

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.03.007

## 工艺参数对钕铁硼化学镀Ni-Mo-P/PTFE复合镀层耐蚀性的影响

李孝坤<sup>1,2\*</sup>, 闫凯<sup>1,2</sup>, 刘忻<sup>3</sup>

(1. 黄河水利职业技术学院, 河南 开封 475004;

2. 河南省绿色涂层材料工程技术研究中心, 河南 开封 475004;

3. 苏州科技大学, 江苏 苏州 215009)

**摘要:** 采用化学镀方法在钕铁硼表面制备Ni-Mo-P/PTFE复合镀层, 并运用正交实验法考察PTFE乳液浓度、镀液温度、化学镀时间和搅拌速率对Ni-Mo-P/PTFE复合镀层腐蚀速率的影响。结果表明: Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的腐蚀速率随着镀液温度升高、PTFE乳液浓度增加和搅拌速率提高都呈先减小后增大的趋势, 而随着化学镀时间延长呈持续减小趋势。最优工艺参数为: 镀液温度90℃、PTFE乳液浓度10 mL/L、化学镀时间110 min、搅拌速度180 r/min, 镀液温度对Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的腐蚀速率影响程度最大。采用最优工艺参数制备的Ni-Mo-P/PTFE复合镀层腐蚀速率更低, 约为 $3.75 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 容抗弧半径增大且在 $10^{-2} \text{ Hz}$ 处的阻抗值由 $8500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $10500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 其耐蚀性明显好于非最优工艺参数制备的Ni-Mo-P/PTFE复合镀层。

**关键词:** 工艺参数; Ni-Mo-P/PTFE复合镀层; 化学镀; 钕铁硼; 耐蚀性

**中图分类号:** TQ153

**文献标识码:** A

## Influence of Process Parameters on Corrosion Resistance of Ni-Mo-P/PTFE Composite Coatings Electroless Plated on NdFeB

LI Xiaokun<sup>1,2\*</sup>, YAN Kai<sup>1,2</sup>, LIU Xin<sup>3</sup>

(1. Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475004, China; 2. Henan Engineering Technology Research Center of Green Coating Materials, Kaifeng 475004, China; 3. Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Ni-Mo-P/PTFE composite coating was prepared on the surface of NdFeB by electroless plating, and the influence of PTFE emulsion concentration, bath temperature, electroless plating time and stirring rate on the corrosion rate of Ni-Mo-P/PTFE composite coating was investigated by orthogonal experiment. The results showed that the corrosion rate of Ni-Mo-P/PTFE composite coating decreased first and then increased with the rise of bath temperature, the increase of PTFE emulsion concentration and stirring rate, while it show a continuous decreasing trend with the extension of electroless plating time. The optimal process parameters were as follows: bath temperature 90 °C, PTFE emulsion concentration 10 mL/L, electroless plating time 110 min, stirring rate 180 r/min, and the influence degree of bath temperature on the corrosion rate of Ni-Mo-P/PTFE composite coating was the greatest.

收稿日期: 2021-06-12

修回日期: 2021-07-28

\*通信作者: 李孝坤(1982—)男, 硕士, 讲师, 主要研究方向: 腐蚀与防护、化学分析检测等, E-mail: li\_kaifeng004@163.com

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目计划(20A530004)、开封市科技攻关计划项目(1901021)

The corrosion rate of the Ni-Mo-P/PTFE composite coating prepared by optimal process parameters was lower, which was about  $3.75 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . The arc radius of capacitive reactance was increased and the impedance value at  $10^{-2} \text{ Hz}$  increased from  $8500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to about  $10500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , indicating that the corrosion resistance of the Ni-Mo-P/PTFE composite coating prepared by optimal process parameters was better than that of the Ni-Mo-P/PTFE composite coating prepared with non-optimal process parameters.

**Keywords:** process parameters; Ni-Mo-P/PTFE composite coating; electroless plating; NdFeB; corrosion resistance

钕铁硼的耐蚀性差,限制了其广泛应用。通过涂覆膜层进行表面防护处理,能有效提高钕铁硼的耐蚀性<sup>[1-4]</sup>。化学镀是一种成熟稳定、容易操作且效果良好的方法,已有不少学者在钕铁硼表面化学镀 Ni-P 合金镀层<sup>[5]</sup>、Ni-Co-P 合金镀层<sup>[6]</sup>、Ni-Cu-P 合金镀层<sup>[7]</sup>、Ni-P/TiO<sub>2</sub> 复合镀层<sup>[8]</sup>及 Ni-P-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层<sup>[9]</sup>,为提高钕铁硼的耐蚀性提供了指导和参考。

笔者前期研究发现,采用化学镀方法制备的 Ni-Mo-P/PTFE (聚四氟乙烯, Polytetrafluoroethylene, 简称为 PTFE) 复合镀层对钕铁硼起到优异的防护作用,使钕铁硼在模拟海洋大气环境中的腐蚀速率明显降低。但是尚未研究工艺参数对 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层耐蚀性的影响,目前国内外关于这方面的研究很少。从进一步提高钕铁硼耐蚀性的角度考虑,优化化学镀 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的工艺参数非常必要。为此,笔者在前期研究的基础上着重研究工艺参数对钕铁硼表面 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层耐蚀性的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 钕铁硼预处理

打磨→除油(氢氧化钠 10 g/L+碳酸钠 45 g/L+OP-10 乳化剂 1 mL/L, 60 °C 浸泡 6 min)→酸洗(10% 盐酸, 常温浸泡 1 min)→活化(磺基水杨酸和氟化氢铵的混合溶液)→清洗(去离子水)→冷风吹干。

### 1.2 化学镀 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层

镀液配方为:硫酸镍 26 g/L、钼酸钠 2.1 g/L、柠檬酸钠 30 g/L、次磷酸钠 10 g/L、乳酸 8.5 g/L、十二烷基硫酸钠 40 mg/L,混合均匀后缓慢添加 PTFE 乳液(其中 PTFE 颗粒含量 60%),浓度为 2~14 mL/L。

在 5F-101S 型集热式水浴锅中加热同时搅拌镀液,温度控制在 86~98 °C、搅拌速率为 60~240 r/min。将处理后的钕铁硼浸在镀液中,化学镀时间为 50~110 min,钕铁硼表面发生氧化还原反应生成 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层。

为了考察 PTFE 乳液浓度、镀液温度、化学镀时间和搅拌速率对 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层耐蚀性的单独影响,同时考虑各个工艺参数之间的交互作用,运用正交实验法。表 1 为四因素四水平正交表,其中镀液温度(以下用  $F_1$  表示)、PTFE 乳液浓度(以下用  $F_2$  表示)、化学镀时间(以下用  $F_3$  表示)和搅拌速率(以下用  $F_4$  表示)作为变量, Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的腐蚀速率(以下用  $v_{\text{corr}}$  表示)作为指标。

表 1 四因素四水平正交表

Tab.1 Four factors and four levels orthogonal table

水平	镀液温度/°C	PTFE 乳液浓度/(mL·L <sup>-1</sup> )	化学镀时间/min	搅拌速率/(r·min <sup>-1</sup> )
1	86	2	50	60
2	90	6	70	120
3	94	10	90	180
4	98	14	110	240

### 1.3 表征与测试

在 YWX-60 型盐雾箱中模拟海洋大气环境,参照 GB/T 10125-2012 进行静态腐蚀实验。实验结束后清理腐蚀产物,采用失重法计算钕铁硼和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的腐蚀速率(见公式(1)),同时采用配备了能谱仪的 Quanta FEG450 型扫描电子显微镜对钕铁硼和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层腐蚀后的表面形貌和元素组成进行表征分析。

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1)$$

式中: $v_{\text{corr}}$  为腐蚀速率,单位  $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ;  $\Delta m$  为试样

腐蚀前后质量的差值,单位mg; $S$ 为试样表面积,单位 $\text{cm}^2$ ; $t$ 为腐蚀时间,单位h。

采用Autolab型电化学工作站测试钨铁硼和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层在质量分数3.5%的氯化钠溶液中的电化学阻抗谱,标准三电极体系由工作电极(试样)、辅助电极(铂电极)和参比电极(饱和甘汞电极)组成,都在氯化钠溶液中浸泡获得稳定的开路电位后开始测试,频率范围 $10^{-2} \sim 10^5$  Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学镀Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的工艺参数优化

表2为正交试验结果,根据表2得到极差分析结果见表3。各个变量的最优水平确定依据其对应的均值,取最高值。极差 $R$ 反映各个变量对指标的影响程度<sup>[10-12]</sup>, $R$ 值越大表明变量对指标的影响程度越大。

由表3可知,镀液温度、PTFE乳液浓度、化学镀时间和搅拌速率的最优水平分别为第2水平、第3水平、第4水平、第3水平,即最优工艺参数为:镀液温度 $90^\circ\text{C}$ 、PTFE乳液浓度 $10\text{ mL/L}$ 、化学镀时间 $110\text{ min}$ 、搅拌速度 $180\text{ r/min}$ 。另外还可知,镀液温度对Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的腐蚀速率影响程度最大,其次为化学镀时间,PTFE乳液浓度和搅拌速率的影响程度较小。

图1为各个变量与指标的效应关系。由图1可知,镀液温度、PTFE乳液浓度和搅拌速率对Ni-Mo-P/PTFE复合镀层耐蚀性的影响趋势都为先减小后增大。而化学镀时间对Ni-Mo-P/PTFE复合镀层耐蚀性的影响趋势不同,为持续减小。

### 2.2 优化工艺参数的验证与分析

采用最优工艺参数制备两个Ni-Mo-P/PTFE复合镀层试样,分别命名为最优试样1、最优试样2,并选取镀液温度 $90^\circ\text{C}$ 、PTFE乳液浓度 $10\text{ mL/L}$ 、化学镀时间 $110\text{ min}$ 、搅拌速率 $60\text{ r/min}$ 的条件下和镀液温度 $94^\circ\text{C}$ 、PTFE乳液浓度 $6\text{ mL/L}$ 、化学镀时间 $110\text{ min}$ 、搅拌速率 $180\text{ r/min}$ 的条件下制备的两个Ni-Mo-P/PTFE复合镀层试样(腐蚀速率都较低)作对比,分别命名为对比试样1、对比试样2。

表2 正交试验结果

Tab.2 Orthogonal experiment results

序号	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$v_{\text{corr}}$
1	86	2	50	60	5.14
2	86	6	70	120	4.92
3	86	10	90	180	4.70
4	86	14	110	240	4.78
5	90	2	70	180	4.24
6	90	6	50	240	4.75
7	90	10	110	60	3.96
8	90	14	90	120	4.38
9	94	2	90	240	4.57
10	94	6	110	180	4.08
11	94	10	50	120	4.82
12	94	14	70	60	5.03
13	98	2	110	120	4.74
14	98	6	90	60	4.97
15	98	10	70	240	4.85
16	98	14	50	180	4.72

表3 正交试验的极差分析结果

Tab.3 Range analysis results of orthogonal experiment

分析结果	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$
均值1	4.885	4.672	4.857	4.775
均值2	4.332	4.680	4.760	4.715
均值3	4.625	4.582	4.655	4.435
均值4	4.820	4.728	4.39	4.738
极差 $R$	0.553	0.146	0.467	0.34

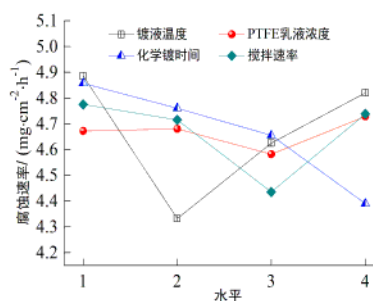


图1 各个变量与指标的效应关系

Fig.1 Effect relation of each variable and index

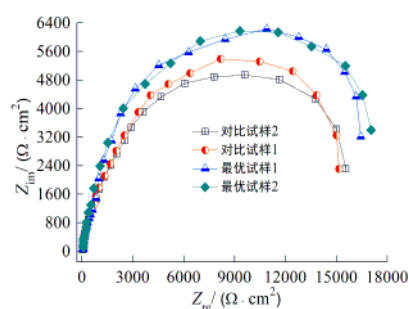
表4为最优试样和对比试样的腐蚀速率。由表4可知,相比于对比试样1和对比试样2,采用最优工艺参数制备的Ni-Mo-P/PTFE复合镀层腐蚀速率更低,说明其耐蚀性有一定程度提高,证实了优化工艺参数是正确的。

表4 最优试样和对比试样的腐蚀速率

Tab.4 Corrosion rate of the optimal and contrast samples

试样	腐蚀速率/( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )
最优试样1	3.78
最优试样2	3.74
对比试样1	3.96
对比试样2	4.08

图2为最优试样和对比试样的电化学阻抗谱。由图2(a)可知,最优试样1和最优试样2的容抗弧半径都大于对比试样1和对比试样2的容抗弧半径,容抗弧半径增大说明采用最优工艺参数制备的Ni-Mo-P/PTFE复合镀层阻碍腐蚀介质侵蚀的能力较强,耐蚀性提高。由图2(b)可知,相比于对比试样1和对比试样2,最优试样1和最优试样2在 $10^2$  Hz处的阻抗值由 $8500\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 增大到约 $10500\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,这同样说明采用最优工艺参数制备的Ni-Mo-P/PTFE复合镀层具有良好的耐蚀性,明显好于非最优工艺参数制备的Ni-Mo-P/PTFE复合镀层。



(a) Nyquist谱

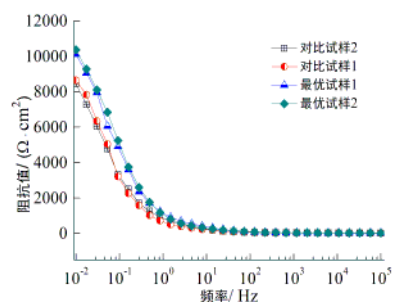


图2 最优试样和对比试样的电化学阻抗谱

Fig.2 Electrochemical impedance spectra of the optimal and contrast samples

图3为钕铁硼、最优试样和对比试样的腐蚀形貌。由图3看出,钕铁硼发生了晶间腐蚀,形成很多孔洞和微裂纹,这与其特殊的多相组织且各相之间的电位差较大有关。最优试样1、最优试样2、对比试样1和对比试样2都发生了点蚀,形成的孔洞较小,腐蚀程度与钕铁硼相比较轻。相比于对比试样1和对比试样2,最优试样1和最优试样2腐蚀后表面平整度更好,进一步证实了优化工艺参数是正确的,采用最优工艺参数制备的Ni-Mo-P/PTFE复合镀层具有优良的耐蚀性。

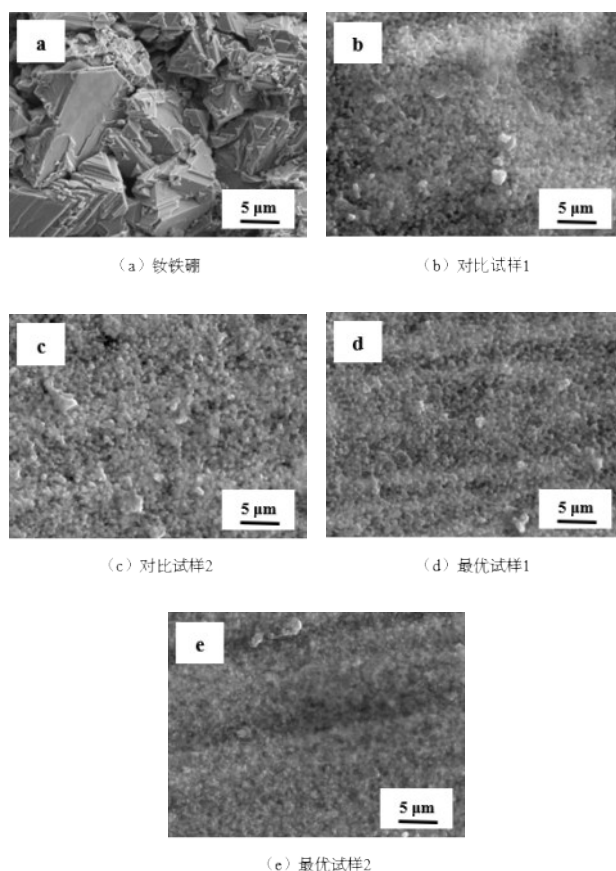


图3 钕铁硼、最优试样和对比试样的腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphology of NdFeB and the optimal and contrast samples

### 3 结论

(1) Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的腐蚀速率随镀液温度升高、PTFE乳液浓度增加和搅拌速率提高都



呈先减小后增大的趋势,而随着化学镀时间延长呈持续减小趋势。以 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的腐蚀速率最低为目标,根据极差分析确定了最优工艺参数为:镀液温度 90 °C、PTFE 乳液浓度 10 mL/L、化学镀时间 110 min、搅拌速度 180 r/min,同时确定了镀液温度对 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的腐蚀速率影响程度最大,PTFE 乳液浓度和搅拌速率的影响程度较小。

(2)采用最优工艺参数制备的 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层具有优良的耐蚀性,其腐蚀速率低于非最优工艺参数制备的 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层,容抗弧半径增大且在  $10^{-2}$  Hz 处的阻抗值由  $8500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增大到  $10500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  左右。

#### 参考文献

- [1] 宋可为. 钕铁硼表面铝防护涂层的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [2] 邓文宇, 王朋阳, 齐丽君, 等. 钕铁硼永磁材料腐蚀机理及防护研究进展[J]. 真空, 2020, 57(5): 45-51.
- [3] Zhang Y Y, Zheng D J, Song G L, et al. Effect of vacuum degree on adhesion strength and corrosion resistance of magnetron sputtered aluminum coating on NdFeB magnet[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(7): 1230-1241.
- [4] Ouyang Y B, Qiu R, Xiao Y M, et al. Magnetic fluid based on mussel inspired chemistry as corrosion-resistant coating of NdFeB magnetic material[J]. Chemical Engineering Journal, 2019(368): 331-339.
- [5] Wang Y, Deng Y Z, Ma Y T, et al. Improving adhesion of electroless Ni-P coating on sintered NdFeB magnet[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(6): 1203-1210.
- [6] 袁庆龙, 曹晶晶, 冯旭东, 等. NdFeB 磁体表面化学镀 Ni-Co-P 合金镀层结构分析[J]. 金属热处理, 2010, 35(5): 31-33.
- [7] 王慈鹰, 王兆华, 晋宏营, 等. NdFeB 磁性材料化学镀 Ni-Cu-P 合金耐腐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(5): 527-532.
- [8] Song L Z, Yang Z Y. Corrosion resistance of sintered NdFeB permanent magnet with Ni-P/TiO<sub>2</sub> composite film [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(3): 89-94.
- [9] Yang D, Lin X X, Chen H M, et al. Investigation on properties of electroless Ni-P-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings deposited on sintered NdFeB permanent magnet[J]. Advanced Materials Research, 2012(476-478): 397-401.
- [10] 范燕红. 碳纳米管复合镀层沉积工艺及性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2016.
- [11] 周海晶, 何汽, 魏小冈, 等. 汽车发动机用材表面自润滑复合镀层的制备及性能[J]. 电镀与环保, 2019, 39(2): 19-21.
- [12] 张翀翊. A356 合金 Ni-P-纳米 WC 化学复合镀层制备与性能研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2017.