

化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层沉积工艺研究

Process Research on Electroless Ni-P-PTFE Deposition

雷晓蓉 黎永钧 (西安交通大学, 材料强度国家重点实验室)

Lei Xiaorong Li Yongjun (Xi'an Jiaotong University)

[摘要] 对化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层工艺进行了较全面的研究。详细测定和评述了表面活性剂浓度, PTFE 浓度与镀层中 PTFE 粒子含量及镀速的关系, 以及基础镀液性质和操作条件对复合镀的影响。提出了一种具有实用价值的化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层工艺技术。镀液稳定, 镀层质量优良, 镀层中 PTFE 含量达 25 ~ 30 vol %。

关键词 化学镀 化学复合镀 聚四氟乙烯 (PTFE)

[Abstract] Electroless Ni-P-PTFE composite coatings were investigated from the viewpoint of bath formulation and technology. The influence of variables such as surfactant and PTFE concentration in solution, basic bath, temperature, pH and agitation on the volume percentage of PTFE particles in the deposit and the plating rate were examined and reviewed. A sound and homogeneous deposit containing 25 ~ 30 vol % PTFE can be produced using a optimum bath and technology

Keywords electroless plating electroless composite plating polytetrafluoroethylene (PTFE)

1 前言

复合镀的研究起始于60年代, 其目的是用化学镀或电镀的方法制造与复合材料性能相似的复合镀层, 以获得单一金属镀层不具备的性能, 满足多样化的工程应用需求。目前对复合镀的研究主要集中在耐磨及自润滑两类镀层上, 所加微粒物质有 Al_2O_3 、 SiC 、 CaF_2 、石墨和聚四氟乙烯 (PTFE) 等。

化学镀以其工艺简单、性能优良等特点, 近年来获得迅速发展与应用。化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层是用化学镀方法, 使金属镍与悬浮于镀液中的聚四氟乙烯微粒 (PTFE) 共沉积得到的复合材料镀层。该镀层具有优良的耐磨及减磨特性^[1~3], 在工程上有很大的应用潜力^[4~5]。

本研究的目的是查明镀液组织及施镀工艺条件对镀层中 PTFE 含量、镀速和镀层质量的影响规律, 以优化化学镀 Ni-P-PTFE 镀液配方和工艺参数, 使之适宜于工程应用。

2 试验方法

试片为 30Cr 钢, 15mm × 20mm × 3mm 薄片, 镀前处理工艺为: 有机溶剂脱脂-化学除油-水洗-活化-

蒸馏水清洗。施镀用 200 ~ 500mL 烧杯, 在 501 型超级恒温水浴中进行。镀层形貌观测用 S-2700 型扫描电镜; 镀层中 PTFE 粒子含量用 EPM-801 型电子探针分析, 再结合定量金相法^[6]测定; 镀速用金相法测定。

镀液组织及工艺条件: Ni-P 基础镀液, PTFE 适量, 表面活性剂适量; 温度: 84 ~ 94 °C, pH: 4.1 ~ 5.1, 机械搅拌。

2.1 PTFE 粒度的选定

为使 PTFE 粒子有效地共沉积, 并获得性能优良的复合镀层, 粒子尺寸要合理选择。粒子太小, 易发生聚集, 降低其在镀液中的有效浓度; 粒子太大, 易于下沉, 还会使镀层表面粗糙。通常粒径在 1 μm 左右为宜, 本试验选用 1 ~ 3 μm 的 PTFE 粒子。

2.2 PTFE 亲水处理

PTFE 是一种高疏水性物质, 若直接加入镀液中只能漂浮液面上。为使其充分润湿, 并在施镀过程中保持良好悬浮, 不聚集、结块, 必须在镀前用表面活性剂对 PTFE 进行亲水处理。本试验在大量试验基础上选用非离子+阳离子混合型表面活性剂。阳离子活性剂不仅可以改善 PTFE 的亲水性, 还可使 PTFE 粒子带正电荷, 有利于提高粒子沉积量。

3 试验结果与分析

3.1 表面活性剂浓度与镀层中 PTFE 含量的关系

镀液中其它成分固定, 只改变阳离子表面活性剂添加量, 观测镀层中粒子含量及镀层质量。图1的结果表明, 镀层中 PTFE 含量随阳离子表面活性剂浓度增加而增大。当活性剂浓度增至0.25g/L 时, 镀层中粒子量高达50vol% 左右。此时镀层已明显发黑, 而且很脆, 结合力变差。这大概是因为随粒子含量的增大, 过多的表面活性剂被带入镀层, 从而影响其质量。此外还观察到, 随表面活性剂添加量增大, 施镀过程中 PTFE 结块减少, 悬浮稳定性增强。因此, 为充分保证 PTFE 粒子的稳定悬浮, 同时兼顾镀层质量, 阳离子表面活性剂添加量选取0.10~0.20g/L 为宜。

3.2 镀液中 PTFE 浓度与镀层中粒子含量的关系

将表面活性剂与 PTFE 混合均匀, 制成稳定的 PTFE

悬浮体系, 在镀液中改变 PTFE 悬浮液添加量, 施镀结果示于图2。

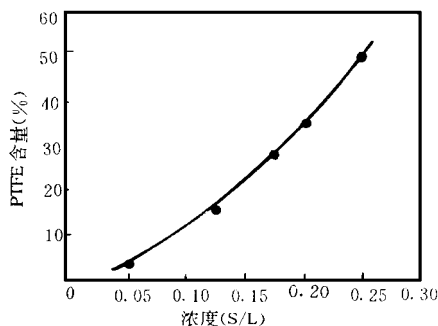


图1 阳离子活性剂浓度对镀层中 PTFE 含量的影响

Fig. 1 Influence of the cation surfactant concentration on the PTFE content in deposit

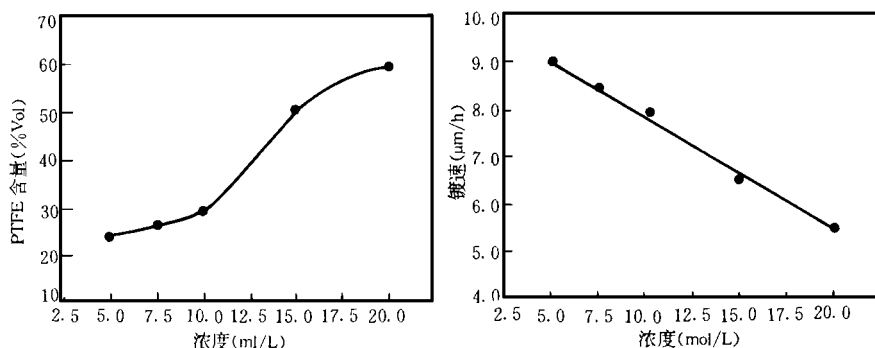


图2 PTFE 浓度对镀层中 PTFE 含量及镀速的影响

Fig. 2 Influence of the PTFE concentration on the PTFE content in deposit and the plating rate

图2a 显示, 镀层中粒子含量随 PTFE 浓度的增加呈现出由慢-快-慢的不断增长趋势, 这与一些研究者的报导^[7~9]有差异。他们认为, 镀层中的粒子含量存在一极大值, 在不同的 PTFE 悬浮体系中, 该极大值在15~40vol% 之间变动。Mst suda^[7]还用测定粒子表面电位的方法支持这一观点。以上不同的试验结果可能与所使用的阳离子表面活性剂有关。不同种类的活性剂在粒子表面的吸附能力及粒子的带电状态会有较大差异, 因此粒子的沉积行为也就不同。当然, 也不排除这种可能, 即按图2a 中曲线走势, 若继续增加 PTFE 浓度, 其沉积量会出现饱和值或极大值情况。但讨论这些已毫无意义, 因为当粒子量达50vol% 左右时, 镀层质量已明显变差。从这一试验结果还可看出, 所设计的镀液体系, 有利于获得高 PTFE 含量的镀层。

图2b 表明, 镀速随 PTFE 浓度的增加而下降。经测

试发现, 这种镀速下降主要是由镀液 pH 值降低造成的。原因尚待进一步研究。

作为自润滑的复合镀层, 一般要求 PTFE 粒子含量达25~30vol% 左右^[1~5], 故选取 PTFE 悬浮液添加量在7.5~10.0ml/L 之间为宜, 这时其镀速也较适中。

3.3 基础镀液浓度对镀层中粒子含量的影响

PTFE 添加量在上述最佳范围内取一定值, 分别改变 NiSO₄ 和 NaH₂PO₂ 的浓度进行试验。由表1可见, 镀液中 NiSO₄ 和 NaH₂PO₂ 的浓度对镀层中粒子含量及分布均有一定程度的影响。减少 NiSO₄ 浓度或增大 NaH₂PO₂ 浓度, 均有降低 PTFE 沉积量和分布均匀性的趋势。

NiSO₄ 的影响是由于 Ni²⁺ 浓度的变化影响其析出电位的结果。镀液中 Ni²⁺ 平衡电位表达式为^[10]:

$$\psi_{\text{平}} = \psi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ni}^{2+}}$$

其中， $a_{Ni^{2+}}$ 为 Ni^{2+} 在镀液中的浓度。正如在沉积多元合金时，要实现多种金属的共沉积，必须使各种金属离子析出电位（平衡电位）接近或相等^[10,11]，在复合镀中，也只有当粒子与金属离子的平衡电位接近时才能实现两者的共沉积。因此， Ni^{2+} 浓度变化自然会影 响粒子的沉积行为。 NaH_2PO_2 浓度的影响，则可能因为在某一最佳 $Ni^{2+} / H_2PO_2^-$ 比值范围内才有利于 PTFE 粒子沉积。

表1 $NiSO_4$ 、 NaH_2PO_2 浓度对复合镀的影响

Table 1 Influence of the $NiSO_4$, NaH_2PO_2 solute concentration on the composite plating

镀覆及镀层性质	1#	2#	3#	4#
PTFE 含量	20~25	25~30	25~30	20~25
PTFE 分布	较均匀	均匀	较均匀	不均匀
镀速, $\mu m/h$	6.5	10.5	7.5	9.5

1#： $NiSO_4$ 18g/L； 2#： $NiSO_4$ 28g/L；

3#： NaH_2PO_2 20g/L；4#： NaH_2PO_2 30g/L

$NiSO_4$ 和 NaH_2PO_2 浓度变化直接影响了镀速。从化

学镀镍反应方程式^[12]可知，增大 Ni^{2+} 或 $H_2PO_2^-$ 浓度均使反应更快地向右进行，从而提高 Ni、P 沉积速度。

因此，对不同的基础镀液，为得到同样优良的复合镀层，所要求的 PTFE 悬浮体系及添加量也会不同。

3.4 施镀温度及镀液 pH 值对 PTFE 含量的影响

图3的结果表明，pH 值对 PTFE 沉积量影响的一般趋势是随 pH 升高，PTFE 量下降，但在 (84 ± 1) 下，出现峰值现象。施镀温度对粒子沉积行为有强烈作用，在不同 pH 下，PTFE 沉积量均在 89 左右出现峰值。镀速均随 pH 值及温度升高而提高。由此可看出，适宜的温度及 pH 值，最终表现为合适的镀速，较高的 PTFE 沉积量通常在 $6.5 \sim 9.5 \mu m/h$ 的镀速下得到。但仅考虑镀速，未必能得到高的粒子沉积量。例如在 84，pH5.1 下，粒子沉积量仅有 10vol%，尽管此时镀速为 $9.0 \mu m/h$ 。所以合理选定施镀温度和 pH 值是获得高 PTFE 沉积量的关键。

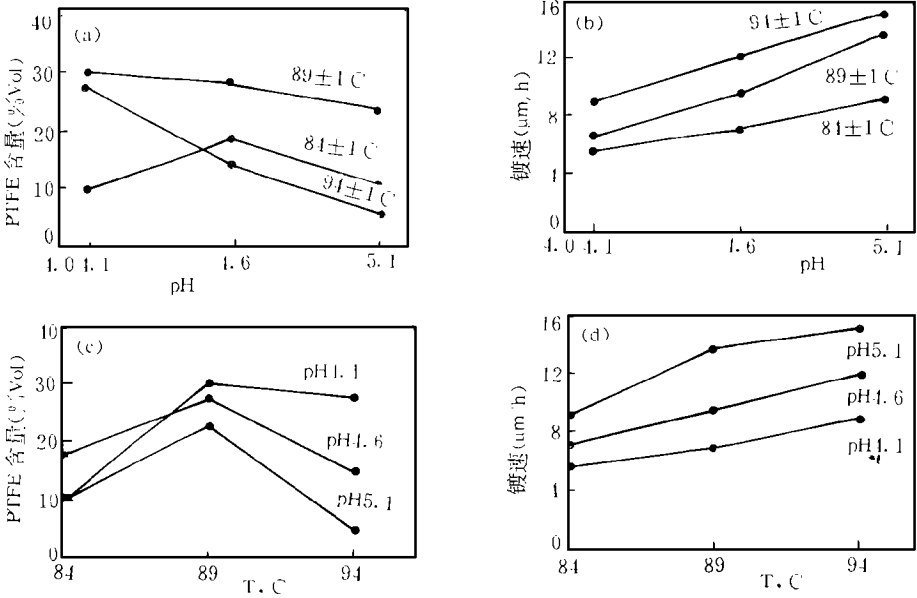


图3 温度及 pH 值对 PTFE 共沉积量及镀速的影响

Fig. 3 Influence of the temperature and pH on the volume of PTFE codeposition and plating rate

温度强烈影响粒子的布朗运动及其与镀面的碰撞几率，并且影响表面活性剂在粒子表面的吸附状态，从而影响粒子的表面电位，因而强烈影响粒子的沉积行为。pH 值，作为镀液性质之一，也是通过对沉积电位的影响而发挥作用的。根据试验结果，选择 89 ± 1 ，pH4.6 作为优化工艺参量，既可保证高的粒子沉积量，又不失正常的镀速。

3.5 搅拌对镀层 PTFE 含量及镀速的影响

复合镀过程中，为了保证粒子均匀悬浮及增大其与镀面碰撞几率，搅拌是必不可少的。不同搅拌方式对镀层粒子含量、分布均匀性及镀速均有影响（图4）。在相同镀液和工艺参数下，与无搅拌相比，间歇式和连续弱搅拌时，镀层的粒子含量明显增加，且分布均匀性大大改善。这是由于这两种搅拌方式既保证镀液中粒子均匀

悬浮和与镀面的有效碰撞,又避免搅拌过于强烈而使镀面粒子被冲刷脱附。搅拌,特别是连续搅拌可提高镀

速。但考察镀液稳定性时发现,连续搅拌时镀液自分解倾向增大。因此,间歇搅拌较为适宜。

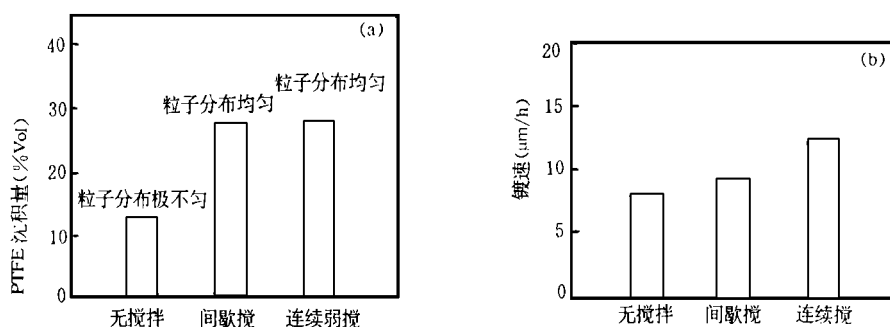


图4 搅拌对 PTFE 共沉积量及镀速的影响

Fig. 4 Influence of the agitation on the volume of PTFE codeposition and the plating rate

综合以上试验结果,化学复合镀 Ni-P-PTFE 的最佳配方及工艺条件列于表2。在该配方和工艺下,镀液稳定,在连续施镀4h内,镀速衰减微弱,镀液的 pH 值仅从镀前的4.7下降至镀后的4.4,表明镀液有良好的缓冲能力。镀层的粒子含量几乎不随时间而改变,只在施镀3h后,出现团状粒子沉积(见表3)。这是长时间施镀后、镀液中粒子团聚现象逐渐加重之故,只要定期过滤镀液,便可消除团状粒子沉积。

表2 化学镀 Ni-P-PTFE 配方及工艺

Table 2 The formulation and technique of the electroless plating

镀液配方	工艺条件
JDL 102 Ni-P 镀液 1L	T 88~90
PTFE 4~6g	pH 4.6~4.8
表面活性剂 0.10~0.20g	搅拌 间歇式

表3 镀速、粒子沉积特性随时间的变化

Table 3 The variation of plating rate, particle deposition characteristic with time

施镀时间, h	1.0	2.0	3.0	4.0
镀层增厚, μm	9	18	26	34
PTFE 沉积量	25~30	25~30	25~30	25~30
PTFE 分布状态	粒子细小 分布均匀	粒子细小 分布均匀	分布均匀 有粒子团	分布均匀 粒子团聚较多

3.6 Ni-P-PTFE 复合镀层的表面形貌和组成

在表2的配方及工艺条件下,所得镀层表面光滑,外观呈灰白色,在扫描电镜下,观察到分布均匀的黑色 PTFE 粒子(图5),白色基体经分析为非晶态的 Ni-P 合

金。值得指出的是,在本文工艺技术下,消除了 Ni-P 合金中常见的脆状表面形貌。成分分析表明,镀层含 Ni: 80.65wt%, P: 10.64wt%, PTFE: 25~30vol%。这种镀层与基体结合力高,有优良的摩擦与磨损性能。



图5 复合镀层表面形貌含25~30vol% PTFE 1500×

Fig. 5 Surface morphology of the composite plating

4 结论

(1) 本研究所优化的镀液配方和工艺,可获得质量优良的 Ni-P-PTFE 复合镀层,PTFE 含量为25~30vol%,镀液稳定,沉积速率为8~9μm/h。

(2) 影响镀层中 PTFE 粒子沉积量最重要因素是镀液中表面活性剂及粒子的浓度;基础镀液的性质及工艺参数亦有明显的影响。镀层中 PTFE 含量随镀液中表面活性剂及 PTFE 浓度升高而增大,与温度存在一最佳峰值关系,并受 pH 值强烈影响。合适的搅拌是获得高质量镀层的重要条件。

参考文献

- 1 J. S. Hadley. Metaf Fin., 1987, (12): 51~53
- 2 Masashi NISHIRA. Plat. and Surf. Fin., 1994, 81 (1): 48

(下转第19页)

近于方程 (3) 的线性行为。拟合确定的导电激活能列入表2。随着 Cr 取代 Mn 的摩尔比增加, E_a 增大, 即: LSC 的掺杂使 LSM 的导电能力有所下降。尽管如此, 当温度接近1000 时, 各成分 LSMC 与 LSM 的电导率的差距却变得很小。SOFC 的工作温度, 即阴极材料的使用温度是1000 , 所以, 在此温度下上述 LSMC 材料的电导率仍是符合要求的。

3.4 热膨胀性

热膨胀系数(TEC)是阴极材料的另一个重要参数, 它关系到 SOFC 在加热循环过程中电极与电解质 YSZ 是否能伸缩一致以保证两相连接处不出现裂纹。图6是 LSMC 和 YSZ 的相对热膨胀曲线。在测试温度范围内, 各相的相对热膨胀值基本上是随温度单调增加, 曲线的斜率即是热膨胀系数。可以看到, $y = 0, 0.05, 0.15, 0.2$ 所对应的 TEC 曲线均与 YSZ 的热膨胀曲线近乎平行, 只有 $y = 0.1$ 的情况有一个小的夹角。所以, 在 $0 < y < 0.2$ 的成分范围内, 以 Cr 部分取代 Mn 基本上没有影响 LSMC 相对于 YSZ 的热膨胀匹配性。

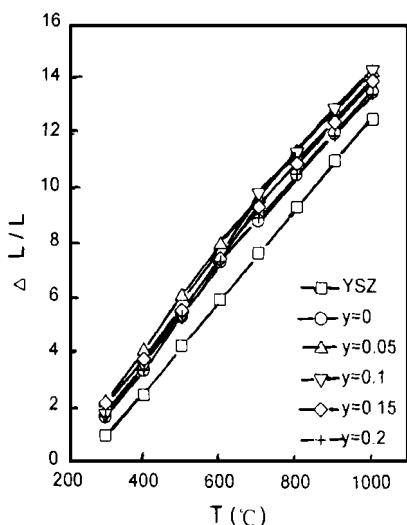


图6 LSMC 与 YSZ 的热膨胀曲线

Fig. 6 Thermal expansion curves of LSMC cathode materials and YSZ

4 结论

在 LSM 中掺杂 LSC 后, Mn^{4+} 相对于 Mn 格位的含量和氧的非化学整比 δ 随 Cr 取代 Mn 的摩尔比 y 增加而减小; LSMC 的晶体结构仍属菱方晶系, 且结构和成分 (δ) 从室温到1000 保持不变; LSMC 的导电激活能增大, 但在1000 时电导率趋于相同; 热膨胀性能基本未受影响, 仍与 YSZ 的热膨胀系数相匹配。

参考文献

- 1 H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya. J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 2119
- 2 T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, et al. Solid State Ionics, 1992, 50: 189
- 3 F.W. Poulsen and N. van der Puil. Solid State Ionics, 1992, 53 ~ 56: 777
- 4 C. Clausen, C. Bagger, J. B. Bilde-Sørensen and A. Horsewell. Solid State Ionics, 1994, 70/71: 59 ~ 64
- 5 K. Ikeda, H. Kanagawa and T. Matsushima, Denki Kagaku. 1996, 64: 629
- 6 杨威, 隋智通, 材料研究学报. 1997 (录用待发)
- 7 W. Boukal, W. Kuhn, H. Kleinschmager et al. Power Sources, 1976 ~ 1977, 1: 203
- 8 T. Nakamura, G. Petzow and L. J. Gauckler. Mat. Res. Bull., 1979, 14: 649 ~ 659
- 9 A. Wold and J. Arnett. J. Phys. Chem. Solids, 1959, 9: 176
- 10 K. Kamata, T. Nakajima, T. Hayashi et al. Mat. Res. Bull., 1978, 13: 49 ~ 54
- 11 Yu. P. Vorob'ev, A. A. Nov'ev, S. A. Leont'ev, etc. Inorganic Materials, 1980, 20: 1142
- 12 J. N. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke. J. Solid state Chem., 1994, 110: 113 ~ 117
- 13 I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, P. Norby et al. J. Solid State Chem., 1994, 113: 320 ~ 326
- 14 B. C. Tofield and W. R. Scott. J. Solid State Chem., 1974, 10: 183 ~ 194
- 15 H. Cerva. J. Solid State Chem., 1995, 120: 175 ~ 180
- 16 J. B. Goodenough. Phys. Rev., 1967, 164: 785

* * * * *

(上接第15页)

- 3 P. R. Ebdon, Plat. and Surf. Fin., 1988, (9): 65 ~ 68
- 4 O. E. Roberto, Products Fin., 1989, 53 (7): 46 ~ 49
- 5 L. Brown, Trans. I. M. F., 1985, (2): 139
- 6 崔玉顺等. 表面技术, 1993, (3): 116 ~ 118
- 7 H. Matsuda. Trans. I. M. F., 1994, 72 (2): 55 ~ 57
- 8 刘贵昌. 表面技术, 1992, 21 (1): 10 ~ 14
- 9 闫康平. 材料保护, 1993, 26 (5): 16 ~ 18
- 10 于光, 黎永钧等. 兵器材料科学与工程, 1994, 17 (4): 21 ~ 26
- 11 陈菊香, 黎永钧等. 表面技术, 1993, 22 (6): 247 ~ 250
- 12 翟金坤等. 化学镀镍, 北京: 北京航空学院出版社, 1987