doi：10.3969/j.issn.1001-3849.2020.01.001

纳米Cr_3C_2颗粒在Co-Ni复合镀液中的分散稳定性研究

张 庆[1]，谭 俊[1,2*]，赵海朝[1]，孟令东[1]，臧 艳[1]，朱晓莹[1]
（1. 陆军装甲兵学院，北京 100072；2. 陆军装甲兵学院 再制造技术重点实验室，北京 100072）

摘要： 采用超声破碎法制备了含纳米Cr_3C_2颗粒的钴镍镀液，研究了未加分散剂，以非离子型高分子分散剂改性和以阴离子分散剂改性三种情况下的镀液性能。通过激光粒度仪、镀层中颗粒复合量等测试方法对纳米Cr_3C_2颗粒钴镍镀液的稳定性进行了表征。结果表明，含纳米Cr_3C_2颗粒钴镍镀液通过阿拉伯树胶高分子型分散剂改性后，镀液的稳定性最佳，当阿拉伯树胶添加量为0.3 g/L，超声时间为0.5 h时，所得纳米Cr_3C_2颗粒钴镍镀液的稳定性最好。

关键词： 纳米Cr_3C_2；钴镍镀液；分散剂；分散稳定性
中图分类号： TQ153.1 **文献标识码：** A

Study on Dispersive Stability of Co-Ni Plating Solution Containing Cr_3C_2 Nano-Particles

ZHANG Qing[1], TAN Jun[1,2*], ZHAO Haichao[1], MENG Lingdong[1], ZANG Yan[1], ZHU Xiaoying[1]
（1. Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China; 2. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China）

Abstract: Cobalt-nickel plating bath containing Cr_3C_2 nano-particles was prepared by ultrasonication. The properties of the plating bath without dispersant, modified by non-ionic macromolecule dispersant and modified by anionic dispersant were studied. The stability of Co-Ni plating solution containing Cr_3C_2 nano-particles was characterized by the method of laser particle size analysis and particle composite amount. The results indicate that the Co-Ni plating solution containing Cr_3C_2 nano-particles modified by gum arabic polymer dispersant has optimal dispersion stability. When the amount of gum arabic is 0.3 g/L and the ultrasonic time is 0.5 h, the Co-Ni plating solution containing Cr_3C_2 nano-particles has the best stability.

Keywords: Cr_3C_2 nano-particles; Co-Ni plating solution; dispersant; dispersion stability

纳米粉体制备技术的迅速发展使得纳米粉末在复合电沉积中得到了广泛的应用[1-2]。纳米颗粒在电沉积过程中被包裹在金属基质中，在镀层中弥散分布，可以起到弥散强化作用及细晶强化作用，

收稿日期： 2019-06-18 **修回日期：** 2019-07-27
通信作者： 谭俊，email：tanjuncn@sina.com

能显著增强复合镀层的硬度、耐磨性、耐腐蚀性等性能[3-5]。纳米颗粒粒径虽小，但是比表面积极大、表面能也很高，这种特性使得纳米颗粒在镀液中往往处于极不稳定状态。纳米颗粒为了降低自身表面能，往往团聚在一起形成了若干弱连接的团聚体以保持稳定状态[6-7]。团聚状态的纳米颗粒在镀液中极易沉降，进入镀层中的颗粒也容易分布不均，同时还会引起镀层的不均匀生长，甚至降低镀层的性能。为了保证纳米颗粒在镀层中的单分散且分布均匀，同时保证镀层中纳米颗粒复合量足够高，往往要求纳米颗粒在镀液中分散均匀、悬浮稳定且无团聚。

对于复合电沉积中纳米颗粒的分散，许多研究者采用了物理分散法。王文芳等[8]使用磁力搅拌法使含 SiO_2 纳米粉末的复合镀液均匀分散并悬浮稳定，制备了 Cu-SiO_2 纳米复合镀层。苏永堂等[9]采用空气搅拌法分散了含纳米 SiO_2 的银复合镀液，研究发现空气搅拌的效果较机械搅拌好，得到了 Ag-SiO_2 纳米复合镀层。也有研究者采用超声波分散方法，超声的机械振动效应可以搅拌镀液，空化效应有利于解除纳米颗粒的团聚，因此得到镀层晶粒更细[10]。汪笑鹤等[11]采用高能球磨的方式分散了含纳米 Al_2O_3 的复合镀液，粒径分布在在 100 nm 以内。但是，物理分散法处理后得到分散态维持时间较短，复合镀液静置一段时间后，颗粒有可能再次团聚在一起，而采用分散剂对纳米颗粒表面进行改性，可以使纳米颗粒分散更为均匀。

在复合电沉积中，通常添加分散剂对纳米颗粒进行分散，分散剂的加入使得镀液的张力减小，颗粒得到充分润湿，镀液更为均匀稳定。户志宇等[12]将阳离子型表面分散剂和超声波一起使用以分散镀液，制得了 Ni-P-nTiO_2 复合镀层。Kartal 等[13]研究了阴离子活性剂 SDS 分散剂对颗粒分布及镀层性能的影响。但是纳米 Cr_3C_2 钴镍镀液分散稳定性研究还未见报道。

本实验通过分散剂改性与超声作用相结合的方法，制备了稳定性优异的纳米 Cr_3C_2 钴镍镀液，对其进行了粒径分布研究，并对其分散稳定机理进行初步探讨，从而制备了具有高分散和高稳定性的纳米 Cr_3C_2 钴镍镀液。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

纳米碳化铬粉末（Cr_3C_2）平均粒径为 50 nm，呈灰黑色，晶粒结构为斜方晶系，熔点为 1895 ℃。作为一种陶瓷粉末，纳米碳化铬化学性质稳定，硬度高，耐腐蚀和耐高温氧化性能较强。纳米碳化铬不溶于水、盐酸等酸性溶液。本文以纳米级碳化铬粉末作为试验对象，其微观形貌如图 1 所示，该粉末由北京德科岛金纳米科技有限公司生产。

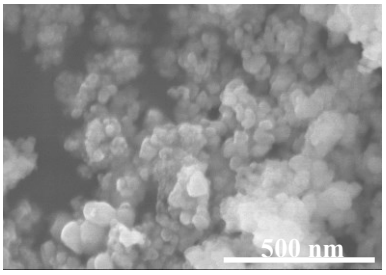


图 1 纳米 Cr_3C_2 颗粒的微观形貌

十六烷基三甲基溴化铵（CTAB），十二烷基二甲基苄基氯化铵（DDBAC），阿拉伯树胶，均由上海阿拉丁公司提供；混合分散剂（分散剂 1）由德科岛金公司提供，分散剂的名称及用量如表 1 所示。除阿拉伯树胶属于高分子型分散剂外，另外三种分散剂均属于离子型分散剂。

表 1 分散剂种类及分散工艺

分散剂		添加量/($g·L^{-1}$)	搅拌时间/h	超声时间/h
名称	缩写			
十六烷基三甲基溴化铵	CTAB	0.3	0.5	0.5
十二烷基二甲基苄基氯化铵	DDBAC	0.3	0.5	0.5
阿拉伯树胶	GUM	0.1～0.5	0.5	0～2.5
分散剂 1	——	0.3	0.5	0.5

1.2 纳米颗粒的预处理

在 Cr_3C_2 粉末的制备过程中，经各种机械搅拌后，难以避免混入少量杂质，并且工厂为了减少颗粒团聚常加入一些添加剂。杂质的加入以及未知添加剂的混入容易影响电沉积过程，引起镀液的老化和分解，因此在镀液中添加纳米 Cr_3C_2 之前，首先要对纳米颗粒进行预处理，预处理的方法为：将纳米 Cr_3C_2 粉末加入 NaOH 溶液中加热 5~10 min 后，用

去离子水清洗。然后在稀盐酸溶液中加热 10 min，用去离子水清洗至 pH 值为中性为止，将纳米 Cr_3C_2 粉末进行烘干、备用。

1.3　纳米 Cr_3C_2 钴镍镀液的制备

称取 20 g/L 的 Cr_3C_2 颗粒置于 50 mL 钴镍镀液中，用硼酸将溶液 pH 值调节为 3~4。含有 Cr_3C_2 的浊液的分散过程分为两步，第一步是机械搅拌，在搅拌的过程中将分散剂加入浊液中，搅拌持续 0.5 h，目的是为了让颗粒充分润湿以及分散剂的吸附；第二步是超声过程，用超声纳米细胞粉碎机对浊液进行超声处理，此过程有利于颗粒硬团聚的打开，超声持续时间为 0~2.5 h。具体的超声参数如下：变幅杆直径为 6 mm，超声功率为 500 W，超声及间歇比例为 1∶1。为了防止超声过程中浊液的过热，装有浊液的小烧杯水浴在装有常温水的大烧杯中，整个超声过程中，浊液的温度稳定在 20~40 ℃。

1.4　产品性能分析及表征

采用英国生产的马尔文 Nano Zetasize ZS 激光粒度仪测量纳米颗粒的粒径分布，具体实施方法为：用去离子水将少量分散处理后的悬浊液稀释 100 倍，然后再进行粒径分布测试。通过测试出的数据计算悬浊液中纳米 Cr_3C_2 的平均粒径，并以粒径为横坐标(横坐标经过 $\log_2$ 公式转换，绘制成不等距 x 轴)，各粒径颗粒百分比含量为纵坐标绘制粒径分布图。

由于碳化铬浊液对玻璃及塑料量筒的附着力较强，因此无法用静置的方法观察到悬浮液的沉降高度。鉴于纳米颗粒的分散是为了更好的应用在复合电沉积中，因此本文利用测定镀层中颗粒复合量的方法来评估镀液的悬浮稳定性。具体实施方法是将分散后的复合镀液在黄铜薄片上进行喷射电沉积实验，镀覆时间为 5 min，然后以此往后每隔 30 min 镀覆一个样品(保证实验参数不变及电镀环境稳定)，利用能谱仪测定镀层表面的 Cr_3C_2 含量，研究镀层中 Cr_3C_2 含量随时间变化的关系，以考察纳米颗粒在镀液中的悬浮稳定性。

2　结果与讨论

2.1　超声时间对纳米 Cr_3C_2 颗粒分散效果的影响

在没有加入分散剂的情况下，对经机械搅拌后的 Cr_3C_2 浊液进行连续超声，每隔 0.5 h 取液进行测量，直到超声时间为 2.5 h。图 2 是在没有添加分散剂的情况下，超声时长对 Cr_3C_2 悬浊液颗粒粒径分布的影响。由图 2 可见，经机械搅拌后颗粒的平均粒径为 611 nm，纳米颗粒处于严重的团聚状态，说明机械搅拌难以起到解团聚的作用。在超过 30 min 的超声作用后，颗粒的平均粒径开始明显减小，超声时间为 2.0 h 时有最小的平均粒径 102 nm，继续超声后平均粒径增大至 246 nm。图 3 是不同超声时间下纳米颗粒的粒径分布曲线，可见随着超声时间的增加，峰整体左移，粒径分布变窄，超声时间达到 2.0 h 时，分布最窄，超过 2.0 h 之后，峰开始随后向右移，分布变宽。超声的空化作用所产生的微射流具有巨大的冲击力，能破坏纳米 Cr_3C_2 团聚体，使其打开，超声时间的增长可以使更多的团聚颗粒解团聚，但并不是超声时间越长越好，过长时间的超声会使悬浊液温度上升，已经分散的颗粒碰撞的几率增大，颗粒可能再次团聚[14]。

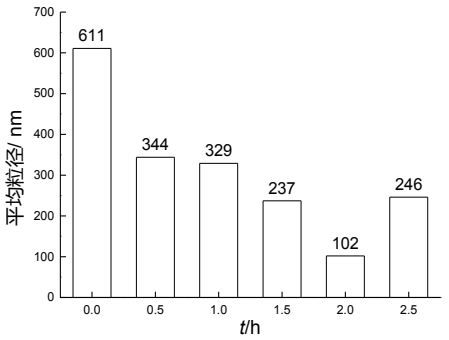


图 2　超声时间对纳米复合镀液中颗粒平均粒径的影响

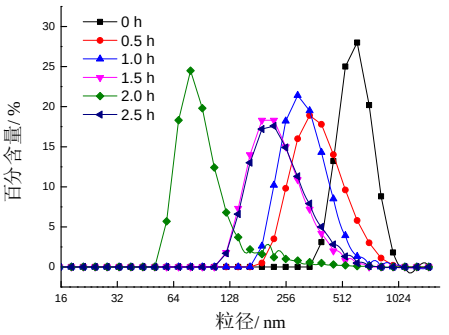


图 3　超声时间对纳米复合镀液中颗粒粒径分布的影响

2.2　分散剂种类对纳米 Cr_3C_2 颗粒分散效果的影响

采用不同的分散剂对纳米悬浊液进行分散，所

有添加剂的添加量均为0.3 g/L。图4是超声前后悬浊液中Cr_3C_2颗粒的平均粒径。由图4可以看出，在超声之前，仅经机械搅拌的悬浊液颗粒平均粒径较大，并且添加不同分散剂后，颗粒的团聚状况不同，加入阳离子型分散剂的平均粒径明显低于加入树胶分散剂的。超声0.5 h后，各悬浊液中颗粒的平均粒径明显减小，其中树胶分散的悬浊液平均粒径降至82 nm，团聚现象显著改善，平均粒径达到纳米尺寸；用CTAB和DDBAC分散的悬浊液平均粒径与未添加分散剂的悬浊液相当，而分散剂1平均粒径为252 nm，较无添加的有略微下降，平均粒径没有达到纳米级别。

图5是不同分散剂分散的悬浊液粒径分布曲线，由图5可以看出，树胶对应的曲线最靠左，粒径分布最窄，颗粒尺寸基本集中在100 nm以下，而其他几种分散剂分散的曲线与未添加的靠近，粒径分布较宽，分散效果并未得到较大改善。

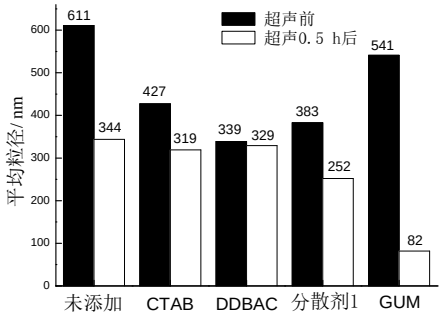


图4 分散剂种类对镀液中颗粒平均粒径的影响

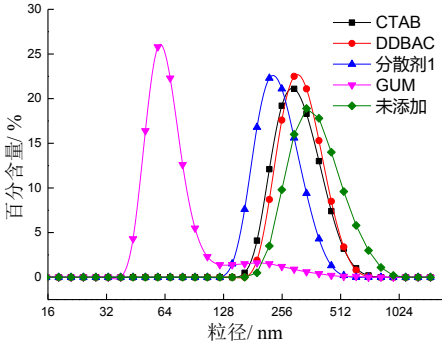


图5 分散剂种类对镀液中颗粒粒径分布的影响

2.3 阿拉伯树胶用量对纳米Cr_3C_2颗粒分散效果的影响

图6是树胶添加量对悬浊液超声前后Cr_3C_2颗粒平均粒径的影响，可以看出，超声之前，随着树胶添加量的增多，颗粒的平均尺寸增大，原因可能是团聚颗粒对阿拉伯树胶的过饱和吸附导致了高分子长链相互缠绕在一起，已经产生的团聚体形成了二次团聚体，导致了测量的粒径偏大。在经过0.5 h的超声作用后，团聚的颗粒迅速解团聚。添加量为0.1 g/L时，颗粒表面吸附的高分子有限，空间位阻作用不够，因此平均粒径为256 nm，但仍低于无分散剂时的平均粒径。添加量增至0.2 g/L时，超声后颗粒的平均显著下降，在0.3 g/L时，颗粒的平均粒径最小，为66 nm。图7为不同树胶添加量的悬浊液粒径分布曲线，可以看出，树胶添加量超过0.2 g/L时，粒径分布宽度基本相同，说明添加量为0.2 g/L时就可以达到较理想的分散效果，而在0.3 g/L时粒径分布宽度最窄，并且峰靠左，说明此时的分散效果最好。

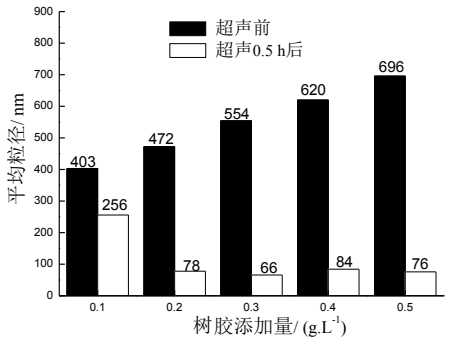


图6 阿拉伯树胶添加量对镀液中颗粒平均粒径的影响

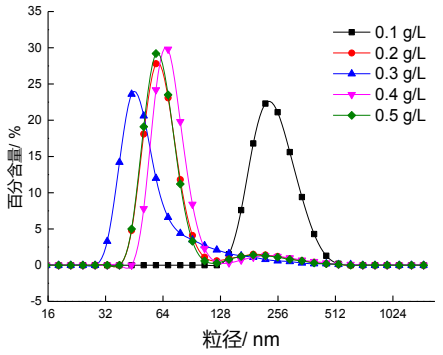


图7 阿拉伯树胶添加量对镀液中颗粒粒径分布的影响

2.4 超声时间对阿拉伯胶分散Cr_3C_2颗粒效果的影响

阿拉伯树胶对Cr_3C_2纳米颗粒具有良好的分散效果，选定阿拉伯树胶为分散剂，添加量为0.3 g/L，研究超声时长对阿拉伯树胶分散效果的影响。图8是超声时间对Cr_3C_2颗粒平均粒径的影响，可以看

出,超声时间达到0.5 h时,颗粒的平均粒径达到了96 nm,超声至1 h时,颗粒粒径下降至92 nm。继续超声超过1.0 h,颗粒的平均粒径高于100 nm,并且平均粒径大小随超声时间的增长出现波动。图9为不同超声时间分散的悬浊液粒径分布曲线,可以看出,超声时间为0.5 h和1.0 h时,曲线在最左侧,粒径分布较窄,超声时间超过1.0 h时粒径分布出现宽化。这说明超声时间在0.5~1.0 h比较合适,过长的时间会使颗粒粒径处于不稳定状态。超声可以将团聚的颗粒充分分散,在超声的过程中树胶重新吸附在颗粒表面并发挥了空间位阻作用使颗粒间隔开来,即使悬浊液中颗粒碰撞在一起,也难以发生团聚。超声时间过长,溶液持续升温,溶液粘度下降,分散剂对颗粒的吸附能力变差,未饱和吸附的颗粒发生碰撞后可能再次团聚在一起,使悬浊液处于一种非稳定分散状态。颗粒的平均粒径变化趋势表现为时大时小的波动状态,粒径分布时而宽化时而变窄。

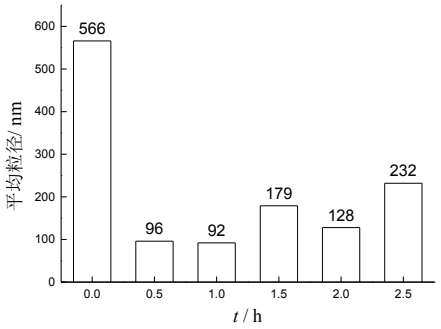


图8　超声时间对镀液中颗粒平均粒径的影响

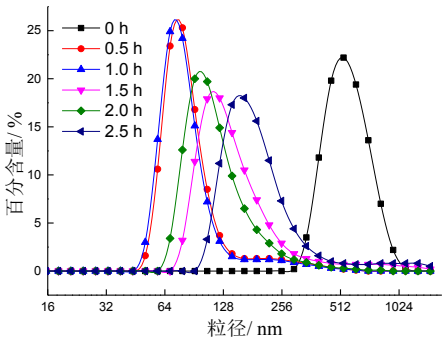


图9　超声时间对镀液中颗粒粒径分布的影响

2.5　阿拉伯树胶分散的 Cr_3C_2 复合镀液的悬浮稳定性

将分散好的 Co-Ni-Cr_3C_2 复合镀液进行喷射电沉积实验,电流密度 40 A/dm^2,镀液流量 2.8 L/min,颗粒添加量 20 g/L。以 Cr_3C_2 纳米颗粒复合量为指标来评价 Cr_3C_2 复合镀液的悬浮稳定性,其中,分散剂为阿拉伯树胶(0.2 g/L)和DDBAC(0.3 g/L),超声时间45 min。图10是复合镀层中 Cr_3C_2 纳米颗粒复合量随取样时间变化的关系,可以看出,用DDBAC分散的镀层中颗粒复合量下降迅速,而阿拉伯树胶分散的镀层中颗粒复合量下降较慢,下降趋势较为平缓。阿拉伯树胶分散的镀液颗粒的悬浮稳定性明显强于DDBAC分散的。喷射电沉积中复合镀液在循环泵的搅拌作用下循环流动,循环流动虽然大大减少了镀液中颗粒的沉降,但是随着循环时间的增长,颗粒依然会吸附在槽底以及管壁上。DDBAC分散的镀液颗粒团聚较严重,因此很容易沉降到槽子底部,从而使镀液中有效颗粒浓度降低;阿拉伯树胶分散的镀液团聚较少,颗粒的流动性较好,沉积在槽底的颗粒量远低于DDBAC分散的,表现出较好的悬浮稳定性。

图11是用阿拉伯树胶分散后镀层的截面形貌,可以看出,Cr_3C_2 纳米颗粒在镀层中均匀分布,并且较多颗粒的尺寸为纳米级别,表明该分散工艺适用于纳米 Cr_3C_2 在复合镀液的分散。

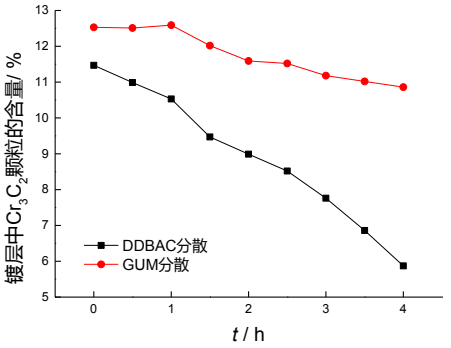


图10　分散剂种类对不同时间节点所得镀层中 Cr_3C_2 含量的影响

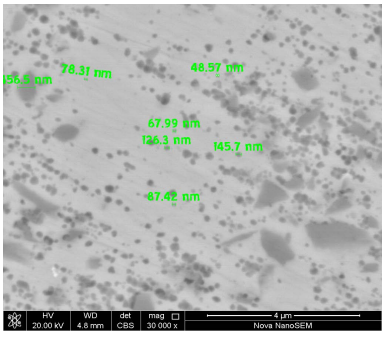
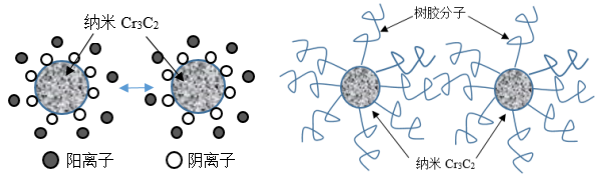


图11　阿拉伯树胶分散后纳米 Cr_3C_2 颗粒在镀层中的分布

2.6 机理分析

综合比较分析来看，树胶的分散效果最好，原因可能与分散剂的作用机理有关。除树胶属于空间位阻型分散剂之外，另外三种分散剂均为离子型分散剂。如图12(a)所示，阳离子型分散剂亲水基表面带有正电荷并吸附在纳米颗粒表面，纳米颗粒因此具有较厚的双电层，颗粒之间的相互排斥力增大，起到一定分散效果，但从实验效果来看，离子型分散剂提供的静电排斥里远不足以克服颗粒之间的吸附力；如图12(b)所示，阿拉伯树胶分子量足够大，在溶液中其一端紧紧吸附在颗粒表面，另一端尽可能向远处延伸，当颗粒表面吸附足够的聚合物分子层时，相邻的颗粒之间的弱作用力起不到作用，产生了位阻作用[15]。超声的作用将团聚的颗粒分散后，阿拉伯树胶分子在分散开的颗粒上重新吸附，分散开的颗粒由于受到空间位阻的作用之后难以再次发生团聚。结合实验结果来看，阿拉伯树胶的空间阻隔效果远高于离子型分散剂效果的静电排斥作用。



(a) 离子型分散剂的作用效果　(b) 空间位阻型分散剂的作用效果

图12 不同分散剂的作用效果

3 结 论

(1)超声作用可以明显减小 Cr_3C_2 纳米颗粒在钴镍镀液中的团聚，超声时间过长或过短均会存在较多团聚，超声时长0.5~1 h最佳。

(2)阿拉伯树胶作分散剂时，能有效地分散 Cr_3C_2 纳米颗粒，得到均匀、稳定的钴镍镀液。当其质量浓度为0.3 g/L，超声时间为0.5 h的条件下，可形成稳定的 Cr_3C_2 纳米颗粒钴镍镀液。

(3)阿拉伯树胶对纳米 Cr_3C_2 颗粒的稳定分散作用主要是通过空间位阻效应实现的，且与超声作用相结合，进一步减小了分散颗粒的平均粒径，增强了镀液的悬浮稳定性。

参考文献

[1] Wang J, Zhou G, Chen C, et al. Acute Toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration[J]. Toxicol Lett, 2007, 168(2): 176-185.

[2] Wang J, Fan Y, Gao Y, et al. TiO_2 nanoparticles translocation and potential toxicological effect in rats after intraarticular injection[J]. Biomaterials, 2009, 30(27): 4590-4600.

[3] 李萌，张小平，周存龙，等. 镍基纳米复合镀层的研究现状[J]. 电镀与精饰，2016，38(11)：24-28.

[4] 张文，李保松，环宇星，等. Ni-W/SiC纳米复合镀层的制备与其耐蚀性[J]. 腐蚀与防护，2017，38(4)：247-251.

[5] 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(6)：180-184.

[6] 李风生，崔平，杨毅，等. 微纳米粉体后处理技术及应用[M]. 北京：国防工业出版社，2005：12-14.

[7] 崔洪梅，刘宏，王继扬，等. 纳米粉体的团聚与分散[J]. 机械工程材料，2004，28(8)：38-41.

[8] 王文芳，吴玉程，郑玉春，等. 纳米 SiO_2/Cu复合镀层的制备和组织性能研究[J]. 材料保护，2004，37(2)：15-16.

[9] 苏永堂，成旦红，张庆，等. 银-纳米 SiO_2 脉冲复合电镀工艺条件的优化与性能研究[J]. 电镀与涂饰，2005，24(10)：5-7.

[10] 李峰，夏法锋，高媛媛，等. 超声电沉积在制备纳米复合镀层中的研究进展[J]. 材料导报，2016，30(3)：125-127.

[11] 汪笑鹤. 代硬铬纳米电刷镀镍钴合金镀层的制备及性能研究[D]. 装甲兵工程学院，2014.

[12] 卢志宇，郑涛，张磊. 镍-磷-纳米二氧化钛化学复合镀制备工艺影响探究[J]. 电子测试，2014(11)：150-152.

[13] Kartal M, Uysal M, Gul H, et al. Effect of surfactant concentration in the electrolyte on the tribological properties of nickel-tungsten carbide composite coatings produced by pulse electro co-deposition[J]. Applied Surface Science, 2015, 354: 328-336.

[14] 亓新华，王红娟. 纳米微粒在镀液中的分散与稳定[J]. 材料保护，2006，39(1)：31-35.

[15] 许崇海，肖光春，张荣波，等. Al_2O_3 和 ZrO_2 纳米粉体悬浮液稳定性研究[J]. 稀有金属材料与工程，2008，37(s1)：607-610.