

316不锈钢表面Ni/MoS₂复合镀层的 制备工艺研究与组织分析*

徐临超, 蔡承宇, 朱观娟
(浙江工贸职业技术学院, 浙江温州 325003)

摘 要: 本文通过对316L不锈钢表面复合电镀Ni/MoS₂制备工艺进行探究, 着重研究了单脉冲占空比变化对得到镀层中MoS₂颗粒固体颗粒含量及分布的影响规律, 为制备激光、电子束、离子束等急冷急热重熔工艺制备“滚珠式”MoS₂-Ni基耐磨层, 提供可行的技术方案。

关键词: 复合电镀; Ni/MoS₂; 制备工艺; 组织形貌

中图分类号: TQ153.1+2

文献标识码: A

文章编号: 1672-0105(2020)02-0072-05

Study on Preparation Technology and Microstructure of Ni / MoS₂ Composite Coating on 316 Stainless Steel

XU Lin-chao, CAI Cheng-yu, ZHU Guan-juan
(Zhejiang Industry & Trade Vocational College, Wenzhou, 325003, China)

Abstract: In this paper, the preparation process of Ni/MoS₂ composite electrode position on 316L stainless steel surface was explored, and the influence of single pulse duty ratio on the content and distribution of MoS₂ particles in the coating was studied emphatically, which provided a feasible technical solution for the preparation of "ball-type" MoS₂-Ni-based wear-resistant layer by laser, electron beam, ion beam or other rapid cooling and hot remelting processes.

Key Words: composite electroplating; Ni/MoS₂; preparation process; morphology

作为固体润滑剂之王, MoS₂广泛应用于润滑摩擦等领域, 可添加在各种油脂里, 形成绝不粘结的胶体状态, 能增加油脂的润滑性和极压性, 也适用于高温、高压、高转速高负荷的机械工作状态, 延长设备设备零部件的使用寿命^[1]。

但由于其高温易升华、分解, 难以采用激光熔覆、热喷涂等方法制备含MoS₂固体颗粒的复合涂层, 在当前工业中, 只能与油脂混合, 作为不能应用于液体环境中的MoS₂润滑脂使用, 限制了它的使用范围^[2]。

本文采用电镀技术方案, 将MoS₂与Ni共沉积至在316L不锈钢基体表面, 制备金属包覆MoS₂颗

粒的Ni基镀层^[3]。进而为激光、电子束、离子束等具备急冷急热特性工艺制备夹杂MoS₂固体颗粒的重熔层, 提供高致密度的Ni金属镀层的约束力。实现涂层MoS₂颗粒在Ni基包覆层外压条件及急速升温降温过冷度的双重保障下, 在最终得到的重熔层中实现“夹杂”提供保障^[4]。同时, 借助Ni基材料热熔后高硬度的特性, 实现MoS₂在干摩擦副内“滚珠”润滑结构, 达到减小摩擦力, 提高耐磨性, 延长产品使用寿命的目的^[5]。拓展MoS₂的使用范围, 为工业发展提供强大的助动力。本文的研究, 对拓展MoS₂耐磨涂层的研究及应用范围有极为重要的研究价值及意义。

收稿日期: 2020-03-16; 修回日期: 2020-05-15

基金项目: 浙江省教育厅一般科研项目“激光熔覆电镀镍基=硫化钼耐磨涂层的研究”(Y201533198)

作者简介: 徐临超(1984—), 男, 山东潍坊人, 讲师, 硕士, 主要研究方向: 材料腐蚀与防护; 蔡承宇(1981—), 男, 浙江瑞安人, 讲师, 硕士, 主要研究方向: 机电一体化, 材料分析模拟; 朱观娟(1989—), 女, 安徽六安人, 助教, 硕士, 主要研究方向: 高校教育管理。

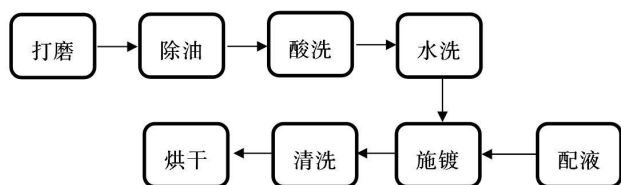


图1 施镀工艺流程

1 电镀工艺

Ni/MoS₂复合镀层的电镀工艺流程设定如图1所示。

依照图1,进行Ni/MoS₂电镀层的制备。基于复合镀液中的固体MoS₂的分布均匀性考量,应优先配置镀液,且配置好的镀液,在存放过程中,应始终配有机械或空气搅拌。

1.1 施镀前准备

为克服316L不锈钢基体(基本尺寸50×50×5mm)在施镀过程中,容易存在结合不良的问题,特别设定前处理工艺如下。

(1)使用400#砂纸沿90°方向,对试样进行打磨,目的是一是除去基体表面的油污及锈渍,二是提升试样表面粗糙度的同时,确保表面微观形貌的均匀性和一致性。

(2)将试样置于烧杯中,倒入足量的95%乙醇,然后将烧杯置于超声波清洗机中,室温条件下,超声震荡10min,然后将试样取出,用去离子水清洗。

(3)将上述试样置于30%的盐酸溶液,浸泡5min,取出后用去离子水清洗待镀。

1.2 镀液配方及电镀条件

结合MoS₂的物理、化学特性及本文的研究内容,为尽可能提高电镀效率及施镀后镀层中MoS₂固体颗粒分布的均匀性,预防杂质对符合镀层组织及性能的影响,本文使用的镀液配方及工艺参数如表1、表2所示。镀液配置过程中所使用的试剂纯度均为分析纯。

表1 镀液配方

试剂	NiSO ₄ ·7H ₂ O	NaCl	H ₃ BO ₃	MoS ₂
含量/(g·L ⁻¹)	300	10	40	2

表2 电镀条件

温度/℃	pH值	电流密度/(A·dm ⁻²)	施镀面积/dm ²	极间距/mm	电镀时间/h
含量/(g·L ⁻¹)	4~5	5	1	130	10

1.3 镀液配制

为确保电镀过程中,镀液使用及补加量满足使用要求,其中镀槽开槽药量约为1600mL,因此配制镀液的总量为2000mL。结合表1计算得出,需用精密电子天平称分别称取600g NiSO₄·7H₂O, 20g NaCl, 80g H₃BO₃, 4g MoS₂。

(1)量取500mL去离子水置于2000mL烧杯,加热至煮沸,先加入H₃BO₃,搅拌至完全溶解。

(2)向上述溶液中,继续加入500mL去离子水,然后分别依次加入NiSO₄·7H₂O及NaCl,搅拌至完全溶解。

(3)为使MoS₂在溶液中均匀分布,必须在加入前进行预润湿处理。本文采取的方式是取50mL烧杯,加入MoS₂粉末,然后加入约10mL95%乙醇,搅拌,目的是使MoS₂粉末表面完全润湿。待搅拌均匀后,加入30mL去离子水,继续搅拌,直至悬浊液均匀后。置于设定温度为70℃的水浴锅中,保温30min,保温过程中,需不停搅拌。目的一是使悬浊液中的乙醇完全挥发,以防止其对施镀过程产生影响;二是进一步强化MoS₂颗粒的润湿效果,并防止其出现团聚现象。

(4)将处理好的悬浊液倒入已配置的镀液中,并对上述烧杯用适量的去离子水清洗,清洗后的水,应倒入配置的电镀液中,以防止MoS₂颗粒流失。

(5)向储存镀液的烧杯中,继续补充去离子水,直至2000mL,而后继续搅拌至镀液完全混合均匀后,用pH计对上述镀液的pH值进行检测,并用适量H₂SO₄及NaOH的稀溶液将pH值调至4~5之间。

(6)镀液配置完成,在待用阶段,必须始终保持搅拌状态,以防止二硫化钼发生团聚或沉淀。

1.4 施镀

(1)用已接至电镀电源两极的两条铜丝的另外一端,分别连接纯Ni板(尺寸:150mm×100mm×10mm)及经前处理的316L不锈钢试样,连接位置应尽可能靠近试样及纯Ni板的一端,并确认正极连接纯Ni板,负极连接试样。

(2)将已连好的纯Ni板及试样分别置于矩形电镀槽(150mm×100mm×150mm)的长端两侧,并使其正对。然后倒入已配置好的复合镀液(多余镀

液应存放于烧杯中,继续用机械或空气方式进行搅拌),确认液位高于试样上沿15mm以上后,开启空气搅拌,然后确认连接Ni板的铜线应在液面以上,并且不会被由空气搅拌吹起的镀液溅到。

(3) 将电镀槽置于已开启并设定温度为45℃的水浴锅内,用温度计测量镀液温度,待其升至40℃以上后,开启电镀电源(本论文使用的电源为邯郸市大舜电源设备有限公司生产的SMD-D系列单脉冲电镀电源),并将电流调至8.5A(试样侧边及背面积按照0.5倍的正面面积计算),施镀10h。依照表3设定的电流波形,分别制备5块Ni/MoS₂复合镀层试样。

表3 电镀电流选择

电流选择	直流		单脉冲		
导通时间/us	\	80	60	40	20
断电时间/us	\	20	40	60	80
占空比	1	0.8	0.6	0.4	0.2

表3中不同占空比对应的导通时的电流密度如表4所示。

表4 电流波形对应的导通时的电流密度

占空比	1	0.8	0.6	0.4	0.2
导通电流密度/(A·dm ⁻²)	5	6.25	8.33	12.5	25

(4) 施镀过程中,用pH计检测每隔1h对镀液的pH进行检测,如超出4~5的范围,应及时用H₂SO₄或NaOH的稀溶液进行调节,同时应对镀液的液位进行监控,确保试样上沿与镀液之间的距离在10mm以上。药液每1h补充一次,其中去离子水与药液交替进行,即1、3、5、7、9次为去离子水补充,2、4、6、8次为已配置好的镀液补充。

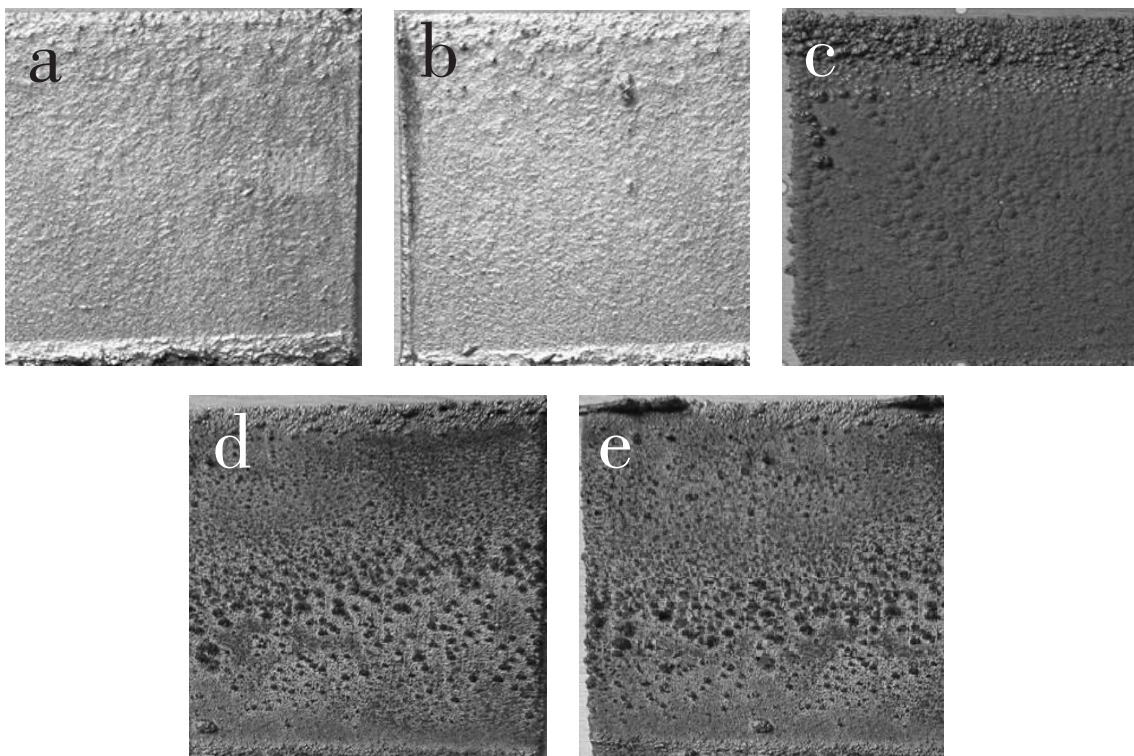
电镀完成后,将试样从镀液中取出,用去离子水清洗干净,然后置于80℃的烘箱中,烘干时间为1h。然后取出,并置于干燥皿中保存。

2 组织形貌分析

2.1 宏观形貌

图2为不同占空比条件下得到的Ni/MoS₂复合镀层宏观形貌。

从图2中可以看出,在平均电流密度相同的条件下,复合镀层随着电流短通时间比(断电时间/导通时间)的增大,表面粗糙度越来越大,镀层颜色



a占空比1;b占空比0.8;c占空比0.6;d占空比0.4;e占空比0.2

图2 Ni/MoS₂复合镀层宏观形貌

逐渐加深,且表面的光泽度也出现变差的趋势。当占空比为0.2时,由于瞬间电流密度达到 $25\text{A}/\text{dm}^2$,致使其边缘效应及其严重,有凸台式的镀层出现。上述现象的产生,是由于在电流导通时,基体表面会有Ni沉积,由于复合镀液中的MoS₂的颗粒尺寸在 $38\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$ 区间内,当导通通流密度过小时,导致阴极表面沉积速度过慢,当其小于空气搅拌对镀液产生的对流影响时,使得MoS₂颗粒无法在试样表面与Ni实现共沉积;当电流密度增大时,由于阴极表面Ni沉积速率大于阴极表面附近的MoS₂颗粒受到的液体对流的影响,使得其与Ni快速共沉积至试样表面,而由于MoS₂颗粒颗粒本身的颗粒尺度,导致镀层出现表面粗糙度增加的现象;当电流密度过大时,由于镀层而在试样表面产生导通MoS₂颗粒真空,而Ni沉积始终高速进行,在此条件及MoS₂颗粒尺度的双重影响下,最终在镀槽中出现微观的近远阴极,导致近阴极处电流线分布不均,近阴极处生长速度高于远阴极处,而MoS₂颗粒更容易在高电流密度冲击下沉积,最终导致镀层表面出现颗粒状凸起的现象。

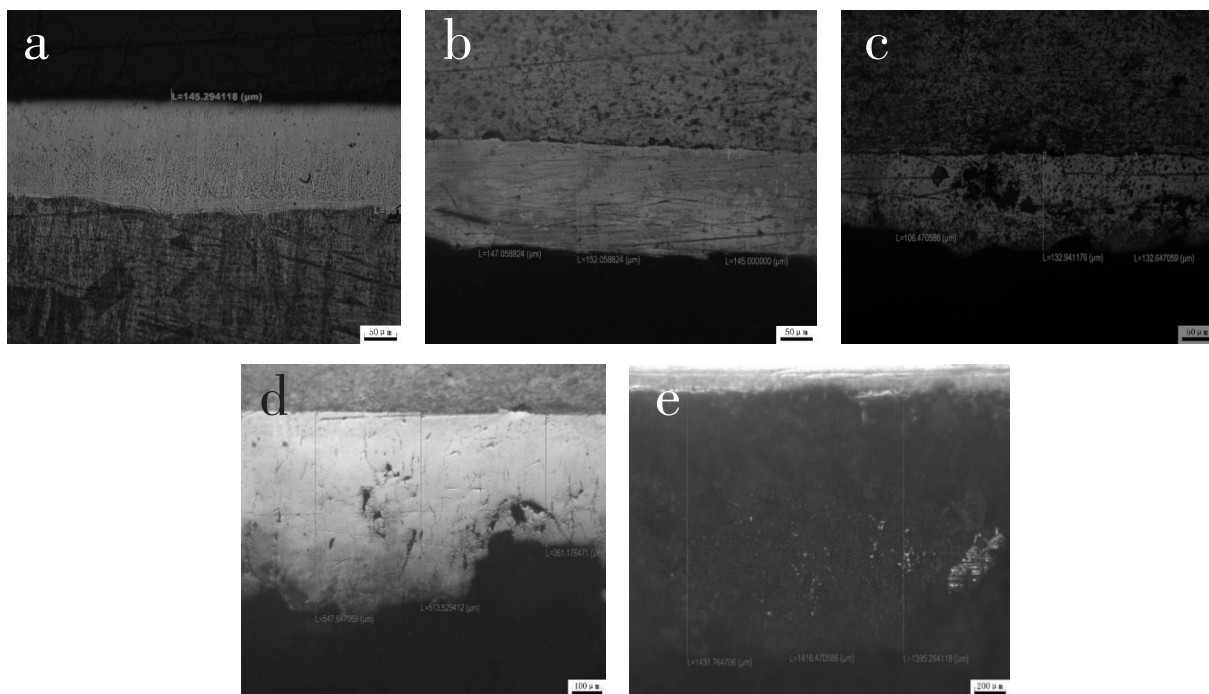
随着电流密度的升高,在镀层中由于MoS₂颗粒与Ni在共沉积过程中,不可避免的会产生空隙,而

随着共沉积的进行,镀层中的空隙形成封闭或半封闭空间,包覆在内的镀层,在后期的清洗过程中,无法清洗干净,而镀层经烘干后,半封闭孔中镀液的水分被挥发,其中含有的镀液组分却保留下来,导致图2中镀层颜色加深现象产生。

2.2 微观组织

Ni/MoS₂复合镀层的截面的微观组织如图3所示。镀层中夹杂的尺寸在为 $30\sim 50\mu\text{m}$ 的黑色颗粒即为固体MoS₂颗粒。在微观组织试样的制备过程中,由于占空比为0.2及0.4电流波形条件下得到的复合镀层极为疏松,无法制得表面光滑的金相试样,因此导致其在高倍光学显微镜的条件下,无法观察,仅能采用低倍镜金相观察。

从图3中可以看出,当导通电流密度 $\leq 6.25\text{A}/\text{dm}^2$ 时,由于导通的电流密度较小,在沉积的镀层中未发现有MoS₂颗粒夹杂;当导通电流密度达到 $8.33\text{A}/\text{dm}^2$ 后,镀层中出现固体MoS₂颗粒夹杂存在;当导通电流密度达到 $12.5\text{A}/\text{dm}^2$ 时,较 $8.33\text{A}/\text{dm}^2$ 相比,镀层中的固体MoS₂颗粒,又出现减少现象,这是由于断电时间过长,镀层发生返刻蚀现象,再加上镀液对流,将部分沉积到镀层中的固体



A 占空比1;b 占空比0.8;c 占空比0.6;d 占空比0.4;e 占空比0.2

图3 Ni/MoS₂复合镀层微观组织

MoS₂颗粒带出镀层。当导通电流密度达到25A/dm²时,由于过高的电流密度,导致复合镀层中MoS₂以团聚形式存在于复合镀层中,其原因是MoS₂与Ni共沉积过程中,导通电流密度、空气搅拌生产的液体对流对固体颗粒沉积速率产生相互影响,当导通电流密度小于液体对流时,无法在镀层中实现固体颗粒沉积,只有当导通电流密度大于或等于液体对流时,才能实现固体颗粒与Ni的共沉积,而当电流密度过大时,由于流动到阴极区的未沉积固体MoS₂颗粒来不及离开,就被后继的高速运动的Ni²⁺冲击至基体表面,进而出现MoS₂颗粒在镀层中的团聚现象。

表5 复合镀层的平均厚度

占空比	1	0.8	0.6	0.4	0.2
厚度/ μm	145	148	123	480	1414

由表5可以看出,即占空比大于一定阈值时,熔覆层的厚度基本变化不大,当低于该阈值时,镀层厚度呈现非线性的急剧提升。这是由于在平均电流密度及电镀时间相同的情况下,在相同面积的基体材料上面,得失电子的数目基本相当,镀层厚度主要由不导电固体MoS₂颗粒的加入及镀层的致密度

共同决定。

3 结论

本文采用电镀工艺,通过对工艺参数、电镀液配制等各个环节进行研讨,在316L不锈钢表面成功制备出Ni/MoS₂复合电镀层。通过对得到电镀层的组织形貌进行分析,得到结论如下。

(1) 平均电流密度相同的情况下,导通时电流密度越大,固体MoS₂颗粒与Ni共沉积效率越高,但当导通电流超过一定值时,会导致复合镀层中固体颗粒出现团聚现象,引起复合镀层的厚度显著增加,并会对镀层的致密度产生较大的影响。

(2) 当导通电流密度小于液体对流时,无法在镀层中实现固体颗粒沉积,只有当导通电流密度大于或等于液体对流时,才能实现固体颗粒与Ni的共沉积,而当电流密度过大时,由于流动到阴极区的未沉积固体MoS₂颗粒来不及离开,就被后继的高速运动的Ni²⁺冲击至基体表面,进而出现MoS₂颗粒在镀层中的团聚现象。

(3) 其他条件不变的情况下,占空比为0.6时,得到的复合镀层中,二硫化钼分布最均匀。

参考文献:

- [1] 陈军,李冠,赵中华.耐高温降磨损润滑涂料的研究[J].南昌工程学院学报,2018,37(01):41-44.
- [2] 万冰华,林忠亮,王燕芳,等.紧固件二硫化钼干膜润滑剂涂层涂覆技术研究[J].航天标准化,2018(01):15-19.
- [3] 杨文,贾园,张鹏,等.二硫化钼的制备及其应用研究进展[J].科技视界,2019(16):78-79,100.
- [4] 王庆武,李聪.镀液中二硫化钼添加量对镍-二硫化钼复合电镀层耐磨性的影响[J].电镀与涂饰,2020,39(04):179-182.
- [5] 高雪,吉利,鞠鹏飞,等.纳米结构对二硫化钼摩擦学性能的影响[J/OL].表面技术,2020(07):1-11[2020-05-08].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1083.TG.20200507.1558.012.html>.

(责任编辑:李勇)