

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.09.002

## 机械结构钢化学镀 Ni-W-P/PTFE 复合镀层的耐蚀阻垢性能

韩二锋<sup>1\*</sup>, 黄瑞<sup>2</sup>

(1. 浙江农业商贸职业学院 汽车技术系, 浙江 绍兴 312000; 2. 浙江大学 能源工程学院, 浙江 杭州 310058)

**摘要:** 选取机械结构钢 40Cr 作为研究对象, 通过改变聚四氟乙烯(PTFE)颗粒浓度制备 5 种化学镀 Ni-W-P/PTFE 复合镀层, 并研究复合镀层的形貌和耐蚀阻垢性能。结果表明: 不同 PTFE 颗粒浓度下制备的 5 种复合镀层表面都较致密, 并且附着有 PTFE 颗粒。随着 PTFE 颗粒浓度的增加, 复合镀层表面粗糙度呈先减小后增大的趋势, PTFE 颗粒复合量先增多后减少, 并且 PTFE 颗粒在复合镀层表面分布状态不同, 由稀疏分布转为较均匀密集分布然后出现聚集现象, 导致 5 种复合镀层的耐蚀阻垢性能存在差异。当 PTFE 颗粒浓度为 10 g/L 时, 复合镀层表面平整度相对较好, 表现出良好的耐蚀性能, 电荷转移电阻和阻抗模值分别达到  $3.61 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $1.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。并且该复合镀层表面 PTFE 颗粒呈较均匀密集分布状态, 阻止垢质粘附能力较强, 结垢速率仅为  $12.71 \text{ mg/m}^2$ , 同样表现出良好的阻垢性能。

**关键词:** 化学镀; Ni-W-P/PTFE 复合镀层; 耐蚀性能; 阻垢性能; PTFE 颗粒浓度

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

## Corrosion Resistance and Scale-Inhibiting Property of Electroless Ni-W-P/PTFE Composite Coating on Surface of Mechanical Structural Steel

HAN Erfeng<sup>1\*</sup>, HUANG Rui<sup>2</sup>

(1. Department of Automobile, Zhejiang Agricultural Business College, Shaoxing 312000, China;

2. College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** Five electroless Ni-W-P/PTFE composite coatings were prepared on surface of mechanical structure steel 40Cr by changing the concentration of PTFE particles, and the morphology and corrosion resistance and scale-inhibiting property of the composite coatings were investigated. The results show that the surface of five composite coatings prepared under different concentration of PTFE particles is compact and with adsorbed PTFE particles. With the increase of the concentration of PTFE particles, the surface roughness of the composite coatings decreases firstly and then increases, and the amount of PTFE particles increases firstly and then decreases. Moreover, the distributions of PTFE particles on surface of the composite coatings is different, from sparse distribution to more uniform and dense distribution and then aggregation phenomenon occurs, leading to the difference of corrosion resistance and scale-inhibiting property of five composite coatings. When the concentration of PTFE parti-

收稿日期: 2021-03-16

修回日期: 2021-05-07

\*通信作者: 韩二锋(1981—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向: 汽车发动机、汽车材料及其表面处理, email: erfeng\_han@126.com

基金项目: 2019 年浙江省大学生科技创新活动暨新苗人才计划项目(2019R447001); 2022 年浙江农业商贸职业学院院级科研创新团队: 绍兴智慧农业与美丽乡村创新服务团队

cles is 10 g/L, the composite coating has relatively good surface evenness and exhibits better corrosion resistance, the charge transfer resistance and impedance modulus value reaches to  $3.61 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  and  $1.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  respectively. Moreover, PTFE particles distribute evenly and densely on surface of the composite coating, and the scaling rate is only 12.71 mg/m<sup>2</sup>, which indicates that the composite coating also show good scale-inhibiting property.

**Keywords:** electroless plating; Ni-W-P/PTFE composite coating; corrosion resistance; scale-inhibiting property; concentration of PTFE particles

化学镀复合镀层既具有单一金属镀层或合金镀层的优良性能,又融合固体颗粒的独特功能(比如高硬度、自润滑减摩、光催化等),可更好的满足人们对镀层某方面性能的要求,因此在机械、汽车、冶金等行业成功应用并且具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层是针对摩擦工况下使用的机械结构钢或工件而开发的一种复合镀层,已证实该复合镀层具有自润滑减摩作用<sup>[4-5]</sup>,能显著提高机械结构钢或工件表面耐磨性能,进而延长使用寿命。

目前关于化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的耐磨性能有一些报道,而耐蚀阻垢性能的报道很少见。实际应用中,化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层所处的工况通常是复杂工况,除了摩擦磨损,腐蚀和表面结垢都不可避免。因此,研究化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的耐蚀阻垢性能同样具有重要意义。笔者选取工业中常用的机械结构钢作为研究对象制备化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层,并研究其耐蚀阻垢性能,以期为提高化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的综合性能提供参考。

## 1 实验

### 1.1 制备化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层

基体为40Cr钢,其化学成分(质量分数)为:Mn 0.5%~0.8%、Si 0.17%~0.37%、C 0.37%~0.44%、Cr 0.8%~1.1%、S 0.035%、P 0.035%、Ni 0.03%、Fe余量。用砂纸逐级打磨去除40Cr钢表面的自然氧化膜,然后在丙酮中超声波清洗初步除油、在氢氧化钠溶液(40 g/L、60℃)中浸泡15 min彻底除油。在稀盐酸(体积分数10%)中酸洗活化,最后用去离子水洗净。

表1为化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的溶液配方。为使PTFE颗粒在溶液中均匀分散,先超声振荡2 h。然后将溶液加热到88℃,波动幅度不超过0.5℃,化学镀时间为2 h。在不同PTFE颗粒浓度下

进行实验,溶液中引入超声振荡,超声波功率为90 W、频率为40 kHz保持恒定,制备5种复合镀层。

表1 化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的溶液配方

Tab.1 Solution formula for preparation of electroless Ni-W-P/PTFE composite coating

试剂	浓度/(g·L <sup>-1</sup> )
硫酸镍	20~22
钨酸钠	18~20
次亚磷酸钠	24~27
络合剂	35~40
缓冲剂	15~18
稳定剂	0.1
表面活性剂	0.06
PTFE颗粒	2.5~18

### 1.2 复合镀层表征与测试

复合镀层形貌及PTFE颗粒复合量:采用德国蔡司的MERLIN Compact型扫描电镜观察复合镀层形貌,同时采用英国牛津的X-max50型能谱仪分析复合镀层中各元素质量分数,根据F元素质量分数推算出复合镀层中PTFE颗粒复合量。

表面粗糙度:采用日本三丰的SJ-210型粗糙度仪测量复合镀层的表面粗糙度,任取5个点测量,取平均值。

耐蚀阻垢性能:采用浸泡实验测试复合镀层的阻垢性能,先称取碳酸氢钠、氯化镁、氯化钠、碳酸钙、硫酸钠等试剂,加去离子水中配制模拟结垢液(碳酸氢钠0.5 g/L+氯化镁0.6 g/L+氯化钠30 g/L+碳酸钙1.0 g/L+硫酸钠25 g/L),然后将复合镀层试样放入模拟结垢液中。为加速结垢过程,模拟结垢液的温度控制在(50±0.5)℃。试样表面积为 $S$ ,未结垢试样质量为 $m_1$ ,结垢试样质量为 $m_2$ ,复合镀层表面垢质附着量 $\Delta m = m_2 - m_1$ ,结垢速率 $v = \Delta m/S$ 。另外,采用上海辰华的CHI660E型电化学工作站测试

复合镀层在模拟废水中的电化学阻抗谱,测试频率范围  $10^5 \sim 10^2$  Hz,从高频向低频扫描,选择合适的等效电路拟合电化学阻抗谱测试数据。测试结束后,采用能谱仪分析复合镀层表面垢质成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的形貌

图1为不同PTFE颗粒浓度下制备的5种复合镀层形貌。5种复合镀层表面都较致密,并且附着有PTFE颗粒。但随着PTFE颗粒浓度增加,复合镀层表面附着的PTFE颗粒明显增多,且分布状态不同。PTFE颗粒浓度为2.5 g/L时,复合镀层表面的PTFE颗粒较少,呈稀疏分布。随着PTFE颗粒浓度增加到10 g/L,复合镀层表面的PTFE颗粒较均匀密集分布。但当PTFE颗粒浓度继续增加的情况下,复合镀层表面出现PTFE颗粒聚集现象,这是由于PTFE颗粒活性较高表现出很强的表面效应,当浓度较高时为了达到稳定状态极易聚集。

图2所示为不同PTFE颗粒浓度下制备的5种复合镀层表面粗糙度。随着PTFE颗粒的浓度从2.5 g/L增加到18 g/L,表面粗糙度呈先减小后增大的趋势,但变化幅度不大。表面粗糙度主要反映复合镀层的微观平整度<sup>[6-7]</sup>,较小的表面粗糙度意味着复合镀层平整度较好。测量结果表明PTFE颗粒浓度对复合镀层表面平整度影响不大,当PTFE颗粒浓度为10 g/L时,复合镀层的表面粗糙度最低,为0.4  $\mu\text{m}$ 左右,表面平整度相对较好。

### 2.2 化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层中PTFE颗粒复合量

图3所示为不同PTFE颗粒浓度下制备的5种复合镀层中PTFE颗粒复合量。

随着PTFE颗粒浓度从2.5 g/L增加到10 g/L,PTFE颗粒复合量随之增多,从2.44%增加到5.41%。而随着PTFE颗粒浓度从10 g/L继续增加到18 g/L,PTFE颗粒复合量未继续增多反而减少,从5.41%减少到4.52%。分析认为,超声波振荡使PTFE颗粒在镀液中处于较稳定的悬浮状态,悬浮PTFE颗粒被金属离子俘获附着在基体表面,伴随着共沉积进入复合镀层中。在一定范围内随着PTFE颗粒浓度增加,更多悬浮PTFE颗粒被金属离子俘获附着在基体表面,进而伴随着共沉积进入复合镀层中,使得复合镀层中PTFE颗粒复合量增多。但

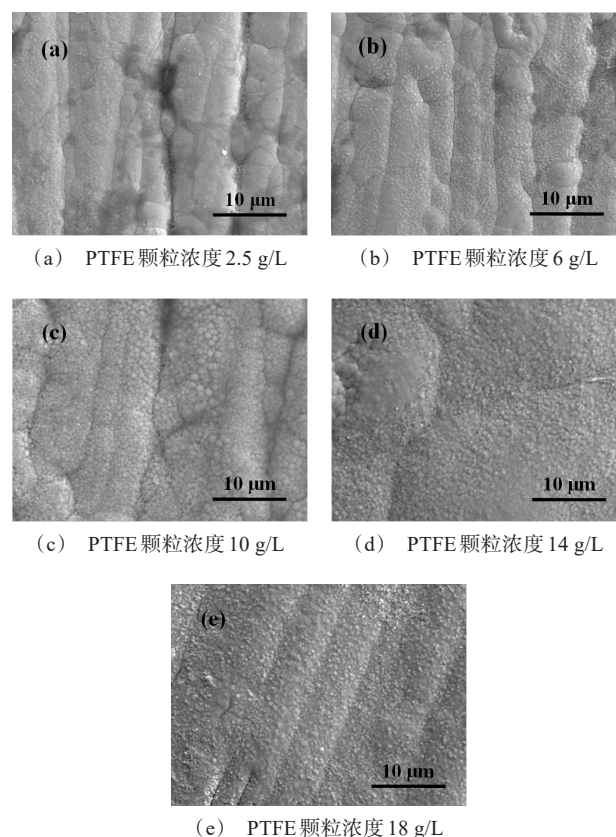


图1 不同PTFE颗粒浓度下制备的复合镀层形貌

Fig.1 Morphology of composite coatings prepared under different concentration of PTFE particles

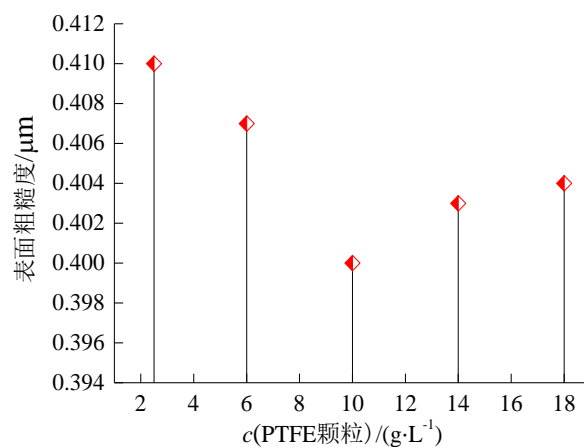


图2 不同PTFE颗粒浓度下制备的复合镀层表面粗糙度

Fig.2 Surface roughness of the composite coatings prepared under different concentration of PTFE particles

PTFE颗粒浓度过高时,由于PTFE颗粒表现出很强的表面效应发生聚集现象<sup>[8-10]</sup>,导致溶液变得粘稠流



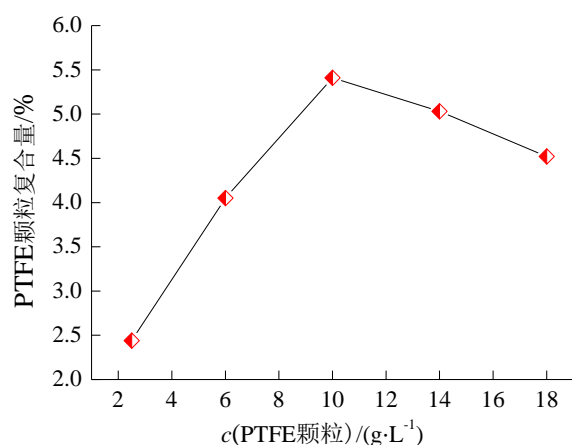


图3 不同PTFE颗粒浓度下制备的复合镀层中PTFE颗粒复合量

Fig.3 Content of PTFE particles in composite coatings prepared under different concentration of PTFE particles

动性降低,限制了悬浮PTFE颗粒被金属离子俘获并附着在基体表面,使得复合镀层中PTFE颗粒复合量减少。

### 2.3 化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的耐蚀阻垢性能

#### 2.3.1 电化学阻抗谱

图4所示为不同PTFE颗粒浓度下制备的5种复合镀层电化学阻抗谱。5种复合镀层都呈现出单一容抗弧,随着PTFE颗粒浓度从2.5 g/L增加到10 g/L,容抗弧半径随之增大,但随着PTFE颗粒浓度从10 g/L继续增加到18 g/L,容抗弧半径转而减小。研究表明,容抗弧半径越大说明复合镀层的阻抗越高,耐蚀性能越好<sup>[11-14]</sup>。在一定范围内随着PTFE颗粒浓度增加,PTFE颗粒在复合镀层表面较均匀密集分布,可起到良好的屏蔽式保护作用,提高了复合镀层抵抗模拟废水中离子和水分子侵蚀的能力。当PTFE颗粒浓度为10 g/L时,容抗弧半径最大,说明该复合镀层的阻抗很高,能更好地抵抗模拟废水中离子和水分子侵蚀,表现出良好的耐蚀性能。但PTFE颗粒浓度过高时,由于PTFE颗粒在复合镀层表面聚集,分布均匀性变差,所起到的屏蔽式保护作用降低,从而导致阻抗减小,耐蚀性能下降。

根据图5所示的等效电路拟合电化学阻抗谱测试数据,得到电荷转移电阻和阻抗模值,见表2。随着PTFE颗粒浓度从2.5 g/L增加到10 g/L,电荷转移

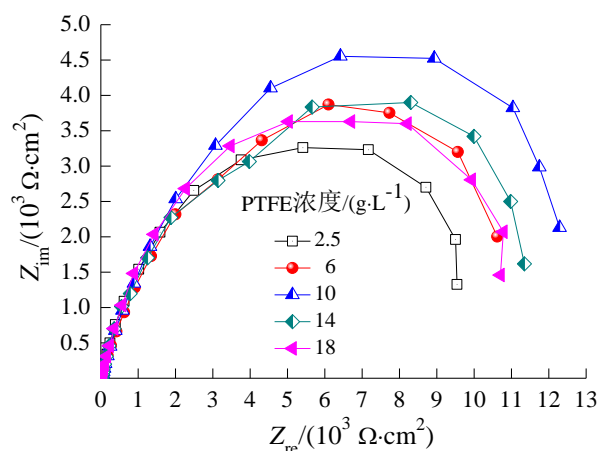


图4 不同PTFE颗粒浓度下制备的复合镀层电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectra of composite coatings prepared under different concentration of PTFE particles

电阻随之增大,但随着PTFE颗粒浓度从10 g/L继续增加到18 g/L,电荷转移电阻转而减小。电荷转移电阻表征复合镀层与基体间的电荷转移速率,当PTFE颗粒浓度为10 g/L时,电荷转移电阻最大,达到 $3.61 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,说明复合镀层与基体间的电荷转移速率最低,换言之,该复合镀层不容易发生氧化还原反应而得失电子,耐蚀性能良好。

相关研究表明,阻抗模值同样可表征复合镀层的耐蚀性能<sup>[15-16]</sup>。随着PTFE颗粒浓度从2.5 g/L增加到10 g/L,阻抗模值从 $9.64 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $1.25 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,证实了在一定范围内随着PTFE颗粒浓度增加,复合镀层抵抗模拟废水中离子和水分子侵蚀的能力增强,耐蚀性逐步提高,并且当PTFE颗粒浓度为10 g/L时,复合镀层的耐蚀性能最好。

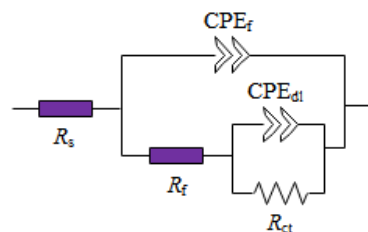


图5 等效电路

Fig.5 Equivalent circuit

#### 2.3.2 结垢速率

图6所示为不同PTFE颗粒浓度下制备的5种复合镀层结垢速率。随着PTFE颗粒浓度从2.5 g/L

表 2 电化学阻抗谱拟合结果

Tab.2 Fitting results of electrochemical impedance spectra

PTFE 颗粒浓度/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	电荷转移电阻/ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	阻抗模值/( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
2.5	$1.82\times 10^4$	$9.64\times 10^3$
6	$2.43\times 10^4$	$1.08\times 10^4$
10	$3.61\times 10^4$	$1.25\times 10^4$
14	$3.12\times 10^4$	$1.15\times 10^4$
18	$2.56\times 10^4$	$1.09\times 10^4$

增加到 10 g/L, 结垢速率从  $14.64 \text{ mg/m}^2$  降低到  $12.71 \text{ mg/m}^2$ , 说明复合镀层表面垢质附着量减少。这是由于复合镀层中含有低表面能的 PTFE 颗粒, 在一定范围内随着 PTFE 颗粒浓度增加, 附着在复合镀层表面的 PTFE 颗粒由稀疏分布转为较均匀密集分布, 使复合镀层表面能逐步降低, 垢质粘附变得困难, 从而表现出越来越好的阻垢性能。但随着 PTFE 颗粒浓度从 10 g/L 继续增加到 18 g/L, 结垢速率未进一步降低而是增大, 从  $12.71 \text{ mg/m}^2$  增大到  $13.52 \text{ mg/m}^2$ , 这与复合镀层表面 PTFE 颗粒聚集和分布均匀性变差有关, PTFE 颗粒聚集导致复合镀层不同区域的表面能存在差异, 阻止垢质粘附能力下降。当 PTFE 颗粒浓度为 10 g/L 时, 结垢速率最低, 该复合镀层的阻垢性能最好。

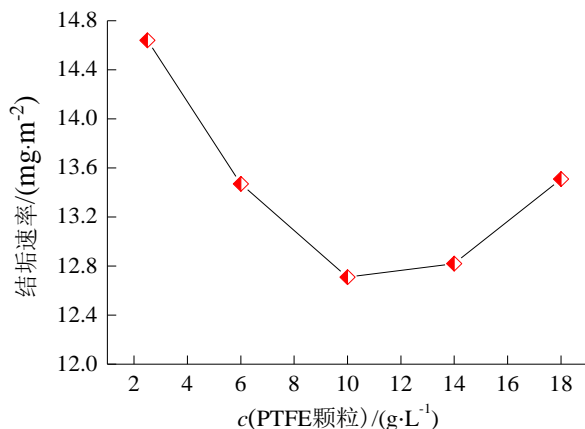


图 6 不同 PTFE 颗粒浓度下制备的复合镀层结垢速率

Fig.6 Scaling rates of composite coatings prepared under different concentration of PTFE particles

### 2.3.3 垢质成分

图 7 所示为不同 PTFE 颗粒浓度下制备的 5 种复合镀层表面垢质成分。可知 5 种复合镀层表面的垢质主要成分相同, 都含有 C、Na、Mg 和 Ca 元素。

根据元素种类, 分析垢质可能是含上述几种元素的化合物, 以氢氧化物或颗粒形式沉积粘附在复合镀层表面。当 PTFE 颗粒浓度为 10 g/L 时, 复合镀层表面的垢质所含元素分布情况如图 8 所示, 可知 C、Na、Mg 和 Ca 元素都呈稀疏分布, 这是由于该复合镀层表面能较低, 阻止垢质粘附的能力较强, 导致垢质附着量减少, 每种元素的质量分数都很低。

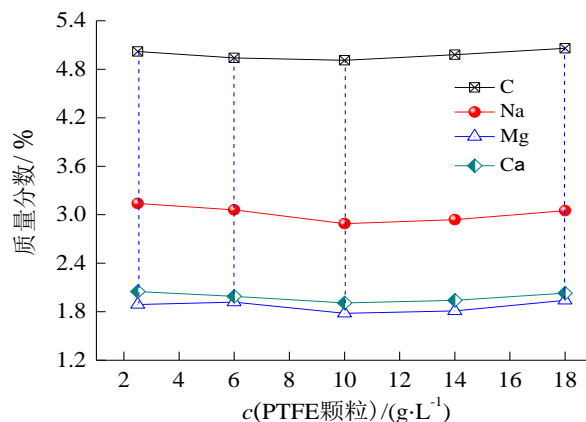


图 7 不同 PTFE 颗粒浓度下制备的复合镀层表面的垢质成分

Fig.7 Composition of scalant on the surface of composite coatings prepared under different concentration of PTFE particles

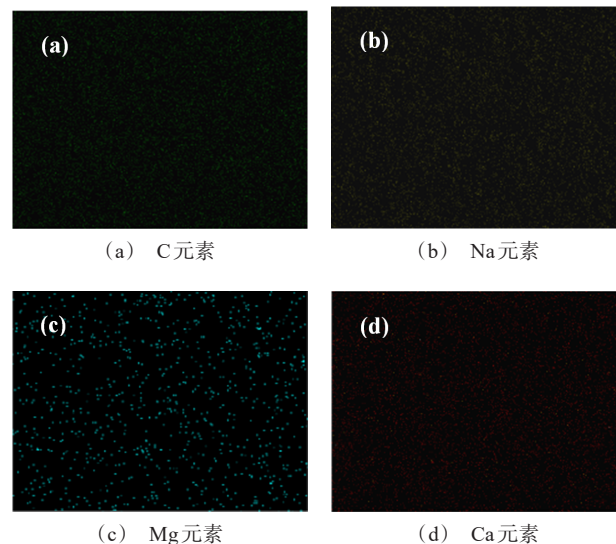


图 8 PTFE 颗粒浓度为 10 g/L 时复合镀层表面的垢质所含元素分布情况

Fig.8 Distribution of elements contained in the scalant on surface of the composite coating prepared under 10 g/L PTFE particles

### 3 结论

(1)PTFE颗粒浓度对化学镀Ni-W-P/PTFE复合镀层的形貌和耐蚀阻垢性能有一定影响,不同PTFE颗粒浓度下制备的5种复合镀层表面都较致密,但PTFE颗粒在复合镀层表面分布状态以及复合镀层中PTFE颗粒复合量不同,导致5种复合镀层的耐蚀阻垢性能存在差异。

(2)随着PTFE颗粒浓度增加,复合镀层表面粗糙度呈先减小后增大的趋势,PTFE颗粒在复合镀层表面由稀疏分布转为较均匀密集分布然后出现聚集现象,结垢速率先降低后增加。当PTFE颗粒浓度为10 g/L时,复合镀层表面平整度相对较好,PTFE颗粒呈较均匀密集分布阻止垢质粘附能力较强,表现出良好的耐蚀阻垢性能。

### 参考文献

- [1] 黄晓梅, 向旭. SiO<sub>2</sub>微粒对化学镀Ni-P-SiO<sub>2</sub>复合镀层性能的影响[J]. 电镀与环保, 2020, 40(3): 35-37.
- [2] Barati Q, Hadavi S M M. Electroless Ni-B and composite coatings: A critical review on formation mechanism, properties, applications and future trends[J]. Surfaces and Interfaces, 2020(21): 100702.
- [3] Whyt F G, Aigbodon V S, Whyte G M, et al. Anti-corrosion and wear properties of binary Ni-P/cow horn particulate composite coatings on mild steel via electroless method[J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2020 (6): 137.
- [4] 徐旭仲, 赵丹, 万德成, 等. 钢铁表面化学镀的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(3): 27-32.
- [5] Liew K W, Chia S Y, Kok C K, et al. Evaluation on tribological design coatings of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-P-PTFE and MoS<sub>2</sub> on aluminium alloy 7075 under oil lubrication[J]. Materials & Design, 2013(48): 77-84.
- [6] 杨静. 基于米洛干涉显微镜的表面粗糙度的测量[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [7] 吴昊, 张桂香, 赵文聪. 磁力研磨对440c不锈钢表面形貌的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(3): 16-19.
- [8] 刘传生. 聚四氟乙烯复合膜的制备及其疏水性研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2011.
- [9] 李凝, 王晓明, 陈斌, 等. FC4表面活性剂对Ni-P/PTFE复合镀的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(22): 66-68.
- [10] Mohammadi M, Ghorbani M. Wear and corrosion properties of electroless nickel composite coatings with PTFE and/or MoS<sub>2</sub> particles[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2011(8): 527-533.
- [11] 陈俊超, 张林海. 工艺参数对Q345钢锌系磷化膜耐腐蚀性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(8): 18-21.
- [12] 董海英, 胡丽娟, 梁婉怡, 等. 稀土Ce对316L不锈钢耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30 (5): 489-495.
- [13] Fang X X, Wang S Q, Li D H, et al. Effect of synovial fluid temperature on the corrosion resistance of Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, and CoCrMo alloys[J]. Materials and Corrosion, 2020, 71(8): 1346-1360.
- [14] Li B Q, Xie R Z, Lu X. Microstructure, mechanical property and corrosion behavior of porous Ti-Ta-Nb-Zr[J]. Bioactive Materials, 2020, 5(3): 564-568.
- [15] 方雷, 马运柱, 刘文胜, 等. 氧化时间对铝合金微弧氧化膜层结构及耐腐蚀性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2018, 23(5): 503-510.
- [16] 贺星, 孔德军, 宋仁国. S355海洋钢表面微弧氧化复合膜层耐蚀性能[J]. 工程科学学报, 2019, 41(9): 1152-1161.