

表面活性剂对 Ni-P-Al₂O₃-PTFE 复合镀的影响

赵冬, 黄根良

江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013

摘要:通过正交试验,研究了4种表面活性剂组合对复合粒子纳米 Al₂O₃、PTFE 的分散状况和对 (Ni-P)-Al₂O₃-PTFE 镀层性能的影响,结果表明,阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂适合复配作为分散剂添加到镀液中能使纳米粒子得到均匀的分散,可制备出耐磨减摩性能优良的复合镀层。

关键词:化学复合镀;表面活性剂;耐磨减摩

中图分类号:TG174.44 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2008)02-0140-03

EFFECT OF SURFACTANTS ON PERFORMANCE OF Ni-P-Al₂O₃-PTFE COMPOSITE COATING

ZHAO Dong, HUANG Gen-liang

School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013

Abstract: The effects of surfactants on the dispersion-state of Al₂O₃ powders and PTFE particles in the deposited composite coating and the properties of the coating were investigated by orthogonal tests. Results showed that particles could be dispersed well by dispersant made up of positive ion surfactants and non-ion surfactants, and then the better wear resistant and antifrication coatings could be made.

Keywords: electroless composite plating; surfactants; wear resistant and antifrication

化学复合镀是在化学镀的溶液中加入不溶性微粒,使之与基体合金共沉积从而获得各种不同物理化学性质镀层的一种工艺^[1],所形成的镀层具有硬度高、耐磨、自润滑等独特的性能,因此化学复合镀技术具有广阔的应用前景.要使复合镀层发挥其独特的性能,所添加的粒子必须均匀的分散在镀层中,这是实现化学复合镀最关键的因素之一.影响复合粒子在镀层中分布均匀性的因素很多,如粒子的预处理、表面活性剂、搅拌状况等^[2].本文主要通过正交实验方法对表面活性剂进行筛选,研究不同表面活性剂对镀层中固体微粒分散的影响,在此基础上制备出了复合粒子分布比较均匀、耐磨减摩性较好的(Ni-P)-Al₂O₃-PTFE复合镀层。

1 实验方法

施镀件材料为45钢,预先经调质处理,硬度HRC38.样品加工成19 mm × 10 mm × 10 mm.

镀液主要组分为:硫酸镍,次亚磷酸钠,乳酸,醋酸钠,稳定剂微量,表面活性剂适量.复合粒子为 nano-Al₂O₃ (30 nm ~ 50 nm),PTFE 乳液(聚四氟乙烯 0.5 μm).

工艺条件为:温度 85℃ ~ 90℃ (±2℃); pH 值 4.8 ~

5.0. 搅拌方式:机械搅拌 + 超声波搅拌.

镀前粉体进行充分的预处理,并用 SK3300HP 型超声发生器 and KEL-2010C 型磁力搅拌器分散.表面活性剂分别为季胺盐型阳离子表面活性剂,烷基苯磺酸盐型阴离子表面活性剂以及聚氧乙烯型非离子表面活性剂.摩擦磨损试验在 MM-200 磨损试验机上进行,对磨件为 GCr15 经淬火低温回火处理的环块(HRC61),转速 1.05 m/s,载荷 350 N.

因正交试验目的是考察哪种因素对整体影响最显著,而不是最终工艺,因此4种表面活性剂组合用量都暂定为 100 mg/L,复配体系的成分比都为 1:1.

2 结果与讨论

2.1 正交试验

表面活性剂润湿基体和微粒表面,有助于氢气逸出.另外,由于使表面形成一层白色泡沫,它不仅可以保温、减少镀

Table 1 Factor-levels for electroless composite plating

因素\水平	1	2	3	4
A Al ₂ O ₃ 添加量, g/L	6	8	10	12
B PTFE 添加量, ml/L	5	10	15	20
C 表面活性剂种类	S1	S2	S3	S4

注: S1—阳离子表面活性剂, S2—非离子表面活性剂, S3—阳离子表面活性剂 + 非离子表面活性剂, S4—阴离子表面活性剂 + 非离子表面活性剂.

收稿日期:2007-1-27 初稿;2007-04-24 修改稿

作者简介:赵冬(1974-),男,硕士,工程师,从事材料表面处理及改性技术研究.

Tel:13505286759 E-mail:jdzhadong@163.com

Table 2 Orthogonal form of electroless composite plating

Al ₂ O ₃ 添加量 g/L	PTFE 添加量 ml/L	活性剂 种类	空白列 1	空白列 2	显微硬度 MPa	磨损量 mg	Al ₂ O ₃ 含量 mass%	PTFE 含量 mass%
6	5	S1	1	1	4106.2	2.6	6.6	4.3
6	10	S2	2	2	3969.0	2.0	5.7	5.3
6	15	S3	3	3	3900.4	1.4	6.2	7.7
6	20	S4	4	4	3782.8	1.8	5.1	7.8
8	5	S2	3	4	4488.4	2.8	9.7	3.5
8	10	S1	4	3	4214.0	1.5	8.4	5.9
8	15	S4	1	2	4047.4	2.0	6.3	7.0
8	20	S3	2	1	4008.2	1.7	6.8	8.4
10	5	S3	4	2	4596.2	2.1	11.5	4.2
10	10	S4	3	1	4165.0	1.8	7.5	5.7
10	15	S1	2	4	4321.8	1.3	9.4	6.6
10	20	S2	1	3	4037.6	1.7	7.1	7.1
12	5	S4	2	3	4508.0	2.9	10.1	3.8
12	10	S3	1	4	4243.4	1.4	8.7	6.1
12	15	S2	4	1	4125.8	1.7	7.3	6.4
12	20	S1	3	2	4067.0	1.9	6.6	6.9

Table 3 Results of orthogonal tests

指标\因素	因素 A	因素 B	因素 C	空白 1	空白 2	
显微硬度 MPa	K _{1j}	15758.4	17698.8	16709.0	16434.6	16405.2
	K _{2j}	16758.0	16591.4	16620.8	16807.0	16679.6
	K _{3j}	17120.6	16395.4	16748.2	16620.8	16660.0
	K _{4j}	16944.2	15895.6	16503.2	16679.2	16836.4
	极差 R _j	1362.2	1803.2	245.0	372.4	431.2
磨损量 mg	K _{1j}	7.8	10.4	7.3	7.7	7.8
	K _{2j}	8.0	6.7	8.2	7.9	8.0
	K _{3j}	6.9	6.4	6.6	7.9	7.5
	K _{4j}	7.9	7.1	8.5	7.1	7.3
	极差 R _j	1.1	4.0	1.9	0.8	0.7

Table 4 Effect of surfactant on microhardness/wear loss of composite platings, MPa/mg

复配比 (阳:非)	表面活性剂添加量, mg/L			
	50	100	150	200
3:1	3959.2/2.6	4096.4/1.7	4214.0/1.5	4106.2/2.3
2:1	4125.8/1.7	4400.2/1.3	4243.4/2.0	4076.8/1.7
1:1	3812.2/2.0	4263.0/1.2	4076.8/2.1	3890.6/2.0

液的蒸发损失,还使悬浮的脏物夹杂在泡沫中而易于清除,以保证镀件和镀液的清洁^[3].同时表面活性剂对镀液中微粒的分散也有重要作用.其正交试验及结果见表1、表2和表3.

由表3可见,在用量一定的情况下,添加S3表面活性剂体系所制备的复合镀层的硬度和耐磨性配合最优;而且可以

看到表面活性剂种类对耐磨性指标的影响作用甚至超过了Al₂O₃颗粒添加量的影响.下面在选定S3表面活性剂复配体系条件下,对其用量和复配比进行实验研究.如表4所示,其中磨损量是镀层经300℃×1h热处理后实验测得.

由表4可见,表面活性剂添加量及复比对镀层性能的影响是明显的.从整体变化趋势来看,随着表面活性剂含量的增加,镀层硬度基本上是先增加后又降低,而镀层磨损量则是先减少而后又增大.这是由于在表面活性剂浓度较低时,随浓度的增大粒子分散越好,复合到镀层的粒子量增大,当浓度过高时表面活性剂掩盖了基体的活性点使镀速降低,粒子的复合量也减少,使得镀层硬度降低,磨损量增大.

2.2 表面活性剂对复合粒子在镀层中分散的影响

从添加不同表面活性剂得到的镀层组织(图1)可见出,添加阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂复配,得到的镀层复合粒子分散较均匀,镀层耐磨性也较好.而添加阴离子、非离子表面活性剂得到的镀层,复合粒子有团聚现象,镀层的耐磨性也较差.这是由于纳米Al₂O₃粒子在pH值为4.8~5镀液中荷正电,当阴离子表面活性剂在粒子表面吸附时,使Al₂O₃颗粒表面电动电位降低,随表面活性剂浓度的增大,Al₂O₃颗粒表面由荷正电变为荷负电.亲水颗粒表面电动电位绝对值越大,分散越好,反之,粒子团聚严重^[4].

阳离子型表面活性剂与非离子型复配体系S3加入时,阳离子表面活性剂的亲水基以静电引力直接吸附在颗粒表面而疏水基朝向水相,因此当阳离子表面活性剂浓度很低时

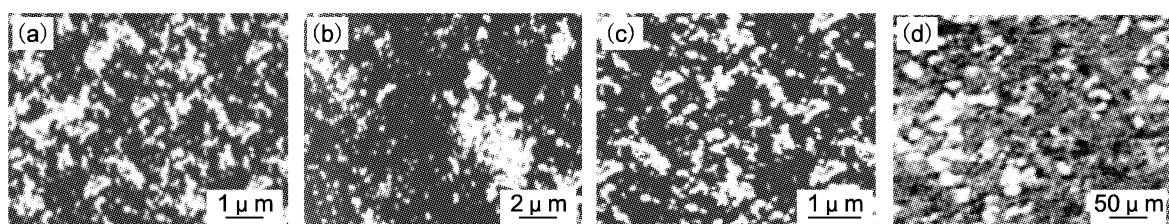


Fig. 1 Surface morphology of coatings obtained by different surfactants, S3(a), S1(b), S2(c) and S4(d).

Table 5 Properties comparison of composite plating with other coatings

platings	procedure	post treatment	microhardness MPa	wear loss mg	flection coefficient
Ni-P	89°C × 1.5 h	400°C × 1 h	9711.8	5.30	0.30
Ni-P-Al ₂ O ₃	89°C × 1.5 h	400°C × 1 h	11201.4	3.30	0.40
Ni-P-PTFE	89°C × 1.5 h	300°C × 1 h	5056.8	1.70	0.21
Ni-P-Al ₂ O ₃ -PTFE	89°C × 1.5 h	300°C × 1 h	6409.2	1.30	0.28

Table 6 Result of corrosion resistance test of electroless coatings

	platings		Ni-P	Ni-P-Al ₂ O ₃	Ni-P-PTFE	Ni-P-Al ₂ O ₃ -PTFE
	status	time, h				
corrosion mass gain, mg	as plated	48	5.7	11.3	6.2	8.6
		96	9.7	17.1	11.5	13.5
	post treated	48	11.2	18.5	13.1	14.7
		96	19.6	27.2	21.9	23.4
appearance	as plated	48	基本无变化	个别斑点	基本无变化	无明显变化
		96	浅黄色斑点	褐色斑点	浅褐色斑点	黄褐色斑点
	post treated	48	一些斑点	一些黄色斑点	一些黄色斑点	一些黄色斑点
		96	局部锈蚀	锈迹明显	局部锈蚀	局部锈蚀

用,且非离子表面活性剂因水合作用在颗粒表面形成较厚的水化层,可防止液滴的聚合,故悬浮液的稳定性较好,另外,其优越的润滑和渗透性可除去颗粒表面的残余油污,增加微粒与基体金属的结合力^[5]. 所以该复配表面活性剂体系的加入可以明显改善颗粒在镀液中的润湿、分散和稳定. 但它同时也使得颗粒不能与镀件直接接触,不利于微粒与金属的共沉积. 因此,非离子型表面活性剂的量一定要适量,不能过多. 故综合各因素,同时比较表 2 ~ 表 4 中数据,选用配比为 2: 1,总添加量 100 mg/L.

2.3 表面活性剂和微粒添加量的复合影响

由表 3 可见,因素 B 对显微硬度的影响最大,因素 A 次之,C 最小;根据该指标越大越理想原则,由表 3 中的计算结果应选择 B₁A₃C₃,即添加 PTFE 乳液 5 mL/L、Al₂O₃ 颗粒 10 g/L 以及 S3 表面活性剂. 对于磨损量而言,表 3 计算结果显示,因素 B 产生的影响最大,因素 C 次之,A 最小,从而应选择 B₃A₃C₃,即添加 PTFE 乳液 15 mL/L、S3 表面活性剂以及 Al₂O₃ 颗粒 10 g/L. 综合这两个评价指标来看,在影响因素 B 上有一定的差别,A 和 C 对两者的影响趋势基本相同. 对于因素 B,即 PTFE 乳液添加量而言,虽然在选择 15 mL/L 时镀层硬度相对于 5 mL/L 时要低了一些,但是显示了镀层耐磨性能的优异,这对于要求耐磨损的复合镀层来说至关重要. 因此,综合平衡这两个因素,最终选择 B₃A₃C₃,即添加 PTFE 乳液 15 mL/L、Al₂O₃ 颗粒 10 g/L 以及选用 S3 表面活性剂.

2.4 镀层性能比较

应用以上工艺所得到的 (Ni-P)-Al₂O₃-PTFE 复合镀层的显微硬度、耐磨减摩性能与 Ni-P、Ni-P-Al₂O₃、Ni-P-PTFE 化学镀层的比较如表 5 所示:(Ni-P)-Al₂O₃-PTFE 复合镀层的硬度低于 Ni-P 镀层、(Ni-P)-Al₂O₃ 镀层,但其磨损量、摩擦系

不能使颗粒润湿、分散. 随着浓度的增加,可以形成饱和定向单层,随后因疏水基的相互作用而形成亲水基向外的双电层结构,双电层的形成使得颗粒带有同种电荷,在静电斥力作用下粒子得到很好得分散和稳定. 故粒子在镀层中分散均匀,镀层性能较理想.

聚氧乙烯型非离子表面活性剂由于其较长的聚氧乙烯链以卷曲状伸到水相中,对粒子间的碰撞可起到空间阻碍作

数也低于 Ni-P 镀层和 (Ni-P)-Al₂O₃ 镀层,这是由于 Al₂O₃ 硬度高,它可以强化基体 Ni-P 镀层,使其表面抗塑性变形的能力增大,复合镀层中的 PTFE 微粒具有润滑作用,在摩擦表面可形成润滑层,起减摩作用,不但降低了表面摩擦系数,也提高了耐磨性.

中性盐雾试验和 3.5% 氯化钠溶液的浸泡试验都表明,镀态复合镀层的耐腐蚀性能仍然非常好,与 Ni-P 镀层无明显差别. 经热处理后因第二相析出,耐腐蚀性能也有所降低,试验结果见表 6 所示.

3 结论

表面活性剂对化学复合镀液中固体微粒的分散、稳定,以及在镀层中分布的均匀性都有重要影响. 特别是以合适的比例复配的表面活性剂作用更大. 阳离子表面活性剂与非离子表面活性剂以 2: 1 复配,能较好的分散纳米氧化铝和聚四氟乙烯,并使微粒在镀层内分布均匀. 所获得的 (Ni-P)-Al₂O₃-PTFE 复合镀层表现出极好的耐磨减摩性能,以及良好的耐蚀性.

参考文献:

- [1] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 4.
- [2] 卜金伟,黄根良. 复合化学镀几个关键工艺因素研究[J]. 表面技术,2006,35(4):48.
- [3] 姜晓霞,沈伟. 化学度理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社,2000. 6.
- [4] 任俊,沈健,卢寿慈. 颗粒分散科学与技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 4.
- [5] 肖进新,赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 5