

聚乙烯亚胺含量对(Ni-P)-纳米 Si_3N_4 复合刷镀层性能的影响

张玉峰, 谢双显, 陈远江

(武汉军械士官学校, 湖北 武汉 430075)

[摘要] 聚乙烯亚胺(PEI)是一种水溶性的高分子阳离子聚合物表面活性剂,可通过吸附在颗粒周围来阻止纳米颗粒相互接近,使得它们不能相互碰撞、吸引,防止纳米颗粒絮凝、团聚。研究了聚乙烯亚胺(PEI)表面活性剂对刷镀(Ni-P)-纳米 Si_3N_4 复合镀层性能及结构的影响,并确定了聚乙烯亚胺表面活性剂在复合刷镀液中的最佳含量。结果表明:聚乙烯亚胺表面活性剂能有效阻止复合刷镀液中颗粒的絮凝、团聚,其用量对复合刷镀层中 Si_3N_4 含量、刷镀层硬度及摩擦性能有显著的影响。当其含量为0.8 g/L时,获得了分散均匀、稳定悬浮的复合刷镀液,复合刷镀层微观表面结构致密,微粒分布均匀,摩擦因数最小为0.16,显微硬度最大为HV910。

[关键词] 聚乙烯亚胺;表面活性剂;复合刷镀;镀层性能;纳米材料;镀镍磷合金

[中图分类号] TQ153;TB333

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0015-03

Effect of PEI Content on Properties of (Ni-P)-nanometer Si_3N_4 Composite Brushing Coating

ZHANG Yu-feng, XIE Shuang-xiang, CHEN Yuan-jiang

(Wuhan Ordnance Noncommissioned Officer School, Wuhan 430075, China)

[Abstract] Effect of PEI surfactants content on properties of (Ni-P)-nanometer Si_3N_4 composite brushing coating and quantity of PEI surfactants bearing on the composite brushing plating liquid was studied. The result shows that PEI surfactants can effectively prevent particles come together. The effect of usage of PEI surfactants on content of Si_3N_4 , brushing coating hardness and brushing coating frictional condition was studied. The brushing plating liquid containing stable suspensions has effect on the contents and better microstructure and friction performance and highest hardness as the optimal dosage of the PEI surfactants was 0.8g/L.

[Key words] PEI; Surfactants; Composite Brushing; Properties of coating; Nano material; Ni-P alloy plating

0 引言

以纳米 Si_3N_4 固体微粒作为复合刷镀液的第二相粒子,通过搅拌使其悬浮在镀液的各个部位,用电刷镀的方法,使Ni-P合金与纳米 Si_3N_4 微粒共沉积于基体表面,从而得到Ni-P-纳米 Si_3N_4 复合镀层。其中纳米 Si_3N_4 粒子的弥散分布效应大大改善了镀层的性能,具有比普通镀层更高的硬度、耐磨性、减摩性。但由于纳米 Si_3N_4 粒子大的比表面积和表面能,具有互相团聚以降低其表面能的趋势,同时纳米颗粒在液体介质中无序的布朗运动也使得颗粒之间极易发生碰撞,从而形成大的团聚体从悬浮液中沉降下来^[1-2]。因此,在(Ni-P)-纳米 Si_3N_4 复合刷镀中,纳米 Si_3N_4 粒子的分散,镀液的均匀悬浮是非常重要的。通过添加合适的分散剂使颗粒表面带上相同电荷或吸附上某种高分子物质,能起到阻止颗粒团聚的作用。聚乙烯亚胺(PEI)是一种水溶性的高分子阳离子聚合物表面活性剂,可通过吸附在颗粒周围来阻止纳米颗粒相互接近,使得它们不能相互碰撞、吸

引,防止纳米颗粒絮凝、团聚^[3]。在(Ni-P)-纳米 Si_3N_4 复合刷镀液中,以聚乙烯亚胺作分散剂,研究了聚乙烯亚胺对纳米 Si_3N_4 粒子的分散作用,获得了分散均匀、稳定的(Ni-P)-纳米 Si_3N_4 复合电刷镀液和性能优异的复合刷镀层。

1 试验

1.1 复合刷镀液

1.1.1 复合刷镀液的组成

分散体系为复合电刷镀液,其化学组成(镀液用分析纯试剂与蒸馏水配制):234g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 45g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 196g/L $\text{ZnH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;适量添加剂;pH值为4.5。

纳米 Si_3N_4 微粒的物理形态为:直径 $\leq 50\text{nm}$,球形,均匀分散状态,镀前经丙酮清洗,再用热的稀硝酸浸泡2h后,用蒸馏水洗至中性,烘干备用。

1.1.2 复合刷镀液的配制

将各种成分用适量的水溶解,把添加剂混合后,加入已配制好的溶液中,搅拌均匀,用水稀释至规定体积,再用酸或碱液调节pH值至规定值。

称取8g纳米 Si_3N_4 粉体润湿,放入500mL烧杯中,加入电

[收稿日期] 2007-06-22

[作者简介] 张玉峰(1959-),男,河北乐亭人,副教授,本科,高级讲师,长期从事军械装备维修研究工作。

镀液作为分散介质,并磁力搅拌直至完全均匀。用移液管移入适量表面活性剂,

1.1.3 复合刷镀液的沉积试验

把分散好的溶液加入到 25mL 刻度试管中摇匀、编号。用移液管依次按 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2g/L 向不同编号试管中移入聚乙烯亚胺表面活性剂,另外放置 1 组无分散剂的作为对比。按照常用的评价悬浮液稳定性的方法,在粉体质量分数相同的条件下,在一定时间内通过观察、测量粉体沉降的体积来说明悬浮液稳定性的好坏,沉降物体积小分散效果好,当上层悬浮液澄清时停止观察。

1.2 性能检测

1) 显微硬度测量采用 HX-1 显微硬度计测定,压头速度 15mm/s,实验力 0.981N,20s,所得结果为 3 次测量的平均值。

2) 摩擦因数用 M-200 型磨损试验机测定。其中,上试样为 30mm×8mm×6mm Q235 钢,表面粗糙度 $Ra0.3 \sim 0.5\mu\text{m}$;下试样为 $\phi 45\text{mm} \times 20\text{mm}$ 40Cr 低合金钢,表面粗糙度 $Ra0.4 \sim 0.6\mu\text{m}$,HRC45~48。试验条件为:转速 20r/min,负荷 50N,10min。

$$\text{摩擦因数值用下式: } \mu = 1000 \times \frac{M}{RF}$$

式中, μ 为摩擦因数; M 为摩擦力矩,Nm; F 为试验力,N; R 为下试样半径,mm。

3) 表面形貌的检测采用 S-520 型扫描电子显微镜观察镀层的表面形貌; Si_3N_4 含量:采用金相定量法,以扫描电镜上所得的镀层照片测量镀层中 Si_3N_4 的体积分数^[4]。

2 试验结果及分析

2.1 PEI 含量对分散效果的影响

试管底部沉降粉体体积与聚乙烯亚胺分散剂添加量关系如图 1 所示。聚乙烯亚胺含量为 0.8g/L 时,沉降粉体体积最小。

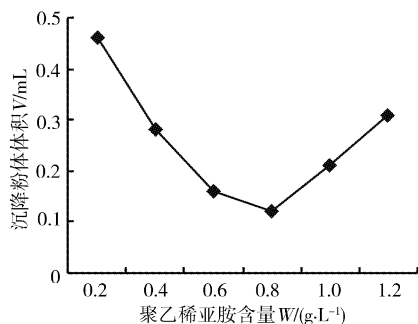


图 1 聚乙烯亚胺含量与沉降粉体体积的关系

Figure 1 Relationship of PEI content and deposited powder volume

聚乙烯亚胺含量在 0.8g/L 时, Si_3N_4 颗粒得到了较好的分散,且由镀层 SEM 图片看出,此时 Si_3N_4 颗粒粒度在 500~900 nm 之间,且分布均匀。由图 1 得出,沉降粉体体积随着镀液中聚乙烯亚胺含量的增加呈先减小后增大的变化。因为高分子表面活性剂聚乙烯亚胺的长分子链会与纳米 Si_3N_4 颗粒发生搭桥效应,当加入少量聚乙烯亚胺时,会中和分散体系中 Si_3N_4 颗粒表面的异性电荷,导致静电排斥力下降,从而使得聚乙烯亚胺的长分子链很容易将颗粒吸附、搭桥连在一起,引起颗粒絮凝,沉

降粉体体积大^[5]。当聚乙烯亚胺含量增加时,聚乙烯亚胺在颗粒表面发生饱和吸附,颗粒表面电荷量增加,静电排斥力增大,克服了分子链对颗粒之间的搭桥作用,颗粒重新被分散,沉降粉体体积减小^[6]。继续增加聚乙烯亚胺含量时,过剩的聚乙烯亚胺会将颗粒重新絮凝在一起,引起团聚。

由镀层 SEM 图片可以进一步看出,加入聚乙烯亚胺表面活性剂对颗粒分散的改善。当镀液中不含聚乙烯亚胺表面活性剂时,镀层中 Si_3N_4 颗粒多呈大的团聚、堆积状态,尺寸较大,不能对镀层起到很好的弥散强化作用,如图 2 所示;当聚乙烯亚胺表面活性剂含量为 0.8g/L 时,镀层中 Si_3N_4 颗粒的堆积明显减少,如图 3 所示。

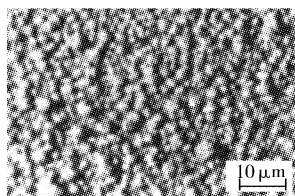


图 2 不含表面活性剂时 Ni-P-纳米 Si_3N_4 复合刷镀层的表面形貌
Figure 2 Surface morphology of Ni-P-nanometer Si_3N_4 composite brushing coating without surfactants

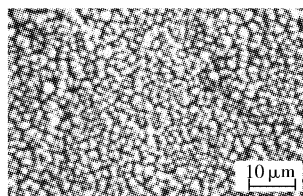


图 3 活性剂含量为 0.8 g/L 时 Ni-P-纳米 Si_3N_4 复合刷镀层的表面形貌
Figure 3 Surface morphology of Si_3N_4 composite brushing coating when surfactant is 0.8 g/L

聚乙烯亚胺活性剂含量为 0.8 g/L 时,颗粒团聚体中一维尺寸大都分布在 2 μm 以下,呈均匀分布状态,镀层的硬度和耐磨性能显著提高。

2.2 聚乙烯亚胺含量对镀层中 Si_3N_4 含量的影响

在镀液配方及其他工艺条件相同的情况下,考察聚乙烯亚胺表面活性剂含量对镀层 Si_3N_4 含量影响情况,见图 4。

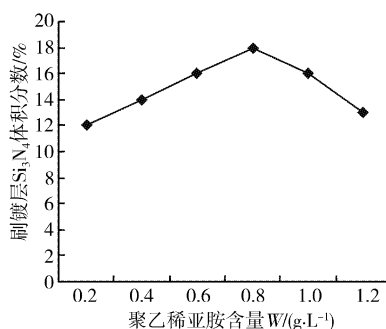


图 4 聚乙烯亚胺含量与对镀层中 Si_3N_4 含量的关系

Figure 4 Relationship of PEI content and Si_3N_4 content of coating

由图 4 看出,聚乙烯亚胺表面活性剂用量增加时,镀层 Si_3N_4 的含量增加。在镀液中聚乙烯亚胺表面活性剂浓度为 0.8 g/L 时,镀层 Si_3N_4 含量达到最大值。这是因为聚乙烯亚胺表面活性剂用量较少时, Si_3N_4 微粒的润湿性和分散稳定性较差,难以向阴极迁移,故其沉积量很少^[7];但当表面活性剂用量较高时,其本身有可能吸附阴极表面使得金属及 Si_3N_4 微粒难以沉积,造成镀层表面质量恶化和部分剥落, Si_3N_4 含量减少。

2.3 聚乙烯亚胺含量对镀层硬度与耐磨性的影响

采用显微硬度计测量 Ni-P-纳米 Si_3N_4 复合镀层显微硬度,

显微硬度与聚乙烯亚胺含量的关系如图5。

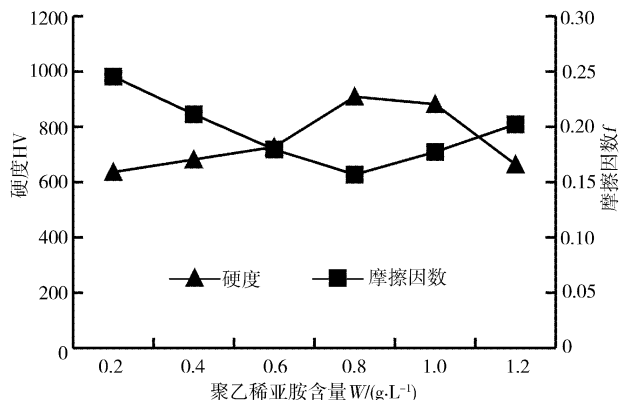


图5 聚乙烯亚胺含量与镀层硬度、耐磨性的关系
Figure 5 Relationship of PEI content, coating hardness and abrasion resistance

由图5可以看出,随着聚乙烯亚胺含量的提高,镀层的硬度升高,摩擦因数减小,在0.8g/L时,镀层的硬度达到最大值为HV910,摩擦因数最小为0.16。随后硬度又随着聚乙烯亚胺含量的增加而逐渐降低,摩擦因数增大。这是由于聚乙烯亚胺活性剂的用量增加,对 Si_3N_4 微粒的润湿及分散稳定作用逐渐增强,其与金属离子的迁移速度和还原沉积速度加快,镀层 Si_3N_4 组分含量增大,吸附纳米 Si_3N_4 固体颗粒,存在于晶格边缘上,增大了刷镀层的微观应力和宏观应力,加大了晶格扭曲使镀层硬度逐渐提高。但聚乙烯亚胺活性剂的用量过大,可能也因为其在阴极的吸附而导致镀层各组分含量有所减少,使其镀层性能变差。可见,聚乙烯亚胺表面活性剂对复合刷镀层的抗磨损性有很大影响。

3 结论

1) 聚乙烯亚胺(PEI)是一种水溶性的高分子阳离子聚合物表面活性剂,可通过吸附在颗粒周围来阻止纳米颗粒相互接近,使得它们不能相互碰撞、吸引,防止纳米颗粒絮凝、团聚。

2) 聚乙烯亚胺含量为0.8g/L时,聚乙烯亚胺在颗粒表面发生饱和吸附,克服了分子链对颗粒之间的搭桥作用,颗粒重新被分散, Si_3N_4 颗粒得到了较好的分散,能够得到分散均匀、稳定悬浮的复合镀液。

3) 聚乙烯亚胺表面活性剂对复合刷镀层的抗磨损性有很大影响,在含量0.8g/L时,镀层的硬度最高、摩擦因数最小。

[参考文献]

- [1] 曹茂盛. 超微颗粒制备科学与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 1996. 1-36
- [2] 黄华梁, 李小周. 铸铁齿轮表面Ni-P-Co合金涂层微观结构和工作性能的研究[A]. 郦振声, 高万振. 表面工程技术和成功应用[C]. 武汉:材料保护杂志社, 1999. 275-277
- [3] 孙勇, 薛玉军, 李济顺. 电沉积耐磨减摩纳米复合镀层的研究进展[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 5-8
- [4] 郭国才. Zn-MoS₂自润滑复合镀层的研究[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 28-29
- [5] 张文礼, 王玉, 孙冬柏, 等. 表面活性剂对Ni-P-SiC纳米非晶复合电镀分散效果的研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(3): 4-7
- [6] 崔玉顺, 朱春霞, 李根富. 化学复合镀层中固体微粒的金相分析[J]. 表面技术, 1993, 22(3): 116-118
- [7] 唐宏科, 赵文轮. 表面活性剂对Ni-Co-PTFE复合电镀的影响[J]. 宇航材料科学, 2006, (3): 47-49

2008年《表面技术》杂志征订启事

《表面技术》杂志由中国兵器工业第五九研究所、中国兵工学会防腐包装分会和兵器工业防腐包装情报网主办。创刊于1972年,是全面介绍金属和非金属表面处理技术的中、高级专业技术刊物。本刊为中国中文核心期刊,中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊),中国科技引文数据库统计源刊,中国期刊全文数据库全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊,中国期刊网全文收录期刊,中国学术期刊(光盘版)入编期刊,《CA》(美国)收录用刊,《CSA:MI》收录用刊。本刊主要报道电镀技术、涂料与涂装技术、化学转化膜技术、真空镀膜、三废治理及环保方面的科学研究、新技术、新工艺等方面的内容。

《表面技术》杂志主要栏目有:综述与专论、试验研究、应用技术、工艺研究、经验交流及生产实践等。本刊为双月刊,逢双月10日出版。定价8.00元/期,全年定价48.00元。如到编辑部联系补订,平寄另加邮资12.00元,共计60.00元。欢迎广大读者订阅。

连续出版物号: ISSN 1001-3660
CN 50-1083/TG

邮发代号: 78-31

订阅处: 全国各地邮局

地址: 重庆市九龙坡区石桥铺渝州路33号《表面技术》编辑部

邮编: 400039

电话/传真: 023-68793154

联系人: 唐瑶瑶

http://www.bmjs2007.com

E-mail: wjqkbm@vip.163.com