

# 工艺条件对电沉积 Ni-W 合金纳米晶的影响

舒霞<sup>1</sup>, 吴玉程<sup>1,2</sup>, 郑玉春<sup>1</sup>, 王文芳<sup>1</sup>, 张勇<sup>2</sup>, 李广海<sup>2</sup>, 张立德<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

(2. 中国科学院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘要:** 选择对 Ni-W 合金电沉积影响较大的钨酸钠浓度、电流密度、镀液 pH 值、温度等 4 个工艺参数进行对比实验, 探索了各因素对沉积速率、显微硬度、镀层外观的影响, 为制备 Ni-W 合金纳米晶提供依据, 同时制备出了晶粒尺寸为 10.09 nm 的 Ni-W 合金纳米晶镀层。

**关键词:** Ni-W 合金; 电沉积; 纳米晶

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2005)03-0413-04

电沉积镍钨合金具有很高的硬度和优良的耐腐蚀性、耐磨损性, 在许多应用中可以作为硬铬的替代品<sup>[1]</sup>。同时, 电沉积又是制备完全致密的纳米晶材料的最有前途的方法之一<sup>[2]</sup>, 通过控制工艺条件如温度、pH 值、电流密度、阴阳极面积和间距等可以获得纳米晶材料<sup>[3]</sup>。本实验通过对 Ni-W 合金电沉积影响较大的钨酸钠浓度、电流密度、镀液 pH 值、温度等 4 个工艺参数进行对比实验, 探索各因素对沉积速率、显微硬度、镀层外观的影响, 为制备 Ni-W 合金纳米晶提供依据。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

镀液组成: NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液 15 g/L, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液分别为 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L, 50 g/L, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液(40~70) g/L, 用分析纯试剂和蒸馏水配制溶液, 氨水调节 pH 值。

实验装置: 阳极为纯镍板, 阴极为低碳钢板(3.0 cm×2.0 cm)×2 双面镀, 镀槽为 1 000 ml 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。

### 1.2 实验仪器

TG528B 阻尼分析天平、上海 71 型显微硬度计、XJL-02 型江南光学立式金相显微镜、D/max-γB 型 X 射线衍射仪, 石墨单色器, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 80 mA, 扫描速度 6°/min。

### 1.3 实验步骤

(1) 配制镀液: 分别称量所需药品, 加蒸馏水溶

解; 将 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶液加入 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液中, 充分搅拌, 可见有沉淀生成; 再加入柠檬酸溶液, 充分搅拌, 直到沉淀逐渐溶解, 然后过滤溶液, 并加氨水调节 pH 值, 用精密试纸测定, 最后加水至规定体积。

(2) 水浴加热盛装镀液的烧杯至规定温度。

(3) 将打磨好的试片经水洗→碱洗除油→水洗→酸洗活化→水洗→蒸馏水洗后装挂入槽, 通电电镀。镀前镀后均精确称量试片质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度的影响

图 1 为沉积速率与 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度的关系, 图 2 为显微硬度与 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的关系。由图 1 和图 2 可见: 随 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度的增加, Ni-W 合金电沉积速率基本呈下降趋势, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度为 30 g/L 时, 显微硬度 HV 最大为 6 474 MPa (负荷为 100 g, 保持 15 s)。有研究表明<sup>[4]</sup>, 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。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。

通过 XRD 对 1 号~5 号试样(对应 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度分别为 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L, 50 g/L)进行分析, 如图 3 所示, 1 号样在衍射角 2θ<sub>1</sub>=43.86°, 2θ<sub>2</sub>=51.28°, 2θ<sub>3</sub>=75.6°处出现 3 个衍射峰, 为晶态镀层。纯金属 Ni 的 3 强线峰位分别为 2θ<sub>1</sub>=44.62°, 2θ<sub>2</sub>=51.94°, 2θ<sub>3</sub>=76.14°, 而纯金属 W 的 3 强线峰位分别为 2θ<sub>1</sub>=40.26°, 2θ<sub>2</sub>=58.36°, 2θ<sub>3</sub>=73.38°, 可见 Ni-W 晶态

收到初稿日期: 2003-07-07; 收到修改稿日期: 2003-10-08

基金项目: 安徽省自然科学基金资助(00046403)。

作者简介: 舒霞, 女, 1971 年生, 硕士研究生, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009

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 1 个以 Ni 为溶剂, W 为溶质的置换型固溶体<sup>[5]</sup>。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  $2d \sin\theta = n\lambda$ ,  $d$  增大,  $\theta$  减小, 故  $2\theta$  角应向偏低方向移动, 这与实验结果也是吻合的。

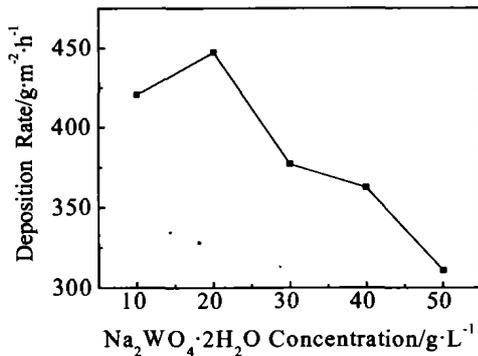


图1 沉积速率与 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度的关系

Fig.1 The relation between the deposition speed and the concentration of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

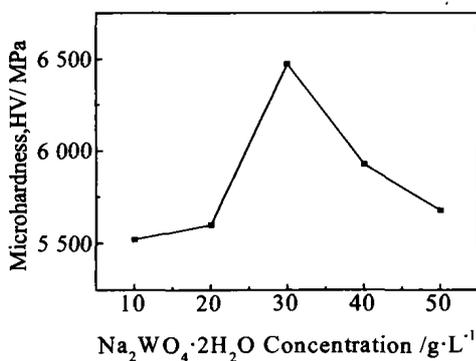


图2 显微硬度与 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 浓度的关系

Fig.2 The relation between the micro-hardness and the concentration of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

根据 Scherrer 公式  $D = k \lambda / \beta \cos\theta$  可计算出晶粒尺寸。式中  $D$ : 晶粒平均尺寸;  $k$ : 常数, 通常取 0.89;  $\lambda$ : X 射线波长, 等于 0.154 06 nm;  $\beta$ : 衍射线半峰宽;  $\theta$ : 半衍射角。经计算 1 号试样晶粒平均尺寸约 10.09 nm, 2 号~5 号试样的 XRD 峰出现宽化、矮化现象, 且只有 1 个明显的衍射峰, 显微结构是介于晶态和非晶态之间, 非晶态为主, 称之为微晶。其中 3 号试样的峰最宽、最矮, 而且有明显的择优取向。用 Scherrer 公式估算 2 号~5 号试样镀层短程有序范围<sup>[6]</sup>为 17.66 nm~25.68 nm。XRD 的宽化程度表明, W 的溶入引起不均匀的晶格畸变, 随 W 含量的增加, 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  $(hkl)$  晶面样品, 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,  $\Delta d$  很小, 但不是 1 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。3 号样显微硬度最大, 也表明其钨含量最高, 这与 3 号样的 XRD 图特征也是相符的。

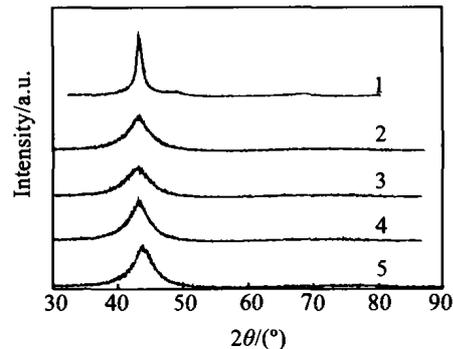


图3 1号~5号样品合金镀层的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns for Ni-W Alloy plating with different concentration of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: (1)10 g/L, (2) 20 g/L, (3)30g/L, (4) 40 g/L, and (5) 50g/L

大量研究表明<sup>[3,7,8]</sup>, 当 W 含量达到 44% (质量分数) 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。

## 2.2 pH 值对沉积速率和显微硬度的影响

如图 4, 图 5 所示 (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 为 30 g/L 的镀液,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $j_K=15 \text{ A/dm}^2$ ,  $t=60 \text{ min}$ ): pH=6~8 时, 显微硬度 HV 都达到 6 000 MPa 以上, 沉积速率随 pH 值的增大而增大。当 pH>7 时, 沉积速率增大较快。镀层的表面质量与 pH 值的关系较大, pH=5~7 时可得到光亮、细致的镀层; pH>7 时, 试片的表面变暗, 当 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 值低, 析氢反应剧烈, 氢气在还原过程中为 Ni-W 合金提供了更多的成核中心, 从而镀层结晶细致, 晶粒得到细化。经金相显微分析, 镀层表面呈团粒状生长, 在碱性镀液中团粒状形态尤为显著。

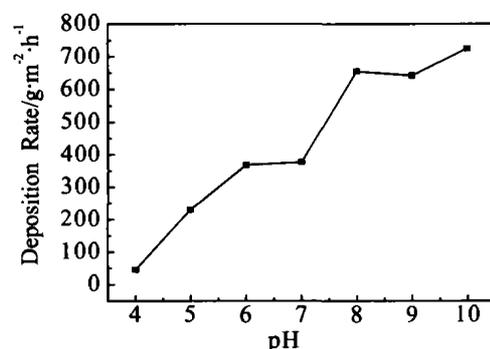


图4 沉积速率与 pH 值的关系

Fig.4 The relation between the deposition rate and the pH value

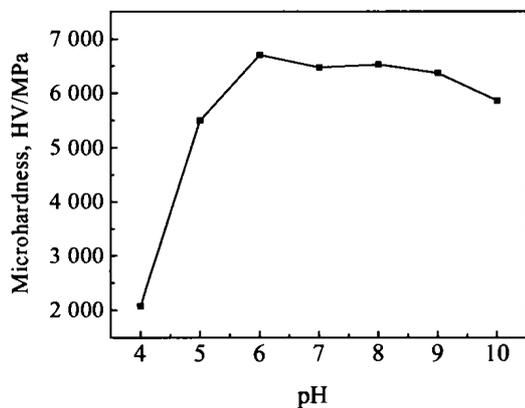


图5 显微硬度与 pH 值的关系

Fig.5 The relation between the micro hardness and the pH value

### 2.3 电流密度 $D_k$ 对沉积速率和显微硬度的影响

如图 6 和图 7 所示 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为 30 g/L 的镀液,  $\text{pH}=7$ ,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $t=60\text{ min}$ ): 随着  $D_k$  的增大, 沉积速率增大, 显微硬度提高。  $j_k=15\text{ A/dm}^2$  时, 表面质量最好, 显微硬度也最高;  $j_k=20\text{ A/dm}^2$  时, 虽然显微硬度 HV 高达 6 468 MPa, 但试片的表面有宏观裂纹, 边缘有起皮, 可见沉积速率过大, 镀层附着力不好, 内应力大。这是因为随着  $j_k$  的增大, 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。但  $j_k$  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。

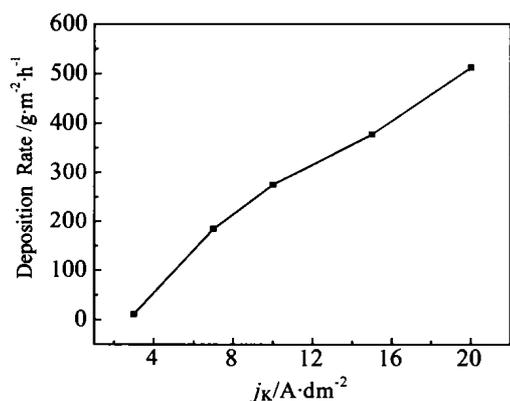
图6 沉积速率与  $j_k$  值的关系

Fig.6 The relation between the deposition speed and the current density

### 2.4 温度对沉积速率和显微硬度的影响

如图 8 和图 9 所示 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为 30 g/L 的镀液,  $\text{pH}=7$ ,  $j_k=15\text{ A/dm}^2$ ,  $t=60\text{ min}$ ): 温度低于  $50^\circ\text{C}$  时, 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  $50^\circ\text{C}$  时, 显微硬度 HV 都达 6 000 MPa 以上, 镀层表面结晶细致、光滑; 但温度高于  $70^\circ\text{C}$  时, 镀液消

耗大, 不利于镀液的稳定, 也不易操作。故综合考虑, 温度在  $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$  为宜。

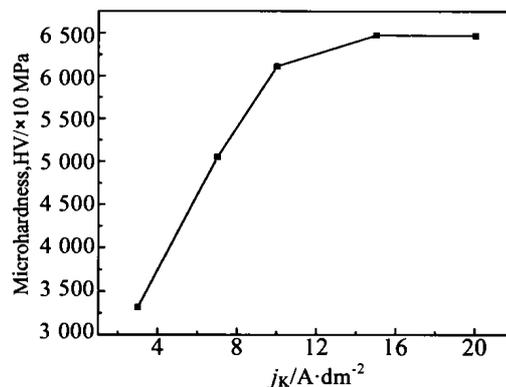
图7 显微硬度与  $j_k$  值的关系

Fig.7 The relation between the micro hardness and the current Density

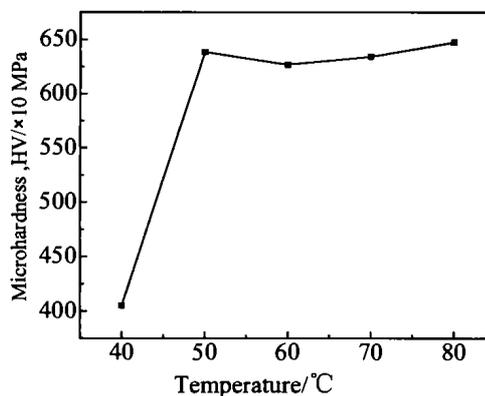


图8 显微硬度与温度的关系

Fig.8 The relation between the micro hardness and the temperature

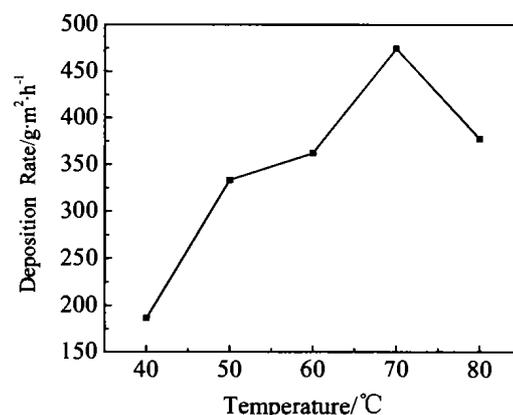


图9 沉积速率与温度的关系

Fig.9 The relation between the deposition speed and the Temperature

### 2.5 电镀时间对镀层厚度的影响

研究表明随沉积时间延长, 显微硬度 HV 值变化不大, 在 6 000 MPa~6 600 MPa 之间变化, 沉积速率

变化也不显著,但表面质量有些差异,沉积时间大于 60 min 后,表面不平整,出现条纹,且通过金相观察发现表面形貌差异较大。镀层厚度如表 1 所示。

表 1 镀层截面厚度与沉积时间的关系

Table 1 The relation between the plating thickness and the time

Time/min	Thickness/ $\mu\text{m}$
40	<20
60	30~40
80	~50
100	~55
120	80~90

### 3 结 论

1) 镀液的 pH 值对电沉积 Ni-W 合金的沉积速率和显微硬度以及镀层外观的影响较大,适宜的镀液为中性或微酸性镀液。

2) 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  $D_K=20 \text{ A/dm}^2$  时,镀层表面质量下降,  $D_K=10 \text{ A/dm}^2 \sim 15 \text{ A/dm}^2$  为宜。

3) 实验中得到的晶态镀层的晶粒平均尺寸约为 10.09 nm,得到的微晶镀层显微结构介于晶态和非晶态之间,以非晶态为主,其短程有序范围在 17.66 nm ~25.68 nm 之间。

#### 参考文献 References

[1] Wang Feng'e(王凤娥).Development of Electrodeposited

Nickel Base Alloys[J].*Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属),1998,22(5):375

[2] Xu Chengkun(徐承坤), Yang Zhongdong(杨中东).Synthesis of Nanocrystalline Materials by Electro-deposition[J].*Metallic Functional Materials*(金属功能材料), 1997,(3) :102

[3] Zhou Wanqiu(周婉秋).Formation and Performance of Ni-W Amorphous Alloy Deposit[J]. *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰),1996,15(4):19

[4] Yang Fangzu(杨防祖) et al. Current Efficiency and Deposit Micro-hardness of Nickel-Tungsten Alloy Electro-deposition [J]. *Electroplating & Finishing* (电镀与涂饰),1999,18(3):4

[5] Zhou Wanqiu(周婉秋) et al .Amorphous Ni-W Alloy Coating by Electro-deposition and Its Corrosion Resistance [J].*Materials Protection*(材料保护),1996,29(11):6

[6] Pei Guangwen(裴光文), Zhong Weilie(钟维烈), Yue Shubin(岳书彬).*X-Ray Diffraction for Single-Crystalline, Poly-Crystalline and Amorphous Materials*(单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射)[M].Jinan: Shandong University of Technology Press, 1989: 453

[7] Yang Fangzu(杨防祖) et al. Effect of Current Density on the Composition, Structure and Morphology of Ni-W Alloy Electro-deposit[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*(厦门大学学报自然科学版),1999,38(1):56

[8] Yamasaki T, SchloBmador P, Ehrlich K, Ogino Y. Formation of Amorphous Electrodeposited Ni-W Alloys and Their Nanocrystallization[J]. *Nano-Structured Materials*,1998,10(3):387

## Influence of Technic Process on the Electrode position Ni-W Alloy Nanocrystalline

Shu Xia<sup>1</sup>, Wu Yucheng<sup>1,2</sup>, Zheng Yuchun<sup>1</sup>, Wang Wenfang<sup>1</sup>, Zhang Yong<sup>2</sup>, Li Guanghai<sup>2</sup>, Zhang Lide<sup>2</sup>

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Institute of Solid State Physics Research, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** A contrastive experiment was conducted by using 4 key process parameters, i.e. concentration of sodium tungstate, current density, pH value and temperature that have greater influences on the electro deposition of Ni-W alloy nanocrystalline. Influences on the deposition rate, microhardness and surface of plating were studied respectively, which would provide basis for the preparation of Ni-W alloy nanocrystalline. At the same time, the plating of Ni-W alloy nanocrystalline was obtained, the size of which was 10.09 nm.

**Key words:** Ni-W alloy; electro-deposition; nanocrystalline

Biography: Shu Xia, Engineer, Candidate for Master, Institute of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P.R.China