

Ni-P 基化学复合镀的研究与应用

王柏春 朱永伟 许向阳 翟海军

(长沙矿冶研究院,长沙 410012)

摘要 综述了 Ni-P 基化学复合镀的研究概况,包括微米和纳米化学复合镀、镀层形成机理、工艺因素对镀层形成的影响、镀后热处理和镀层的组织结构性能,介绍了 Ni-P 基化学复合镀的应用情况,并对其发展进行了展望。

关键词 镍-磷 化学镀 复合镀 应用

A Review on Studies and Applications of Electroless Ni-P Composite Plating

WANG Baichun ZHU Yongwei XU Xiangyang ZHAI Haijun

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012)

Abstract Studies on electroless Ni-P composite plating are reviewed, including microscale and nanoscale composite plating, mechanism of coating formation, the effects of plating parameters on coating formation, heat treatment after plating, structure and properties of electroless composite coating. The application and study trends of electroless Ni-P composite plating are forecasted.

Key words Ni-P, electroless plating, composite plating, application

0 前言

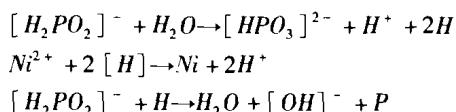
自 1966 年 W. Metzger 实验成功制备出 Ni-P-Al₂O₃ 化学复合镀层以来,以在化学镀液中加入微米粒子 SiC、Al₂O₃、金刚石等形成的耐磨复合镀层和加入 MoS₂、PTFE 等形成的自润滑复合镀层的研究进行得广泛而深入。化学复合镀在 20 世纪 70 年代初美、日、德等国开始发展,在工业中得到广泛应用已有 20 多年的历史。仅 Ni-P-PTFE 从 80 年代末出现以来,每年以 30% 的速度增长,化学复合镀已成为化学镀镍的主要发展方向。

化学复合镀有化学镀均镀、深镀能力好,镀层致密,施镀简单,便于在各种新型材料上应用等优点;通过加入不同种类的颗粒,又可以获得不同性能的复合镀层,如高硬耐磨、自润滑、电接触或磁性能。化学复合镀层在要求高速高温低磨损、低摩擦系数、高温抗氧化等零部件表面的应用表明,其性能远优于化学镀层。

随着纳米技术的发展,利用纳米粉体特殊的力、电、光、磁等性能形成多功能的纳米复合镀层,能够显著改善材料的组织结构、赋予材料新的性能。纳米化学复合镀的研究表明,镀层显示出更好的高温耐磨、耐蚀及其他特殊的功能,并有望取代环境污染问题镀层如镀铬等。

1 化学复合镀层的形成机理

大量研究表明,惰性粒子的加入并不影响基质金属的沉积机理,化学复合镀镍的沉积如 Cutzeit C 的催化理论,即在催化表面发生如下反应,形成 Ni-P 合金。



化学复合镀中颗粒共沉积机理的研究建立在复合电沉积机理的基础上,复合电沉积机理主要有:(1)机械截留机理—即粒子依靠机械作用力悬浮于镀液并与镀件表面接触,部分实现强吸附而形成的共沉积;(2)电化学机理—即粒子依靠吸附正离子,在界面和外加电场的作用下移向阴极表面发生的共沉积。化学复合镀不存在外加电场,其沉积机理更多地认为以机械截留为主。与复合电沉积一样,化学复合镀粒子的沉积同样存在 3 个步骤:即颗粒向镀件表面迁移、粘附在镀件表面并部分实现强吸附和被基质金属包覆。松村宗顺^[1]认为化学复合镀中颗粒沉积同样符合 Guglielmi 的两步吸附模型^[2]。由于处于弱吸附阶段的颗粒并不涉及界面作用力,因此处于一种动平衡状态,满足 Langmuir 吸附等温方程,而弱吸附转化为强吸附需要越过一个能垒,能量来源于搅拌的机械能以及界面电场与颗粒间的静电作用能,一些研究^[3]由此推得颗粒共析度 a 与镀液中颗粒浓度 c 存在着 $(1 - a)c/a$ 与 c 的线性关系,并为实验所证实。但对许多体系,两步吸附模型仍存在较大的偏差,这与共沉积的颗粒必须在镀件表面强吸附保持一定时间有关,该时间涉及搅拌速度、颗粒大小和形状以及金属沉积速度。

化学复合镀时,镀件表面对沉积金属具有均匀的催化活性,镀层以叠层方式生长,基质金属以面沉积方式同时俘获大量颗粒,而非复合电镀中只有靠近金属沉积点附近的粒子才能被摄入镀层,因此化学复合镀中基质金属在短时间内可以完成对大量颗粒的俘获,延长施镀时间并不能改变复合粒子的共析度。

2 工艺及其对镀层性能的影响

2.1 施镀工艺参数对镀速、镀层微粒共析量的影响

影响化学镀的工艺因素以同样的规律影响复合镀基质金属的沉积,粒子的加入虽然不会从根本上改变基质金属的沉积机

理,但粒子通过对镀件表面的机械作用或吸附镀液中的离子影响镀液的成分,从而影响镀速和镀层成分。随着镀液中粒子浓度的增加,粒子对镀件表面的冲刷刮磨作用使镀件表面的催化活性点增多,反应速度加快;而当粒子过多时,部分催化活性中心被粒子所屏蔽,失去活性,且粒子过多加快对镀层的冲刷刮磨而降低镀速,因此粒子的加入量对镀速存在一个峰值,这一规律同样适合于纳米化学复合镀。相比较,粒子的加入对镀速的影响不大,而不同粒子对镀速影响要大些,李淑苓等^[4]研究不同微粒复合镀层厚度得到的结果如表1所示。徐立冲^[5]的研究还表明,复合粒子的加入影响镀层镍含量,而对磷含量影响不大。

表1 不同分散粒子复合镀层的厚度(μm)

复合粒子	SiC	TiO ₂	Ni-P	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
铜基	15.0	15.0	10.3	9.0	3.5
钢基	13.5	16.5	12.5	8.0	5.0

颗粒进入镀层依靠基质金属包裹,影响基质金属沉积速度的因素同样影响镀层颗粒含量。一般,温度、pH值与镀层微粒含量存在一个峰值关系。温度升高,微粒与镀件表面接触几率增加,同时基质金属沉积速度加快,当微粒在镀件表面吸附速率与基质金属沉积速率达到平衡后,镀层中微粒含量趋于稳定并达到最大;继续升温,离子运动加剧,微粒吸附正离子能力降低,阴极对微粒的吸附能力随镀液黏度下降也降低。同样,随pH值升高,镀液H⁺浓度降低,微粒表面荷正电程度降低,不利于微粒在镀件表面的吸附和沉积;另一方面,pH值升高,基质金属沉积速度加快,粒子脱离镀件表面的几率降低。温度、pH值对镀层颗粒含量的影响相对较小,且温度、pH值过高镀液易发生分解。

搅拌对镀层颗粒含量有较大的影响,搅拌速度低,粒子不能充分悬浮,有效利用的粒子数少,且不利于传质,反应速度慢;搅拌速度加大,微粒与镀件接触频率提高。而另一方面,搅拌增大液流对镀件的冲刷作用,因此,搅拌速度与镀层粒子含量也存在一个峰值。对于固体润滑颗粒和纳米颗粒来说,搅拌方式尤为重要,它影响着基质金属的沉积速度,更影响着镀液中微粒的均匀分散和镀层微粒的分布和含量。Moonir-Vaghefi研究Ni-P-MoS₂的结果表明:空气搅拌对沉积速度影响最小,镀层MoS₂含量最高,颗粒分布均匀;磁力搅拌沉积速度最大,但易导致镀液不稳定,颗粒易团聚。Nishira的研究结果表明超声搅拌对镀液中PTFE分散比机械搅拌更有效;Yu jing-ku的研究结果表明不同搅拌方式镀层微粒含量也不同。黄新民^[6]研究分散方法对纳米颗粒化学复合镀的影响,结果表明超声分散可以获得团聚粒径最小、均匀分布的复合镀层,空气搅拌分散效果虽好,但团聚尺寸相差最大,而机械搅拌镀层中纳米粒子基本上是团聚状态。相英伟^[7]研究Ni-P-纳米金刚石认为,充气或机械搅拌很难将纳米金刚石复合到镀层中,采用紊流搅拌可以提高镀层纳米金刚石含量。

微粒的复合与其在镀液中的浓度、粒径、类型密切相关。如前所述,颗粒共析度a与镀液中颗粒浓度c存在着 $(1-a)c/a$ 与c的线性关系,随着粒子浓度增加,微粒进入镀层的几率提高,且微粒对镀件表面冲刷刮磨作用的增强使镀件表面活性点增多,加快基质金属的沉积,缩短微粒的掩埋时间,镀层颗粒含

量增多。然而,一方面微粒在镀件表面实现强吸附的几率有限,另一方面微粒浓度增加将降低镀液稳定性,因此镀液中微粒浓度必须适当,这一浓度与颗粒的种类、粒径有关。迟毅^[8]研究Ni-P-SiC表明,同样的浓度,添加5μm的SiC颗粒镀4h以上镀液稳定,而采用1μm的SiC颗粒镀40min后镀液分解。对于纳米复合镀来说,由于纳米粒子大的比表面积对镀液稳定性影响更大,因此纳米化学复合镀对镀液要求更稳定,镀液中粒子浓度更低。微粒的类型也影响其共沉积行为,Celis^[9]研究Cu-Al₂O₃共沉积时采用γ-Al₂O₃的析出量比α-Al₂O₃要小得多。

表面活性剂是化学复合镀研究的一个重点,尤其是自润滑颗粒和纳米颗粒的化学复合镀。表面活性剂改变镀液中颗粒的荷电性能,对颗粒起润湿、乳化和分散作用;表面活性剂的种类、含量影响镀层中颗粒含量及其分散程度。刘贵昌^[10]的研究表明阳离子表面活性剂DL-2能够促进PTFE的复合,DL-2量低时镀层PTFE含量低,出现大的聚集颗粒,DL-2量达到0.4mL/L时,镀层颗粒分散均匀并达到饱和。王红艳^[11]研究Ni-P-纳米SiO₂采用非离子表面活性剂,加入OP-21镀层SiO₂粒子比加入OP-10时高得多。闫康平^[12]的表明研究,阳离子表面活性剂显著降低镀速,浊点较高的非离子表面活性剂及其与阳离子的适量组合对镀速无不良影响,并可有效防止颗粒团聚。表面活性剂的组合可以提高使用效果,离子型表面活性剂在颗粒表面形成界面双电层,颗粒因电荷作用相互排斥;非离子表面活性剂使颗粒之间形成空间位阻而防止团聚。于光^[13]采用阳离子与非离子表面活性剂的适当组合,得到的Ni-P-MoS₂镀层表面光洁度好,镀层微粒含量也较高。常利民^[14]认为,阳离子表面活性剂应选择对粒子吸附性能强的,非离子表面活性剂应选择对粒子Zeta电位影响尽可能小,即与阳离子表面活性剂竞争吸附能力较弱的,以便使粒子Zeta电位尽可能高,粒子在施镀过程中受热的稳定性良好。黄新民^[6]研究了表面活性剂在纳米化学复合镀中的分散效果,结果表明,相比于其他机械分散方法,表面活性剂分散团聚尺寸相差最小,镀层中粒度分布较均匀,粒子复合量最大,但镀液中粒子团聚尺寸较大,加表面活性剂的超声搅拌可使纳米粒子充分分散,并认为,添加非离子表面活性剂团聚尺寸最小,在pH=4.5~5.5宜选用非离子和阴离子表面活性剂,更高pH镀液宜选用阳离子表面活性剂。应该指出,选择表面活性剂应根据不同的粒子及其表面荷电性能而定。

2.2 热处理工艺和镀层的组织结构与性能

与化学镀一样,镀态下复合镀层呈非晶态,具有较好的耐蚀性,但硬度较低;镀件一般需经过适当的热处理,非晶才能转化为晶态。化学镀Ni-P的晶化转化温度在300℃左右,研究表明,复合粒子的加入使晶化起始温度降低,200℃镀层内发生结构弛豫,有晶化趋势,但晶化峰值几乎不变,说明晶化过程更长、更难进行。郭贻诚等^[15]认为:粒子的加入吸附大量H⁺,使参与反应的H⁺浓度降低,降低镀层磷含量,导致晶化倾向增加。而谢华^[16]利用能谱分析复合镀层Ni-P-UFD的磷含量却并不比Ni-P镀层低,并认为,部分细小的颗粒可能成为晶化非均匀成核核心,促进晶化开始、降低晶化温度,但是其他颗粒在晶核长大时可能阻碍晶化微区的相连接,从而延缓晶化过程。谢华^[3]对Ni-P-金刚石的等温晶化过程的研究结果表明,400℃下随着等温时间的延长,复合镀层晶化过程始终以Ni相为主相,而Ni-P镀层等温60min以前均以Ni₃P为主相,至180min时Ni相开始

成为主相;对应每一等温时间,复合镀层相组成中 Ni 相相对含量均高于 Ni-P 镀层,而 Ni₃P 相相对要低。微米颗粒由于尺寸大,对晶核长大的阻碍较小,相比较,纳米颗粒则显著阻碍镍基固溶体和 Ni₃P 相的析出与长大,从而进一步延缓晶化过程。

复合粒子的存在改变了镀层的组织结构和性能,特别是镀层硬度、耐磨性。以硬质粒子 Al₂O₃、SiC、ZrO₂、Cr₃C₂、WC、TiC、TiO₂、ZrB₂、CaF、Si₃N₄ 和金刚石作为分散粒子形成的复合镀层具有优良的高硬耐磨性,且在中高温条件下性能良好,图 1 为几种镀层在相同磨损条件下磨损量比较。Ni-P 镀层和微米复合镀层经 400℃ 热处理后显微硬度达到最高,Ni-P 镀层可达 1060HV,而微米复合镀层可达到 1200HV 甚至更高。钟花香^[17]研究 Ni-P-Al₂O₃ 得到热处理后镀层显微硬度 1.2×10^4 MPa,王正平^[18]研究 Ni-P-金刚石在 400℃、2h 热处理下显微硬度甚至达到 1889HV。纳米化学复合镀层由于细小的纳米颗粒显著阻碍镍基固溶体和 Ni₃P 相的析出与长大,延缓晶化过程,一般在 500℃ 时显微硬度才达到峰值。王正平^[19]研究 Ni-P-纳米 Si₃N₄ 显微硬度达 1265HV,在 600℃ 及以上温度镀层仍能保持在 1000HV 以上,因此纳米复合镀层在高温下较微米复合镀层有更好的耐磨性。黄新民^[20]研究比较 Ni-P、Ni-P-微米 SiC、Ni-P-纳米 TiO₂ 的摩擦特性表明:低载荷下磨损体积均随载荷变化线性增加;高载荷下前 2 种镀层磨损体积急剧增加,而纳米复合镀层增加值很小;研究微米和纳米 Al₂O₃ 复合镀层的组织结构也证明了纳米复合镀层的高温耐磨性^[21]。

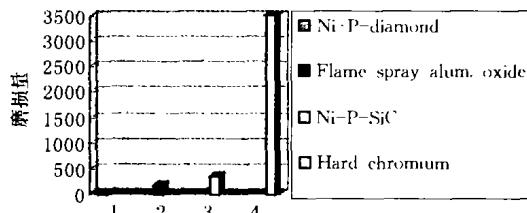


图 1 各种镀层耐磨性比较

虽然在 400℃ 热处理下硬度达到最大,复合镀层的耐磨损情况并不完全一致。其磨损量在 400 ~ 600℃ 热处理时最低,低温处理的镀层以剥落和磨粒磨损为主;600℃ 以上热处理以黏着磨损和磨粒磨损为主,磨损均很严重,而 400 ~ 600℃ 热处理下则以梨沟磨损和磨粒磨损起作用,磨损量最小。Ni-P 镀层的磨损机制变化过程为:磨粒磨损(低载荷)→磨粒磨损 + 黏着磨损(中等载荷)→黏着磨损(高载荷);微米复合镀层由于复合粒子在基质金属表面起到支撑作用,避免了黏着磨损,在不同载荷下均以梨沟磨损和磨粒磨损为主,耐磨损性提高。纳米复合镀层在镀态和低温热处理下,耐磨损性不如微米复合镀层,但在高温热处理后,镀层组织结构更好,提高了镀层的抗黏着和磨粒磨损能力,同时纳米复合镀层良好的润滑磨损状况,也是其良好耐磨损的原因之一。

微米复合镀层的抗氧化性低于 Ni-P 镀层,这是由于微米粒子的存在提高了表面粗糙度,延缓了氧化膜形成的速度并降低了致密性。纳米复合镀层在高温下抗氧化性能良好,不仅由于晶化过程延缓,非晶体氧化膜破坏较少,同时镀层致密、孔隙率低,纳米粒子的存在阻碍了镍离子的迁移,使氧化速率降低。分散于表面的纳米颗粒不仅减少了氧化面积,还钉扎住锈皮。

加入固体润滑颗粒如石墨、MoS₂、PTFE、(CF)_n 形成的镀层

不仅有良好的自润滑性,也有较好的耐磨性。PTFE 在聚合物中摩擦系数最低,减摩、润滑性良好。Ni-P-PTFE 镀层具有尺寸精度高、配合公差小、微粒分布均匀、与基体结合力强等优点,研究得较多;研究表明镀层的润滑性与润滑颗粒含量有着相对应的关系,但是 PTFE 很软,超过 300℃ 镀层中 PTFE 易软化分解,所得复合镀层耐磨性较差,尤其是较高 PTFE 含量镀层。(CF)_n 在高温、高压、高速的摩擦状况下仍能保持良好的摩擦性能;六方晶系的 BN 是具有优良耐热和耐氧化性的无机固体润滑颗粒,研究表明复合镀层耐磨性很好,摩擦系数甚至比 Ni-P-PTFE 还低,如表 2 所示。随着纳米材料的发展,纳米碳管、无机富勒烯 WS₂ 纳米材料也用于自润滑镀层中,陈卫祥^[22,23]的研究表明, Ni-P-CNTs、Ni-P-(IF-WS₂) 比 Ni-P-石墨镀层的摩擦系数更低,400℃ 热处理显微硬度接近 Ni-P-SiC。专利 CNI204699^[24] 甚至得到 Ni-P-CNTs 镀层的耐磨性是 Ni-P-SiC 镀层的 10 倍以上,纳米复合镀层有更好的耐高温和摩擦、磨损特性。

表 2 几种复合镀层的摩擦系数和体积磨损

镀层	荷载 kg/cm ²	摩擦 系数	荷载 kg/cm ²	摩擦 系数	钢环的体积 mm ³
Ni-P-PTFE	0.1	0.12	0.5	0.13	3.44
Ni-P-BN	0.1	0.13	0.5	0.08	0.43
Ni-P	0.1	0.18	0.5	0.15	5.3
Chrome	0.1	0.25	0.5	150.00	16.35

腐蚀失重法和电化学法的研究均表明,微米粒子降低镀层的耐蚀性,颗粒表面与 Ni-P 合金交界由于存在晶界、位错,使得镀层各处电位不同而产生微电池,形成晶间腐蚀。热处理使镀层晶化,随热处理温度升高,耐蚀性明显下降。有研究表明^[25],在复合镀中加入稀土元素,由于稀土元素特殊的 4f 电子结构,优先吸附于晶体生长的活性点上,可有效抑制晶体的生长,使镀层结晶细化而提高耐蚀性。纳米复合镀层由于晶化过程延缓,结晶致密,有较好的抗腐蚀性能。曹茂盛^[26]的研究表明 Ni-P-Si 纳米复合镀层经 400℃ 热处理耐蚀性良好;王红艳等^[11]研究 Ni-P-SiO₂(纳米)的耐蚀性得到如表 3 的结果,比 Ni-P 镀层耐蚀性好数倍。

表 3 化学镀层耐蚀性比较

样品	空白	Ni-P	Ni-Sn-P	Ni-P-SiO ₂
10% NaCl, h (溶液轻微浑浊)	1.5	10	12	29
1% H ₂ S 气体, min (样品轻微变色)	20	165	330	670

利用化学复合镀,U S Patents 5514479 和 5516591 在铝合金上制得了荧光性镀层,该镀层在紫外线照射下发出强的荧光;熊忠华等^[27]研究制备了高性能光催化活性 Ni-P-TiO₂ 镀层,其催化功能与 TiO₂ 粉末性能大致接近,复合镀层具有镀层厚度均匀、状态稳定、易于重复使用和较强的催化降解活性等优点。姚素薇等^[28]将载镍型抗菌剂复合到 Ni-P 镀层中,得到的纳米抗菌复合镀层对绿脓杆菌有 100% 的杀菌能力,对大肠杆菌的杀菌率达 90%。

3 化学复合镀的应用

化学复合镀层已在航空、机械、石油、电子、汽车、化工、纺织等领域得到广泛应用，随着纳米复合镀的发展，各种功能性镀层应用前景将更加广阔。

耐磨性镀层如Ni-P-金刚石已广泛用于制备各种加工用工具、耐磨零部件、工模具和电子零部件的表面；Ni-P-SiC广泛用于活塞环、汽缸套、磨具、轴承、曲轴和轧辊等机械零件上；以及各种模具、高压阀、纺织机械的零部件、工具和摩擦板上；铸造中用于型芯盒的耐磨有助于砂芯从型芯盒中脱模。含20%~25%SiC的Ni-P-SiC镀层用于玻璃、强化塑料成型用模具的表面，在316℃以下可连续使用，538℃以下可间断使用，其脱模性、尺寸精度及耐腐蚀性均满足要求。Ni-P-Al₂O₃用于精密件上；Ni-P-Cr₃C₂用于模具的表面处理；Ni-P-TiN用于承受高温下的磨损件；Ni-P-Si₃N₄用于柴油机零件的活塞环上。耐磨性镀层尤其适合于精密仪器及易损件的修复。

自润滑镀层Ni-P-PTFE特别适合既要做相对运动又要能密封和既要润滑又要耐一定温度的零部件表面，在橡胶和塑料模具上可大大改善制品的脱模性能，可用于塑料成型用模具、汽车和机械零部件、阀门、玻璃瓶制造用铸模等，还有纸处理机、厨房用具、采矿设备、食品、纺织、制药、航空工业等领域以及叶片旋转压缩空气铝元件上。不同PTFE含量的复合镀层有着不同的用途，对于纸处理机可选用含15%PTFE的复合镀层，以得到较大的耐磨性，对于模具可选用有更好脱模性的PTFE含量较高(25%)的复合镀层；Ni-P-MoS₂可用于人造卫星的零部件上、磁带磁头、液压系统和计算机、硅橡胶模具及泵、真空、核工业系统；Ni-P-(CF)n用于活塞和内燃机汽缸有很好的抗擦伤性能；Ni-P-BN应用于高温摩擦表面。

荧光性镀层可用作彩色镀层、金属荧光板以及标识性镀层。催化功能镀层对有机污染物有很好的降解作用，在污水处理、空气净化、保洁杀菌等方面有良好的应用前景。抗菌复合镀层可用于医疗器械、食品加工、运输、储存的金属用具、厨房用品以及公共场所的金属设施等。

4 结语

化学复合镀已得到了广泛的研究和应用，然而作为制备复合材料的一种新途径也是新兴材料研究的一个重要领域，仍处于发展之中。一些研究^[29]将两种或两种以上不同粒子加入镀液进行复合，制备既有高耐磨性又有良好自润滑性或其他功能的镀层；国内外研究者^[30]开始关注三元或四元合金为基的化学复合镀研究，因其具有更优异的耐蚀、耐热性。纳米材料特有的力、电、光、声、磁等性能，预示着纳米化学复合镀发展前景更为广阔，然而许多相关的问题还需解决，包括如何制得相应性能的镀层、纳米颗粒在镀液和镀层中的均匀分散、纳米复合镀层的形成机理及纳米粒子在镀层中的作用机理等。目前的研究集中于镀层的耐磨、减摩、耐蚀和抗氧化性，对镀层的电学、磁学及其他性能研究很少，因此加强功能性镀层的研究很有必要。

参考文献

- 1 松村宗顺. 最近の复合めっきの动向. 金属表面技术, 1985, 36(11):442
- 2 Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic bath. J Electrochem Soc, 1972, 119(8):1009
- 3 谢华. Ni-P-金刚石化学复合镀镀层组织结构与性能：[博士学位论文]. 长沙：中南大学, 2002
- 4 李淑苓, 李谷松, 丁炳哲, 等. 几种复合化学镀层的研究. 表面技术, 1993, 22(1):15
- 5 徐立冲, 李迎春, 陆柱, 等. 化学复合镀Ni-P-Si₃N₄工艺及性能研究. 材料保护, 1997, 30(11):9
- 6 黄新民, 吴玉程, 郑玉春, 等. 分散方法对纳米颗粒化学复合镀层组织与性能的影响. 电镀与精饰, 1999, 21(5):12
- 7 相英伟, 张晋远, 金成海. 化学复合镀纳米金刚石粉的研究. 材料工程, 2000, 4:22
- 8 迟毅, 许光辉, 范会玉. 化学复合镀Ni-P-SiC镀层耐磨性的研究. 应用科技, 2000, 27(12):25
- 9 Celis J P, Roos J R. Kinetics of the deposition of alumina particles from copper sulfate plating baths. J Electrochem Soc, 1977, 124(10):1508
- 10 刘贵昌, 等. 复合镀层的沉积规律和憎液性. 材料保护, 1997, 30(9):1
- 11 王红艳, 等. 化学复合镀Ni-P-SiO₂镀层的XPS和AES分析. 光谱学和光谱分析, 2000, 20(4):553
- 12 闫康平, 陈匡民, 贾文, 等. 表面活性剂在Ni-P-PTFE复合镀中的作用研究. 表面技术, 1995, 24(3):6
- 13 于光. 化学镀Ni-P-MoS₂复合镀工艺及镀层性能. 表面技术, 1996, 25(4):12
- 14 常利民, 徐宏, 周晓光, 等. 表面活性剂对Ni-P-PTFE复合镀液的影响. 松辽学刊(自然科学版), 1998, 3:45
- 15 郭怡诚, 等. 非晶态物理[M]. 北京: 科学出版社, 1984
- 16 谢华. Ni-P-UFD复合镀层的晶化. 中国有色金属学报, 2001, 11(4):625
- 17 钟花香. Ni-P-Al₂O₃化学复合镀工艺. 表面技术, 1991, 20(6):8
- 18 王正, 等. 金刚石复合镀的研究. 腐蚀与防护, 2001, 22(7):283
- 19 王正平, 等. Ni-P-Si₃N₄工艺优化及性能表征. 中国表面工程, 2001, 52(3):24
- 20 黄新民, 等. Ni-P-纳米TiO₂微粒化学复合镀层的摩擦特性. 电镀与精饰, 2001, 23(5):1
- 21 黄新民, 吴玉程, 郑玉春, 等. 纳米颗粒对复合镀层性能的影响. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(6):11
- 22 陈卫祥, 等. Ni-P-纳米碳管化学复合镀层的摩擦磨损特性. 摩擦学学报, 2002, 22(4):241
- 23 陈卫祥, 等. Ni-P-无机类富勒烯WS₂纳米材料化学复合镀层的制备及其摩擦学性能初步研究. 化学学报, 2002, 60(9):1722
- 24 李文涛, 等. 金属表面上碳纳米管高耐磨复合镀层及其制备方法. CN104699A. 1999-01-13
- 25 王红艳, 等. 稀土对Ni-P-SiC复合镀层工艺及性能的研究. 表面技术, 2002, 31(1):23
- 26 曹茂盛, 杨会静, 刘爱东, 等. Ni-P-Si纳米粒子化学复合镀工艺及力学性能研究. 中国表面工程, 2000, 48(3):42
- 27 熊忠华, 魏锡之, 黄锋, 等. 化学复合镀Ni-P-TiO₂光催化降解次甲基蓝. 材料开发与应用, 2002, 17(1):11
- 28 姚素薇, 迟广俊, 张卫国, 等. Ni-P基纳米抗菌复合镀层. 化工学报, 2002, 53(9):904
- 29 高红霞, 等. 塑料模具Ni-P-SiC-PTFE化学复合镀工艺. 新技术新工艺, 2004, 2:50
- 30 杜克勤, 葛润洲, 高玉周. 化学复合镀(Ni-W-P)-Si₃N₄工艺研究. 电镀与精饰, 2004, 26(2):8

(责任编辑 何欣)