

表面活性剂对 Ni - Co - PTFE复合电镀的影响

唐宏科^{1,2} 赵文轸²

(1 陕西科技大学化学与化工学院,咸阳 712081)

(2 西安交通大学材料科学与工程学院,西安 710049)

文 摘 研究了表面活性剂对 Ni - Co - PTFE复合电镀的影响情况,发现表面活性剂种类及其用量对该复合镀层中 PTFE含量及镀层摩擦性能有显著的影响,其中以非离子表面活性剂与全氟阳离子表面活性剂组成的复合活性剂效果最好,其最佳用量为 1 g/L,获得的复合镀层微观表面结构致密,微粒分布均匀,摩擦系数最小,显微硬度 HV_0 最大。

关键词 Ni - Co - PTFE,复合电镀,表面活性剂,摩擦系数,显微硬度

Effect of Surfactants on Ni - Co - PTFE Composite Plating

Tang Hongke^{1,2} Zhao Wenzhen²

(1 Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081)

(2 Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract Effect of surfactants on the preparation of Nickel-Cobalt-Polytetrafluoroethylene (Ni - Co - PTFE) electrolytic composite coating is studied. The experimental results show that the coating obtained with the compound surfactant of nonion and whole-fluorin cation has higher content of PTFE and better microstructure and friction performance than other anion and cation and non-ion surfactants. Optimal dosage of the compound surfactant was 1 g/L.

Key words Nickel-cobalt-polytetrafluoroethylene, Composite plating, Surfactant, Friction coefficient, Microhardness

1 前言

复合电镀是在金属电沉积时,将一种或数种不溶性固体微粒、纤维等均匀地夹杂到金属沉积层中,从而形成特殊镀层的方法。由于不溶性固体功能微粒的加入,镀层具备基质金属与固体功能微粒的综合性能,如高硬度、耐磨性、自润滑性、耐蚀性及特殊的装饰外观等^[1-3]。

复合镀层性能的优劣取决于镀层中基质金属与微粒结合状态及微粒含量,因此如何改善分散微粒

的表面状态,促进基质金属与微粒的共沉积便成为复合镀技术的关键。研究表明^[4]:复合电沉积过程受共沉积、电化学和流体力学等因素的影响。为了改变微粒表面的荷电状况,提高其共沉积速度,表面活性剂的使用是非常重要的。表面活性剂分子具有独特的两亲性结构,在镀液中,它可以降低微粒的表面张力,增加其分散性、润湿性等;同时,离子型表面活性剂的使用,可改变微粒的表面电性,增大其电迁移能力,从而促进微粒的电沉积。另外,它也可增大镀

收稿日期:2005 - 03 - 26

基金项目:陕西科技大学自然科学基金项目(ZX04 - 09)

作者简介:唐宏科,1969年生,副教授,主要从事材料表面工程方面的研究

件润湿性,促进在阴极表面产生的氢气尽快脱离,可防止镀件产品凹痕和针孔^[5]。

Ni-Co-PTFE复合电镀层由于硬度较大,其硬度、润滑性比Ni-PTFE复合电镀层有较大的提高。本文选用不同的表面活性剂,研究了他们对Ni-Co-PTFE复合电镀层性能的影响情况。

2 实验

2.1 复合电镀工艺

采用1L烧杯为镀槽,阳极为镍板;阴极为31mm×7mm×6mm Q235钢。镀液主要组成及工艺条件: NiSO₄ 200 g/L, CoSO₄ 25 g/L, H₃BO₃ 30 g/L, NaCl 15 g/L, PTFE乳液 50 g/L; pH 4.0, 镀液温度 50℃, 电流密度 2.5 A/dm², 沉积时间 60 min, 表面活性剂选用十二烷基硫酸钠(K12)、O-10、1831、全氟辛基季铵碘化物(FC-203,福建省邵武市海新化工有限公司)。镀液用磁力加热搅拌器加热并中速搅拌。

2.2 性能检测

(1)镀层PTFE含量:采用金相定量法,以扫描电镜上所得的镀层照片测量镀层中PTFE的体积分数^[6]。

(2)显微硬度:用SVDM-3型显微硬度计测定试样表面显微硬度值HV_{0.1},加载负荷为1N,加载时间为10s。

(3)摩擦系数:用M-200型磨损试验机测定。其中,上试样为31mm×7mm×6mm Q235钢,下试样为40mm×10mm 45#钢,其HRC45~48,试验条件为:转速20 r/min(0.42 m/s),负荷50N,10 min。

摩擦系数值用下式:

$$\mu = 1000 \frac{M}{R \cdot F}$$

式中,μ为摩擦系数,M为摩擦力矩,F为试验力,R为下试样半径。

(4)表面形貌的检测:采用EPM-810型扫描电子显微镜,观察镀层的表面形态。

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂种类对镀层中PTFE含量的影响

由于PTFE的疏水性很强,要想使微粒在镀液中充分润湿,并且与镍钴发生共沉积,必须加入适量的表面活性剂。我们在镀液中分别加入1g/L不同

种类表面活性剂,考察了它们对镀层性能的影响情况,结果见表1。

表1 各种表面活性剂对镀层的影响

Tab 1 Effect of different surfactants on properties of the coating

表面活性剂	镀层外观	镀层 PTFE /% (体积分数)
K12	光亮	4
O-10	灰色、较平滑	18
1831	涂层脱落	6
FC-203	表面有针孔、白色	22
0.5 g/L K12 + 0.5 g/L O-10	灰色、有漏镀	10
0.5 g/L O-10 + 0.5 g/L 1831	表面粗糙、灰色	9
0.5 g/L O-10 + 0.5 g/L FC-203	表面光滑、致密、均匀	30

由表1可见,采用非离子型O-10与阳离子型表面活性剂FC-203的复合活性剂时,镀层质量最好,PTFE含量最高;单独使用非离子型表面活性剂O-10和阳离子型表面活性剂1831、FC-203时镀层质量及PTFE含量都稍差;使用阴离子表面活性剂K12时,镀层质量最差,PTFE含量最低。由于PTFE在制备时引入的负电性基团很难除去,所以其表面呈负电性^[7],这样使用阴离子表面活性剂时,由于电性相同,二者有相互排斥作用,使得PTFE微粒分散稳定性较差,故很难随金属阳离子到达阴极而沉积,因而镀层PTFE含量较少;非离子型表面活性剂对PTFE微粒的润湿性较好,使其能够稳定存在于镀液中,由于搅拌的作用,它有可能被金属阳离子沉积时带入阴极,故其镀层质量较好,PTFE含量较高;阳离子型表面活性剂可以靠静电引力吸附于PTFE的表面,使得PTFE微粒表面呈正电性,这会增加PTFE微粒向阴极的迁移速度,促进它与金属的共沉积^[8],但由于PTFE强的疏水性能,一般阳离子表面活性剂如1831很难将其润湿而使其稳定分散,只有全氟阳离子表面活性剂如FC-203等能够依靠分子间强的作用力而使PTFE微粒润湿分散,因而镀层PTFE含量较高。但是采用非离子型

与全氟阳离子型表面活性剂(O-10、FC-203)的复合活性剂时,则它们不仅对PTFE有良好的润湿作用,同时可以促进微粒的共沉积,因而镀层质量较好,PTFE含量较高。因此,对Ni-Co-PTFE复合电镀,选非离子型与全氟阳离子型表面活性剂较好。

3.2 表面活性剂用量对镀层中PTFE含量的影响

在镀液配方及其他工艺条件相同的情况下,以O-10、FC-203、O-10与FC-203组合(1:1)为例,考察了表面活性剂用量对镀层PTFE含量的影响情况,见图1。

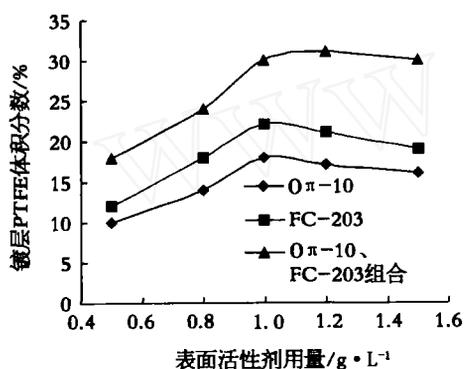


图1 表面活性剂用量对镀层PTFE含量的影响

Fig 1 Effect of dosage of surfactants on content of PTFE in coating

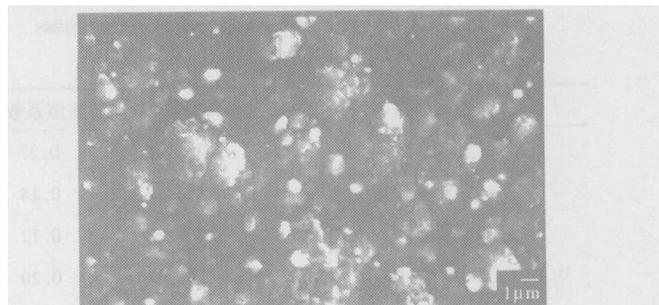
由图1看出,表面活性剂用量增加时,镀层PTFE含量均增加,在镀液中表面活性剂浓度为1g/L时,镀层PTFE含量达到最大值。表面活性剂用量较少时,PTFE微粒的润湿性和分散稳定性较差,难以向阴极迁移,故其沉积量很少;但当表面活性剂用量较高时,其本身有可能吸附于阴极表面,而使得金属及PTFE微粒难以沉积,造成镀层表面质量恶化和部分剥落,PTFE含量也减少。因此镀液中表面活性剂用量以1g/L为宜。

3.3 表面活性剂对镀层性能的影响

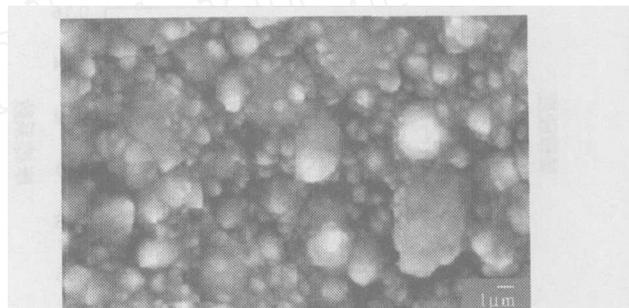
3.3.1 镀层微观形貌

使用不同表面活性剂时,镀层的微观形貌见图2。由图2可见,使用O-10时,得到的镀层PTFE颗粒较少,颗粒分布较均匀;使用FC-203时,镀层PTFE颗粒量明显增多,但有聚集情况;用O-10与FC-203复合表面活性剂时,镀层PTFE颗粒量

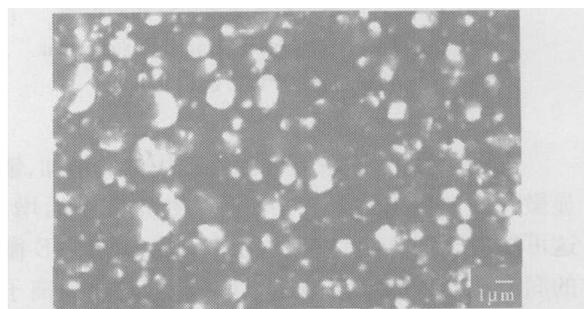
最多,且颗粒大小均一,分布非常均匀。



(a) O-10



(b) FC-203



(c) O-10与FC-203组合(1:1)

图2 使用不同表面活性剂时镀层的扫描电镜照片

Fig 2 SEM photomicrograph of composite surface morphology with different surfactants

3.3.2 镀层硬度及摩擦系数

在用量为1g/L,其他工艺条件相同时,不同表面活性剂对镀层性能的影响情况见表2。

从表2可见,使用O-10与FC-203的复合活性剂时,镀层显微硬度最大,摩擦系数最小。这可能是复合活性剂的使用促进了金属与PTFE微粒的共沉积,使镀层各组分含量提高,因而镀层性能改善。

图3是复合表面活性剂(O-10与FC-203组合1:1)用量对镀层性能的影响情况。

表 2 表面活性剂种类对镀层硬度及摩擦系数的影响

Tab 2 Effect of sorts of surfactants on hardness and friction coefficient of coating

表面活性剂	显微硬度 HV _{0.1}	摩擦系数 μ
1831	294.68	0.27
O - 10	412.52	0.14
FC - 203	469.82	0.12
0.5 g/L O - 10 + 0.5 g/L 1831	314.02	0.20
0.5 g/L O - 10 + 0.5 g/L FC - 203	577.72	0.09

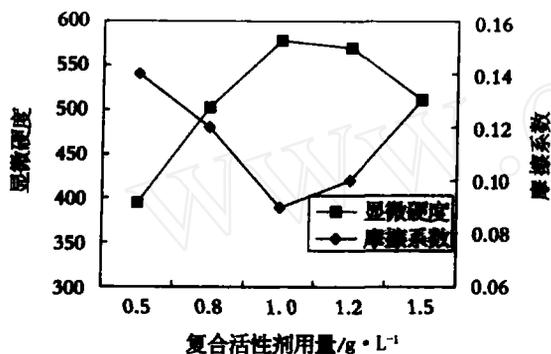


图 3 复合活性剂用量对镀层性能的影响

Fig 3 Effect of dosage of compound surfactant on content of PTFE in coating

由图 3 可见,随着表面活性剂用量的增加,镀层显微硬度先增加后减小,摩擦系数先减小后增加。这可能由于复合活性剂的用量增加,对 PTFE 微粒的润湿及分散稳定作用逐渐增强,其与金属离子的迁移速度和还原沉积速度加快,镀层各组分含量及结合强度增大,镀层性能逐渐提高。但复合活性剂的用量过大,可能也因为其在阴极的吸附而导致镀层各组分含量有所减少,使其镀层性能变差,因此复合活性剂用量选 1 g/L 较为合适。

4 结论

(1)不同种类表面活性剂对 Ni - Co - PTFE 复合镀层的质量及 PTFE 含量有不同的影响。其中以非离子表面活性剂与全氟阳离子表面活性剂的复合活性剂效果最佳。

(2)表面活性剂的用量对 Ni - Co - PTFE 复合镀层 PTFE 含量及其硬度、摩擦性能有较大的影响。O - 10 与 FC - 203 复合活性剂的最佳用量为 1 g/L。

(3)用 O - 10 与 FC - 203 复合活性剂得到的镀层微观表面 PTFE 微粒分布均匀、结构致密、质量较好。

参考文献

- 1 车承焕. 复合镀技术的发展和应. 材料保护, 1991; 24(9): 4~7
- 2 Hellen K. Electrodeposition of composite layers Finishing, 1997; 21(1): 28~30
- 3 李宁, 雷孙栓, 王鸿建等. 钴基复合镀层的高温耐磨减摩性能. 宇航材料工艺, 1996; 26(1): 17~21, 26
- 4 Celis J P, Roos J R. Mechanism of electrolytic composite plating: survey and trends Trans MF, 1991; 69(4): 133
- 5 方战强, 方战胜. 表面活性剂在工业中的应用. 日用化学品科学, 2000; 23(1): 35~37
- 6 崔玉顺, 朱春霞, 李根富. 化学复合镀层中固体微粒的金相分析. 表面技术, 1993; 22(3): 116~118
- 7 Bee H E, Ottewill R H, Rance D G etc. Adsorption from solutions Academic Press, New York, 1982
- 8 Desai T R, Dixit S G. Coadsorption of cationic-nonionic surfactant mixtures on polytetra fluoromethylene (PTFE) surface Journal of Colloid and Interface Science, 1996; 179: 544~551

(编辑 任涛)