

文章编号:1671-6833(2008)04-0042-05

Ni-PS-MoS₂ 复合镀层的制备及摩擦磨损性能

黄仲佳, 熊党生

(南京理工大学 材料科学与工程系, 江苏 南京 210094)

摘 要: 用苯乙烯单体聚合反应法, 在 MoS₂ 微粒表面包覆一层聚苯乙烯, 经红外光谱检测证明聚苯乙烯成功包覆在 MoS₂ 表面上。制备 Ni-MoS₂ 及 Ni-PS/MoS₂ 复合镀层试样, 在镀液中微粒浓度相等的情况下, 复合镀层中 PS/MoS₂ 微粒比 MoS₂ 微粒含量高。用扫描电镜观测复合镀层表面和截面形貌, Ni-PS/MoS₂ 复合镀层表面比 Ni-MoS₂ 复合镀层表面平整规则。在圆-盘式摩擦磨损试验机上进行复合镀层的摩擦磨损性能测试, 结果表明制备工艺相同时, Ni-PS/MoS₂ 复合镀层的摩擦学性能均优于 Ni-MoS₂ 复合镀层, 镀液中微粒浓度 25 g/L 时, Ni-PS/MoS₂ 复合镀层的摩擦学性能最好。

关键词: PS 包膜 MoS₂; 复合电镀; 减摩; 耐磨

中图分类号: TG 178

文献标识码: A

0 引言

复合镀层是在镀液中加入不溶性微粒, 使之与镀镍层共沉淀从而获得不同物理化学性质镀层的一种工艺。目前, 研究较多的是以 SiC、ZrO₂、Si₃N₄、Al₂O₃、TiO₂ 等硬质相为分散微粒的耐磨复合镀层^[1-4], 以 MoS₂、石墨、聚四氟乙烯、聚乙烯^[5]分散微粒的减摩复合镀层, 具有耐磨性能优异或自润滑性能良好等优点, 应用前景十分广阔。导电能力强的微粒沉淀到复合电镀后, 镍不但沉淀在镍镀层上而且均匀地沉淀在微粒表面, 被镍层包覆的微粒突出镀层表面, 电镀中突出点更容易获得镍的沉淀及更易于和镀液中的微粒接触从而获得新的微粒沉淀在突点上, 复合镀层容易形成树枝状增长。如 graphite-brass^[6], graphite-bronze^[7], Ni-P-carbon-nanotube^[8] 等报道。在镀层表面的树枝状组织与镀层结合不牢易去除^[9], 大部分导电微粒被剥离下来, 有效沉淀到镀层中的微粒很少。G. Straffellini^[10] 报道, MoS₂ 在镀液中含量达到 20 g/L 时镀层中的微粒体积分数才达到 5%, 而 SiC 等非导电性微粒含量就高很多。笔者研究了 Ni-MoS₂/Al₂O₃ 复合镀层及其摩擦磨损性能, 硬质 Al₂O₃ 的加入提高了镀层的耐磨性能, 但对镀层的减摩性能有降低的反作用^[11]。

PS 有良好减摩的性能, Ni-PS 复合镀层也有良好的减摩性能^[5], 笔者用材料颗粒表面包覆方法在 MoS₂ 表面包覆一层 PS, 得到 PS/MoS₂ 复合颗粒, 复合颗粒中的 PS 和 MoS₂ 都具有良好的减摩性能, 同时 PS 是绝缘体。因此 PS/MoS₂ 复合微粒镀进复合镀层后, 既可避免镀层的树枝状组织, 又不会影响复合镀层的减摩性能。

1 实验部分

1.1 实验原材料

镀件基体为 45# 钢。MoS₂ 粉末平均直径为 3 μm, 将 MoS₂ 于 100 ℃ 真空干燥 12 h, 用 10% H₂SO₄ 和 10% HCl 混合溶液去除金属杂质, 用蒸馏水反复洗直到溶液中性, 离心过滤器过滤收集备用。

1.2 PS 改性 MoS₂ 粉末

在装有机械搅拌、回流冷凝管、氮气保护及温度计的四口瓶中加入去离子水、阴离子型乳化剂 SDS 和非离子型乳化剂 OP-10, 水浴加热至 60 ℃, 搅拌使其溶解。将定量经偶联剂处理过的 40 g MoS₂ 加入到 10 mL 苯乙烯单体 (St) 中, 超声 10 min 后加入乳化体系, 乳化 20 min 后再加入引发剂 APS 和缓冲剂 NaHCO₃, 升温至 80 ℃ 保温 1.5 h, 再升至 90 ℃ 保温 0.5 h 后停止反应。将乳液样品用离心沉降, 弃去上层清液, 用乙醇洗涤下

收稿日期: 2008-09-17; 修订日期: 2008-10-15

基金项目: 江苏省高技术研究计划资助项目 (BG2007046)

作者简介: 黄仲佳 (1979-), 男, 广西人, 南京理工大学硕士, 研究方向: 材料表面工程, E-mail: jiajiahua@gmail.com

层微球,离心沉降,再洗涤,反复5次。将洗涤后的微球倒入培养皿中,在60℃真空干燥箱中干燥24 h,即得聚苯乙烯包覆二硫化钼的复合微粒,用PS/MoS₂表示复合粒子。

1.3 复合镀层的制备

电源设备为SMD-30型数控双脉冲电镀电源,阳极为电镀级纯镍片,阴极为45#钢片,电磁搅拌器搅拌。复合镀层经400℃热处理退火处理后为试验样品。采用基础Watts镀镍液,镀液组成及工艺条件为: NiSO₄·6H₂O 280~300 g/L, NiCl₂·6H₂O 35~50 g/L, H₃BO₃ 40 g/L, 十二烷基硫酸 0.1~0.2 g/L, 糖精 0.1 g/L, MoS₂ 或 PS/MoS₂ (粒径0.3 μm) 5~35 g/L, 十六烷基溴化胺 50 ppm/L, pH值4.5, 脉冲平均电流密度1.5 A/cm², 脉冲频率F值50 Hz, 脉冲占空比r值0.25, 温度45~50℃, 时间为1.5 h。

1.4 镀层的性能检测

镀层微粒共沉积量采用化学分析法,用体积分数法表示镀层中微粒含量。用红外吸收光谱检测PS在MoS₂表面的包覆状况;用Hitachi S-570型扫描电子显微镜观察复合镀层的表面形貌;用XJZ-1型金相显微镜观察镀层的磨痕形貌。用HX-100维氏显微硬度计测量硬度,加载载荷200 g,加载时间10 s,在每个试样镀层表面测量5次并取其平均值。

镀层磨损试验在UMT-2MT摩擦试验机上进行,对磨上试样为63 mm陶瓷球,下试样为镀件;旋转速度355 mm·s,荷载20 N滑行距离10 000 m,陶瓷球在复合镀层盘上的磨痕直径为34 mm。实验前,用酒精清洗镀层表面油污。实验在室温状态下进行,相对湿度65%~85%。

摩擦力矩通过系统每一秒钟记录一次,摩擦因数 $\mu = F/N = M/(r \cdot N)$ (M 为摩擦力矩, r 为试样回转半径, N 为载荷);用精度为0.1 mg的光电分析天平称量试样磨损前后的质量,比较各样品的磨损量。用光学显微镜观测摩擦试样的磨损形貌。

2 结果与讨论

2.1 PS包覆MoS₂微粒的红外光谱分析

图1为红外光谱图对比表面未包覆MoS₂微粒和包覆了PS的MoS₂红外(FTIR)谱图。可以看出:696 cm⁻¹处为取代苯环的弯曲振动峰;760 cm⁻¹处是苯环内碳氢键(C-H)的弯曲振动峰;1 630 cm⁻¹~1 450 cm⁻¹处的连续峰为苯环内

碳碳双键(C=C)的伸缩振动;3 100~3 000 cm⁻¹处的连续几条谱线是苯环内碳氢键(C-H)的伸缩振动峰;1 450 cm⁻¹处为乙烯基聚合后的烷基(-CH₂-)的弯曲振动峰;2 920~2 850 cm⁻¹处的几条吸收带为乙烯基聚合后烷基(C-H)的伸缩振动峰;2 000~1 660 cm⁻¹处非常微弱的几个泛频谱,是取代类型的特征吸收图样;由于制样时需要用溴化钾(KBr)与样品一同研磨后抽真空压成透明薄片,而KBr极易吸水,所以3 450 cm⁻¹附近的宽峰为含氢键之水的吸收峰。从以上分析可知,样品中存在着单取代的苯环结构以及非苯环上的C-H基团和-CH₂-基团,再结合聚苯乙烯的结构可以判定样品中一定存在着聚苯乙烯,从而证明聚苯乙烯已成功包覆到MoS₂微粒表面。

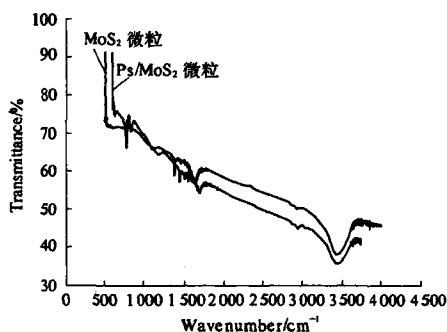


图1 微粒的红外光谱图

Fig.1 The infrared spectra of the powders

2.2 镀液中微粒浓度对镀层中微粒含量的影响

用化学分析法分析镀层中微粒含量,其中MoS₂密度以4.8 g/cm³计算,镍的密度以8.8 g/cm³计算。图2为复合镀层中MoS₂和PS/MoS₂微粒的含量,由图可知复合镀层中MoS₂和PS/MoS₂微粒含量都随着镀液中微粒浓度的增加而增大;镀液中微粒浓度超过25 g/L后,复合镀层中的微粒含量有下降的趋势。在镀液中微粒含量一样的情况下MoS₂的含量比PS/MoS₂低,当镀液中微粒的浓度达到25 g/L时,复合镀层中MoS₂的体积分数为只有5.5%左右,这与文献^[9]相符,而PS/MoS₂的体积分数为却达到10.5%。这是由于MoS₂是导电性微粒,当微粒被吸附到镀层上,镍离子不但沉淀在镀镍层上还覆盖在微粒上并突出镀层表面。镍离子在这些突点处沉淀的速度比较快;突点覆盖有镍金属层也更易于捕获镀液中的MoS₂,并形成了树枝状组织成长^[11]。这些树枝状组织与镀层的结合不牢,很容易冲刷

下来^[9],这样 MoS_2 微粒有效地沉淀到镀层中就比 PS/MoS_2 微粒少. 由图 2 可知,镀层中的微粒含量随着镀液中微粒浓度的增加而增加. 这样的结果可以用 Guglielmi 的两步吸附模型解释,当镀液中的浓度增加时,提高了微粒在阴极的吸附能力^[12-13],所以,随着微粒在镀液内的浓度的增加,微粒在复合镀层内含量也增大. 当镀液中的微粒浓度达到 25 g/L 后,镀层中的微粒含量已变换不大,这和 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cu}(\text{Sn})$, talc - $\text{Cu}(\text{Sn})$ ^[14] and $\text{G Cu}(\text{Sn})$ 等复合镀层相似^[15]. 微粒在镀液中团聚加重,有效微粒浓度保持不变,因此镀层中的微粒含量也保持不变^[16].

2.3 镀层的形貌

图 3 是复合镀层的表面形貌图及截面形貌图, a 图为 Ni-PS/MoS_2 复合镀层的表面形貌,从图可见镀层的较平整,但不光滑. b、c 图为 Ni-MoS_2 复合镀层的表面形貌,如图 Ni-MoS_2 复合镀层表面形貌不规整,凹凸不平. 对比 b、c 图,随着 MoS_2 微粒在镀液中的浓度越高,镀层也越不规整,这是由于 MoS_2 微粒导电性高,使得镀层程树枝状成长,随着微粒浓度的增加树枝状成长加剧导致的. 图 d 和 e 分别为 Ni-MoS_2 和 Ni-PS/MoS_2 复合镀层的截面形貌,对比 d 和 e 图更能明

显的看到 Ni-MoS_2 复合镀层的树枝状成长. 而 PS/MoS_2 微粒表面是在 MoS_2 表面包覆了一层非导电性的有机物,被吸附到镀层的 PS/MoS_2 微粒表面电阻大,镍离子获得电子被还原的几率小,所以镀层优先在镀层基体沉淀. 因此, Ni-PS/MoS_2 复合镀层没有形成树枝状成长,表面较平整.

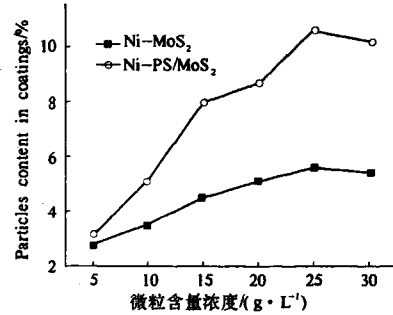
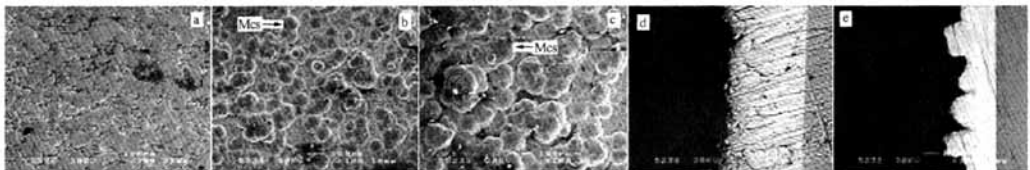


图 2 镀液中微粒浓度对镀层中微粒含量的影响图

Fig. 2 The particles percent in composite coating as a function of particles concentration

2.4 镀层的显微硬度

图 4 是 Ni-PS/MoS_2 和 Ni-MoS_2 复合镀的显微硬度随镀液中微粒浓度的变化情况. 可以看出随着镀液中粒子浓度的升高,复合镀层表面的显微硬度也随之升高. 由图 4 可见 Ni-PS/MoS_2



(a) Ni-PS/MoS_2 复合镀层的表面形貌 (b) 镀液中微粒浓度 15 g/L 的 Ni-MoS_2 镀层的表面形貌 (c) 镀液中微粒浓度 25 g/L 的 Ni-MoS_2 镀层的表面形貌 (d) Ni-PS/MoS_2 镀层的截面形貌 (e) Ni-MoS_2 镀层的截面形貌

图 3 镀层的表面及截面的扫描形貌

Fig. 3 SEM morphologies of coating surface and section

复合镀层的显微硬度比 Ni-MoS_2 复合镀层增加的快,当镀液中 PS/MoS_2 浓度达到 10 g/L 时 Ni-PS/MoS_2 的硬度已达到 360 HV 左右,而镀液中 MoS_2 微粒浓度要达到 20 g/L 时 Ni-MoS_2 复合镀层的显微硬度才达到 370 HV 左右,这是由于在镀液中微粒浓度相等的情况下有效沉淀到镀层中的 PS/MoS_2 微粒比 MoS_2 微粒多. 第二相固体微粒嵌入基质金属后,会阻碍其位错的移动和晶格的畸变,对镀层起到弥散强化的作用,于是复合镀层的强度、硬度均高于基质金属. 当 PS/MoS_2 微粒浓度高于 25 g/L 后 Ni-PS/MoS_2 复合镀层的显微硬度有下降的趋势,这是由于 PS/MoS_2 本身硬度低,当镀层中的体积分数高于 10% 微粒本

身的影响高于分散强化的作用.

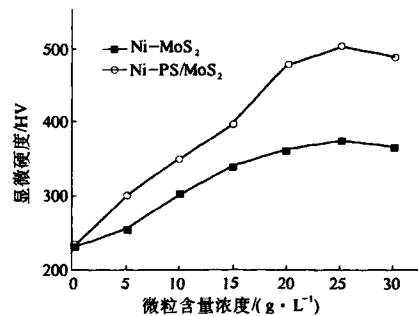


图 4 镀液中微粒含量浓度对显微硬度影响

Fig. 4 Microhardness as a function of particles concentration

2.5 镀层的摩擦磨损性能

图5表示镀液中微粒含量浓度对摩擦系数的影响。由图可知 Ni-PS/MoS₂ 和 Ni-MoS₂ 复合镀层的摩擦系数均随镀液中微粒浓度的增加而减少,这是由于 MoS₂ 是鳞片状晶体,与石墨很相似,属于六方晶系的层状结构,每个分子层之间硫与硫原子间以较弱的范德华力相连接,结合力非常弱,MoS₂ 的层与层之间容易被劈开,所以具有良好的固体润滑性。而且 PS 也是具有良好润滑性能的材料^[3]。由图5可知,在镀液中微粒浓度相同的条件下,Ni-PS/MoS₂ 复合镀层的摩擦系数都比 Ni-MoS₂ 复合镀层小,这是由于镀液中微粒浓度相同时,PS/MoS₂ 微粒有效沉淀到镀层中的含量比 MoS₂ 微粒高,因此 Ni-PS/MoS₂ 复合镀层中摩擦系数高于 Ni-MoS₂ 复合镀层。

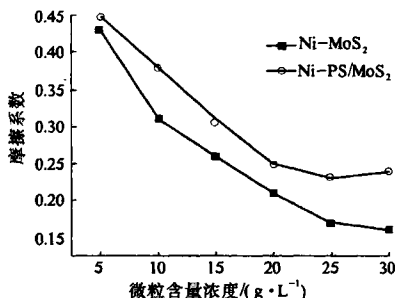


图5 镀液中微粒含量浓度对摩擦系数的影响

Fig.5 Friction coefficient as a function of particles

采用上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂FA/JA系列上皿电子天平称量试样在磨损前后的质量,再计算出每滑行1m的磨损率如图6所示。表示镀液中不同微粒浓度的 Ni-PS/MoS₂ 复合镀层和 Ni-MoS₂ 复合镀层磨损率的影响。Ni-MoS₂ 复合镀层的磨损率随镀液中 MoS₂ 微粒浓度的增加有微弱的下降。Ni-PS/MoS₂ 复合镀层的

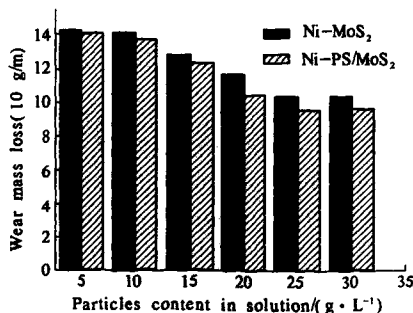


图6 镀液中微粒含量浓度对摩擦率的影响

Fig.6 Friction coefficient as a function of particles concentration

磨损率在 PS/MoS₂ 微粒浓度达到 25 g/L 时最低。图7(a)和(b)分别为镀液中微粒含量 25 g/L 时的 Ni-PS/MoS₂ 和 Ni-MoS₂ 复合镀层的磨损形貌。由图可知复合镀层主要是典型的磨粒磨损和犁沟磨损。Ni-PS/MoS₂ 复合镀层的磨损犁沟明显比 Ni-MoS₂ 复合镀层浅。

PS/MoS₂ 本身是软质材料,当加入到镀层中后本应降低镀层的硬度,但镀液中的微粒浓度低于 25 g/L 时,微粒在镀层中的弥散强化和细化强化起到主导作用,所以镀层的硬度得到提高,在镀液中微粒浓度达到 25 g/L 时硬度也达到最高,磨损率也最低。镀液中微粒浓度大于 25 g/L 后,微粒含量增加,微粒本身的软质性质占了主导地位,镀层的硬度下降,虽然摩擦系数还在降低但磨损率又有所增加。综合来看,当镀液中 PS/MoS₂ 微粒含量达到 25 g/L 时,复合镀层的减摩抗磨性能最好。

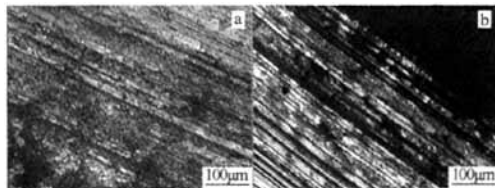


图7 镀层摩擦磨损光学形貌

Fig.7 Optical microscope morphology of wear scar

3 结论

在 MoS₂ 微粒表面包覆一层 PS,合成了 PS/MoS₂ 复合颗粒。在相同工艺条件下,PS/MoS₂ 微粒比 MoS₂ 微粒更容易被镀进复合镀层中。Ni-MoS₂ 呈树枝状成长,表面不平整;而 Ni-PS/MoS₂ 复合镀层表面平整,并且镀层没有形成树枝状成长。镀液中微粒浓度相同的条件下,Ni-PS/MoS₂ 复合镀层的摩擦系数小于 Ni-MoS₂ 复合镀层,抗磨损性能也略优于 Ni-MoS₂ 复合镀层。当镀液中 PS/MoS₂ 微粒浓度达到 25 g/L 时 Ni-PS/MoS₂ 复合镀层的性能最优。

参考文献:

- [1] BALARAJU J N, SESHADRI S K. Synthesis and characterization of electroless nickel - high phosphorus coating[J]. Mater Lett, 2001, 51: 102 - 107.
- [2] 王 为,李可峰. Ni-P 基纳米化学复合镀研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(5): 34 - 38.
- [3] 宋影伟,单大勇,陈荣石,等. AZ91D 镁合金化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 的工艺与性能[J]. 中国有色金属

- 属报,2006,16(4):625-630.
- [4] 吴玉程,王文芳,叶敏,等.氧化铝增强化学镀镍基金属涂层的性能[J].中国有色金属学报,2000,10(SI):64-68.
- [5] HAMID Z A, GHAYAD I M. Characteristics of electrodeposition of Ni - polyethylene composite coatings [J]. Materials Letters, 2002, 53:238-243.
- [6] GHORBANI M, MAZAHARI M, KHANGHOLI K, et al. Electrodeposition of graphite - brass composite coatings and characterization of the tribological properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 148: 71-76.
- [7] AFSHAR A, GHORBANI M, MAZAHARI M. Electrodeposition of graphite - bronze composite coatings and study of electroplating characteristics [J]. Surface & Coatings Technology. 2004, 187:293-299.
- [8] ARAI S, ENDO M. Carbon nanofiber - copper composite powder prepared by electrodeposition [J]. Electrochemistry Communications. 2003, 5:797-799.
- [9] STANKOVIC V D, GOJO M. Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81:225-232.
- [10] STRAFFELINI G, COLOMBO D, MOLINARI A. Surface durability of electroless Ni - P composite deposits [J]. Wear, 1999, 236:179-188.
- [11] HUANG Z J, XIONG D S. MoS₂ coated with Al₂O₃ for Ni - MoS₂/Al₂O₃ composite coatings by pulse electrodeposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202:3208-3214.
- [12] GHOUSE M, VISWANATHAN M. Occlusion plating of copper - silicon carbide composites [J]. Metal Finishing, 1980, 78(3):31-35.
- [13] GHOUSE M, VISWANATHAN M, RAMACHANDRAN E G. Electrocodeposition of nickel - molybdenum disulfide and nickel - tungsten disulfide [J]. Metal Finishing. 1980, 78(4):44-47.
- [14] FAWZY M H, AHOUR M M, Abd El - Halim. Effect of some operating variables on the characteristics of electrodeposited Cu - α - Al₂O₃ and Cu - TiO₂ composites [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1995, 73(4):132-138.
- [15] FOSTER J, CAMERON B. Effect of current density and agitation on the formation of electrodeposited composite coatings [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1976, 54(4):178-183.
- [16] AFSHAR A, GHORBANI M, MAZAHARI M. Electrodeposition of graphite - bronze composite coatings and study of electroplating characteristics [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 187:293-299.

Preparation and Friction and Wear Performance of Ni - PS - MoS₂ Composite coating

HUANG Zhong - jia, XIONG Dang - sheng

(Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The MoS₂ particles were coated with polystyrene and written as PS/MoS₂. Ni - PS/MoS₂ coatings and Ni - MoS₂ coatings were produced by PC electrodeposition technique. The surface morphology of Ni - PS/MoS₂ coating was examined by FTIR spectrum and compared with those of Ni - MoS₂ coating. The effect of particle concentrations on the volume percent of particles which incorporated in the coatings was investigated. With the same particles concentration in bath, the volume percent of PS/MoS₂ particles incorporated in the composite coatings was higher than those of MoS₂ particles. And the microhardness of coatings was also investigated. The results show that the microhardness of Ni - PS/MoS₂ coating is higher than those of Ni - MoS₂ coating. SEM morphologies of coating surface and section cross show that the surface morphology of Ni - PS/MoS₂ coating is regular and the thickness of coating is uniform. The introduction of MoS₂ to coatings causes dendritic growth. The surface morphology of Ni - MoS₂ coating is irregular. The wear tests were performed on circumrotating ball - on - disk MG2000 high - temperature tribometer. When particles concentration in solution is 25g/l, the Ni - PS/MoS₂ coating has the best tribology performance.

Key words: PS coated MoS₂; composite coating; self - lubricate; anti - wear