

稀土铈对 Ni-Mo-P-PTFE 镀层组织结构 与防垢性能的影响研究

杨梓健^a, 付传起^b, 王宙^a, 高越^a, 项永矿^a

(大连大学 a.物理科学与技术学院 b.机械工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: **目的** 在化学镀 Ni-Mo-P-PTFE 的工艺基础上向镀液中加入稀土铈, 确定当 Ni-Mo-P-PTFE 镀层的沉积速率达到最大、组织结构最优、PTFE 含量最高和防垢性能最好时稀土铈的浓度。**方法** 制备 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层, 在镀液中分别添加不同含量的稀土铈。通过金相显微镜、X 射线能谱仪、X 射线衍射仪、电子显微镜、电子天平等对复合镀层成分和结构进行表征, 确定稀土铈诱导共沉积 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层的最佳工艺。**结果** 随着镀液中稀土铈浓度的添加, 复合镀层的沉积速率呈现先增后减的趋势, 同时促进了镀层由晶态向非晶态结构的转变。PTFE 的含量在加入稀土铈后有明显的提高, 呈现先增后减的趋势。镀层的结垢率也随硫酸铈的加入而降低, 在硫酸铈为 0.04 g/L 时达到最低值 0.656 g/m², 此质量浓度镀层的防垢性能最佳。**结论** 当硫酸铈质量浓度为 0.04 g/L 时, PTFE 粒子沉积速率达到最大, 为 28.214 μm/h, PTFE 粒子体积分数达到 40.43%, 同时具有最好的阻垢性能。综合考虑, 制备 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层时, 最佳的稀土铈质量浓度为 0.04 g/L。

关键词: PTFE 粒子; 稀土铈; 硫酸铈; Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层; 组织结构; 阻垢性能

中图分类号: TG174.4; TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)02-0089-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.02.013

Effect of Cerium on Microstructure and Scale Inhibition Performance of Ni-Mo-P-PTFE Coating

YANG Zi-jian^a, FU Chuan-qi^b, WANG Zhou^a, GAO Yue^a, XIANG Yong-kuang^a

(a.School of Physical Science and Technology, b.School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the concentration of rare earth cerium by adding rare earth cerium into the bath on the basis of electroless Ni-Mo-P-PTFE plating process when the deposition rate of Ni-Mo-P-PTFE coating is the maximum, the microstructure is optimal, the PTFE content is the highest and the scale resistance is the best. Ni-Mo-P-PTFE composite coating was prepared, and different contents of rare earth cerium were added to the bath. The composition and structure of Ni-Mo-P-PTFE composite coating were characterized by metallographic microscope, energy dispersive X-ray spectrometer, X-ray diffraction, electron microscope and electronic balance. The optimum process of rare earth cerium-induced co-deposition of Ni-Mo-P-PTFE composite coating was determined. The deposition rate of the composite coating increased first and then de-

收稿日期: 2018-10-09; 修订日期: 2018-12-10

Received: 2018-10-09; Revised: 2018-12-10

作者简介: 杨梓健 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面处理。

Biography: YANG Zi-jian (1994—), Male, Master graduate student, Research focus: surface engineering of materials.

通讯作者: 付传起 (1974—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性、材料功能涂层的制备、新型摩擦材料的制备及摩擦性能。邮箱: fchq1974@163.com

Corresponding author: FU Chuan-qi (1974—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface modification, preparation of material functional coating, preparation and friction properties of new friction materials. E-mail: fchq1974@163.com

creased with the addition of rare earth cerium concentration in the bath, and promoted the transformation of the coating from crystalline state to amorphous state. The content of PTFE increased obviously after rare earth cerium was added and increased first and then decreased. The fouling rate of the coating also decreased with the addition of cerium sulfate and then reached the lowest value of 0.656 g/m^2 at 0.04 g/L , and the anti-fouling performance of the coating was the best. When the concentration of cerium sulfate is 0.04 g/L , the deposition rate reaches the maximum value of $28.214 \text{ }\mu\text{m/h}$, the volume fraction of PTFE particles reaches 40.43% and the best anti-fouling performance is obtained. For overall consideration, the best cerium concentration to prepare Ni-Mo-P-PTFE composite coating is 0.04 g/L .

KEY WORDS: PTFE particles; rare earth cerium; cerium sulfate; Ni-Mo-P-PTFE composite coating; microstructure; scale inhibition performance

化学镀 Ni-Mo-P 非晶镀层具有优异的耐蚀性能,但其防垢性能不佳。根据多元复合镀层制备原理,在 Ni-Mo-P 非晶镀层中添加一定量的低表面能、摩擦系数小和自润滑性能的 PTFE,可以大大提高镀层的防垢性能,所以如何提高 PTFE 在镀层中的含量是防垢的关键因素。稀土元素铈是唯一可以稳定的四价元素,具有独特的氧化性,能够催化很多反应^[1]。并且,稀土离子具有较大的离子半径,能容纳高配位数,并具有特殊的电子结构,拥有与众不同的化学性质,利于稀土铈自催化反应,可以提高镀层中 PTFE 的含量^[2]。

本文利用稀土铈的催化作用,在 Ni-Mo-P 镀层中共沉积 PTFE 粒子,研究了稀土铈含量对 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层的表面形貌、组织结构、沉积速率、PTFE 含量和防垢性能的影响规律,最终确定了最佳制备工艺。

1 实验

实验所需药品及材料包括:乙酸钠(99.999%)、硫酸铈、硫酸镍(分析纯)、次亚磷酸钠(分析纯)、柠檬酸(99.5%)、氯化镁、Q235 碳钢管、氯化钙、碳酸氢钠、硼酸、钼酸铵、60%的 PTFE 乳液、浓盐酸、氯化钠、氢氧化钠、钼酸钠、活性剂 FC-134 等。

化学镀工艺流程如图 1 所示。先用 200[#]至 800[#]号砂纸打磨,再加抛光膏进行抛光除去表面氧化物,超声清洗 10 min 除去杂质,然后将工件先放入洗洁精溶液中,除去油污,再用清水清理后放入 10%的氢氧化钠溶液中进一步除油,过清水,再浸酸活化,过清水,最后放入镀液中开始化学镀。

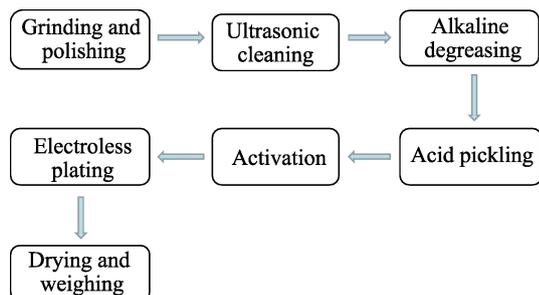


图 1 工艺流程图
Fig.1 Process flow chart

通过 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线能谱仪(EDS)、扫描电子显微镜(SEM)等对复合镀层进行相应的表征,深入研究稀土铈对化学镀 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层组织结构和阻垢性能的影响。

采用正交试验方法对试验工艺参数进行优化设计,用多因素法讨论乙酸钠、钼酸铵、柠檬酸、PTFE、活性剂含量 5 个因素对于化学镀 Ni-P/Ni-Mo-P-PTFE 镀层的组织结构和沉积速率的影响。最后综合得出优化工艺为:乙酸钠 14 g/L ,钼酸铵 1.2 g/L ,柠檬酸 3 g/L ,PTFE 含量 8 mL/L ,活性剂 0.1 g/L 。而后进行硫酸铈对化学镀 Ni-P/Ni-Mo-P-PTFE 镀层的组织结构和沉积速率的影响探究,硫酸铈质量浓度分别采用 0 、 0.02 、 0.04 、 0.06 、 0.08 g/L 。

2 结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌

图 2 为不同硫酸铈含量下化学 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层的表面形貌(2000 \times)。可以看出,复合镀层表面均有胞状物彼此相连分布,此即 Ni-P、Ni-Mo-P 晶胞。未添加硫酸铈时,复合镀层表面的 Ni-P 晶胞粒径较大,平均粒径约为 $4 \text{ }\mu\text{m}$,并有少量的小径晶胞分布于大胞边界处。加入硫酸铈后,随着铈含量的增加,镀层表面的粒子逐渐细化,小径晶胞数量增加,大径晶胞数量逐渐减少,胞状粒排布也更趋均匀平整。当硫酸铈质量浓度为 0.02 g/L 时,复合镀层的表面质量相对最好,表面晶胞粒径约为 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 。稀土元素特殊的化学性质使其能够在化学沉积的过程中作为弥散质点而有助于阻碍晶粒的长大,因而随着铈浓度的增加,镀层表面的晶粒逐渐细小,而镀层表面也更加致密^[3]。

2.2 镀层的结构分析

镍为面心立方结构,配位数为 12, Ni-P 合金镀层的结构主要取决于镀层中的磷含量。当镀层中 P 的质量分数 $\leq 3\%$ 时,镀层组织结构为晶态结构;当镀层中 P 的质量分数为 $3\% \sim 8\%$ 时,镀层组织结构为混晶态结构;当镀层中 P 的质量分数 $\geq 8\%$ 时,镀层组

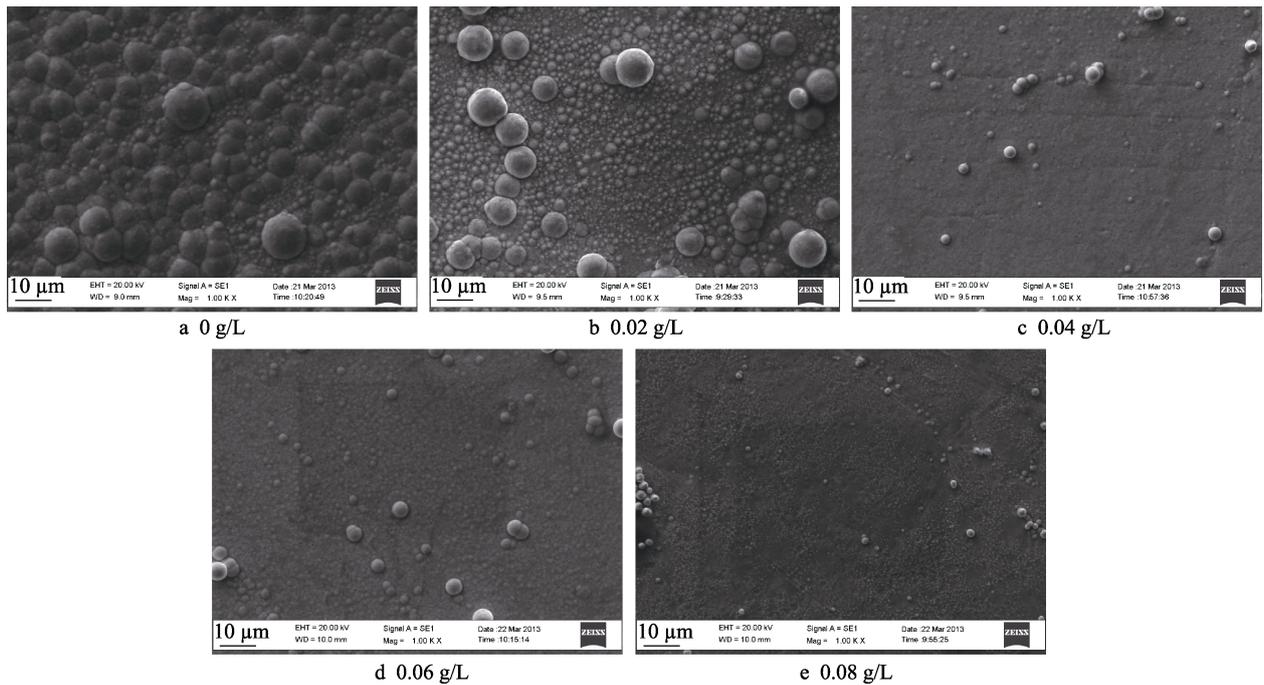


图 2 不同硫酸铈含量下复合镀层的表面形貌
Fig.2 SEM morphologies of composite coating with different Ce contents

织结构为非晶态结构。也就是说，随着磷含量的增加，镀层的结构由晶态向非晶态转变^[4]。

从图 3 中可以看出，镀层在 2θ 为 41.25° 左右出现了衍射峰，此峰为 Ni(111)的 XRD 特征峰，相比于化学镀 Ni-P 合金镀层, Ni(111)出峰位置 (2θ 为 44.25°) 向左偏移, 说明镀层中有 Ni-Mo-P 晶胞的形成。同时，硫酸铈浓度增加的过程中，衍射峰越来越扁平化，宽度下降，说明硫酸铈具有加强衍射峰馒头状出现的作用。衍射峰在微晶态和晶态之间的一种状态，具有一定的高度半宽。在一定范围内，随着硫酸铈浓度的增加，峰宽出现微宽化^[5]；其次复合镀层在 2θ 为 17.235° 附近出现了一个明显的尖峰，是元素 F 的特征峰，表明镀层中有 PTFE 粒子的共沉积。

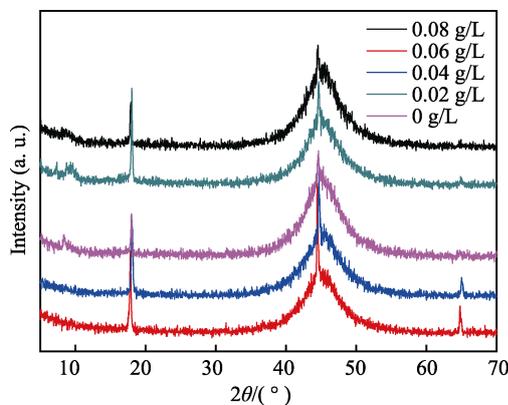


图 3 不同硫酸铈含量下复合镀层的 XRD 谱图
Fig.3 XRD pattern of the composite coatings with different cerium contents

图 4 为硫酸铈质量浓度为 0.01 g/L 时复合镀层的

能谱图。元素 Ni、P、Mo、F 的特征峰明显，表明复合镀层含有 Ni-P、Ni-Mo-P 的晶胞以及 PTFE 粒子团。少量铈元素在化学沉积过程中有可能参与反应，起到细化镀层表面的作用^[6]。

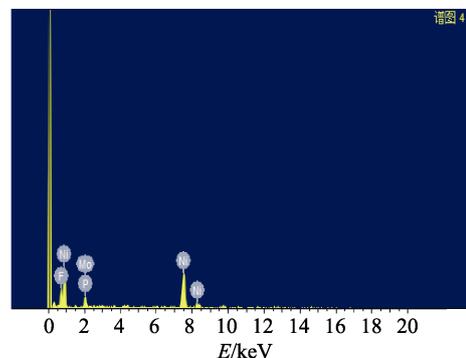


图 4 稀土质量浓度为 0.02 g/L 的镀层能谱图
Fig.4 EDS pattern of the coating with 0.02 g/L cerium

2.3 镀液中稀土铈含量对镀层沉积速率的影响

图 5 为在镀液中添加不同浓度硫酸铈的条件下，复合镀层沉积速率的变化曲线。由图可知，随着镀液中硫酸铈浓度的增加，复合镀层的沉积速率呈现先增加后减小的趋势。当铈质量浓度低于 0.04 g/L 时，镀层的沉积速率逐渐增加；铈质量浓度为 0.04 g/L 时，镀层沉积速率由未加稀土时的 $19.85 \mu\text{m/h}$ 增加到最大值 $28.214 \mu\text{m/h}$ ；当铈浓度继续增加时，镀层沉积速率则开始逐渐降低。

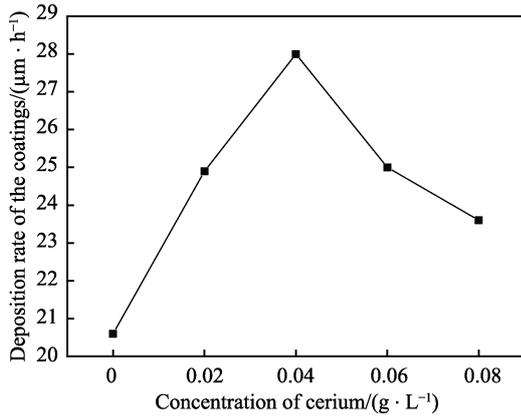


图5 硫酸铈浓度对镀层沉积速率的影响
Fig.5 Effect of cerium concentration on deposition rates of the coatings

2.4 镀液中硫酸铈浓度对镀层中 PTFE 含量的影响

图6为硫酸铈浓度对化学镀 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层中 PTFE 含量的影响曲线。由图可知,在加入稀土铈后,PTFE 的含量明显有所升高,呈现先增后减的趋势。当铈质量浓度低于 0.04 g/L 时,镀层中的 PTFE 含量逐渐增加;铈质量浓度为 0.04 g/L 时,PTFE 含量达到最大值,体积分数为 40.43%;而当铈质量浓度超过 0.04 g/L 时,镀层中 PTFE 的含量开始逐渐降低。可以看出,复合镀层的沉积速率越大,则镀层中 PTFE 的含量也越高^[7]。这是因为,四价铈具有独特的氧化性,能够催化很多反应;另外,稀土离子具有较大的离子半径,能容纳高配位数,并具有特殊的电子结构,拥有与众不同的化学性质,利于自催化反应,可以提高镀层中 PTFE 的含量^[8]。

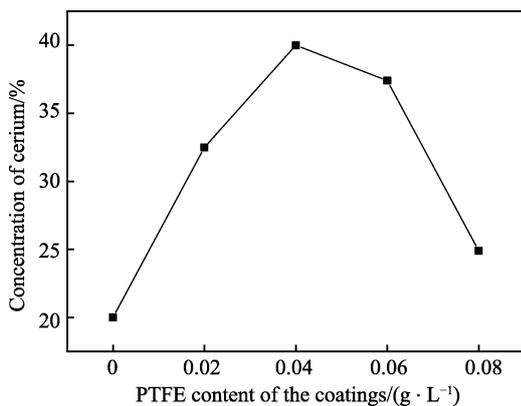


图6 硫酸铈对复合镀层中 PTFE 含量的影响
Fig.6 Effect of cerium on the PTFE content in the composite coatings

PTFE 粒子的沉积主要依靠粒子本身的 Zeta 电势、机械搅拌及静电吸附等的联合作用,从而被试样表面俘获,铈的电负性较强,能吸附在 PTFE 粒子表面。在静电吸附和机械搅拌的共同影响下,PTFE 粒

子与基体撞击的几率增大,从而促进了 PTFE 粒子在基体表面的沉积。当铈的质量浓度为 0.04 g/L 时,PTFE 的沉积量达到最大。而随着铈浓度的继续增加,过多的铈吸附在基体表面,掩盖了催化活性点,从而降低了粒子的沉积速率,使得 PTFE 含量降低^[9]。

2.5 镀层的防垢性能

镀层的结垢率是评价镀层防垢性能的重要指标^[10]。一般来说,镀层的结垢率越小,表明镀层防垢性能也越佳。模拟管道中污水成分,按纤维素 5.385 g/L、硫化氢 (H₂S) 6.971 g/L、碳酸氢钠 (NaHCO₃) 17.488 g/L、氯化钠 (NaCl) 2.5461 g/L、氯化镁 (MgCl₂) 0.0772 g/L 配制溶液,选取镀层良好的试样放置其中,对试样进行阻垢实验。记录实验数据,通过公式 (1) 来计算出试样的结垢率。

$$P_j = \frac{\Delta m}{S \cdot h} \tag{1}$$

公式 (1) 中: Δm 为试样结垢前后的质量差 (g), S 为试样表面积 (m²), h 为试样结垢所用的时间 (h)。

图7为不同硫酸铈含量下复合镀层的结垢率曲线。由图可知,未添加硫酸铈的复合镀层(曲线1),其结垢率整体大于添加硫酸铈的镀层,经过 30 h 的结垢实验,结垢率达到 2.275 g/m²。而相比之下,向镀层中添加硫酸铈之后,镀层的结垢率随着硫酸铈浓度的增加,呈现先增后降的趋势^[11]。

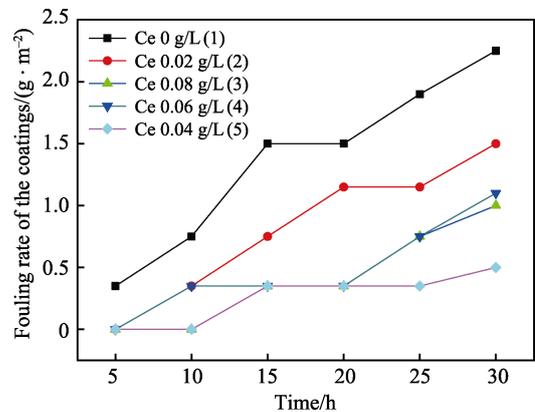


图7 不同硫酸铈含量下复合镀层的结垢率
Fig.7 Fouling rate of the composite coatings with different Ce concentrations

铈质量浓度为 0.04 g/L 时(曲线5),复合镀层结垢率整体最低,经过 30 h 结垢实验后,其值在几种镀层中最低,为 0.656 g/m²,说明此工艺条件下镀层的防垢性能最好。而当铈浓度进一步增加时,镀层的结垢率又逐渐升高,因为 PTFE 含量以及镀层表面结构是影响镀层结垢率的主要因素。铈质量浓度为 0.04 g/L 时,镀层中 PTFE 的含量达到最高值,体积分数为 40.43%,镀层结构均匀。但是随着铈浓度的继续增加,镀层中 PTFE 的含量开始逐渐降低,这也影响了镀层

的防垢性能。在铈质量浓度为 0.01 g/L 和 0.02 g/L 时, 镀层中的 PTFE 略微下降, 但是由于其磷含量较高, 镀层粒子粒径较小, 分布均匀, 因而其防垢性能亦优于未添加硫酸铈的镀层^[12]。

同质溶液在过饱和条件下的结垢机理为: 非晶碳酸钙 (ACC) 瞬时沉积形成亚稳态多晶体 (高温时为文石, 低温时为球霞石) 和方解石 (在再结晶过程形成), 其中较不稳定的多晶体分解, 而较稳定的多晶体则继续生长^[13], 最后亚稳态多晶体转变为最为稳定的方解石。研究发现, 垢物在样品表面的粘附力与腐蚀或氧化有关^[14]。因为通常易被腐蚀和氧化的表面也容易形成“转换界面”, 这种界面可以作为连接基体与垢物的“桥梁”。而这种“转换界面”实质就是腐蚀或氧化的产物, 其晶体结构与基体间存在差异, 该界面的晶格很容易与垢质的晶格匹配^[15]。而本实验中化学镀 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层趋于非晶态的结构, 由于不易形成这种“转换界面”, 从而达到较好的防垢效果^[16]。

3 结论

1) 添加硫酸铈使 Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层的胞粒分布均匀细化, 促进 PTFE 的共沉积, 同时促进了镀层由晶态向非晶状态结构转变。

2) 复合镀层中的 PTFE 粒子含量增加, 有助于提高镀层的防垢性能。硫酸铈的加入使得镀层的结垢率降低, 在 0.04 g/L 时达到最低 (0.668 g/m²), 镀层防垢性能最佳。

3) Ni-Mo-P-PTFE 复合镀层施镀工艺为: 乙酸钠 12 g/L、钼酸铵 1.2 g/L、柠檬酸 3 g/L、PTFE 乳液 8 mL/L、活性剂 0.1 g/L、硫酸铈 0.04 g/L。

参考文献:

- [1] 刘瑕, 袁艺智, 吴柱莹, 等. 稀土铈离子和丝氨酸对碳钢的缓蚀协同作用研究[J]. 石化技术与应用, 2018, 15(8): 76-79.
LIU Xia, YUAN Yi-zhi, WU Zhu-ying, et al. Study on synergistic effect of rare earth cerium ion and serine on corrosion inhibition of carbon steel[J]. Petrochemical technology and application, 2018, 15(8): 22-33.
- [2] 易幻, 蔡水洲, 邹辉. 稀土铈对铝镁铈合金燃料热性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(4): 1185-1191.
YI Huan, CAI Shui-zhou, ZOU Hui. Effect of rare earth cerium on thermal properties of Al-Mg-Ce alloy fuels[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(4): 1185-1191.
- [3] 程延海, 邹勇, 程林, 等. 表面改性对换热面抗垢性能的影响[J]. 工程热物理论, 2015, 30(9): 1528-1530.
CHENG Yan-hai, ZOU Yong, CHENG Lin, et al. Effect of surface modification on fouling resistance of heat transfer surface[J]. Journal of engineering thermophysics, 2015, 30(9): 1528-1530.
- [4] MATTER E A, KOZHUKHAROV S, MACHKOVA M, et al. Comparison between the inhibition efficiencies of Ce(III) and Ce(IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration[J]. Corrosion science, 2012, 62: 22-33.
- [5] MUSTER T H, SULLIVAN H, LAU D, et al. A combinatorial matrix of rare earth chloride mixtures as corrosion inhibitors of AA2024-T3: optimisation using potentiodynamic polarisation and EIS[J]. Electrochimica acta, 2012, 67: 95-103.
- [6] KARIMI A, DANAEI I, ESKANDARI H, et al. Adsorption isotherm and inhibition effect of a synthesized di-(m-formylphenol)-1,2-cyclohexandiimine on corrosion of steel X52 in HCl solution[J]. Journal of Central South University, 2016, 23: 249-257.
- [7] ZHU Yan-hua, ZHUANG Jia, YU Yong-sheng, et al. Research on anti-corrosion property of rare earth inhibitor for X70 steel[J]. Journal of rare earth, 2013, 31(7): 734-740.
- [8] MISHRA A K, BALASUBRAMANIAM R. Corrosion inhibition of aluminium by rare earth chlorides[J]. Materials chemistry and physics, 2007, 103(2-3): 385-393.
- [9] MONTEMOR M F, SIMOES A M, CARMEZIM M J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection[J]. Applied surface science, 2017, 253(16): 6922-6931.
- [10] BLIN F, KOUTSOUKOS P, KLEPETSANIS P, et al. The corrosion inhibition mechanism of new rare earth cinnamate compounds-electrochemical studies[J]. Electrochimica acta, 2013, 52(21): 6212-6220.
- [11] ZHANG Bing-ru, HE Cheng-jun, WANG Cheng, et al. Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water[J]. Corrosion science, 2015, 94: 6-20.
- [12] KALLIP S, BASTOS A C, YASAKAU K A, et al. Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials[J]. Electrochemistry communications, 2012, 20: 101-104.
- [13] LIANG Bo, LIU Jing, LU Guan-yu. Electroless deposition of amorphous Ni-Mo-P coating on aluminium alloy using acid bath[J]. Journal of Yanshan University, 2011, 35(6): 523-527.
- [14] QU Yu-ping, LI Zhong-hou, QIN Yan-mei. Study on electroless Ni-P plating on magnesium alloy[J]. Surface technology, 2005, 34(1): 43-45.
- [15] SHI Xi-chang, YANG Hui-lan, XIAO Xiang, et al. Electroless nickel plating on AZ31 magnesium alloy surface[J]. Corrosion science and protection technology, 2009, 21(4): 370-373.
- [16] YANG Pei-xia, ZHOU Dong-hua, YANG Wei-jing, et al. Effect of phosphating pretreatment on properties of electroless nickel coating of magnesium alloy[J]. Journal of materials protection, 2011, 44(6): 37-39.