

## 稀土铈对化学镀复合镀 Ni-P-PTFE 镀层耐蚀性能的影响

何旭, 付传起, 王宙, 张庆乐  
(大连大学, 大连 116622)

**[摘要]** 为了进一步提高化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层的耐蚀性能, 采用在化学镀液中添加稀土铈的方法在 45 号碳钢试片表面制备了稀土铈 Ni-P-PTFE 复合镀层。用扫描电镜观察了镀层的表面形貌, 并研究了稀土铈浓度对镀层中 PTFE 含量的影响, 通过浸泡失重法分别研究了在 3.5% NaCl 和 3.5% NaOH 溶液中稀土铈浓度对镀层耐蚀性能的影响。结果表明: 适量稀土铈的加入提高了镀层中 PTFE 的含量, 降低了镀层的腐蚀速率, 提高了复合镀层的耐蚀性能, 在铈质量浓度为 0.02 g/L 时, 在 3.5% NaCl 和 3.5% NaOH 溶液中镀层的腐蚀速率分别为 0.402 mg/cm<sup>2</sup> 和 0.235 mg/cm<sup>2</sup>。

**[关键词]** 稀土铈; 化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层; 腐蚀速率; 耐蚀性能

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)02-0023-03

## Effect of Cerium Concentration on the Anticorrosive Property of Electroless Ni-P-PTFE Composite Coating

HE Xu, FU Chuan-qi, WANG Zhou, ZHANG Qing-le

(Dalian University, Dalian 116622, China)

**[Abstract]** In order to improve the anticorrosion of elelctroless Ni-P-PTFE composite coating, electroless Ni-P-PTFE composite coatings were prepared on 45# carbon steel specimen in chemical plating solution with addition of rare earth cerium (Ce). Surface morphology of the coatings was observed by scanning electron microscope (SEM). Effect of cerium concentration on PTFE content of the coatings was investigated. And effect of cerium concentration on corrosion behavior of the composite coatings was evaluated by immersion test with 3.5% NaCl and 3.5% NaOH solutions respectively. The results obtained indicate that proper addition of cerium into the bath increases the PTFE content of the coatings, decreases the corrosion rate, improving the anticorrosive property of the coatings. Corrosion rates of the composite coatings in 3.5% NaCl and 3.5% NaOH are 0.402 mg/cm<sup>2</sup> and 0.235 mg/cm<sup>2</sup> in the cerium concentration of 0.02 g/L, respectively.

**[Key words]** rare earth cerium; electroless Ni-P-PTFE composites; corrosion rate; anticorrosive property

化学镀 Ni-P 合金镀层是一种有效的耐蚀镀层, 其硬度、结合强度高、耐磨耐蚀性能好, 因而在石油、机械、电子、航空等领域得以广泛应用<sup>[1-4]</sup>。PTFE 粒子是一种具有强憎水性和低表面能的高分子化合物, 其在王水等溶液中显现出优异的耐蚀性能。因而将 PTFE 粒子与化学镀 Ni-P 复合而制得的 Ni-P-PTFE 复合镀层具有更加优良的性能<sup>[5]</sup>。但是 PTFE 粒子是一种惰性物质, 本身不易沉积, 因此如何提高化学镀 Ni-P-PTFE 中 PTFE 粒子的沉积量, 一度成为许多研究者关注的热点<sup>[6]</sup>。稀土是一种化学活性较强的元素, 在化学镀过程中加入少量的稀土能够改善镀层的性

能<sup>[7-8]</sup>。

作者在化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀的工艺基础上, 通过添加不同浓度的稀土铈, 研究铈浓度对复合镀层表面形貌、镀层中 PTFE 含量和镀层的耐蚀性能的影响。

## 1 试验

实验选用尺寸为 35 mm×35 mm×1.5 mm 的 45#碳钢片作为化学镀基体材料。试片依次用 240-1000#砂纸打磨后抛光处理, 再用丙酮超声清洗 5 min, 经过碱

[收稿日期] 2012-11-09; [修回日期] 2012-11-23

[基金项目] 中国石油科技创新基金研究项目(2010D-5006-0603)

[作者简介] 何旭(1989—), 女, 云南人, 硕士生, 主攻材料表面改性化学镀。

[通信作者] 王宙(1961—), 男, 黑龙江人, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性。

洗和酸洗活化后放入镀液进行施镀。镀液组成为硫酸镍 15 g/L、次亚磷酸钠(10 g/L)、乙酸钠 10 g/L、60% PTFE 乳液(0.5 μm)9 g/L、活性剂(FC-134)0.1~0.3 g/L、硫酸铈 0~0.08 g/L, 镀液 pH 值为 5~6, 恒温水浴温度控制在 85~90 °C 之间, 转速为 400 r/min, 镀覆时间 2 h。施镀完毕取出试片用去离子水清洗后烘干即可。用扫描电镜观察镀层的表面形貌;采用体积分数公式计算镀层中 PTFE 的含量。

将试片分别置于 3.5% (质量分数, 全文同) NaCl 和 3.5% NaOH 溶液中浸泡 216 h 进行腐蚀实验, 第一次在 24 h 时取出, 而后每隔 48 h 取出用天平进行称重, 利用失重法, 据公式计算出镀层的腐蚀速率:

$$v = \frac{m_0 - m_1}{A} \quad (1)$$

式中:  $v$  为镀层的腐蚀速率 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ );  $m_0, m_1$  分别为镀层腐蚀前后样品的质量 (mg);  $A$  为样品的表面积 ( $\text{cm}^2$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层的表面形貌

图 1 示出了加入稀土铈前后所制备的复合镀层的表面形貌。由图可以看出,与未添加稀土铈的镀层(图 a)相比,加入浓度为 0.04 g/L 的稀土铈后化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层中 PTFE 粒子(黑色粒子)的含量明显增加。这主要是由于稀土铈最外层具有 4f 电子结构,有较强的吸附能力,在阳离子型表面活性剂作用下,PTFE 粒子表面带正电,电负性较强的铈(电负性仅为 1.05)离子便吸附在 PTFE 粒子表面,在静电吸附和搅拌的作用下,促进粒子在基体上的沉积,提高了镀层中 PTFE 的含量。

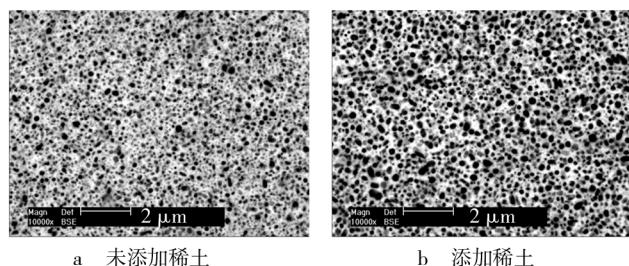


图 1 加入稀土铈前后样品的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of samples with and without cerium in the solution

### 2.2 镀层的成分

图 2 示出了稀土浓度在 0.04 g/L 时复合镀层的能谱图样。图中出现了 Ni, P, C, O 和 F 几个明显的峰,表明镀层中含有 Ni, P 元素及 PTFE 粒子,图样中

并未出现 Ce 所对应的峰,这可能是由于加入稀土铈浓度太低,含量太少的缘故。

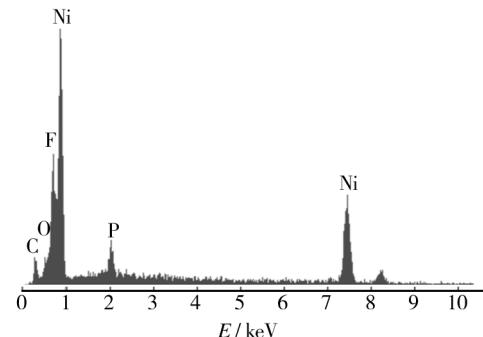


图 2 能谱图

Fig. 2 Energy spectra

### 2.3 镀层中 PTFE 含量

镀液中加入稀土铈之后,镀层中的 PTFE 含量随稀土铈的浓度的变化曲线如图 3 所示。由图可以看出,随着稀土铈浓度的增加,镀层中 PTFE 的含量呈现出先增加后降低的趋势,在 0.04 g/L 时,达到最大值 40.43% (体积分数),而当铈浓度超过 0.04 g/L 时,PTFE 含量开始逐渐降低。由于铈的电负性较强能吸附在 PTFE 粒子表面,而铈的化学活性,可以降低临界形核值,增加形核率促使反应速率增大<sup>[9]</sup>;当整个体系沉积速率增加,PTFE 粒子在机械搅拌和静电吸附共同作用下与基体撞击几率增大,从而使其在基体表面的沉积量升高;当铈为 0.04 g/L 时,镀速、机械搅拌以及 PTFE 粒子相互间静电吸附的协同作用达到一个相对最佳的平衡,使得 PTFE 的沉积量达到最大。但是过多的铈会掩盖基体表面的催化活性点降低粒子的沉积,因而随着铈浓度继续增加 PTFE 含量又呈现出逐步降低的趋势。

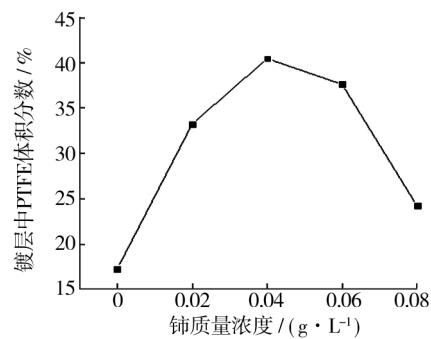


图 3 稀土铈浓度对 PTFE 含量的影响曲线

Fig. 3 Curves of effect of cerium concentration on

PTFE content of the coatings

### 2.4 镀层的耐蚀性能

图 4 示出了不同浓度稀土铈条件下复合镀层的腐蚀速率曲线。由图可知,与未添加稀土铈的复合镀层相比,加入铈的复合镀层腐蚀速率明显降低,在稀土铈

浓度为 0.02 g/L 时, 镀层在 3.5% NaCl 和 3.5% NaOH 溶液中的腐蚀速率均为最低, 在 216 h 时分别为 0.402 mg/cm<sup>2</sup> 和 0.235 mg/cm<sup>2</sup>; 当铈浓度超过 0.02 g/L, 镀层腐蚀速率又逐步升高, 但是在实验值范围内均低于未添加稀土铈的复合镀层。铈的加入使得 PTFE 含量增加, 适量粒子的嵌入可以填补基体的孔隙从而提高镀层的耐蚀性能<sup>[10]</sup>, 但是并非 PTFE 含量越高, 镀层耐蚀性能越好, 因为过多 PTFE 粒子会影响到镀层中磷的沉积, 从而影响到镀层的耐蚀性能。

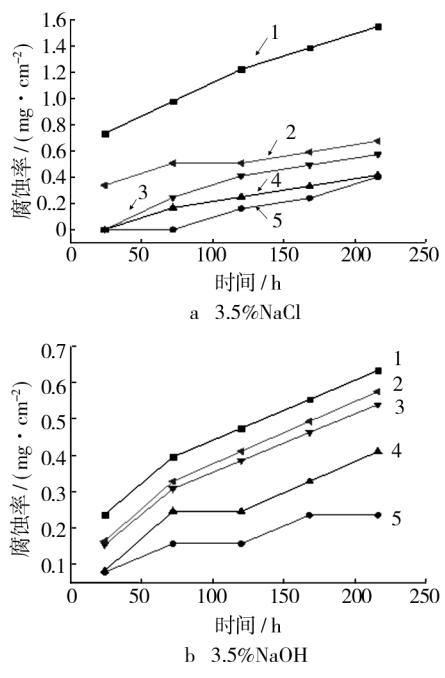


图 4 不同铈浓度样品在两种溶液中的腐蚀速率

Fig. 4 Comparison of corrosion rate of the composite coatings with different cerium concentration

### 3 结论

1) 采用化学镀的方法, 在碳钢上制备出化学镀 Ni-P-PTFE 复合镀层, 通过添加稀土铈, 提高了镀层的耐蚀性能;

2) 镀层中的 PTFE 含量随着铈浓度的增加呈现先增后降的趋势, 在铈浓度为 0.04 g/L 时达到最大值 40.43%;

3) 镀层在 3.5% NaCl 和 3.5% NaOH 溶液中腐蚀速率均随着铈浓度的增加而先降后升, 在铈浓度为 0.02 g/L 时达最低值, 分别为 0.402 mg/cm<sup>2</sup> 和 0.235 mg/cm<sup>2</sup>。

### [参考文献]

- [1] GU C, LIAN J, LI G, et al. High Corrosion-resistant Ni-P/Ni-P Multilayer Coatings on Steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 197(1):61—67.
- [2] BALARAJU J N, EZHILSELVI V, WILLIAM V K. Electrochemical Studies on Electroless Ternary and Quaternary Ni-P Based Alloy [J]. Electrochim. Acta, 2006, 52:1064—1074.
- [3] PEETERS P, HOORN G, DAENEN T. Properties of Electroless and Electroplated Ni-P and Its Application in Microgalvanics [J]. Electrochim. Acta, 2001, 47(9):161—169.
- [4] GU C, LIAN J, LI G, et al. High Corrosion-resistant Ni-P/Ni-P Multilayers Coatings on Steel [J]. Surf Coat Technol, 2005, 197(1):61—67.
- [5] ZHAO Q, LIU Y, H. Müller-steinhagen, et al. Graded Ni-P-PTFE Coatings and Their Potential Applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155:279—284.
- [6] GER Ming-der, HOU Kung-hsu, HWANG Bing-joe. Transient Phenomena of the Codeposition of PTFE with Electroless Ni-P Coating at the Early Stage [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87:102—108.
- [7] H Ashassi-sorkhabi, M Moradi-haghghi, HOSSEINI M G. Effect of Rare Earth (Ce, La) Compounds in the Electroless Bath on the Plating Rate, Bath Stability and Microstructure of the Nickel-phosphorus Deposits [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202:1615—1620.
- [8] LI Jian-zhong, TIAN Yan-wen, LI Ying, et al. Effect of Rare Earth Addition on Structure and Properties of Ni-P Coating on SiCp/Al Composites [J]. Journal of Rare Earth, 2010, 28(5):769.
- [9] H Ashassi-sorkhabi, M Moradi-haghghi, HOSSEINI M G. Effect of Rare Earth (Ce, La) Compounds in the Electroless Bath on the Plating Rate, Bath Stability and Microstructure of the Nickel-phosphorous Deposits [J]. Surface & Coating Technology, 2008, 202:1615—1620.
- [10] WANG Jian-fei, TIAN Jin-tao, LIU Xue-zhong, et al. Effect of Polytetrafluoroethylene Content on Electrochemical Anticorrosion Behaviors of Electroless Deposited Ni-P and Ni-P-polytetrafluoroethylene Coatings in Seawater [J]. The Solid Films, 2011, 519:5905—5911.