

Ni-P-PTFE 化学复合镀工艺优化及镀层性能研究

张翠杰¹, 刘贯军¹, 张培彦²

(1. 河南科技学院 机电学院, 河南 新乡 453003; 2. 郑州旅游职业学院 机电工程系, 郑州 450009)

摘要: 目的 研究表面活性剂 FC4 和 PTFE 添加量, 对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层质量和镀层中 PTFE 体积分数的影响规律以及对镀层的摩擦磨损性能的影响。方法 改变镀液中 FC4 和 PTFE 添加量, 获得不同的 Ni-P-PTFE 化学复合镀层, 用扫描电子显微镜观察镀层形貌, 用能谱仪并结合直方图方法测算镀层中 PTFE 的体积分数, 研究镀层质量和镀层中 PTFE 的体积分数随镀液中 FC4 和 PTFE 添加量的变化规律, 测试镀层的摩擦学性能。结果 Ni-P-PTFE 复合镀工艺中 FC4 的用量为 0.3 g/L 时镀层表面质量最好, 镀层中 PTFE 体积分数最大; PTFE 体积分数为 10% 时 Ni-P-PTFE 复合镀层的磨损率最小。结论 镀层中 PTFE 的体积分数随镀液中 PTFE 添加量的增加而增加, 对镀层磨损率的减小存在最优值。

关键词: 化学复合镀; Ni-P-PTFE; 表面活性剂; 摩擦磨损性能

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0102-04

Process Optimization of Electroless Ni-P-PTFE Composite Plating and Research on the Coating Performance

ZHANG Cui-jie¹, LIU Guan-jun¹, ZHANG Pei-yan²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxian 453003, China;

2. Mechanical and Electrical Engineering Department, Zhengzhou Tourism College, Zhengzhou 450009, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the influence rules of FC4 surfactant and PTFE addition amount on the quality of the coating, the volume fraction of PTFE in the coating and the friction-wear properties. **Methods** Different electroless Ni-P-PTFE composite platings were obtained by changing the addition amount of FC4 and PTFE. The morphology of the coatings was observed by Scanning Electron Microscope and the volume fractions of PTFE in the coatings were measured and calculated by combining Energy Disperse Spectroscopy with histogram method. The changing rules of the quality of the coatings and the volume fraction of PTFE in the coatings with the addition amount of FC4 and PTFE were investigated, and the tribological property of the coatings was analyzed. **Results** The best coating with the biggest volume fraction of PTFE was obtained when the addition amount of FC4 was 0.3 g/L in the electroless Ni-P-PTFE composite plating process, and the coating with the lowest wear rate was prepared when the volume fraction of PTFE in the coating was 10%. **Conclusion** The volume fraction of PTFE in the coating increased with increasing addition amount of PTFE in the plating solution, and there was a minimum wear rate when the volume fraction of PTFE in the coating

收稿日期: 2014-10-19; 修订日期: 2014-12-13

Received: 2014-10-19; Revised: 2014-12-13

基金项目: 2011 年河南省重点科技攻关计划项目(112102210023)

Fund: Supported by the Key Scientific Research Project of Henan in 2011 (112102210023)

作者简介: 张翠杰(1987—), 女, 河南漯河人, 硕士研究生, 主要从事化学镀技术研究。

Biography: ZHANG Cui-jie (1987—), Female, from Luohe, Henan, Master graduate student, Research focus: electroless plating technology.

通讯作者: 刘贯军(1963—), 男, 河南许昌人, 博士, 教授, 主要从事表面工程技术研究。

Corresponding author: LIU Guan-jun (1963—), Male, from Xuchang, Henan, Ph. D., Professor, Research focus: surface engineering technology.

changed within the limit.

KEY WORDS: electroless composite plating; Ni-P-PTFE; surfactant; friction and wear properties

化学复合镀是一种在化学镀液中加入不溶性固体微粒,并使其与基质金属共沉积形成镀层的工艺^[1]。目前,添加的不溶性固体微粒主要有 Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, PTFE, MoS₂ 等^[2-6]。聚四氟乙烯 (PTFE) 具有较低的摩擦系数和优异的自润滑性能,加入化学镀液中可以得到 Ni-P-PTFE 复合镀层^[7-8]。该镀层具有不粘、耐磨、耐腐蚀的性能,被广泛应用于机械、纺织、化工等领域。

关于 Ni-P-PTFE 复合镀工艺及镀层摩擦性能已有研究,但存在一定的局限。刘意春等^[9]采用了溶解镀层后将离子分离烘干称量的方法测定镀层中粒子含量。陈增辉等^[10]采用了截线法测定镀层中 PTFE 含量。付传起等^[11]采用了金相显微法直接观测了 PTFE 在复合镀层内的分布均匀度及真实面积上的粒子数,并计算了涂层中 PTFE 的体积分数。这些测量方法相对复杂,且测量精度低。本文改进测量方法,

并研究表面活性剂 FC4 和 PTFE 的添加量对镀速和镀层中 PTFE 含量的影响规律,对镀层中 PTFE 含量以及镀层的摩擦磨损性能的影响规律进行研究。

1 实验

实验所用试样基材为 Q195 冷轧钢板,试样尺寸为 40 mm×25 mm×1.5 mm。试验所用 PTFE 粒径为 40 ~ 70 nm。实验拟定 Ni-P-PTFE 化学复合镀液组分见表 1。施镀时将经过前处理(常规除脂和酸洗活化)并测厚的试块放入镀液,镀液负载为 1.5 dm²/L,温度控制在 85 ~ 90 ℃。施镀期间,用氨水调节镀液 pH 值,为了保持 PTFE 在镀液中的悬浮状态,每隔 5 min 搅拌一次。施镀结束后,试块用清水冲洗并用热风吹干备用。

表 1 Ni-P-PTFE 化学复合镀液组分

Tab.1 Solution composition of electroless Ni-P-PTFE composite plating

镀液成分	硫酸镍	次亚磷酸钠	乳酸	柠檬酸钠	醋酸钠	稳定剂	FC4	PTFE
质量浓度/(g · L ⁻¹)	30	20	20	6.7	40	适量	0.2 ~ 0.7	4.0 ~ 20.0

用 Quanta 200 扫描电子显微镜观察镀层的形貌,如图 1a 所示,镀层中 PTFE 体积分数的测量方法如下。首先使用扫描电镜能谱仪上的 Mapping 功能对选定区域进行氟元素的分布成像(如图 1b 所示之亮斑)。由于氟元素在 PTFE 中均匀分布,所以氟元素的像就代表了 PTFE 的像。然后在 Photoshop 上将图片的对比度调整到 100,利用其直方图功能,读出色阶

为 255 时的亮斑像素的数量,除以图片的总像素,即可得到图中亮斑所占的体积分数。此时的体积分数即为 PTFE 在镀层中的体积分数。使用此方法将大大提高镀层中 PTFE 体积分数的测量精度。

在 MS-T3000 摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损测试。试验条件为:载荷 300 g,转速 100 r/min,旋转半径 5 mm,摩擦副为 φ4 的 Al₂O₃ 磨球。平均摩擦系数在试验机上直接读出,磨损率由称量法计算。

2 结果与分析

2.1 FC4 添加量对镀速及镀层中 PTFE 体积分数的影响

图 2 所示为 PTFE 加入量为 12 mL/L 时,FC4 的添加量对镀层镀速和镀层中 PTFE 体积分数的影响规律。由图 2 可知,随 FC4 添加量的增大,镀速逐渐增大,当 FC4 添加量增加到 0.6 g/L 时,镀速达最大

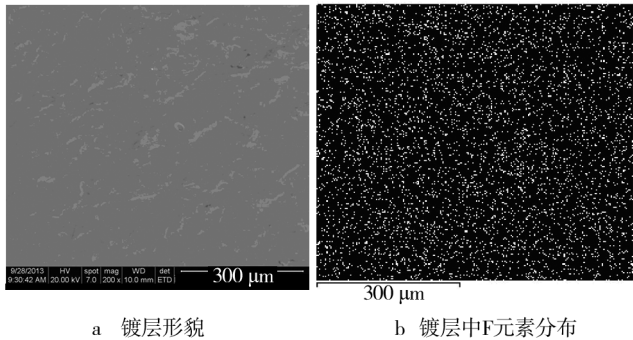


图 1 复合镀层形貌及氟元素分布图

Fig.1 Morphology of the composite coating and the element distribution map of fluorine

值,而后减小。随 FC4 添加量的增大,PTFE 粒子沉积量先增后减;当 FC4 添加量达到 0.3 g/L 时,PTFE 粒子沉积量出现峰值;当 FC4 添加量超过 0.3 g/L 时,PTFE 沉积量下降较为明显。表面活性剂 FC4 的用量对镀速和镀层中 PTFE 沉积量的影响规律具有相似性。在一定浓度范围内当 FC4 用量较少时,PTFE 粒子表面没有被有效覆盖,粒子被镀液润湿的程度不够,在镀层中的沉积量少。相对于 Ni-P 合金的沉积,由于 PTFE 粒子的直径远大于 Ni 原子和 P 原子直径,PTFE 粒子的沉积对复合镀层的沉积速率的影响要大。当 FC4 增加到一定程度时,PTFE 粒子表面被 FC4 覆盖得较为理想,致使 PTFE 粒子与 Ni 原子和 P 原子之间的相容性达到最佳状态,此时 PTFE 粒子随 Ni 原子和 P 原子一起沉积的效率最高。超过了这一添加量,PTFE 粒子的表面被 FC4 过量覆盖,此时的 PTFE 粒子与 Ni 原子和 P 原子之间在共沉积时的相容性变差,导致 PTFE 粒子在镀层中的沉积量减少。当 FC4 增加到一定程度时,终因 PTFE 粒子的沉积速度持续下降而使复合镀层的镀速开始由大变小。

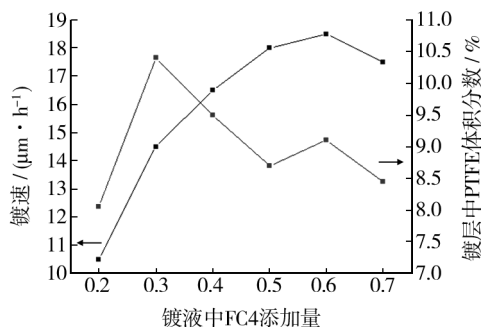


图2 镀液中 FC4 添加量对镀层中 PTFE 体积分数和镀速的影响

Fig.2 Effect of FC4 dosage in the plating bath on the deposition rate and the volume fraction of PTFE in the coating

当 FC4 添加量少于 0.2 g/L 时镀层中 PTFE 粒子的含量非常小。当 FC4 添加量为 0.4 g/L 时,镀层中会出现明显气坑,如图 3a 所示;当 FC4 添加量达到 0.5 g/L 后,镀层中不但有气坑,还有裂纹产生,如图 3b 所示。气坑的出现是因为化学镀镍过程中的析氢所致^[12]。若镀速不大,原子态氢进入镀层后相互作用形成的氢气会慢慢释放出镀层。若镀速较高,氢气释放不出来,慢慢集聚形成气孔,甚至在镀层薄弱处或镀层结合力较差地方鼓起气泡。本文认为,在 Ni-P-PTFE 复合镀中 FC4 的用量以 0.3 g/L 为宜。

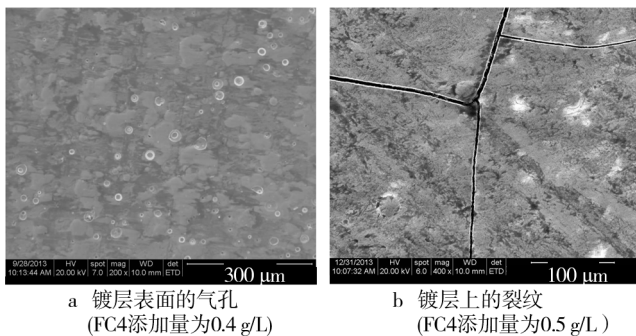


图3 镀层形貌

Fig.3 Morphology of the coating

2.2 PTFE 添加量对镀速及镀层中 PTFE 体积分数的影响

图4所示为 FC4 添加量为 0.3 g/L 时,镀速及镀层中 PTFE 体积分随 PTFE 添加量的变化规律。由图4可知,随着镀液中 PTFE 添加量的增加,镀速没有发生明显的规律性变化,只是在小范围内波动,而镀层中 PTFE 的体积分则不断增大^[13-14]。这是因为当 PTFE 添加量较小时,随着浓度增大,粒子与试样表面发生机械碰撞的几率增大^[15],这样就会有更多的 PTFE 粒子随着 Ni、P 原子的沉积而嵌入镀层,所以镀层中 PTFE 含量增加较快;但当 PTFE 添加量过大时,因会影响到镀液中 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 的扩散,导致试块被镀面附近 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 浓度变小,因此镀层中 PTFE 含量增加的趋势有所减缓。综合分析后认为,PTFE 添加量为 16 mL/L 时可以保证在得到表面状况良好的复合镀层的同时也有较高的沉积速率。

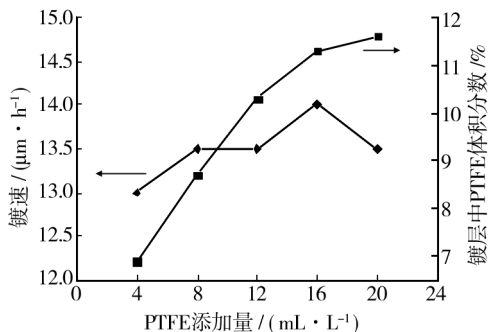


图4 镀液中 PTFE 添加量对镀速及镀层中 PTFE 体积分数的影响

Fig.4 Effect of PTFE dosage in the plating bath on the deposition rate and volume fraction of PTFE in the coating

2.3 复合镀层的摩擦磨损性能

图5所示为不同 PTFE 含量的复合镀层在相同摩擦条件下的摩擦磨损性能。

由图5可知,相同摩擦试验条件下,摩擦系数和

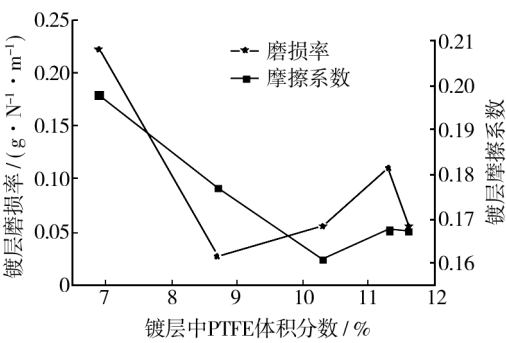


图5 镀层中 PTFE 含量对复合镀层的摩擦学性能的影响规律
Fig.5 Effects of PTFE volume fraction on the tribological properties of the composite coating

镀层磨损率随镀层中 PTFE 体积分数的变化规律是一致的,即随着镀层中 PTFE 体积分数的增大,都存在一个极小值。镀层中 PTFE 体积分数约 8.7% 时,镀层的磨损率达到极小值,随 PTFE 体积分数的增加,磨损率有增大趋势。这是由于 PTFE 属于减摩材料,有非常小的摩擦系数(大约 0.04 左右),镀层中 PTFE 体积分数增大会导致复合镀层的摩擦系数减小^[16]。由于 PTFE 密度很小且质底较软,镶嵌在 Ni-P 镀层中会降低镀层的致密度,当镀层中 PTFE 体积分数增大到一定程度后,由于致密度降低导致镀层表面粗糙度增大至某种程度,此时尽管有 PTFE 的减摩作用,但两者相抵,复合镀层的整体摩擦系数依然增大,镀层磨损率也相应增大。综合分析认为后,实验中复合镀层中 PTFE 体积分数在 10% 左右时耐磨性能最优。

3 结论

- 1) 表面活性剂 FC4 的添加量增大,镀速先增后减;镀层中 PTFE 体积分数逐渐增大,但到后期增速减缓,镀层质量逐步变差。FC4 添加量以 0.3 g/L 为宜。
- 2) 在试验条件下,PTFE 的加入量增大,镀层中 PTFE 的体积分数逐渐增大。PTFE 的添加量为 16 mL/L 时,镀速正常,镀层表面状况良好,镀层中 PTFE 体积分数达到 10%。
- 3) Ni-P-PTFE 具有优良的摩擦磨损性能,尤其是 PTFE 体积分数为 10% 的 Ni-P-PTFE 复合镀层,其摩擦系数和磨损率均较低。

参考文献

[1] 仵亚婷,沈彬,刘磊.化学复合镀的研究现状及镀层的应

用[J].电镀与涂饰,2005,24(1):58—64.
WU Ya-ting, SHEN Bin, LIU Lei, et al. Researching Status and Prospects of Electroless Ni-P-PTFE Composite Coatings [J]. Electroplating & Pollution Control, 2005, 24(1): 58—64.
[2] LIEW K W. Evaluation on Tribological Design Coatings of Al₂O₃, Ni-P-PTFE and MoS₂ on Aluminium alloy 7075 under Oil Lubrication [J]. Materials and Design, 2013, 48: 77—84.
[3] ANKITA S. Electroless Ni-P-PTFE-Al₂O₃ Dispersion Nanocomposite Coating for Corrosion and Wear Resistance [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23: 142—151.
[4] WU Ya-ting, LIU Lei, SHEN Bin, et al. Study of Self-lubricant Ni-P-PTFE-SiC Composite Coating [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(18): 5057—5059.
[5] RAMESH C S. Friction and Wear Behavior of Ni-P Coated Si₃N₄ Reinforced Al6061 Composites [J]. Tribology International, 2010, 43: 623—634.
[6] LI Zhen, WANG Jing-bo, LU Jin-jun, et al. Tribological Characteristics of Electroless Ni-P-MoS₂ Composite Coatings at Elevated Temperatures [J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 516—521.
[7] 张淑艳,胡三媛.化学复合镀 Ni-P-PTFE 工艺的试验研究[J].中国农业大学学报,2006,11(2):70—73.
ZHANG Shu-yan, HU San-yuan. Technological Investigation of Ni-P-PTFE Electroless Composite Plating [J]. Journal of China Agricultural University, 2006, 11(2): 70—73.
[8] 王柳斌,张永武.化学复合镀 Ni-P-PTFE 的镀速及镀层摩擦学性能研究[J].电镀与涂饰,2009,28(3):17—20.
WANG Liu-bin, ZHAO Yong-wu. Study on Deposition Rate and Tribological Properties of Electrolessly Plated Ni-P-PTFE Composite Coating [J]. Electroplating & Finishing, 2009, 28(3): 17—20.
[9] 刘意春,仵亚婷,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.
LIU Yi-chun, WU Ya-ting, HU Wen-bin. A Research on Electroless (Ni-P)-PTFE Composite Plating [J]. Electroplating & Pollution Control, 2005, 25(4): 27—29.
[10] 陈增辉,谢华. Ni-P-PTFE 化学复合镀的工艺研究[J].表面技术,2007,36(3):46—48.
CHEN Zeng-hui, XIE Hua. Study on the Process of Electroless Ni-P-PTFE Composite Plating [J]. Surface Technology, 2007, 36(3): 46—48.
[11] 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.

- ning Frost Formation on Flat Surface[J]. CIESC Journal, 2009(9):2171—2176.
- [6] 张友法,余新泉,周荃卉,等.超疏水低粘着铜表面制备及其防覆冰性能[J].物理化学学报,2010,26(5):1457—1462.
- ZHANG You-fa, YU Xin-quan, ZHOU Quan-hui, et al. Fabrication and Anti-icing Performance of a Super Hydrophobic Copper Surface with Low Adhesion[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(5):1457—1462.
- [7] 冯杰,卢津强,秦兆倩.超疏水表面抗结冰性能研究进展[J].材料研究学报,2012,26(4):337—343.
- FENG Jie, LU Jin-qiang, QIN Zhao-qian. Research Progress on Anti-icing Performance of Superhydrophobic Surface[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(4):337—343.
- [8] 黄玲艳.表面特性对冷壁面结霜过程影响的研究[D].北京:北京工业大学,2011.
- HUANG Ling-yan. A Study on the Effects of Cold Surface Characteristics on Frost Formation[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2011.
- [9] 勾昱君,刘中良,黄玲艳,等.自然对流条件下新型亲水涂料的抑霜实验研究[J].流体机械,2007,35(12):47—52.
- GOU Yu-Jun, LIU Zhong-liang, HUANG Ling-yan, et al. Experimental Study of Restraining Frost Formation on Hydrophilic Surface under Natural Convection Conditions[J]. Fluid Machinery, 2007, 35(12):47—52.
- [10] 徐文骥,宋金龙,孙晶,等.铝基体超疏水表面的抗结冰结霜效果分析[J].低温工程,2010,178(6):11—15.
- XU Wen-ji, SONG Jin-long, SUN Jing, et al. Research in Ice and Frost Repellency of Super Hydrophobic Surface on Aluminum[J]. Cryogenics, 2010, 178(6):11—15.
- [11] 李会娟.超疏水铝箔的可控制备及抗凝露抗结霜性能研究[D].南京:南京理工大学,2013.
- LI Hui-juan. Controlled Fabrication of Super Hydrophobic Al Foil with Anti-dew and Anti-frosting Properties[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2013.
- [12] 张新华,刘中良,王皆腾,等.自然对流下含纳米SiO₂涂层表面抑霜研究[J].工程热物理学报,2006,27(2):277—279.
- ZHANG Xin-hua, LIU Zhong-liang, WANG Jie-teng, et al. Experimental Study of Restraining Frost Formation on Nano-SiO₂ Coating Surface under Natural Convection Conditions[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(2):277—279.
- [13] 丁云飞,殷帅,廖云丹,等.纳微结构疏水表面结霜过程及抑霜特性[J].化工学报,2012,63(10):3213—3217.
- DING Yun-fei, YIN Shuai, LIAO Yun-dan. Frosting Mechanism and Suppression on Nano/Micro-structured Hydrophobic Surface[J]. CIESC Journal, 2012, 63(10):3213—3217.
- [14] CAO L L, JONES A K, GAO D, et al. Anti-Icing Super Hydrophobic Coatings[J]. Langmuir, 2009, 25(21):12444—12448.
- [15] MISHCHENKO L, HATTON B, BAHADUR V, et al. Design of Ice-free Nano-structured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets[J]. Nano, 2010(12):7699—7707.

(上接第105页)

- FU Chuan-qi, WANG Zhou, LI Bin. Effects of Active Agent and Nano-PTFE on Mechanical and Tribological Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Surface Technology, 2010, 39(6):13—15.
- [12] 叶智书,任山雄,张砚峰.化学镀镍层起泡脱皮原因分析及解决方法[J].表面技术,2006,35(1):89—90.
- YE Zhi-shu, REN Shan-xiong, ZHANG Yan-feng. Analysis of Causes and Solving Methods of Bubbling and Peeling on the Chemical Nickel Coating[J]. Surface Technology, 2006, 35(1):89—90.
- [13] SRINIVASAN K N. Studies on Electroless Nickel-PTFE Composite Coatings[J]. Surface Engineering, 2013, 21(2):156—160.
- [14] 张庆乐,付传起,苏宝华,等.镀液活性剂和PTFE含量对Ni-P-PTFE复合镀层防垢性能的影响[J].表面技术,2014,43(1):86—89.
- ZHANG Qing-le, FU Chuan-qi, SU Bao-hua, et al. Effect of the Surfactant and PTFE Content in Plating Solution on the Antifouling Properties of Ni-P-PTFE Composite Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1):86—89.
- [15] 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(5):27—30.
- HOU Jun-ying, ZHAO Yan-wei. The Crafts Research of Chemical Ni-P-PTFE Composite Plating[J]. China Foundry Machinery & Technology, 2009(5):27—30.
- [16] 吕晓仁,刘阳,李曙.纳米PTFE粒子复合Ni-P化学镀层的摩擦学行为[J].摩擦学报,2009,29(2):116—122.
- LYU Xiao-ren, LIU Yang, LI Shu. Tribological Behavior of the Nano PTFE Particles Composite Ni-P Coating[J]. Tribology, 2009, 29(2):116—122.