

化學鍍 Ni-P/PTFE 複合鍍層之磨潤與腐蝕特性 Tribological and Corrosion Properties of Electroless Ni-P/PTFE Composite Coatings

許志義¹、侯光煦²、葛明德³
C. I. Hsu^{*1}, H. K. Hou², M. D. Ger³

中文摘要

透過化學鍍在中碳鋼基材沉積不同 PTFE 含量（體積含量從 0~27.6 vol.%）之 Ni-P/PTFE 複合鍍層。本實驗採用球磨機磨耗試驗機研究複合鍍層在無潤滑條件下的摩擦磨損行為，並在室溫下以 3.5 wt.% NaCl 水溶液中進行極化曲線評價探討腐蝕行為。實驗結果顯示，由於 PTFE 的自潤滑和獨特高疏水性結構，複合鍍層的摩擦係數(COF)隨著 PTFE 含量增加而降低。然而，PTFE 含量在 14.4 vol.% 以前時，隨著 PTFE 的增加，複合鍍層的磨損率呈現逐漸減少趨勢。綜合結論，PTFE 體積含量為 14.4 vol.% 時具有最佳磨潤特性，同時仍保有極佳耐腐蝕性。

關鍵詞：化學鍍、Ni-P/PTFE 複合鍍層、硬度、磨耗阻抗、腐蝕阻抗。

Abstract

Nickel-phosphorus Teflon (Ni-P/PTFE) composite coatings with different volume fraction (from 0 to 27.6 vol.%) of PTFE were deposited on medium carbon steel substrates by electroless plating. The friction and wear behavior of the composite coatings were investigated using a ball-on-disk wear tester under unlubricated condition, and the corrosion behavior were evaluated through polarization curves in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution at the room temperature. The experimental results indicated that the friction coefficient of the composite coatings

收到日期：107 年 12 月 22 日

修訂日期：109 年 03 月 17 日

接受日期：109 年 09 月 29 日

¹ 國家中山科學研究院系統製造中心化學火工研製組

¹ System Manufacturing Center, National Chung-Shan Institute of Science and Technology

² 國防大學理工學院動力及系統工程學系

² Dept. of Power Vehicle and System Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

³ 國防大學理工學院化學及材料工程學系

³ Dept. of Applied Chemical & Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

*聯絡作者：s1322509@gmail.com

decreased with increasing the volume fraction of PTFE due to self-lubrication and unique topological structure of PTFE. However, when the volume fraction of PTFE is before 14.4 vol.%, the wear rate of the composite coatings showed a steadily decreasing trend with increasing volume fraction of PTFE. Comprehensive conclusion, the PTFE volume fraction of 14.4 vol.% has the best tribological properties and still maintains excellent corrosion resistance.

Keywords: Electroless; Ni-P/PTFE composite coating; Hardness; Wear resistance; Corrosion resistance.

1. 前言

腐蝕和磨損是工業零件退化的兩個最顯著的原因。因此，開發降低腐蝕和減少磨損已經成為廣泛的研究。在這種情況下，化學鍍膜處理是一個有效改善的方法，可提高零件的耐久性，甚至使其達到重複使用之目的^[1]。化學鍍即是在沒有任何外加電流情況下發生化學自催化反應，在鍍浴中於底材表面覆蓋均勻的金屬鍍層。電沉積合金鍍層具有其獨特的性能，例如耐腐蝕性、耐磨耗性、自潤滑性、非磁性、疏水性、改善機械強度和增加美觀性等，目前已被廣泛使用在許多工業應用超過三十年^[2]。

自1960年起，Ni-P複合鍍層的研究越來越被引發興趣^[2]，例如Ni-P合金共沉積Diamond、TiO₂、B₄C、SiO₂、Si₃N₄或Al₂O₃微粒等^[3-13]，即為了特定使用需求而開發的功能性複合合金鍍層。該複合塗層可顯著改善耐腐蝕性和耐磨損性，並在工業各種應用中使零件品質提高和延長使用壽命。

聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene, 縮寫PTFE, 商標名Teflon, 亦稱鐵氟龍) 本身具有優越的性能和潛在的應用性，目前在科學和技術上已吸引越來越多的興趣。PTFE是一種使用了氟取代聚乙烯中所有氫原子的人工合成高分子材料。這種材料具有抗酸抗鹼、抗各種有機溶劑的特點，幾乎不溶於所有的溶劑。同時，PTFE具有耐高溫、耐腐蝕的特點，並具有極低摩擦係數，可作為潤滑疏水用途；根據文獻記載，加入PTFE可以提高鎳基複合鍍層的潤滑性能^[14]。然而，鍍層中PTFE微粒的含量將直接影響度層機械性質及耐腐蝕性。因此，在本研究中將針對磨耗、潤滑及腐蝕性等探討

Ni-P/PTFE 複合鍍層最佳 PTFE 含量。

2. 實驗步驟

Ni-P 鍍層和 Ni-P/PTFE 複合鍍層沉積在鐵基材(50mm×50mm×1mm)上。在施鍍前，基材表面先以丙酮脫脂，其次在 NaOH 溶液中鹼洗，最後再以 HCl 溶液進行表面活化，上述過程中均以去離子水沖洗，詳細的前處理步驟如表 1。

本研究係使用商售 (Ato-tect Complant) 化學鍍藥液。鐵氟龍 (PTFE) 微粒尺寸為次微米級，其平均粒徑為 0.6±0.1μm，由於微粒表面能過大無法於溶液中親合，因此為使 PTFE 微粒能均勻分散於鍍液中，藉由添加界面活性劑及適當濃度，並透過磁石攪拌使得 PTFE 微粒於鍍液中獲得最佳懸浮均勻性，使順利共沉積於鎳基鍍層。化學鍍 Ni-P/PTFE 複合鍍層沉積參數如表 2 所示。

鍍層橫節面形貌則利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 進行測定，並由影像分析軟體 (ImageJ) 量化鑲入鍍層中之微粒體積百分率。鍍層的相變化及微結構分析使用 X 光繞射 (XRD) 分析儀檢測。

鍍層的硬度由維氏顯微硬度計以 50 克荷重分別取 5 點之平均值進行測定。鍍層的耐磨耗性能則利用球對盤(ball-on-disc)往復式磨耗機在室溫及相對濕度 60±10%情形下進行乾摩擦測試。對磨球的材質為不銹鋼球，直徑為 6.25mm，以振幅 1mm 在 480rpm 頻率及 6N 負載條件下進行測試。

最後，鍍層的耐蝕性是利用恆電位儀在室溫下以 NaCl 3.5wt.% 水溶液下進行評估。

表 1 前處理步驟。

Table1 Pre-processing steps.

步驟程序	
1.	常溫下以丙酮超音波脫脂 10 分鐘
2.	在 40°C 之 NaOH (10%) 鹼洗 1.5 分鐘
3.	在 25°C 之 HCl (50%) 酸洗活化 30 秒

表 2 鍍液組成及操作條件。

Table2 Bath composition and operating conditions.

鍍液組成		
1.	鍍液 M	180 g/L
2.	鍍液 N	72 ml/L
3.	PTFE+界面活性劑	0.0 ~ 7.5 g/L

操作條件		
1.	pH	4.8
2.	溫度	86°C
3.	攪拌速度	120rpm
4.	施鍍時間	1h

3. 結果與討論

3.1 鍍層形貌

化學鍍 Ni - P 鍍層和 Ni - P/PTFE 複合鍍層不同 PTFE 濃度之橫截面的 SEM 形貌圖像顯示於圖 1，可以看出許多 PTFE 微粒在 Ni - P 鍍層中均勻沉積散佈，且隨著鍍液中 PTFE 濃度增加 PTFE 含量亦隨之增加。探究原因主要歸咎於鍍液中適當的攪拌及介面活性劑改變微粒電位，使微粒間建立屏障避免相互吸附聚集，當 PTFE 微粒均勻懸浮於鍍液時，透過流場及帶電性吸附力的作用下順利進入基材表面而被 Ni - P 合金沉積包覆，形成微粒均勻分布的 Ni - P/PTFE 複合鍍層。

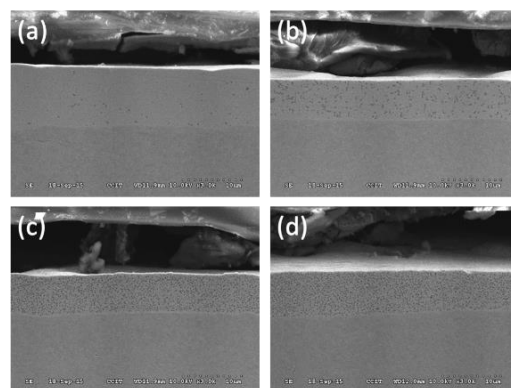


圖 1 Ni - P/PTFE 複合鍍層 SEM 橫截面形貌 (a) PTFE 2.4 vol.% (b) PTFE 14.4 vol.% (c) PTFE 27.6 vol.% (d) PTFE 28.2 vol.%。

Figure 1 SEM cross section morphology of Ni - P/PTFE composite coating (a) PTFE 2.4 vol.% (b) PTFE 14.4 vol.% (c) PTFE 27.6 vol.% (d) PTFE 28.2 vol.%.

3.2 沉積速率

圖 2 為不同 PTFE 添加濃度所獲得之 Ni - P/PTFE 複合鍍層微粒含量與沉積速率關係。結果顯示，剛開始時鍍液的微粒濃度逐漸增加，Ni - P/PTFE 複合鍍層的微粒含量快速增加，沉積速率迅速遞減；但隨著 PTFE 微粒濃度持續增加，PTFE 微粒含量增加有限，且沉積速率呈現趨緩情形。探究原因歸咎於介面活性劑之影響，由於陽離子型介面活性劑伴隨電化學沉積反應，因過量的介面活性劑易吸附於陰極基材表面，阻礙 Ni - P 合金沉積，影響沉積速率；再者，當鍍液的微粒濃度增加越多時，微粒將形成屏障阻礙鎳離子沉積路徑，致使沉積速率受到影響而出現遞減情形^[15]。Ger^[16]曾探討過 PTFE 微粒添加陽離子型介面活性劑對於沉積速率亦有相同結果。

其中值得注意討論是 PTFE 濃度 5.0 g/L 與 7.5 g/L 所獲得鍍層微粒含量及沉積速率均是接近地，此種現象說明 5.0 g/L 微粒濃度已達到飽和臨界上限。換句話說，微粒濃度超過此臨界值時，對於獲得之鍍層微粒含量增加有限，且亦可能致使微粒團聚而影響微粒分散性。Zhang 學者^[17]研究不同 SiC 微粒濃度與鎳基鍍層共沉積後亦有相類似結果。因

此，上述就經濟效益考量，高 PTFE 微粒含量將以 5.0 g/L 之添加量為上限值。

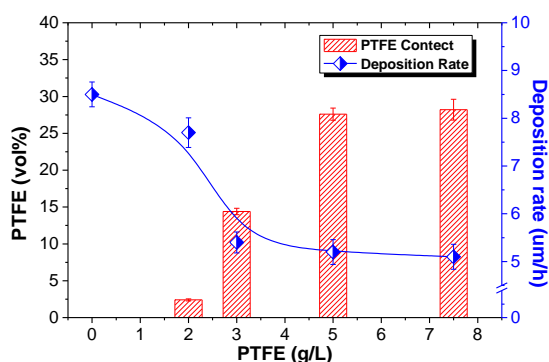


圖 2 Ni - P/PTFE 複合鍍層微粒添加量與沉積速率關係。
Figure 2 The relationship between the adding amount of particles and deposition rate of Ni - P/PTFE composite coating.

3.3 微結構分析

圖 3 為 Ni-P 鍍層和 Ni-P/PTFE 複合鍍層的 XRD 繞射圖。結果顯示，隨著 PTFE 含量增加，繞射角位於 18.5 度的 PTFE 峰值強度亦隨之增加，此結果與 PTFE 含量相互呼應，顯示 PTFE 確實共沉積於合金鍍層內。此外，Ni-P/PTFE 複合鍍層的繞射圖主體特徵與 Ni-P 鍍層無明顯改變，同樣保持非晶相結構，此意味著 PTFE 微粒共沉積後未影響複合鍍層的晶體微結構^[18、19]。額外補充，Ni-P/PTFE 複合鍍層的繞射圖被檢視出有鐵元素峰，主要由於鍍層厚度小於 X 射線的擴散深度，因此導致基材的鐵元素峰出現；反之，當 Ni-P 鍍層厚度超出 X 射線的擴散深度，探測之訊號僅反映出鍍層本身特性而沒有鐵元素峰出現。

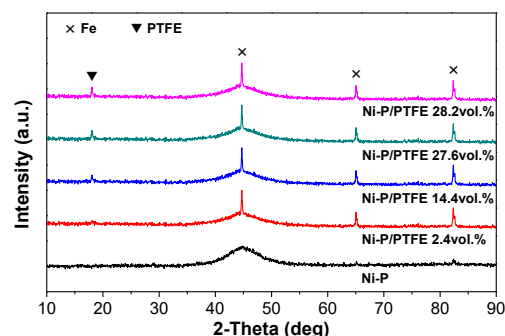


圖 3 Ni - P/PTFE 複合鍍層 XRD 繞射圖。
Figure 3 XRD diffraction pattern of Ni - P/PTFE composite coating.

3.4 機械特性

圖 4 為 Ni-P/PTFE 複合鍍層中不同 PTFE 微粒含量與硬度變化的關係。由於 PTFE 微粒屬於自潤滑軟質微粒，當鍍層中自潤滑微粒含量逐漸增加，鍍層硬度將呈現遞減趨勢。因此，當 PTFE 含量達 27.6vol.% 時，鍍層硬度下降至 325HV，相對於未添加 PTFE 的 Ni-P 鍍層而言，硬度降低 0.63 倍，顯然機械性質下降較為嚴重。Sivandipoor^[20]等人探討化學鍍 Ni-P/WS₂ 複合鍍層熱處理後性質，發現微粒共沉積後硬度有下降情形，但由於潤滑性質提升，以致熱處理後摩擦係數及磨耗損失均獲得改善。Leôn^[21]等人探討 BN(h)自潤滑微粒以化學鍍方式共沉積在 Ni-P 鍍層，發現軟質微粒含量過量時將影響衰減硬度，導致不利於磨耗而鍍層先行磨穿。

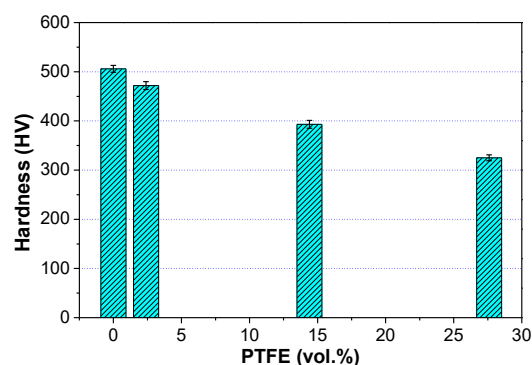


圖 4 Ni - P/PTFE 複合鍍層微粒含量與硬度關係。
Figure 4 The relationship between the adding amount of particles and hardness of Ni - P/PTFE composite coating.

3.5 磨耗行為

為驗證 Ni - P/PTFE 複合鍍層的磨潤特性，將各種不同 PTFE 微粒含量之 Ni - P/PTFE 複合鍍層與 Ni - P 鍍層在荷重 6 N 及轉速 480 rpm 條件下進行高頻往復式球對盤磨耗試驗比較，摩擦係數如圖 5 所示。結果發現 Ni-P 鍍層摩擦係數曲線震盪較大，推測由於 Ni - P 鍍層產生典型常見的黏著磨耗所致。然而隨著鍍層 PTFE 含量逐漸增加，摩擦係數曲線逐漸呈現平穩且下降趨勢。當複合鍍層的 PTFE 含量達 27.6 vol.% 時，摩擦係數與未添加 PTFE 微粒的 Ni - P 鍍層 0.32 明顯下降至 0.13，總降幅率高達 60%。主要由於自潤滑 PTFE 微粒在磨耗表面發揮潤滑作用，其原理係潤滑微粒在磨耗過程中經剪切力作用後，微粒被擠出並均勻塗抹於滑動面上形成潤滑膜，導致磨耗過程中能夠提供潤滑獲得較低的摩擦係數^[20]。諸如此類的鍍基鍍層透過鑲入軟質微粒已有許多研究報導，如 MoS₂^[22, 23]和石墨^[24, 25]等均能改善鍍層潤滑性，促使整個磨耗過程維持高穩定狀態了。

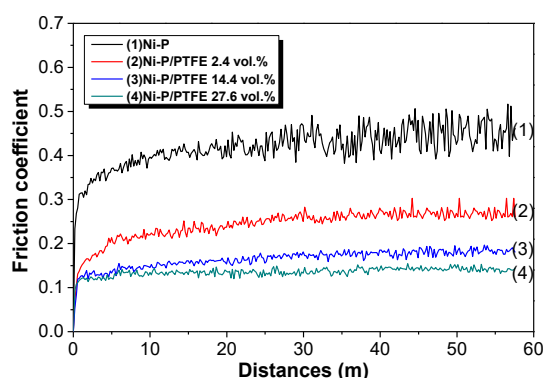


圖 5 Ni - P/PTFE 複合鍍層摩擦係數。
Figure 5 Friction coefficient of Ni - P/PTFE composite coating.

圖 6 為不同 PTFE 微粒含量之 Ni - P/PTFE 複合鍍層之複合鍍層磨耗率與摩擦係數關係。結果明顯發現當 PTFE 微粒含量 14.4 vol% 時具有最低磨損量，而 PTFE 27.6 vol% 相對不如預期來的好。探

究其原因主要係自潤滑微粒發揮潤滑效果而降低摩擦係數，使鍍層被磨擦耗損的機會下降；然而，PTFE 微粒硬度畢竟遠低於鍍層，因此當軟質微粒含量持續增加至一定程度時，鍍層硬度下降而不足以抵抗外加應力而達到塑性變形時，耐磨性的表現反而未能獲得預期效果。

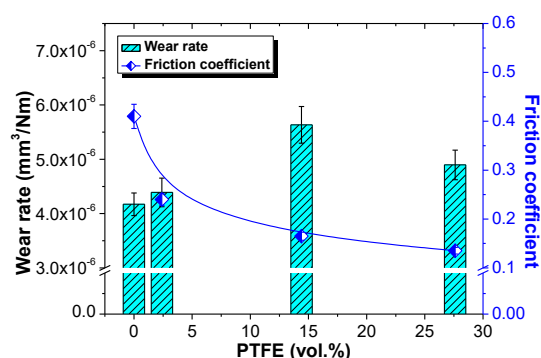


圖 6 Ni - P/PTFE 複合鍍層磨耗率與摩擦係數關係。
Figure 6 The relationship between the wear rate and friction coefficient of Ni-P/PTFE composite coating.

3.6 腐蝕行為

為瞭解鍍層耐腐蝕性，本研究利用動態極化曲線量測方式進行 Ni - P 和 Ni - P/PTFE 複合鍍層抗蝕性能評估，圖 7 為 Ni - P 和 Ni - P/PTFE 複合鍍層在不同 PTFE 含量之塔弗曲線。此結果可清楚地觀察到不同 PTFE 含量之複合鍍層陰極曲線無顯著變化，但是陽極曲線卻是隨 PTFE 含量增加斜率有遞減情形，亦即意味 I_{corr} 有遞減趨勢，顯示複合鍍層耐腐蝕性隨著 PTFE 含量增加而下降。評估主要原因在於 PTFE 含量越多將影響鍍層表面不均勻性，同時增加微粒與合金的間隙邊界數量，提高了鍍層晶界電化學活性，致使增加鍍層的腐蝕速率。Novakovic 等人^[26]曾探討添加 TiO₂ 微粒而影響鍍層耐蝕性，主要原因為微粒將產生氫離子沿著金屬基及微粒的界面擴散，加速腐蝕情形。

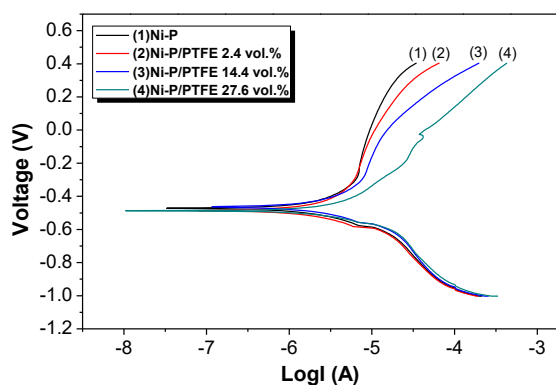


圖 7 Ni - P/PTFE 複合鍍層之極化塔弗曲線。
Figure 7 Polarization curve of Ni-P/PTFE composite coating.

4. 結論

Ni-P 合金鍍層具有優異的機械及化學性能，藉由介面活性劑使 PTFE 微粒順利共沉積於合金鍍層，並達到潤滑耐磨等功能之目的。本研究透過不同 PTFE 含量歸納彙整以下幾項重點：

- (1) PTFE 微粒共沉積於 Ni-P 鍍層時不會改變合金非晶相微結構。
- (2) 當 PTFE 添加超過 5.0 g/L 時，鍍層微粒含量 27.6 vol.% 增加有限。
- (3) Ni-P/PTFE 複合鍍層的硬度隨著微粒含量增加而降低。
- (4) Ni-P/PTFE 複合鍍層摩擦係數相對於 Ni-P 鍍層有效降低，主要歸因於自潤滑富膜（PTFE rich film）於摩擦表面形成所致。
- (5) Ni-P/PTFE 複合鍍層耐腐蝕性隨著 PTFE 含量增加而下降，主要因 PTFE 微粒與合金的間隙邊界數量增加，提高晶界電化學活性，使耐腐蝕性降低。
- (6) 就整體材料性質而言，當 PTFE 濃度添加 3.0g/L 達成 Ni-P/PTFE 14.4 vol% 複合鍍層時，將同時兼具相對優異之高機械強度、自潤滑、耐磨耗及耐腐蝕等特性。

參考文獻

- [1] "The tribological characteristics of electroless NiP coatings.", Taheri, R. I. N. A., I. N. A. Oguocha, and S. Yannacopoulos., *Wear*, 249.5-6 (2001), pp.389-396.
- [2] "Tribology of electroless nickel coatings—a review.", Sahoo, Prasanta, and Suman Kalyan Das., *Materials & Design*, 32.4 (2011), pp.1760-1775.
- [3] "Synthesis and properties of electroless Ni-P–Nanometer Diamond composite coatings.", Xu, Hui, et al., *Surface and coatings technology*, 191.2-3 (2005), pp.161-165.
- [4] "Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni-P–nano diamond composite coatings.", Mazaheri, Hamed, and Saeed Reza Allahkaram., *Applied Surface Science*, 258.10 (2012), pp.4574-4580.
- [5] "A study on friction and wear properties of PTFE coatings under vacuum conditions.", Yuan, Xing-Dong, and Xiao-Jie Yang., *Wear*, 269.3-4 (2010), pp.291-297.
- [6] "Wear behavior of electroless Ni-P–B4C composite coatings.", Ebrahimian-Hosseiniabadi, M., K. Azari-Dorcheh, and SM Moonir Vaghefi., *Wear*, 260.1-2 (2006), pp.123-127.
- [7] "Deposition and properties of electroless Ni-P–B4C composite coatings.", Vaghefi, SM Monir, A. Saatchi, and M. Ebrahimian-Hoseiniabadi., *Surface and Coatings Technology*, 168.2-3 (2003), pp.259-262.
- [8] "Electroless NiP–TiO₂ composite coatings: their production and properties.", Novakovic, J., et al., *Surface and Coatings Technology*, 201.3-4 (2006), pp.895-901.

- [9] "Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings." Dong, D., et al., *Applied Surface Science*, 255.15 (2009), pp.7051-7055.
- [10] "Homogeneous electroless Ni-P/SiO₂ nanocomposite coatings with improved wear resistance and modified wear behavior.", B de Hazan, Yoram, et al., *Surface and Coatings Technology*, 204.21-22 (2010), pp.3464-3470.
- [11] "Electrochemical behavior of low phosphorus electroless Ni-P-Si₃N₄ composite coatings.", Balaraju, J. N., V. Ezhil Selvi, and K. S. Rajam., *Materials Chemistry and Physics* 120.2-3 (2010), pp.546-551.
- [12] "Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ electroless coatings.", Alirezaei, S., et al., *Wear*, 262.7-8 (2007), pp.978-985.
- [13] "Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings.", Balaraju, J. N., and K. S. Rajam., *Surface and Coatings Technology*, 200.12-13 (2006), pp.3933-3941.
- [14] "Friction and wear of electroless NiP and NiP⁺ PTFE coatings.", Ramalho, A., and Jose Carlos Miranda., *Wear*, 259.7-12 (2005), pp.828-834.
- [15] "Preparation of the Ni-P composite coating co-deposited by nano TiC particles and evaluation of its corrosion property.", Afroukhteh, S., C. Dehghanian, and M. Emamy., *Applied Surface Science* 258.7 (2012), pp.2597-2601.
- [16] "Transient phenomena of the codeposition of PTFE with electroless Ni-P coating at the early stage.", Ger, Ming-Der, Kung-Hsu Hou, and Bing-Joe Hwang., *Materials chemistry and physics*, 87.1 (2004), pp.102-108.
- [17] "The effect of SiC particles added in electroless Ni-P plating solution on the properties of composite coatings.", Zhang, Shusheng, Kejiang Han, and Lin Cheng., *Surface and Coatings Technology*, 202.12 (2008), pp.2807-2812.
- [18] "Preparation of the Ni-P composite coating co-deposited by nano TiC particles and evaluation of its corrosion property.", Afroukhteh, S., C. Dehghanian, and M. Emamy., *Applied Surface Science*, 258.7 (2012), pp.2597-2601.
- [19] "Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni-P-nano diamond composite coatings.", Mazaheri, Hamed, and Saeed Reza Allahkaram., *Applied Surface Science*, 258.10 (2012), pp.4574-4580.
- [20] "Synthesis and tribological behaviour of electroless Ni-P-WS₂ composite coatings.", Sivandipoor, I., and F. Ashrafizadeh., *Applied Surface Science*, 263 (2012), pp.314-319.
- [21] "Wear mechanism of Ni-P-BN (h) composite autocatalytic coatings.", Leon, O. A., M. H. Staia, and H. E. Hintermann., *Surface and Coatings Technology*, 200.5-6 (2005), pp.1825-1829.
- [22] "Friction and wear properties of electroless Ni-P-(IF-MoS₂) composite coatings in humid air and vacuum.", Zou, T. Z., et al., *Materials Science and Engineering: A*, 426.1-2 (2006), pp.162-168.
- [23] "Tribological characteristics of electroless Ni-P-MoS₂ composite coatings at elevated temperatures.", Li, Zhen, et al., *Applied surface science*, 264 (2013), pp.516-521.
- [24] "The tribological behaviour of electroless Ni-P-Gr-SiC composite.", Wu, Yating, et al., *Wear*, 261.2 (2006), pp.201-207.
- [25] "Effect of wear conditions on tribological

properties of electrolessly-deposited Ni-P-Gr-SiC hybrid composite coating.", HE, Mei-feng, et al., Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22.10 (2012), pp.2586-2592.

- [26] "Vacuum thermal treated electroless NiP-TiO₂ composite coatings.", Novakovic, J., and P. Vassiliou., Electrochimica Acta, 54.9 (2009), pp.2499-2503.