

化学复合镀 Ni-P-MoS₂ 工艺的试验研究

徐方超 胡三媛 李长林 张淑艳

(中国农业大学 工学院,北京 100083)

摘要 为了优化复合镀 Ni-P-MoS₂ 镀液配方和工艺参数,获得质量优良并具有减磨、自润滑特性的镀层,以化学镀 Ni-P 工艺为基础,进行了化学复合镀 Ni-P-MoS₂ 工艺的试验研究。确定了 MoS₂ 加入量、表面活性剂类型及其用量与镀速、镀层中 MoS₂ 粒子含量的关系,以及温度、pH 和搅拌方式对复合镀工艺的影响。提出了一种优化化学复合镀 Ni-P-MoS₂ 工艺,即十六烷基三甲基溴化铵 45 mg L⁻¹,壬基酚聚氧乙烯醚 1.5 mL L⁻¹,镀液中 MoS₂ 粒子 ($d = 1 \sim 7 \mu\text{m}$) 质量浓度 (MoS₂) 12 g L⁻¹,镀液 pH 4.4,施镀温度 84 ℃,间歇搅拌。验证试验结果表明,镀液性能稳定,镀层外观光滑平整,镀层内 MoS₂ 粒子分布较均匀,镀速 v 最高可达 12 $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$,镀层中 MoS₂ 粒子体积分数最高可达 11%;该工艺具有可行性。

关键词 化学复合镀; Ni-P-MoS₂; 表面活性剂

中图分类号 TB 333

文章编号 1007-4333(2004)03-0049-04

文献标识码 A

Technological investigation of Ni-P-MoS₂ electroless composite plating

Xu Fangchao, Hu Sanyuan, Li Changlin, Zhang Shuyan

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract To optimize the Ni-P electroless plating technology, the electroless Ni-P-MoS₂ composite plating was investigated. The effects of the technique parameters such as the MoS₂ concentration, surfactants and its concentration, the temperature effects, the pH values, the agitation effects on the deposition rate and the volume percentage of MoS₂ in the deposit were considered and tested. The optimized Ni-P-MoS₂ electroless plating technology was presented. The CTAB was 45 mg L⁻¹ and NPE was 1.5 mL L⁻¹. The concentration of the MoS₂ particle is 12 g L⁻¹, pH value is 4.4, the temperature of the electroless plating is 84 ℃, agitate discontinuously. The results showed that a stable and homogeneous deposit with high quality was obtained. The distribution of the particles in the plating layer was pretty uniform, the maximum plating speed v was 12 $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. The highest percentage of the MoS₂ particles in the plating layer was 11%. This new technology can be used successfully in the production.

Key words electroless composite plating; Ni-P-MoS₂; surfactant

目前国内外对化学复合镀技术的研究主要集中在耐磨及自润滑 2 类镀层,化学镀镍溶液中所加微颗粒物有 Al₂O₃, SiC, CaF₂, MoS₂, 石墨和聚四氟乙烯 (PTFE) 等^[1], 所得复合镀层不仅具有单一化学镀 Ni-P 合金镀层的良好性能,而且根据复合微粒的不同可获得多种特性。MoS₂ 作为固体润滑剂闻名已久,它具有良好的高温润滑性能,国内外相关研究中有将 MoS₂ 掺在润滑油或润滑脂中或用树脂粘

结,或用电泳法、离子镀、溅射法等获得 MoS₂ 膜的,如何获得稳定的润滑膜,并保持其优异性能,是国内外进行不同方法研究时普遍关注的问题^[2]。

本研究采用 Ni-P-MoS₂ 化学复合镀技术,探讨不同工艺条件对镀速、镀层中 MoS₂ 含量及镀层质量的影响规律,旨在优化复合镀 Ni-P-MoS₂ 镀液配方和工艺参数,以获得质量优良并具有减磨、自润滑特性的镀层,满足工程应用的需求。

收稿日期: 2003-12-01

作者简介: 徐方超,硕士研究生;胡三媛,教授,主要从事金属材料及新工艺、新材料的研究。

1 试验方法

Ni-P-MoS₂ 化学复合镀液主要由主盐、还原剂、络和剂、复合粒子和适当的稳定剂组成。采用自行研制的基础镀液,施镀温度 80~85℃。将一定量 MoS₂ 微粒与适量表面活性剂和去离子水混合制成悬浮液,加入基础镀液中,充分搅拌。将搅拌均匀的镀液置于 DZKW-4 型电子恒温浴锅中预热至施镀温度,把已进行前处理的试样(20 钢片,48 mm × 8 mm × 1 mm)置于镀液中施镀。

施镀完毕,以电磁测厚仪测量镀层厚度,根据式(1)计算镀速。镀后的试样经金相抛光腐蚀后,用 XJ G05 光学显微镜进行组织观察,并计算镀层中 MoS₂ 粒子的体积分数^[3]

$$v = \frac{x d}{N l} \sum_{i=1}^N n_i \quad (1)$$

式中: x 为显微观察时的放大倍数; d 为粒子直径的平均值, μm ; N 为测量总次数; l 为被测线段长度, μm ; n_i 为线段长度上第 i 次测得的粒子数。

2 试验结果与分析

1) MoS₂ 粒子大小的选择。为使 MoS₂ 粒子有效地共沉积,并获得性能优良的复合镀层,粒子大小要选择合理。粒子太小易聚集抱团,降低其在镀液中的有效含量和镀液的稳定性;粒子太大易下沉,不易沉积于试样表面,还会导致镀层表面粗糙。本试验中选用的 MoS₂ 粒子直径 1~7 μm 。

2) 镀液中 MoS₂ 粒子质量浓度的确定。相同工艺条件下,改变镀液中 MoS₂ 粒子质量浓度 (MoS₂),镀速 v 和镀层中 MoS₂ 粒子体积分数的变化见图 1。可以看出,随着镀液中 (MoS₂) 的上升, v 先减小,而后基本不变。这是由于 (MoS₂)

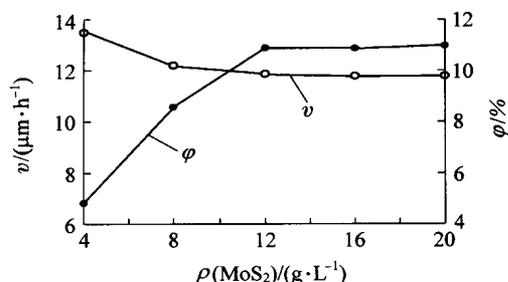


图 1 MoS₂ 粒子质量浓度 (MoS₂) 对镀速 v 和镀层中 MoS₂ 粒子体积分数的影响

Fig. 1 The effect of MoS₂ concentration on deposition rate and MoS₂ content in the deposit

的增大使吸附在镀件表面的 MoS₂ 粒子自然增多,掩盖了镀件表面的部分催化活性点,从而使沉积速度减慢;当 (MoS₂) 达到 12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,镀件表面吸附的 MoS₂ 粒子数趋于稳定,所以镀速基本稳定。随 (MoS₂) 的增大先逐渐增加,当 (MoS₂) 达到 12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后趋于稳定。综上分析,确定镀液中 (MoS₂) 为 12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) 表面活性剂的选择。MoS₂ 是一种疏水性物质,若直接加入镀液中则不能分散悬浮,须用表面活性剂对其进行亲水处理^[4]。表面活性剂主要有 3 类:阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。表面活性剂用量较低时,对 MoS₂ 粒子的润湿和分散作用不够充分,不利于分散 MoS₂ 粒子,影响其与基体金属的共沉积;而表面活性剂用量过高时,过多的表面活性剂分子会吸附在基体表面,屏蔽部分催化活性点,影响自催化还原反应的顺利进行。选取壬基酚聚氧乙烯醚(非离子型)、十二烷基聚氧乙烯醚(阴离子型)和十六烷基三甲基溴化铵(阳离子型) 3 种有代表性的表面活性剂,分别加入镀液中进行试验((MoS₂) = 12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),结果见图 2。可以看出,加入阳离子型表面活性剂的镀液施镀效果最好。这是由于 MoS₂ 粒子在分散悬浮液中显负电性,阳离子型表面活性剂的离解产物容易吸附在其表面,使 MoS₂ 粒子润湿并带正电荷,粒子因电荷相互排斥而不易凝聚,因而悬浮液稳定性较好。此外,由于非离子表面活性剂的润湿效果较好,因此考虑采用阳离子型和非离子型复合表面活性剂进行试验,结果见表 1。可以看出,当阳离子型表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)为 45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,非离子型表面活性剂(壬基酚聚氧乙烯醚)为 1.5 $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 时效果最佳。

4) pH 的确定。(MoS₂) 为 12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,在不同 pH 下施镀,镀速 v 和镀层中 MoS₂ 粒子体积分数的变化见图 3。可以看出, v 随着 pH 的增大而加快。从化学镀镍反应方程式^[5]可知,镀液 pH 的增大降低了反应生成物 H⁺ 的浓度,促使反应向正方向进行,因此镀速增大。随着 pH 的增大而增大,在 pH 4.4 处出现峰值,这种变化规律主要是 2 种相反影响因素作用的结果:一方面,镀液中 OH⁻ 浓度的增加会使镀件表面的 H⁺ 减少,从而有利于 MoS₂ 粒子在镀件表面的吸附和沉积;另一方面,因基础镀液 Ni-P 合金的沉积速度较快,使 v 相对减小。在 pH 4.4 处, Ni-P 合金的沉积速度与 MoS₂ 粒子的吸

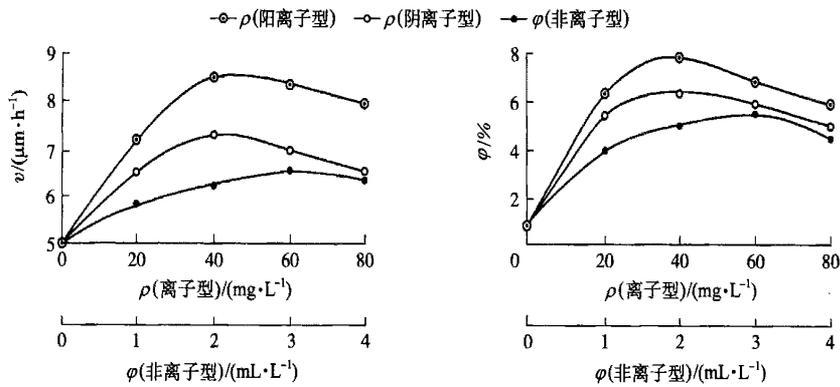


图 2 单种表面活性剂含量对镀速 v 和 MoS₂ 体积分数 ϕ 的影响

Fig. 2 The effect of single surfactant concentration on deposition rate and MoS₂ content in the deposit

表 1 复合表面活性剂含量对镀速 v 和镀层中 MoS₂ 粒子体积分数的影响

Table 1 The effect of composite surfactants concentration on deposition rate and MoS₂ content in the deposit

试验号	复合表面活性剂含量		$v/$ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	ϕ /%
	(阳离子型)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(非离子型)/ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)		
1	35	1.0	8.5	7.5
2	35	1.5	9.1	8.6
3	35	2.0	9.0	8.5
4	40	1.0	9.2	9.2
5	40	1.5	9.8	9.8
6	40	2.0	9.6	9.7
7	45	1.0	10.6	10.3
8	45	1.5	11.8	10.8
9	45	2.0	11.5	9.6
10	50	1.0	10.1	9.2
11	50	1.5	9.6	9.2
12	50	2.0	9.1	8.6

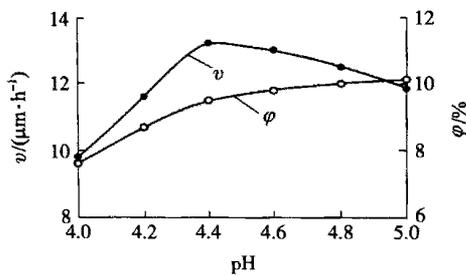


图 3 pH 对镀速 v 和镀层中 MoS₂ 体积分数的影响

Fig. 3 The effect of pH on deposition rate and MoS₂ content in the deposit

附沉积速度达到最佳配合，最大，因此，确定镀液 pH 为 4.4。

5) 施镀温度的确定。(MoS₂) 12 g · L⁻¹, 镀液 pH 4.4, 在不同温度下施镀, 镀速 v 和镀层中 MoS₂ 体积分数的变化见图 4。可以看出, v 随着施镀温度的升高而加快, 而 ϕ 则是先增加后减小。分析认为, 由于温度升高, 镀液中 MoS₂ 粒子的布朗运动加剧, 使其与镀件表面的碰撞几率增大, 从而吸附在镀件表面的 MoS₂ 粒子增多, 故而复合共沉积在镀层中的 MoS₂ 粒子数量增多; 但当施镀温度大于 84 时, 镀液中 MoS₂ 粒子的布朗运动过于剧烈, 对镀件表面的冲刷导致 MoS₂ 粒子不易吸附在其上, 因

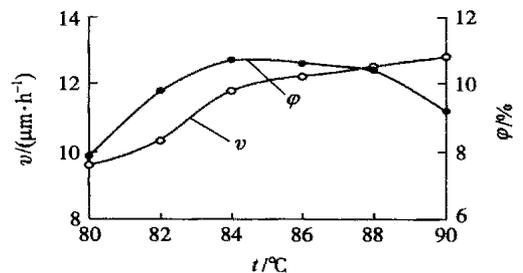


图 4 镀温 t 对镀速 v 和镀层中 MoS₂ 粒子体积分数的影响

Fig. 4 The effect of temperature on deposition rate and MoS₂ content in the deposit

而施镀温度过高, 下降。为能获得较高的镀层, 施镀温度确定为 84 。

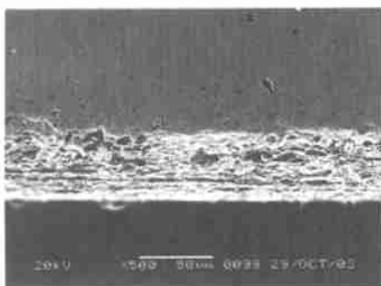
6) 搅拌方式的确定。复合镀过程中, 为了保证 MoS₂ 粒子在镀液中均匀悬浮并增大其与镀件表面的碰撞几率, 搅拌是必不可少的。不同搅拌方式对 MoS₂ 粒子的分布均匀性和 v 均有影响。试验结果表明, 间歇式搅拌既可以保证镀液中 MoS₂ 粒子均匀悬浮及粒子与镀件表面的有效碰撞, 又可避免

搅拌过于强烈使吸附在镀件表面上的粒子被冲刷脱附,因此施镀过程中采用间歇搅拌为宜。

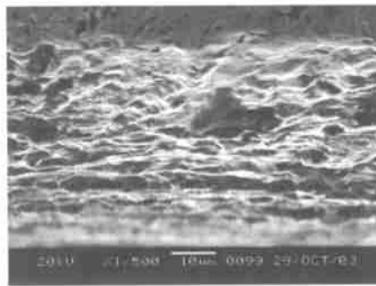
3 优化工艺验证

根据试验结果,确定复合化学镀 Ni-P-MoS₂ 的优化施镀工艺条件为:(MoS₂) 12 g·L⁻¹(MoS₂ 粒子直径 $d = 1 \sim 7 \mu\text{m}$),十六烷基三甲基溴化铵 45

mg·L⁻¹,壬基酚聚氧乙烯醚 1.5 mL·L⁻¹,pH4.4,施镀温度 84℃,间歇搅拌。为验证此优化工艺的可行性,按照优化工艺参数进行了 3 次验证试验,结果表明,该工艺稳定,镀层外觀光滑平整,镀层内 MoS₂ 粒子分布较均匀(图 5); v 最高可达 12 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$,最高可达 11%,可见该工艺具有可行性。



(a) $\times 500$



(b) $\times 1500$

图 5 复合镀层的电子扫描显微组织

Fig. 5 Scanning electron micrographs of composite deposits

4 结 论

1) Ni-P-MoS₂ 复合镀的优化施镀工艺条件为:镀液中 MoS₂ 粒子质量浓度 (MoS₂) 12 g·L⁻¹,镀液 pH 4.4,施镀温度 84℃,间歇搅拌。

2) 阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 45 mg·L⁻¹和非离子型表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚 1.5 mL·L⁻¹复合使用时效果最佳。

参 考 文 献

[1] 李宁,袁国伟,黎德育.化学镀镍基合金理论与技术

[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002.136~137

[2] 石森森.固体润滑技术[M].北京:中国石化出版社,1998.84~86,137~140

[3] 于光.化学镀(Ni-P)-MoS₂复合镀层工艺研究[J].材料保护,1996(1):16~19

[4] Moonir-Vaghefi S M. Deposition and properties of electroless nickel-phosphorus-molybdenum disulfide composites[J]. Met Finish,1997(11):46~52

[5] 姜晓霞,沈伟.化学镀理论及实践[M].北京:国防工业出版社,2000.12~14