

Ni-P-PTFE 化学复合镀的工艺研究

陈增辉, 谢华

(福州大学机械工程及自动化学院, 福建 福州 350002)

[摘要] 用化学镀的方法制备了 Ni-P-PTFE 复合镀层。为了确定合适的工艺, 研究了 Ni-P-PTFE 化学复合镀的工艺中温度、pH 值、表面活性剂等参数对镀速、镀层中 PTFE 含量和硬度的影响。试验表明: 温度和 pH 值升高, 镀速增大, PTFE 含量先升高再降低, 硬度下降; FC4 表面活性剂的加入量增大, 镀速下降、PTFE 含量先升高再降低, 硬度下降。在此基础上确定了工艺参数, 温度 85℃, pH 值 4.4~4.6, PTFE 含量 8mL/L, FC4 表面活性剂的加入量为 0.4g/L。

[关键词] 化学复合镀; Ni-P-PTFE; 复合镀层

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0046-03

Study on the Process of Electroless Ni-P-PTFE Composite Plating

CHEN Zeng-hui, XIE Hua

(Institute of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, 350002, China)

[Abstract] Ni-P-PTFE composite coating was prepared by Electroless plating method. In order to determine fit process, the effect of temperature, pH value and surfactant on deposition rate, PTFE content in coatings and hardness in the process of electroless Ni-P-PTFE composite plating was studied. The results show that the increase of temperature and pH value results in the decrease of deposition rate, PTFE content firstly increased then decreased, hardness decreased; and the increase of FC4 surfactant results in deposition rate tends to decrease, PTFE content firstly increased then decreased, hardness decreased. On this basis, the process parameters are found: $T = 85^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4.4\sim 4.6$, PTFE content = 8mL/L, FC4 = 0.4g/L.

[Key words] Electroless composite plating; Ni-P-PTFE; Composite coating

0 引言

化学镀镍磷合金具有操作简单, 镀层厚度均匀、硬度高、孔隙率低及耐蚀性优异等特点, 近年来在工业中的应用日益广泛^[1]。为了满足一些特殊材料的要求, 人们开发研究了合金的共沉积, 即化学复合镀技术。如在镀液中加入 SiC、金刚石等一些硬粒子, 使其与 Ni、P 共沉积, 可大大提高镀层的硬度及耐磨性; 而石墨、PTFE 等与 Ni、P 的共沉积则可获得具有减摩润滑性能的复合镀层^[2-3]。其中, PTFE 具有很好的化学稳定性, 优异的不粘性、耐高低温以及良好的介电性能, 尤其是该颗粒与其他聚合物相比, 摩擦因数最小而受到重视, 所制备的复合镀层在国外已成功应用于许多行业, 但在国内的应用还很少^[4-6]。

1 试验方法

化学镀 Ni-P-PTFE 的溶液配方及条件如下: 25g/L 硫酸镍, 20g/L 次亚磷酸钠, 14g/L 乙酸钠, 5g/L 柠檬酸, 20mL/L 乳酸,

4g/L 酒石酸, 5g/L 丁二酸, 适量的碘酸钾, 适量的氟化钠。0~0.8g/L FC4 表面活性剂, 8mL/L PTFE 乳液, pH 值为 3.8~5.1, 温度为 80~90℃。

镀速采用重量法测定, 用电子天平称量镀件前后的重量差以确定镀层的增重。镀层硬度在 71 型显微硬度仪上测定。镀层 PTFE 含量采用截线法测定。镀层的表面形貌在荷兰 Philips-FEI 公司生产的 XL30ESEM-TMP 型环境扫描电镜上观察拍照。用 zeta 电位仪测量 PTFE 颗粒的 zeta 电势。

2 结果与分析

2.1 工艺条件对镀速的影响规律

图 1 为工艺条件对镀速的影响。由图 1a 可见, 随着温度的上升, 镀速增大, 几乎呈线性上升。可见, 温度对镀速的影响很大, 其变化规律与普通化学镀镍相似, 原理也一样^[7]。化学镀镍过程实际上是个氧化还原过程, 同时进行着很多反应, 全部过程涉及的大多数反应都需要热能。因此, 温度的增加促进各反应的进行, 使镀速加快。虽然温度增加, 镀速会明显加快, 但同时会使镀液的稳定性下降, 镀液寿命缩短, 因此, 施镀的温度不能太高, 一般应低于 90℃, 但镀速又不能太小。比较合适的温度在 85℃左右。

由图 1b 可见, 镀液 pH 值对镀速的影响也很明显。随着 pH

[收稿日期] 2007-02-05

[基金项目] 福建省科技厅重点项目(2005H013)

[作者简介] 陈增辉(1982-), 男, 福建长乐人, 在读硕士, 研究方向为材料表面参考性。

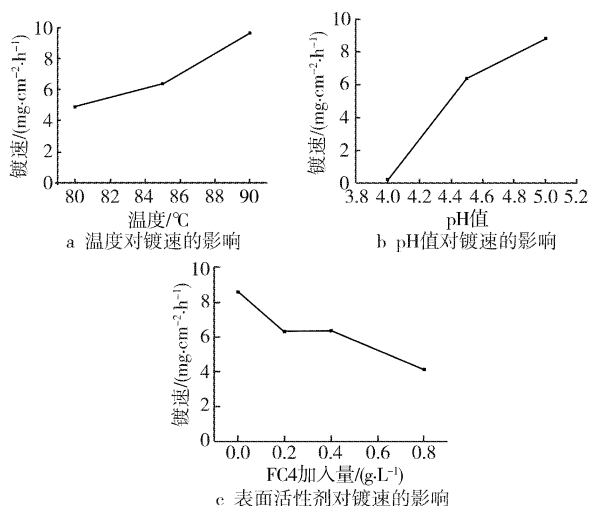


图1 工艺条件对镀速的影响

Figure 1 Effects of operation conditions on deposition rate

值的增加,镀速增大。在 3.8 ~ 4.1 之间,镀速几乎没有。到达 4.4 ~ 4.6 之间时,镀速急剧增大。到达 4.8 ~ 5.1 之间时,镀速增加的趋势减缓。这一影响规律与普通化学镀镍也是一致的^[7]。在化学镀 Ni-P 中主要金属元素镍的沉积反应为 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{Ni}$ 。由此反应式可见,随着镀液 pH 值上升, H^+ 浓度下降, Ni^{2+} 沉积反应加快,镀速增加。但 pH 值超过一定值后, H^+ 浓度下降值已很小,再增加 pH 值,镀速增加也减缓。同样地, pH 值太高也会造成镀液稳定性下降,适宜的 pH 值为 4.4 ~ 4.6 之间。

由图 1c 可知 FC4 阳离子表面活性剂的加入量对镀速的影响规律。当不加入 FC4 时,镀速很大,但此时几乎没有镀上 PTFE。当 FC4 加入量在 0.2 ~ 0.4 g/L 变化时,镀速变化不大。当 FC4 加入量增加至 0.8 g/L 时,镀速下降。这是由于 FC4 加入到一定量时,过多的表面活性剂占据了试样表面的活性中心,从而影响了 Ni 和 P 元素的沉积,使得镀速减慢。

2.2 工艺条件对镀层中 PTFE 含量的影响

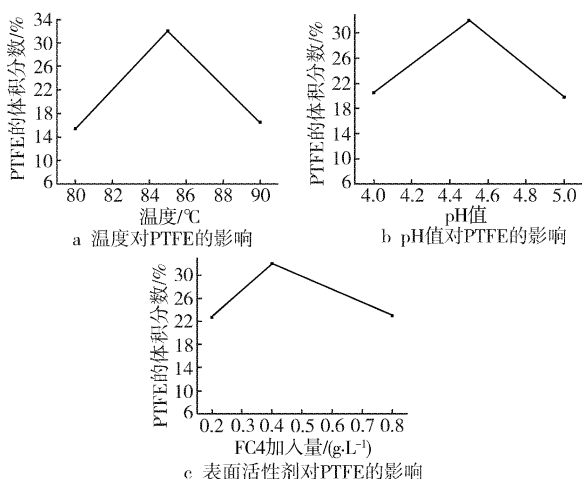


图2 工艺条件对 PTFE 含量的影响

Figure 2 Effects of operation conditions on PTFE content

图2为工艺条件对 PTFE 含量的影响。由图 2a 和图 2b 可以看出。随着温度和 pH 值的升高,PTFE 含量起始阶段呈上升

趋势,当温度和 pH 值到一定值时,PTFE 含量达到最大值;随着温度和 pH 值的继续增加,PTFE 含量反而开始下降。其原因有两个方面:一方面,随着温度和 pH 值升高,镍和磷的生成反应加快,镍和磷原子的快速沉积会镶嵌更多的 PTFE 粒子。同时,温度升高使粒子活性增加,迁移到试样表面的几率增加,也会使含量增多;另一方面,更高的温度使粒子停留在试样表面的时间缩短,在粒子还没有被镶嵌之前,又会脱离表面。除此之外,由于吸附是放热过程,温度和 pH 值的继续升高也使表面活性剂的吸附能力下降,使 PTFE 的 zeta 电势降低而无法继续吸附到试样表面。两种因素相互制约,使粒子的含量随着温度和 pH 值的变化出现如图的趋势^[8]。

由图 2c 可以看出,随着 FC4 表面活性剂加入量的增大,PTFE 含量先增大后减小。在 FC4 = 0.4 g/L 时,PTFE 含量最大。这与 PTFE 的 zeta 电势有关,从图 3 可以看到:当没有加入 FC4 时,其 zeta 电势是负的。当加入 FC4 到达一定量后,PTFE 微粒表面的 zeta 电势变正,使得微粒之间的静电斥力增加,有利于 PTFE 微粒的悬浮和分散,同时 zeta 电势增加也使微粒和试样表面间的静电引力增加,由此增加了微粒的沉积量。但 FC4 加入量到达一定值时,zeta 电势达到最大,这时再加入 FC4 反而会使 zeta 电势下降,从而导致 PTFE 含量的减少,这是因为 zeta 电势下降导致微粒和试样表面间的静电引力下降,也就使 PTFE 的含量减少。

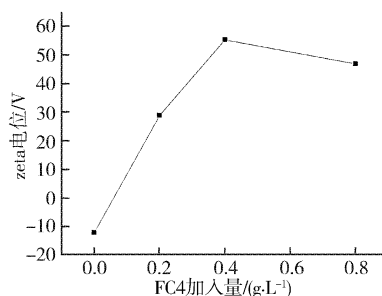


图3 FC4 表面活性剂对 zeta 电势的影响

Figure 3 Effects of FC4 surfactant on zeta potential

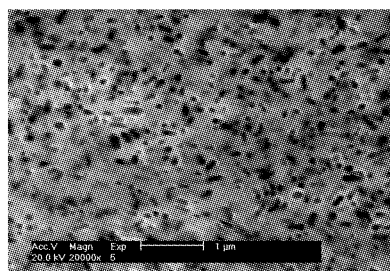


图4 PTFE 化学复合镀层表面形貌

Figure 4 Micrograph of PTFE electroless on zeta composite coatings

由上述的试验可确定工艺条件,温度 85°C 左右, pH 值 4.4 ~ 4.6, PTFE 含量 8 mL/L, FC4 = 0.4 g/L,最有利于 PTFE 微粒的沉积。图 4 为环境扫描电镜下观察的 PTFE 化学复合镀层表面形貌。可以看出 PTFE 粒子在镀层中呈均匀分布状态,粒径为 10 ~ 20 nm,无明显的团聚现象。

2.3 工艺条件对硬度的影响规律

图 5 为工艺条件对硬度的影响。由图 5a 可见,当施镀温度升高,硬度值呈变小的趋势;这是因为温度升高,镀层的沉积速

度升高,P含量增大,导致硬度值变小。由图5b可见,随着pH值的增加,硬度值变小;这也是由于P含量的增大所引起的。随着pH值升高,沉积速度增加,这可能是由于氢离子浓度降低,析氢量减少,从而导致沉积速度加快,P含量增大,导致硬度值变小。由图5c可见,随着FC4的加入量的增加,硬度值变小;这是由于FC4的加入量的增加使PTFE的含量升高,PTFE的含量升高使镀层表面硬度值降低。

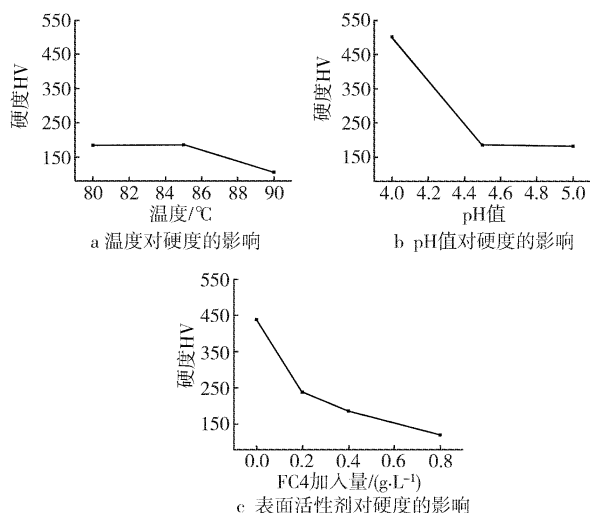


图5 工艺条件对硬度的影响

Figure 5 Effects of operation conditions on hardness

3 结论

1) 温度和pH值升高,镀速增大,PTFE含量先升高再降低,硬度下降。

2) FC4表面活性剂的加入量增大,镀速呈下降的趋势、PTFE含量先升高再降低,硬度下降。在FC4=0.4g/L时,PTFE含量最大。

[参考文献]

- [1] 胡文彬. 难镀基材化学镀镍技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 1-4
- [2] 郭鹤桐,张三元. 复合镀层[M]. 天津:天津大学出版社,1991. 9-10
- [3] Ebdon P R. Composite coatings with lubricating properties [J]. Tran M F, 1987, 65(5): 80-82
- [4] Baudrand D. Ni-P-PTFE 化学镀层综述[J]. 电镀与环保,1992,12(5):16-18
- [5] Tulsi S S. Electro-less nickel-PTFE composite coating [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1983, 61:147-149
- [6] 周啸. Ni-P-PTFE 复合化学镀层的摩擦磨损与耐蚀性研究[J]. 电镀与涂饰,1997,16(4):1-6
- [7] 翟金坤,黄子勋. 化学镀镍[M]. 北京:北京航空学院出版社, 1987. 5
- [8] 刘意春,作亚婷,胡文彬. (Ni-P)-PTFE 化学复合镀工艺的研究[J]. 电镀与环保,2005,25(4):27-29

(上接第22页)

3 结论

1) 激光烧结技术烧结金、银、钨时,用的是肥皂水作分散剂,效果较好,可根据需要作出相关图形。

2) 用NaClO₂氧化分散铜粉成涂膜浆料后,可以均匀分布到陶瓷板或PCB用基板上,然后在激光作用下分解复原成铜。该法获得的铜层较厚,但比较粗糙,经进一步化学镀铜后,质量明显改善。如用一些特殊炭粉作分散剂,也可以较好分散铜粉,获得的铜层较薄,光滑细致,质量较高,但得到的涂膜层相对不够均匀。

3) 无论用NaClO₂还是用炭粉,都是用水和肥皂进行分散,所以没有污染,回收也很容易。

4) 化学镀铜液有一定污染,已尝试过不用甲醛的配方,效果也不错,而且化学镀铜液可以长期使用,不断补充添加少量新液即可,有关细节将另行报道。

5) 本法为直接法布线制作金属图形,具有高度空间选择性、分辨率高(30 μm),可在不同基材(陶瓷、高分子)上布线、可计算机控制、几乎没有污染,符合清洁生产要求。

[参考文献]

- [1] 王建,郁祖湛. 激光镀技术研究动态[J]. 电镀与精饰,1999,21(2):1-2

- [2] Paul T. Anastas. Green Chemistry[M]. Washington DC: A. C. S., 1996. 1-100
- [3] Von R J Gutfeld (IBM). Laser-enhanced electroplating and maskless pattern generation[J]. Appl. Phys. Lett., 1979, 35(9): 651-653
- [4] Mogyrosi P, Matei T D. Pulsed laser ablative deposition of thin metal films[J]. Applied Surface Science, 1989, 36: 157-163
- [5] Hirsch T J, Miraky R F, Lin C. Selective-area electroless copper plating on polyimide employing laser patterning of a catalytic film[J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 57: 1357-1359
- [6] Bauer A, Ganz J, Hesse K, et al. Laser-assisted deposition for electronic packaging application[J]. Applied Surface Science, 1990, 46: 113-120
- [7] Zouari I, Lapique F, Calvo M, et al. Laser assisted metal electro-deposition: comprehensive investigation of zinc deposition[J]. Chemical Engineering Science, 1990, 45(8): 2427-2467
- [8] Deura laser company. Laser instrument introduction[M]. Germany: Deura laser company, 1998. 1-20
- [9] Lenhart A. Colored marking and lettering with the help of a fiber laser on the basis of TherMark Process[D]. Germany: FH-Nuernberg, 2002. 1-6
- [10] Abe F, Osakada K. A study of laser prototyping for direct manufacturing of dies from metallic powders[C]. Columbus: proc. 5th Int. Conf. Tech. Plasticity, 1996. 923-926
- [11] Sontheimer T. Herstellung von elektrisch leitfähigen schichten auf nichtmetallisch anorganische basismaterialien mittels laserbeschichtung[D]. Germany: FH-Nuernberg, 2002. 1-3