化学镀 $\text{Ni-P/Al}_2\text{O}_3$ 镀液中加入一定的添加剂后的分散性和稳定性。研究中大量使用了粒径分析的结果,当颗粒粒径分布与体积的关系图中只存在单峰,且单峰所占的体积越大,所对应的颗粒粒径值越小,表明颗粒在溶液中的分散性越好,此时团聚现象较轻,研究人员找到了较佳的温度条件下适宜的添加剂。张伟^[33]使用透射电镜研究了添加阳离子表面活性剂和组合型表面活性剂的纳米粒子水悬浮液分散性能,从透射电镜的图中可以看出组合型表面活性剂的局部团聚现象有一定改善。高叔轩^[34]使用扫描电镜研究了经过超声波分散和未经超声波分散的纳米SiC粒子在镀层上的分散性,从未经超声处理的镀层电镜图片中得到了纳米SiC的粒径范围,其发生了团聚现象,且未经超声处理的纳米SiC粒

径比经过超声分散的纳米SiC颗粒的粒径大,表明其团聚现象较为严重,分散性较差。

刘平^[29]研究了 MoS_2 改性前后对水的接触角变化,因为接触角与粉末颗粒的表面能有关,而表面能又与颗粒在溶液中的分散性有联系,所以可以以接触角间接反应分散性的好坏,经过测试,改性后 MoS_2 颗粒对水的接触角降低,说明亲水性增强,分散性得到提高。陈尔跃等^[35]使用红外-紫外-可见光分度计研究了不同添加物和条件对纳米 SiO_2 粒子分散性和稳定性的影响,分光光度计是经过特定的入射光照射镀液后,通过吸光度的高低来判断纳米粒子在镀液中分散性的程度。

3 展望

化学镀作为一种成熟的材料表面处理技术,由于操作简便、经济方便等优势,日益受到研究者的重视。化学复合镀作为化学镀的延伸,有着更为突出的特点,不溶性颗粒的分散问题依然是化学复合镀应用中面临的一大挑战。改善颗粒的分散性将朝着多种分散方法共同使用的方向发展,其中,在不改变颗粒原有性质的基础上对颗粒进行表面改性,以及融合新兴的处理技术进行分散处理将会是研究的热点,根据颗粒物质的不同进行特定条件下分散处理也将更受重视。

参考文献

- [1] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [2] 刘中常. 纳米材料中纳米粒子团聚的原因及解决方法[J]. 价值工程, 2017, 36(13): 157-158.
- [3] Ger M D, Bing J H. Effect of surfactants on codeposition of PTFE particles with electroless Ni-P coating[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 32(6): 503-509.
- [4] Zielińska K, Stankiewicz A, Szczygieł I. Electroless deposition of Ni-P-nano-ZrO₂ composite coatings in the presence of various types of surfactants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 377(1): 362-367.
- [5] Jiang C C, Cao Y K, Xiao G Y, et al. A review on the application of inorganic nanoparticles in chemical surface coatings on metallic substrates[J]. RSC Advances, 2017, 7(13): 7531-7539.
- [6] Afroukhteh S, Dehghanian C, Emamy M. Preparation of electroless Ni-P composite coatings containing nano-

- scattered alumina in presence of polymeric surfactant[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2012, 22(4):318-325.
- [7] Feng L M, Wei X. On the Dispersants of Diamond-Ni-P Composite Electroless Plating and Properties of the Coating [J]. Advanced Materials Research, 2011, 189-193.
- [8] Chintada V B, Koona R. Influence of surfactant on the properties of Ni-P-nano ZnO composite coating[J]. Materials Research Express, doi: 10.1088/2053-1591/a4ee8.
- [9] 李佳民. Ni-P-纳米SiC化学复合镀分散工艺的试验研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2006.
- [10] 江茜. 化学复合镀Ni-P/Ni-P-PTFE的工艺优化及镀层性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2012.
- [11] 张会广. 双层Ni-P镀层及Ni-P/PTFE复合镀层的制备及性能研究[D]. 成都:西南交通大学, 2010.
- [12] 叶涛, 刘定富, 沈岳军, 等. 三种表面活性剂对纳米复合化学镀Ni-P-TiO₂的影响[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(7):1-4.
- [13] 徐兆龙. 氧化铝粉体表面化学镀镍及其在镍-氧化铝复合涂层制备中的应用[D]. 大连:大连工业大学, 2016.
- [14] Wang H. The dispersion of nanometer SiC on electroless Ni-P-nano SiC composite plating [A]. Advanced Science and Industry Research Center.Proceedings of 2018 3rd International Conference on Electrical, Automation and Mechanical Engineering (EAME 2018) [C]. Advanced Science and Industry Research Center: Science and Engineering Research Center, 2018:3.
- [15] 姚迪. Ni-P-Al₂O₃化学复合镀液对纳米Al₂O₃的分散性研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2009.
- [16] 王勇, 马春阳, 马春华, 等. 超声波-机械搅拌-化学镀Ni-P-SiC镀层表面形貌研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(5):80-82.
- [17] John E, Sugden, Mark, et al. Ultrasound assisted dispersal of a copper nanopowder for electroless copper activation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29:428-438.
- [18] 朱理北. Ni-P-SiC复合化学镀的工艺与性能研究[D]. 沈阳:沈阳理工大学, 2015.
- [19] Zhao Q, Tan S, Xie M, et al. A study on the CNTs-Ag composites prepared based on spark plasma sintering and improved electroless plating assisted by ultrasonic spray atomization [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 737:31-38.
- [20] Pan Y F, Guo Z Q, Guo T C, et al. The preparation, characterization, and influence of multiple electroless nickel-phosphorus (Ni-P) hollow composite coatings on micro-nano cellulose fibers [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 298:33-38.
- [21] Yazdani S, Tima R, Mahboubi F. Investigation of wear behavior of as-plated and plasma-nitrided Ni-B-CNT electroless having different CNTs concentration [J]. Applied Surface Science, 2018, 457:942-955.
- [22] 苏维丰. 纳米TiO₂制备过程SiO₂和Al₂O₃原位表面包覆防团聚的研究[D]. 长沙:中南大学, 2005.
- [23] 程志鹏, 徐继明, 朱玉兰, 等. 化学镀法制备纳米Ni-B包覆Al复合粉末[J]. 材料工程, 2010(1):19-22.
- [24] 赵卫星. SiC预处理对SiCP/2014Al复合材料组织与拉伸性能的影响[D]. 长春:吉林大学, 2015.
- [25] 颜鲁婷, 司文捷, 苗赫濯, 等. 低温等离子体聚合对超细陶瓷粉体的表面改性[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7).
- [26] 龙丹. 低温等离子体改性橡胶颗粒及其在油井水泥浆中的应用[D]. 成都:西南石油大学, 2016.
- [27] Xu S, Chan Y C, Zhu X, et al. Effective method to disperse and incorporate carbon nanotubes in electroless Ni-P deposits[C]. Electronic Components and Technology Conference. IEEE, 2014.
- [28] 张尚文. PTFE颗粒的表面改性及其在复合镀层中的应用[D]. 南京:南京航空航天大学, 2015.
- [29] 刘平. 化学镀液中微细颗粒的分散行为[D]. 南京:南京航空航天大学, 2015.
- [30] 朱峰, 杨沁玉, 张菁, 等. 低温等离子体技术及在粉体材料表面改性方面的应用[J]. 合成技术及应用, 2003, 18(2):13-16.
- [31] Necula B S, Apachitei I, Fratila-Apachitei L E, et al. Stability of nano-/micro-sized particles in deionized water and electroless nickel solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(2):514-522.
- [32] Hazan Y D, Werner D, Z"Grägen M, et al. Homogeneous Ni-P/Al₂O₃ nanocomposite coatings from stable dispersions in electroless nickel baths[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2008, 328(1):103-109.
- [33] 张伟. 纳米复合镀层的制备及组织和性能研究[D]. 南京:东南大学, 2005.
- [34] 高叔轩. 超声波辅助下化学复合镀工艺研究[D]. 大连:大连理工大学, 2004.
- [35] 陈尔跃, 翟方慧, 徐娟. 纳米SiO₂在化学镀Ni-P合金镀液中的分散性研究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(8):1-4.