

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.08.005

电沉积 Ni-W 纳米晶镀层制备与显微硬度研究

张冰怡¹, 张莎莎^{1,2*}, 姚正军^{1,2}, 亚历山大·莫利亚尔^{1,2}, 刘睿翔¹, 彭琳涵¹,
刘畅¹

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016;

2. 面向苛刻环境的材料制备与防护技术工业和信息化部重点实验室, 南京 210016)

摘要: 采用直流电沉积方法在 Cu 基体表面制备 Ni-W 纳米晶镀层, 研究了电沉积过程中电流密度、pH 值和温度对镀层物相结构和力学性能的影响。结果表明, W 含量和镀层显微硬度随着电流密度和温度的增加而逐渐增加。对电沉积层进行不同温度下的真空热处理, 研究了热处理温度对 Ni-1.3%W 和 Ni-29%W 两种合金镀层晶粒尺寸和硬度的影响, 发现 W 含量的增加显著抑制了镀层的晶粒粗化过程。在固溶强化效应的作用下, Ni-29%W 热处理前的显微硬度明显高于 Ni-1.3%W。经过 200 °C 真空热处理后 Ni-1.3%W 显微硬度显著增加并高于 Ni-29%W, 这可能是固溶 Ni 里的 W 发生扩散和偏析, 钉扎晶界引起的。合金在较高温度真空热处理后出现显微硬度下降主要是由于晶粒粗化引起的。

关键词: 电沉积; Ni-W 纳米晶; 热处理; 晶粒尺寸; 显微硬度

中图分类号: TG146.1+5 **文献标识码:** A

Preparation and Microhardness of Electrodeposited Ni-W Nanocrystalline Coatings

ZHANG Bingyi¹, ZHANG Shasha^{1,2*}, YAO Zhengjun^{1,2}, OLEKSANDR Moliar^{1,2},
LIU Ruixiang, PENG Linhan, LIU Chang

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Key Laboratory of Material Preparation and Protection Technology for Harsh Environment, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 210016, China)

Abstract: In present study, the Ni-W nanocrystalline coating was prepared on the surface of Cu substrate by direct current electrodeposition. The effect of current density, pH value and temperature on the phase structure and mechanical properties of the coating were studied. The results show that the tungsten concentration and the micro-hardness of the coating increase with the increase of current density and temperature. At the same time, heat treatment in vacuum was carried out on the electrodeposited films at different temperatures, and the influence of heat treatment temperature on the grain size and hardness of

收稿日期: 2019-03-29

修回日期: 2019-04-27

通信作者: 张莎莎, email: s.zhang@nuaa.edu.cn

基金项目: 大学生创新训练计划项目(201810287052), 面向苛刻环境的材料制备与防护技术工业和信息化部重点实验室开放课题基金资助项目(No.56XCA17006)

the Ni-1.3%W and Ni-29%W alloy coatings was studied. It is found that the increase of the tungsten concentration significantly inhibits the grain coarsening process. Under the effect of solid solution strengthening, the micro-hardness of Ni-29%W before heat treatment is significantly higher than that of Ni-1.3%W. After heat treatment at 200 °C, the microhardness of the Ni-1.3%W alloy increases significantly, which is higher than that of Ni-29%W. This is probably due to the diffusion and segregation of tungsten in the solid solution of nickel, leading to the pinning of grain boundaries. The microhardness starts to decrease at high temperature, which is due to the coarsening of the grain size.

Keywords: electrodeposition; Ni-W nanocrystalline; heat treatment; grain size; microhardness

Ni-W合金由于其高熔点、高硬度、高耐磨耐蚀性及较好的抗高温氧化性能和绿色安全等优异的性能,而在轴承、气缸、活塞和铸造模具、石油管道等方面有着重要的应用潜力^[1-7],还可以作为钛的代用品在许多医疗器件上使用^[8]。用电沉积方法制备出的电沉积Ni-W纳米晶合金除了具备常规Ni-W合金的优异性能,还具有纳米材料本身自有的许多优异性能^[2,9]。

纳米晶材料的力学性能与材料的成分、微观结构有着重要的联系,通常满足传统的H-P关系: $\sigma_s = \sigma_i + Kd^{-1/2}$ ^[10]。但在电沉积金属Ni的纳米晶的实验中,对其硬度研究发现,在晶粒尺寸小于30 nm时,纳米晶的硬度随晶粒尺寸减小而增长的幅度变得缓慢,晶粒尺寸小于10 nm时,硬度随着晶粒尺寸的减小而下降。当晶粒尺寸为10 nm时,硬度达到最大,约650 Hv^[9,11-12]。

热处理对调控合金的晶粒尺寸和合金元素分布有着重要作用。卢柯等在Ni-Mo体系的研究中发现,通过热处理后Mo元素的偏析和钉扎可以实现Ni-Mo合金在晶粒尺寸较小时,合金具有超高的硬度^[13]。而W与Mo属于同一主族,最外层电子数相等,原子半径也很接近,有关Ni-W合金镀层的热处理过程的组织结构、硬度变化及合金元素W的变化研究并不多。本实验通过电沉积方法制备Ni-W纳米晶合金,研究沉积参数对于合金镀层性能和结构的影响,并对其进行热处理,对晶粒尺寸和硬度的变化及两者关系进行了分析。

1 实验方法

实验采用直流电源来进行电沉积实验,镀液由硫酸镍、钨酸钠和柠檬酸组成,NiSO₄·6H₂O的浓度为15 g/L,Na₂WO₄·2H₂O的浓度为30 g/L,C₆H₈O₇·

H₂O的浓度为60 g/L。沉积时间为1 h。分别改变pH、电流密度和温度三个实验参数进行Ni-W纳米晶合金镀层的微观调控,获得不同晶粒尺寸大小和物质组成的Ni-W纳米晶合金镀层。

电沉积实验为双面电沉积,在10 mm×10 mm的薄Cu板上进行,阴、阳极分别为纯Cu片、Ni片。镀层热处理在真空热处理炉中进行(真空度>1×10⁻⁴ Pa),以5 °/min的加热速率加热到指定温度(100 °C、200 °C、300 °C、400 °C、500 °C),保温1 h,然后随炉冷却至室温。对Ni-W纳米晶合金沉积层进行性能和组织测试:X射线衍射分析采用Cu靶,石墨单色器,管电压40 kV,管电流80 mA,扫描速度为6 deg/min;计算晶粒尺寸使用谢乐公式: $d = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$ ^[2,4];硬度测试使用维氏硬度计,加载100 g,保载时间30 s;利用SEM(日本电子(JEOL)JSM-6360型)观察镀层形貌;通过EDS分析镀层中合金元素W的含量。

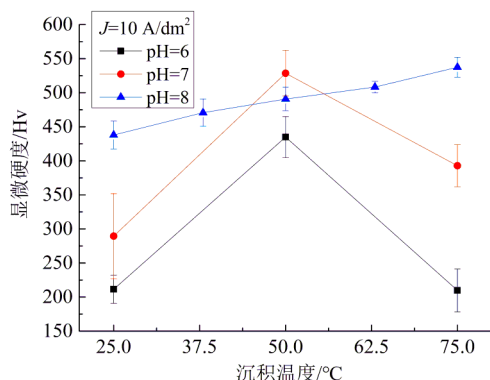
2 实验结果与讨论

2.1 电沉积工艺参数对Ni-W镀层显微硬度的影响

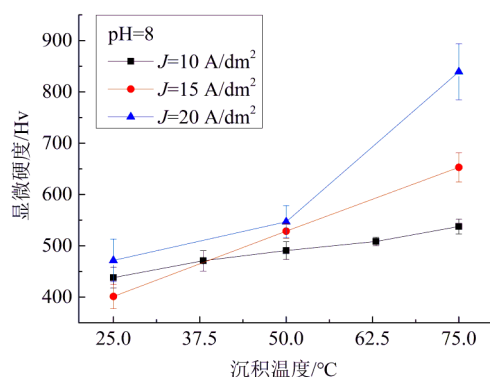
对不同电沉积参数下得到的电沉积进行显微硬度分析,如图1(a)和(b)所示。由图1(a)分析可知,电流密度保持不变,pH=8时,镀层的硬度随着温度的增高而逐渐增高;而在pH=6和pH=7时,镀层硬度在中温时存在峰值。由图1(b)可知,当pH值固定时,随着温度的升高和电流密度的增大,镀层显微硬度逐渐增大。

2.2 Ni-W合金镀层中W含量随电沉积温度的变化

通过EDS分析得到Ni-W合金镀层中W含量随电沉积温度的变化,如图2所示。可以看出,在



(a) 不同 pH 值时 Ni-W 合金镀层硬度随电沉积温度的变化



(b) 不同电流密度时 Ni-W 合金镀层硬度随电沉积温度的变化

图1 pH值和电流密度对Ni-W合金镀层硬度的影响

pH值和电流密度一定时, Ni-W合金的W含量也随温度升高而升高, 即Ni-W合金的显微硬度随着W含量的增加而增加。研究表明, 这是因为当镀层中W含量提高时, 合金发生晶格畸变的程度随之增大, 位错产生移动时受到的阻力也随之增大, 因而导致合金的显微硬度提高^[2,14]。

2.3 Ni-W镀层的表征分析

根据正交试验分别选择不同电流密度和不同电沉积温度下的样品进行X射线衍射分析, 如图3(a)和(b)所示。图3(a)中1~3号试样对应参数为pH=8, $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $J=10\text{ A/dm}^2$ 、 15 A/dm^2 、 20 A/dm^2 , 图3(b)中4~7号试样对应参数分别为pH=8, $J=10\text{ A/dm}^2$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由图可知, 图3(a)中 $J=20\text{ A/dm}^2$ 试样的三个衍射峰分别为 $2\theta_1=44.272^{\circ}$, $2\theta_2=51.718^{\circ}$, $2\theta_3=76.012^{\circ}$, 纯金属Ni的三个衍射峰位分

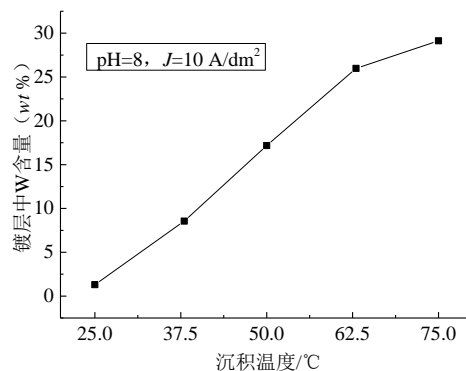


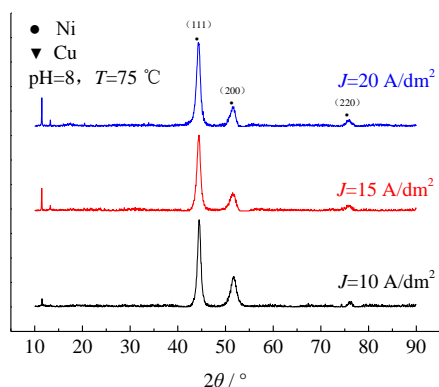
图2 Ni-W镀层中W含量随电沉积温度的变化

别为 $2\theta_1=44.62^{\circ}$, $2\theta_2=51.94^{\circ}$, $2\theta_3=76.14^{\circ}$, 纯金属W的三个衍射峰位分别为 $2\theta_1=40.26^{\circ}$, $2\theta_2=58.36^{\circ}$, $2\theta_3=73.38^{\circ}$ 。可以看出, Ni-W纳米晶合金的峰位接近纯金属Ni的峰位, 表明Ni-W合金是以Ni为溶剂, W为溶质的置换固溶体^[8-9,11-12]。Ni和W的原子半径分别为0.120 nm和0.137 nm, 形成固溶体时会造成局部晶格畸变, 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^[3,8,10], 图中 $J=10\text{ A/dm}^2$ 试样的三个衍射峰分别为 $2\theta_1=44.456^{\circ}$, $2\theta_2=51.718^{\circ}$, $2\theta_3=76.072^{\circ}$, 与 $J=20\text{ A/dm}^2$ 试样的衍射峰位置相比, 2θ 角向偏低方向移动减少, 这是固溶原子W含量减少晶格畸变影响减少的结果。分析图3(b)可以得知, 随着温度的升高, 合金镀层的衍射峰逐渐宽化、矮化, 2θ 角向偏低方向移动增加。

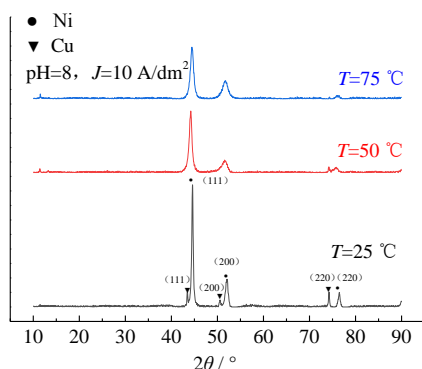
2.4 热处理对Ni-W镀层显微硬度的影响

对电沉积制备得不同W含量的纳米晶镀层进行真空热处理, 加热保温温度分别为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。Ni-29%W、Ni-1.3%W两组样品的电沉积参数分别为pH=8, $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $J=10\text{ A/dm}^2$ 、pH=8, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $J=10\text{ A/dm}^2$ 。图4显示了不同W含量的合金镀层在热处理前后的硬度变化趋势。Ni-29%W纳米晶合金镀层热处理前的显微硬度明显高于Ni-1.3%W的显微硬度, 证明固溶强化效应随着合金元素W含量的增加而增加。

随W含量增加, 晶粒尺寸逐渐减小。当晶粒尺寸较大时, 主要的塑性变形方式为变形诱导晶粒粗化, 晶粒尺寸小于10 nm时, 塑性变形通过类似机械驱动晶界迁移和晶粒旋转的晶界介导过程发生^[13]。Ni-1.3%W合金镀层在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空加热后硬度大幅



(a) 不同电流密度



(b) 不同电沉积温度

图3 Ni-W镀层的XRD图

度提高,达到689 Hv的峰值。合金通过真空热处理工艺显微硬度逐渐增加可能由于热处理过程中固溶原子W发生了重新分布并对晶界产生了钉扎效果^[13]。Ni-29%W合金在100 °C~300 °C热处理后平均晶粒尺寸为7.4 nm,热处理后,W元素在晶界处

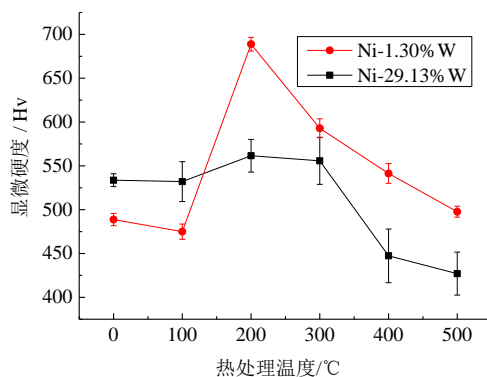
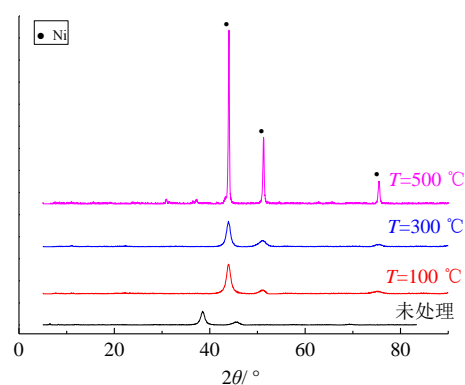


图4 合金镀层的硬度随热处理温度的变化

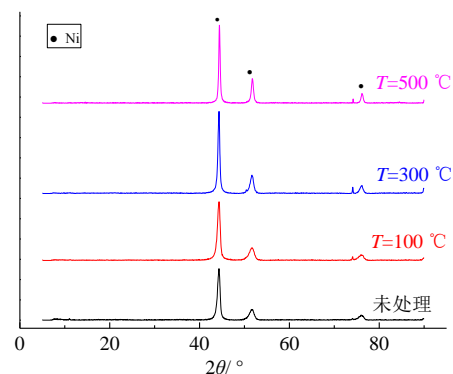
偏析,晶界趋于稳定,主要的塑性变形过程由晶界介导变成了扩展位错的产生,因而热处理后硬度没有出现大幅度的增加。随着热处理温度继续增加,晶粒逐渐长大,硬度逐渐降低。根据H-P关系,合金镀层晶粒的粗化引起了硬度降低。

2.5 热处理对Ni-W镀层组织结构的影响

利用XRD分析Ni-W纳米晶合金镀层热处理前后的结构变化,如图5所示。图5(a)中可看到未



(a) Ni-29%W



(b) Ni-1.3%W

图5 不同真空热处理温度下Ni-W合金的XRD图

处理样品中大量的W固溶引起主峰的大幅左偏,热处理后固溶原子W在晶界处重新排布,畸变减少。将图5与图3进行对比分析可知,热处理没有改变镀层的物相结构,合金元素W仍以固溶态存在于面心立方结构的Ni中。图6显示W的质量分数分别为29%和1.3%两组样品的晶粒尺寸随热处理温度的变化趋势。Ni-1.3%W合金镀层在200 °C时晶粒

开始长大,而Ni-29%W合金镀层在400℃时晶粒才开始粗化,说明W含量增加有效抑制了晶粒粗化,Ni-W纳米晶合金镀层的热稳定性也随之增加。

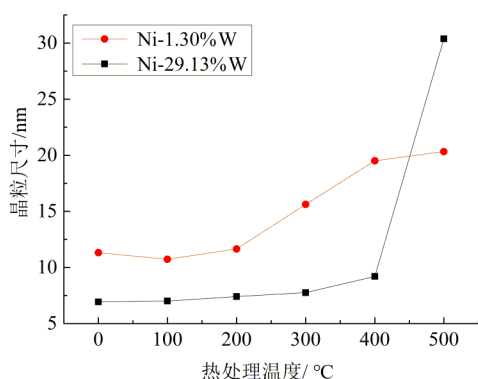


图6 合金镀层的晶粒尺寸随热处理温度的变化

2.6 晶粒尺寸和硬度关系

分析图4和图6可知,热处理前,晶粒尺寸小显微硬度高,热处理到达临界温度后,晶粒粗大而硬度下降,符合传统的H-P关系。Ni-1.3%W合金镀层在200℃的加热条件下,由于W元素的钉扎作用,晶粒尺寸由11.47 nm略微增长至11.65 nm,而硬度由496 Hv大幅度增长至689 Hv。Ni-29%W合金在100℃~300℃热处理后,晶粒尺寸几乎没有变化,而因W元素的偏析使得塑性变形过程发生改变,硬度保持稳定。通过对不同尺寸下的纳米晶合金进行热处理,可以通过溶质原子发生偏析钉扎晶界而使合金的硬度显著提高,从而有望在临界晶粒尺寸时不出现反H-P关系。

3 结论

(1) pH值固定时,随着温度的升高和电流密度的增大,镀层显微硬度逐渐增大。随着W含量的增加,固溶强化效应增加,镀层的显微硬度随着W含量的增加而增加。合金镀层硬度最高可达543 Hv。

(2) XRD图像分析表明Ni-W合金是以Ni为溶剂,W为溶质的置换固溶体。W含量随着电流密度和温度的增加而逐渐增加。W含量的增加提高了合金镀层热稳定性且有效抑制了晶粒的粗化。

(3) 热处理前Ni-29%W镀层的显微硬度明显高于Ni-1.3%W镀层。但是经过200℃热处理后Ni-1.3%W显微硬度高于Ni-29%W并出现峰值,达

到689 Hv。随着热处理温度继续增加,显微硬度由于晶粒粗化而逐渐降低。通过对不同尺寸的纳米晶合金镀层进行热处理,可以达到通过调控溶质元素偏析、钉扎晶界调控合金硬度的目的。

参考文献

- [1] 李林超,胡会利,刘爽.硫酸盐体系电沉积镍钨合金工艺研究[J].表面技术,2017,46(7):85-90.
- [2] 吴化,韩双,吴一.电沉积方法制备纳米晶Ni-W合金工艺研究[J].表面技术,2009,38(2):65-69.
- [3] 舒霞,吴玉程,史成武,等.电沉积Ni-W合金纳米晶的组织与性能[J].有色金属,2006,(58):31-35.
- [4] 吴玉程,舒霞,李云,等.电沉积Ni-W合金纳米晶镀层组织形貌与显微硬度[J].机械工程学报,2007,43(12):69-73.
- [5] 李晓闲,刘美霞,张雪辉,等.热处理对Ni-W-Co复合镀层组织及性能的影响[J].有色金属科学与工程,2017,8(5):115-120.
- [6] 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.
- [7] 陈颖,羊建高,李金辉,等.电沉积钨基合金镀层工艺研究[J].有色金属科学与工程,2013,4(5):28-32.
- [8] 吴玉程,舒霞,郑玉春,等.Ni-W纳米晶合金电沉积工艺条件的研究[J].电镀与涂饰,2004,23(4):000018-21.
- [9] 于杰.电沉积纳米镍的制备及力学和耐腐蚀性能研究[D].吉林:吉林大学,2007:12-13.
- [10] 陶杰,姚正军,薛峰.材料科学基础[M].北京:化学工业出版社,2006:429-430.
- [11] 杨建明,朱荻,雷卫宁.电沉积法制备纳米晶材料的研究进展[J].材料保护,2003,36(4):1-4.
- [12] 舒霞.电沉积镍基合金纳米晶及组织结构与性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2004:9-10.
- [13] Hu J, Shi Y N, Sauvage X, et al. Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nanograined metals[J]. Science, 2017, 355 (6331): 1292-1296.
- [14] 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.
- [15] Hou K H, Chang Y F, Chang S M, et al. The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni - W alloy coatings[J]. Thin Solid Films, 2010, (518):7535-7540.