

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.004

正交试验法优化 Ni-P-Cu-PTFE 复合化学镀工艺

马永纯¹, 贾树勇^{2,*}, 曾宪光^{3,4,*}, 黎安邱³

(1. 吉林师范大学辽源分院, 吉林 辽源 136200; 2. 光宝光电(常州)有限公司, 江苏 常州 213000;
3. 四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000; 4. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要: 以 Q235 碳钢为基体采用化学镀方法制备了 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层, 以沉积速率为考察指标采用正交试验法优化了 Ni-P-Cu-PTFE 配方及工艺条件, 并研究了镀层的形貌、硬度、耐蚀性等。结果表明, 最佳的镀液配方及工艺条件为硫酸镍 30.0 g/L、硫酸铜 0.8 g/L、氟化氢铵 14.0 g/L、次亚磷酸钠 30.0 g/L、十二烷基硫酸钠 0.04 g/L、硫脲 0.004 g/L、柠檬酸三钠 12.0 g/L、聚四氟乙烯 12.0 mL/L, 镀液 pH 值为 4.5, 化学镀温度 80 ℃, 施镀时间 2 h。在该条件下, 镀层沉积速率可达 178.64 g/(m²·h), 镀层硬度可达 207.93 HV, 获得的镀层表面致密平整, 孔隙率较小, 具有较好的耐蚀性。

关键词: 复合化学镀; Ni-P-Cu-PTFE; 正交试验; 工艺优化

中图分类号: TQ153.12

文献标识码: A

Optimization Process for Electroless Composite Plating of Ni-P-Cu-PTFE by Orthogonal Test

MA Yongchun¹, JIA Shuyong^{2,*}, ZENG Xianguang^{3,4,*}, LI Anqiu³

(1. Jilin Normal University Liaoyuan Branch, Liaoyuan 136200, China; 2. Liten Opto (Changzhou) Co. Ltd, Changzhou 213000, China; 4. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: The Ni-P-Cu-PTFE composite coating was prepared by electroless plating on the Q235 carbon steel substrate, the formula and process conditions were optimized by orthogonal experiment with the deposition rate as the indicator, in addition, the morphology, hardness and corrosion resistance of the Ni-P-Cu-PTFE coating were studied. The results showed that the optimum formulation and process conditions were required as follows: the concentration of NiSO₄·6H₂O, CuSO₄·5H₂O, NaH₂PO₄·H₂O, NH₄HF₂, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, C₁₂H₂₅NaO₄S, CN₂H₄S, polytetrafluoroethylene were 30.0 g/L, 0.8 g/L, 30.0 g/L, 14.0 g/L, 12.0 g/L, 0.04 g/L, 0.004 g/L, 12.0 mL/L respectively, the bath pH value of 4.5, the temperature of 80 ℃, and the plating time of 2 h. Under this condition, the deposition rate of the coating

收稿日期: 2020-08-14

修回日期: 2020-10-28

作者简介: 马永纯(1971-), 男, 吉林人, 博士, 副教授, Email: 398388538@qq.com

通讯作者: 贾树勇(1974-), 男, 吉林人, 博士, E-mail: S.jia@liten.com; 曾宪光(1979-), 男, 湖南人, 博士, 副教授, 从事材料表面工程研究, E-mail: zengxianguang1979@163.com

基金项目: 四川省青年科技创新研究团队项目(2016TD0024)

could reach $178.64 \text{ g}/(\text{m}^2 \text{ h})$, and the hardness could reach 207.93 HV . The obtained coating had a compact and flat surface, small porosity, and strong corrosion resistance.

Keywords: composite electroless plating; Ni-P-Cu-PTFE; orthogonal test; process optimization

化学镀是一种常用的表面工程技术^[1-3]。将PTFE、氧化铝、氮化硅、金刚石等一种或多种不溶性微粒(金属或非金属)加入到溶液中,使粒子均匀地分散在镀液内,与基质金属或合金一起沉积,就可得到性能提升的复合涂层^[4-6],其中PTFE俗称塑料王,几乎不溶于任何溶剂,具有极强的化学惰性。Ni-P-Cu-PTFE化学复合镀层由于具有很好硬度、较高结合强度和耐蚀性以及极低空隙率等优点,因而得到了广泛应用^[7-9]。本文系统研究Ni-P-Cu-PTFE配方及工艺条件,为其今后广泛应用提供依据和参考。

1 实验部分

1.1 实验材料和试剂

化学镀基体材料选择Q235碳钢,尺寸为 $50 \times 25 \times 2 \text{ mm}$ 。所用试剂包括硫酸镍、氟化氢铵、次亚磷酸钠、硫酸铜、十二烷基硫酸钠等,以上试剂均为分析纯。使用的PTFE浓缩分散液规格为60 wt%,购于山东西亚化学工业有限公司。

1.2 施镀工艺流程

化学镀的工艺流程为:试样金相砂纸打磨→去离子水水洗→碱洗除油→去离子水水洗→吹干→称重→酸性活化→去离子水水洗→复合化学镀Ni-P-Cu-PTFE→去离子水超声水洗→吹干→称重→检测。在施镀过程中采用机械搅拌。

1.3 正交试验法

参照有关化学镀制备的研究^[10-16]和大量预实验,确定基础镀液浓度范围及工艺参数为:硫酸镍

22.0~30.0 g/L、柠檬酸三钠 8.0~12.0 g/L、聚四氟乙烯浓缩分散液 PTFE 8.0~16.0 g/L、溶液 pH 值 4.2~4.8,实验中固定络合剂柠檬酸三钠 10.0 g/L、缓冲剂氟化氢铵 14.0 g/L、还原剂次磷酸钠 30.0 g/L、稳定剂硫脲 0.004 g/L、表面活性剂十二烷基硫酸钠 0.04 g/L、五水硫酸铜 0.8 g/L、镀液温度 80℃、施镀时间 2h。按照表 1 所示正交表 $L_9(3^4)$ 进行实验,以镀层沉积速率为考察指标。

1.4 测试表征

采用 VEGA 3 型扫描电子显微镜和 EPIPH-OT200 金相显微镜表征镀层的形貌;采用 MikroTest G6 型测厚仪测镀层厚度。采用 HV-5 维氏硬度计测试镀层的硬度,测试条件为载荷 5 kg、加载时间 10 s,每样品测 3 次,结果取平均值。采用 LK 2005 型电化学综合测试系统在 3.5% 的氯化钠溶液中测试塔菲尔曲线,测试溶液温度为室温,其中工作电极采用环氧树脂封样,流出边长 10 mm 的正方形区域供测试用,参数设置为极化电位范围 $-1 \sim 1 \text{ V}$,电位扫描速度为 5 mV/s 。按照《GB/T5270-2005 金属基体上的金属覆盖层附着力强度试验方法》,用锉刀实验来检测镀层的结合力,用 5 倍放大镜观察镀层是否有起、脱落等现象。根据《GB/T 5935-1986 轻工产品金属镀层的孔隙率测试方法》,用贴滤纸法测试镀层孔隙率。

2 结果与讨论

2.1 优选配方及工艺

按照表 1 所示实验组合进行实验,并测试每组实验镀层的沉积速率,结果如表 2 所示。由极差分析可知,各因素对沉积速率的影响顺序为: $D > B > A > C$ 。获得的最佳配方及工艺条件如下:硫酸镍 30.0 g/L、硫酸铜 0.8 g/L、次亚磷酸钠 30.0 g/L、十二烷基硫酸钠 0.04 g/L、氟化氢铵 14.0 g/L、硫脲 0.004 g/L、柠檬酸三钠 12.0 g/L、聚四氟乙烯 12.0 mL/L,镀液 pH 值 4.5,化学镀温度 80℃,施镀时间 2 h。按照该配方进行 3 组平行实验进行验证,镀层沉积速率可达 $178.64 \text{ g}/(\text{m}^2 \text{ h})$ 。

表 1 正交实验参数

Table 1 Orthogonal experimental parameters

水平	因素			
	A	B	C	D
	硫酸镍/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	柠檬酸三钠/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	PTFE/ ($\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
1	22.0	8.0	8.0	4.2
2	26.0	10.0	12.0	4.5
3	30.0	12.0	16.0	4.8

表 2 正交试验结果
Table 2 Results of the orthogonal experiment

水平	因素				沉积速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
	A (硫酸镍)	B (柠檬酸三钠)	C (PTFE)	D (pH 值)	
1	1	1	1	1	90.92
2	1	2	2	2	164.68
3	1	3	3	3	126.17
4	2	1	2	3	96.60
5	2	2	3	1	92.72
6	2	3	1	2	138.20
7	3	1	3	2	131.62
8	3	2	1	3	129.05
9	3	3	2	1	141.93
K1/3	127.26	106.38	119.39	108.52	
K2/3	109.18	128.82	134.40	144.83	
K3/3	134.2	135.43	120.27	117.27	
R	25.02	29.05	15.01	36.31	

2.2 镀层性能检测

2.2.1 外观及孔隙率分析

目视检查,结果表明制备的镀层表面光滑平整光滑,无裂纹、起泡、分层等缺陷,镀层质量较好。按照国标 GB/T5935-1986 规定测试镀层孔隙率,结果表明在 2 cm² 面积上共出现了一个蓝色的小圆点,即每平方厘米上仅有 0.5 个,说明镀层整体致密良好,镀层质量较好。

2.2.2 金相和 SEM 分析

采用金相显微镜和 SEM 对镀层进行形貌表征,结果如图 1 所示。可以看出,Q235 碳钢化学镀 Ni-P-Cu-PTFE 后,表面有很多胞状突起,颗粒均匀,但表面较为平整,整体起伏不大。这些胞状物是镀层在沉积过程的反应活性中心,能够在其表面吸附具有活性的氢原子,使 Ni²⁺、Cu²⁺ 和 H₂PO₂⁻ 在表面还原成 Ni、P 和 Cu 单质。随着反应进行最终形成连续的镀层。通过 SEM 照片可以看到镀层有很多黑色的 PTFE 颗粒,这些小颗粒夹杂在 Ni-P-Cu 镀层内,最终形成 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层^[17]。

2.2.3 EDS 和 XRD 分析

Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层的 EDS 分析结果如表 3 所示,其 XRD 衍射谱图如图 2 所示。由表 3 可知,镀层试样 Ni、P、Cu 和 F 的质量分数分别为 70.58%、

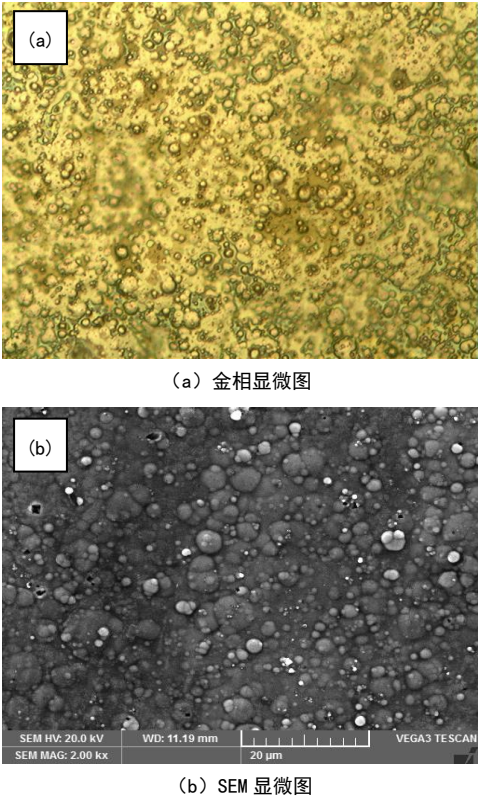


图 1 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层的金相图和 SEM 照片

Fig.1 Metallograph and SEM images of Ni-P-Cu-PTFE composite coating

10.17%、0.55%、1.16%，说明 PTFE 颗粒成功嵌入到镀层内。镀层的结构取决于 P 的含量，当 P 含量大于 12% 时镀层完全为非晶态。由图 2 可知，在衍射角 45° 左右出现漫散射的宽化峰，说明 Ni-P-Cu-PTFE 镀层呈非晶态结构。相关研究表明，镍、铜的原子半径和价电子数相似，且同为 FCC 结构，铜、磷原子能够在镍晶格中形成非晶过饱和固溶体，进而获得更加优异的耐蚀性能^[18]。

表 3 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层的 EDS 能谱定量结果

Table 3 Quantitative results of EDS of Ni-P-Cu-PTFE composite coating

元素	质量百分比/wt%	原子百分比/at%
Ni	70.58	40.22
P	10.17	10.98
Cu	0.55	0.29
O	3.40	7.11
F	1.16	2.03
C	14.14	39.36

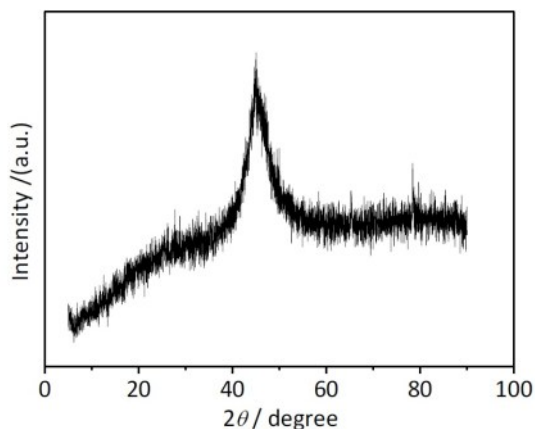


图 2 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of Ni-P-Cu-PTFE composite coating

2.2.4 镀层的耐蚀性

Q235 碳钢空白试样和 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 3 所示。由图 3 可知，在 3.5 % NaCl 溶液中镀层试样相比空白试样的腐蚀电位正移约 18.7 mV，腐蚀电位越正则耐蚀性能越好，这说明基体试件经化学镀 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层后耐蚀性明显增强。Ni-P-PTFE 复合镀层化学镀时通常加入一定量的 Cu，以便提高镀层的耐蚀性，其原因有几个方面^[19]：(1) 电极

电位越低的金属越容易被腐蚀，Cu 电位高于 Ni 电位，有利于提高镀层的整体电极电位；(2) Cu-Ni 形成腐蚀微电池，在镀层形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 钝化膜层，从而阻滞腐蚀的进行；(3) Cu 的加入可以细化晶粒，促进 Ni 和 P 形成 Ni_3P 相，起到弥散强化的作用，并能降低孔隙率，有效抑制腐蚀介质和基体的接触。

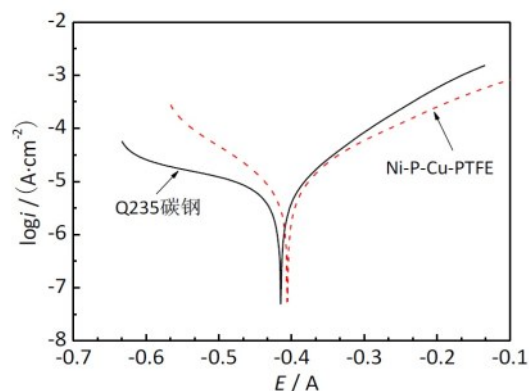


图 3 不同试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of different samples in 3.5% NaCl solution

2.2.5 镀层的硬度、厚度以及结合力

采用维氏硬度计测试 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层及 Q235 碳钢的硬度，其值分别为 207.93 HV 和 106.66 HV，可以看出镀层试件的硬度有明显提高，可以较好的保护碳钢基体。镀层厚度为 $43.8 \mu\text{m}$ ，厚度适中，且经锉刀实验后镀层无起皮和脱落现象，表明镀层与基体的结合力较好。

3 结论

(1) Q235 碳钢化学镀 Ni-P-Cu-PTFE 复合镀层的最佳配方及工艺条件为：硫酸镍 30.0 g/L、硫酸铜 0.8 g/L、次亚磷酸钠 30.0 g/L、氟化氢铵 14.0 g/L、十二烷基硫酸钠 0.04 g/L、硫脲 0.004 g/L、柠檬酸三钠 12.0 g/L、聚四氟乙烯 12.0 mL/L，镀液 pH 值 4.5，化学镀温度 80°C ，施镀时间 2 h。

(2) 在最佳配方及工艺条件下所得的 Ni-P-Cu-PTFE 镀层呈非晶态结构，镀层硬度可达 207.93 HV，且与基体的结合力良好。

参考文献

- [1] 宿辉,王慧文.镁合金化学镀镍的研究进展[J].电镀与涂饰,2018,37(9):411-417.

- Su H, Wang H W. Progress in research of electroless nickel plating on magnesium alloys[J]. *Electroplating & Finishing*, 2018, 37(9):411-417 (in Chinese).
- [2] 王伟龙, 房婷, 逢旭光, 等. 化学镀 Ni-P 合金镀层在低温模拟海水中的腐蚀性能[J]. *电镀与环保*, 2019, 39(3):22-25.
- Wang W L, Fang T, Pang X G, et al. Corrosion resistance of electroless Ni-P alloy coating in simulated seawater at low temperature [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2019, 39(3):22-25 (in Chinese).
- [3] Balaraju J N, Seshadri S K. Synthesis and corrosion behavior of electroless Si_3N_4 composite coatings[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17(15):1297-1299.
- [4] Hu R, Su Y, Liu Y, et al. Deposition process and properties of electroless Ni-P- Al_2O_3 composite coatings on magnesium alloy [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1):198.
- [5] 蒋焯, 陈可, 邓倩云, 等. 混合稀土对化学镀 Ni-P- Al_2O_3 的影响[J]. *电镀与环保*, 2019, 39(3):41-44.
- Jiang Y, Chen K, Deng Q Y, et al. Influence of mixed rare earth on electroless Ni-P- Al_2O_3 plating[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2019, 39(3):41-44 (in Chinese).
- [6] Li S Y, Liu Y C, Zhu R B, et al. Corrosion and oxidation resistance of electroless Ni-P- Al_2O_3 composite coatings on carbon steel[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2010, 34-35(1):831-835.
- [7] Vasile M, Enikó V, Gina G I. Corrosion behavior in different environments of Ni-P and Ni-P- Al_2O_3 composite coatings by electroless deposition on steel strips surfaces [J]. *Revista Romana de Materiale*, 2016, 46(2):204-209.
- [8] 董帅峰, 李伟, 刘平, 等. Ni-P 过渡层沉积时间和 PTFE 浓度对 Ni-P-PTFE 复合镀层的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(3):579-585.
- Dong S F, Li W, Liu P, et al. Effects of Ni-P deposition time and PTFE concentration on Ni-P-PTFE composite coatings[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(3):579-585 (in Chinese).
- [9] Valentini R, Cavaliere P, Valerini D. Nanoindentation and scratch behaviour of Ni-P electroless coatings [J]. *Tribology Materials Surfaces & Interfaces*, 2019, 4:1-11.
- [10] Rattanawaleedirojn P, Saengkiattiyut K, Boonyongmaneerat Y, et al. Factors affecting on the corrosion resistance of electroless Ni-Zn-P coated steel[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 751:125-130.
- [11] Sribalaji M, Rahman O S, Tapas L, et al. Nanoindentation and nanoscratch behavior of electroless deposited nickel-phosphorous coating[J]. *Tribology Materials Surfaces & Interfaces*, 2016, 177:220-228.
- [12] Ankita S, Ajay K. S. Electroless Ni-P and Ni-P- Al_2O_3 nanocomposite coatings and their corrosion and wear resistance [J]. *Central European Journal of Engineering*, 2011, 1(3):234-243.
- [13] Abhijit B, Suman K D, Prasanta S. A comparative study in microstructural and tribological aspects of phosphorus enriched electroless Ni-P and Ni-P-Cu coating[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 19(2):403-408.
- [14] Mousavi S H, Sabzi M, Roghani Z M, et al. The influence of pH, rotating speed and Cu content reinforcement nano-particles on wear/corrosion response of Ni-P-Cu nanocomposite coatings[J]. *Tribology International*, 2018, 127:108-121.
- [15] Zuleta A A, Correa E, Castaño J G, et al. Study of the formation of alkaline electroless Ni-P coating on magnesium and AZ31B magnesium alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 321:309-320.
- [16] Valentini R, Cavaliere P, Valerini D. Nanoindentation and scratch behaviour of Ni-P electroless coatings [J]. *Tribology Materials Surfaces & Interfaces*, 2019, (4):1-11.
- [17] 周晖, 张伟文, 温庆平, 等. Ni-P-PTFE 复合镀层结构及性能的研究[J]. *真空与低温*, 2002, 8(1):22-27.
- Zhou H, Zhang W P, Wen Q P, et al. Researches on structure and performance of electroless Ni-P-PTFE composites[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2002, 8(1):22-27 (in Chinese).
- [18] 蔡毅仁, 王旭东, 刘俊珺, 等. 镁合金化学镀 Ni-Cu-P/Ni-P 复合镀层及腐蚀防护机理研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(3):47-52.
- Cai Y R, Wang X D, Liu J J, et al. Electroless Ni-Cu-P/Ni-P composite coatings on magnesium alloys and anti-corrosion mechanisms[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(3):47-52 (in Chinese).
- [19] 杨玉明, 李伟, 刘平, 等. 铜掺杂 Ni-P-PTFE 涂层的微观结构、耐腐蚀性和力学性能[J]. *功能材料*, 2018, 49(7):7082-7087.
- Yang Y M, Li W, Liu P, et al. Microstructures, corrosion resistance and mechanical properties of Ni-Cu-P-PTFE composite coatings[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(7):7082-7087 (in Chinese).