

化学复合镀 Ni-P-PTFE 工艺的试验研究

张淑艳 胡三媛

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要 针对泵、阀等部件在高温、高速、高磨蚀条件下对耐磨性和耐腐蚀性的要求,以化学镀 Ni-P 工艺为基础,对化学复合镀 Ni-P-PTFE 工艺进行了试验研究,确定了 PTFE 加入量、表面活性剂类型及其用量与镀层中 PTFE 质量分数和镀速的关系,以及温度、pH 和搅拌方式对复合镀层质量的影响。提出的化学复合镀 Ni-P-PTFE 的工艺为:十六烷基三甲基溴化铵 60 mg/L、壬基酚聚氧乙烯醚 5 mL/L、镀液中 PTFE 粒子质量浓度 5 g/L、镀液 pH4.8、施镀温度 90 ℃、间歇搅拌。试验结果表明:镀液性能稳定,镀层外观光滑平整,镀层内 PTFE 粒子分布均匀,镀层中 PTFE 质量分数为 20%,镀层厚度 20 μm。

关键词 化学复合镀; 聚四氟乙烯 (PTFE); 表面活性剂

中图分类号 TB 333

文章编号 1007-4333(2006)02-0070-04

文献标识码 A

Technological investigation of Ni-P-PTFE electroless composite plating

Zhang Shuyan, Hu Sanyuan

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract In this paper, the technology of electroless Ni-P-PTFE composite coatings was experimentally investigated aiming at the requirements of a part, such as pump and valve, for their anti-wear and anticorrosive properties. The effects of the technological parameters, such as PTFE concentration, surfactants and their concentrations, temperature, pH value and agitation, on the volume percentage of PTFE particles in the deposit and the deposition rate were tested and analyzed. The optimum bath and technology of Ni-P-PTFE electroless composite plating was developed. The technology is that CTAB is 60 mg/L, NPE 5 mL/L, PTFE particle concentration 5g/L, pH value 4.8, temperature 90 ℃ and agitating discontinuously. The results show that the process has a stable and homogeneous deposit with high quality, the distribution of the particles in the plating layer is pretty uniform, the percentage of the PTFE particles in the plating layer is 20% and the plating thickness is 20 μm.

Key words electroless composite plating; polytetrafluoroethylene; surfactant

化学镀镍磷合金具有较高的耐蚀性、耐磨性和可焊性,镀层厚度均匀、可镀覆复杂零件,在电子、计算机、航空航天、化工、医疗等行业应用广泛^[1]。化学镀镍溶液中加入各种粒子如 Al₂O₃、SiC、CaF₂、石墨、MoS₂ 或聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 等^[2],所得复合镀层不仅具有单一化学镀镍磷合金镀层的良好性能,而且根据复合微粒的不同可获得多种特性。PTFE 作为有机聚合物类型固体润滑剂的代表,具有很好的化学稳定性,以及良好的不粘性、耐高低温、耐酸碱和介电性能,尤其是该粒子具有很低的摩擦因数,而备受各行业关注^[3-4]。

但目前国内对 Ni-P-PTFE 复合镀的研究尚处于工艺条件的探索及部分性能的测试^[5]阶段,施镀工艺尚不稳定,影响了其在工业应用中的推广。

本研究旨在优化复合镀 Ni-P-PTFE 镀液配方和工艺参数,以获得稳定的施镀工艺,以及质量优良并具有减摩、耐磨、耐蚀性的镀层,满足工程应用的需要。

1 试验方法

实验试片为低碳钢,规格 38 mm × 12 mm × 1 mm。工艺流程:打磨 化学除油 水洗 酸洗

收稿日期: 2005-09-10

作者简介: 张淑艳,硕士研究生;胡三媛,教授,通讯作者,主要从事新材料及工艺的研究, E-mail: husanyuan@sina.com

水洗 活化 蒸馏水洗 化学复合镀 水洗 晾干。将装有镀液的烧杯置于 DZKW-4 型电子恒温浴炉中预热至施镀温度,将处理好的试片置于镀液中施镀。镀层形貌观测用 4X1 型金相显微镜;用重量法分析镀层中 PTFE 含量:将试片的镀层剥离后用硝酸溶解、过滤后将粒子烘干,称其质量求得 PTFE 质量分数。镀速根据试样施镀前后的质量计算

$$v = 10\,000 \frac{m}{(St)}$$

其中: v 为镀速, $\mu\text{m}/\text{h}$; m 为镀层质量, g ; S 为镀片表面积, cm^2 ; t 为施镀时间, h ; ρ 为镀层密度,取 $7.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

工艺条件:自行研制的基础镀液,PTFE 适量,表面活性剂适量,温度 $86 \sim 94$, $\text{pH}4.0 \sim 5.2$,机械搅拌。

2 试验结果与分析

2.1 PTFE 粒子大小的选择

为使 PTFE 粒子有效地沉积,并获得性能优良的复合镀层,粒子大小选择要合理:粒子尺寸太小易聚集抱团,降低其在镀液中的有效含量和镀液的稳定性;粒子尺寸太大易下沉,不利沉积于试样表面,还会使镀层表面粗糙。本试验选用 PTFE 粒子直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

2.2 镀液中 PTFE 的加入量

当镀液中其他成分一定,镀速和镀层中 PTFE 的质量分数 $w(\text{PTFE})$ 与 PTFE 粒子质量浓度 $\rho(\text{PTFE})$ 的关系见图 1。可以看出,随着镀液中 $\rho(\text{PTFE})$ 的增大, v 减小。这是由于随着 $\rho(\text{PTFE})$ 的增加,PTFE 粒子分散到镀液中会减缓 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 的扩散速度, $\rho(\text{PTFE})$ 越大,这 2 种离子的扩散越慢,从而使沉积速度降低; $w(\text{PTFE})$ 随 $\rho(\text{PTFE})$ 的增大先逐渐增加,当 $\rho(\text{PTFE}) > 5 \text{ g}/\text{L}$ 时 $w(\text{PTFE})$ 有减小的趋势。这是因为:随着 $\rho(\text{PTFE})$ 的增加,粒子和试样表面发生机械碰撞的几率增加,有更多的粒子被 Ni-P 镶嵌,当 $\rho(\text{PTFE})$ 达到 $5 \text{ g}/\text{L}$ 时,粒子的吸附和镶嵌达到平衡,镀层中的 PTFE 含量趋于稳定。如果 $\rho(\text{PTFE})$ 继续上升,则越来越多的粒子到达试样表面,阻碍了 Ni^{2+} 和 H_2PO_2^- 的扩散,减慢了 Ni 和 P 的沉积,无法镶嵌更多的 PTFE 粒子,影响镀层中 PTFE 含量。综上分析确定镀液中 $\rho(\text{PTFE}) = 5 \text{ g}/\text{L}$ 。

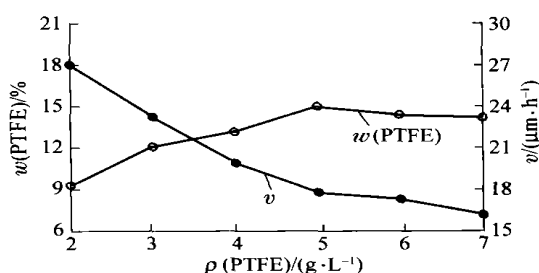


图 1 PTFE 粒子质量浓度 ($\rho(\text{PTFE})$) 对镀速和镀层中其质量分数 $w(\text{PTFE})$ 的影响

Fig. 1 Effect of PTFE concentration on deposition rate and PTFE content in deposit

2.3 表面活性剂类型及用量

PTFE 是一种高疏水性物质,其临界表面张力为 $18 \text{ mN}/\text{m}$ 。若将其直接加入镀液则只能漂浮在液面上,为使其充分润湿,并在施镀过程中保持良好悬浮状态,不聚集、不结块,必须在镀前用表面活性剂对 PTFE 进行亲水处理,使之吸附于粒子表面^[7]。常用的表面活性剂主要有 3 类:阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。

在化学镀中,由于固体颗粒呈电负性,采用何种表面活性剂以增加粒子的复合量,增加体系的稳定性非常重要^[8-9]。本试验采取十六烷基三甲基溴化铵(阳离子型)、十二烷基硫酸钠(阴离子型)和壬基酚聚氧乙烯醚(非离子型)3 种有代表性的单一表面活性剂,以及不同表面活性剂的复合进行研究。

试验结果(表 1)表明,非离子型(壬基酚聚氧乙烯醚)加阳离子型表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)效果最好。非离子表面活性剂的作用是增强 PTFE 的亲水性,使其在镀液中充分润湿。阳离子表面活性剂的作用,一方面是进一步降低水溶液的表面张力,使 PTFE 亲水性更好;另一方面,使粒子表面带正电荷,从而保证 PTFE 粒子充分分散并稳定悬浮,更重要的是,粒子带正电后,其沉积行为发生了明显改变。通常金属表面在溶液中因水合作用会失去部分金属离子而带负电荷,因此,金属表面可通过静电引力吸附镀液中带正电荷的 PTFE 粒子^[10]。

另外,表面活性剂用量的选择也非常重要。表面活性剂浓度较低时,对微粒润湿、分散作用不够充分,不利于 PTFE 粒子在基体金属上的沉积;但当表面活性剂用量过大时,过多的表面活性剂分子会优先吸附在镀件表面,使得镀层中 PTFE 含量降低。

表1 表面活性剂类型对镀层厚度和PTFE质量分数的影响

Table 1 Effect of the different surfactants on deposition thickness and PTFE content in the deposit

参数	壬基酚聚氧乙烯醚	十二烷基硫酸钠	十六烷基三甲基溴化铵	十六烷基三甲基溴化铵 + 壬基酚聚氧乙烯醚	十六烷基三甲基溴化铵 + 十二烷基硫酸钠
镀厚 $h/\mu\text{m}$	5~10	0	10~15	15~24	0
质量分数 $w(\text{PTFE})/\%$	3~8	0	6~9	10~25	0

当镀液中其他成分一定,镀速和镀层中PTFE质量分数 $w(\text{PTFE})$ 与复合表面活性剂用量的关系见表2。可以看出,当阳离子型表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵)为60 mg/L,非离子型表面活性剂(壬基酚聚氧乙烯醚)为5 mL/L时,镀速和 $w(\text{PTFE})$ 均为最高,且镀液稳定。

表2 复合表面活性剂含量对镀速和镀层中PTFE质量分数的影响

Table 2 Effect of composite surfactants concentration on deposition rate and PTFE content in the deposit

试验号	(阳离子型)/ (mg/L)	(非离子型)/ (mL/L)	v ($\mu\text{m}/\text{h}$)	$w(\text{PTFE})/\%$
1	40	1	16.3	14.8
2	40	5	20.0	17.9
3	40	10	22.1	20.2
4	50	1	15.5	13.4
5	50	5	17.9	15.3
6	50	10	17.5	15.6
7	60	1	19.4	17.7
8	60	5	22.9	20.5
9	60	10	11.0	8.6

2.4 温度

当镀液中其他成分一定,镀速和镀层中PTFE的质量分数 $w(\text{PTFE})$ 与施镀温度的关系见图2。可以看出,随着施镀温度的升高而加快,而 $w(\text{PTFE})$ 则是先增加后减小。分析认为:由于温度升高,镀液中PTFE粒子的布朗运动加剧,使其与镀件表面的碰撞几率增大,从而吸附在镀件表面的PTFE粒子增多,故而复合共沉积在镀层中的PTFE粒子增多;但当温度过高时,PTFE粒子有些变软,黏度增加,而且长时间的搅拌使粒子与粒子间碰撞的次数增加,从而使粒子间发生凝聚的几率增加,形成较大的团粒,不易吸附于镀件表面,因而施镀温度

过高, $w(\text{PTFE})$ 下降。为使镀层中PTFE含量较高,施镀温度确定为90。

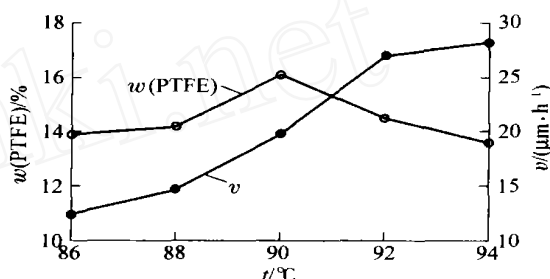
图2 镀温 t 对镀速 v 和镀层中PTFE质量分数 $w(\text{PTFE})$ 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on deposition rate and PTFE content in deposit

2.5 pH

当镀液中其他成分一定,镀速随pH的增大而增大(图3)。从化学镀镍反应方程式^[11]可知,镀液pH的增大降低了反应生成物 H^+ 的浓度,促使反应向正方向进行,因而镀速增大。 $w(\text{PTFE})$ 随pH的增大而增大,在pH4.8处出现峰值:一方面,镀液中 OH^- 浓度的增加会使镀件表面的 H^+ 减少,有利于PTFE粒子在镀件表面的吸附和沉积;另一方面,因基础镀液Ni-P合金的沉积速度较快,使得 $w(\text{PTFE})$ 相对减小。当pH为4.8时,Ni-P合金的沉积速度与PTFE粒子的吸附沉积速度达到最佳配合,此时 $w(\text{PTFE})$ 最大。因此,确定镀液pH为4.8。

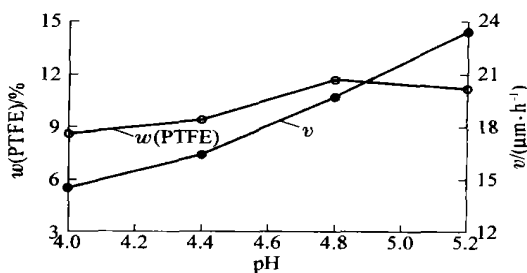
图3 镀液pH对镀速 v 和镀层中PTFE质量分数 $w(\text{PEFE})$ 的影响

Fig. 3 Effect of pH value on deposition rate and PTFE content in deposit

2.6 搅拌方式

一般地,在化学复合镀工艺中,粒子向镀件表面嵌合共沉积经历 2 个过程:首先,粒子依靠搅拌机械力作用与镀件表面接触,静电引力作用促进粒子吸附;然后粒子被基质金属逐渐包覆而实现沉积,形成复合镀层。如果搅拌过于强烈或者粒子在镀件表面停留时间短于临界接触时间,都会使粒子与 Ni-P 合金不能共沉积,因此搅拌方式在复合镀中显得尤为重要。试验结果表明,在相同镀液和工艺参数下,间歇式搅拌既可以保证镀液中 PTFE 粒子均匀悬浮及粒子与镀件表面的有效碰撞,又可避免搅拌过于强烈使吸附在镀件表面上的粒子被冲刷脱附,因此,搅拌方式采用间歇搅拌为宜。

综上,化学复合镀 Ni-P-PTFE 的最佳配方及工艺条件为:镀液配方,自行研制的基础镀液,PTFE 质量浓度 5 g/L,阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 60 mg/L,非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚 5 mL/L;工艺条件,温度 88 ~ 90 , pH4.8,间歇搅拌。

3 实验结果与分析

3.1 复合镀层的金相显微结构

在上述配方及工艺条件下施镀,所得镀层表面光滑,外观呈灰白色,在金相显微镜下观察到分布均匀的黑色 PTFE 粒子(图 4)。经测定镀层中 PTFE 质量分数 $w(\text{PTFE})$ 为 20%,镀层厚度 20 μm 。

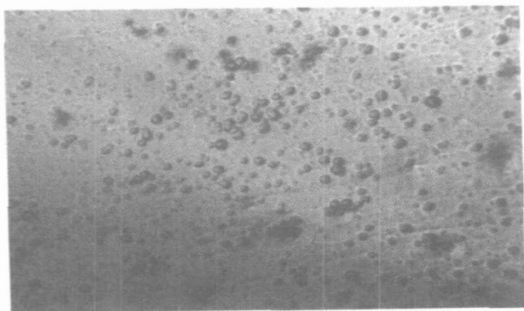


图 4 复合镀层表面形貌(×500)

Fig. 4 Surface microstructures of composite deposits

3.2 复合镀层性能检测

将复合镀层进行耐磨性、耐蚀性、结合强度等实验检测,结果表明:Ni-P-PTFE 复合镀层在 5%(质量分数)的 NaCl 溶液、10%(体积分数) HCl 和 40%(质量分数) NaOH 溶液中均具有好的耐蚀性。其

中,镀片在 40%的 NaOH 溶液中浸泡 72 h 后,测得腐蚀速率为 0.109 mg/(dm²·h);弯曲实验结果表明,镀层完整,无剥落,复合镀层与基体结合良好。

镀层经 400 、热处理 1 h 后,硬度可达 975 HV,具有优良的抗摩擦和耐磨损性能。

4 结 论

1) 阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 60 mg·L⁻¹和非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚 5 mL·L⁻¹复合使用可有效促进 PTFE 粒子与 Ni-P 合金的共沉积。

2) 采用本实验所得的镀液配方和工艺施镀,可获得性能优良的 Ni-P-PTFE 复合镀层,镀液稳定,镀层中 PTFE 质量分数为 15%~20%,镀层厚度 10~20 μm 。

参 考 文 献

- [1] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京:国防工业出版社,1999:12-16
- [2] 李宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002:136-137
- [3] 汤皎宁,谢友柏. Ni-P-PTFE 复合镀层应用研究[J]. 材料保护,1995,28(7):10-11
- [4] 柴国梁. 国内外聚四氟乙烯市场分析报告(2)[J]. 上海化工,2004,10:50-53
- [5] 封雪松. Ni-P-PTFE 复合化学沉积的研究[J]. 四川轻化工学院学报,2002,15(2):14-17
- [6] 郑筱梅. 用新试验设计技术研制性能优异的化学镀镍液[J]. 电镀与涂饰,2003,22(5):13-16
- [7] Zhao Q, Liu Y, Muller-Steinhagen H, et al. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2002(155):279-284
- [8] 仵亚婷,刘磊,高加强,等. 自润滑 Ni-P-PTFE 化学复合镀工艺及镀层性能[J]. 上海交通大学学报,2005,39(2):206-210
- [9] Matsuda H, Kiyono Y, Nishira M, et al. Effect of cationic surfactant on deposition behaviour in electroless Ni-P-PTFE composite plating[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1994, 72(2):55-57
- [10] 雷晓蓉,黎永钧. 化学复合镀 Ni-P-PTFE 共沉积机理研究[J]. 西安交通大学学报,1997,31(3):53-58
- [11] 姜晓霞,沈伟. 化学镀镍理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社,2000:12-14