

电沉积 Ni-W 合金纳米晶的组织与性能

舒霞^{1a}, 吴玉程^{1a,2}, 史成武^{1b}, 李广海², 张立德²

(1. 合肥工业大学, a 材料科学与工程学院, b 化工学院, 合肥 230009;

2. 中国科学院固体物理研究所 材料物理重点实验室, 合肥 230031)

摘要:通过电沉积方法制备 Ni-W 合金纳米晶, 研究钨酸钠浓度、电流密度、镀液 pH、温度等四个工艺参数对 Ni-W 合金沉积速率、显微硬度、镀层表面质量的影响。结果表明, 通过控制钨酸钠浓度, 可获得不同尺度的 Ni-W 合金纳米晶, 随电流密度增加, 镀层的沉积速率和显微硬度提高。镀液的 pH 对镀层性能影响最大。Ni-W 合金纳米晶镀层具有较高的抗腐蚀性。

关键词:金属材料; Ni-W 合金; 电沉积; 纳米晶; 组织结构; 性能

中图分类号: TG174.44; TG146.15; TG113.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0211(2006)03-0031-05

将纳米材料的优异特性与表面技术结合起来, 为功能纳米材料设计、制备与应用提供了可能。与单金属镀层相比, 具有特殊表面性能的多功能合金镀层的研究和应用日益广泛, 电沉积镍基合金镀层因具有优良的物理、化学和机械性能, 因而在材料设计研究和工程应用中越来越受到重视^[1]。

电沉积镍钨合金具有很高的硬度和优良的耐腐蚀性和耐磨损性, 可望作为硬铬的替代材料^[1]。目前已有较多关于单个因素对镀层组成、结构等影响的研究, 但多因素对镀层的综合影响规律的研究尚未见报道。电沉积是制备完全致密的纳米晶材料的最有前途的方法之一^[2], 通过控制工艺条件如温度、pH、电流密度、阴阳极面积和间距等可以获得纳米晶材料^[3]。通过对 Ni-W 合金电沉积影响较大的钨酸钠浓度、电流密度、镀液 pH、温度等四个工艺参数进行正交试验, 探索多因素对沉积速率、显微硬度、镀层外观的综合影响, 并进一步通过对比试验, 分析单个因素对 Ni-W 合金电沉积的具体影响, 为制备 Ni-W 合金纳米晶提供依据。

1 实验方法

研究主要针对 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度、电流密度、

温度、pH 对镀层组织结构、沉积速率、显微硬度和外观的影响, 采用正交设计方法和极差分析设计试验和数据处理。所以按正交表 $L_{25}(5^6)$ ^[5] 开展试验, 优化参数, 沉积时间均为 60min。

镀液组成: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15g/L; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10, 20, 30, 40, 50g/L; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 40~70g/L。用分析纯试剂和蒸馏水配制溶液, 氨水调节 pH 值。配制镀液: 分别称量所需组成试剂, 加蒸馏水溶解; 将 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 充分搅拌, 可以发现沉淀生成, 然后加入柠檬酸溶液, 充分搅拌, 直到沉淀逐渐溶解, 再过滤溶液, 并加氨水调节 pH 值, 最后加水至规定体积。试样准备: 将打磨好的试片水洗→碱洗除油→水洗→酸洗活化→水洗。试样沉积: 水浴加热盛装镀液的烧杯至规定温度, 将试样蒸馏水洗后装挂入槽, 通电电镀, 镀前镀后均精确称量试样质量, 计算 Ni-W 合金镀层沉积速率。试验装置: 阳极纯镍板, 阴极为低碳钢板 ($\sim 3.0 \times 2.0 \text{cm}^2$) $\times 2$ 双面镀, 镀槽为 1000mL 烧杯, HHS 电热恒温水浴锅加热控制槽液温度, 轻研-2 赫尔槽试验设备控制电流密度。

Ni-W 合金镀层表征仪器设备: 用 TG528B 阻尼分析天平称量试样质量, 反映镀层沉积速率; 在 (上海 71 型) 显微硬度计上测定镀层显微硬度, 载荷 1N; 保载时间 30s; 表面形貌、合金结构与晶粒尺寸由 X 射线衍射 ($D/\text{max}-\gamma\text{B}$ 型 X 射线衍射仪, 石墨单色器, Cu 靶, 其中管电压 40kV, 管电流 80mA, 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$) 和电子衍射 (H-800 透射电子显微镜) 表征。阳极极化曲线的测定采用上海辰华仪器公司电化学工作站和 CHI660A-Electrochemical Worksta-

收稿日期: 2005-01-11

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目 (00046403); 合肥工业大学中青年创新群体基金资助项目 (103-037016)

作者简介: 舒霞 (1971-), 女, 安徽霍山县人, 工程师, 硕士, 主要从事材料表面改性和材料的分析与测试等方面的研究;

联系人: 吴玉程 (1962-), 男, 安徽合肥市人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事纳米结构与功能纳米复合材料和材料表面技术等方面的研究。

tion 软件系统。

2 试验结果与讨论

2.1 Ni-W 合金纳米晶的形成与组织结构

利用 X 射线衍射对 No1 ~ 5 号试样 (对应 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度分别为 10, 20, 30, 40, 50 g/L) 进行分析, 如图 1 所示。由图 1 可以发现, No1 试样在 $2\theta_1 = 43.86^\circ$, $2\theta_2 = 51.28^\circ$, $2\theta_3 = 75.6^\circ$ 处出现三个衍射峰, 说明 Ni-W 合金为晶态结构。众所周知, 纯金属 Ni 的三个衍射峰位分别为 $2\theta_1 = 44.62^\circ$, $2\theta_2 = 51.94^\circ$, $2\theta_3 = 76.14^\circ$, 而纯金属 W 的三个衍射峰位分别为 $2\theta_1 = 40.26^\circ$, $2\theta_2 = 58.36^\circ$, $2\theta_3 = 73.38^\circ$, 所以 Ni-W 晶态合金与纯金属 Ni 的峰位极为相近, 说明 Ni-W 合金在结构上是一个以 Ni 为溶剂, W 为溶质的置换型固溶体^[7]。Ni 原子半径为 0.120 nm, W 原子半径为 0.137 nm, 形成固溶体时必然产生局部晶格畸变, 且镀层晶格常数变大, 由布拉格公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ 可知, d 增大, θ 减小, 故 2θ 角应向偏低方向移动, 这与试验结果吻合。

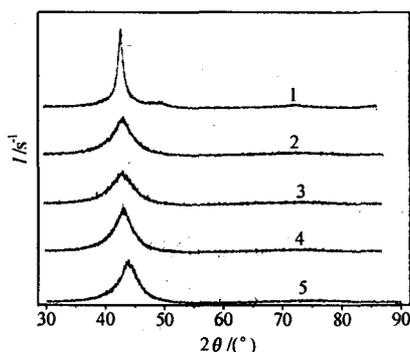


图 1 No1~5 样品 Ni-W 合金的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of No1~5 samples of Ni-W alloy

根据谢乐公式, 经计算 No1 号试样晶粒平均尺寸约 10.09 nm, 但随钨酸钠浓度提高, No2~5 号试样的 XRD 峰出现宽化、矮化现象, 在 $2\theta = 45^\circ$ 处附近衍射增强。通常非晶态材料表现出类似的特征, 但对于在金属合金中出现的非晶态, 往往其显微结构介于晶态和非晶态之间, 呈弥散细小状态。用 Scherrer 公式估算 No2~5 号试样镀层合金的颗粒尺寸为 17.66~25.68 nm, 电子衍射也证实, Ni-W 合金晶粒细化。实际上钨酸钠含量增加, XRD 衍射线条发生宽化, 这表明随着 W 含量的提高, W 的溶入引起不均匀的晶格畸变, 晶格畸变增大, 合金的长程有序可能会遭到破坏, 晶粒取向趋向于短程有序化转变, 即同一 $[hkl]$ 晶向样品, 在不同的小区域内具

有不同的 d 值, d 值在 $d_{hkl} \pm \Delta d$ 之间变化, Δd 很小, 但不是一个常数, 因此, 在晶体各处产生的同一晶面指数的衍射角位置将出现偏离, 最终合成一个在 $2\theta \pm \Delta\theta$ 范围内的一定强度的宽化峰。从性能试验结果也可知, No3 号试样显微硬度最大, 表明其钨含量最高, 与 No3 号试样的 XRD 图特征也是相符的。大量研究表明^[4,7-10], 当 W 含量达到 44% 以上时, 镀层结构将转变为短程有序而长程无序的非晶态结构, 它将具有许多优异的性能, 如耐蚀、耐磨损性能等。

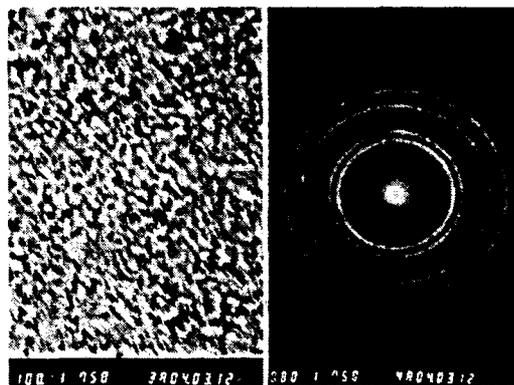


图 2 Ni-W 合金纳米晶的显微组织与电子衍射图

Fig.2 Microstructure and electron diffraction image of Ni-W alloy nanocrystalline

图 2 是 Ni-W 合金镀层的显微组织结构与电子衍射图像, 由此可知, 通过调整溶液组成和工艺条件, 可以获得晶粒细小的 Ni-W 合金纳米晶。

2.2 溶液组成对 Ni-W 合金沉积速率和显微硬度的影响

图 3 和图 4 反映出 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度对 Ni-W 合金沉积速率和显微硬度的影响。可见, 随着 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度增加, Ni-W 合金电沉积速率达到一个最大值后基本呈下降趋势, 所以钨盐含量对 Ni-W 合金的沉积影响很大, 过低的沉积速率对合金制备与组分控制也是无意义的。当 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 30 g/L 时, Ni-W 合金镀层的显微硬度最大, 达 HV647.4。研究^[6]表明, 合金电沉积层的显微硬度随镀层中的 W 含量的提高而增大。因为沉积层中 W 含量提高, 晶格畸变度增大, 位错移动时阻力增大, 从而使合金的显微硬度提高。但是, 当 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度较高时, 即便是镀层中 W 含量很高, 可合金的结构逐渐由晶态纳米晶过渡到非晶态, 原子呈无序分布, 当镀层局部体积发生塑性变形, 原子容易发生滑动, 实际抵抗不了塑性变形, 所以硬度就降低, 这样就可以说明 W 含量提高反而导

致镀层硬度下降。

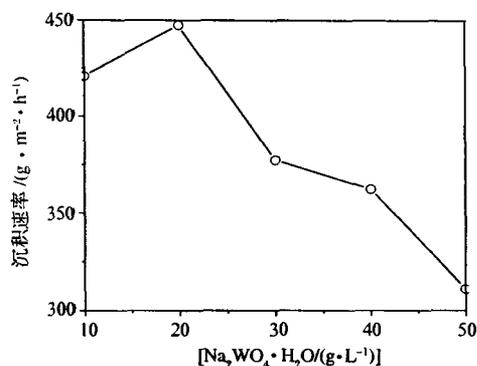


图3 Na₂WO₄·2H₂O 浓度对 Ni-W 合金沉积速率的影响

Fig.3 Effects of Na₂WO₄·2H₂O concentration on Ni-W alloy deposition rate

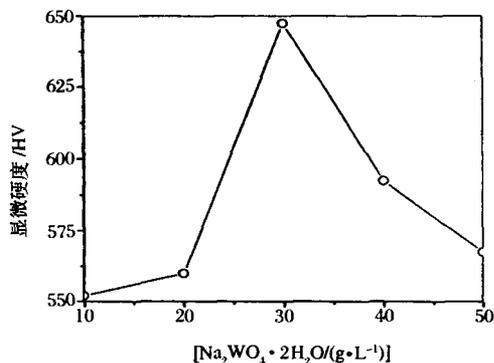


图4 Na₂WO₄·2H₂O 浓度对 Ni-W 合金显微硬度的影响

Fig.4 Effects of Na₂WO₄·2H₂O concentration on Ni-W alloy micro-hardness

2.3 操作条件对 Ni-W 合金沉积速率和显微硬度影响

如图 5 和图 6 所示,对于 Na₂WO₄·2H₂O 为 30g/L 的镀液,在 $T = 80^{\circ}\text{C}$, $D_k = 15\text{A}/\text{dm}^2$, $t = 60\text{min}$ 的条件下,当 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 时,镀层显微硬度都达到 HV600 以上,沉积速率随 pH 增大而提高。当 $\text{pH} > 7$ 时,沉积速率增大较快。镀层的表面质量与 pH 的关系较大, $\text{pH} = 5 \sim 7$ 时可得光亮、细致的镀层。 $\text{pH} > 7$ 时,试样的表面变暗, $\text{pH} = 10$ 时,由于沉积速率过大,镀层出现毛刺,显微硬度也降低。 pH 低,析氢反应剧烈,氢气在还原过程中为 Ni-W 合金提供更多的成核中心,从而镀层合金结晶细小,晶粒得到细化。通过对镀层表面金相观察分析,镀层表面呈团粒状生长,在碱性镀液中镀层表面团粒状形态尤为显著。

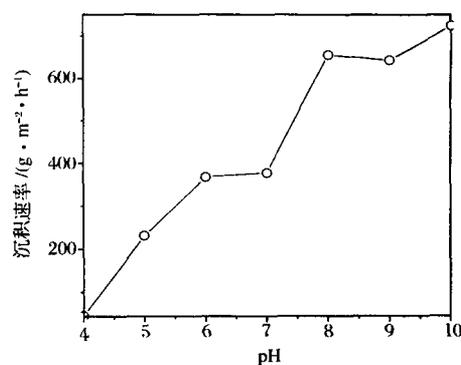


图5 pH 对 Ni-W 合金沉积速率的影响

Fig.5 Effects of pH value of on deposition rate of Ni-W alloy

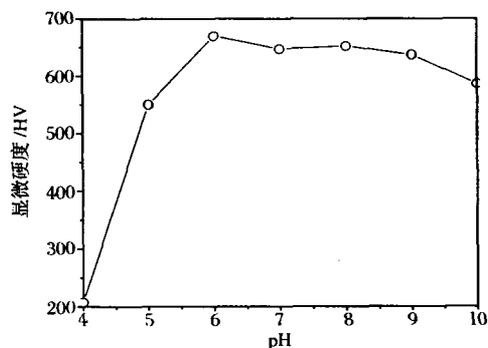


图6 pH 对 Ni-W 合金显微硬度的影响

Fig.6 Effects of pH value of on micro-hardness of Ni-W alloy

如图 7 和图 8 所示,当 Na₂WO₄·2H₂O 为 30g/L 的镀液, $\text{pH} = 7$, $T = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{min}$,随着 D_k 增大,沉积速率增大,显微硬度提高。 $D_k = 15\text{A}/\text{dm}^2$ 时,表面质量最好,显微硬度也最高。 $D_k = 20\text{A}/\text{dm}^2$ 时,虽然显微硬度高达 HV646.8,但试样的表面有宏观裂纹,边缘有起皮,可见沉积速率过大,镀层附着力不好,内应力大。这是因为随 D_k 增大,电极上过电位的增加有利于 Ni-W 电结晶过程中晶核的形成,而晶核的生长相对地受到限制,导致晶粒尺寸减小,显微硬度提高。然而 D_k 过大,阴极附近电解液中消耗的沉积离子来不及得到补充,反而使镀层质量下降。

如图 9 和 10 所示,对于 Na₂WO₄·2H₂O 为 30g/L 的镀液, $\text{pH} = 7$, $D_k = 15\text{A}/\text{dm}^2$, $t = 60\text{min}$,当温度低于 50°C 时, Ni-W 合金沉积速率低,显微硬度也低,而且镀层发暗,表面不平整。温度高于 50°C 时,显微硬度都达 HV600 以上,镀层表面结晶细小、光滑,但温度高于 70°C 时,镀液消耗大,不利于镀液的稳定,也不易操作。从镀层沉积速率和表面质量等

综合考虑,沉积温度控制在 60~70℃ 为宜。

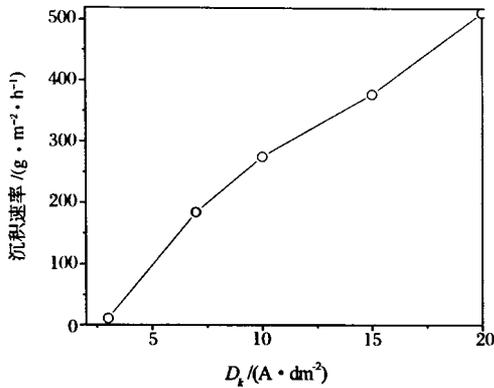


图 7 D_k 对 Ni-W 合金沉积速率的影响

Fig. 7 Effects of D_k value on deposition rate of Ni-W alloy

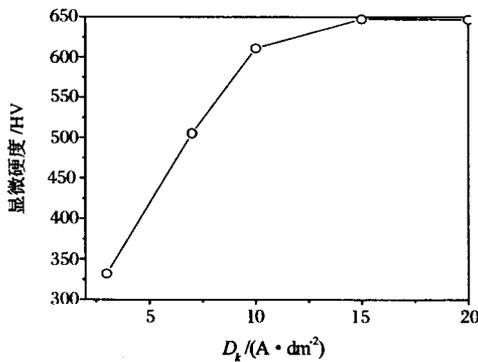


图 8 D_k 对 Ni-W 合金显微硬度的影响

Fig. 8 Effects of D_k value on micro-hardness of Ni-W alloy

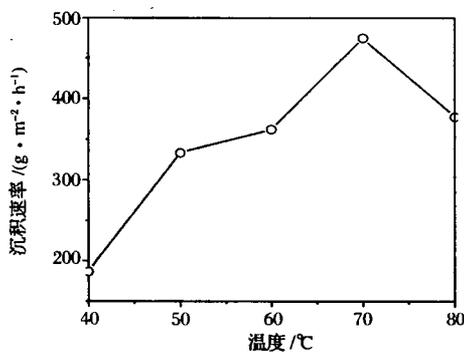


图 9 温度对 Ni-W 合金沉积速率的影响

Fig. 9 Effects of temperature on deposition rate of Ni-W alloy

2.4 Ni-W 合金纳米晶的耐腐蚀性

图 11 是用线性扫描法在 3.5% NaCl 溶液中测得的 Ni, Cr 与 Ni-W 合金镀层的阳极极化曲线。由图 11 可知,较平坦的区域 CD 段代表产生的稳定钝化区,随电位变正,电流密度维持在一个较小的数

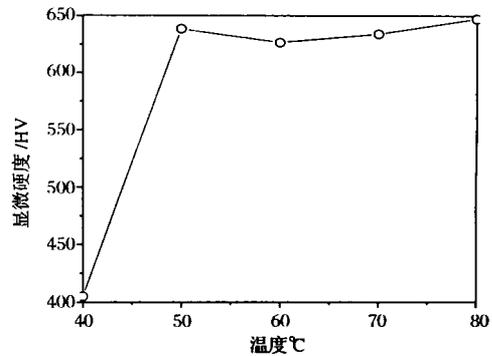


图 10 温度对 Ni-W 合金显微硬度的影响

Fig. 10 Effects of temperature on micro-hardness of Ni-W alloy

值。DE 段是过钝化区,过了 D 点后,金属的溶解速度再次增大,钝化膜遭到破坏。Cr 镀层有稳定的钝化区和较高的钝化电流密度,电位区间达 1.0V,这说明 Cr 在该溶液中具有优良的耐腐蚀性。其他镀层的极化曲线似乎没有明显的钝化区间,但从图上可以看出腐蚀速度并不完全相同。Cr, Ni 镀层和 Ni-W 合金镀层在达到钝化后电流密度都是上升的,而 Ni-W 合金镀层电流密度上升相对缓慢,反映该镀层的极化度大,电极过程进行困难,虽然又开始腐蚀了,但腐蚀速度较小。Ni-W 镀层的钝化区间与 Ni 镀层相差不多,但比 Cr 镀层窄,而且钝化电流密度也都低于 Cr 镀层。在 3.5% NaCl 溶液, Ni-W 镀层具有一定耐腐蚀性,过了钝化区后的再次溶解速度较低,腐蚀速度减慢。说明 Ni-W 合金纳米晶镀层的耐腐蚀性能可与 Cr 镀层相当,因此具备了良好的抗腐蚀性能。

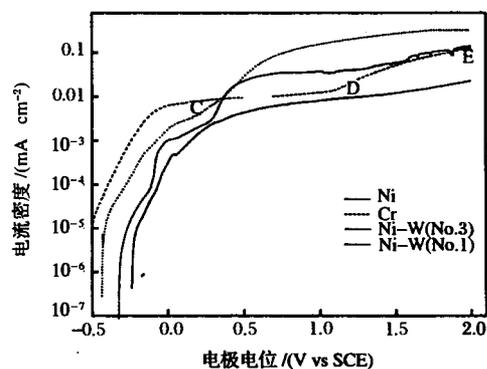


图 11 Ni-W 合金镀层的阳极极化曲线

Fig. 11 Anodic polarization curves of Ni-W alloy coatings

3 结论

采用电沉积技术制备了 Ni-W 合金纳米晶,得到的镀层晶粒细化,晶粒尺寸 10.09~25.68nm。镀

液的 pH 对电沉积 Ni-W 合金的沉积速率和显微硬度以及镀层外观的影响最大,适宜的镀液为中性或微酸性镀液。电流密度对 Ni-W 合金电沉积也有显著影响,随电流密度增大,沉积速率、显微硬度都增大,但 $D_k = 20\text{A}/\text{dm}^2$ 时,镀层表面质量下降, $D_k = 10\sim 15\text{A}/\text{dm}^2$ 为佳。Ni-W 合金纳米晶镀层的耐腐

蚀性能可与 Cr 镀层相当,因此具备了良好的抗腐蚀性能。

致谢:本工作部分实验在中国科学院等离子物理研究所进行,感谢王孔嘉、戴松元研究员,潘旭、郭力博士提供的帮助。

参考文献:

- [1] 王凤娥. 电沉积镍基合金的研究进展[J]. 稀有金属, 1998, 22(5): 377-378.
- [2] 徐承坤, 杨中东. 电沉积制备纳米晶材料[J]. 金属功能材料, 1997, 4(3): 102-105.
- [3] 邓姝皓, 龚竹青, 陈文汨. 电沉积纳米晶体材料的研究现状与发展[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(4): 35-39.
- [4] 周婉秋. Ni-W 非晶态镀层的制备和性能研究[J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(4): 18-24.
- [5] 丁汉哲. 试验技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982: 98-115.
- [6] 杨防祖, 曹刚敏, 郑雪清, 等. 镍钨合金电沉积的电流效率和镀层显微硬度[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(3): 1-4.
- [7] 周婉秋, 郭鹤桐, 姚素薇. 电沉积镍-钨非晶态合金及其耐蚀性[J]. 材料保护, 1996, 29(11): 6-9.
- [8] 杨防祖, 曹刚敏, 谢建云, 等. 电流密度影响下镍钨合金电沉积层的组成、结构和形貌[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38(1): 56-60.
- [9] Yamasaki T, SchloBmacher P, Ehrlich K, et al. Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their Nanocrystallization [J]. Nano-Structured Materials, 1998, 10(3): 375-388.
- [10] 李振良, 杨防祖, 姚士冰, 等. 镍钨合金电结晶机理[J]. 厦门大学学报(自然科学), 1999, 38(2): 230-233.

Microstructure and Properties of Electrodeposition Ni-W Alloy Nanocrystalline

SHU Xia^{1a}, WU Yu-cheng^{1a,2}, SHI Cheng-wu^{1b}, LI Guang-hai², ZHANG Li-de²

(1. Hefei University of Technology, a. Faculty of Materials Science & Engineering,

b. Faculty of Chemical Engineering, Hefei 230009, China; 2. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract

The Ni-W alloy nanocrystalline is produced by electrodeposition process and the effects of technological parameters such as the concentration of sodium tungstate, current density, pH value and operating temperature on deposition rate, microhardness and surface quality of the Ni-W alloy nanocrystalline coatings are investigated. The results show that the Ni-W alloy nanocrystalline structure with different size can be formed by controlling the concentration of sodium tungstate. The deposition rate and microhardness of the coatings are increased with the increase of the current density. The most effective factor on the performance of the coatings is the solution pH. The Ni-W alloy nanocrystalline coatings are of high anti-corrosion capacity.

Keywords: metal material; Ni-W alloy; electrodeposition; nanocrystalline; microstructure; properties