

添加剂Ce⁴⁺对Co-P-PTFE复合镀层 性能与结构的影响^①

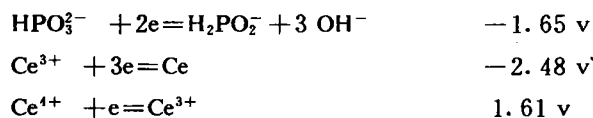
汤皎宁 黄 令 谢兆雄 姚士冰* 周绍民

(厦门大学化学系, 361005)

摘要 探讨了添加剂Ce⁴⁺对Co-P-PTFE复合镀层的影响, 结果表明, 添加剂Ce⁴⁺可降低Co-P-PTFE复合镀层在3% NaCl溶液中的腐蚀电流, 提高其耐蚀性. 同时使复合镀层微观结构发生变化, 择优取向由(100)面转变为(110)面, 且晶粒尺寸降低.

关键词 稀土, 复合镀层, 腐蚀

近年来, 有关稀土对电沉积过程影响的研究益加增多. 主要是稀土可显著改善电沉积镀层的物理化学性质, 提高镀层耐腐蚀、耐磨损等性质. 在复合电沉积过程中加入稀土, 可以提高惰性粒子的共沉积量, 改进复合镀层的功能性质^[1]. 虽然目前关于金属和PTFE的化学共沉积已有较多研究^[2~4], 尤其是化学镀Co-P-PTFE复合镀层, 它具有六方密排结构和优异的摩擦学性质, 但有关稀土对此类过程的影响研究则还未见报导. 因此, 本文就此方面探讨了稀土对化学镀Co-P-PTFE复合镀层结构的影响. 比较下列的标准电极电位可以发现^[5],



在化学镀钴溶液中加入添加剂Ce⁴⁺后, Ce⁴⁺很可能被H₂PO₄⁻还原成Ce³⁺, 但不能进一步被还原成Ce, 在本文制备的Co-P-PTFE复合镀层中也未发现Ce的共沉积. 然而添加剂Ce⁴⁺对所获得的复合镀层的晶体取向和晶粒尺寸等却有明显影响, 并使复合镀层表面变得更加平整、光滑. 此外电化学方法研究也表明添加剂Ce⁴⁺可降低Co-P-PTFE复合镀层的腐蚀电流.

1 实验方法

Co-P-PTFE复合镀层按文献^[4]的方法获得, 样品为1.5×1 cm的A₃钢片或不锈钢片, 复合镀液组成和施镀条件为, CoCl₂ 25~27 g/L, NaH₂PO₂ 25~30 g/L, 甘氨酸10 g/L, 柠檬酸铵40 g/L, PTFE 4 g/L. 称取Ce(SO₄)₂ 1 g溶于100 ml稀H₂SO₄溶液中, 用移液管移取5 ml加于250 ml化学复合镀液中, 用氨水调节PH至7~8, 温度为80~90℃, 施镀时间2 hr. 将样品剥离后用HNO₃溶解, 过滤后称重求出PTFE含量, 采用JEM-1200EX/900EDAX扫描电镜中的EDS能量色散谱测定Co、P比, 经计算后确定复合镀层组成, 接触角测量采用长春第五光学仪器厂生产的JJC-1型润湿角测量仪, 仪器测量误差为±1°. 镀层的显微硬度用上海第二光学仪器厂生产的71型

① 本文1996-01-28收到, 1996-03-11收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

显微硬度计(负荷100 g,接触时间15 s)测定,镀层结构用日本理学公司生产的D/MAX-RC多晶转靶X-射线衍射仪(Cu靶,30 mA,40 kV, $\lambda=0.15406$ nm,扫描速度1°/min)测定.镀层电化学性质测定采用PARC公司生产的M273恒电位仪,慢动电位扫描法,扫描速度为0.2 mV/S.

镀层的织构系数TC和晶粒尺寸可分别表示为

$$TC = \left\{ \frac{[I(hkl)/I_0(hkl)]}{\sum [I(hkl)/I_0(hkl)]} \right\} \times 100\%$$

$$D_{(hkl)} = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$$

$I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别表示样品和标准钴粉末(hkl)晶面的X-射线衍射强度, θ 为布拉格角, β 为衍射峰积分宽(弧度), $K=1$.

2 结果和讨论

2.1 添加剂Ce⁴⁺对镀层性质的影响

Co-P-PTFE复合镀层膜厚约8~12 μm ,Ce⁴⁺的加入使其显微硬度略有提高,这有利于增加复合镀层的耐磨损性,而水在其表面的接触角却有所降低,显示其表面变光滑,有关复合镀层的成份和性质等测试结果见表1.

表1 复合镀层成份和性质

Tab. 1 The content and properties of the composite coatings

镀层	Co-P	Co-P*	Co-P-PTFE	Co-P-PTFE*	
成份含量 (Wt%)	Co	95.3	94.2	87.6	85.1
	P	4.7	5.8	3.4	3.7
	PTFE			9.0	11.2
硬度 H _v	486.6	492.1	391.3	422.0	
接触角 θ	100.6	66.3	126.3	115.9	

*表示化学镀液中加入Ce⁴⁺,下同

上述复合镀层经EDS能量色散谱检测未发现Ce存在,可见,Ce⁴⁺仅对化学复合镀过程产生影响,不发生共沉积,由表1知,在镀液中加入Ce⁴⁺使Co-P-PTFE复合镀层显微硬度有所增加,相应地提高了复合镀层的机械性质,其次Ce⁴⁺对Co-P镀层成份的变化影响较小,但却使Co-P-PTFE复合镀层中PTFE的含量增加,从而提高复合镀层的减摩性质.总之,添加剂Ce⁴⁺有利于进一步改进Co-P-PTFE复合镀层的耐磨、减摩性质.扫描电镜观察发现,添加剂可使Co-P-PTFE复合镀层表面变得更加平整、光滑.

复合镀层的Tafel曲线测量结果表明,Ce⁴⁺可明显降低Co-P-PTFE复合镀层在3%NaCl溶液中的腐蚀电流.

图1为Co-P-PTFE复合镀层在3%NaCl溶液中的Tafel曲线图,其它Co-P或Co-P*镀层的Tafel曲线形状与此类似.表2结果显示,PTFE的加入使Co-P合金层的腐蚀电流 I_{corr} 变大,说明

表2 复合镀层的腐蚀电流 I_{corr} 和腐蚀电位E

Tab. 2 Corrosion current I_{corr} and corrosion potential E of the composite coatings

镀层	Co-P	Co-P*	Co-P-PTFE	Co-P-PTFE*
E_{10} (V)	-0.4682	-0.4418	-0.4816	-0.4799
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	3.1	2.9	3.6	3.2

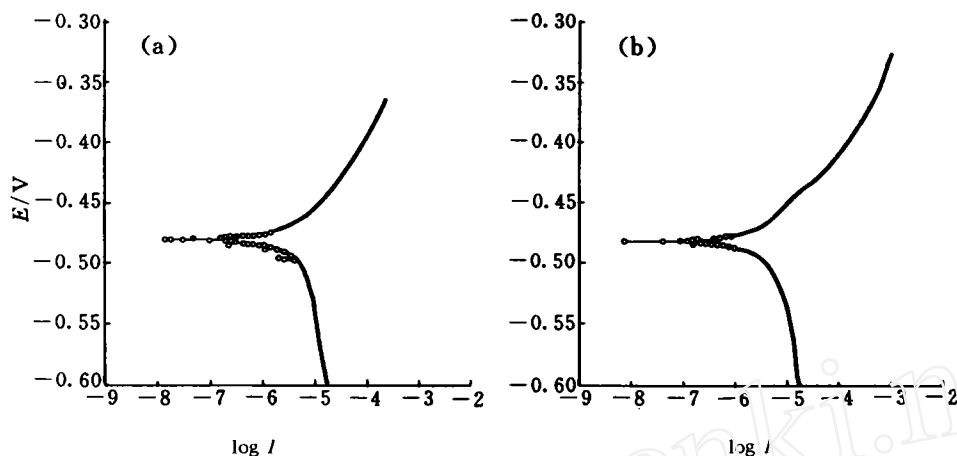


图1 Co-P-PTFE 复合镀层的Tafel 曲线

Fig. 1 Tafel curve of the composite of Co-P-PTFE a; Co-P-PTFE composite; b; Co-P-PTFE* composite

Co-P-PTFE 复合镀层比Co-P 合金层在3% NaCl 溶液中容易腐蚀,但Ce⁴⁺ 的加入均使Co-P 和Co-P-PTFE 复合镀层的腐蚀电流*i_{corr}*明显降低,前者下降7.3%,后者下降9.9%。表明Ce⁴⁺ 可提高复合镀层在3% NaCl 溶液中的耐腐蚀性,尤其对Co-P-PTFE 复合镀层,*i_{corr}*降低更大,已接近单纯的Co-P 合金层的腐蚀电流,这具有重要的意义。即在化学复合镀Co-P-PTFE 过程中加入Ce⁴⁺ 后,所获得的Co-P-PTFE 复合镀层不仅具有优异的耐磨、减摩性质,也具有较好的耐腐蚀性。

2.2 Ce⁴⁺对复合镀层结构的影响

图2 为复合镀层的X-衍射谱,表明Ce⁴⁺使复合镀层择优取向发生变化。

表3 复合镀层部分晶面的织构系数
Tab. 3 Texture coefficient of the composite coatings

	Co-P	Co-P*	Co-P-PTFE	Co-P-PTFE*	Co
TC(100)	58.5	9.1	52.4	21.1	28.6
TC(110)	5.3	1.5	12.0	49.0	11.4
TC(002)	14.6	50.5	3.7	2.0	8.6

又从表3 可看出,与标准样品Co 相比,复合镀层呈现明显的择优取向,未加Ce⁴⁺ 的镀层仅表现出(100)面织构系数TC 进一步增大,且PTFE 的加入并不使织构系数发生明显变化,仍呈(100)面择优取向。Ce⁴⁺ 的加入使复合镀层的择优取向发生变化,但它对Co-P 和Co-P-PTFE 复合镀

层的影响不同,Co-P*合金镀层呈现(002)晶面择优取向,而Co-P-PTFE*复合镀层则为(110)面择优取向.以上表明,当在化学复合镀液中加入Ce⁴⁺后,PTFE对复合镀层的择优取向性也有一定影响,二者的相互作用使其择优取向性由(100)面转变为(110)面.

表4列出添加剂Ce⁴⁺对复合镀层晶粒尺寸的影响.

如表所见,Ce⁴⁺对复合镀层按不同晶面计算的晶粒尺寸的影响不同,对(100),(101)和(110)晶面,晶粒尺寸明显降低;而对(002)和(201)晶面,晶粒尺寸增大.于是,似乎可以认为,镀液中加入Ce⁴⁺使镀层晶粒沿低指数面方向缩短,高指数面方向拉长.

通过与表1中Ce⁴⁺对复合镀层显微硬度的影响比较发现,晶粒尺寸降低,镀层显微硬度提高,与文献^[6]有关晶粒尺寸和显微硬度的变化关系一致.

又表4中,各复合镀层晶胞参数计算结果显示,在化学复合镀液中加入Ce⁴⁺可使获得的Co-P-PTFE复合镀层六方密排结构中同一层的原子间距a变大,而层间距c缩小.

有关添加剂Ce⁴⁺对Co-P-PTFE复合镀层结构和性质影响的作用机理正在进一步研究.

3 结 论

添加剂Ce⁴⁺可使Co-P-PTFE复合镀层中PTFE含量和镀层显微硬度都有所提高.同时,降低Co-P-PTFE复合镀层在3% NaCl溶液中的腐蚀

表4 复合镀层的晶粒尺寸(nm)和晶胞参数(A)

Tab. 4 Grain size and lattice parameters of the composite coatings

	Co-P	Co-P*	Co-P-PTFE	Co-P-PTFE*	Co
D(100)	28.42	19.52	27.31	20.32	
D(101)	18.50	10.47	17.74	8.43	
D(110)	18.98	15.24	21.59	15.48	
D(002)	25.63	28.58	24.24	31.10	
D(201)	13.07	12.57	15.13	25.03	
a	2.502	2.504	2.504	2.508	2.507
c	4.054	4.056	4.050	4.026	4.070

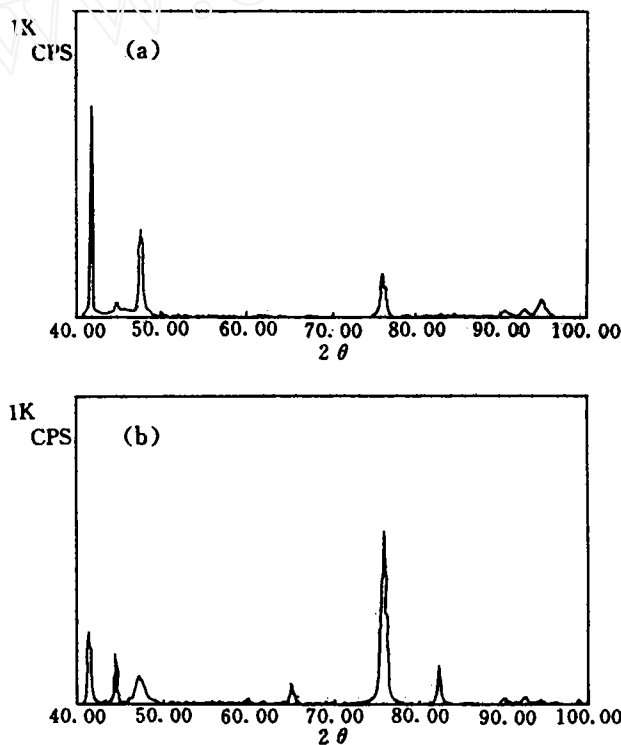


图2 复合镀层的X-衍射谱

Fig. 2 X-diffraction spectra of the composite coatings a; Co-P-PTFE; b. Co-P-PTFE*

电流,提高其耐腐蚀性.

Ce^{4+} 可使 Co-P-PTFE 复合镀层择优取向发生变化,择优取向由(100)面转变为(110)面,并使晶粒尺寸变小.同时,使 Co-P-PTFE 复合镀层六方密排结构中每一层原子间距离 a 增大,而层间距 c 减小.

The Effect of Additive Ce^{4+} on the Properties of composite coating of Co-P-PTFE

Tang Jiaoning Huang Ling Xie Zhaoxiong Yao Shibing Zhou Shaoming

(Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The effect of additive Ce^{4+} on the properties of composite coating of Co-P-PTFE was studied in this paper. The results show that additive Ce^{4+} can change the structures and properties of Co-P-PTFE composite coating. First, the surface of the composite coating becomes smooth and the microhardness of the composite coating increased. Secondly, additive Ce^{4+} decreased the corrosion current I_{corr} of the composite coating in the solution of 3% NaCl and increased its property of anti-corrosion. Finally additive Ce^{4+} can affect preferred orientation and grain size of composite coating of Co-P-PTFE. Preferred orientation of the composite varies from (100) to (110) and the grain size decreased.

Key words Rare earth, Composite coating, Corrosion

References

- 1 郭忠诚,李天培. 稀土在Ni-P和Ni-B基化学复合镀中的应用. 材料保护,1993,26(5):19
- 2 P. R. Ebdon. The performance of electroless Nickel/PTFE composites. *Plating and Surface Finishing*, 1988, 75(9): 65
- 3 Tang Jiaoning, Yao Shibing, Zhou Shaomin Xie Youbai. Electroless copper/PTFE composite coating. *Transaction of Institute Metal Finishing*, 1995,73(4):129
- 4 汤蛟宁,谢友柏,董光能. 化学沉积Co-P-PTFE复合镀层的研究. 润滑与密封,1994,6:27
- 5 杨防阻,许家园,谢兆雄. 许书楷,周绍民. 添加剂的吸附行为及其对Ni沉积层性能的影响. 物理化学学报, 1995,11(3):223
- 6 分析化学手册,第三册. 化学工业出版社,1989:115