

试验研究

## 直线往复运动平面电刷镀 Ni-PTFE 复合镀层分布

李卫红<sup>1</sup>, 周细应<sup>1,2</sup>, 徐洲<sup>1</sup>, 严敏杰<sup>2</sup>

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030; 2. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 200336)

**[摘要]** 为了提高直线往复运动平面电刷镀复合镀层分布的均匀性, 采用电刷镀方法制备了 Ni-PTFE 复合镀层, 使用能谱仪、扫描电镜和显微硬度计分别研究了复合镀层的元素组成、表面形貌和显微硬度分布, 并推导出基底各处与阳极接触时间分布的计算公式。结果表明: 镀层分布取决于基底各处与阳极接触时间分布; 接触时间是阳极长度与基底长度的函数。增加基底长度或选择较短的阳极, 可提高接触时间分布的均匀性。接触时间分布均匀性的提高是以牺牲镀层生产率作为代价的。

**[关键词]** 电刷镀; Ni-PTFE; 复合镀层; 直线往复运动; 分布

**[中图分类号]** TG174.44

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)01-0001-04

## Distribution of Ni-PTFE Composite Coating Prepared by Brush Electroplating with Straight-line Reciprocating Movement

LI Wei-hong<sup>1</sup>, ZHOU Xi-ying<sup>1,2</sup>, XU Zhou<sup>1</sup>, YAN Min-jie<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 200336, China)

**[Abstract]** To improve the uniformity of the plate Ni-PTFE composite coating prepared by brush electroplating with straight-line reciprocating movement, the deposition behavior, microstructure and micro-hardness at various locations were measured and analyzed using EDAX, SEM and micro-hardness tester. The equation of the contact time between the cathode and the anode was deduced. The results show that the coating distribution depends on the contact time distribution. The contact time is a function of the anode length and the substrate length. The plate coating with high contact time uniformity can be obtained by selecting short anode or long substrate. However, the higher contact time uniformity is obtained at the cost of the coating productivity.

**[Key words]** Brush electroplating; Ni-PTFE; Composite coating; Straight-line reciprocating movement; Distribution

## 0 引言

Ni-PTFE 复合镀层因具有不粘、防垢、自润滑、摩擦因数低、耐磨和耐腐蚀等优点, 可用于脱膜、防垢、无油润滑、耐磨和抗污等场合<sup>[1-5]</sup>。该复合镀层比较成熟的制备方法有化学镀<sup>[6-9]</sup>和电镀<sup>[5,8]</sup>等, 而电刷镀技术作为重要的镀层制备方法, 具有设备简单、工艺灵活、操作简便、沉积速率快、镀层性能好等优点, 广泛应用于改善表面理化性能、表面强化和修复等方面<sup>[10]</sup>。

镀层厚度、组织和性能分布均匀性是镀层应用的前提。采用直线往复运动在长方形钢板上刷镀的 Ni-PTFE 复合镀层, 各处的厚度、组织和性能分布不均。而直线往复运动对平面基底

来说, 是不可避免的运动轨迹, 但目前缺乏这种运动轨迹的定量计算<sup>[10]</sup>, 不利于进一步采取措施, 提高镀层分布的均匀性。为此, 本文采用直线往复运动刷镀平面 Ni-PTFE 复合镀层, 研究镀层分布规律, 并推导了相对运动速率和接触时间分布公式, 以便按此公式选择合适的参数, 提高镀层分布的均匀性。

## 1 试验方法

### 1.1 镀层制备

基底采用厚度为 2mm 的 A3 钢板, 刷镀面尺寸为 195mm × 20mm。施镀前, 对基底进行预处理, 包括机械打磨、1#电净液电净、2#活化液活化、特殊镍打底等。

镀液的主要成分为: 262g/L 硫酸镍, 50g/L 柠檬酸三铵, 150mL/L 氨水, 15mL/L PTFE 乳液 (质量分数为 60%), 其它添加剂适量。

操作条件: pH 值 7.2, 镀液温度 25℃, 电压 12 V, 运动频率 39 次/min, 刷镀时间 28min。

**[收稿日期]** 2007-10-30

**[基金项目]** 上海市科技发展基金项目 (0552nm035)

**[作者简介]** 李卫红 (1974-), 女, 山东济宁人, 在读博士, 研究方向为表面工程。

所用自动电刷镀设备具有频率可调、自动循环供液等功能,采用 TD-60 恒压电源、不溶性石墨阳极(尺寸为  $40\text{mm} \times 35\text{mm} \times 20\text{mm}$ )。阳极与基底的相对位置和几何尺寸见图 1。

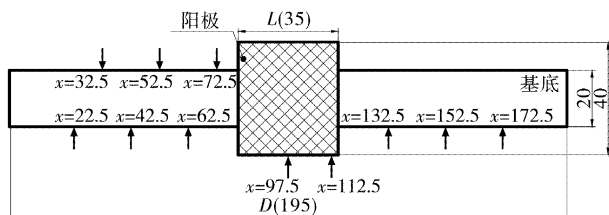


图1 阳极与基底的相对位置(俯视)和几何尺寸(mm)

Figure 1 Relative location and geometrical size (mm) between substrate and anode in top view

## 1.2 组织性能测试

在不同位置(图1中箭头所指)对复合镀层进行厚度测量和组织性能测试。使用能谱仪(EDX)和扫描电镜(SEM)测定镀层中各元素的组成及镀层表面形貌;利用镀层纵剖面 SEM 图片测量镀层厚度;使用 HX-1000 显微硬度计测量复合镀层纵剖面显微硬度,载荷为 25g,加载时间为 15s,测量 10 次取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相对运动速率和接触时间分布公式推导

#### 2.1.1 前提条件

平面基底上各处与阳极接触时间的长短取决于基底与阳极之间的相对运动速率,两者的分布公式可用阳极长度( $L$ )、基底长度( $D$ )和往复运动频率( $N$ )表示。构造公式之前,假设以下条件成立:

- 1) 阳极运动,基底静止;
- 2)  $D > 3L$ ;

- 3) 阳极宽度  $>$  基底宽度;
- 4) 相对运动速率在基底两端为 0,在基底中间最大;
- 5) 运动加速度数值恒定。

#### 2.1.2 相对运动速率分布公式推导

根据运动学公式,平均速率公式为:

$$\bar{v} = \frac{S}{t} \quad (1)$$

式中,  $S = D/2 - L/2$ ,  $t = \frac{1}{4N}$ , 则阳极的平均运动速率  $\bar{v}_{\text{阳}}$  为:

$$\bar{v}_{\text{阳}} = 2(D-L)N \quad (2)$$

匀加速运动的加速度计算公式为:

$$a = \frac{v_t - v_0}{t} \quad (3)$$

式中,  $v_t = 2\bar{v}_{\text{阳}}$ ,  $v_0 = 0$ ,  $t = \frac{1}{4N}$ , 则阳极的加速度  $a_{\text{阳}}$  为:

$$a_{\text{阳}} = 16(D-L)N^2 \quad (4)$$

由于

$$v_t^2 - v_0^2 = 2aS \quad (5)$$

当  $L/2 \leq x \leq D/2$  时,式中  $v_t = v(x)$ ,  $v_0 = 0$ ,  $a = a_{\text{阳}}$ ,  $S = x - L/2$ ,考虑到相对运动速率分布的对称性,阳极的速率分布公式为:

$$v(x) = \begin{cases} 4N \sqrt{2(D-L)(x-L/2)} & L/2 \leq x \leq D/2 \\ 4N \sqrt{2(D-L)(D-x-L/2)} & D/2 < x \leq D-L/2 \end{cases} \quad (6)$$

#### 2.1.3 接触时间分布公式推导

刷镀单位时间,1min;基底各处与阳极的接触时间计算公式应为:

$$t(x) = \frac{v_t - v_0}{a} \times 2N \quad (7)$$

根据公式(6)可求得公式(7)中各参量的表达式,其结果见表 1。

表 1  $v_t$ 、 $v_0$  和  $a$  的表达式  
Table 1 Expression of  $v_t$ 、 $v_0$  and  $a$

分段	$v_0$	$v_t$	$a$
$0 \leq x \leq L$	0	$4N \sqrt{2(D-L)x}$	$16(D-L)N^2$
$L < x \leq D/2 - L/2$	$4N \sqrt{2(D-L)(x-L)}$	$4N \sqrt{2(D-L)x}$	$16(D-L)N^2$
$D/2 - L/2 < x \leq D/2$	$4N \sqrt{2(D-L)(x-L)}$	$4N(D-L)$	$16(D-L)N^2$
	$4N(D-L)$	$4N \sqrt{2(D-L)(D-x-L)}$	$16(D-L)N^2$

根据接触时间分布的对称性,容易求得:

$$t(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2(D-L)}}\sqrt{x} & 0 \leq x \leq L \\ \frac{1}{\sqrt{2(D-L)}}(\sqrt{x} - \sqrt{x-L}) & L < x \leq D/2 - L/2 \\ \frac{1}{\sqrt{2(D-L)}}(\sqrt{2(D-L)} - \sqrt{x-L} - \sqrt{D-x-L}) & D/2 - L/2 < x \leq D/2 + L/2 \\ \frac{1}{\sqrt{2(D-L)}}(\sqrt{D-x} - \sqrt{D-x-L}) & D/2 + L/2 < x \leq D-L \\ \frac{1}{\sqrt{2(D-L)}}\sqrt{D-x} & D-L < x \leq D \end{cases} \quad (8)$$

从公式(6)和公式(8)中可以看到,速率分布是阳极长度、

基底长度和往复运动频率的函数;而接触时间分布只是阳极长

度与基底长度的函数,与直线往复运动的频率无关。

## 2.2 相对运动速率和接触时间分布对复合镀层分布的影响

基底上不同位置处复合镀层的表面形貌见图 2。从图 2 中可以看出,复合镀层的表面形貌为结瘤状组织,从镀层两端向中间,结瘤状组织尺寸逐渐减小,镀层致密度逐渐增大。复合镀层的厚度、沉积速率、PTFE 复合量和硬度的分布情况见图 3。从图中可以看出,PTFE 复合量为上抛物线分布,沉积速率与硬度为下抛物线分布。

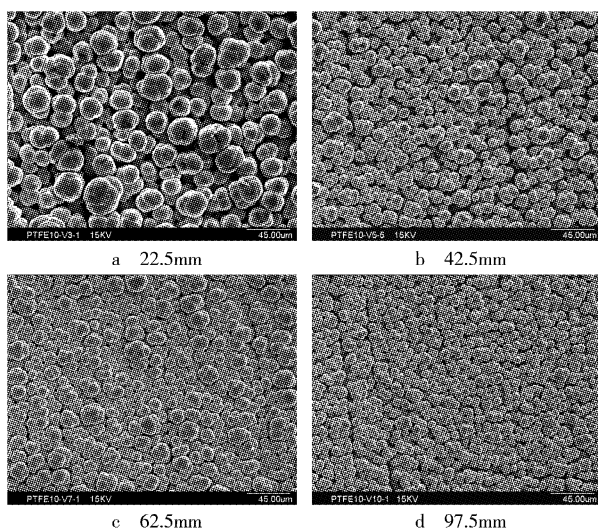


图 2 基底上电刷镀 Ni-PTFE 复合镀层各处的表面形貌

Figure 2 SEM surface morphology of brush electroplated Ni-PTFE composite coating in deposited state at different locations

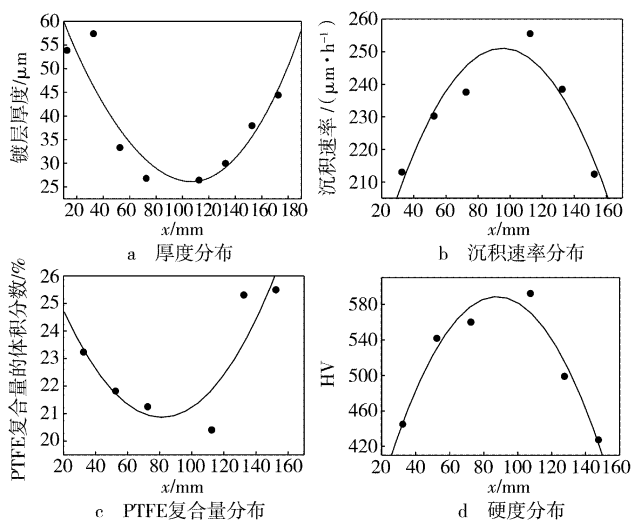


图 3 电刷镀 Ni-PTFE 复合镀层的分布

Figure 3 Distribution of coating thickness (a), deposition rate (b), PTFE content in coating (c) and micro-hardness (d) of brush electroplated Ni-PTFE composite coating

平面电刷镀复合镀层的厚度、PTFE 复合量、沉积速率分布与接触时间分布有密切联系。将  $D = 195\text{mm}$ 、 $N = 39\text{次/min}$  和  $L = 35\text{mm}$  代入公式(6)和公式(8),得到相对运动速率和接触时间分布曲线,其结果见图 4。可以看到,典型的接触时间分布曲线形状类似字母“M”,距两端 1 个阳极长度( $L = 35\text{mm}$ )处,接

触时间最大;接触时间的极小值在曲线的对称中心,也就是基底的中心位置。

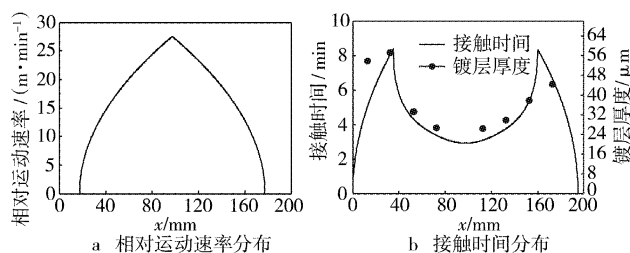


图 4 相对运动速率和接触时间分布

Figure 4 Distribution of the relative speed and the contact time

基底各处与阳极接触时间不同,也就是沉积时间不同,导致基底上各处镀层微观组织尺寸的差异。在  $x = 22.5\text{mm}$  处,接触时间较长(见图 4b),该处镀层沉积时间长,结瘤状组织生长时间长,导致组织粗大(见图 2a);在基底中心,接触时间短,镀层结晶的不连续性增强,镀层生长时间短,故组织细小(见图 2d)。

根据法拉第定律,镀层厚度的计算公式<sup>[11]</sup>如下:

$$\delta = \frac{i_k \eta_k E t}{\rho} \quad (9)$$

式中, $\delta$ 为厚度, $i_k$ 为阴极电流密度, $\eta_k$ 为阴极电流效率, $E$ 为金属的电化当量, $t$ 为沉积时间, $\rho$ 为金属密度。对于同一复合镀层, $i_k$ 、 $\eta_k$ 、 $E$ 和 $\rho$ 都可看作常数,可见镀层厚度与沉积时间呈正比关系,这就是厚度分布与接触时间分布规律相同的原因(见图 4b)。

沉积速率  $\gamma$  公式为:

$$\gamma = \frac{\delta}{t} \quad (10)$$

式中, $\delta$ 为镀层厚度, $\mu\text{m}$ ;  $t$ 为沉积时间,h。形状类似于下抛物线的沉积速率分布曲线是各处镀层厚度与该处接触时间相除的结果(见图 3b)。事实上,与两端相比,基底中间与阳极相对运动速率较大(见图 4a),镀液的搅动强烈,扩散层厚度减小,促进镍的沉积,因而沉积速率较大。

电刷镀复合镀液中的 PTFE 粒子在阴极附近,穿过扩散层、弱吸附层,进入强吸附层,吸附在阴极表面上,并被不断生长的 Ni 包裹,这需要时间。时间越长,吸附在阴极表面上并被基质金属包裹的 PTFE 粒子数量越多,复合量越高。基底各处的沉积时间分布,也就是接触时间分布的规律(见图 4b),导致 PTFE 复合量分布曲线具有图 3c 中的形状。

平面电刷镀 Ni-PTFE 复合镀层的硬度分布是两方面因素作用的结果。一方面在复合镀层的中间部分,其微观组织尺寸细小(见图 2d)。根据 Hall-patch 理论,晶粒越细,材料的硬度越高,故微观组织尺寸细小的镀层,其硬度高。另一方面 PTFE 为较软物质,它的加入,必定降低镀层的有效承载面积,降低镀层硬度,PTFE 含量越高,硬度越低。

## 2.3 电刷镀几何参数的选择

由 2.2 中的分析知,接触时间分布决定镀层的沉积行为、显微组织和力学性能分布。为了提高镀层分布的均匀性,特别是镀层厚度分布的均匀性,行之有效的方法是提高接触时间分布的均匀性,即使接触时间分布曲线中间部分水平化。而接触时

间分布公式是阳极长度与基底长度的函数,这2个参数对接触时间分布的影响见图5。从图5中可以看出,基底越长、阳极越短,接触时间分布曲线的中间部分越平整。故为了提高镀层分布的均匀性,可加大基底长度,或选择较短的阳极。但是从图5中还可以看出,接触时间分布均匀性较高者,接触时间较小,反而影响镀层的生产率。可见对平面电刷镀镀层,采用直线往复运动,提高镀层分布均匀性和提高生产率是相矛盾的2个方面,镀层分布均匀性的提高是以牺牲生产率为代价的。实际生产时要综合考虑质量和效率,按照生产目的选择参数。

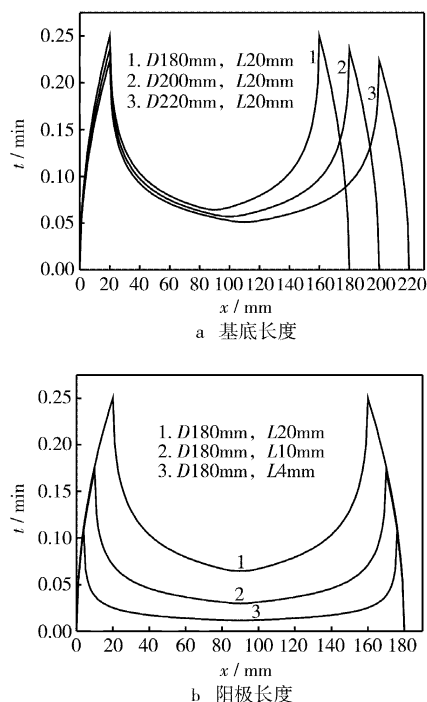


图5 基底长度和阳极长度对接触时间分布的影响  
Figure 5 Influence of substrate and anode length on the distribution of the contact time

### 3 结 论

1) 复合镀层的沉积行为、显微组织和力学性能分布取

决于接触时间分布,提高复合镀层分布均匀性行之有效的方法是提高接触时间分布的均匀性。

2) 相对运动速率分布是阳极长度、基底长度和往复运动频率的函数;而接触时间分布只是阳极长度和基底长度的函数,与直线往复运动的频率无关。增加基底长度,或选择较短的阳极,可提高接触时间分布的均匀性。

3) 接触时间分布均匀性的提高是以牺牲镀层生产率为代价的,制备电刷镀复合镀层时,要综合考虑镀层质量和生产率两方面的要求,选择合适的基底和阳极尺寸。

### [参 考 文 献]

- [1] 王艳芝. 有机玻璃化学复合镀(Ni-P)-PTFE 工艺[J]. 表面技术, 2001, 30(3): 3-4
- [2] Pietsch K H. Dispersion coatings with PTFE [J]. Prod Finish, 1999, 63(5): 34-39
- [3] Oscar D, Roberto E. Electroless nickel/PTFE composite coatings [J]. Prod Finish, 1989, 53(7): 46-49
- [4] 周啸, 杜文义. Ni-P-PTFE 化学复合镀层的组成与结构[J]. 材料保护, 2004, 30(3): 1-3
- [5] 刘云丽. 复合电镀 Ni-P-PTFE 工艺条件的研究[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(2): 17-19
- [6] Huang Y S, Zeng X T, Hu X F, et al. Corrosion resistance properties of electroless nickel composite coatings [J]. Electrochim Acta, 2004, 49(25): 4313-4319
- [7] 吴玉程. 添加聚四氟乙烯对化学沉积复合镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(1): 1-4, 18
- [8] Pena-munoz P, Bercot P, Grosjean A, et al. Electrolytic and electroless coatings of Ni-PTFE composites study of some characteristics [J]. Sur Coat Tech, 1998, 107(2/3): 85-93
- [9] Ger M D, Hou K H, Hwang B Joe. Transient phenomena of the co-deposition of PTFE with electroless Ni-P coating at the early stage [J]. Mater Chem Phys, 2004, 87(1): 102-108
- [10] 林春华, 葛祥荣. 电刷镀技术便览 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 2, 427
- [11] 覃奇贤, 郭鹤桐, 张宏祥, 等. 电镀原理与工艺 [M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993. 51-52

## 《表面技术》影响因子再创新高

据《中国学术期刊综合引证报告》2007年版知:《表面技术》2006年的总被引频次为692,影响因子高达0.587,5年影响因子达0.630,在表面工程同类杂志中排名第二。这说明《表面技术》期刊的整体学术影响力及5年内的平均学术影响力都是较高的。

上述几项重要文献计量指标是根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》2006年6500余种统计刊源析出的290余万条中国期刊引文及CNKI“中国期刊网”中心网站2006年1~12月全文下载记录(2.1亿余篇次)的大样本数据统计,并按《中国学术期刊(光盘版)检索与评价数据规范》进行规范化加工处理后分析得到的,它从科学文献计量与网络计量学角度反映了期刊的学术影响力和社会影响力。