

电沉积 Ni-W 非晶合金及 Ni-W-SiC 复合层^①

郭忠诚 刘鸿康 王志英 王 敏

(昆明理工大学冶金系, 昆明 650093)

摘 要 以电化学和络合物化学理论为依据, 利用“诱导共沉积”效应, 选好合适的络合剂, 在金属表面电沉积 Ni-W 及其复合镀层。研究了镀液组成、pH 值、温度和电流密度对 Ni-W 合金层及其复合层电沉积的影响; 讨论了热处理温度对非晶态 Ni-W 合金层及其复合层硬度的影响以及非晶态合金镀层的结构和结合力。结果表明: 采用适宜的镀液组成和工艺条件, 可得到 W 含量大于 44% 的合金镀层。W 含量大于 44% 的合金层及其复合层呈非晶态结构; 经热处理后, 非晶态合金层的硬度明显增加, 含 46%W 的合金层及其复合层的硬度分别可达到 1350 Hv 和 1520 Hv, 在铜、碳钢和不锈钢上的结合力良好。

关键词 Ni-W 合金 Ni-W-SiC 复合层 电沉积 非晶态

镍、钨合金镀层不仅具有较高的硬度, 较好的耐磨、耐蚀性能^[1-3], 而且还具有抗高温氧化、易脱模、不粘着等功能^[4]。因此, 在工业上可广泛用于铸造模具、热锻模具、轴承、注塑用螺杆等的表面强化; 在许多医疗器件上, 可作为钛的代用品植入人体^[5]。

非晶态 Ni-W 合金经加热后, 原子易扩散, 并伴随着晶化, 合金的某些特性发生了变化。铁族元素与钨或钼的各种电沉积非晶态合金经过 500~700℃ 加热之后, 硬度可达 1200~1350 Hv^[3], 它们的非晶态合金的耐蚀性远远超过晶态合金^[6]。因此, 近年来引起了人们的极大兴趣。

本文研究非晶态 Ni-W 合金层及 Ni-W-SiC 复合层的镀液组成、工艺条件, 探讨热处理温度对非晶态合金层的硬度影响以及镀层的结构和某些特性。

1 理论分析

从电化学的基本理论出发, 镍和钨的标准电极电位相差较大 ($\text{WO}_4^{2-}/\text{W} = -1.05 \text{ V}$,

$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0.257 \text{ V}$)^[7], 不可能实现共沉积; 而且钨的电极电位较负, 钨不能单独从其盐的水溶液中沉积出来。但当电极电位较负的金属与其它电位较正的金属(铁族元素)离子在一起时, 就能共沉积——称为“诱导共沉积”。电化学合金电镀理论指出, 两种或两种以上的金属要实现共沉积, 它们的沉积电位必须接近。而金属络合物理论指出, 过渡元素都存在价电子空轨道, 其金属离子可以和络合剂形成络合物。在水溶液中形成络合物时, 所有金属的沉积电位都趋向于更负, 即使原来电位相差较大的几种金属的沉积电位相互接近^[8]。因此, 只要选择好合适的络合剂和一定的工艺参数, 利用“诱导共沉积”效应, 在金属上电沉积 Ni-W 合金从理论上讲是可行的。

2 实验方法

2.1 镀液基本组成及工艺条件

经正交试验, 选用如附表所示的镀液配方及工艺条件。

2.2 镀层的成分及结构分析

① 收稿日期: 1994-11-25; 修回日期: 1995-03-06

附表 镀液基本组成及工艺条件

基本组成	Ni-W 镀液 /g · L ⁻¹	Ni-W-SiC 镀液 /g · L ⁻¹
NiSO ₄ · 6H ₂ O	20~80	20~80
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	85	85
C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	75~140	75~140
添加剂	14~42	14~42
SiC	—	40~70

工艺条件	Ni-W 镀液	Ni-W-SiC 镀液
pH	4~9	4~9
D _K	5~30 A/dm ²	5~30 A/dm ²
T	50~80 ℃	50~80 ℃
阳极	Cr ₁₈ Ni ₉ Ti	
阴极	碳钢、不锈钢、紫铜	

先用 EDAX9100 型多功能电子能谱仪测定镀层成分，再用硫氰酸盐钨分光光度法比色分析钨。

用日本理学 3015X 射线衍射仪(Cu 辐射，石墨单色器)进行镀层的结构分析。镀层厚度为 30~50 μm。

2.3 镀层的热处理及硬度测定

在电阻炉中进行不同温度的热处理，保温时间 1 h，自然冷却。用 D₃₂Hanamn 显微硬度计测定镀层的硬度，负荷 100 g。

2.4 镀层的结合力测定

Ni-W 合金层结合力的测定采用弯曲折断法。将镀有 Ni-W 合金层的试片往返弯曲 180 度，直至折断，在 50 倍显微镜下观察镀层有无脱落。

2.5 电流效率的测定

电流效率用恒电流电源准确读取电流，再用跑表测定电镀时间，称取膜重，根据镀层的组成以及 Ni 和 W 的电化当量求得。即：

$$\eta = \frac{m}{Itk} \times 100\%$$
 (1)

式中 *m* 为膜重，g；*I* 为电流，安培；*t* 为电镀时间，秒；*k* 为电化当量。

3 结果与讨论

3.1 柠檬酸浓度对于镀层成分以及电流效率的影响

在其他条件不变的情况下，镀层中的钨含

量随柠檬酸浓度的升高而增加。当浓度升至 104 g/L 时，钨含量达峰值；之后钨含量随柠檬酸浓度的升高而降低。此外，随着柠檬酸浓度的升高，电流效率呈下降趋势。

3.2 硫酸镍浓度对于镀层成分以及电流效率的影响

合金镀层中 W 含量随硫酸镍浓度的升高而降低；此外，在同一浓度条件下，W 含量随温度的升高而增加。电流效率随硫酸镍浓度和镀液温度的升高而增加。

3.3 添加剂浓度对于镀层成分以及电流效率的影响

添加剂用量对 Ni-W 合金成分及电流效率的影响示于图 1。随着添加剂用量的增加，W 含量开始降低，当升至 28 g/L 时，镀层中 W 含量为 45%；继续增加添加剂量至 42 g/L，W 含量则基本不变。而阴极电流效率开始时明显增加，到 28 g/L 时达峰值 45%；继续增加至 42 g/L，电流效率略有下降。

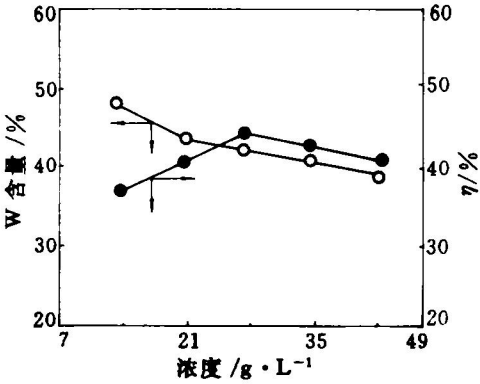


图 1 添加剂浓度对合金成分及电流效率 η 的影响

(D_K : 15 A/dm²; θ : 70 ℃; Na₂WO₄ · 2H₂O: 85 g/L; NiSO₄ · 6H₂O: 60 g/L; C₆H₈O₇ · H₂O: 104 g/L)

3.4 工艺条件对镀层成分及电流效率的影响

阴极电流密度、pH 和镀液温度对合金成分及电流效率的影响示于图 2~4。电流密度从 5 A/dm² 增大至 25 A/dm² 时，镀层中 W 含量略有增加。电流效率先随电流密度的增大而增加，当 D_K 增至 15 A/dm² 时，电流效率最大；

之后继续增大 D_K 值, 电流效率降低。此外, 过高的电流密度容易引起镀层边缘烧焦和起皮。因此, 电流密度应选用 $10 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 为宜。

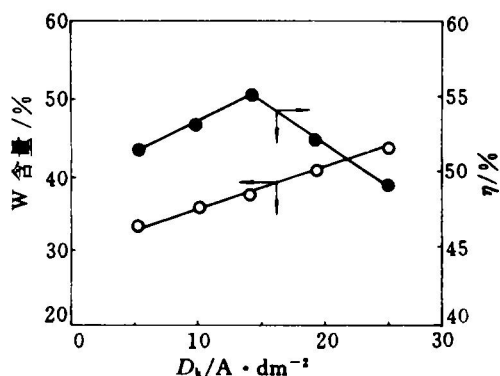


图 2 D_K 对镀层成分及电流效率 η 的影响

(pH: 6; θ : 70°C ; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 80 g/L ;
 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 85 g/L ; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 104 g/L)

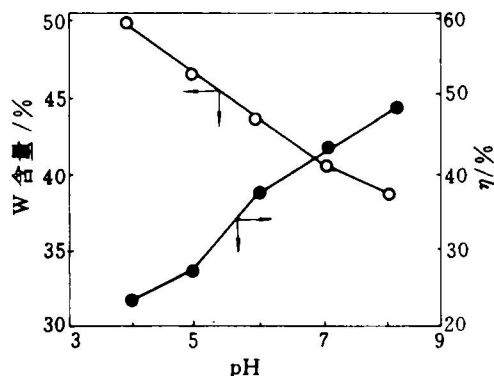


图 3 pH 对镀层成分及电流效率 η 的影响

($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 60 g/L ; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 85 g/L ;
 θ : 70°C ; D_K : 15 A/dm^2 ; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 104 g/L)

镀液 pH 在 $4 \sim 8$ 范围内, 随 pH 值的升高, 阴极电流效率明显增大, 而镀层中的 W 含量却缓慢降低。综合考虑各种因素, pH 应控制在 $6 \sim 7$ 范围内, 此时镀层的 W 含量为 $42\% \sim 44\%$, 阴极电流效率为 $41\% \sim 45\%$ 。

随着镀液温度的升高, 镀层 W 含量和电流效率皆明显增加。但温度过高, 柠檬酸易分解, 镀液易挥发, pH 值难于控制, 所以, 电沉积最佳温度为 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

3.5 Ni-W-SiC 复合电沉积

复合电沉积的镀液同 Ni-W 合金镀液一样, 不同之处在于镀液中加入了一定量的 SiC 微粒。

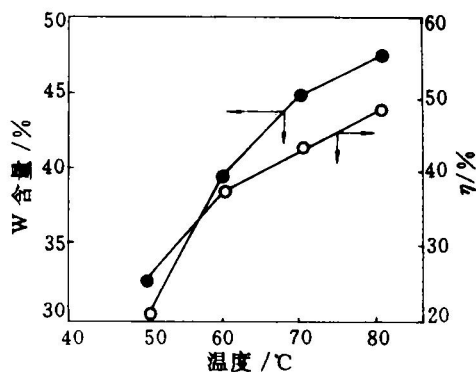


图 4 温度对镀层成分及电流效率 η 的影响

($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 60 g/L ; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 85 g/L ;
pH: 6; D_K : 15 A/dm^2 ; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 104 g/L)

一般认为, 复合电沉积共析过程分四个步骤完成^[9]: 第一步是镀液中的 SiC 微粒吸附阳离子而带正电; 第二步是已成为带正电的 SiC 微粒在流体动力学和电泳的作用下移向阴极表面形成弱吸附; 第三步是到达阴极表面的微粒在静电场力的作用下脱去水化膜与阴极直接接触而形成强吸附; 第四步是吸附到阴极表面的微粒被生长的 Ni-W 合金捕获而进入镀层。

由于加入 SiC 固体微粒的比重一般都远比镀液大, 因此很容易沉淀, 其沉淀速度服从斯托克斯公式:

$$v = \frac{2}{g} \cdot \frac{g}{\eta} r^2 (\rho_s - \rho_l) \quad (2)$$

式中 v —SiC 微粒在镀液中的沉淀速度;

g —重力加速度;

η —镀液的粘度;

r —SiC 微粒的半径;

ρ_s —SiC 微粒的比重;

ρ_l —镀液的比重。

由上式可见, 沉降速度与 SiC 微粒半径的平方成正比, 因此, 减少 SiC 微粒尺寸是微粒悬浮的重要因素; 但试验证明^[10]SiC 微粒尺寸

过小也不利于微粒共沉积。所以,镀液还必须搅拌,以增加 SiC 微粒在镀液中的分散性,缩小镀液与微粒之间的比重差,从而可降低沉降速度。一般地, SiC 微粒尺寸以 $1.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 、搅拌速度以 $400 \text{ r/min}^{[10]}$ 为好。影响 SiC 微粒与 Ni-W 合金共沉积的因素还很多,其中 SiC 微粒的加入量就是一个重要的影响因素,试验结果示于图 5。从图中可知,复合镀层中 SiC 的含量随镀液中 SiC 浓度的升高而增加, W 含量却基本保持不变。

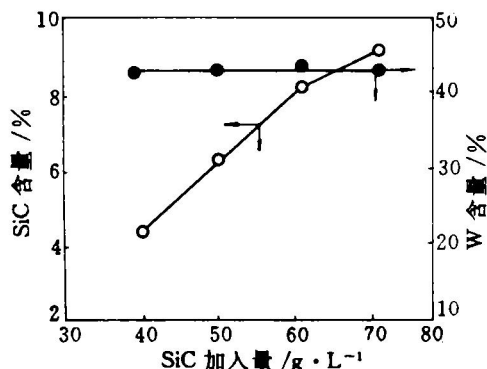


图 5 SiC 加入量与 SiC 共析量及 W 含量的关系

(pH: 6; D_K : 15 A/dm^2 ; θ : 70°C ; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

80 g/L ; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 85 g/L ; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 104 g/L)

3.6 热处理温度对镀层硬度的影响

热处理温度对 Ni-W 合金镀层及 Ni-W-SiC 复合镀层硬度的影响如图 6 所示。随着加热温度的提高, 46%W 的非晶态合金镀层及其复合层的硬度显著增大, 650°C 时达峰值, 分别为 1350 Hv 和 1520 Hv ; 而 39%W 的晶态合金及其复合层在 500°C 和 600°C 的硬度变化不大, 分别为 $1000 \sim 1080 \text{ Hv}$ 和 $1080 \sim 1150 \text{ Hv}$ 。由 X 射线衍射谱可知: 46%W 的非晶镀层及其复合层 500°C 时开始晶化, 析出 Ni 的固溶体; 650°C 开始析出 W 固溶体和 Ni_4W 相, 其次含有 γ - (FeNi) 和 Fe_7W_6 微量结构相, 复合镀层还含有 α -SiC 相。由固溶强化与析出相强化的累加结果, 经 650°C 热处理后, 含 46%W 的非晶合金层及其复合层的硬度分别

高达 1350 Hv 和 1520 Hv 。而 39%W 的晶态合金层及其复合层经 600°C 热处理后无相析出, 只是固溶强化提高了镀层的硬度, 所以硬度接近 500°C 热处理的值。

3.7 Ni-W 合金层的结构分析

不同 W 含量合金镀层的 X 射线衍射谱如图 7 所示。39%W 含量合金镀层的 Ni 固溶体

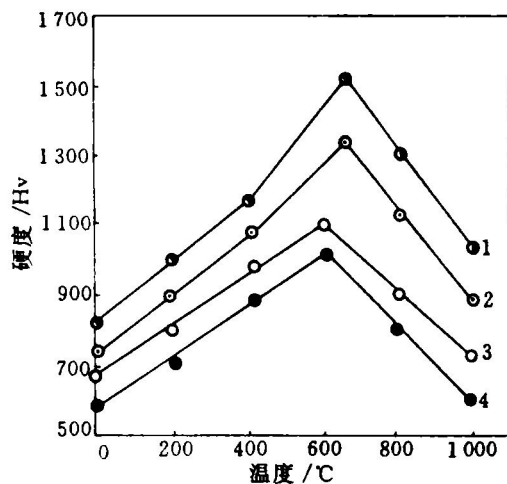


图 6 热处理温度对镀层硬度的影响

1—46%W-8%SiC; 2—46%W;

3—39%W-8%SiC; 4—39%W

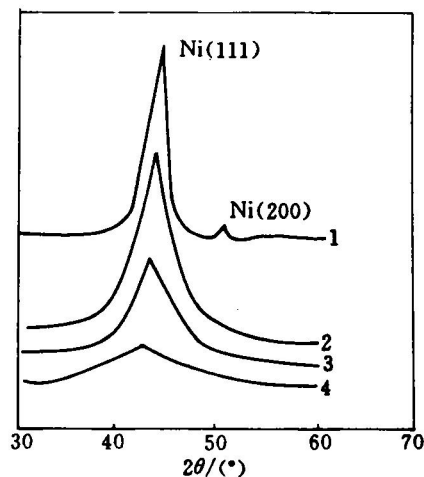


图 7 Ni-W 合金镀层的 X 射线衍射图

1—Ni-39%W; 2—Ni-44%W;

3—Ni-46%W; 4—Ni-51%W

(111)衍射峰尖锐,同时出现(200)衍射峰,所以是晶态结构。W含量在44%及44%以上的合金镀层,其(200)面衍射峰消失,Ni(111)面出现漫峰,呈非晶态结构。随着W含量的增加,漫峰渐趋平坦。因此,W是Ni-W合金非晶态化的贡献元素。

3.8 Ni-W合金层及其复合层的某些性能

3.8.1 抗氧化性

Ni-W合金层及其复合层在400、500、600、700、800、900℃高温炉中分别连续烧1h后,镀层无脱皮、脱渣及增重现象,说明该镀层具有较高的抗氧化性能。

3.8.2 热疲劳性

在4Cr₅MoSiV基体材料上电镀2h Ni-W合金层及Ni-W-SiC复合层,采用高频加热镀层试样,经10s从室温加热到800℃,保温10s,水冷5s到100℃以下,经10s再加热到800℃,冷热循环200周,三根试样均未发现裂纹,说明该镀层的抗冷热疲劳性好。

3.8.3 耐蚀性

Ni-W合金层及Ni-W-SiC复合层横向切面经磨制抛光后,再进行浸蚀,所显示的组织形貌说明镀层与紫铜基体结合处有一明显分界线,但镀层致密、光亮且不易腐蚀。

3.8.4 结合力

将镀有Ni-W合金层及Ni-W-SiC复合层的试片往返弯曲180℃,直至折断,然后在50倍显微镜下观察,镀层无脱落,这说明镀层与基体结合良好。

4 结论

(1) 决定Ni-W合金层及Ni-W-SiC复合层结构的因素是镀液组成、温度、pH以及电流密度。

(2) W是合金非晶态化的贡献元素,而且镀层中的W含量必须大于43%才能获得非晶态结构的镀层。

(3) 非晶态Ni-W合金层及其复合镀层经加热处理后硬度明显增加,含46%W的非晶态合金经650℃处理后,硬度可达1350 Hv,它的复合层在相同温度下的硬度高达1520 Hv,远远超过硬铬的硬度。

(4) 非晶态Ni-W合金层及其复合层具有较高的抗高温氧化、热疲劳性和耐磨耐蚀性能。

参考文献

- 1 小见崇等. 金属表面技术, 1988, 39(12): 809.
- 2 小见崇等. 表面技术, 1989, 40(11): 1287.
- 3 Koji Aoki 等. Plating and Surface Finishing, 1990, 77(3): 48.
- 4 丁英等. 新技术新工艺, 1989, 95(2): 16.
- 5 William P. Van Antwerp. Plating and Pollution Control, 1990, 26(2): 19.
- 6 王国斌等. 表面技术, 1991, 20(6): 17.
- 7 伍学高. 化学镀技术. 成都: 四川科学技术出版社, 1986.
- 8 庄瑞舫. 电镀与环保, 1987, 23(1): 1.
- 9 胡信国等. 电镀与精饰, 1989, 11(2): 7.
- 10 郭忠诚等. 材料保护, 1991, 24(11): 20.

(编辑 李 军)