镀液活性剂和 PTFE 含量对 Ni-P-PTFE 复合镀层防垢性能的影响

张庆乐[1]，付传起[2]，苏宝华[3]，杨萍[1]，王宙[1]

（1. 大连大学 表面工程中心，辽宁 大连 116622；2. 大连大学 机械工程学院，辽宁 大连 116622；
3. 沈阳黎明航空发动机有限责任公司，沈阳 110043）

摘 要：目的 提高 Ni-P-PTFE 复合镀层的防垢性。**方法** 采用化学镀的方法，在 45#碳钢表面制备 Ni-P-PTFE 复合镀层，研究镀液中活性剂和 PTFE（聚四氟乙烯）含量对复合镀层中 PTFE 含量、镀层结垢速率的影响，从而得到最佳施镀参数。**结果** 随着活性剂含量的增加，镀层中 PTFE 含量先上升，后下降，而镀层的结垢率呈现出先下降、后上升的变化趋势。**结论** 当镀液中活性剂含量为 0.3 g/L，PTFE 乳液添加量为 6 mL/L 时，镀层的结垢速率最低，为 0.004 85 g/（m^2 · h），此时镀层的防垢性能最佳。

关键词： 化学镀；Ni-P-PTFE 复合镀层；表面活性剂；防垢性；结垢率

中图分类号： TQ153.2 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660（2014）01-0086-04

Effect of the Surfactant and PTFE Content in Plating Solution on the Antifouling Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating

ZHANG Qing-le[1], *FU Chuan-qi*[2], *SU Bao-hua*[3], *YANG Ping*[1], *WANG Zhou*[1]

（1. Surface Engineering Center, Dalian University, Dalian 116622, China;
2. School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China;
3. Shenyang Liming Aero-Engine Co. Ltd, Shenyang 110043, China）

ABSTRACT: Objective To improve the antifouling properties of Ni-P-PTFE composite coatings. **Methods** Electroless Ni-P-PTFE composite coating was prepared on the surface of 45# carbon steel by Electroless plating method, and the effects of active agents and Ni-P-PTFE content in the plating solution on the PTEE content and fouling rate of the electroless Ni-P-PTFE composite coating were investigated to get the best parameters. **Results** As the surfactant concentration increased, the PTFE content of coating increased and then decreased, while the fouling rate of the coating firstly decreased and then increased. **Conclusions** The fouling rate of the composite coating reached the minimum of 0.004 85 g/（m^2 · h）at an active agent concentration of 0.3 g/L and a PTFE concentration of 6 mL/L. At this point, the best antifouling performance was achieved for the composite coating.

KEY WORDS: electroless; Ni-P-PTFE composite coatings; surfactant; antifouling properties; fouling rate

收稿日期： 2013-09-18；**修订日期：** 2013-10-28

Received: 2013-09-18; **Revised**: 2013-10-28

基金项目： 中国石油科技创新基金研究项目（2010D-5006-0603）

Fund: Supported by the Research Project of China Petroleum Technology Innovation Fund（2010D-5006-0603）

作者简介： 张庆乐（1988—），男，山东菏泽人，硕士生，主要从事材料表面改性研究。

Biography: ZHANG Qing-le（1988—），Male, from Heze, Shandong, Master graduate student, Research focus: surface modification of materials.

化学镀 Ni-P 合金镀层是一种有效的耐蚀镀层,其硬度和结合强度高,耐磨、耐蚀性能好,在石油、机械、电子、航空等领域得以广泛应用[1—4]。为满足一些特殊条件下的要求,人们开发研究了化学复合镀技术。在镀液中加入 SiC、金刚石等硬粒子,使之与 Ni-P 共沉积,可以提高镀层的硬度及耐磨性;石墨、聚四氟乙烯(PTFE)等与 Ni-P 共沉积,则可以获得具有较好耐结垢性的复合镀层[5—8]。

PTFE 憎水、憎油和憎垢性能优良,其分子外层具有一层惰性 F 外壳,这在很大程度上决定了其优异的不粘性。PTFE 的不粘性对于油管的防垢和防蜡非常重要,而选用的阳离子活性剂可以吸附在 PTFE 粒子表面,起到加速 PTFE 沉积的作用[9—13]。因此,文中研究镀液中活性剂和 PTFE 的含量对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层防垢性能的影响。

1　实验

1.1　化学镀

基体材料为尺寸 25 mm×25 mm×1.5 mm 的 45# 碳钢试片。试片处理步骤如下:依次用 240,400,600,800,1000 号砂纸打磨→抛光→丙酮超声清洗 5 min→70 ℃ NaOH 碱洗液中碱洗 15 min→10%(摩尔分数)盐酸中酸洗活化 5 min→化学镀。

镀液组成为:硫酸镍 25 g/L,次亚磷酸钠 30 g/L,乙酸钠 16 g/L,PTFE 乳液(PTFE 粒径 0.5 μm)5 ~ 9 mL/L,活性剂(FC-134)0.1 ~ 0.5 g/L。镀液 pH 值为 4.5 ~ 5.5,采用恒温水浴将温度控制在 85 ~ 90 ℃之间,机械搅拌器转速为 400 r/min,施镀时间为 2 h。施镀完毕,取出试片,用去离子水清洗后,烘干。

1.2　性能分析

1) 利用扫描电镜分析镀层的表面形貌和成分。

2) 采用金相显微镜观察形貌,通过计算体积比,获得 PTFE 在复合镀层内的含量。

3) 将试样放入 90 ℃含钙水中 72 h,用电子天平称取放入前后的质量(精度为 0.1 mg),通过公式(1)计算平均结垢率 P_J。式中,Δm 为结垢前后的质量差(g),S 为镀层表面积(m^2),h 为结垢时间(h)。

$$P_J = \frac{\Delta m}{S \cdot h} \tag{1}$$

2　结果与讨论

2.1　Ni-P-PTFE 复合镀层的形貌及成分分析

图 1 为 Ni-P-PTFE 复合镀层的表面微观形貌,可以看出,镀层中存在灰色的 Ni-P 粒子和黑色的 PTFE 粒子,PTFE 粒子分布均匀,包裹于 Ni-P 晶胞内。图 2 为复合镀层的能谱图,图谱中出现了 Ni,P,C,O,F 几种元素的峰,表明镀层中含有 Ni,P 和 PTFE 粒子。

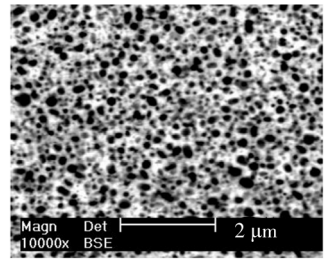


图 1　复合镀层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of the composite coating

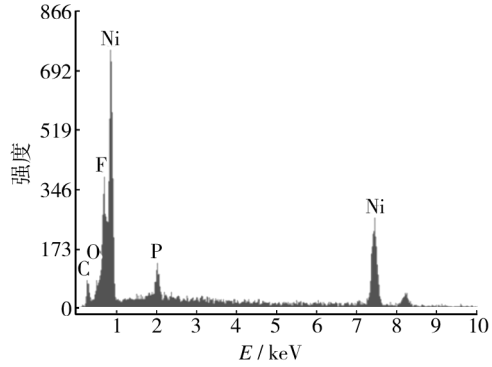


图 2　复合镀层的能谱图

Fig. 2 EDX pattern of the composite coating

2.2　镀液中活性剂和 PTFE 含量对复合镀层的影响

2.2.1　对镀层中 PTFE 含量的影响

如图 3 所示,随着镀液中活性剂含量的增加,镀层中 PTFE 的含量先增加,后降低。这主要是因为活性剂的量较少时,对镀液中 PTFE 的分散、活化效果较差,导致镀层中 PTFE 的含量较低;而当活性剂的量过多时,活性剂会吸附于工件表面,阻碍 PTFE 粒子的沉积,从而降低镀层中 PTFE 粒子的含量。随着镀液中 PTFE 含量的增加,镀层中 PTFE 的含量也呈现先增加、后降低的趋势。这主要是因为镀液中 PTFE 粒

子含量增加,单位时间内 PTFE 的沉积量会增加;但是当镀液中 PTFE 粒子的含量过高时,会降低活性剂对 PTFE 的活化分散,阻碍 PTFE 粒子的沉积。当镀液中活性剂含量为 0.3 g/L,PTFE 乳液添加量为 8 mL/L 时,复合镀层中 PTFE 的体积分数最高,为 43%。

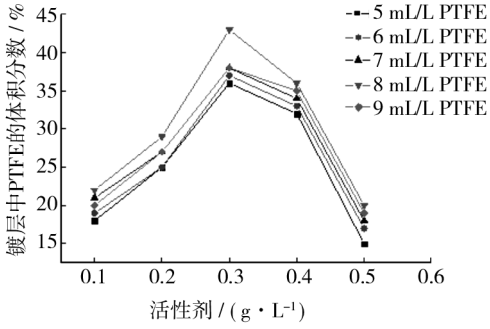
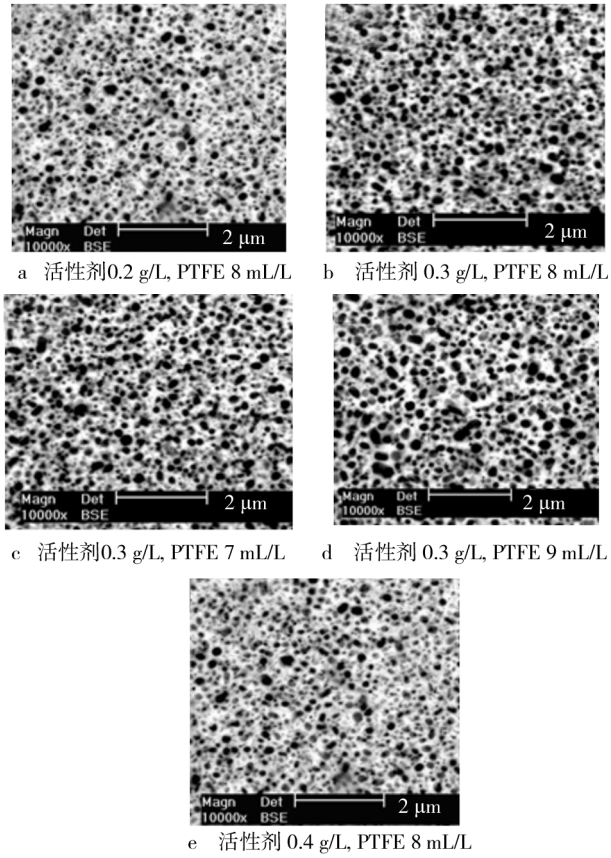


图 3　镀液 PTFE 和活性剂含量对复合镀层中 PTFE 含量的影响

Fig. 3 Effect of plating solution PTFE and surfactant content on the PTEE content of composite coating

上述影响规律可以从图 4 中得到证明。对比图 4a,b,e 可以看出,镀液中活性剂含量增加,镀层中黑色粒子,即 PTFE 的含量先增加,后降低。对比图 4b,c,d 同样可以看出,镀液中 PTFE 的含量增加,镀层中 PTFE 体积比先增后降。



a　活性剂0.2 g/L, PTFE 8 mL/L　　b　活性剂 0.3 g/L, PTFE 8 mL/L

c　活性剂0.3 g/L, PTFE 7 mL/L　　d　活性剂 0.3 g/L, PTFE 9 mL/L

e　活性剂 0.4 g/L, PTFE 8 mL/L

图 4　不同施镀条件所得复合镀层的表面形貌

Fig. 4 SEM images of coatings prepared with different plating condition

2.2.2　对镀层防垢性的影响

如图 5 所示,随着镀液活性剂含量的增加,结垢速率呈先降低、后升高的趋势,活性剂含量为 0.3 g/L 时,结垢速率最低。随着镀液中 PTFE 含量的增加,结垢速率总体上呈升高趋势,升高幅度不大。原因是随着镀液中活性剂的增多,镀层中 PTFE 的体积具有先增加、后降低的趋势,这与镀层中 PTFE 粒子含量的变化趋势有关。表面能低的物质能够有效抑制垢物的粘附,PTFE 是一种表面能极低的憎水性高分子惰性物质,具有较好的不粘性,所以复合镀层的结垢率主要取决于 PTFE 粒子的含量,随着镀层中 PTFE 含量的增加,结垢率呈现了逐渐降低的趋势[14—15],镀层防垢性能有所提高。综合考虑,当镀液中活性剂含量为 0.3 g/L,PTFE 乳液添加量为 6 mL/L 时,结垢率最低,为 0.004 85 g/(m² · h)。

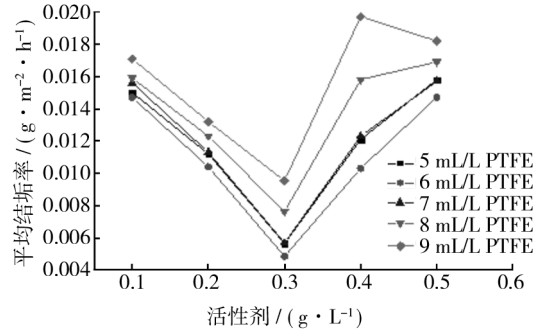


图 5　镀液活性剂和 PTFE 含量对复合镀层结垢率的影响

Fig. 5 Effect of plating solution surfactant and PTFE content on the fouling rate of composite coating

3　结论

1）在碳钢表面化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层,镀液中最佳活性剂含量为 0.3 g/L,最佳 PTFE 乳液用量为 6 mL/L。

2）随着镀液活性剂含量增加,复合镀层中 PTFE 含量呈先增、后降的趋势。活性剂含量为 0.3 g/L 时,PTFE 含量达到最大,体积分数为 43%。

3）随着镀液活性剂含量的增加,复合镀层结垢率先降低,后升高。当镀液中活性剂含量为 0.3 g/L,PTFE 乳液添加量为 6 mL/L 时,复合镀层结垢率最低,防垢性能最佳。

参考文献

[1] 唐静,张国福,张云霞. 镀液 pH 值对化学镀镍磷镀层耐垢性的影响[J]. 腐蚀与防护,2010,31(8):28—30.
TANG Jing,ZHANG Guo-fu,ZHANG Yun-xia. Effect of pH Value on the Scale of Resistance to Chemical Plating Nickel Phosphorus Coatings[J]. Corrosion and Protection,2010,31(8):28—30.

[2] 胡浩,邓昭平,杨敬义. 碳钢化学镀 Ni-P 合金的制备与镀层增厚的研究[J]. 热加工工艺,2013,42(8):151—153.
HU Hao,DENG Zhao-ping,YANG Jing-yi. Study on Preparation and Coating of Carbon Steel Chemical Plating Ni-P Alloy System[J]. Heat Processing,2013,42(8):151—153.

[3] 黄林,徐想娥,汪万强. 低温化学镀镍磷合金工艺研究[J]. 电镀与涂饰,2013,32(4):21—23.
HUANG Lin,XU Xiang-e,WANG Wan-qiang. Study on the Technology of Low Temperature Chemical Nickel Phosphorus Alloy[J]. Electroplating & Finishing,2013,32(4):21—23.

[4] 张忆凡. 活化时间对镁合金化学镀镍层性能影响[J]. 电镀与环保,2012,32(3):30—32.
ZHANG Yi-fan. The Activation Time of Magnesium Alloy Chemical Nickel Plating Layer Performance[J]. Electroplating and Environmental Protection,2012,32(3):30—32.

[5] 熊涛. 化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层的研究与进展[J]. 腐蚀与防护,2010,31(8):636—638.
XIONG Tao. Research and Development of Chemical Plated Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Corrosion and Protection,2010,31(8):636—638.

[6] 何旭,付传起,王宙,等. 稀土铈对化学镀复合镀 Ni-P-PTFE 镀层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术,2013,42(2):23—25.
HE Xu,FU Chuan-qi,WANG Zhou,et al. Effect of Cerium on Chemical Plating Composite Coating Corrosion Resistance of Ni-P-PTFE Coating[J]. Surface Technology,2013,42(2):23—25.

[7] 付传起,王宙,李斌. 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[J]. 表面技术,2010,39(6):13—15.
FU Chuan-qi,WANG Zhou,LI Bin. Effect of Surface Active Agent and Nano PTFE on Mechanical and Tribological Properties of Ni-P-PTFE Coatings[J]. Surface Technology,2010,39(6):13—15.

[8] DONG D,CHEN X H,XIAO W T. Preparation and Properties of Electroless Ni-P-SiO_2 Composite Coatings[J]. Appl Surf Sci,2009,255:7051—7055.

[9] 陈实. 油水井结垢防治方法综述[J]. 西部探矿工程,2011(6):28—29.
CHEN Shi. Oil Wells in Scale Control Methods[J]. West China Exploration Engineering,2011(6):28—29.

[10] 刘学忠,李超,王建飞,等. 碳钢表面化学镀 Ni-P 及 Ni-P-PTFE 纳米非晶镀层研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2010,30(5):379—382.
LIU Xue-zhong,LI Chao,WANG Jian-fei,et al. Chemical Carbon Steel Surfaces of Ni-P and Ni-P-PTFE Amorphous Coatings Research[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2010,30(5):379—382.

[11] 黄磊,汪伟,英汪亚. 结垢预测方法研究[J]. 断块油气田,2009,16(5):94—96.
HUANG Lei,WANG Wei,YING Wang-ya. Study on Scaling Prediction Methods[J]. Fault Block Oil and Gas Field,2009,16(5):94—96.

[12] GU C,LIAN J,LI G,et al. High Corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P Multilayer Coatings on Steel [J]. Surface & Coatings Technology,2010,197(1):61—67.

[13] BALARAJU J N,EZHILSELVI V,WILLIAM V K. Electrochemical Studies on Electroless Ternary and Quaternary Ni-P Based Alloy[J]. Electrochim Acta,2006,52:1064—1074.

[14] ASHASSI-SORKHABI H,MORADI-HAGHIGHI M,HOSSEINI M G. Effect of Rare Earth(Ce,La) Compounds in the Electroless Bath on the Plating Rate,Bath Stability and Microstructure of the Nickel-phosphorous Deposits[J]. Surface & Coating Technology,2008,202:1615—1620.

[15] 盛家利. 油井防垢机理研究[J]. 内江科技,2008(6):86—87.
Sheng Jia-li. Study on Mechanism of Scale Control Well [J]. Neijiang Science and Technology,2008(6):86—87.

(上接第 70 页)

[14] 陈俊杰,刘利国. 硬质合金刀具表面磁控溅射 TiN 涂层的摩擦磨损性能的研究[J]. 润滑与密封,2008,33(8):41—43.
CHEN Jun-jie,LIU Li-guo. Study on the Friction Properties on the Surface of Hard Alloy Cutters by Magnetron Sputtering Coating TiN Thin Films[J]. Lubrication Engineering,2008,33(8):41—43.

[15] 张宁. 高速钢磁控溅射原子镀 TiN 涂层的性能研究[J]. 材料热处理技术,2009,38(16):104—106.
ZHANG Ning. Study on the Properties of High Speed Steel by Magnetron Sputtering Ion Plating TiN Thin Films[J]. Material & Heat Treatment,2009,38(16):104—106.