

# 稀土对电沉积 Ni-W 合金组织和性能的影响

张雪辉<sup>1</sup>, 陈 颢<sup>1</sup>, 李晓闲<sup>1</sup>, 李金辉<sup>1</sup>, 刘位江<sup>1</sup>, 彭 超<sup>2</sup>

(1. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

(2. 湖南有色中央研究院, 湖南 长沙 410200)

**摘要:** 通过电沉积技术在 45# 钢基体表面上制备了 Ni-W-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层, 利用 SEM、EDS 及 XRD 等分析了镀层的组织结构和表面形貌, 采用磁性厚度仪、显微硬度计、电化学工作站等测试手段对合金镀层的厚度、显微硬度以及耐蚀性能进行了精确测定。结果表明: 所制备的合金镀层组织致密, 晶粒细小, 未见有明显缺陷存在, 镀层与基体结合良好; 稀土氧化物 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入可以保证基体材料获得高硬度、高 W 含量且具有良好的耐蚀性能的 Ni-W-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层, 且当添加量为 16 g/L 时, 其综合性能最优。

**关键词:** 电沉积; Ni-W 合金镀层; 稀土; 组织; 性能

**中图分类号:** TG146.1+5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)10-2605-04

我国稀土资源极为丰富, 品种繁多、分布广泛, 是目前世界上已知的稀土储量最多的国家, 研究和开发稀土资源的深加工和应用前景意义重大<sup>[1]</sup>。钨及其合金因具备许多优良的性能而广泛应用于国防军工和先进民用制造业等诸多领域。然而, 由于钨的熔点、硬度都很高, 难以进行常规的机械加工, 人们一直尝试用各种方法在不同基体上制备金属钨及其合金表面涂层<sup>[2]</sup>, 赋予基体独特性质, 其中尤以电沉积方法制备钨及其合金镀层更具发展前途<sup>[3,4]</sup>。

Ni-W 合金复合镀层具有优异的摩擦学、磁学、光学、电学以及电化学腐蚀学等方面的性能, 在镀铬镀层、微电子系统及微电铸工艺等领域具有广阔的应用前景<sup>[5]</sup>。但在电沉积过程中, 由于一定数量的氢、氮、氧等气体元素的渗入, 导致镀层性能下降<sup>[6]</sup>。如果在镀液中添加适量的稀土元素, 使其形成稀土化合物, 能有效降低镀层中气体元素的有害作用<sup>[7]</sup>; 另外稀土元素的加入可以明显提高镀液的电流效率和分散能力, 改善合金镀层的综合性能<sup>[8]</sup>。目前, 国内外研究者对 Ni-W 合金镀层的研究主要集中在电沉积工艺、添加剂、镀层结构与钨含量影响其组织和性能等方面<sup>[9-12]</sup>, 但是有关于稀土元素对 Ni-W 合金镀层组织结构和性能的影响及其作用机制等的研究报道并不多, 仍有待于进一步探讨。

基于此, 作者在前期电沉积优化工艺条件下, 在 45# 圆形钢块上制备 Ni-W-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层, 观察镀层

与基体界面的结合状况, 分析稀土氧化物的加入对镀层组织结构和性能的影响, 并对其作用机制进行研究。

## 1 实验

本实验采用应用广泛的 45# 圆形钢块 ( $\Phi 13$  mm  $\times$  5 mm) 作为基体材料, 以高纯石墨作为阳极。电沉积工艺流程为: 试样  $\rightarrow$  切割  $\rightarrow$  打磨抛光  $\rightarrow$  冲洗  $\rightarrow$  丙酮溶液超声波清洗 5 min  $\rightarrow$  化学除油  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  除锈  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  硫酸溶液活化  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  电镀  $\rightarrow$  水洗  $\rightarrow$  热风吹干。

在前期研究基础之上<sup>[13,14]</sup>获得的优化后镀液配方以及工艺参数如下: Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O, 50~60 g/L; Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\cdot$  6H<sub>2</sub>O, 30~50 g/L; Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O, 80~100 g/L; 添加剂 1,4-丁炔二醇及稳定剂, 0~0.8 g/L; 镀液温度为 75~80  $^{\circ}$ C; pH 为 8; 阴极电流密度为 10~20 A/dm<sup>2</sup>; 电沉积时间为 1 h; 在基础电镀液中添加含量分别为 0, 4, 10 和 16 g/L 的稀土氧化物 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。镀液配制过程中为减少其他杂质元素的污染, 采用二次蒸馏水配制镀液, 所有化学试剂均为分析纯。为了改善稀土氧化物的活性和分散性, 预先将其置于超声波中清洗 20~30 min。

采用 SUSSEX 型磁性测厚仪对合金镀层的厚度进行测定。测定方法及过程参照国家标准 GB/T 4956-2003 《磁性基体上非磁性覆盖层 覆盖层厚度测量 磁性法》进行。测量过程中, 为了减小误差, 在不同部位选取 10 个点测量, 取其平均值作为最后的合金

收稿日期: 2015-10-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51161008, 51464013); 江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD12072); 江西省教育厅项目(GJJ14414, GJJ14415)

作者简介: 张雪辉, 男, 1985 年生, 博士, 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000, E-mail: zhx312264585@163.com

镀层厚度值。采用荷兰 PHILIPS-XL30W 扫描电子显微镜及附带的能谱仪观察和测定合金镀层的显微组织、表面形貌以及 W 含量。采用 M21X 型 X 射线衍射仪分析镀层的物相组成。采用日本 Future-Tech 全自动 FM-ARS9000 型显微硬度计对合金镀层的显微硬度进行精确测定, 载荷为 2.94 N, 加载时间 10 s, 在不同的位置测量 5 次取平均值。采用荷兰 Eco Chemie 公司 autolabPG302 型电化学工作站测定合金镀层的耐腐蚀性能, 扫描电位区间为-1.5~0 V, 扫描速率为 2 mV/s, 采用三电极工作体系, 试样为工作电极(非工作部位采用蜡封), 大面积铂电极为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 腐蚀液为 3.5%的 NaCl 溶液。

## 2 结果与分析

### 2.1 镀层组织结构与形貌

图 1 为电沉积所制备的 Ni-W 合金镀层的显微组织 SEM 照片。从图中可以看出, 镀层表面由许多椭圆形胞状组织构成, 尺寸大的胞状组织内部包含有许多更加细小的组织, 该胞状组织是电沉积过程中通过晶核形成并聚积长大实现的, 这与电沉积的岛状生长理论相符<sup>[15]</sup>。当向镀液中加入稀土元素后, 稀土元素易于在金属表面缺陷(如位错、台阶等)位置处吸附形核, 使得镀层中  $Ni^{2+}$ 、 $W^{6+}$  的生长方式发生变化, 且随着稀土添加量的增加, 金属表面吸附的稀土量随之增加, 原有的胞状组织数量和尺寸呈显著减少趋势。当稀土氧化物的添加量为 16 g/L 时, 该胞状组织消失, 镀层表面布满了大量细微的鳞片状  $Er_2O_3$  颗粒。

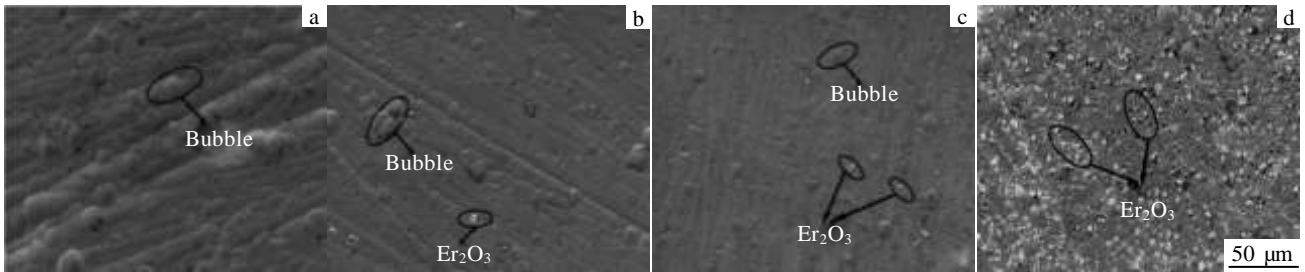


图 1 镀层表面 SEM 形貌

Fig.1 Microstructures of coatings: (a) 0 g/L  $Er_2O_3$ , (b) 4 g/L  $Er_2O_3$ , (c) 10 g/L  $Er_2O_3$ , and (d) 16 g/L  $Er_2O_3$

图2为添加稀土前后镀层表面EDS能谱分析结果。由图可以看出, 未添加稀土元素的合金镀层主要由W和Ni两种元素组成, 而添加稀土元素后, 镀层中不仅有W和Ni元素, 还出现了稀土Er和O元素的吸收峰, 表明稀土元素已通过强吸附作用在金属表面形核并长大。

图3所示为添加稀土前后Ni-W合金镀层的XRD图谱。由图可知, 未添加稀土元素时, 合金镀层中仅出现了纯金属Ni的衍射峰, 其衍射角分别为 $44.62^\circ$ 、 $51.94^\circ$ 和 $76.14^\circ$ , 对应纯金属Ni的(111)、(200)和(220)晶面。纯金属W的三强线衍射角分别为 $40.26^\circ$ 、 $58.36^\circ$ 和 $73.38^\circ$ 处, 然而Ni-W合金镀层XRD衍射图谱中的这些位置或其附近处并没有发现衍射峰存在, 表明合金镀层中未出现纯金属W单相, 元素W的进入并没有破坏Ni的面心立方结构, 镀层只是形成了一种以Ni为溶剂, W为溶质的置换固溶体。镀液中添加稀土元素后, 合金镀层中不仅出现了纯金属Ni的衍射峰, 而且有稀土氧化物 $Er_2O_3$ 的衍射峰存在, 表明基体表面形成了Ni-W- $Er_2O_3$ 复合镀层。这与图2 EDS分析结果相吻合。进一步的观察可以发现, Ni(111)峰形出现了较为明显的宽化, 说明稀土元素的加入, 可以有效抑制晶粒的长大, 使镀层晶粒细小。

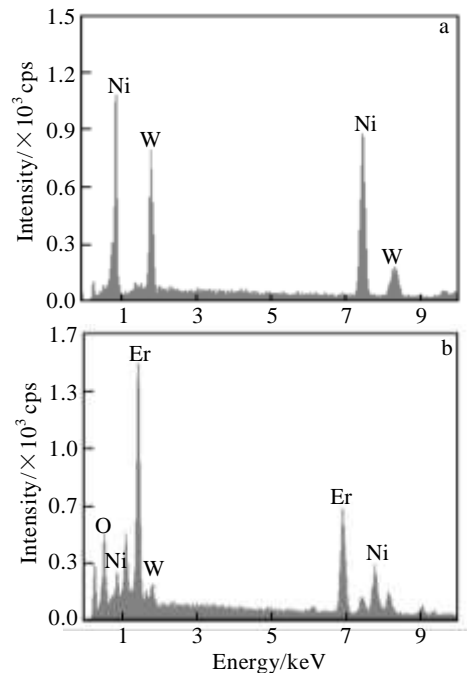


图 2 镀层表面EDS能谱分析

Fig.2 EDS spectrums of coatings: (a) 0 g/L  $Er_2O_3$  and (b) 16 g/L  $Er_2O_3$

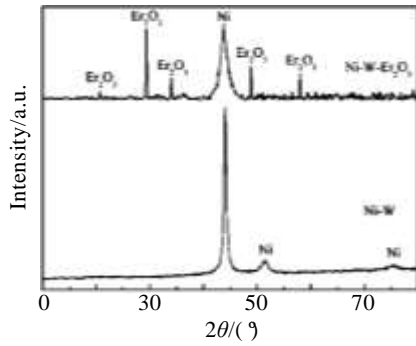


图 3 镀层XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of coatings

2.2 镀层厚度

稀土添加量对合金镀层厚度的影响如图4所示。观察曲线可以发现，随着稀土添加量的增加，镀层厚度呈显著递增趋势。未添加稀土时，合金镀层厚度为13.38 μm，当稀土添加量为16 g/L时，镀层厚度达31.35 μm，增幅明显。这主要是因为稀土元素的加入可以有效改善镀液的性能，使电流效率得到提高，并加速电荷转移速率，提高电沉积速率，从而使镀层厚度增加<sup>[16]</sup>。

2.3 镀层W含量及显微硬度

表1所示为稀土添加量对合金镀层显微硬度值及W含量的影响，可见，随着稀土含量的增加，合金镀层显微硬度值和W含量均逐步增大。当稀土Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量为16 g/L时，合金镀层的显微硬度值和W质量分数分别为6960 MPa和41.0%。分析其原因如下：电沉积过程中，稀土元素因其特殊的4f电子层结构，非常容易吸附在合金镀层表面，提高阴极过电位，使阴极极化作用增强，有利于晶核的形成；同时，稀土元素比较倾向于在晶体生长的活性点上结晶形核，从而有效抑

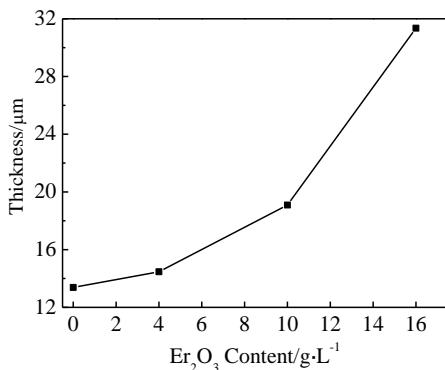


图 4 稀土添加量对镀层厚度的影响

Fig.4 Effect of the RE content on the thickness of composite coatings

表1 稀土添加量对镀层显微硬度及W含量的影响

Table 1 Effect of the RE content on the microhardness and tungsten content of coatings

Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content/g L <sup>-1</sup>	Microhardness/MPa	W content, ω/%
0	5470	29.6
4	5580	36.7
10	5760	39.1
16	6960	41.0

制晶粒的长大，保证基体获得晶粒细小的合金镀层；最后，金属发生电沉积时，一般都伴随有析氢等副反应的发生，使镀液电流效率低下。由于稀土元素的强吸附特性，使得氢的阴极析出电位提高，并且稀土元素形成的强吸附膜能进一步阻碍阴极氢的析出，从而有效提高了电沉积效率。正是由于上述诸因素的共同影响作用，使得合金镀层的显微硬度值和W含量随着稀土元素的加入明显增大。

2.4 镀层耐腐蚀性能

图5显示的是添加稀土前后合金镀层的阳极极化曲线对比关系。从图中可以得出，合金镀层的腐蚀电位随着稀土添加量的增加而显著提升。当未添加稀土元素时，腐蚀电位为-0.788 V，当稀土添加量为16 g/L时，该值为-0.494 V，显著高于前者。这表明稀土元素的加入可以有效改善合金镀层的耐蚀性能。

合金镀层耐蚀性能的变化趋势是与镀层中高熔点物质W的含量以及镀层的显微组织结构息息相关的。当稀土元素加入到镀液中时，镀液的分散能力和电流效率得以改善，电沉积速率得到提高，从而使得镀层晶粒细小，W含量提高；同时，由于稀土元素的强吸附特性，易于在合金镀层表面形成致密的吸附膜，在一定程度上也阻碍了外界杂质原子向镀层内部的扩散，并有效抑制了阴极析氢等副反应的产生，从而使得合金镀层的腐蚀性能得到改善。

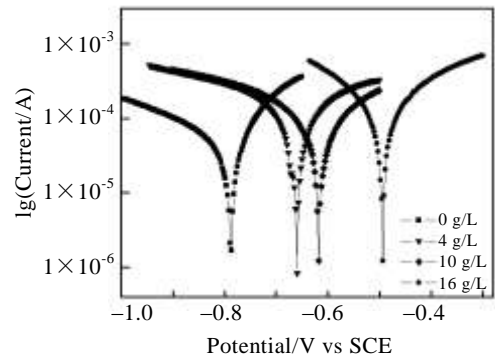


图 5 稀土添加量对镀层耐腐蚀性能的影响

Fig.5 Effect of the RE content on the corrosion resistance of coatings

### 3 结 论

1) 采用电沉积工艺在45#钢基体上制备了性能良好的Ni-W-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合镀层,合金镀层组织致密,晶粒细小,表面未见有明显的孔隙及裂纹等缺陷,与基体结合良好。

2) 稀土的加入有效改善了镀液的分散能力和电流效率,使得电沉积速率提高,从而提高了镀层的厚度。

3) 稀土的加入可以保证基体材料获得高硬度、高W含量且具有良好耐蚀性能的Ni-W-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合镀层。当稀土加入量为16 g/L时,复合镀层的硬度、W含量及腐蚀电位均最大,其值分别为6960 MPa、41.0%及-0.494 V,综合性能最优。

#### 参考文献 References

- [1] Zhang Xuehui(张雪辉), Chen Yisheng(陈一胜), Chen Hao(陈颢) *et al.* *World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2009(12): 36
- [2] Ma Yun(马云), Shen Lida(沈理达), Tian Zongjun(田宗军) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2014, 42(03): 60
- [3] Zhang Xuehui(张雪辉), Lin Chenguang(林晨光), Cui Shun(崔舜) *et al.* *Acta Armamentarii*(兵工学报)[J], 2013, 34(3): 365
- [4] Akira K, Shahram S, Nasr M G. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(16-17): 4630
- [5] Lee H B. *Tribology Letters*[J], 2013, 50(3): 407
- [6] Zheng Ziqiao(郑子樵), Li Hongying(李红英). *Rare Earth Functional Materials*(稀土功能材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 460
- [7] Sun Wanchang(孙万昌), Fen Pei(冯佩), Hou Guanqun(侯冠群) *et al.* *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2013, 33(6): 600
- [8] Liu Zheng(刘峥), Zhang Xuehui(张学会), Zhang Jianzhang(张建章). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2010, 34(5): 76
- [9] Liu Dianlong(刘殿龙), Yang Zhigang(杨志刚), Liu Lu(刘璐) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 60
- [10] Han B L, Lu X C. *Chinese Science Bulletin*[J], 2009, 54: 4566
- [11] Han B L, Lu X C. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203: 3656
- [12] He F J, Wang M, Lu X. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(6): 1289
- [13] Peng Chao(彭超), Yin Zhiwei(殷志伟), Chen Hao(陈颢) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2011, 16(2): 167
- [14] Chen Yisheng(陈一胜), Zhang Xuehui(张雪辉), Chen Hao(陈颢) *et al.* *Journal of Materials Protection*(材料保护)[J], 2011, 44(4): 43
- [15] Wang Meiling(王梅玲), Yang Zhigang(杨志刚), Liu Dianlong(刘殿龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 707
- [16] Yang Guangzhou(杨广舟), Xuan Tianpeng(宣天鹏), Wang Weirong(王卫荣) *et al.* *Plating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 2006, 28(2): 5

## Effect of Rare Earth on the Microstructure and Performance of Electrodeposited Ni-W Coatings

Zhang Xuehui<sup>1</sup>, Chen Hao<sup>1</sup>, Li Xiaoxian<sup>1</sup>, Li Jinhui<sup>1</sup>, Liu Weijiang<sup>1</sup>, Peng Chao<sup>2</sup>

(1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. Central Academe of Hunan Nonferrous Metals Ltd, Changsha 410200, China)

**Abstract:** The Ni-W-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on 45# steel substrate was fabricated by electrodeposition. The microstructure and morphology of the composite coatings were analyzed by SEM, EDS and XRD. At the same time, the thickness, microhardness and corrosion resistance of the coating were measured by the magnetic thickness apparatus, a microhardness tester and an electrochemical workstation, respectively. The results show that the composite coating has a compact structure without obvious flaws and a good adhesion with the matrix. The composite coating can obtain high hardness, high tungsten content and better corrosion resistance with the addition of rare earth oxide Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. When the addition amount is 16 g/L, the comprehensive performance of the coating is best.

**Key words:** electrodeposition; Ni-W alloy coating; rare earth; microstructure; property

Corresponding author: Zhang Xuehui, Ph. D, School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, E-mail: zhx312264585@163.com