

# 合金化效应对 Ni-W 镀层微观组织和力学性能的影响

程 露, 王亚强, 张金钰, 刘 刚, 孙 军

(西安交通大学, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 通过研究微量合金元素 W(<2.0at%)添加下, 电沉积 Ni-W 镀层表面形貌、微观组织和力学性能的变化, 探索了材料制备工艺与微合金化对改善 Ni-W 镀层组织、进一步提高力学性能的内在机制。结果表明, Ni-W 镀层为单相 fcc 结构, 随着 W 含量的增加, 镀层表面从粗大的棱锥界面沟槽转变为均匀分布的微孔, 同时表面粗糙度和晶粒尺寸逐渐减小, 且镀层中 Ni(220)衍射峰的强度也逐渐减弱; 而镀层的屈服强度在 1.0at% W 含量左右发生突增, 从约 1.0 GPa 增长到约 2.0 GPa, 拉伸延伸率却没有明显变化。此外, Ni-W 镀层具有比较稳定的应变硬化能力, 基本不随合金元素含量而变化。本研究通过微合金化对表面缺陷和微观组织的调控, 实现了低 W 含量 Ni-W 合金镀层的力学性能优化。

**关键词:** 合金化; Ni-W 镀层; 微观组织; 力学性能

**中图分类号:** TG174.441

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)01-0145-08

纳米晶材料因其优异的力学性能一直以来受到研究者的广泛关注, 当晶粒尺寸减小到纳米尺度时, 材料往往会表现出优于块体粗晶材料的高强度、高硬度、耐疲劳以及耐磨损等性能<sup>[1,2]</sup>。但随着晶粒尺寸的减小, 材料中的晶界分数会不断增加, 变形机制由传统的位错主导转变成与晶界相关的过程主导<sup>[3]</sup>, 如晶界滑移、晶界扩散、晶界旋转等。此外, 纯金属纳米晶材料通常难以直接制备, 往往需要辅以机械研磨、大塑性变形等手段<sup>[1]</sup>, 但这些方法都会导致材料内部存在较大的内应力, 难以研究材料本身的力学性能。同时, 材料内部晶界/界面的增多会导致材料组织结构稳定性变差, 室温下就很容易发生晶粒粗化, 严重限制了纳米晶材料的实际应用<sup>[4]</sup>。

实验研究表明<sup>[1,5,6]</sup>, 合金化策略是调控金属材料微观组织结构的重要手段之一, 利用合金元素在基体材料晶界/界面处的偏聚或析出, 可以有效阻碍晶界的迁移, 防止晶粒粗化, 降低材料体系自由能, 提高纳米晶材料的热稳定性。通过调节合金元素的种类和数量, 可以实现材料中析出物形态、分布、尺寸以及基体特征的调控, 进一步改善材料的力学性能。比如 Cu-Zr 合金薄膜中, 随着合金元素 Zr 含量的增加, Cu 晶粒尺寸逐渐减小, 且溶质原子在晶界处偏聚的形态由纳米颗粒逐渐演变为连续的非晶网络, 不仅改善了 Cu 薄膜的强度, 同时

提高了延性<sup>[5]</sup>。然而, 合金元素的过量添加反而会造成材料性能的恶化。研究表明, 在 Cu-Cr 合金薄膜中, Cr 的添加量为 2.0 at% 的获得最大硬度值, 当 Cr 含量进一步增大时, 晶界处 Cr 局部浓度的急剧增加会强烈抑制纳米孪晶的形成, 从而在塑性变形过程中诱发材料的软化行为<sup>[7]</sup>; 在 Al-Fe 合金中, 当 Fe 的含量超过 2.0 at% 时, 材料脆性增大导致塑性变形过程中出现断裂, 降低了拉伸强度<sup>[8]</sup>。也就是说, 合金元素添加对材料力学性能的改善具有两面性, 过多或过少的添加都可能偏离预期期望。因此, 合理控制合金元素含量, 对于改善纳米结构金属材料组织稳定性和力学服役性能具有重要的科学意义和研究价值。

采用电镀方法制备的镍钨合金镀层由于具有优异的耐磨耐蚀性能<sup>[9,10]</sup>已成为硬铬镀层的替代品, 其电镀过程科学高效, 环境污染小<sup>[11,12]</sup>, 镀层产品更加美观, 对其广泛应用具有重要价值<sup>[13]</sup>。但目前有关 Ni-W 镀层的研究主要集中在较高含量 W 元素添加的合金镀层微观组织调控与力学性能改善方面 (W 含量为 10 at%~40at%)。有研究表明, 当 W 的含量低于 13at% 时, W 对 Ni 几乎没有固溶强化作用<sup>[14]</sup>; 而 W 含量超过 41at% 时, 由于晶粒尺寸过低会造成 Hall-Patch 关系的失效<sup>[15]</sup>。但是, 实验研究也表明, 随着 W 含量从 4.5at% 增加到 25.7at%, 沉积态 Ni-W 镀层中的表面微

收稿日期: 2020-04-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51722104, 51790482, 51761135031); 中国博士后科学基金 (2019M663689) 博士后创新人才支持计划项目 (BX20190266)

作者简介: 程 露, 女, 1995 年生, 硕士生, 西安交通大学材料学院, 陕西 西安 710049, E-mail: chenglu\_95@126.com

裂纹密度不断增加<sup>[16]</sup>。因此,微量或少量合金元素的添加或许更有助于改善材料的力学性能与塑性变形。而且,有关铁基合金热稳定性的研究表明,1.0 at%的 Zr 添加就可将纳米晶纯铁保持热稳定性的温度从 400 °C 提高至 800 °C<sup>[17]</sup>。因此,本研究拟通过电沉积方法制备微量或少量 W 元素 (< 2.0at%) 添加的 Ni-W 合金镀层,系统研究微量合金元素添加对 Ni-W 镀层微观组织和力学性能的影响,阐明微观组织的演变机理,并揭示合金镀层的强韧化机制。

## 1 实验

采用电沉积的方法制备实验所用 Ni-W 合金镀层。电沉积过程中不同参数的设置可以显著影响镀层的溶质元素含量及微观组织结构。周琼宇等<sup>[18]</sup>研究发现镀液的酸碱度 pH 值对镀层的微观结构和耐蚀性能有不同程度的影响,且不同 pH 范围内 W 含量不相同,但 W 含量仍然是决定镀层硬度的主要因素。因此,本实验通过调节电沉积过程中镀液的 pH 值来改变合金元素 W 的含量。制备 Ni-W 合金镀层所用的硫酸盐-柠檬酸镀液成分如表 1 所示,镀液由化学纯药品和去离子水配制而成,使用稀硫酸和氨水溶液调节 pH 分别至 9.0、9.5、10.0 和 10.5。

电沉积过程中阳极选用纯度为 99.9999% 的纯 Ni 板,尺寸为 60 mm×35 mm×3 mm (长×宽×厚),阴极为不锈钢,尺寸为 50 mm×20 mm×1 mm (长×宽×厚)。沉积之前,阳极板在浓硝酸中浸泡 0.5 h 并进行打磨处理,去掉表面氧化层;阴极板打磨抛光后进行除油除锈,随后用质量分数 5.0% 的稀盐酸活化 1 min 并用蒸馏水清洗表面。将不锈钢板与 Ni 板一起放入镀液中 10 min 至与镀液温度相同,镀液温度设为 65 °C。沉积过程中采用脉冲电流,电流密度设为 2 A/dm<sup>2</sup>,进行 Ni-W 合金镀层的制备。通过控制沉积时间,使 Ni-W 合金镀层厚度保持在约 5.0 μm。

制备完成后,将 Ni-W 合金镀层样品从不锈钢基板上剥离下来,用去离子水清洗残余镀液,然后进行表面形貌和微观组织表征,以及力学性能测试。Ni-W 合金镀层的晶体结构参数在室温下使用 Bruker D8

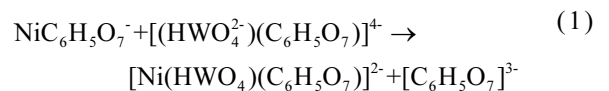
Discover 粉末 X 射线衍射仪测定, Cu Kα 射线, θ-2θ 扫描模式,扫描步长为 0.20,扫描范围为 35°~80°。通过 FEI Verios 460 场发射扫描电镜 (SEM/EDS) 对样品进行表面形貌表征和微观成分分析,通过离子减薄制备透射电镜样品,利用 JEOL-2100F 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的微观组织结构。采用微小力拉伸机 (MTS Tytron250) 对合金镀层进行单轴拉伸测试,样品标距尺寸为 20 mm×3 mm,位移和载荷分辨率分别为 0.1 μm 和 1.0 mN。测试过程中采用位移控制模式,应变速率设为 1×10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>,每个样品进行 3 次测量,研究合金镀层的拉伸力学行为。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层合金元素 W 含量

通过对不同 pH 值镀液电沉积制备的样品在扫描电镜下进行能谱分析,来获取样品中合金元素 W 的含量。代表性 Ni-1.87at%W 样品的 SEM-EDS 结果如图 1a 所示,组分元素 Ni、W 均匀分布于镀层中,无明显偏聚或析出行为,合金元素 W 含量通过 3~5 个位置的成分分析平均值获得。图 1b 为 Ni-W 镀层中 W 含量与镀液 pH 值的关系曲线,其中 W 最大含量不超过 2.0 at%。随着镀液 pH 值增加,镀层中的 W 含量不断减小,几乎呈现出线性变化关系。

实验研究<sup>[18-20]</sup>中提出,W 通过形成吸附在阴极上的络合物进行电化学沉积,当 pH 大于 7 时,镀液中存在的主要络合物由以下反应生成:



而此过程中生成的柠檬酸络合物  $[\text{Ni}(\text{HWO}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{2-}$  通常难以在阴极被还原<sup>[21]</sup>。随着镀液的 pH 值增加,溶液中的柠檬酸络合物在阴极表面吸附量增多,溶液中的 W 在阴极表面析出变得更加困难,因此钨的沉积速率不断减小,导致镀层中的 W 含量逐渐降低。

### 2.2 镀层表面形貌与粗糙度

图 2 分别为不同 W 含量 Ni-W 镀层的表面扫描形貌。当 W 含量为 0.22 at% 时,表面为金字塔棱锥结构,低倍下可以观察到样品表面存在镀层生长过程中形成的棱锥间沟槽,密度较高,类似微裂纹,如图 2a 所示;局部高倍照片显示,棱锥结构尺寸为 2~3 μm,且分布范围较宽,棱锥之间的沟槽清晰可见,沟槽中还存在尺寸小、数量少的小棱锥,如图 2e 所示。当 W 含量增加到 0.68 at% 时,低倍下难以观察到生长过程中形成的沟槽,表面更加平整光滑,高倍下发现样品表面仍为棱锥状结构,其特征尺寸约 2.0 μm,棱锥之间

表 1 电镀液成分

Table 1 Bath composition for Ni-W alloys

Bath composition	Concentration/g·L <sup>-1</sup>
Nickel sulfate	50
Sodium tungstate	15
Sodium citrate	86
Ammonium chloride	25
Sodium bromide	40
Lauryl sodium sulfate	0.2

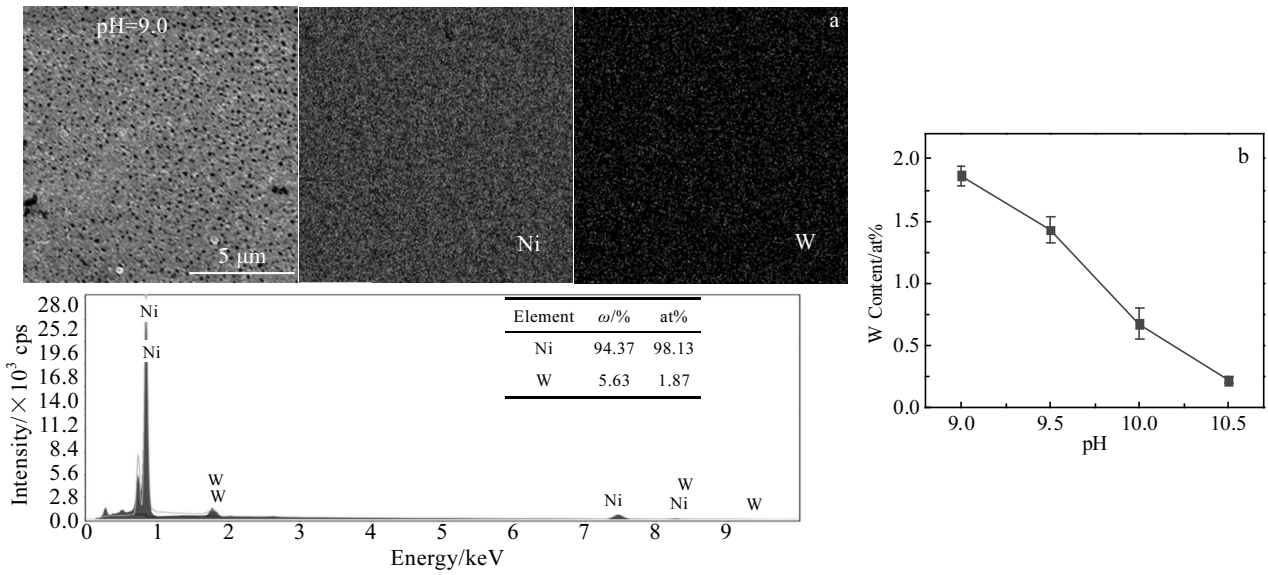


图 1 Ni-1.87at%W 样品的 SEM-EDS 结果(Ni、W 元素的分布及 EDS 图谱)及镀层中 W 含量随镀液 pH 值的变化关系

Fig.1 SEM-EDS results of Ni-1.87at%W, including the distribution of Ni and W elements and EDS spectrum (a), and W content of Ni-W alloying coatings as a function of pH value (b)

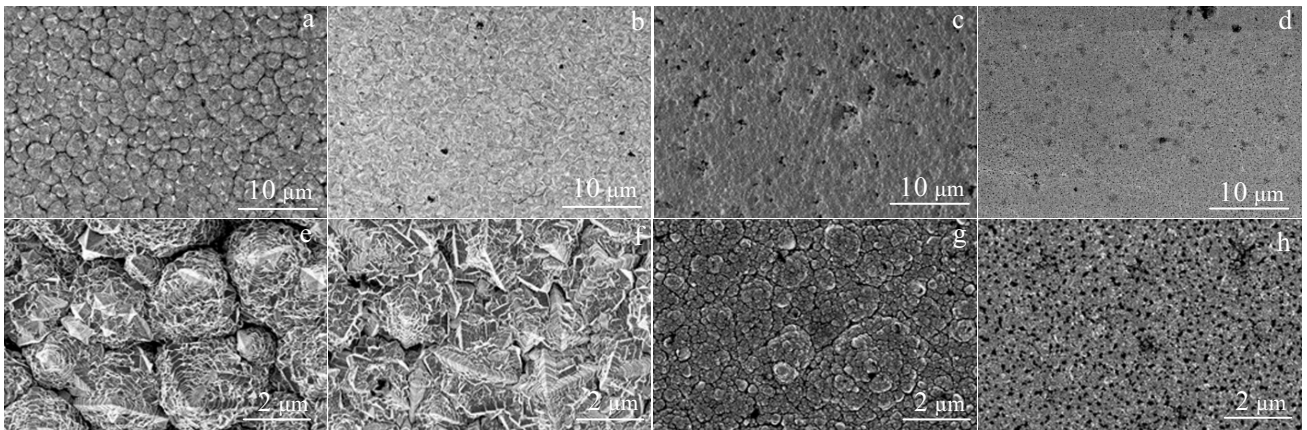


图 2 不同 W 含量下 Ni-W 镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the Ni-W coatings with different W contents (a~d) and their magnification images (e~h); (a, e) 0.22at%W, (b, f) 0.68at%W, (c, g) 1.43at%W, and (d, h) 1.87at%W

紧密堆积, 无明显沟槽, 但局部区域出现了少量微小孔洞, 如图 2b, 2f 所示。随着 W 含量进一步升高, Ni-1.43at%W 镀层表面出现尺寸小而浅的凹坑及少量微孔, 如图 2c 所示; 高倍下观察到表面为尺寸小且分布均匀的晶粒团簇结构, 晶粒团簇界面处分布少量微小凹坑, 如图 2g 所示, 与低 W 含量镀层相比, 其表面的特征结构尺寸明显减小, 不存在生长棱锥及沟槽结构。当镀层中 W 含量达到 1.87at%时, 如图 2d, 2h 所示, 样品表面更加平坦均匀, 但低倍下可以观察到大量均匀分布的黑点, 高倍照片显示这些黑点为微小孔洞, 但微孔深度较浅, 约 100 nm, 后面的 AFM 结

果可以进一步印证此结构。

由图 2 的 SEM 照片可知, 随着 W 含量的增加, 样品表面的微裂纹先迅速减少至消失, 后逐渐发展为微孔。通常, 电沉积过程中的制备参数极大程度上影响样品表面的微观形貌, 由图 1b 可知, 低 W 含量的 Ni-W 镀层在高 pH 值镀液中制备。王梅玲等<sup>[22]</sup>的研究表明 Ni 的消耗速率对裂纹的形成有决定作用, 制备过程中 Ni 的消耗速率越低, 微裂纹越容易形成。一旦镀液中 OH<sup>-</sup> 浓度增加, 溶液中 Ni 的消耗速率将迅速降低, 根据诱导共沉积原理<sup>[18,23]</sup>, W 的消耗速率将会被抑制。因此, W 含量较低的镀层表面更容易形成微裂

纹。高 W 含量的样品在低 pH 值镀液中制备，当 pH 较低时，溶液中氢离子浓度较高，制备过程中阴极表面产生的氢气可能无法及时被释放，而在样品表面聚集，造成表面微小孔洞的形成<sup>[13,24]</sup>。pH 越低，阴极表面吸附的气泡密度越高，微孔密度也会越高。

进一步通过 AFM 对样品的表面缺陷和粗糙度进行表征分析，如图 3a~3d 所示。随着 W 含量的增加，样品表面特征结构尺寸逐渐减小，表面缺陷的深度和直径也不断减小。当 W 含量从 0.22 at% 增加到 1.87 at% 时，界面沟槽和微小空洞等缺陷的深度尺寸从约 1.10 μm 减小到 0.10 μm，直径从约 3.0 μm 减小到 1.0 μm。这与扫描照片的结果一致。图 3e 为镀层表面粗糙度随 W 含量的变化关系，结果显示 W 含量的增加会导致样品表面粗糙度显著下降，样品表面更加平整，粗糙度的变化可能与样品中晶粒尺寸的大小相关。

### 2.3 镀层微观结构分析

Ni-W 合金镀层的结构取向和微观组织通过 XRD 和 TEM 进行分析。不同 W 含量的 Ni-W 镀层 XRD 图谱如图 4 所示。结果显示制备的 Ni-W 镀层均为 fcc 结构固溶体<sup>[1,25-27]</sup>，并没有中间化合物及其他新相结构衍射峰的存在，与上述提到的 Ni、W 元素在样品中均匀分布相对应。样品中存在 Ni(111)、Ni(200)和 Ni(220)衍射峰，当 W 含量小于 1.0 at% 时，样品中 Ni(111)与 Ni(220)衍射峰强度较强；当 W 含量大于 1.0 at% 时，Ni(220)衍射峰强度减弱，Ni(111)衍射峰强度增强。样品取向的转变与表面形貌的转变对应相同的 W 含量范围，这表明表面形貌的改变与晶粒取向的变化有关。此外，随着 W 含量的增加，衍射峰逐渐宽化，表明样品中的晶粒尺寸可能随 W 含量的增加逐渐下降，晶粒尺寸的变化可由 TEM 结果进一步确定。

文献[28]的研究表明样品中的取向与制备参数有关，随着制备过程中脉冲电流密度和沉积时间的改变，样品取向从 (220)择优转变为(111)择优。根据经典二维晶核择优取向理论，形成能是过电位的函数，本实验中随着 pH 的减小，过电位的升高，(110)取向的晶核形成能逐渐减小<sup>[29,30]</sup>，对(220)取向晶粒的生长应更有利，这与实验结果不符。进一步研究发现镀层取向的变化可能是因为本实验中的过电位有利于(220)取向的晶粒形成，但沉积速率较快时，二维形核机制难以提供足够的生长位置满足阴极表面沉积的大量原子，镀层按瞬时成核和三维生长方式进行，此时(111)取向更易形成<sup>[31]</sup>。因此低 W 含量下(111)和(220) 2 种取向强度相当，而高 W 含量下以(111)取向为主。

代表性的 Ni-1.43at%W 和 Ni-1.87at%W 合金镀层明暗场 TEM 照片及晶粒尺寸随 W 含量的变化关系如

图 5 所示，可以明显观察到随着 W 含量的增加，样品晶粒尺寸几乎呈线性趋势减小，样品中的晶粒分布更加均匀，表明 W 含量直接影响了镀层中的晶粒尺寸。这也进一步印证了随着 W 含量增加，晶粒尺寸减小，从而样品表面粗糙度逐渐减小的结果，与 AFM 一致。

综上，可知镀层的表面形貌与微观结构主要决定于制备工艺，但微观组织对 W 含量也存在一定依赖性。因此，研究镀层的表面形貌和微观组织时，需同时考虑制备工艺和 W 含量的影响。

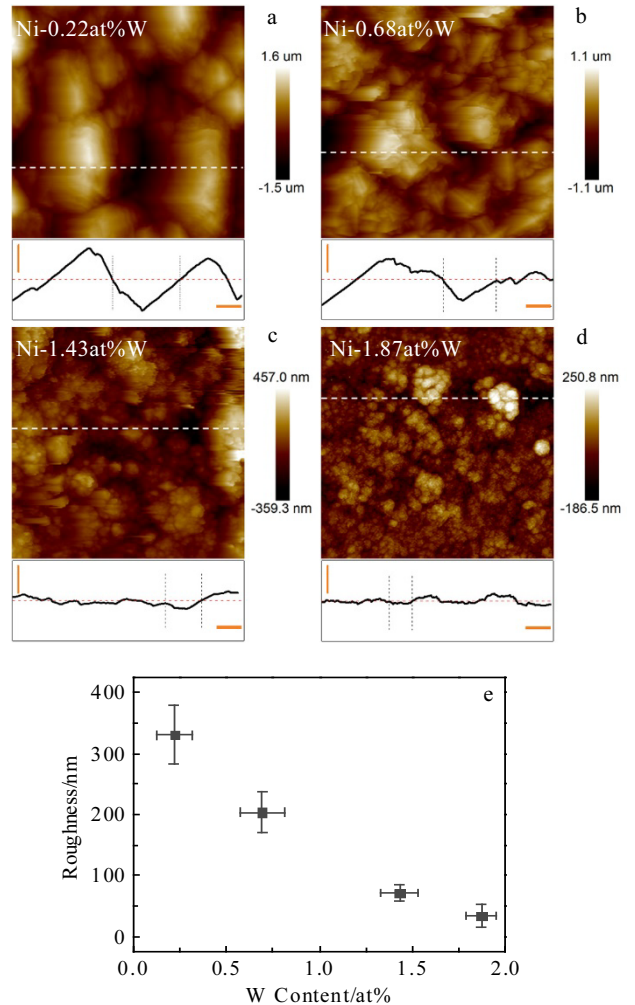


图 3 不同 W 含量的 Ni-W 镀层 AFM 图像及样品表面粗糙度随 W 含量的变化关系

Fig.3 AFM images of Ni-W coatings with 0.22at% (a), 0.68at% (b), 1.43at% (c) and 1.87at% (d) W contents; (e) surface roughness of Ni-W coatings as a function of W content (the scanning area is 10 μm×10 μm; the white dotted line represents the height profiles in samples and the red dotted line represents the surface position of sample; the width and depth of the surface defects are marked representatively between the black dotted lines; the scale bar of 1.0 μm is denoted by the orange solid line)



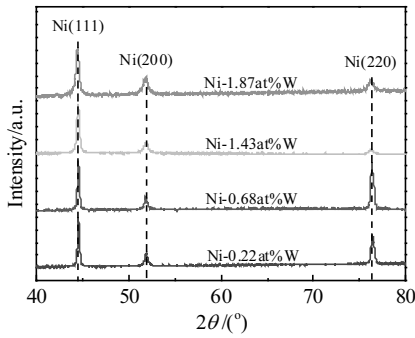


图 4 不同 W 含量 Ni-W 镀层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Ni-W coatings with different W contents

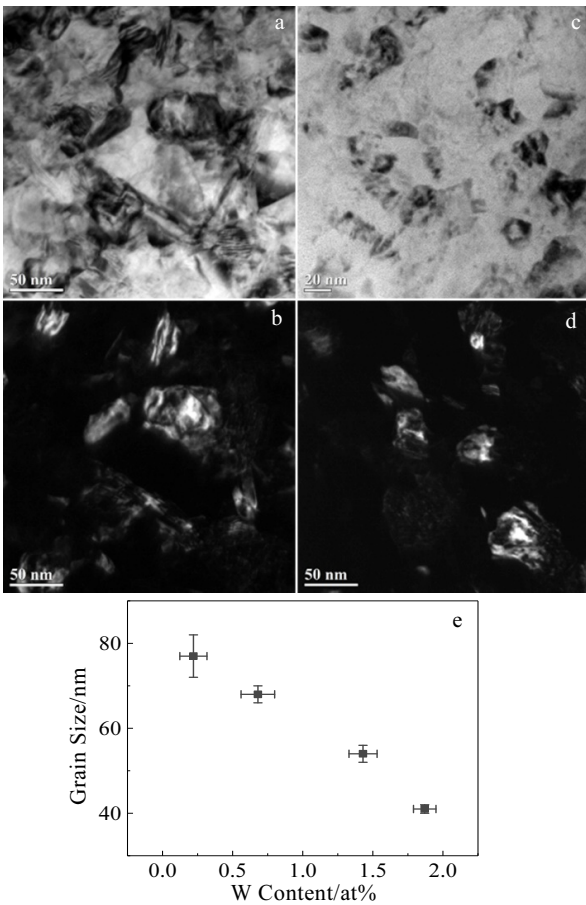


图 5 Ni-1.43at%W 和 Ni-1.87at%W 镀层的明场、暗场 TEM 图像及晶粒尺寸随 W 含量的变化

Fig.5 TEM bright (a, c) and dark (b, d) field images of Ni-1.43at%W coating (a, b) and Ni-1.87at%W coating (c, d); variation of grain size with W contents (e)

### 2.4 镀层拉伸力学性能

周琼宇等<sup>[18]</sup>的研究中已表明镀液 pH 值对镀层硬度的影响主要是由镀层中 W 含量的变化所造成的。图 6 为样品在准静态应变速率下的单轴拉伸真实应力-应变曲线。由图可以看出 Ni-W 合金镀层在单轴拉伸

条件下表现出较高的强度，但延伸率很低，在整个拉伸过程中没有出现明显的屈服平台和软化颈缩现象，样品屈服之后发生加工硬化，随后断裂。此外，低 W 含量 Ni-W 合金镀层屈服强度较小，而 1.43at% 和 1.87at% 较高 W 含量的合金镀层屈服强度可以达到 2.0 GPa 左右，但总体来说，不同 W 含量合金镀层的延性变化不大，均在 1.1% 左右。

总结不同 Ni-W 合金镀层的拉伸强度（屈服强度  $\sigma_y$  与抗拉强度  $\sigma_{UTS}$ ）和延伸率随 W 含量的变化关系，如图 7 所示。可以看出  $\sigma_y$  与  $\sigma_{UTS}$  随 W 含量的变化趋势相同，当 W 含量小于 1.0at% 时，抗拉伸强度随 W 含量的增加没有明显变化，约为 1.1 GPa；当 W 含量大于 1.0at% 时，抗拉伸强度迅速增加至 2.0 GPa 左右，但当 W 含量继续增加时，拉伸强度基本保持不变，如图 7a 所示。而图 7b 表明，拉伸延伸率随 W 含量的增加，稍微有所增大，后基本保持不变，稳定在 1.2% 左右。

Brooks 等<sup>[32]</sup>研究了 Ni-Fe 材料的延性，发现与传统的工程金属材料不同，Ni-Fe 镀层中随着屈服强度的增加均匀塑性变形保持不变，且这种固有的延展性与微观结构无关。样品表面缺陷对拉伸性能至关重要，粗大沟槽和微小孔洞的存在均会造成拉伸过程中裂纹在此处的萌生和迅速扩展，导致延性较差，因此 Ni-W 合金镀层的延性随着晶粒尺寸的变化不大。

然而，当 Ni-W 合金镀层表面形貌由粗大棱锥界面沟槽逐渐转变为微小孔洞时，其抗拉伸强度发生了突增行为。这说明镀层强度的变化与样品表面形貌及晶粒尺寸密切相关。首先，材料的拉伸强度与合金样品中溶质含量关系密切，Nieh<sup>[33]</sup>等研究了 W 含量对纳米晶 Ni-W 镀层硬度的影响，发现 W 在 Ni 中的扩散速率远小于 Ni 的自扩散速率，提出 W 的加入可以明显降低纳米晶 Ni 的 Hall-Patch 失效点。其次，样品的抗拉伸强度与晶粒尺寸有关，Brooks 等<sup>[32]</sup>的研究表明，

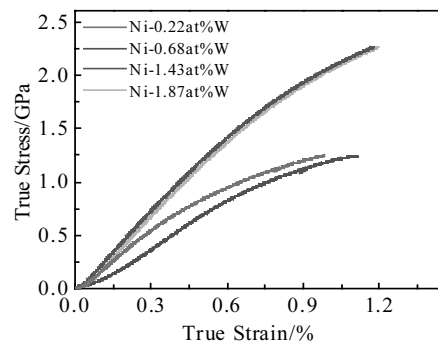


图 6 样品的真应力-应变拉伸曲线

Fig.6 True stress-true strain curves of Ni-W coatings

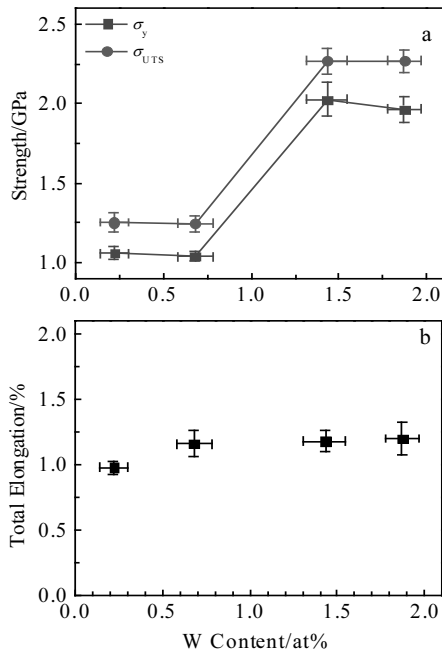


图 7 Ni-W 镀层屈服强度与抗拉强度及延伸率随 W 含量的变化关系

Fig.7 Tensile properties of Ni-W coatings with different W contents: (a) yield strength ( $\sigma_y$ ) and ultimate tensile strength ( $\sigma_{UTS}$ ); (b) total elongation

Ni-Fe 的屈服强度随晶粒尺寸的减小而变大，因为晶粒尺寸减小使得样品中晶界分数增加，进一步阻碍位错的运动，因此拉伸强度增大。最后，样品的表面状态也会影响其拉伸强度，表面存在缺陷或粗糙度较大时，容易在局部区域形成应力集中，拉伸条件下可能会使材料在未达屈服极限时就提前发生断裂，即断裂发生在较低的应力水平<sup>[8,34]</sup>。

因此，本研究 Ni-W 合金镀层拉伸强度随合金元素 W 含量的演变是样品晶粒尺寸和表面生长缺陷共同作用的结果。当 W 含量较低（小于 1.0at%）时，由于表面粗大沟槽处在变形过程中易发生应力集中，导致镀层强度水平较低，而晶粒尺寸的影响较小，抗拉伸强度基本保持不变；当 W 含量较高（大于 1.0at%）时，样品表面生长缺陷转变为微小孔洞，其在拉伸过程中可以缓解一定程度的局域化变形，同时样品晶粒尺寸减小，进一步促进材料的细晶强化，因此镀层抗拉伸强度达到一个较高的应力水平；随着 W 含量进一步从 1.43at% 增加到 1.87at%，虽然样品晶粒尺寸减小，但由于表面微孔密度增加，样品强度一定程度上决定于微孔等生长缺陷，使得样品在较低应力水平下就发生断裂，限制了抗拉伸强度的提高。

此外，材料的应变硬化能力可以用抗拉强度与屈服强度的比值表示<sup>[35]</sup>，即  $\sigma_{UTS}/\sigma_y$ 。进一步，Ni-W 合

金镀层的应变硬化能力对 W 含量的敏感程度如图 8 所示。随着 W 含量的增加，样品的应变硬化能力随屈服强度的增加有轻微下降，但基本稳定。当 W 含量从 0.22at% 增加到 1.87at% 时，屈服强度从 1.04 GPa 增加到 1.9 GPa，硬化能力保持在 1.17 附近，这与 Giga 等<sup>[36]</sup> Ni-W 镀层的研究结果不同。在他们的研究中，Ni-W 镀层随 W 含量从 15.59 at% 增加到 17.18at%，其屈服强度从 0.9 GPa 增大到 1.1 GPa 时，应变硬化能力从 1.36 减小到 1.15。相比之下，本研究中低屈服强度下的硬化能力虽略有差距，但在接近 1 GPa 的屈服强度变化范围内，样品的硬化能力保持稳定。

样品应变硬化能力随屈服强度的变化与合金元素 W 含量及镀层表面形貌有关。随着 W 含量的增加，样品中溶质原子数量增加，晶粒尺寸减小，晶界分数增加，对位错运动的阻碍增加，硬化能力增大；但样品表面的生长缺陷使得样品屈服后，在较低应力水平就发生了断裂，限制了样品抗拉强度的增加，因此硬化能力降低。这 2 种效应互相竞争，使得 Ni-W 合金镀层样品的硬化能力随屈服强度增加略微有所降低，并未发生明显变化。

利用硬度与屈服强度之间的经验关系式<sup>[3,37,38]</sup>： $H_v=3.8\sigma_y$ ，将本研究中 Ni-W 合金镀层的屈服强度转化为硬度值，与文献中 Ni-W 镀层的维氏硬度结果进行对比，以探讨不同 W 含量下镀层硬度的变化趋势，结果如图 9 所示。发现随着 W 含量的增加硬度值逐渐增大，与 Wasekar 等<sup>[28]</sup>的实验结果类似。但意外的是，本研究中 W 含量接近 2.0at% 的 Ni-W 镀层样品，其硬度值达到了 7~8 GPa，明显高于文献报道中相同合金成分的 Ni-W 镀层硬度<sup>[26,32]</sup>。

此成分下异常的硬度值可能与其特殊的微观组织结构有关，成分接近 2.0at% 时，结构中在一定数量微孔，AFM 结果显示微孔的深度很浅，仅 100 nm 左

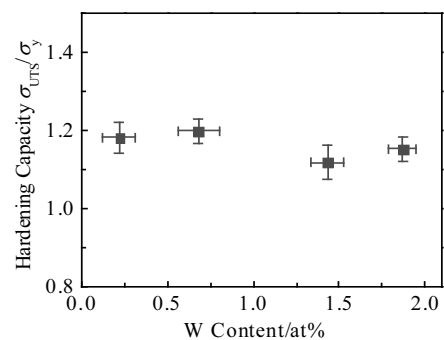


图 8 Ni-W 镀层应变硬化能力随 W 含量的变化关系

Fig.8 Hardening capacity as a function of W content for Ni-W coatings

右。而实验研究<sup>[34]</sup>已表明微孔的存在并非仅对材料的力学性能造成不利的影 响, 反而可以提高材料抵抗变形断裂的能力, 因为微孔处具有较高的应力集中, 因此微孔处微小裂纹和剪切带的进一步增殖可以缓解单个剪切带和裂纹的快速扩展, 进一步提高材料的机械强度。这表明通过样品制备参数的调控和微观组织结构的优化可以有效改善材料的力学性能。

以上结果均表明本实验中镀层的抗拉伸强度对 W 含量的依赖性更强, 而延性对 W 含量的依赖性较弱, 因为总延伸率的变化更依赖于镀层表面缺陷的变化。

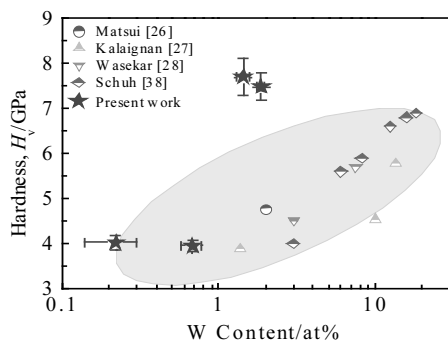


图 9 不同 W 含量 Ni-W 镀层硬度的变化

Fig.9 Hardness of Ni-W coatings as a function of W content

### 3 结 论

1) 随 W 含量增加, Ni-W 合金镀层表面形貌从粗大的棱锥状界面沟槽逐渐转变为均匀分布的微小孔洞, 表面粗糙度和晶粒尺寸也逐渐降低, 且镀层中 Ni(220)衍射峰强度逐渐减弱, 这可能是由于沉积过程中生长机制的转变导致的。

2) Ni-W 合金镀层的抗拉伸强度在 W 含量 1.0at% 左右发生突增, 当 W 含量小于 1.0at% 时, 屈服强度稳定在约 1.0 GPa, 当 W 含量超过 1.0at% 时, 屈服强度增加至约 2.0 GPa 后保持稳定, 但拉伸延性随 W 含量变化不明显。这主要是镀层表面生长缺陷与晶粒尺寸两方面因素共同作用的结果。

3) 随 W 含量增加, Ni-W 合金镀层的屈服强度随之增加, 而样品的应变硬化能力随 W 含量的增加基本保持稳定。这是晶粒尺寸与表面生长缺陷两方面因素互相竞争的结果。

#### 参考文献 References

[1] Detor A J, Schuh C A. *Acta Materialia*[J], 2007, 55 (1): 371  
 [2] Kumar K S, Suresh S, Chisholm M F *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51(2): 387

[3] Rupert T J, Trenkle J C, Schuh C A. *Acta Materialia*[J], 2011, 59 (4): 1619  
 [4] Zhao J T, Zhang J Y, Cao L F *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 132: 550  
 [5] Zhang P, Zhang J Y, Li J *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 76: 221  
 [6] Zhao J T, Zhang J Y, Yuan H Z *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 152: 146  
 [7] Li X G, Cao L F, Zhang J Y *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 151: 87  
 [8] Sasaki H, Kita K, Nagahora J *et al. Materials Transactions-Mater Trans*[J], 2001, 42(8): 1561  
 [9] Jones A R, Hamann J, Lund A C *et al. Plating and Surface Finishing*[J], 2010, 97: 52  
 [10] Anicai L. *Corrosion Reviews*[J], 2007, 25(5-6): 607  
 [11] Wang Zhitao(王志涛), Li Xiumei(李秀梅), Niu Yanling(牛艳玲). *Journal of Tonghua Normal University(通化师范学院学报)*[J], 2012, 33(2): 24  
 [12] Zhou Hongguang(周红光), Xiao Yun(肖云), Gu Huiwen(谷惠文). *Guangdong Chemical Industry(广东化工)*[J], 2011, 38(4): 56  
 [13] Chen Shuang(陈霜), Liu Lei(刘磊), Li Jun(李俊) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2012, 26(5): 114  
 [14] Ong C Y A, Blackwood D J, Li Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 357: 23  
 [15] Wu Y, Chang D, Kim D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 173(2): 259  
 [16] Alimadadi H, Ahmadi M, Aliofkhaezai M *et al. Materials & Design*[J], 2009, 30(4): 1356  
 [17] Darling K A, VanLeeuwen B K, Semones J E *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(13): 4365  
 [18] Zhou Qiongyu(周琼宇), Wang Xiaofen(王小芬), Zhong Qingdong(钟庆东) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报)*[J], 2016, 36(5): 457  
 [19] Sassi W, Dhouibi L, Berçot P *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 117: 443  
 [20] Sassi W, Dhouibi L, Berçot P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(19): 4235  
 [21] Cesiulis H, Baltutiene A, Donten M *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2002, 6(4): 237  
 [22] 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  
 [23] Chen Hao(陈颢), Yang Jianguo(羊建高), Li Jinhui(李金辉) *et al. Nonferrous Metals Science and Engineering(有色金属*

- 科学与工程[J], 2013, 4(5): 28
- [24] Yan Chaoxiong(严朝雄), Wang Juping(王菊平), Xu Zhihua(徐志花) *et al. Journal of Huanggang Normal University(黄冈师范学院学报)*[J], 2013, 33(6): 31
- [25] Shakibi Nia N, Creus J, Feaugas X *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 370: 149
- [26] Matsui I, Yamamoto T, Omura N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 709: 241
- [27] Arunsunai Kumar K, Paruthimal Kalaignan G, Muralidharan V S. *Applied Surface Science*[J], 2012, 259: 231
- [28] Vamsi M V N, Wasekar N P, Sundararajan G. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 319: 403
- [29] Pangarov N A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 1965, 9(1): 70
- [30] Pangarov N A, Vitkova S D. *Electrochimica Acta*[J], 1966, 11(12): 1719
- [31] Hong B, Jiang C H, Wang X J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(16): 7449
- [32] Brooks I, Palumbo G, Hibbard G D *et al. Journal of Materials Science*[J], 2011, 46(24): 7713
- [33] Schuh C A, Nieh T G, Iwasaki H. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(2): 431
- [34] Yamasaki T, Oda N, Matsuoka H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 449-451: 833
- [35] Zhang P, Li S X, Zhang Z F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 62
- [36] Giga A, Kimoto Y, Takigawa Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 55(2): 143
- [37] Dalla Torre F, Van Swygenhoven H, Victoria M. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(15): 3957
- [38] Rupert T J, Schuh C A. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(12): 4137

## Effect of Microalloying Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ni-W Coatings

Cheng Lu, Wang Yaqiang, Zhang Jinyu, Liu Gang, Sun Jun  
(Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The effect of processing technology and microalloying addition on the microstructure and mechanical properties of Ni-W coatings prepared by electrodeposition was studied. The surface morphology, microstructure, and tensile properties of Ni-W coatings were studied with a small W addition of less than 2.0at%. The results show that the Ni-W coatings have a single-phase fcc structure. By increasing the W content, the surface morphology of the coatings varies from the grooves between the coarse pyramid structures to uniformly distributed micropores. At the same time, the intensity of Ni(220) diffraction peak of the coatings is also gradually weakened, with the reduction of surface roughness and the grain size. There is a critical W addition of about 1.0at%, where the yield strength of Ni-W coating increases sharply from ~1.0 GPa at the W addition <1.0at% to ~2.0 GPa at the W addition >1.0at%. However, the tensile elongation is insensitive to the W content, which keep almost unchanged within the studied W addition range. In addition, strain hardening capacity of the coatings is also stable with the W content. In this work, the mechanical properties of Ni-W coating with micro-addition of W are optimized through manipulation of microalloying effect on the surface defect and microstructure.

**Key words:** alloying; Ni-W coating; microstructures; mechanical properties

---

Corresponding author: Wang Yaqiang, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: yaqiangwang@xjtu.edu.cn