

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.11.003

# 硝酸镧浓度对汽车模具导柱化学镀 Ni-P/PTFE 复合镀层性能的影响

韩二锋\*, 姚斌

(浙江农业商贸职业学院 汽车技术系, 浙江 绍兴 312088)

**摘要:** 将稀土以硝酸镧形式加入镀液中, 在汽车模具导柱较常用的材料 20# 钢表面化学镀 Ni-P/PTFE 复合镀层, 考察了硝酸镧浓度对复合镀层形貌、成分和耐磨性的影响。结果表明, 硝酸镧浓度对复合镀层形貌、成分和耐磨性都有一定影响。与不加硝酸镧时制备的复合镀层相比, 加入硝酸镧后制备的复合镀层中 PTFE 颗粒含量随着硝酸镧浓度增加 (15~50 mg/L) 而增多, 其耐磨性逐步改善, 磨损后表面的磨痕明显变浅。但是随着硝酸镧浓度从 50 mg/L 继续增加到 70 mg/L, 复合镀层中 PTFE 含量减少, 其耐磨性变差, 磨损程度加重。硝酸镧浓度为 50 mg/L 时制备的复合镀层形貌质量和耐磨性最好, 其摩擦系数和磨损率都是最低, 分别为 0.17%、4.5%, 磨损程度最轻。

**关键词:** 耐磨性; Ni-P/PTFE 复合镀层; 化学镀; 硝酸镧浓度; 汽车模具导柱

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

## Effect of Concentration of Lanthanum Nitrate on the Properties of Ni-P/PTFE Composite Coatings Prepared by Electroless Plating on Guide Pillar of Automobile Mould

HAN Erfeng\*, YAO Bin

(Department of Automotive Technology, Zhejiang Agricultural Business College, Shaoxing 312088, China)

**Abstract:** The rare earth was added to the plating bath in the form of lanthanum nitrate, Ni-P/PTFE composite coatings on the surface of 20# steel which was commonly used for guide pillar of automobile mould were prepared by electroless plating, and the effect of concentration of lanthanum nitrate on the morphology, component and wear resistance of composite coating was investigated. The results showed that the concentration of lanthanum nitrate has a certain influence on the morphology, composition and wear resistance of composite coatings. Compared with the composite coating prepared without lanthanum nitrate, the content of PTFE particles in composite coatings was increased with the increase of the concentration of lanthanum nitrate from 15 mg/L to 50 mg/L. The wear resistance of composite coatings was gradually improved, and the surface wear marks became significantly shallower. However, when the concentration of lanthanum nitrate increase from 50 mg/L to 70 mg/L, the wear resistance of composite coatings became worse and the wear degree became serious due to the decrease of the content of PTFE parti-

收稿日期: 2020-06-02

修回日期: 2020-06-20

通信作者: 韩二锋, erfeng.han@vip.163.com

cles in composite coatings. When the concentration of lanthanum nitrate was 50 mg/L, the composite coating has the best morphology quality, and exhibits the best wear resistance with lowest friction coefficient and wear rate of 0.17% and 4.5%, respectively. Moreover, the wear degree of the composite coating was the lightest.

**Keywords:** wear resistance; Ni-P/PTFE composite coating; electroless plating; concentration of lanthanum nitrate; guide pillar of automobile mould

汽车上很多钣金零件的批量加工都借助于汽车模具来实现,导柱是汽车模具中起导向和支撑作用的重要零件,用于保证凸模与凹模以精确的位置对合。导柱与导套组合使用,在汽车模具工作时两者进行相对运动,由于使用频率很高,要求导柱应具有较高的强度、良好的韧性和耐磨性<sup>[1]</sup>。为了保证较高的强度和良好的韧性,往往对导柱进行调质处理。而为了保证良好的耐磨性,需要进行表面处理。

化学镀是常用的表面处理技术,化学镀层的耐磨性良好,而且其厚度均匀性基本上不受零件形状的限制,可以通过控制化学镀层厚度来保证尺寸公差,因此很适合作为表面耐磨层<sup>[2]</sup>。Ni-P 合金镀层是应用最为普遍的化学镀层,但在对耐磨性有较高要求的应用场合,单一 Ni-P 合金镀层已经无法满足要求。为了进一步改善 Ni-P 合金镀层的耐磨性,许多学者致力于 Ni-P 基复合镀层的研究<sup>[3]</sup>,将 SiC、SiO<sub>2</sub>、WC、CBN 等硬质颗粒或 MoS<sub>2</sub>、聚四氟乙烯(Poly tetra fluoroethylene,简称为 PTFE)、石墨等具有自润滑性能的软质颗粒加入化学镀溶液中,使颗粒与 Ni-P 合金镀层共沉积得到多种具有良好耐磨性的 Ni-P 基复合镀层。其中,研究较多的是 Ni-P/PTFE 复合镀层。

相关研究表明,将适量稀土加入镀液中有助于改善镀液的稳定性,并促进 PTFE 颗粒通过共沉积进入 Ni-P 合金镀层中<sup>[4,5]</sup>,从而得到具有更好性能的 Ni-P/PTFE 复合镀层。然而,稀土过量会降低 Ni-P/PTFE 复合镀层的性能。因此在添加了稀土的镀液体系中,稀土浓度是重要因素。目前不少学者研究了稀土浓度对 Ni-P/PTFE 复合镀层形貌、结构、硬度、耐蚀性和防垢性的影响,而稀土浓度对

Ni-P/PTFE 复合镀层耐磨性的影响研究较少,现有为数不多的研究主要针对添加稀土对 Ni-P/PTFE 复合镀层耐磨性的影响,未进一步研究稀土浓度对 Ni-P/PTFE 复合镀层耐磨性的影响。Ni-P/PTFE 复合镀层具有美好的应用前景,进一步改善其耐磨性具有重要意义。笔者将稀土以硝酸镧形式加入镀液中,在汽车模具导柱较常用的材料 20# 钢表面化学镀 Ni-P/PTFE 复合镀层,并考察了硝酸镧浓度对汽车模具导柱化学镀 Ni-P/PTFE 复合镀层形貌、成分和耐磨性的影响,旨在进一步改善 Ni-P/PTFE 复合镀层的耐磨性。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

将 20# 钢制成 42 mm×20 mm×2 mm 的试样,并在试样边缘处钻孔。准备好的试样进行如下处理:抛光→碱洗脱脂(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10 g/L+NaOH 5 g/L+Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 25 g/L)→酸洗活化(10% HCl)→温水冲洗→热风吹干。

### 1.2 实验方法

按表 1 所示的配方配制镀液,选用 PTFE 水性分散液,其中 PTFE 颗粒含量为 60~70%。将 PTFE 水性分散液缓慢倒入镀液中,先磁力搅拌 3 h,接着超声波震荡 1 h。经过处理后,PTFE 颗粒更均匀地分散在镀液中。然后按照不同浓度标准(15、30、50 和 70 mg/L),将硝酸镧(分子式为 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)加入镀液中,充分搅拌镀液使硝酸镧完全溶解。处理后的试样用不锈钢弯钩悬挂,完全浸入配好的镀液中,随即进行化学镀。施镀时间为 1.5 h,在施镀过程中,镀液温度始终控制在(76±0.5)℃。同时不间断搅拌镀液,搅拌速度控制在 400 r/min。

表1 化学镀Ni-P/PTFE复合镀层的镀液配方

Tab.1 Bath formula for electroless plating of Ni-P/PTFE composite coating

名称	浓度/(g·L <sup>-1</sup> )
硫酸镍	20~24
次亚磷酸钠	24~30
柠檬酸	16~20
醋酸钠	12~16
十二烷基硫酸钠	0.05~0.06

### 1.3 测试方法

采用蔡司EVO18型扫描电子显微镜观察复合镀层形貌,对复合镀层的表面状况进行表征。采用能谱仪对复合镀层进行成分分析,得到F元素质量分数,通过换算得到复合镀层中PTFE颗粒含量。

采用自制的摩擦磨损实验仪在不加任何润滑油的条件下进行摩擦实验,摩擦副分别为GCr15轴承钢球、复合镀层,摩擦副之间发生相对运动产生摩擦力矩,被传感器采集到并经后续处理得到摩擦系数。实验条件为:法向载荷为3 N,摩擦行程为10 mm。采用JA203H型电子天平称量复合镀层试样磨损前的质量,记为 $M_0$ 。磨损后清理磨屑,称量复合镀层试样的质量,记为 $M_1$ 。同时采用扫描电子显微镜观察复合镀层磨损后的形貌。根据公式(1)计算复合镀层磨损率 $W_r$ 。

$$W_r = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 硝酸镧浓度对复合镀层成分的影响

在不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层中都检测到Ni、P、C、F四种元素,图1所示为硝酸镧浓度30 mg/L下制备的复合镀层能谱图。C和F元素的存在说明一定量的PTFE颗粒通过共沉积进入复合镀层中,但是未检测到La元素。有少数学者认为,稀土元素不会与Ni、P元素共沉积而进入镀层中<sup>[6]</sup>。多数学者则认为,加入镀液中的稀土量太少导致在镀层中未检测到稀土元素<sup>[7,8]</sup>。尽管如此,这并不意味着硝酸镧在化学镀Ni-P/PTFE复合镀层的过程中未发挥其应有的作用。

图2所示为不同硝酸镧浓度下制备的复合镀

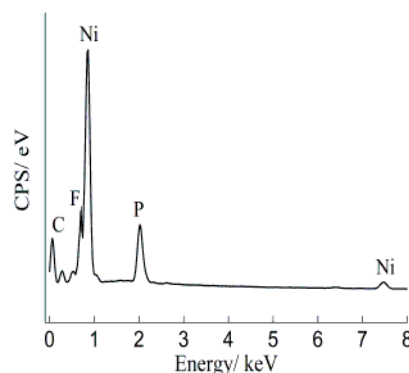


图1 硝酸镧浓度50 mg/L下制备的复合镀层的能谱图

Fig.1 Energy spectra of the composite coating prepared with 50 mg/L lanthanum nitrate

层中PTFE颗粒含量。随着硝酸镧浓度从15 mg/L增加到50 mg/L,复合镀层中PTFE颗粒含量明显升高,最高达到13%左右。但是随着硝酸镧浓度从50 mg/L继续增加到70 mg/L,复合镀层中PTFE颗粒含量反而呈减少的趋势。由此得知,适量的硝酸镧对PTFE颗粒进入复合镀层中起到促进作用。其原因在于:一方面,硝酸镧极易吸附于基体表面固有的缺陷处,起到降低表面活化能的效果,使游离态金属离子的还原和沉积速率加快。另一方面,硝酸镧作为一种稀土化合物具有较好的络合性能和助催化作用,使镀液中游离态金属离子的浓度增加,同时促进游离态金属离子向基体表面迁移并发生还原反应。正是这两方面的共同作用,将物理吸附在基体表面的PTFE颗粒更快地包覆在镀层中。因此,适量的硝酸镧促使复合镀层中PTFE颗粒含量升高。

### 2.2 硝酸镧浓度对复合镀层形貌的影响

图3所示为不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层形貌。不加硝酸镧时,复合镀层表面能观察到不均匀的胞状凸起和条状沟壑。加入硝酸镧后,复合镀层的形貌发生变化。随着硝酸镧浓度从15 mg/L增加到50 mg/L,复合镀层表面的胞状凸起和条状沟壑变得平缓,表面逐渐趋于平整。其原因在于:硝酸镧作为一种稀土化合物极易吸附在基体表面固有的缺陷处,使基体表面形成很多较均匀的形核



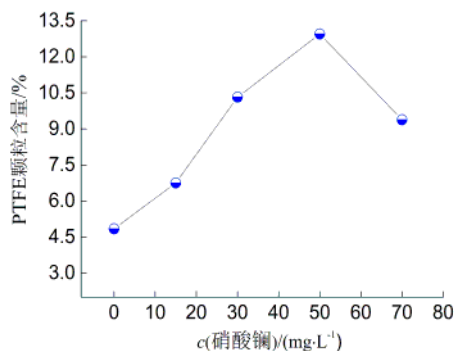


图 2 不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层中 PTFE 颗粒含量

Fig.2 Content of PTFE particles in the composite coatings prepared with different concentration of lanthanum nitrate

质点,促使结晶致密化,进而改善了复合镀层形貌<sup>[9]</sup>。另外,适量的硝酸镧还可以抑制镀液的自发分解,降低镀液中固体杂质进入复合镀层中的几率,同样也有利于改善复合镀层形貌。

但是随着硝酸镧浓度从 50 mg/L 继续增加到 70 mg/L,复合镀层表面的胞状凸起相对高度有增加的趋势,表面变得粗糙,这表明硝酸镧浓度超过一定限度会对复合镀层产生不利影响。原因是硝酸镧过量造成过度吸附而遮盖住基体表面的形核质点,一定程度上阻碍了催化反应<sup>[10]</sup>,从而使复合镀层形貌变差。总体来看,硝酸镧浓度为 50 mg/L 时制备的复合镀层表面较为平坦,形貌质量最佳。

### 2.3 硝酸镧浓度对复合镀层耐磨性的影响

#### 2.3.1 硝酸镧浓度对复合镀层摩擦系数的影响

图 4 所示为不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层摩擦系数。不加硝酸镧时,复合镀层的摩擦系数最高,接近于 0.30。加入硝酸镧后,随着硝酸镧浓度从 15 mg/L 增加到 50 mg/L,摩擦系数从 0.26 减小到约 0.17,表明复合镀层的耐磨性逐步改善。其原因在于:适量的硝酸镧促进 PTFE 颗粒进入复合镀层中,使复合镀层中 PTFE 颗粒含量增多。众所周知,PTFE 颗粒具有很低的摩擦系数<sup>[11]</sup>。当 PTFE 颗粒弥散分布在复合镀层中,在摩擦过程中受到挤压作用会转移到摩擦副之间形成一层固体润滑膜,这层膜使摩擦副之间不容易发生粘着,起到减摩润滑

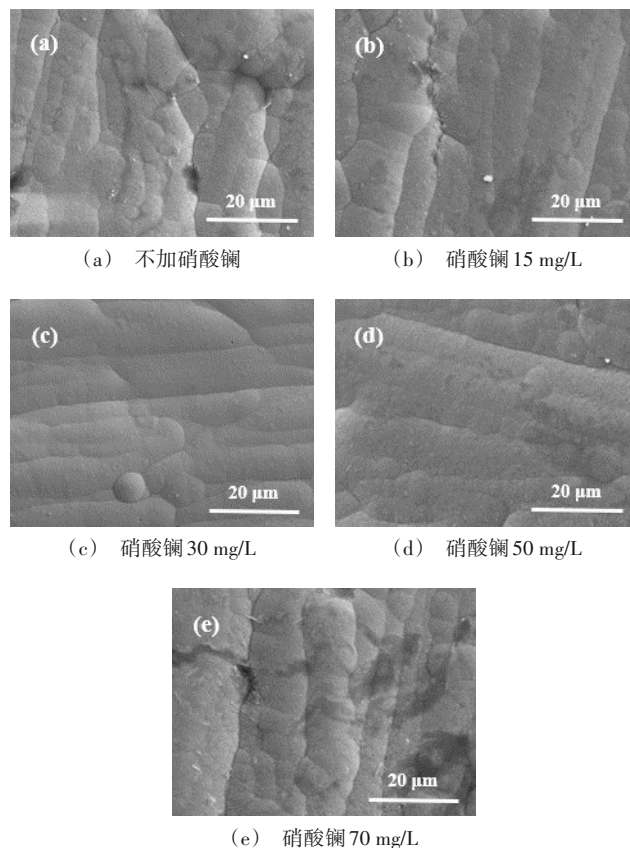


图 3 不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层形貌

Fig.3 Morphology of the composite coatings prepared with different concentration of lanthanum nitrate

作用<sup>[12]</sup>。可以认为,复合镀层中 PTFE 颗粒含量越多,减摩作用越显著,故复合镀层的摩擦系数越低。但是随着硝酸镧浓度从 50 mg/L 增加到 70 mg/L,摩擦系数反而呈增大的趋势,表明复合镀层的耐磨性变差。

#### 2.3.2 硝酸镧浓度对复合镀层磨损率的影响

图 5 所示为不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层磨损率。不加硝酸镧时,复合镀层的磨损率最高,超过 7.0%。加入硝酸镧后,随着硝酸镧浓度从 15 mg/L 增加到 50 mg/L,磨损率明显降低,从 6.0% 左右降到 4.5%。磨损率降低是复合镀层耐磨性改善的表现,磨损率越低,复合镀层表面磨损程度越轻,耐磨性越好。但是随着硝酸镧浓度从 50 mg/L 继续增加到 70 mg/L,磨损率反而呈升高的趋势,从 4.5% 升高到 5.5% 左右。一般来说,磨损率越高,局

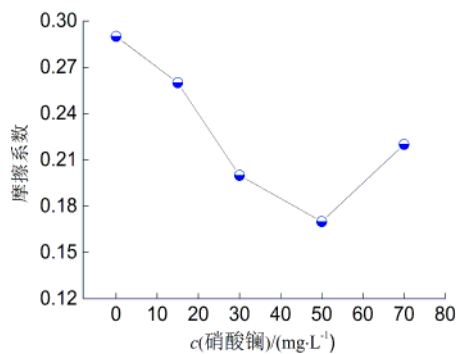


图4 不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层摩擦系数

Fig.4 Friction coefficient of the composite coatings prepared with different concentration of lanthanum nitrate

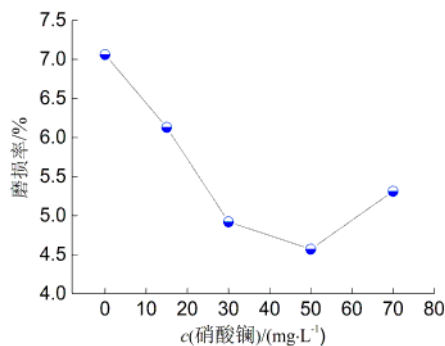


图5 不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层磨损率

Fig.5 Wear rate of the composite coatings prepared with different concentration of lanthanum nitrate

部磨损或均匀磨损越严重,这是复合镀层耐磨性变差的表现。

### 2.3.3 硝酸镧浓度对复合镀层磨损率的影响

图6所示为不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层磨损后形貌。不加硝酸镧时,复合镀层磨损后表面能观察到较深的磨痕,磨屑较多且局部堆积。加入硝酸镧后,随着硝酸镧浓度从15 mg/L增加到50 mg/L,复合镀层表面的磨痕明显变浅且磨屑减少,证实了适量的硝酸镧促使复合镀层中PTFE颗粒含量增多,PTFE颗粒的减摩润滑效果逐步显现,减轻了复合镀层的磨损程度。但随着硝酸镧浓度从50 mg/L继续增加到70 mg/L,由于硝酸镧过量使复合镀层中PTFE颗粒减少,起不到显著的减摩润滑作用,所以复合镀层的磨损程度呈加重的趋势。

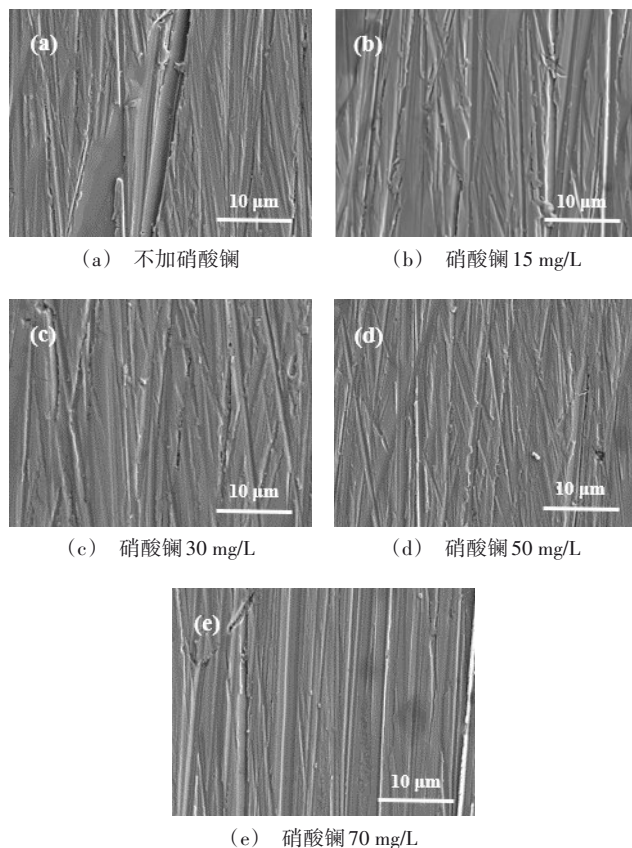


图6 不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层磨损后的形貌

Fig.6 Wear morphology of the composite coatings prepared with different concentration of lanthanum nitrate

## 3 结论

(1)硝酸镧浓度对复合镀层形貌、成分和耐磨性都有一定影响,在不同硝酸镧浓度下制备的复合镀层成分均为Ni、P、C和F元素,不含La元素。适量的硝酸镧有利于改善复合镀层形貌,并促使复合镀层中PTFE颗粒含量增多,在摩擦过程中PTFE颗粒起到减摩润滑作用,降低了摩擦系数和磨损率,减轻了复合镀层磨损程度。

(2)硝酸镧浓度从15 mg/L增加到50 mg/L,复合镀层中PTFE颗粒含量明显升高,最高达到13%左右,复合镀层的形貌质量和耐磨性逐步改善。但是随着硝酸镧浓度从50 mg/L继续增加到70 mg/L,硝酸镧过量在一定程度上阻碍了催化反应,使复合

镀层中PTFE颗粒含量减少,复合镀层的形貌和耐磨性变差。硝酸镧浓度为50 mg/L时制备的复合镀层形貌质量和耐磨性最好。

## 参考文献

- [1] 王鑫,张耀虎. 汽车零件冲压模具用导柱表面Ni-SiO<sub>2</sub>纳米复合镀层的耐磨性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(6):66-69.  
Wang X, Zhang Y H. Wear resistance of Ni-SiO<sub>2</sub> nano-composite coating electrodeposited on surface of guide pillar of stamping die for automobile parts[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2017, 40(6): 66-69 (in Chinese).
- [2] 刘宏,卞建胜,李莎,等. 化学镀镍磷基合金镀层耐磨性的研究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(4):91-94.  
Liu H, Bian J S, Li S, et al. Current statues of the wear resistance of electroless Ni-P based alloy plating[J]. Surface Technology, 2012, 41(4):91-94 (in Chinese).
- [3] Dursun E, Ferhat B. Preparation and characterization of electroless Ni-B/nano-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and CuO composite coatings[J]. Bulletin of Materials Science, 2015, 38(3): 761-768.
- [4] 何旭,付传起,杨萍,等. 稀土铈对化学镀Ni-P-PTFE复合镀层防垢性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 20: 2923-2926.  
He X, Fu C Q, Yang P, et al. Effect of cerium concentration on the antifouling of electroless Ni-P-PTFE composite coatings [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 20: 2923-2926 (in Chinese).
- [5] Liu D Y, Li L G, Liu L S. Effect of rare earth cerium on the synthesis and wear-resistance of electroless Ni-P-PTFE coatings [J]. Advanced Materials Research, 2013, 750-752:1996-2002.
- [6] Ashassi S H, Moradi H M, Hosseini M G. Effect of Rare Earth (Ce, La) Compounds in the electroless bath on the plating rate, bath stability and microstructure of the nickel-phosphorus deposits [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9): 1615-162.
- [7] 沈岳军,刘定富,施力匀,等. 稀土对碳钢表面纳米TiO<sub>2</sub>化学复合镀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(12):84-90.  
Shen Y J, Liu D F, Shi L J, et al. Effect of rare earth on properties of electroless nano-TiO<sub>2</sub> composite coating on carbon steel surface [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(12): 84-90 (in Chinese).
- [8] 任志华,田立朋. 稀土元素对酸性化学镀镍的影响[J]. 中国表面工程, 2012, 25(4):79-83.  
Ren Z H, Tian L P. Effect of rare earth elements on electroless plating of Ni with acidic bath [J]. China Surface Engineering, 2012, 25(4): 79-83 (in Chinese).
- [9] Zhou X W, Shen Y F, Jin H M, et al. Microstructure and depositional mechanism of Ni-P coatings with nanoceria particles by pulse electrodeposition [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2012, 22:1981-1988.
- [10] 丁杰,张本革,闫明珍,等. 添加稀土元素对Ni-P/PVDF化学复合镀层耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(2):123-126.  
Ding J, Zhang B G, Yan M Z, et al. Effect of rare earth on corrosion resistance of electroless Ni-P/PVDF platings [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(2): 123-126 (in Chinese).
- [11] 张尚文. PTFE颗粒的表面改性及其在复合镀层中的应用[D]. 南京:南京航空航天大学, 2015.
- [12] Jia Y L, Wan H Q, Chen L, et al. Effects of nano-LaF<sub>3</sub> on the friction and wear behaviors of PTFE-based bonded solid lubricating coatings under different lubrication conditions [J]. Applied Surface Science, 2016 (382): 73-79.