

# 钢基镍磷合金 PTFE 复合涂层耐磨耐蚀性能研究

许斌<sup>1,2</sup>, 钱建才<sup>1,2</sup>, 项运良<sup>1</sup>, 邹洪庆<sup>1,2</sup>, 吴厚昌<sup>1</sup>, 吕基成<sup>1</sup>, 方敏<sup>1</sup>

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.DY 贮存环境效应重点实验室, 重庆 400039)

**摘要:** 目的 研究钢基镍磷合金 PTFE 复合涂层的耐磨性能及耐蚀作用机理。方法 在钢基材料表面制备镍磷合金镀层, 采用电化学蚀刻技术在镀层表面形成纳米多孔结构, 并经 PTFE 复合改性处理, 制备了耐磨耐蚀的复合涂层。采用扫描电子显微镜对钢基镍磷合金 PTFE 复合涂层的微观形貌进行了表征, 分别采用球盘式磨损、电化学试验评价了复合涂层的耐磨损、耐蚀性能, 并通过白光干涉仪对复合涂层的磨痕形貌进行了分析。**结果** 复合改性涂层未改变镍磷合金镀层硬度性质。在球盘摩擦磨损试验中, 随摩擦时间的延长, 镍磷合金镀层的摩擦系数从 0.12 持续升至 0.40; 复合改性涂层的摩擦系数从 0.08 升至 0.20 左右, 并保持稳定, 与镀层相比, 其摩擦系数有效降低, 耐磨性能提高。由极化曲线可得, 复合改性涂层的腐蚀电流最低, 为  $1.53 \mu\text{A}$ , 且出现一个钝化区间。通过电化学阻抗谱图与等效电路拟合结果可知, 镍磷合金镀层 0.01 Hz 的整体阻抗模值为  $1.44 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 经复合改性后, 镀层在 0.01 Hz 时的整体阻抗增加为  $2.75 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。**结论** 电化学蚀刻+PTFE 复合改性处理能有效提高镍磷合金镀层的耐蚀耐磨性能。

**关键词:** 镍磷合金; 电化学蚀刻; PTFE; 复合改性; 耐磨性; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.4    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0261-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.027

## Study on Wear Resistance and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Plating with PTFE Composite Coating on Steel Substrate

XU Bin<sup>1,2</sup>, QIAN Jian-cai<sup>1,2</sup>, XIANG Yun-liang<sup>1</sup>, ZOU Hong-qing<sup>1,2</sup>,  
WU Hou-chang<sup>1</sup>, LYU Ji-cheng<sup>1</sup>, FANG Min<sup>1</sup>

(1. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;  
2. CSGC Key Laboratory of Ammunition Storage Environmental Effects, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** The purpose is to study the wear resistance and corrosion resistance mechanism of Ni-P electroless plating with PTFE composite coating on steel substrate. Electroless Ni-P alloy coating is prepared on the surface of steel materials. The nanoporous layer is prepared on the surface of the Ni-P alloy coating by electrochemical etching technology, and the composite coating with wear and corrosion resistance is prepared after the composite modification of PTFE. The microstructure of the composite coating is characterized with SEM. The wear resistance and corrosion resistance of the composite coating are evaluated by ball-disc wear test and electrochemical test. The wear scar morphology of the composite coating is analyzed by white light interferometer. The hardness of the composite coating does not change. In the ball-disc friction test, the friction coefficient of Ni-P electroless plating increases from 0.12 to 0.4. The friction coefficient of the composite coating increases from

收稿日期: 2020-09-30; 修订日期: 2021-12-16

Received: 2020-09-30; Revised: 2021-12-16

作者简介: 许斌 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为表面工程、腐蚀防护。

**Biography:** XU Bin (1986—), Male, Master, Engineer, Research focus: surface engineering, corrosion protection.

引文格式: 许斌, 钱建才, 项运良, 等. 钢基镍磷合金 PTFE 复合涂层耐磨耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 261-268.

XU Bin, QIAN Jian-cai, XIANG Yun-liang, et al. Study on wear resistance and corrosion resistance of electroless Ni-P Plating with PTFE composite coating on steel substrate[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 261-268.

0.08 to 0.2 and remained stable, which effectively reduces the friction coefficient of the coating and improves the wear resistance of the coating. According to the polarization curve, the corrosion current of the composite coating is the lowest, which is  $1.88 \mu\text{A}$ , and there is a passivation range. The fitting results of equivalent circuit in electrochemical impedance spectroscopy show that the impedance modulus of the Ni-P alloy and the composite coating at 0.01 Hz is  $1.44 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  and  $2.75 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . The electrochemical etching+PTFE composite modification can effectively improve the wear and corrosion resistance of Ni-P electroless plating.

**KEY WORDS:** Ni-P alloy; electrochemical etching; PTFE; composite modification, wear resistance; corrosion resistance

为实现材料表面的耐磨、自润滑、自清洁、超疏水等功能特性,新型材料表面的微纳结构设计及低表面能特性物质的引入方式,成为构筑功能性界面的关键因素<sup>[1-6]</sup>。传统的超疏水、自润滑等功能性涂层存在机械稳定性差、表面易磨损等问题,从而导致功能失效<sup>[7-9]</sup>。为解决功能涂层的机械稳定性问题,目前研究者设计开发了很多解决方法。如通过将PTFE乳液喷涂在传统聚合物聚苯乙烯基底上,以形成多孔粗糙结构,经诱导收缩,制备形成具有优异机械性能的超疏水涂层<sup>[10]</sup>;利用光刻、冷/热压等加工技术在硅片、陶瓷等表面形成备精细微结构,与超疏水纳米材料复合,构建具有优良机械稳定性的超疏水表面<sup>[11]</sup>。

化学镀镍磷合金具有硬度高、耐蚀性好、与基底层结合力好等优点,且具备很好的化学、力学和磁性性能,在机械、化工及航空航天领域应用广泛<sup>[12-14]</sup>。为提升镍磷合金镀层的耐磨自润滑性,使其应用于各类精密运动部件,降低其摩擦磨损,避免咬咬现象,保持小间隙紧密配合及运动灵活性,提高使用寿命,含氟聚合物的复合化学镀、镍磷合金镀层表面改性等技术的应用研究取得了长足进步<sup>[15-17]</sup>。因PTFE微粒在镀液中润滑分散性能差,且镀层中PTFE微粒的存在会降低镀层的硬度,研究者们更多集中在研究含PTFE镀液配方上,通过采用合适的表面活性剂提高PTFE的分散性能,合理调节PTFE颗粒浓度,使镀层性能达到润滑与硬度平衡<sup>[18-20]</sup>。

本文设计了镀层表面微纳多孔结构,然后引入PTFE微粒制备复合涂层,使其具备了高耐磨耐蚀性能。通过摩擦磨损仪、白光干涉法及电化学试验对复合涂层的耐磨、耐蚀性能进行表征与分析,并对镍磷合金镀层改性处理后的耐磨性能变化及在NaCl腐蚀溶液中的腐蚀行为进行研究,对比分析改性工艺过程中的镀层结构变化。这对于理解、控制以及改进材料、工艺有着重要意义。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

#### 1.1.1 镍磷合金多孔层制备

样板为45钢板,规格50 mm×50 mm×2 mm。按照打磨—脱脂—水洗—酸洗—水洗—活化—水洗—

化学镀镍—水洗—热风吹干的工艺流程,采用表1所示镀镍溶液组成和工艺条件,制备厚度为(30±3) μm的镍磷合金镀层。

**表1 化学镀镍基础配方及工艺条件**  
**Tab.1 Basic formula and process conditions of electroless nickel plating**

Basic formula		Technological condition	
Components	Content /( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Influence factor	Parameter
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	30	pH	4.5~5.0
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	25	Temperature/°C	88±2
Citric	15	Time/min	160~180
Lactic acid	25		
WJ-G01	30		

对制备的钢基镍磷合金样板,经电化学蚀刻—水洗—吹干的工艺流程,制备蚀刻层。电化学蚀刻液组分及蚀刻工艺条件按照文献[21]执行。

#### 1.1.2 PTFE超细颗粒活化改性填充

样品制备步骤如下:1)制备聚四氟乙烯组装溶液。将PTFE超细颗粒经钠萘活化液活化处理后,表面接枝氨基十一酸分子,过滤取出超细颗粒,用丙酮反复冲洗数次,并干燥,再将接枝后的PTFE颗粒分散于正己烷溶液中;2)制备复合涂层。将镍磷合金试样浸入7 mol/L的HNO<sub>3</sub>溶液中活化30 s,取出后,迅速用去离子水和无水乙醇各冲洗2次,将其浸没在聚四氟乙烯组装溶液中12 h,取出并采用丙酮和去离子水冲洗,然后在100 °C下烘烤60 min<sup>[22]</sup>。实验制备了三类样品,具体制备方法见表2。

**表2 试样制备方法**  
**Tab.2 Preparation method of different samples**

Sample	Preparation method
A	Electroless plating + electrochemical etching
B	Electroless plating
C	Electroless plating + electrochemical etching+modification by PTFE

#### 1.2 性能测试

采用HM-MT1000型显微硬度计测定涂层的表面

显微硬度。采用 MFT-5000 摩擦磨损设备对试样表面进行球盘式磨损试验, 结合白光干涉仪, 通过摩擦系数、磨痕的二维与三维形貌分析镍磷合金镀层、复合涂层的耐磨损性能。对偶球为直径 6.35 mm 的 YG 合金球, 硬度为 91HRA。试验参数为: 转速 250 r/min, 载荷 10 N, 测试时间 30 min。

电化学腐蚀试验采用经典三电极体系: 参比电极 (RE) 为饱和甘汞电极, 辅助电极 (CE) 为大面积铂电极, 研究电极 (WE) 为待测试样, 其有效面积为  $3.14 \text{ cm}^2$ 。采用 3.5 mol/L NaCl 溶液作为腐蚀测试溶液。采用 M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器的 PAR 电化学系统测量极化曲线与电化学阻抗谱。电化学性能测试前, 先将试样在 NaCl 溶液中浸泡 30 min, 使其达到开路电位。电化学阻抗谱测试扰动信号的幅度为 5 mV, 测量频率范围为  $10^{-2}$ ~ $10^5$  Hz。电化学阻抗谱测试结束后进行极化曲线测试, 扫描频率为 0.5 mV/s。测试数据采用 ZsimpWin3.20 软件进行处理分析。

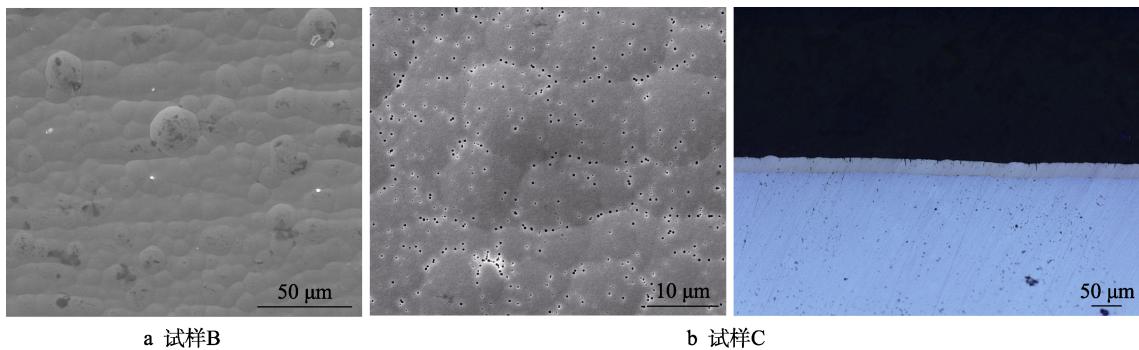


图 1 化学镀镍磷合金 (试样 B) 与复合改性镀层 (试样 C) 的表面形貌及截面金相图

Fig.1 SEM and cross section morphology of electroless nickel phosphorus alloy (a) and composite modified coating (b)

表 3 试样 B 与试样 C 的硬度

Tab.3 Hardness of sample B and sample C

Sample	Hardness
B	515HV <sub>0.5</sub>
C (before modification)	518HV <sub>0.5</sub>
C (after modification)	519HV <sub>0.5</sub>

## 2.2 摩擦磨损性能分析

图 2a 为试样 B 与试样 C 的摩擦系数曲线。从图中可以看出, 试样 B 的初始摩擦系数为 0.12, 摩擦磨损试验过程中, 摩擦系数持续上升, 最终达到 0.40; 试样 C 初始摩擦系数为 0.08, 摩擦磨损试验过程中, 摩擦系数缓慢上升, 最终在 700 s 后趋于稳定状态, 最终稳定在 0.20 左右。球盘式摩擦磨损试验过程中, 随着时间延长, 磨损程度增大, 摩擦球与试样的接触面积增大, 从而使摩擦系数增大。对比可知, 试样 B 的初始摩擦系数明显高于试样 C, 且在试验期间, 摩擦系数处于持续上升状态; 而试样 C 摩擦系

## 2 结果及分析

### 2.1 微观形貌及硬度分析

图 1a、b 分别为采用表 1 配方制备的试样 B 化学镀镍磷合金层及试样 C 复合涂层的微观形貌。从图中可以看出, 化学镀镍磷合金层由大小不等的胞状物构成, 胞状物之间有比较明显的分界线, 镀层表面无孔隙存在, 且分布均匀致密, 胞状物等效直径主要分布在(9~29)  $\mu\text{m}$ 。经电化学蚀刻后, 镍磷合金层表面产生蚀刻微孔, 微孔主要分布在胞状物边界处。表 3 为试样 B 与试样 C 的硬度, 可以看出, 试样 B 与试样 C 的硬度都很相近, 说明对复合改性处理未改变镀层的硬度。从复合涂层的截面金相图 (图 1b) 可以看出, 镀层深度在 27  $\mu\text{m}$  左右, 微孔层的深度大部分分布在(1~3)  $\mu\text{m}$ , 比较深的蚀刻微孔深度为(7~13)  $\mu\text{m}$ , 未产生穿透基体层的微孔。

a 试样B

b 试样C

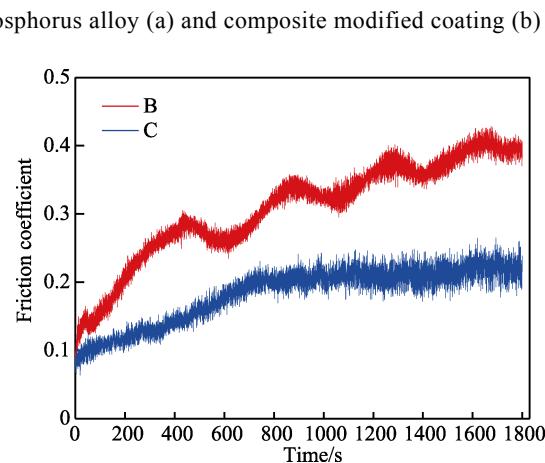


图 2 试样 B 与试样 C 的摩擦系数曲线

Fig.2 Friction coefficient curve of sample B and sample C

数在试验中后期处于稳定状态, 说明在 10 N 压力下, 球与试样的摩擦运动达到稳定状态时, 其摩擦系数为 0.20。

图 3a、b 分别为试样 B 与试样 C 的磨痕在白光干涉形貌仪下的三维形貌。从中可以看出, 试样 B 的磨损比较严重, 出现明显的磨痕, 磨痕宽度为 0.38 mm

左右, 最深磨痕深度为  $3.52 \mu\text{m}$ , 涂层未被磨穿; 试样 C 磨损轻微, 看不到明显的磨痕深度, 磨痕宽度为  $0.29 \text{ mm}$ , 这是球与试样 C 表面发生摩擦运动, 将试样表面凸峰磨平的印迹, 试样 C 表现出良好的耐磨性能。图 4a、b 分别为试样 B 与试样 C 磨痕在白光干涉形貌仪下的二维形貌图, 从图中可以看出, 两种试样表面的凸凹起伏分布都较为均匀。图 4a 中区域 1 的表面粗糙度  $R_a$  值为  $1.34 \mu\text{m}$ , 图 4b 中区域 1 的表面粗糙度  $R_a$  值为  $1.32 \mu\text{m}$ , 区域 2 的表面粗糙度  $R_a$  值为  $0.88 \mu\text{m}$ 。对比可知, 两种试样的表面粗糙度极为接近, 试样 C 摩擦磨损试验后, 摩擦区域粗糙度值  $R_a$  低于  $1.00 \mu\text{m}$ , 表明该区域的平整度极高, 硬质合金球与试样 C 表面的摩擦磨损试验过程未对涂层造

成明显破坏, 仅把表面的凸峰磨平。

图 5a 为复合涂层的制备示意图, 通过电化学蚀刻微孔, 有助于 PTFE 颗粒接枝填充到微孔内部, 提升镀层的耐机械载荷磨损性能。图 5b 为试样 C 与试样 B 经球盘式摩擦磨损试验前后表面磨损变化示意图。PTFE 作为润滑物质, 是目前所有高分子材料中摩擦系数最小的一种, 而且其化学稳定性很高, 但耐磨性较差。如图 5b 所示, 在微孔中引入填充 PTFE (聚四氟乙烯) 微粒, 可在摩擦磨损过程中有效将两摩擦表面隔开, 提供一个低剪切阻力的界面, 因而可以有效降低摩擦系数, 并避免发生粘着。如图 5b 所示, 硬质合金球与镍磷合金镀层 (试样 B) 表面为干摩擦试验, 球表面与试样表面接触时, 接触点在载荷

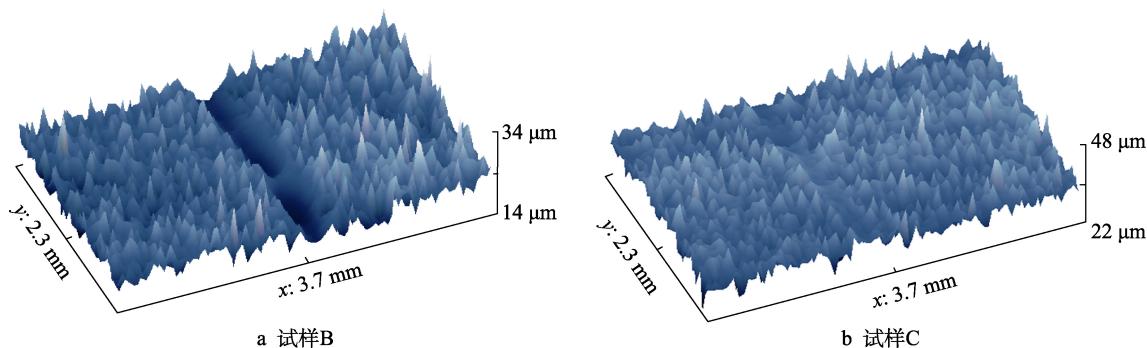


图 3 试样 B 与试样 C 的三维形貌  
Fig.3 3D morphology of sample B (a) and sample C (b)

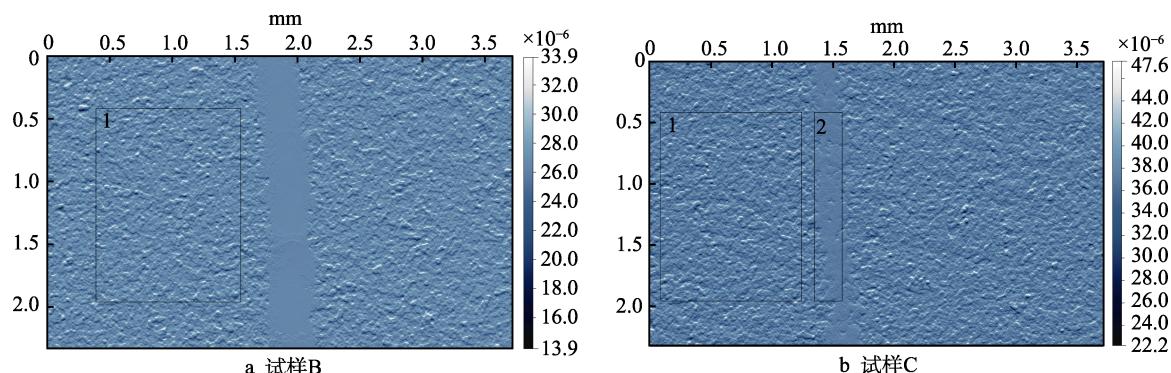
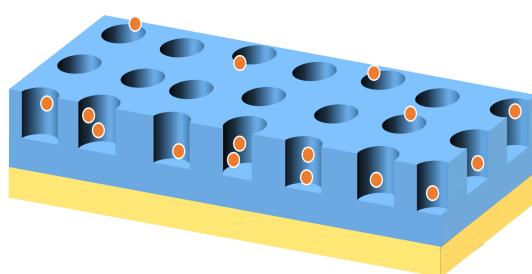
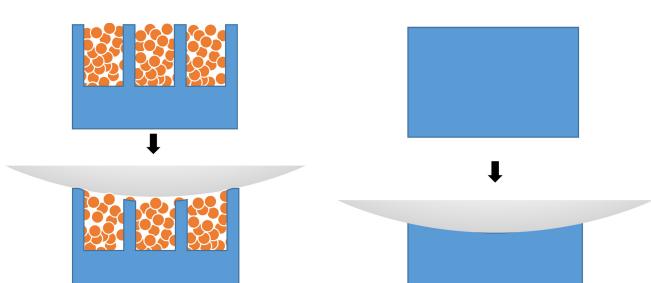


图 4 试样 B 与试样 C 的二维形貌  
Fig.4 Two dimensional morphology of sample B (a) and sample C (b)



a 试样 C 的制备示意图



b 试样 B、C 的摩擦磨损试验示意图

图 5 试样 C 的制备示意图与试样 B、C 的摩擦磨损试验示意图  
Fig.5 Preparation diagram of sample C (a) and friction test diagram of sample B and sample C (b)

作用下相互啮合, 在切向力作用下, 粘结点被剪断, 表面随即发生滑移, 摩擦过程为粘结与滑移交替进行的过程, 磨损会比较严重。试样 B 与试样 C 具有相似的表面硬度与粗糙度, 在相同的试验条件下, 试样 C 具有低的摩擦系数及高的耐磨性能, 表明这种复合涂层可以发挥 PTFE 的低摩擦自润滑性能和镍磷合金镀层的高耐磨性能。

### 2.3 极化曲线分析

图 6 为 A、B、C 三种试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线, 表 4 是采用 Powersuit 软件对极化曲线进行拟合后得到的电化学腐蚀参数。从图 6 及表 4 可以得出, 自腐蚀电位  $C > B > A$ , 腐蚀电流  $B < C < A$ 。从表 4 还可以得出, 电化学蚀刻后的试样 A 自腐蚀电位最低, 极化电阻  $R_p$  相比未电化学蚀刻的完整镀层试样 B 低一个数量级, 且腐蚀电流  $I_{corr}$  也最大, 说明电化学蚀刻微孔的产生降低了镀层的耐蚀性能。试样 A、B、C 腐蚀电流 ( $I_{corr}$ ) 分别为 10.95、1.71、1.53  $\mu\text{A}$ 。试样 C 的腐蚀电流低于试样 A 的腐蚀电流, 说明采用改性颗粒填充方法能有效提升电化学蚀刻镀层的耐蚀性能。图 6 反映了试样在 3.5%NaCl 溶液中的动力学行为。阴极曲线反映了试样表面进行的氧还原 ORR 反应, 试样 A 与试样 B 的阳极极化曲线显示, 电流随电位单调增加, 反映了镀层金属的溶解反应。试样 C 极化曲线显示了不同的行为, 电位进入强极化区后, 在 -0.2~0 V 电位区间出现一个稳定电流区间, 与改性颗粒在孔隙的填充有关, 阻止了镀层金属的进一步溶解行为, 随电位上升至 0.1 V, 电流密度急剧

增加, 这与填充层被击穿导致镀层金属迅速溶解有关。在极化曲线试验后, 通过肉眼观察, 也可以比较出三种试样的耐蚀性能, 如图 7 所示, 试样 A 表面显示出明显的腐蚀产物迹象, 而试样 C 表面宏观上没有改变。

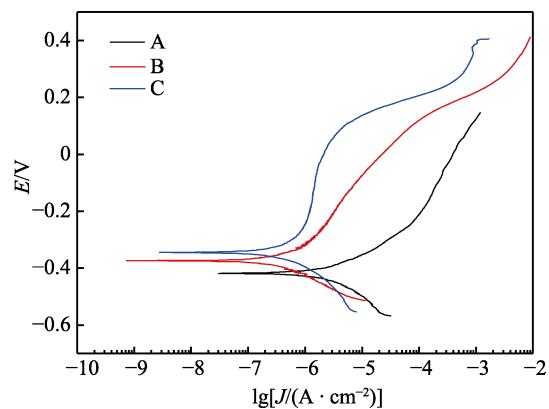


图 6 试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of different samples in 3.5wt.% NaCl aqueous solution

表 4 试样 A、B、C 经极化曲线拟合后的电化学腐蚀参数  
Tab.4 Electrochemical corrosion parameters of sample A, sample B, and sample C in 3.5wt.% NaCl aqueous solution

Sample	$-E_{corr}$ /mV	$R_p/\Omega$	$b_a/(mV \cdot dec^{-1})$	$-b_c/(mV \cdot dec^{-1})$	$I_{corr}/\mu\text{A}$
A	418.51	3287	130.39	170.04	10.95
B	398.82	19370	98.90	260.56	1.71
C	330.52	19250	172.71	273.65	1.53

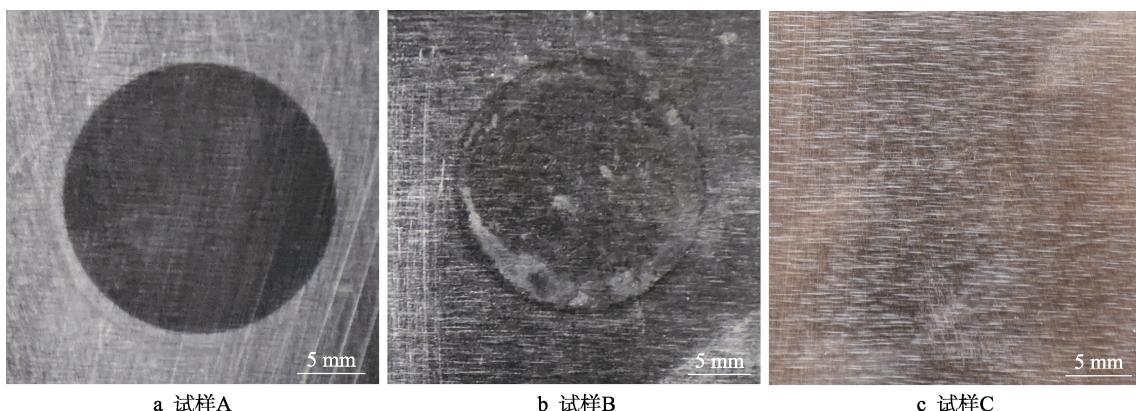


图 7 不同试样经电化学性能测试后的宏观形貌  
Fig.7 Macroscopic morphology of different samples after electrochemical test: a) sample A; b) sample B; c) sample C

### 2.4 电化学阻抗谱分析

化学镀镍磷合金蚀刻前后的试样 B、A 及复合改性试样 C 在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 曲线和 Bode 图如图 8 所示。电化学阻抗谱 Nyquist 曲线容抗弧半

径越大, 涂层的耐蚀性越好, 腐蚀速率越慢。由图 8 可知, 电化学蚀刻镍磷合金层 Nyquist 曲线半径最小, 表明电化学蚀刻微孔的产生, 降低了镀层的耐蚀性能。复合涂层的 Nyquist 曲线半径明显大于其余两种镀层, 表明电化学蚀刻多孔层经 PTFE 填充蚀刻微孔

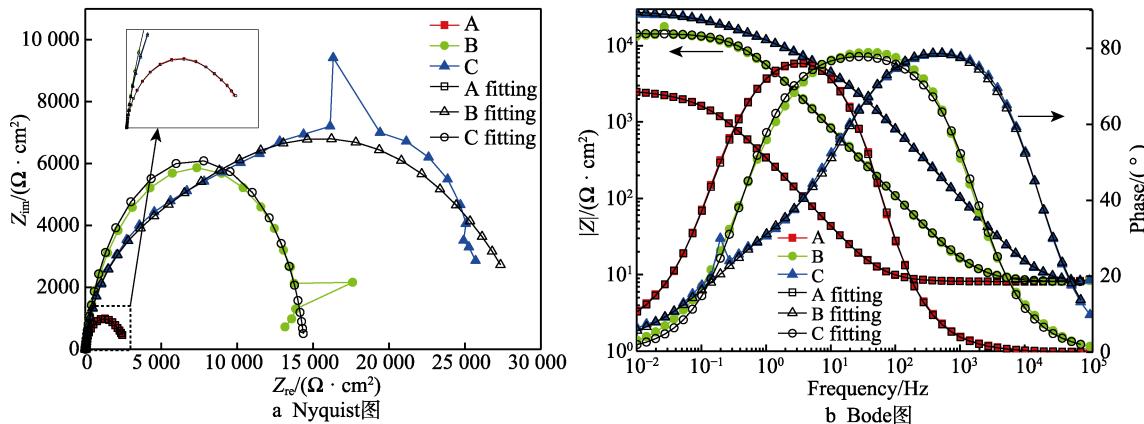


图 8 试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图及拟合结果  
Fig.8 EIS and fitted results for different samples in 3.5wt.% NaCl aqueous solution: a) Nyquist; b) Bode

并改性处理后，提升了涂层整体的耐蚀性能。从 Bode 图可以看出，复合涂层相位角峰值附近对应的频率宽度范围明显大于电化学蚀刻前后镀层，且峰值所对应的频率值也最大，表明复合涂层的防护性能最好<sup>[23-24]</sup>。

EIS 曲线低频部分，涂层的电容性质趋于无穷小，模值的大小能够反映涂层总的阻抗性能，体现了涂层的耐蚀性能，阻抗模值越大，耐蚀性能越好。从三种试样的 Bode 图可以看出，复合涂层的低频 0.01 Hz 阻抗模值为 \$2.75 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2\$，化学镀镍磷合金层的 0.01 Hz 阻抗模值为 \$1.44 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2\$，都远远大于电化学蚀刻后的镍磷合金层 0.01 Hz 阻抗模值 \$2.45 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2\$，这与 Nyquist 曲线所得出的耐蚀性能结果相一致。测试结果表明，对镀镍磷合金进行电化学蚀刻破坏了镍磷合金层的完整性，降低了其在腐蚀溶液中的耐蚀性能，而对镍磷合金微孔进行 PTFE 填充改性处理可提高其耐蚀性能，增强镍磷合金对基体层的腐蚀保护能力。

为进一步研究不同镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀机理，分别采用图 9 所示的不同电化学等效电路对试样 A、B、C 的电化学阻抗谱进行拟合。因体系非理想性，电容 C 用常相位角原件 \$Q\$ 代替，用以描述电容 C 参数发生偏离时的物理量，\$Q\$ 的阻抗定义如式(2)所示，\$0 < n < 1\$。常相位角元件 \$Q\$ 有两个常数：一是参数 \$Y\$，单位为 \$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}\$。另一个是弥散系数 \$n\$，当 \$n=1\$ 时，CPE 相当于一个纯电容；\$n=0\$ 时，相当于一个纯电阻；\$n=-1\$ 时，相当于一个电感<sup>[25]</sup>。

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y(j\omega)^n} \quad (2)$$

根据电化学阻抗谱图与拟合曲线对比（图 8），采用图 9 所示等效电路可以很好地模拟 3 种试样的电化学行为。图 9 中 \$R\_0\$ 代表溶液电阻，\$Q\_1\$ 代表镀层表面双电层行为。图 9a 中 \$R\_1\$ 代表孔隙溶液电阻，\$Q\_2\$ 代表孔隙溶液与镀层界面双电层行为，\$R\_2\$ 代表孔隙下的镀层电阻；图 9b 中 \$R\_1\$ 代表镀层电阻行为；图 9c 中 \$R\_1\$ 代表孔隙溶液电阻，\$Q\_2\$ 代表改性填充物质的电容行为，\$R\_2\$ 代表填充层与镀层总的电阻行为。表 5 为图 9 等效电路中的各类参数值。从表中可以看出，试样 A 的 \$R\_1\$ 远远低于溶液电阻，这与溶液中 \$\text{Cl}^-\$ 在孔隙中的富集有关，\$R\_2\$ 值小于试样 B 完整镀层电阻 \$R\_1\$ 的值，表明电化学蚀刻产生孔隙，极大地影响了镍磷合金镀层的耐蚀性能。试样 C 由于改性颗粒在孔隙中的有效填充，其孔隙溶液电阻 \$R\_1\$ 明显大于溶液电阻，\$R\_2\$ 值大于电化学蚀刻试样 A 的 \$R\_2\$ 值；试样 C 的 \$Q\_{2-n}\$ 值为 0.5576，偏离理想电容值，与试样 A 的 \$Q\_{2-n}\$ 相比，发生了极大改变，说明改性颗粒在孔隙底部填充行为比较理想，且 \$Q\_{2-Y}\$ 值远远小于试样 A 的 \$Q\_{2-Y}\$ 值，电容值低，可消耗更少的电流来充电，电容充电越快，通过它的电流通道就越快断开，耐蚀性就越好。通过对分析试样 A、B 与 C 的等效电路元件参数值，可以得出，改性复合处理可使 PTFE 颗粒填充渗入孔隙底部，降低了孔隙带来的溶液、离子穿透性，极大地提升了镀层的耐蚀性能。

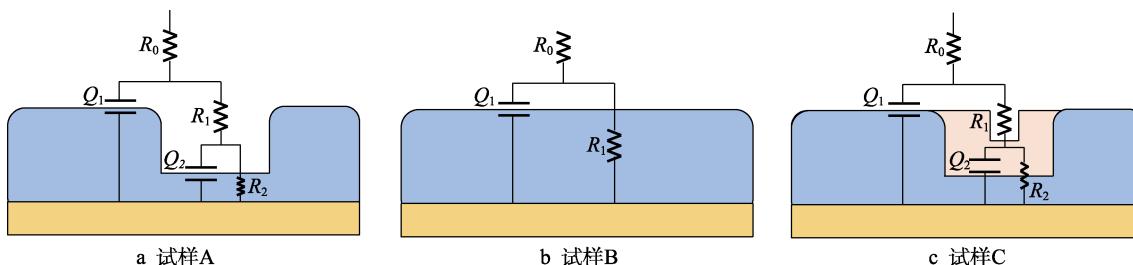


图 9 三种试样在 3.5 %NaCl 溶液中的等效电路图

Fig.9 Equivalent circuits used to model the EIS data of different samples: a) sample A; b) sample B; c) sample C

表 5 电化学阻抗谱等效电路拟合数据  
Tab.5 Impedance parameters derived from EIS diagram

Sample	$R_0/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1-Y/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$Q_1-n$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2-Y/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$Q_2-n$
A	8.003	0.1344	$2.213 \times 10^{-4}$	0.1813	3800	$4.94 \times 10^{-4}$	0.9344
B	8.106	$1.444 \times 10^4$	$2.953 \times 10^{-5}$	0.894			
C	7.755	5761	$3.191 \times 10^{-6}$	0.9192	$2.433 \times 10^4$	$3.278 \times 10^{-5}$	0.5576

### 3 结论

1)采用 PTFE 复合改性后,镀层硬度为  $519\text{HV}_{0.5}$ ,复合改性处理未影响镀层的硬度性质。

2)采用 PTFE 复合改性,降低了镀层的摩擦系数,初始摩擦系数为 0.08,最后稳定在 0.20 左右。摩擦试验后,复合涂层没有明显磨痕深度,仅把表面凸峰磨平,表现出了明显的耐磨自润滑性能。

3)电化学蚀刻微孔的产生会降低镀层的耐蚀性能,采用 PTFE 超细颗粒活化改性填充方法进行封孔处理,可有效提高镀层的耐蚀性能。

### 参考文献:

- [1] ZHANG Wen-bo, XIANG Tian-hao, LIU Feng, et al. Facile design and fabrication of superwetting surfaces with excellent wear-resistance[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(18): 15776-15784.
- [2] PENG Chao-yi, CHEN Zhu-yang, TIWARI M K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance[J]. Nature materials, 2018, 17(4): 355-360.
- [3] ZIMMERMANN J, REIFLER F A, FORTUNATO G, et al. A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles[J]. Advanced functional materials, 2008, 18(22): 3662-3669.
- [4] AZIMI G, DHIMAN R, KWON H M, et al. Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics[J]. Nature materials, 2013, 12(4): 315-320.
- [5] KONDRAKHOV V, RÜHE J. Microcones and nanograss: Toward mechanically robust superhydrophobic surfaces [J]. Langmuir, 2014, 30(15): 4342-4350.
- [6] ZHANG You-fa, GE Deng-teng, YANG Shu. Spray-coating of superhydrophobic aluminum alloys with enhanced mechanical robustness[J]. Journal of colloid and interface science, 2014, 423: 101-107.
- [7] JIN Hua, TIAN Xue-lin, IKKALA O, et al. Preservation of superhydrophobic and superoleophobic properties upon wear damage[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(3): 485-488.
- [8] MILIONIS A, LOTH E, BAYER I S. Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials [J]. Advances in colloid and interface science, 2016, 229: 57-79.
- [9] BHUSHAN B, NOSONOVSKY M. Scale effects in friction using strain gradient plasticity and dislocation-assisted sliding (microslip)[J]. Acta materialia, 2003, 51(14): 4331-4345.
- [10] CHEN Ting-lun, HUANG C Y, XIE Yi-ting, et al. Bio-inspired durable superhydrophobic surface from a hierarchically wrinkled nanoporous polymer[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11(43): 40875-40885.
- [11] WANG De-hui, SUN Qiang-qiang, HOKKANEN M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. Nature, 2020, 582(7810): 55-59.
- [12] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [13] 张邦维. 非晶态和纳米合金的化学镀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [14] LI Ning. Operative technology of electroless plating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [15] ZHANG Bang-wei. Amorphous and nano alloys electroless depositions[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.
- [16] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [17] JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. The fundamentals and practice of electroless plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000.
- [18] ZOU Hong-qing, LV Ji-cheng, ZHANG Jin, et al. Synergistic fluoropolymer coating on magnesium alloys[J]. Materials science forum, 2005, 488-489: 673-676.
- [19] 邹洪庆, 吕基成, 吴厚昌, 等. 钢铁材料含氟聚合物协合涂层技术研究[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 26-28.
- [20] ZOU Hong-qing, LV Ji-cheng, WU Hou-chang, et al. Technological study on synergistic fluoropolymer coating on steel and iron[J]. Surface technology, 2006, 35(5): 26-28.
- [21] 吕基成, 邹洪庆, 钱建才, 等. 含氟聚合物协合涂层在非 PVC 全自动制袋封机模具上的应用[C]// 第四届装备环境工程发展论坛论文集. 重庆: 重庆五九期刊社, 2016: 434-437.
- [22] LYU Ji-cheng, ZOU Hong-qing, QIAN Jian-cai, et al. Application of synergistic fluoropolymer coating on moulds of full-automatic making bag filling and sealing machine[C]//The fourth equipment environmental engineering development forum. Chongqing: Chongqing Wujiu Periodicals Press, 2016: 434-437.
- [23] 王丹丹, 李均明, 蔡辉, 等. Ni-P 多元合金及复合化学镀层的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(19): 90-92.

- WANG Dan-dan, LI Jun-ming, CAI Hui, et al. Research progress in electroless Ni-P multi-component alloy and composite coatings[J]. Materials review, 2013, 27(19): 90-92.
- [19] 李富军, 叶涛, 方舒, 等. 不同种类纳米粒子对低磷化学复合镀Ni-P合金的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(3): 6-9.
- LI Fu-jun, YE Tao, FANG Shu, et al. Effects of different kinds of nanoparticles on low phosphorus chemical composite Ni-P alloys[J]. Plating & finishing, 2019, 41(3): 6-9.
- [20] TANG Jiao-ning, XIE You-bei. Electroless Ni-Cu/PTFE composite coatings[J]. Transactions of the imf, 1996, 74(3): 99-102.[LinkOut]
- [21] NISHIRA M, YAMAGISHI K, MATSUDA H, et al. Uniform dispersibility of PTFE particles in electroless composite plating[J]. Transactions of the IMF, 1996, 74(2): 62-64.
- [22] 许斌, 邹洪庆. 镍磷合金表面电化学蚀刻层的性能表征[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 18-22.
- XU Bin, ZOU Hong-qing. Performance characterization of electrochemical etching coating on Ni-P alloy[J]. Surface technology, 2013, 42(6): 18-22.
- [23] 邹洪庆, 吴厚昌, 吕基成, 等. 一种钢铁氟聚合物协合涂层的制备方法: 中国, CN1296516C[P]. 2007-01-24.
- ZOU Hong-qing, WU Hou-chang, LV Ji-cheng. Fluoro polymer synergistic coating treatment process for iron and steel material: China, CN1296516C[P]. 2007-01-24.
- [24] QI J, GAO L, LI Y, et al. An optimized trivalent chromium conversion coating process for AA2024-T351 alloy [J]. Journal of the electrochemical society, 2017, 164(7): C390-C395.
- [25] SAILLARD R, VIGUIER B, ODEMER G, et al. Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer[J]. Corrosion science, 2018, 142: 119-132.
- [26] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.

(上接第 204 页)

- [16] YU Bo, BANSAL D G, QU Jun, et al. Oil-miscible and non-corrosive phosphonium-based ionic liquids as candidate lubricant additives[J]. Wear, 2012, 289: 58-64.
- [17] QU Jun, BANSAL D G, YU Bo, et al. Antiwear performance and mechanism of an oil-miscible ionic liquid as a lubricant additive[J]. ACS applied materials & interfaces, 2012, 4(2): 997-1002.
- [18] HUANG Guo-wei, YU Qiang-liang, MA Zheng-feng, et al. Probing the lubricating mechanism of oil-soluble ionic liquids additives[J]. Tribology International, 2017, 107: 152-162.
- [19] ANAND M, HADFIELD M, VIESCA J L, et al. Ionic liquids as tribological performance improving additive for in-service and used fully-formulated diesel engine lubricants[J]. Wear, 2015, 334-335: 67-74.
- [20] 杨淑燕, JANET Wong, 蔡美荣, 等. 混合/流体润滑状态下原位离子液体添加剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学报, 2018, 38(3): 342-348.
- YANG Shu-yan, JANET Wong, CAI Mei-rong, et al. Tribological properties of *in situ* ionic liquid additives for mixed and hydrodynamic lubrication[J]. Tribology, 2018, 38(3): 342-348.
- [21] 张东, 庞晴晴, 杨淑燕, 等. 离子液体添加剂对润滑剂摩擦和润滑性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 72-77.
- ZHANG Dong, PANG Qing-qing, YANG Shu-yan, et al. Influence of ionic liquids on friction and lubrication performance of lubricants as additives[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 72-77.
- [22] 黄玉萍, 黄国威, 王玉荣, 等. 油溶性离子液体作为润滑油添加剂的摩擦学性能研究[J]. 材料保护, 2017, 50(4): 43-47.
- HUANG Yu-ping, HUANG Guo-wei, WANG Yu-rong, et al. Tribological performance of oil-soluble ionic liquids as additives in lubricant oil[J]. Materials protection, 2017, 50(4): 43-47.
- [23] CANN P M, SPIKES H A. Film thickness measurements of lubricating greases under normally starved conditions[J]. NLGI spokesman, 1992, 52(2): 21-27.
- [24] CHEVALIER F, LUBRECHT A A, CANN P M E, et al. Film thickness in starved EHL point contacts[J]. Journal of tribology, 1998, 120(1): 126-133.
- [25] CANN P M E, DAMIENS B, LUBRECHT A A. The transition between fully flooded and starved regimes in EHL[J]. Tribology international, 2004, 37(10): 859-864.
- [26] GUO F, WONG P L. Variations of an EHL film under boundary slippage[C]//IUTAM symposium on elastohydrodynamics and micro-elastohydrodynamics. Amsterdam: Springer, 2006: 285-296.
- [27] GUO F, FU Z, WONG P L, et al. Experimental study on lubrication regime variation in point contacts[J]. Tribology international, 2008, 41(6): 451-460.
- [28] 刘海超. 润滑膜厚的双色光干涉强度调制测量方法[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2015.
- LIU Hai-chao. A dichromatic interference intensity modulation approach to measurement of lubricating film thickness[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2015.
- [29] SPIKES H. The history and mechanisms of ZDDP[J]. Tribology letters, 2004, 17(3): 469-489.
- [30] YANG Shu-yan, WONG J S S, ZHOU Feng. Ionic liquid additives for mixed and elastohydrodynamic lubrication[J]. Tribology transactions, 2018, 61(5): 816-826.