



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510025066.7

[43] 公开日 2005 年 11 月 23 日

[11] 公开号 CN 1699622A

[22] 申请日 2005.4.14
[21] 申请号 200510025066.7
[71] 申请人 上海交通大学
地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号
[72] 发明人 胡文彬 仵亚婷 刘 磊 沈 彬

[74] 专利代理机构 上海交达专利事务所
代理人 王锡麟 王桂忠

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 自润滑化学复合镀层的制备方法

[57] 摘要

一种属于化学镀技术领域的自润滑化学复合镀层的制备方法，本发明具体步骤如下：1) 首先将用于泡沫灭火剂的氟碳表面活性剂 $C_{20}H_{20}F_{23}N_2O_4I$ 和 PTFE 乳液溶解后得混合液 A，再将十六烷基三甲基溴化铵和 SiC 或 Si_3N_4 或 Al_2O_3 陶瓷颗粒分别溶解后得混合液 B。2) 镀液配制：在室温下依次向镀槽中添加硫酸镍、乳酸、醋酸钠、次磷酸钠、丙稀基硫脲，用氢氧化钠调整 pH 值。3) 化学复合镀：在步骤 2 配制的酸性镀液中添加混合液 A 和 B，加热镀液，施镀过程需不断搅拌，获取自润滑化学复合镀层。本发明针对不同的颗粒采用合适的表面活性剂，通过不同颗粒对不同表面活性剂的吸附作用来改善颗粒表面的 Zeta 电位和在镀液中的悬浮性，进一步实现颗粒的共沉积。

ISSN 1008-4274

1. 一种自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征在于，具体步骤如下：
 - 1) 首先将用于泡沫灭火剂的氟碳表面活性剂 $C_{20}H_{20}F_{23}N_2O_4I$ 和 PTFE 乳液溶解后得混合液 A，再将十六烷基三甲基溴化铵和 SiC 或 Si_3N_4 或 Al_2O_3 陶瓷颗粒分别溶解后得混合液 B；
 - 2) 镀液配制：化学镀镍合金镀液选用酸性化学镀镍溶液，即：在室温下依次向镀槽中添加硫酸镍、乳酸、醋酸钠、次磷酸钠、丙稀基硫脲，用氢氧化钠调整 pH 值；
 - 3) 化学复合镀：采用化学复合镀工艺，即在步骤 2 配制的酸性镀液中添加混合液 A 和 B，加热镀液，施镀过程需不断搅拌，获取自润滑化学复合镀层。
2. 根据权利要求 1 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的氟碳表面活性剂 $C_{20}H_{20}F_{23}N_2O_4I$ 和 PTFE 乳液，其质量比是 1: 30~1: 55。
3. 根据权利要求 1 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的十六烷基三甲基溴化铵，其浓度为 0.07~0.12g/L。
4. 根据权利要求 3 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的十六烷基三甲基溴化铵，其浓度进一步限定为 0.09g/L。
5. 根据权利要求 1 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的十六烷基三甲基溴化铵和 SiC 或 Si_3N_4 或 Al_2O_3 陶瓷颗粒，其质量比为 1:80~1: 100。
6. 根据权利要求 1 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的在室温下依次向镀槽中添加硫酸镍 18~30g/L、乳酸 15~35ml/L、醋酸钠 10~20g/L、次磷酸钠 15~40g/L、丙稀基硫脲 0.1~0.3mg/L。
7. 根据权利要求 6 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的 pH 值为 4.6~5.0。
8. 根据权利要求 1 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的 pH 值进一步限定为 4.8。
9. 根据权利要求 1 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的添加混合液 A 和 B，混合液 A 的添加量为 10~14g/L，混合液 B 的添加量为

6~15g/L。

10. 根据权利要求 1 所述的自润滑化学复合镀层的制备方法，其特征是，所述的加热，其温度为 85~90℃。

自润滑化学复合镀层的制备方法

技术领域

本发明涉及一种化学复合镀层的制备方法，特别是一种自润滑化学复合镀层的制备方法，属于化学镀技术领域。

背景技术

长期以来，化学镀以及化学复合镀技术因操作简便、成本低廉得到了越来越广泛的应用。通过上述工艺所获得的 Ni-P-X(X 为 SiC、Al₂O₃、Si₃N₄ 等硬质颗粒)复合镀层具有良好的耐磨性能；而 Ni-P-X(X 为聚四氟乙烯、石墨、MoS₂ 等润滑颗粒)复合镀层具有良好的减摩性能。这两类复合镀层已应用于涉及摩擦磨损工况的许多行业。然而，随着技术的迅猛发展，人们对材料的要求越来越高，上述第一种材料虽然耐磨性好但往往具有很高的摩擦系数，造成严重的噪音污染和机械振动损耗；第二种材料由于润滑颗粒的存在具有很低的摩擦系数，特别是含有聚四氟乙烯(PTFE)颗粒的复合镀层，但这种材料在高载低速和高载高速磨损条件下具有较差的耐磨性，使材料磨损严重，不能满足某些使用条件。基于上述原因，人们迫切需要一种既耐磨又减摩的新型复合镀层。目前，国内外已经研究开发的自润滑化学复合镀层有 Ni-P-PTFE-SiC，但由于 PTFE 和 SiC 两种颗粒的物理性能如密度，吸附性等差别较大，两种粒子在共沉积过程中相互之间容易产生界面效应，使得粒子沉积很少同时分布也极不均匀，从而使该复合镀层耐磨减摩性能达不到要求。

经对现有技术文献的检索发现，Y. S. Huang, X. T. Zeng, I. Annergren et al. 在《化学镀 Ni-P-PTFE-SiC 复合镀层的开发》一文中(《表面涂层技术》2003, 167: 207-211)报道了仅用氟碳表面活性剂来促使 PTFE 和 SiC 颗粒沉积，该方法用氟碳表面活性剂对 PTFE 乳液进行了处理，使 PTFE 颗粒表面电位明显提高，而陶瓷颗粒对氟碳表面活性剂吸附性较差，结果陶瓷颗粒表面电位仍然保持在低水平，两种颗粒的明显电位差使得粒子在沉积过程中出现不均匀性。

发明内容

本发明的目的在于针对现有技术中的不足，提出一种自润滑化学复合镀层的制备方法，使其针对不同的颗粒采用合适的表面活性剂，通过不同颗粒对不同表面活性剂的吸附作用来改善颗粒表面的 Zeta 电位和在镀液中的悬浮性，进一步实现颗粒的共沉积。

本发明是通过以下技术方案实现的，本发明的方法包括颗粒预处理、配制镀液、化学复合镀，具体步骤如下：

1) 首先将用于泡沫灭火剂的氟碳表面活性剂 $C_{20}H_{20}F_{23}N_2O_4I$ 和 PTFE 乳液溶解后得混合液 A，再将十六烷基三甲基溴化铵和 SiC 或 Si_3N_4 或 Al_2O_3 陶瓷颗粒分别溶解后得混合液 B；

2) 镀液配制：化学镀镍合金镀液选用酸性化学镀镍溶液，即：在室温下依次向镀槽中添加硫酸镍 18~30g/L、乳酸 15~35ml/L、醋酸钠 10~20g/L、次磷酸钠 15~40g/L、丙稀基硫脲 0.1~0.3mg/L，用氢氧化钠调整 pH 值；

3) 化学复合镀：采用化学复合镀工艺，即在步骤 2 配制的酸性镀液中添加混合液 A 和 B，加热镀液，施镀过程需不断搅拌，获取自润滑化学复合镀层。

所述的氟碳表面活性剂 $C_{20}H_{20}F_{23}N_2O_4I$ 和 PTFE 乳液，其质量比是 1: 30~1: 55。

所述的十六烷基三甲基溴化铵，其浓度为 0.07~0.12g/L，最佳为 0.09g/L。

所述的十六烷基三甲基溴化铵和 SiC 或 Si_3N_4 或 Al_2O_3 陶瓷颗粒，其质量比为 1: 80~1: 100。

所述的 pH 值为 4.6~5.0，最佳为 4.8。

所述的添加混合液 A 和 B，混合液 A 的添加量为 10~14g/L，混合液 B 的添加量为 6~15g/L。

所述的加热，其温度为 85~90℃。

本发明是通过不同颗粒对不同表面活性剂的选择吸附，改变颗粒表面的 Zeta 电位。具体而言，阳离子氟碳表面活性剂 $C_{20}H_{20}F_{23}N_2O_4I$ 吸附于 PTFE 颗粒表面，使其表面的电位增加，增加了颗粒之间的静电斥力，避免了颗粒因重力作用引起的沉降。另外，颗粒表面电位增加使得 PTFE 在静电引力的作用下更容易吸附于基体表面，从而增加颗粒的沉积量。同样，十六烷基三甲基溴化铵的吸附也增加 SiC 颗粒表面电位，增加 SiC 颗粒之间的静电斥力，避免颗粒沉降，同时也使 SiC 容易吸附于基体表面，使其沉积量增加。总之，表面活性剂的加入达到了增大颗粒

沉积量和改善颗粒均匀分布的效果,最终达到改善复合镀层耐磨减摩性能的目的。当然,颗粒的复合量以改善镀层性能为目的,如果加入量太多,会使镀层的应力增加,结合力下降。颗粒含量太少则达不到改善镀层性能的效果。反复试验得出,PTFE乳液添加量为10~14g/L,陶瓷颗粒的添加量为6~15g/L比较合适。

本发明所获得的自润滑化学复合镀层两种颗粒沉积量多且分布均匀,在高载高速下具有良好的耐磨减摩性能。本发明所涉及的方法操作简便,成本低,通过表面活性剂的作用实现了粒子的均匀沉积,获得了自润滑化学复合镀层,使材料具备了更广泛的应用范围。

具体实施方式

实施例1

1、将0.33g氟碳表面活性剂 $C_{20}H_{20}F_{23}N_2O_4I$ 用去离子水溶解后和14gPTFE乳液混合;将0.07g十六烷基三甲基溴化铵用去离子水溶解后和8gSiC混合。

2、化学镀镍溶液配制:化学镀液成分包括硫酸镍、次磷酸钠、乳酸、醋酸钠、丙稀基硫脲,在室温下依次向镀槽中添加硫酸镍20g/L、乳酸33mL/L、醋酸钠15g/L、次磷酸钠25g/L以及丙稀基硫脲1.5mg/L,用氢氧化钠调整pH值至4.6。

3、化学复合镀:在步骤2配制的酸性镀液中添加1中所述的两种混合液,加热镀液至90℃,施镀过程不断搅拌,获取自润滑化学复合镀层。

本实施例所获得的镀层磷含量为8.7%wt,PTFE含量为5.3%wt,SiC含量为6%wt。该镀层镀态下显微硬度为 $HV_{50}482$,比相同条件下得到的化学镀Ni-P-PTFE复合镀层的显微硬度明显提高。在150N高载荷和100r/min的转速下,该复合镀层的摩擦系数仅为0.15,其体积磨损速率为 $8.77 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$,而相同厚度,相同磨损条件下的化学镀Ni-P-PTFE复合镀层已经磨透,基底已遭到破坏。在400℃下热处理1hr使得Ni-P-PTFE-SiC复合镀层的耐磨性进一步提高。

实施例2

1、将0.18g氟碳表面活性剂 $C_{20}H_{20}F_{23}N_2O_4I$ 用去离子水溶解后和10gPTFE乳液混合;将0.07g十六烷基三甲基溴化铵用去离子水溶解后和10g Al_2O_3 陶瓷颗粒混合。

2、化学镀镍溶液配制:其成分包括硫酸镍、次磷酸钠、乳酸、醋酸钠、丙稀基硫脲,在室温下依次向镀槽中添加硫酸镍20g/L、柠檬酸钠25g/L、次磷酸钠

30g/L 以及丙稀基硫脲 1.5mg/L, 用氢氧化钠调整 pH 值至 4.8。

3、化学复合镀：在步骤 2 配制的酸性镀液中添加 1 中所述的两种混合液，加热镀液至 90℃，施镀过程不断搅拌，获取自润滑化学复合镀层。

本实施例所得表面纳米复合材料中磷含量为 9.0%wt, PTFE 含量为 4%wt, 微米氧化铝的含量为 5.2%wt。在 150N 高载荷和 100r/min 的转速下，该复合镀层的摩擦系数仅为 0.17，其体积磨损速率为 $8.31 \times 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$ 。

实施例 3

1、将 0.27g 氟碳表面活性剂 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{I}$ 用去离子水溶解后和 12.5gPTFE 乳液混合；将 0.09g 十六烷基三甲基溴化铵用去离子水溶解后和 9g Si_3N_4 混合。

2、化学镀镍溶液配制：其成分包括硫酸镍、次磷酸钠、乳酸、醋酸钠、丙稀基硫脲，在室温下依次向镀槽中添加硫酸镍 25 g/L、乳酸 33mL/L、醋酸钠 15g/L、次磷酸钠 25g/L 以及丙稀基硫脲 1.5mg/L, 用氢氧化钠调整 pH 值至 5.0。

3、化学复合镀：在步骤 2 配制的酸性镀液中添加 1 中所述的两种混合液，加热镀液至 90℃，施镀过程不断搅拌，获取自润滑化学复合镀层。

本实施例所得表面自润滑复合材料中磷含量为 8.9%wt, PTFE 含量为 4.2%wt, 微米氮化硅颗粒的含量为 5.0%wt。在 150N 高载荷和 100r/min 的转速下，与热处理态 45#碳钢对磨时该复合镀层的摩擦系数仅为 0.17，其体积磨损速率为 $8.5 \times 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$ 。