表面活性剂和纳米 PTFE 对 Ni-P-PTFE 镀层力学和摩擦学性能的影响

付传起，王宙，李斌
（大连大学，大连 116622）

［摘 要］ 在化学沉积 Ni-P 镀层的工艺基础上，通过改变镀液中添加的表面活性剂和纳米 PTFE 的含量，制备了 Ni-P-PTFE 复合镀层，并研究了镀液中表面活性剂和纳米 PTFE 的含量对复合镀层的力学和摩擦学性能的影响。研究结果表明：当镀液中的表面活性剂和纳米 PTFE 添加量均为 6 g/L 时，所得的 Ni-P-PTFE 复合镀层 PTFE 含量较高，具有优良的力学和摩擦学性能，其磨损机制主要为粘着磨损，并伴随轻微的磨粒磨损。

［关键词］ 化学沉积；Ni-P-PTFE 复合镀层；表面活性剂；PTFE；摩擦学性能
［中图分类号］TQ153.2 ［文献标识码］A ［文章编号］1001-3660(2010)06-0013-03

Effects of Active Agent and Nano-PTFE on Mechanical and Tribological Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating

FU Chuan-qi, WANG Zhou, LI Bin
(Dalian University, Dalian 116622, China)

［Abstract］ Ni-P-PTFE composite coating was prepared by content changing of active agent and nano-PTFE on the base of Ni-P coating technology. The effects of active agent and nano-PTFE content on mechanical and tribological properties of composite coating were investigated. The results indicate that Ni-P-PTFE composite coating prepared with active agent of 6 g/L and nano-PTFE of 6 g/L has beneficial mechanical and tribological properties, and wear mechanism of composites are abrasive wear and slight grain wear.

［Key words］ electro-less plating; Ni-P-PTFE composite coating; active agent; PTFE; tirbological properties

化学镀 Ni-P 合金镀层具有硬度高、耐磨、耐蚀等优良性能，在工程中已得到广泛的应用，但在干摩擦条件下难以发挥其耐磨潜力。聚四氟乙烯(PTFE)是最好的固体润滑材料之一，具有较低的摩擦因数(0～0.05)和优异的自润滑性能，但是它的硬度低，耐磨性差[1]。若将 PTFE 和 Ni-P 合金复合，便可以克服各自的缺点，形成一种具有自润滑功能的复合材料。这种复合材料从 20 世纪 80 年代以后日益受到重视，在制备工艺、镀层性能方面已经有较多研究[2]，但人们对表面活性剂和纳米 PTFE 粒子对复合镀层摩擦学性能的影响尚缺乏系统的认识。文中在化学镀 Ni-P 合金镀层的基础上，通过改变工艺条件制备了 Ni-P-PTFE 复合镀层，确定了最佳工艺参数，分析了镀层的组织结构，研究了镀层的摩擦磨损性能和磨损机制。

1 实验

1.1 化学沉积工艺

按表 1 配制镀液，控制镀液 pH 值为 6～7，采用恒温水浴加热至(90±2) ℃。施镀时，用 400 r/min 的搅拌速度对镀液进行机械搅拌，施镀时间为 2 h。制备镀层的工艺流程为：喷砂→水洗→除油→水洗→除锈→水洗→活化→水洗→化学沉积→水洗→钝化→水洗→风干。

表 1 镀液成分

Tab.1 Compositions of plating solution

成分	硫酸镍	次亚磷酸钠	乙酸钠	柠檬酸	PTFE(粒径 500 nm)	硫脲	表面活性剂(FC-134)
质量浓度/(g·L^{-1})	20	15	8	2	0～10	2	0～10

［收稿日期］2010-08-19；［修回日期］2010-08-30
［基金项目］中石油创新科技基金项目(2010D-5006-0603)
［作者简介］付传起(1974－)，男，吉林人，硕士，讲师，主要研究方向为材料力学性能及表面改性。

1.2　性能测试

1）利用 MS-92 结合力试验机测试镀层的结合强度。

2）利用 HV-1000 显微硬度仪测量镀层的硬度。

3）利用 MRH-3 高速环块磨损试验机测试摩擦因数，对偶环材料为 GCr15，外径尺寸 49.22 mm，硬度为 60HRC，试验载荷为 50 N，对偶环转速为 600 r/min。

4）利用精度为 0.1 mg 的 SJP-2A 电子天平测定镀层试样磨损前后的质量，则镀层的磨损率按(1)式计算：

$$v=\frac{M_1-M_2}{N\cdot m} \tag{1}$$

式中：M_1 为磨前质量；M_2 为磨后质量；N 为压力；m 为摩擦距离。

5）利用 SEM 分析试样表面形貌和磨损机制。

6）采用金相显微法直接观测 PTFE 在复合镀层内的分布均匀度及真实面积上的粒子数，按(2)式计算 PTFE 在涂层中所占的体积分数 α：

$$\alpha=\frac{\frac{1}{6}\pi D^3 N^{3/2}}{\frac{S^3}{2}}\times 100\% \tag{2}$$

式中：D 为 PTFE 粒子的平均直径；S 为显微镜下对应镀层的真实面积；N 为 S 面积上的粒子个数。

2　结果与讨论

2.1　复合镀层的 PTFE 含量及力学性能

表面活性剂可使 PTFE 粒子在镀液中具有良好的润湿性和分散状况，其添加量对复合镀层中 PTFE 的含量和镀层质量有很大的影响。图 1 给出了镀液中表面活性剂和 PTFE 的添加量对复合镀层的 PTFE 含量、显微硬度和结合强度的影响情况。当表面活性剂添加量太低时，镀液中 PTFE 纳米粒子的润湿性和分散状况不好，致使复合镀层中 PTFE 粒子的含量较少[3]。随着表面活性剂和镀液中 PTFE 含量的逐渐增加，镀层中 PTFE 粒子的含量逐渐增多，其体积分数从 0%逐渐增加到 45%。但随着表面活性剂和 PTFE 添加量的增加，复合镀层的显微硬度和结合强度呈现缓慢降低的趋势。这是因为 PTFE 粒子属于软相，当复合镀层中存在 PTFE 粒子时，必然导致复合镀层整体的显微硬度降低；而且 PTFE 粒子的润湿性较差，当其在复合镀层中的含量增加时，必然导致复合镀层与基体的结合强度降低。

从施镀过程来看，并非是表面活性剂和 PTFE 的添加量越高越好，当表面活性剂的添加量过高时，会遮掩住工件表面的活性点，使得共沉积的颗粒减少，沉积速度也会下降，同时还会降低镀液的表面张力，促使泡沫形成，使复合镀层表面布满泡坑，影响复合镀层的表面质量[4]。而当镀液中 PTFE 的添加量过高时，纳米 PTFE 粒子会团聚，逐渐沉积在镀液底部，使得悬浮于镀液中的纳米粒子减少，共沉积的颗粒就少，从而影响镀层的耐磨性能。

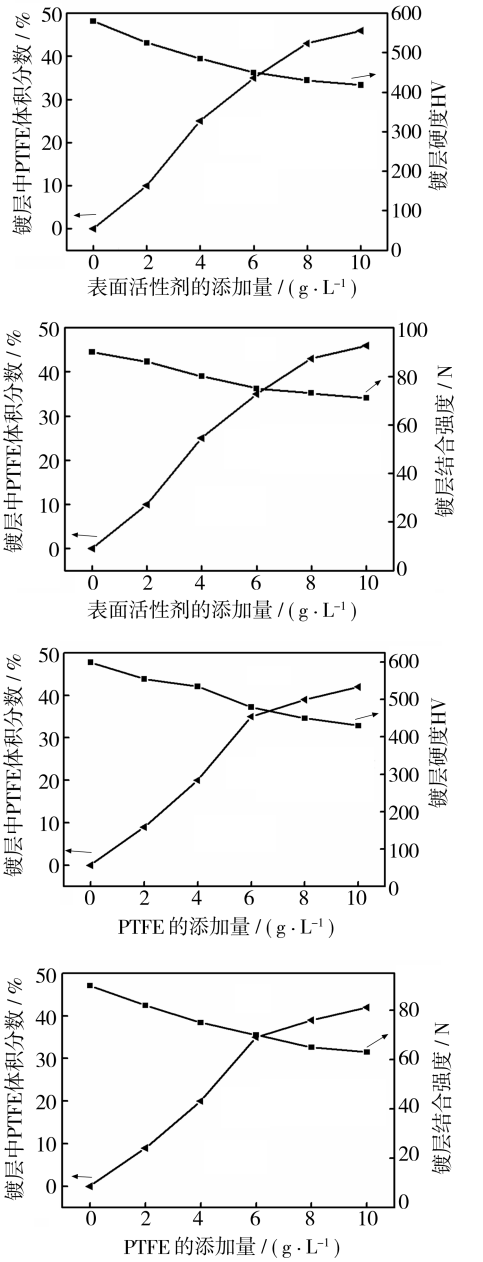


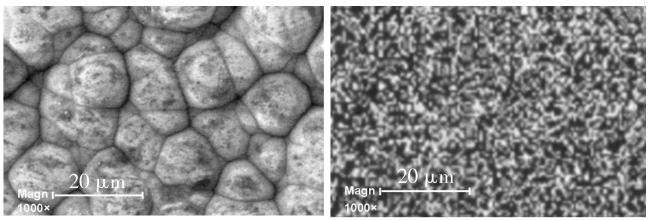
图 1　表面活性剂和 PTFE 添加量对镀层 PTFE 含量和力学性能的影响

Fig. 1 Effects of active agent and nano-PTFE on PTFE content and mechanical property of composite coating

在图 1 中，曲线交点处所对应的添加量为最佳数值，即表面活性剂和 PTFE 的添加量均为 6 g/L。此条件下制备的复合镀层，PTFE 含量较高，也具有较高的硬度和结合强度。

2.2　复合镀层的表面形貌

图 2 对比了 Ni-P 镀层和 Ni-P-PTFE 镀层(PTFE 体积分数为 35%)的 SEM 形貌。Ni-P-PTFE 复合镀层表面呈深灰色,与 Ni-P 镀层明显的胞状形貌不同,它的表面看不见明显的胞状物,表面形貌为絮状,并有明显的空隙。从图 2b 还可以发现,Ni-P-PTFE 镀层中颗粒的粒径在 1～5 μm 之间,每个颗粒中除 Ni 和 P 外,包埋着多个纳米级的 PTFE 颗粒,分散也比较均匀,这表明 PTFE 粒子在活性剂的作用下,分散状况很好。



a Ni-P镀层　　b Ni-P-PTFE镀层

图 2　镀层的表面 SEM 形貌

Fig. 2 SEM of coatings

2.3　复合镀层的摩擦学性能

复合镀层中 PTFE 粒子的含量对镀层摩擦因数和磨损率的影响见图 3。由图 3 可以看出,复合镀层的摩擦因数随着复合镀层中 PTFE 含量的增加而逐渐减小,最低摩擦因数可达 0.04 左右。而随着复合镀层中 PTFE 含量的增加,复合镀层的磨损率先显著降低,在 PTFE 的体积分数为 35%时达到最低值,之后又逐渐上升,磨损率的这种变化规律是由于复合镀层硬度很低而造成耐磨性较差的缘故[5]。对 PTFE 体积分数为 35%的复合镀层进行进一步观察(图 2b),发现在该复合镀层中分布着很多 PTFE 微粒,起到了较好的减磨效果,因此该复合镀层的磨损量较低。结合复合镀层的硬度、结合强度和摩擦磨损性能的分析结果,认为 PTFE 体积分数为 35%的复合镀层具有较好的力学和摩擦学性能。

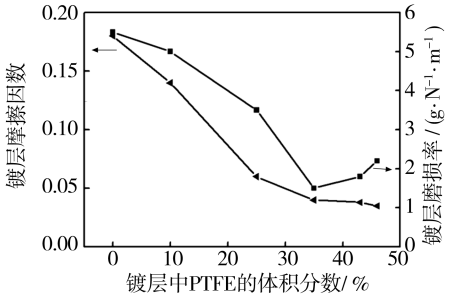
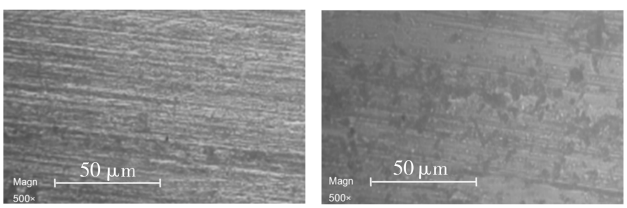


图 3　PTFE 含量对复合镀层的摩擦学性能的影响

Fig. 3 Effects of PTFE content in composite coating on tribological properties

2.4　复合镀层的磨损机制

图 4 给出了 Ni-P 和 Ni-P-PTFE(PTFE 体积分数 35%)镀层磨损后的表面形貌,可见,Ni-P 镀层的磨损表现为明显的犁沟,而 Ni-P-PTFE 复合镀层的犁沟较窄浅且断续,甚至消失。这是因为:Ni-P-PTFE 复合镀层的摩擦磨损特性主要取决于其中的 PTFE,PTFE 是一种高分子聚合物,在剪切力作用下很容易发生聚合链间的滑动,具有极低的剪切强度。在摩擦过程中,坚硬的 Ni-P 基体起支撑作用,随着磨损进行,越来越多的 PTFE 显露出来并富集于摩擦表面之间,在剪切力作用下,PTFE 铺展开来,随着其富集量的不断增加,摩擦面间的相对滑动逐渐由金属对金属转移至滑动的 PTFE 之间进行,从而保护摩擦副材料免受直接粘着磨损。PTFE 充当固体润滑剂,体现为极小的摩擦阻力,即很小的摩擦因数(见图 3)。从图 4b 中还可以看出,在 Ni-P-PTFE 复合镀层的磨损表面,形成了主要含 PTFE 的黑色、连续的润滑膜,可有效地减弱镀层的磨损。



a Ni-P镀层　　b Ni-P-PTFE复合镀层

图 4　镀层磨损后的表面形貌

Fig. 4 Worn surface images of coatings

在镀层的磨损过程中同时存在粘着磨损和磨粒磨损两种机制,磨损初期以粘着磨损为主。由摩擦学知识可知,粘着磨损的发生主要取决于两对磨材料的结构、表面能及硬度,结构越接近,表面能越大,硬度差异越大,就越易发生粘着磨损[6]。同时与钢对磨,Ni-P 镀层粘着磨损的迹象比 Ni-P-PTFE 复合镀层明显得多(见图 4a),原因就在于 Ni-P 镀层与钢配合,由于两者的表面能及硬度接近,形成了相容性较高的表面。犁沟的存在则说明磨损表面发生了磨粒磨损过程,磨粒来源于粘着磨损的产物及剥落的镀层碎片。犁沟一旦形成,犁沟产物又进一步丰富磨粒。Ni-P-PTFE 复合镀层由于粘着磨损小,镀层剥落较轻微,即使有块状剥落,因其易于被碾碎,因此磨粒少而小,由此产生的犁沟就细密且浅,这必然使其遭受的磨粒磨损程度较轻。

3　结论

1) 当镀液中的表面活性剂和纳米 PTFE 添加量均

(下转第 25 页)

明氧化后虽然薄膜变成明显的柱状晶，但孔洞并没有穿透薄膜层。

3　结论

1）随着铝靶磁控溅射能力的增强，TiAlN 薄膜中铝含量提高，薄膜氧化前后的硬度均增加。

2）TiAlN 薄膜的高温稳定性明显优于 TiN 薄膜，这是由于 Al 组分的存在使薄膜表面容易生成 Al_2O_3 氧化层，氧原子难于通过氧化层向内扩散的缘故。

3）TiAlN 薄膜经 800 ℃氧化后，内部出现了明显的柱状晶化，平均厚度增加了 78.4%，薄膜膨胀而变得疏松，致密性下降。

[参 考 文 献]

[1] 陈建国，程宇航，游少鑫，等.(Ti，Al)N 薄膜的制备及性能[J]. 表面技术，1998，27(4)：18－20.

[2] Vancoille E，Celis J P，Roos J R. Mechanical Properties on Heat Treated and Worn PVD TiN，(Ti，Al)N，(Ti，Nb) and Ti(C，N) Coatings and Measured by Nonindentation[J]. Thin Solid Films，1993，224：168－171.

[3] Knotek O，Munz W D，Leyendecker T. Industrial Deposition of Binary，Ternary and Quaternary Nitrides of Titanium，Zirconium and Aluminium[J]. J Vac Sci Technol，1987，A5(4)：2173－2177.

[4] Tsutomu Ikeda，Hiroshi Satoh. Phase Formation and Characterization of Hard Coatings in the Ti-Al-N System Prepared by the Cathodic Arc Ion Plating Method[J]. Thin Solid Films，1991，195：99－110.

[5] 陈建国，尹瑞洁，乔学亮，等. Ti-Al-N 薄膜的性能及应用[J]. 热加工工艺，2001(2)：50－51.

[6] 刘燕燕，张庆瑜，林国强. 电弧离子镀制备(TiCr)N 薄膜的微观结构及性能[J]. 真空科学与技术，2002，22(4)：299－302.

[7] 杨世伟，李绍海，常铁军，等. 电弧离子镀(Ti，Al)N 涂层高温氧化形貌分析[J]. 哈尔滨工程大学学报，2004，25(3)：314－317.

[8] 闫梁臣，熊小涛，杨会生，等. 磁控双靶反应共溅射(Ti，Al)N 薄膜的研究[J]. 真空科学与技术学报，2005，25(3)：233－237.

[9] 李智，崔敬忠，李冠斌，等. 反应磁控溅射沉积 $Ti_xAl_yN_z$ 热控薄膜研究[J]. 真空与低温，2005，11(1)：34－39.

[10] Lii Ding-fwu. The Effects of Aluminum Composition on the Mechanical Properties of Reactivity Sputtered TiAlN Films[J]. Journal of Materials Science，1998，33：2137－2145.

[11] Spillmann H，Willmott P R. ZrN，Zr_xAl_yN and Zr_xGa_yN Thin Films-novel Materials for Hard Coatings Grown Suing Pulsed Laser Deposition[J]. Appl Phys A，2001，73：441－450.

[12] 林小东，宋绪丁，傅高升. 电弧离子镀与中频磁控溅射复合制备 TiAlN 薄膜 [J]. 中国表面工程，2008，21(4)：40－44.

[13] 王福贞，马文存. 气相沉积应用技术[M]. 北京：机械工业出版社，2007：101－120.

[14] Jonsson B，Hogmark S. Hardness Measurements of Thin Films[J]. Thin Solid Films，1984，114：257－269.

[15] 林小东. 弧光离子镀与中频磁控溅射复合制备 TiAlN 薄膜的研究[D]. 福州：福州大学，2009：35－36.

[16] Ichimura H，Kawana A. High-temperature Oxidation of Ion-plated TiN and TiAlN Films[J]. J Material Research，1995，8(5)：1093－1098.

[17] Oishi Y，Kingery W D. Oxygen Diffusion in Periclase Crystals[J]. J Chemical Physics，1960，33：905－910.

(上接第 15 页)

为 6 g/L 时，所得的 Ni-P-PTFE 复合镀层 PTFE 含量较高，具有较高的硬度、结合强度及良好的耐磨性能。

2）与 Ni-P 镀层相比较，Ni-P-PTFE 复合镀层具有优良的摩擦磨损性能，尤其是 PTFE 体积分数为 35%的 Ni-P-PTFE 复合镀层，在文中涉及的摩擦磨损条件下，其摩擦因数和磨损率均较低。

3）在磨损过程中，Ni-P-PTFE 复合镀层同时存在粘着磨损和磨粒磨损两种机制，形成的主要含 PTFE 的自润滑层可有效减弱镀层的磨损。

[参 考 文 献]

[1] 黎永钧，雷晓蓉. Ni-P-PTFE 复合镀层摩擦与磨损性能研究[J]. 兵器材料科学与工程，1998，21(3)：13－18.

[2] 付传起，王宙，于媛，等. 低磷化学镀镍合金工艺研究[J]. 表面技术，2004，33(3)：47－48.

[3] 周啸，尚慧兰，杜文义. 基体表面状况、表面活性剂浓度对 Ni-P-PTFE 化学镀层结构的影响[J]. 材料保护，2000，33(6)：1－3.

[4] 侯俊英，赵燕伟. 聚四氟乙烯增强 Ni-P 合金化学复合镀工艺研究[J]. 中国铸造装备与技术，2009，10(5)：27－30.

[5] 王立平，高燕，刘慧文，等. 憎水性 Ni-PTFE 复合镀层的制备及其摩擦磨损性能的研究[J]. 电镀与环保，2004，24(5)：10－12.

[6] 温诗铸，黄平. 摩擦学原理[M]. 北京：清华大学出版社，2008.