

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.07.001

Ni-PTFE 复合镀层的制备及其摩擦学性能研究

易超, 黄巍, 靳广虎*, 黄梁, 宋宜强

(南京航空航天大学直升机传动技术国家级重点实验室, 江苏 南京 210016)

摘要: 采用复合共沉积方法, 研制了基于紫铜基体的 Ni-PTFE(镍-聚四氟乙烯)复合镀层。在镀液中 PTFE 的分散性研究的基础上, 考虑 PTFE 悬浮量对复合镀层的影响, 开展了对单一 Ni 镀层以及 Ni-PTFE 复合镀层摩擦学性能研究。研究表明: 相对 Ni 镀层而言, Ni-PTFE 复合镀层具有很好的减摩效果。Ni 镀层的摩擦系数为 0.7, Ni-PTFE 复合镀层的摩擦系数为 0.22, 仅为镍镀层的 32% 左右; 此外, Ni-PTFE 复合镀层的磨损小, 耐磨性能优异。其中, 添加 (20 mL/L) PTFE 的复合镀层综合性能最优。

关键词: 复合共沉积; Ni-PTFE 复合镀层; 减摩性; 耐磨性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Study on the Preparation and Tribological Properties of Ni-PTFE Composite Coating

YI Chao, HUANG Wei, JIN Guanghu*, HUANG Liang, SONG Yiqiang

(National Key Laboratory of Helicopter Transmission Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: A composite co-deposition method was used to prepare a Ni-PTFE composite coating on the copper substrate. Based on the research on the dispersion of PTFE in the plating solution, the influence of PTFE suspension on the composite coating is considered. The tribological properties of single Ni coating and Ni-PTFE composite coating are studied. The results of the study are that the Ni-PTFE composite coating on the surface has a good anti-friction effect compared with the Ni coating. The coefficient of friction of the Ni coating is 0.7, and the coefficient of friction of the Ni/PTFE composite coating is 0.22, which is only about 32% of that of the pure nickel coating. At the same time, the wear is lighter, showing excellent wear resistance, the composite coating with (20 mL/L) PTFE has the best overall performance.

Keywords: composite co-deposition; Ni-PTFE composite coating; anti-friction; abrasion resistance

摩擦磨损与腐蚀是金属材料表面破坏的两种最主要的形式之一。与发达国家相比,我国金属材料及其零部件的摩擦磨损与腐蚀损坏情况十分严重,在金属材料的防护与应用性研究方面仍存在相当大

的差距。因此,研究如何提高金属材料防腐蚀性能和摩擦磨损性能等表面处理新技术对于机器设备寿命的延长、工作的稳定性、以及综合性能的提高具有深远的意义。

收稿日期: 2021-06-17

修回日期: 2021-11-02

作者简介: 易超(1995—),男,硕士研究生,Email: 1414038823@qq.com

*通信作者: 靳广虎,男,副教授,博士,研究方向为机械传动、结构强度、动力学,Email: meeghjin@nuaa.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51975273)

表面处理技术不仅广泛应用于重要零件的防腐蚀和装饰上,在重要零件的修复上也得到了广泛应用,如用于汽车的汽缸、轴类件、泵类、飞轮机叶片、火箭推进器管道、飞机压缩机叶片的修复等^[1]。电镀是一种重要的表面处理技术,广泛应用于航空、航天、船舶等工业领域中^[2]。复合共沉积是在原电镀液的基础上加入不溶性固体粒子,沉积过程中可以嵌入到镀层中,从而获得具有较强的耐蚀性、耐磨性及低摩擦系数等优点的复合镀层^[3]。PTFE(聚四氟乙烯)具有超低摩擦系数、抗黏附性、疏水性、耐温性和耐蚀性等^[4]。使用复合共沉积的方法将PTFE微粒加入镀镍液中可获得Ni-PTFE复合镀层,这种镀层材料具有低摩擦系数、耐腐蚀、耐磨损、抗黏附、抗咬合等优良的性能^[5]。

Chanqi等^[6]研究了稀有元素铈(Ce)对化学镀Ni-P-PTFE复合镀层防腐性能的影响,研究表明,铈溶度在一定范围内可以提高PTFE含量从而降低腐蚀速率增强复合镀层耐腐蚀性能;Huang等^[7]开展了Ni-PTFE复合涂层生物防污方面的研究,研究表明,Ni-PTFE复合涂层可以通过减少生物膜形成从而改善食品安全提高食品流水线的安全性;Tan等^[8-9]开展了高温环境下对复合共沉积制备的Ni-PTFE纳米复合涂层的水润湿性的研究,结果表明,在高达400℃时仍然保持超疏水性;Karaguiozova等^[10]开展了基于化学镀Ni-P镀层和Ni-P-PTFE复合镀层的研究,并考虑了温度、pH等对PTFE掺入量的影响,并测量了不同镀层的显微硬度、耐磨性能和动摩擦系数。

鉴于Ni-PTFE镀层的优异性能,本文采用复合共沉积电镀技术,研制了基于紫铜基上的Ni-PTFE镀层,探索了PTFE悬浮量对复合镀层的影响,开展了复合镀层的摩擦系数和耐磨性能分析,为航空花键等零部件的表面抗摩擦磨损性能提供理论支持和实验依据。

1 实验

1.1 实验装置

实验使用500 mL烧杯为电镀槽,阴、阳极材料分别使用厚度为3 mm直径为30 mm紫铜片和

30 mm×30 mm×2 mm镍片,极板间距为30 mm。电源采用WYJ22直流稳压电源;转速由85-2A型恒温磁力搅拌器控制。

1.2 镀液组成及工艺参数

镀液组成:六水合硫酸镍200 g/L、六水合氯化镍45 g/L、硼酸40 g/L、十二烷基硫酸钠0.5 g/L、1,4丁炔二醇0.4 g/L、糖精钠1 g/L(为了减少影响因素,所使用试剂均为分析纯,并使用去离子水配制镀液);PTFE乳液(质量分数60%)含量10~30 mL/L(乳液使用硼酸充分酸化,以获得稳定悬浮的PTFE);阳离子表面活性剂适量。

根据前期的预实验使用如下的工艺参数:阴极电流密度为1 A/dm²,pH 4.5~5.5,镀液温度室温18~25℃,搅拌速度450 r/min,沉积时间120 min。为使PTFE微粒均匀充分的分散于电镀液中,电镀前采用超声波分散30 min,再搅拌1 h。

电镀前预处理:粗砂纸打磨→细砂纸打磨→抛光机抛光3 min→蒸馏水超声清洗3 min→丙酮超声清洗2 min去油→用30℃体积分数为10%的稀盐酸酸洗活化→95%酒精超声清洗2 min→吹干备用。

1.3 复合镀层的检测

采用型号为VHX-600数码显微镜观察纯Ni镀层,以及添加三种不同PTFE含量的复合镀层的表面形貌;采用扫描电子显微镜及能谱分析仪测量Ni/PTFE复合镀的PTFE颗粒分布情况及含量;采用显微硬度计测定镀层的显微硬度;采用自制的销盘摩擦磨损试验机(如图1所示)测试其摩擦系数与耐磨性能。

采用销盘摩擦磨损试验机开展镀层的摩擦系数测试,上试样为Φ4.9 mm的GCr15钢球;下试样为制备的Ni、Ni-PTFE复合镀层及PTFE板;施加载荷为2 N;转速为100 r/min;旋转半径为10 mm;实验时间为30 min。镀层的磨损试验条件为:上试样为Φ4.9 mm的GCr15钢球;下试样为制备Ni、Ni-PTFE复合镀层及PTFE板;施加载荷分别为2 N,4 N,6 N;转速为100 r/min,旋转半径为10 mm;实验时间为30 min。采用Nano-map 500 Ls型非接触式三维轮廓仪测得磨痕宽度和深度。

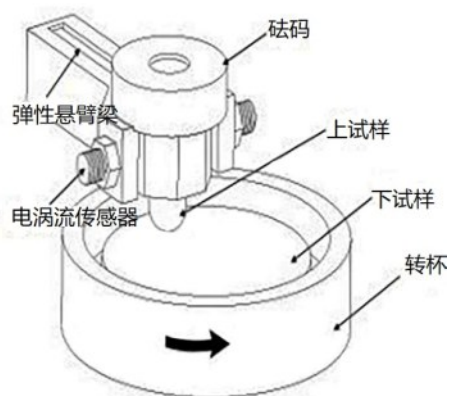


图1 摩擦磨损试验机示意图

Fig.1 Schematic diagram of friction and wear testing machine

2 结果与分析

2.1 表面形貌

不含 PTFE 的普通镍镀层和含 PTFE (含量 10 mL/L~30 mL/L 依次增加)的复合镀层表面形貌分别如图 2(a)~(d)所示。由图可见,不含 PTFE 镀层的形貌平整光滑,PTFE 含量不同的镀层表面形貌有所不同。其中 PTFE 含量为 10 mL/L 的镀层含量较低;PTFE 含量为 20 mL/L 的镀层 PTFE 分布均匀且致密,且团聚现象较轻;PTFE 含量为 30 mL/L 的镀层团聚现象较为严重,在表面覆盖了一层极薄的 PTFE 膜。可见,PTFE 颗粒含量差异会改变镍沉积方式,使得表面形貌照片有所不同。

2.2 断面形貌及镀层厚度

采用数码显微镜观测镀层断面形貌及镀层厚度,将断面放大 2000 倍,其中 Ni 镀层和 PTFE 添加量为 20 mL/L 的复合镀层的断面形貌如图 3。断面形貌图表明:镀层内镶嵌有大量 PTFE 颗粒;表层有未被完全嵌入的 PTFE,增加了表面粗糙度;PTFE 的加入增加了镀层厚度。镀层厚度与 PTFE 添加量关系曲线如图 4 所示。

2.3 扫描电镜与能谱分析

采用扫描电镜,将 Ni-PTFE 复合镀层放大 50000 倍,获得了 PTFE 添加量分别为 10 mL/L、20 mL/L 和 30 mL/L 的 Ni-PTFE 复合镀层扫描电镜图,如图 5 所示。扫描电镜图表明:Ni-PTFE 复合镀层均匀且致密地分布着一些小黑点,且被亮色组织

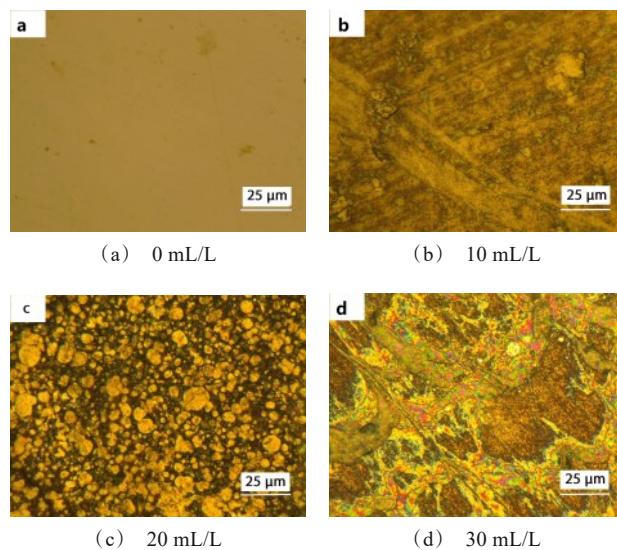


图2 不同 PTFE 添加量制备镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of coating with different PTFE additions

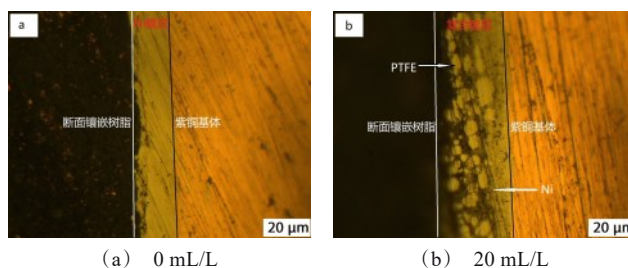


图3 镀层断面形貌

Fig.3 Section morphology of the coating

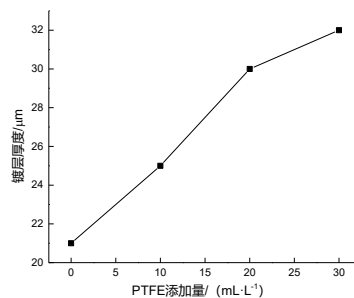
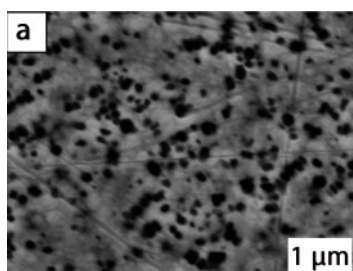


图4 镀层厚度与 PTFE 添加量关系曲线

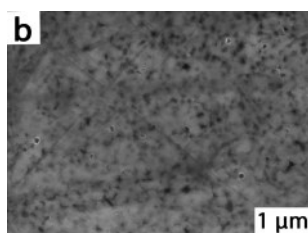
Fig.4 Relationship curve between coating thickness and PTFE addition

包围着。根据 Wang^[11]的分析,由于 PTFE 微粒的绝缘性,以及未进行喷金处理,因此小黑点(即不导电点)所对应的是复合镀层中的 PTFE 微粒,亮色的组

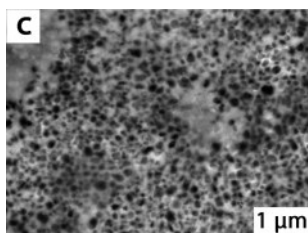
织所对应的是导电性优良的基质金属Ni。这表明PTFE微粒的确均匀地分布于复合镀层中。由图5可知,PTFE添加量为10 mL/L获得镀层黑点含量较少且分布不均匀;20 mL/L获得镀层分布均匀,黑点含量较多且更加细腻,团聚现象不明显;30 mL/L的黑点含量虽然有所增加,但出现了较明显的团聚现象。



(a) 10 mL/L



(b) 20 mL/L



(c) 30 mL/L

图5 不同PTFE添加量下复合镀层扫描电镜

Fig. 5 Scanning electron microscope of composite coating with different PTFE addition

从图6添加量为10 mL/L的复合镀层能谱分析图发现,PTFE微粒的确被镶嵌到镀层中,因为可以观察到明显的C、F元素峰,且强度很大;此外,在EDS能谱分析图还存在一个S元素峰,由于PTFE的疏水性,在电镀的过程中为保证其分散性,在电镀液中需要添加表面活性剂,其中添加了FC-134($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$)阳离子表面活性剂,其中含有S元素。在电镀的过程中,PTFE微粒表面会依附一层FC-134,在重力和电场的作用下,迁移到阴极镀层表面,在PTFE微粒镶嵌至镀层的过程中,会有部分FC-134未从微粒中脱落从而镶嵌到镀层中,因此在镀层中检测到S元素,且含量极低,并不影响镀层性能^[12]。

从图7所示的C元素面扫描分布图可以看出,

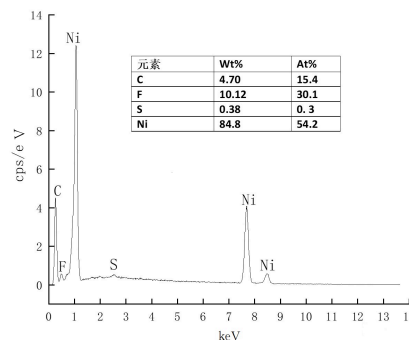
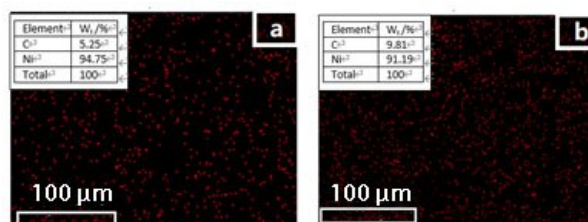


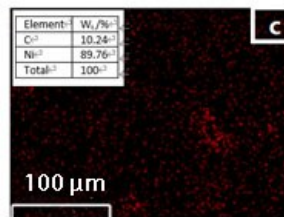
图6 PTFE(10 mL/L)的复合镀层能谱分析

Fig. 6 EDX of composite coating of PTFE (10 mL/L)



(a)10 mL/L

(b)20 mL/L



(b)30 mL/L

图7 不同PTFE溶度的复合镀层C元素的面扫描分布图

Fig.7 C_K Mapping with different PTFE solubility

随着电镀液中PTFE含量的增加,C元素分布得更密集,因此Ni-PTFE复合镀层中PTFE微粒含量增加。当PTFE添加量为20 mL/L时,C元素相对分布的更均匀,不存在明显团聚现象。从C元素与Ni元素质量分数占比可知随着电镀液PTFE含量的提高,复合镀层中PTFE含量先急速增加,随后趋于平缓稳定。镀层颗粒含量随添加PTFE的变化趋势如图8。

2.4 镍镀层的显微硬度和表面粗糙度

表1列出了不同镀层的显微硬度及其表面粗糙度的测试结果,分析表中数据可知PTFE的加入会使镀层的硬度有所下降,这主要是因为PTFE质软,镀层镍多晶的承载会减小PTFE承载不足导致镀层

的硬度降低,且随着PTFE含量的提高,硬度会显著降低,硬度随颗粒含量变化趋势如图9。与纯镍镀层相比PTFE微粒的加入会显著增加表面粗糙度,但随着PTFE含量的提高,表面粗糙度反而逐渐降低,原因可能是PTFE浓度增加促进了结晶形核,增加了形核率,从而提高复合镀层平整度^[13],与PTFE的团聚作用共同造成PTFE浓度增加表面粗糙度降低,在一定的范围内随着PTFE含量的提高团聚作用会明显增强在其表面形成PTFE薄膜。

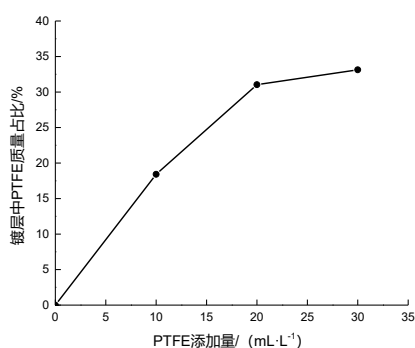


图8 颗粒含量随PTFE添加量的变化趋势

Fig.8 Change trend of particle content with various PTFE addition amount

表1 显微硬度与表面粗糙度

Tab.1 Microhardness and surface roughness

材料	显微硬度/HV	表面粗糙度 $Ra/\mu m$
纯Ni镀层	524	0.057
Ni-PTFE(10 mL/L)	455	1.205
Ni-PTFE(20 mL/L)	383	0.813
Ni-PTFE(30 mL/L)	294	0.664

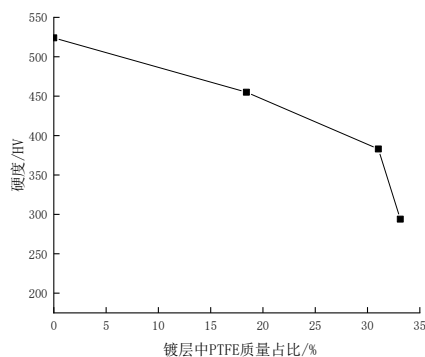


图9 硬度随颗粒含量变化趋势

Fig.9 Changes of hardness with particle content

2.5 复合镀层的摩擦系数与磨损情况

应用图1所示的摩擦磨损试验机,开展了几种材料的摩擦磨损性能测试实验,其摩擦系数曲线如图10所示。摩擦系数结果表明,Ni镀层的摩擦系数达到了0.7以上;PTFE添加量为30 mL/L的复合镀层摩擦系数平均值约为0.17,与PTFE板接近;PTFE添加量为20 mL/L的复合镀层摩擦系数为0.22;而添加(10 mL/L)的复合镀层由于PTFE含量较低且分布不均,因此摩擦系数波动较大,平均值约为0.36。PTFE添加量为20 mL/L的复合镀层其摩擦系数仅为镍镀层的32%,具有良好的减摩效果。PTFE复合量对摩擦系数的影响如图11。

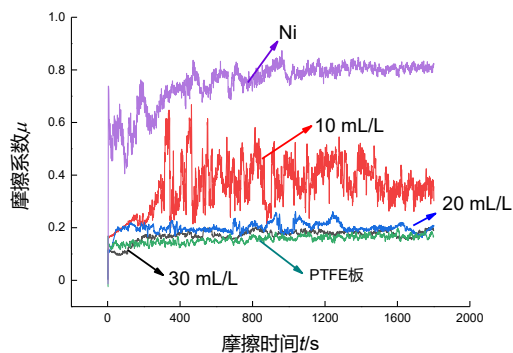


图10 摩擦系数曲线

Fig.10 Friction coefficient curve

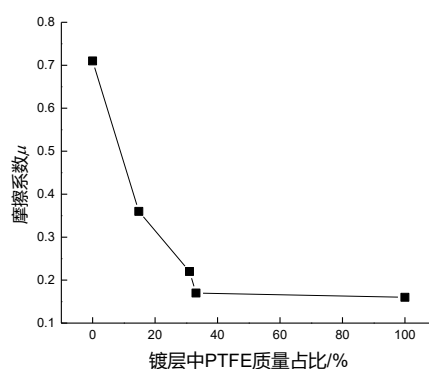


图11 PTFE复合量对摩擦系数的影响

Fig.11 Effects of PTFE content on the friction coefficient

采用销盘摩擦磨损试验机,分别开展了载荷分别为2 N、4 N、6 N的镀层摩擦磨损实验。其中载荷为6 N情况下的磨损表面形貌如图12所示。测量结果表明,随着颗粒含量的增加,复合镀层的磨损宽度

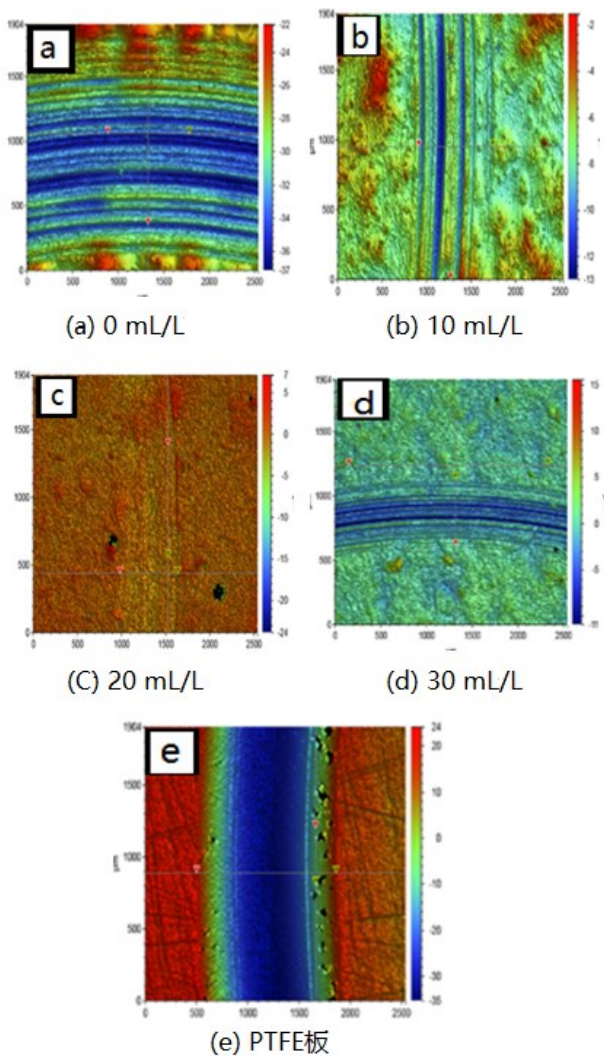
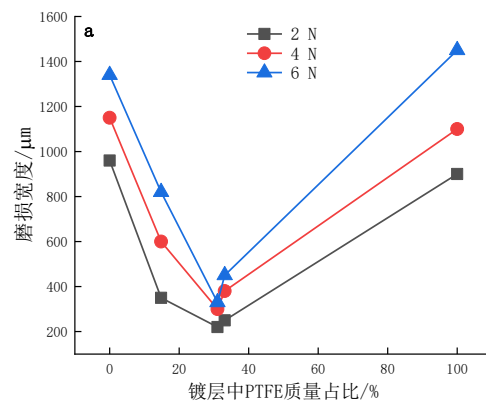


图 12 6 N 载荷下不同材料的磨损形貌

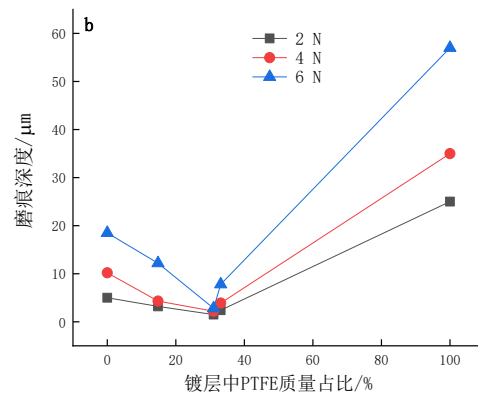
Fig.12 Wear morphology of different materials under 6 N load

及深度都会随之降低,即复合镀层的耐磨性能随之增强,但是,当 PTFE 含量过高磨痕宽度和深度随着硬度的降低而增加。纯 Ni 镀层与 PTFE 板分别由于摩擦系数大与硬度低的原因造成磨损较为剧烈,磨痕宽度和深度都很大。从 PTFE 添加量为 20 mL/L 的复合镀层的磨损形貌可知,其磨痕宽度和深度都大幅降低,这可能是由于在其磨痕表面已经形成并聚集有 PTFE 微粒,在滑动摩擦的作用下,微粒均匀的平展开来,并形成了固体润滑膜^[14]。这会使得 GCr15 钢球与复合镀层中镍的直接接触减少,从而大大降低了磨粒磨损与粘着磨损。随着施加载荷增加,镀层的磨损加剧表现为磨损宽度和深度提高。

其中,PTFE 含量高的复合镀层其磨损增加量要远低于 PTFE 含量低的复合镀层,即 PTFE 含量高的复合镀层在高载荷下表现出更好的耐磨性能^[15]。同时,相当于其他复合镀层而言,PTFE 添加量为 20 mL/L 的复合镀层的磨痕宽度和深度更小,综合其摩擦系数来看,该复合镀层表现出了最优的综合性能。PTFE 含量对磨损的影响如图 13 所示。



(a) PTFE 含量对磨损宽度的影响



(b) PTFE 含量对磨损深度的影响

图 13 PTFE 微粒含量对复合镀层磨损的影响

Fig.13 Effects of PTFE content on wear of composite coating

3 结论

本文通过对 Ni 及不同 PTFE 添加量的复合镀层开展了微观形貌、硬度和摩擦磨损性能实验和测试,得到以下结论:

(1) PTFE 的加入会降低镀层的硬度同时表面粗糙度增加,但 PTFE 含量进一步的增加,硬度快速降

低,但表面粗糙度却有所改善。

(2)三种不同添加量的复合镀层中,PTFE 的添加量为 30 mL/L 时,镀层中 PTFE 的质量分数为 33.13%,复合镀层的摩擦系数平均值为 0.17,仅为纯 Ni 镀层的 24%,表现出最佳的减摩效果。

(3)施加载荷的提高,复合镀层的磨损会加剧。相对于其它复合镀层,PTFE 添加量 20 mL/L 的复合镀层,其 PTFE 的质量占比为 31.16%,其磨痕宽度和深度更小,其摩擦系数平均值为 0.22,摩擦学综合性能最优。

参考文献

- [1] 刘炼,段海涛,詹胜鹏,等.中国表面处理技术发展历程浅析-石器时代表面处理技术[J].材料保护,2019,52(12):146-149.
- [2] 沈岳军,罗华江,王少营,等.温度对 Ni-P/PTFE 复合镀层性能的影响[J].电镀与精饰,2019,41(8):1-4.
- [3] 郭鹤桐,张三元.复合电镀技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [4] 杜宝中,王博,石雷.Ni-PTFE 复合电镀工艺及镀层性能研究[C].//中国化学会.2009 年第十五次全国电化学学术会议论文集,2009.
- [5] Metzger W, Ott R, Pappe G, et al. Composite coatings [P]. USPat.3617363, 1949.
- [6] Fu C Q, Yong F, Zhang Q L. Effect of cerium concentration on the corrosion resistance of electroless Ni-P-PTFE composite coatings[C].// 2014 International Conference on Advanced Nano-Technology and Biomedical Material, 2014.
- [7] Huang K, McInnes L A, Goddard J M. Adhesion and removal kinetics of bacillus cereus biofilms on Ni-PTFE modified stainless steel[J]. Biofouling, 2016, 32(5):523-533.
- [8] Tam J, Lau J, Erb U. Thermally robust non-wetting Ni-PTFE electrodeposited nanocomposite[J]. Nanomaterials, 2018, 9(2):1-11.
- [9] Jiao Z H, Lau, et al. Wear stability of superhydrophobic nano Ni-PTFE electrodeposits[J]. Wear, 2017, 374-375: 1-4.
- [10] Karaguiozova Z K. Characterization of electroless Ni-P and electroless composite coatings Ni-P/Ni-PTFE[J]. International Journal of Surface Science and Engineering, 2018, 12(5/6):496-506.
- [11] Wang F, Arai S, Endo M. Electrochemical preparation and characterization of nickel/ultra-dispersed PTFE composite films from aqueous solution[J]. Materials Transactions, 2004, 45(4): 1311-1316.
- [12] 陈豫. Ni/PTFE 复合电镀工艺研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- [13] 李鹏飞,张海涛. PTFE 浓度对电厂冷却水管 Ni-Mo-PPTFE 复合镀层形貌和防垢性能的影响[J].电镀与精饰,2021,43(3):10-14.
- [14] 付传起,王宙,何旭.Ni-P-PTFE 复合镀层工艺及摩擦学行为研究[J].润滑与密封,2011,36(5): 44-47.
- [15] 唐爱贵,王晓雷.电泳-电沉积 Ni-PTFE 复合镀层及其摩擦学行为研究[J].表面技术,2015,44(5):67-71.