

工艺参数对铜基 Ni-P-PTFE 化学复合镀的影响

何凯龙, 陈颖, 莫松平, 冯婧

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 研究了单个工艺参数对铜基 Ni-P-PTFE 化学复合镀的影响. 实验结果显示, 随着表面活性剂质量浓度增加, 镀层厚度减小, 镀层中聚四氟乙烯 (PTFE) 质量分数先升后降, Ni、P 质量分数则有少量增加, C 质量分数减少; 镀液 pH 值增大时, 镀层厚度和 PTFE 质量分数增加, Ni 和 P 质量分数出现小幅度的波动, C 质量分数则在 3.47% ~ 4.38% 间波动; 随着 PTFE 乳液体积分数增加, 镀层厚度下降. PTFE 乳液浓度为 13 mL/L 时, 镀层 PTFE 质量分数出现最大值 3.42%, Ni 和 P 元素的质量分数随 PTFE 乳液浓度的增大而减小, C 质量分数则先减小后增大; 镀层厚度随温度上升而大幅增长, 温度为 85 ℃ 时, 镀层 PTFE 质量分数出现最大值 7.26%, 镀层 Ni 质量分数随温度上升而下降, P 质量分数在 9.82% ~ 10.95% 间波动, C 质量分数则随施镀温度升高而减少.

关键词: 化学复合镀; Ni-P-PTFE; 工艺参数; 镀层厚度; 成分含量

中图分类号: TQ31

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2013)01-0101-05

Effects of Technological Parameters on Ni-P-PTFE Composite Copper Coating

He Kai-long, Chen Ying, Mo Song-ping, Feng Jing

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Effects of technological parameters on copper by Ni-P- polytetrafluoroethylene (PTFE) coating were investigated. Experimental results demonstrate that with the increase of surfactant concentration and the decrease of the coating thickness, the PTFE content first ascends and then declines while Ni and P content varies in a small range, and the C content declines. When the pH value increases, the coating grows thicker, the PTFE content ascends while Ni and P content varies in a small scale and the C content varies between 3.47% and 4.38%. As the PTFE concentration increases, the coating thickness declines, the maximum PTFE content 3.42% appears at the PTFE concentration 13 mL/L while the Ni and P content in the coating decreases, the C content first drops and then increases. Moreover, the coating thickness increases greatly under a higher bath temperature. The maximum value of PTFE content is 7.26% at 85 ℃. The Ni content decreases at a higher temperature and the P content varies between 9.82% and 10.95%. And the C content decreases with the increase of the temperature.

Key words: electroless composite plating; Ni-P-PTFE; technological parameter; coating thickness; composition of the coating

污垢是附着在换热面上的固体沉积物, 广泛地存在于工业生产的许多过程中, 它的导热系数小于 $0.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 而冷凝器和蒸发器的紫铜管的导热系数为 $320 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 两者相差 400 倍以上, 污

垢的存在使传热热阻大大增加^[1-2]. 在生产上, 通常采取加入污垢系数^[3], 改变换热管形状^[4], 或者加大换热器体积, 对换热器进行化学和物理清洗^[5-7]等除垢措施以减少表面污垢对换热效果的影响. 但这

收稿日期: 2012-03-26

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目 (2009B090200016)

作者简介: 何凯龙 (1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高温热泵换热器表面防垢研究.

通信作者: 陈颖, 教授, E-mail: chenying@gdut.edu.cn

些措施都会大大地增加工业生产的成本^[8]. 近年来, 多种的换热表面防垢方法相继出现,Zhao 和 Wang 等^[9]人在研究中发现降低材料的表面能有助于减少水中的污垢在材料表面的依附. 换句话说,要减轻换热表面的结垢,可以从降低换热表面材料的表面能这一方面下手. 聚四氟乙烯(PTFE)是一种具有低表面能以及较高疏水性的材料^[10-11],利用化学复合镀的方式,把 Ni-P 合金和 PTFE 粒子以共沉积的方式在金属表面上形成 Ni-P-PTFE 化学复合镀层,这样就可以同时获得 Ni-P 合金的耐磨、耐腐蚀、高导热系数以及 PTFE 粒子的低表面能等性能^[12-13]. 由于 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的这些优点,以金属作为基体,在其表面镀上这种化学复合镀层能有效地减少污垢粒子在换热表面的依附以及污垢的形成^[14-15]. 为更好地把化学复合镀应用到铜表面上,必须进一步探讨 Ni-P-PTFE 化学复合镀的工艺. 本文将对表面活性剂、PTFE 乳液体积分数、pH 值和温度对镀层厚度以及镀层成分含量的影响进行研究.

1 化学镀 Ni-P-PTFE 工艺实验

1.1 实验装置

本文采用恒温水浴加热的方法进行化学复合镀实验,图 1 所示为施镀实验装置图.

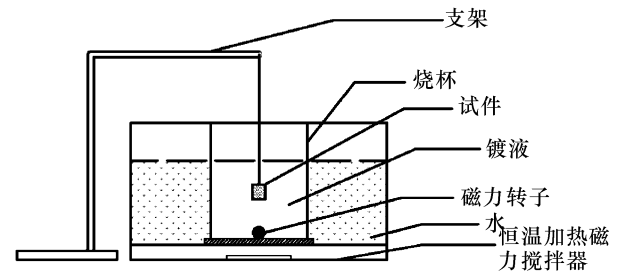


图 1 化学镀装置示意图
Fig.1 Composite plating equipment

- 实验所用基本仪器和设备:
- 加热和搅拌设备:DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅器(工作电 220 V/50 Hz,无级调速 0~2 600 r/min,室温~400 ℃);
- 镀槽:400 mL 烧杯;
- 称重:AUY 220 型电子分析天平(精度:±0.1 mg);
- pH 值:精密 pH 试纸(测量范围:3.8~5.4,5.5~9.0);
- 其他:烧杯,量筒,胶棒,移液管,电吹风,普通电炉.

1.2 实验方案

化学镀 Ni-P-PTFE 的基础镀液成分配方见表 1,表面活性剂为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB). 已确定的工艺条件:转速 650 r/min;装载量 0.6 dm²/L;施镀时间 1 h. 为测试表面活性剂浓度、PTFE 乳液浓度、镀液 pH 值以及镀液温度单个因素对化合镀工艺的影响,分别进行 4 组实验,工艺设计见表 2.

表 1 基础镀液配方
Tab.1 Bath composition for electroless Ni-P-PTFE

镀液成分	质量浓度或体积浓度
硫酸镍	25 g/L
次亚磷酸钠	30 g/L
柠檬酸钠	8 g/L
乳酸	15 mL/L
醋酸钠	15 g/L

表 2 Ni-P-PTFE 化学复合镀实验工艺
Tab.2 Technological parameters for electroless Ni-P-PTFE

工艺参数	实验编号			
	1	2	3	4
CTAB 质量浓度/(g·L ⁻¹)	0.3~1.0	0.3	0.3	0.3
pH 值	4.8	3.8~6.6	4.8	4.8
温度/℃	85.0	85.0	55.0~95.0	85.0
PTFE 乳液体积浓度/(mL·L ⁻¹)	10.0	20.0	20.0	3.0~25.0

实验所用的基体材料为方形 T2 紫铜,规格:30 mm×10 mm×0.5 mm,工艺流程为:打磨→水洗→除油→水洗→活化→水洗→入槽施镀→水洗→烘干备用. 用 400、600、800 和 1 000 目水砂纸依次打磨,经过碱洗除油和活化后,在上述的 DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅器中进行施镀.

1.3 测量方法

1.3.1 镀层厚度的测量

用数显螺旋测微仪(0.001 mm)测定镀件施镀前后的厚度,在每个试样上测 5 点,取 5 点厚度的平均值,通过厚度差确定镀层厚度 H ;施镀时间由电子秒表测得.

1.3.2 Ni-P-PTFE 化学复合镀层成分的测量

采用附带能谱仪的 S-3400N 扫描电子显微镜(加速电压 0.3~30 kV,放大倍率 5~300 000,分辨率 3.0~10.0 nm)观察铜基体和镀层表面的微观组织形貌,测定 Ni、PTFE、C、P 这些主要成分的含量. 其中镀层中 PTFE 的含量通过测定 F 的质量百分比来表征,PTFE 的分子式为(C₂F₄)_n,其 F 在 PTFE 中

所占的质量百分比为 75.98%,按照比例可推算出镀层中 PTFE 的质量分数。

2 实验结果分析

图 2 所示为当其他工艺参数均为定值时,阳离子表面活性剂 CTAB 对镀层厚度以及 Ni、PTFE、C、P 质量分数的影响曲线。随着 CTAB 质量浓度的增加,厚度近乎呈直线下降。Ni-P-PTFE 化学镀是 Ni 和 P 元素在基体表面共同沉积的过程,当 CTAB 质量浓度增加时,更多的活性剂占据了镀件表面的活性中心,阻碍了 Ni 和 P 在基体表面的沉积,化学复合镀层的厚度随着 CTAB 的质量浓度增加而下降。

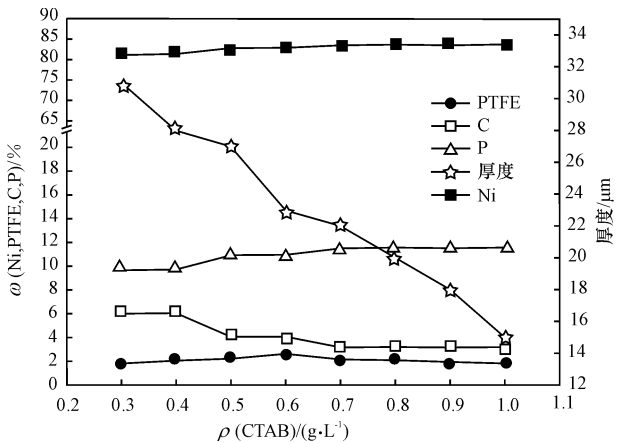


图 2 表面活性剂对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的影响
Fig.2 Effect of surfactant on the Ni-P-PTFE composite coating

随着 CTAB 的增加,镀层中 PTFE 的质量分数先增加后减少。镀层中的 PTFE 质量分数与 PTFE 粒子的 zeta 电势有关。当 CTAB 的质量浓度上升时,在 PTFE 粒子表面上的阳电子数目增加,PTFE 粒子的 zeta 电位上升,粒子间的静电斥力增加,这有利于悬浮在镀液中的 PTFE 粒子的均匀扩散,使更多的 PTFE 粒子被 Ni-P 镶嵌,因此镀层中 PTFE 质量分数随着 CTAB 的质量浓度增加而增加。当 CTAB 的质量浓度为 0.6 g/L 时,镀层中的 PTFE 质量分数达到最大值 2.7%。然而,镀液中表面活性剂的浓度继续上升时,基体表面的活性中心被更多的活性剂所占据,成为 Ni 和 P 共沉积的障碍,PTFE 粒子与基体的斥力也相应增大。在这种情况下,PTFE 粒子还没有吸附到 Ni-P 合金上时就从镀层中脱离了,所以镀层中 PTFE 质量分数会随 CTAB 的质量浓度增加而减少。从图 2 中可以看到,镀层中的 Ni 质量分数随 CTAB 质量浓度增大有轻微的上升。由于 P 和 Ni 形成合金沉积在基体表面上,所以镀层中的 P 质量分数变化

趋势和 Ni 质量分数是相似的,其质量分数有少量的上升。因为 Ni、P 质量分数都有所上升,C 质量分数在镀层中的比例就相对地减少,所以 C 质量分数随 CTAB 的质量浓度上升而减少。

图 3 为镀液 pH 值在 3.8~6.5 范围内,镀层厚度和镀层成分的变化曲线。随着 pH 值增大,镀层厚度增大。在化学复合镀 Ni-P 中,金属元素 Ni 的沉积反应式为: $Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow HPO_3^{2-} + 3H^+ + Ni$,pH 值增大时,镀液中的 H^+ 离子减少,促进反应进行,还原生成的 Ni 增多,加快 Ni 元素的沉积,所以镀速上升。pH 值在 4.4~5.1 之间时, H^+ 离子减少较快,加快沉积反应的进行,被还原的 Ni 迅速增多,因而镀层厚度几乎成直线增长;当 pH>5.1 后,镀液中 H^+ 的含量已到了很小的数量级,即使 pH 值继续增大, H^+ 离子减少的量下降,反应的加速放缓, Ni 增加量降低,镀速上升的趋势就减慢了。

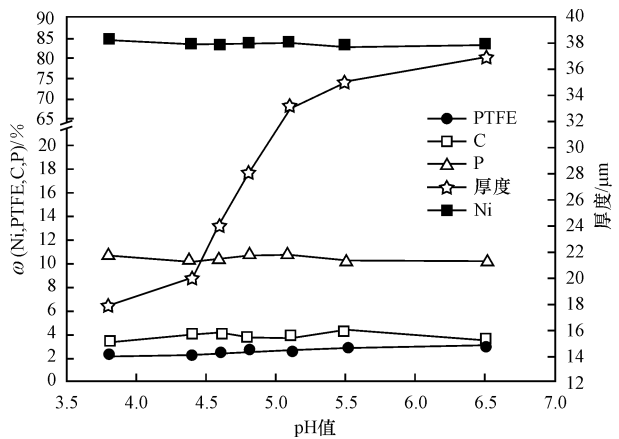


图 3 镀液 pH 值对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的影响
Fig.3 Effect of pH value on the Ni-P-PTFE composite coating

随着 pH 值的上升,镀液中的 H^+ 离子减少,这有利于 Ni 和 P 在基体表面的共沉积,促进 Ni-P 合金形成,更多 PTFE 粒子被 Ni-P 合金镶嵌。因此镀层中 PTFE 质量分数随 pH 值的上升而增加。而镀层中 Ni 质量分数随 pH 值增大在 83.12% 和 84.7% 之间变化。同样,镀层中 P 质量分数随 pH 值在较少的幅度里变化。而 C 质量分数则在 3.47% 和 4.38% 之间波动。

图 4 所示镀液中 PTFE 体积浓度对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的影响,随着镀液中 PTFE 浓度的增大,Ni-P-PTFE 的厚度迅速减少。由于施镀过程中需要表面活性剂的加入,镀液中 PTFE 浓度的增加,吸附了表面活性剂的 PTFE 粒子就会附着在基体表面,占据镀件表面的活性中心,使沉积速度下降。另

外,随 PTFE 浓度的增加,PTFE 粒子会减缓 Ni^{2+} 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 离子的扩散速度,PTFE 体积浓度越大,两种离子的沉积速度就越慢. PTFE 粒子在吸附表面停留时间超过一个极限时间后才可能被沉积金属俘获并进入镀层,金属粒子沉积被延缓,PTFE 被俘获的时间则越长,在一定的施镀时间内镀层厚度就会减小.

当更多 PTFE 粒子分散在镀液中的时候,PTFE 粒子与基体之间的碰撞机会增加,影响 Ni-P 的共沉积以及整个 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的形成. 由图 4 可以看到,当镀液中的 PTFE 体积浓度开始增加时,由于更多的 PTFE 粒子被吸附到基体上,镀层中的 PTFE 质量分数逐渐增大. 当镀液中 PTFE 乳液的体积浓度为 13 mL/L 时,镀层中的 PTFE 质量分数达到峰值 3.42%. 然而, PTFE 粒子的增多会减缓 Ni^{2+} 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 离子的扩散速度,阻碍 Ni-P 合金的共沉积,PTFE 被 Ni-P 合金俘获的时间则被延长. 所以当 PTFE 乳液的体积浓度继续增大时,镀层中 PTFE 质量分数呈下降的趋势. 同时, Ni^{+} 和 P^{-} 离子的沉积因为 PTFE 粒子的增多而受阻,因此镀层中 Ni 和 P 元素的质量分数随 PTFE 乳液体积浓度的增大而减小. 而镀层中 C 元素的质量分数则随 PTFE 乳液体积浓度的增大呈现先减小而后增大.

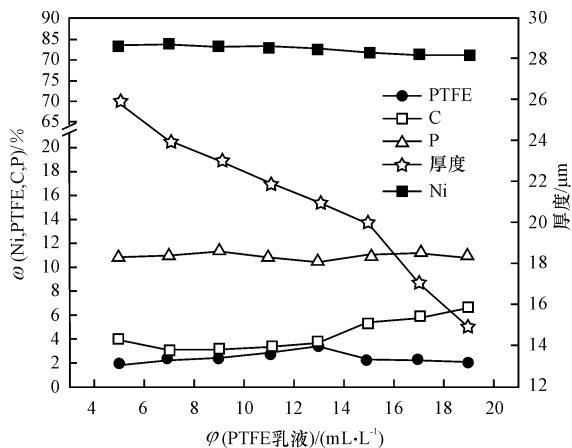


图 4 镀液中 PTFE 浓度对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的影响

Fig. 4 Effect of PTFE concentration on Ni-P-PTFE composite coating

施镀温度对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的影响如图 5 所示. 温度是镀液反应的重要因素,复合镀层的沉积反应需要吸收足够的能量才能进行. 当施镀温度只有 55 °C 时,很少镀层在基体表面上形成,厚度只有 1 μm. 当温度上升时,由于镀液中的粒子吸收了更多的能量,粒子与基体间的碰撞频率就会增加,有利于 Ni-P 合金的共沉积以及 PTFE 粒子在基体上

的吸附. 因此,反应温度上升时,镀层在基体表面上加速形成,沉积速度加快. 所以, Ni-P-PTFE 化学复合镀层厚度随着温度的上升而增加.

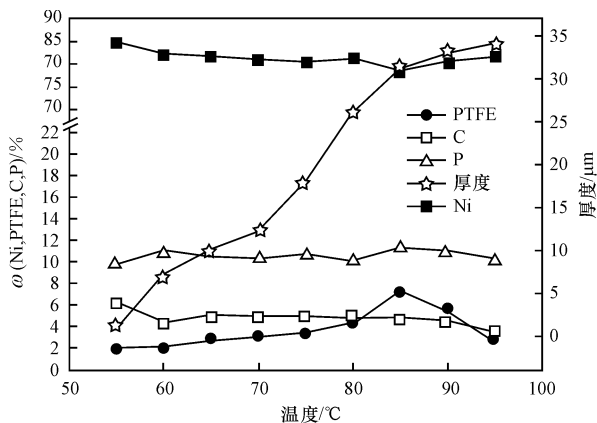


图 5 温度对 Ni-P-PTFE 化学复合镀层的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the Ni-P-PTFE composite coating

从图 5 可以看到,镀层中 PTFE 质量分数随施镀温度上升有较大的变化. 由于施镀温度升高,镀液中粒子的运动加剧,更多的 PTFE 粒子沉积在基体表面上. 当施镀温度为 85 °C 时,镀层中 PTFE 质量分数达到最高值 7.26%. 但当温度进一步升高时, PTFE 质量分数明显地减少. 因为温度升高除了加速镀液粒子沉积外,激烈的运动还会使 PTFE 粒子在复合镀层还没有形成之前就脱离,所以过高的施镀温度会使镀层的 PTFE 质量分数锐减. 镀层 Ni 质量分数随温度上升而下降,当温度 85 °C 时达到最小值 78.5%; 当温度高于 85 °C 时,由于镀层中 PTFE 质量分数急剧下降, Ni 所占的质量分数有所回升. 而 P 的质量分数在 9.82% 和 10.95% 之间波动; C 的质量分数则随施镀温度升高而减少.

3 结论

1) 随着 CTAB 质量浓度增加, Ni-P-PTFE 化学复合镀层的厚度减少; CTAB 质量浓度为 0.6 g/L 时, PTFE 质量分数达到最大值 2.67%, Ni 和 P 的质量分数随 CTAB 质量浓度增加而增大,而 C 的质量分数减少.

2) 当镀液 pH 值增加时,镀层厚度增加, PTFE 的质量分数增加, Ni 的质量分数在 83.12% ~ 84.7% 之间变化, P 的质量分数在小幅度里变动, C 的质量分数在 3.47% ~ 4.38% 之间变化.

3) PTFE 乳液体积浓度增大时,镀层厚度降低; PTFE 乳液体积浓度为 13 mL/L 时, PTFE 的质量分

数达最大值 3.42% ;随 PTFE 乳液体积浓度的增大, Ni 和 P 元素的质量分数减小,C 元素的质量分数则呈先减小而后增大的趋势.

4) 随着温度上升,镀层厚度迅速增大;温度为 85 ℃ 时, PTFE 质量分数升至最大值 7.26%,而温度继续上升时,PTFE 质量分数急剧下降. Ni 的质量分数随温度上升而减少,P 的质量分数在 9.82% 与 10.95% 之间波动,C 的质量分数则呈减少趋势.

参考文献:

[1] Muller-Steinhagen H, Zhao Q. Investigation of low fouling surface alloys made by ion implantation technology [J]. Chem Eng Sci,1997, 52(19): 3321-3332.

[2] Somerscales E F C, Knudsen J G. Fouling of Heat transfer. Proeeedings of A Conference[C]//New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1981.

[3] 周邦宁. 污垢系数对制冷能力的影响[J]. 制冷学报, 1990,46(4): 25-30.
Zhou Bang-ning. Effect of fouling factor on refrigerating capacity[J]. Journal of Refrigeration,1990,46(4): 25-30.

[4] 卿德藩,段小林,刘尹红. 扭曲扁管冷凝器强化传热及污垢特性实验研究[J]. 制冷学报,2007,28(6): 47-50.
Qing De-fan, Duan Xiao-lin, Liu Yi-hong. Experiment study on enhanced heat transfer and fouling characteristics of twisted tube in condenser[J]. Journal of Refrigeration, 2007,28(6): 47-50.

[5] 李洁, 侯来灵, 李多民. 换热器结垢与清洗[J]. 广东化工, 2009, 36(1):57-58, 70.
Li Jie, Hou Lai-ling, Li Duo-min. Fouling and cleaning of heat exchanger[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(1): 57-58, 70.

[6] 程立新, 杨杰辉. 换热设备防结垢技术进展[J]. 石油化工设备, 2000, 29(4):22-25.
Cheng Li-xin, Yang Jie-hui. Anti-fouling technology of heat transfer equipment and its recent advances [J]. Petro-

Chemical Equipment, 2000, 29(4):22-25.

[7] 何俊,赵宗泽,李跃华,等. 物理方法除垢阻垢技术的研究现状及进展[J]. 工业水处理,2010,30(9): 5-9.
He Jun, Zhao Zong-ze, Li Yue-hua, et al. Research status and progress in scale inhibition and removal by physical technology[J]. Industrial Water Treatment, 2010,30(9): 5-9.

[8] Steinhagen R, Muller-Steinhagen H, Maani K. Problems and costs due to heat exchanger fouling in new zealand industries[J]. Heat Transfer Engineering, 1992, 14(1):19-30.

[9] Zhao Q, Wang S, Muller-Steinhagen H. Tailored surface free energy of membrane diffusers to minimize microbial adhesion[J]. Applied Surface Science, 2004, 230(1-4): 371-378.

[10] Hadley J S, Harland L E. Electroless Nickel/PTFE composite coatings[J]. Metal Finishing, 1987,85(12): 51-53.

[11] Zhao Q, Liu Y. Muller-Steinhagen H, et al. Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155(2-3): 279-284.

[12] Yu L G, Zhang X S. The friction and wear properties of electroless Ni-polytetrafluoroethylene composite coating [J]. Thin Solid Films, 1994, 245(1-2): 98-103.

[13] Ming Der Ger, Hou K H, Wang L M. Bing Joe Hwang. The friction and wear of Ni-P-PTFE composite deposits under water lubrication[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(3): 755-764.

[14] Zhao Q. Effect of surface free energy of graded Ni-P-PTFE coatings on bacterial adhesion [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 185(2-3): 199-204.

[15] Zhao Q, Liu Y. Modification of stainless steel surfaces by electroless Ni-P and small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 72(3): 266-272.