

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.11.003

紫铜电沉积 Zn-Ni-W 合金镀层的耐腐蚀与机械性能

郭伟¹, 李桐^{2*}

(1. 河南工业和信息化职业学院, 河南 焦作 454000; 2. 郑州大学 机械工程学院, 河南 郑州 450066)

摘要: 采用含有钨酸钠的镀液, 通过电沉积将 W 元素引入 Zn-Ni 合金镀层中, 以期获得具有优良耐腐蚀与机械性能的 Zn-Ni-W 合金镀层。研究了钨酸钠浓度对 Zn-Ni-W 合金镀层的表面形貌、成分、相结构、耐腐蚀性能、硬度、耐磨性能以及弹性恢复性能的影响。结果表明: 添加适量钨酸钠制备的 Zn-Ni-W 合金镀层晶粒类似花蕊状, 以缠绕形式结合紧密起到强化效果, 其耐腐蚀性能、硬度、耐磨性能和弹性恢复性能相比于 Zn-Ni 合金镀层提高, 但 Zn-Ni-W 合金镀层的物相组成与 Zn-Ni 合金镀层相同。当钨酸钠浓度为 35 g/L 时, 由于电沉积 Zn-Ni-W 合金镀层过程中引起较大程度晶格畸变, 致使晶粒呈花蕊状缠绕结合更紧密, 起到较好的强化效果。该镀层具有最低的腐蚀电流密度 $9.74 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 对紫铜基体的防护效率达到 98.4%, 硬度达到 378.2 HV, 较 Zn-Ni 合金镀层提高约 160 HV, 还表现出优良的耐磨性能和弹性恢复性能。

关键词: Zn-Ni-W 合金镀层; 钨酸钠浓度; 耐腐蚀性能; 耐磨性能; 弹性恢复性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Corrosion resistance and mechanical properties of Zn-Ni-W alloy coatings electrodeposited on red copper

Guo Wei¹, Li Tong^{2*}

(1. Henan College of Industry & Information Technology, Jiaozuo 454000, China; 2. College of Mechanical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450066, China)

Abstract: In order to obtain a Zn-Ni-W alloy coating with excellent corrosion resistance and mechanical properties, W element was introduced into the Zn-Ni alloy coating *via* electrodeposition from the plating solution containing sodium tungstate. The effect of sodium tungstate concentration on the surface morphology, composition, phase structure, corrosion resistance, hardness, wear resistance and elastic recovery properties of Zn-Ni-W alloy coating was investigated. The results show that the Zn-Ni-W alloy coating prepared by adding an appropriate amount of sodium tungstate has flower-like grains and is tightly bonded in the form of winding playing a strengthening effect. The corrosion resistance, hardness, wear resistance and elastic recovery properties of Zn-Ni-W alloy coating are better than those of Zn-Ni alloy coating, but the phase composition of Zn-Ni-W alloy coating is the same as that of Zn-Ni alloy coating. When the sodium tungstate concentration is 35 g/L, the electrodeposition process of Zn-Ni-W alloy coating causes a large degree of lattice distortion, resulting in winding staminal and tighter binding of the grains, which plays a better strengthening effect. The Zn-Ni-W

收稿日期: 2022-12-24

修回日期: 2023-01-08

作者简介: 郭伟(1982—), 硕士, 副教授, 主要研究方向为机械材料、表面工程, email: Henan_edu@126.com

通信作者: 李桐(1984—), 博士, 副教授, 主要研究方向为功能材料、机电工程, email: li18916550@126.com

基金项目: 河南省重点研发与推广专项项目(202102310204)

alloy coating has the lowest corrosion current density of $9.74 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, and the protection efficiency on red copper matrix reaches 98.4%. The hardness of the Zn-Ni-W alloy coating reaches 378.2 HV, which is about 160 HV higher than that of Zn-Ni alloy coating, and it also shows excellent wear resistance and elastic recovery properties.

Keywords: Zn-Ni-W alloy coating; concentration of sodium tungstate; corrosion resistance; wear resistance; elastic recovery performance

Zn-Ni 合金镀层以其优良的耐腐蚀性能在航空航天、汽车、船舶等行业中得到成功应用^[1-2]。然而,恶劣环境条件对 Zn-Ni 合金镀层的耐腐蚀及其它性能提出了更高要求。在此背景下,有学者尝试引入第三种元素以期进一步提高 Zn-Ni 合金镀层的耐腐蚀性能,同时赋予 Zn-Ni 合金镀层某些特殊性能。刘军松等^[3]向镀液中添加次亚磷酸钠,通过电沉积引入 P 元素制备出 Zn-Ni-P 合金镀层。实验结果表明,Zn-Ni-P 合金镀层的耐腐蚀性能较 Zn-Ni 合金镀层明显提高。卢帅等^[4]在 Zn-Ni 合金镀层中引入 Mn 元素获得 Zn-Ni-Mn 合金镀层,研究发现 Zn-Ni-Mn 合金镀层表现出更好的耐腐蚀性能。Bhat 等^[5]采用含有硫酸锌、硫酸钴和硫酸镍等成分的镀液制备出 Zn-Ni-Co 合金镀层,研究发现 Zn-Ni-Co 合金镀层的性能较 Zn-Ni 合金镀层明显提高。Oliveira 等^[6]通过电沉积在 Zn-Ni 合金镀层中分别引入 Fe 元素、Co 元素,实验结果表明,引入 Fe 元素制备的 Zn-Ni-Fe 合金镀层硬度较高,而引入 Co 元素制备的 Zn-Ni-Co 合金镀层表现出更好的耐腐蚀性能。董鹏等^[7]向镀液中添加镧盐,通过电沉积引入 La 元素制备出 Zn-Ni-La 合金镀层,研究发现引入 La 元素能明显提高镀层耐腐蚀性能。

总结国内外学者的研究成果得知,引入第三种元素能进一步提高 Zn-Ni 合金镀层的耐腐蚀性能。W 具有相当高的硬度、抗拉强度以及优良的稳定性、耐腐蚀和耐磨性能,通过电沉积可以使 W 与 Fe、Ni 或 Co 元素共同析出形成合金镀层,表现出优良的综合性能,因此受到许多关注^[8-12]。假如通过电沉积将 W 元素引入 Zn-Ni 合金镀层中,有望在保持 Zn-Ni 合金镀层优良耐腐蚀性能的同时提高其机械性能,从而扩大 Zn 合金镀层的应用范围。但目前关于 Zn 合金镀层机械性能的研究鲜见报道,本文开展这方面研究具有创新性和参考价值。

1 实验

1.1 基体前处理

50 mm×24 mm×1 mm 的紫铜板作为基体,打磨后浸在体积分数 10% 的盐酸中腐蚀活化 2 min,去除基体表面的氧化层。然后交替使用无水乙醇和去离子水清洗基体,吹干后放在干燥箱中备用。

1.2 电沉积 Zn-Ni-W 合金镀层

将前处理后紫铜试样作为阴极,纯锌板作为阳极,两者的间距设定 3 cm。使用自制的试验装置,通过水浴加热使镀液温度维持在 $50 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$,镀液主要成分为:硫酸镍 35 g/L、氯化锌 20 g/L、钨酸钠 10~50 g/L、柠檬酸氢二铵 85 g/L、硼酸 40 g/L、硫酸钠 25 g/L。设置恒定电流密度 2 A/dm^2 ,电沉积 80 min 停止。实验过程中只改变镀液中钨酸钠浓度(分别为 10 g/L、20 g/L、35 g/L、50 g/L),制备 4 个 Zn-Ni-W 合金镀层试样。另外,采用不含钨酸钠的镀液(主要成分为硫酸镍 35 g/L、氯化锌 20 g/L、柠檬酸氢二铵 85 g/L、硼酸 40 g/L、硫酸钠 25 g/L),在 $50 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 2 A/dm^2 条件下电沉积 80 min 制备 1 个 Zn-Ni 合金镀层试样作对比。

1.3 性能测试

使用 MERLIN Compact 型扫描电镜观察紫铜基体、Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的表面形貌,并用 INCA X-max80 型能谱仪分析 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层成分。

使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪并借助于 Jade 软件对 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层进行相结构分析,加速电压设定 40 kV,电流为 40 mA,从 30° 扫描至 90° ,步长为 0.02° 。

使用 Autolab 型电化学工作站测试紫铜基体、Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层在常温、质量分数 3.5% 氯化钠溶液中的极化曲线,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,不同试样

作为工作电极。三电极体系浸在氯化钠溶液中达到稳定开路电位状态后,以1 mV/s恒定速率扫描获得极化曲线。采用塔菲尔外推法拟合极化曲线测试数据得到腐蚀电位和腐蚀电流密度等电化学参数,并根据文献[13]给出的公式计算Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层对紫铜基体的防护效率。

使用MV-TEST1000型显微硬度计测定紫铜基体、Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的硬度,载荷设定0.245 N,保持时间为15 s。每个试样都测5个点,结果取平均值。测试前对每个试样进行轻度抛光、清洗和吹干处理,尽可能消除试样表面状况差异对测试结果的干扰。

使用CSM型摩擦磨损试验机测试紫铜基体、Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层在无润滑条件下的耐磨性能,对磨件为GCr15钢球,测试过程的参数设置如下:往复摩擦模式,行程12 mm,法向载荷3 N,摩擦速度50 mm/s,摩擦时间8 min。实验结束后将试样浸在无水乙醇中超声波清洗,吹干后使用扫描电镜观察磨痕形貌并测量磨痕宽度,进而评价紫铜基体、Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的耐磨性能。

使用Nano Indenter型纳米压痕仪通过自动控制加载和卸载过程获得紫铜基体、Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的载荷-位移曲线,压头材质为金刚石,最大载荷设定30 mN。测试前对每个试样进行轻度抛光、清洗和吹干处理,尽可能消除试样表面状况差异对测试结果的干扰。根据残余压痕深度及卸载过程中压痕深度恢复率[(最大压痕深度-残余压痕深度)/最大压痕深度]评价紫铜基体、Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的弹性恢复性能。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌和成分分析

图1为紫铜基体、Zn-Ni镀层及不同Zn-Ni-W镀层的表面形貌。如图1(a)所示,前处理后紫铜基体表面氧化层被去除,只形成一些不规则坑洞,这可以保证镀层与紫铜基体紧密结合。结合图1(b)~1(f)可知,Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的均匀性以及对其基体覆盖性都很好,但它们的形貌特征存在差异。Zn-Ni合金镀层的晶粒呈棱角尖锐的块状,无规律堆积形成一些孔洞。添加适量钨酸钠

制备的Zn-Ni-W合金镀层晶粒形态及结合方式明显不同于Zn-Ni合金镀层,孔洞缺陷也减少。随着钨酸钠浓度从10 g/L增至35 g/L,Zn-Ni-W合金镀层的晶粒都类似花蕊状,以缠绕形式紧密结合,孔洞缺陷减少,致密性相比于Zn-Ni合金镀层逐步改善。然而,当钨酸钠浓度达到50 g/L,Zn-Ni-W合金镀层的晶粒呈颗粒状团簇,存在较多孔洞和微裂纹。

结合电沉积机理分析,W依靠Ni诱导实现共沉积,由于原子半径存在差异,在共沉积过程中W原子占据Ni晶格格点位置会造成晶格扭曲和胀大引起晶格畸变^[14-15],导致结晶位错塞积逐渐形成新形态晶粒。新形态晶粒以缠绕形式结合紧密,弥补了孔洞缺陷。在钨酸钠浓度增加的情况下,较多W依靠Ni诱导实现共沉积,在共沉积过程中W原子进入Ni晶格中可能引起较大程度晶格畸变,导致形成新形态晶粒并且缠绕结合紧密。然而,在钨酸钠浓度过高的情况下,一部分钨酸盐可能伴随着沉积过程夹杂在镀层中,降低了沉积效率导致析氢副反应加剧,镀层中逐渐形成较多孔洞和微裂纹。另外,钨酸钠浓度过高的情况下对Zn-Ni-W合金镀层结晶过程造成较大影响,W依靠Ni诱导实现共沉积的效率降低,晶格畸变程度弱,导致Zn-Ni-W镀层结构较疏松。

表1为Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的成分。由表1可知,在Zn-Ni合金镀层中检测到Zn、Ni、C和O四种元素,而在不同Zn-Ni-W合金镀层中都检测到Zn、Ni、W、C和O五种元素。其中,C和O元素是试样表面轻度氧化以及发生物理吸附引入,扣除这两种元素,得知Zn-Ni合金镀层的成分为Zn和Ni元素,不同Zn-Ni-W合金镀层的成分均为Zn、Ni和W元素。改变钨酸钠浓度对Zn-Ni-W合金镀层中各元素质量分数有一定影响。随着钨酸钠浓度从10 g/L增至50 g/L,W元素质量分数升高,伴随着Zn元素质量分数降低,而Ni元素质量分数变化幅度不大。W元素质量分数升高一方面是由于镀液中钨酸根离子增多的情况下依靠Ni诱导实现共沉积的W增多,另一方面是由于伴随着沉积过程夹杂在镀层中的钨酸盐增多。由于W依靠Ni诱导实现共沉积,而Zn与Ni属于异常共沉积,即Zn优先于Ni沉积,在W沉积过程活跃且沉积量逐渐增多的情况下,相当于Zn沉积过程被抑制,导致Zn-Ni-W合金镀层中Zn质量分数降低。

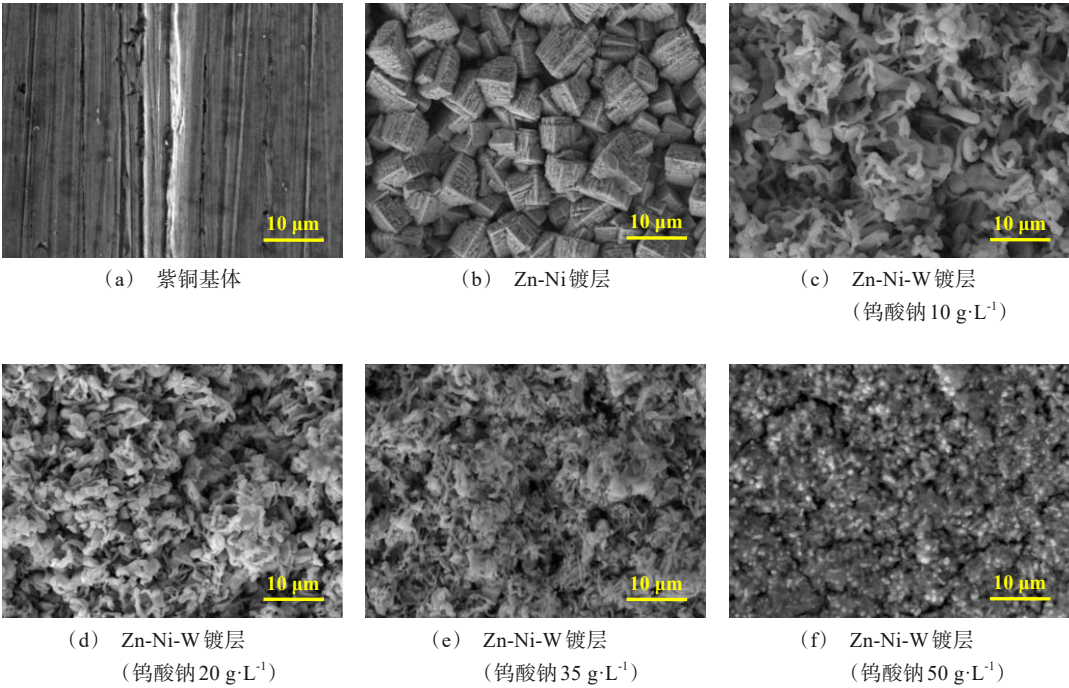


图 1 紫铜基体、Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of red copper matrix, Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings

表 1 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的组成
Tab.1 Composition of Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings

镀层	元素质量分数/%				
	Zn	Ni	W	C	O
Zn-Ni 合金镀层	83.82	8.52	—	3.57	4.09
Zn-Ni-W 合金镀层 (钨酸钠 10 g·L ⁻¹)	78.94	8.49	2.37	4.08	6.12
Zn-Ni-W 合金镀层 (钨酸钠 20 g·L ⁻¹)	76.37	8.38	4.05	5.36	5.84
Zn-Ni-W 合金镀层 (钨酸钠 35 g·L ⁻¹)	74.51	8.46	6.61	5.90	4.52
Zn-Ni-W 合金镀层 (钨酸钠 50 g·L ⁻¹)	72.73	8.61	9.20	5.68	3.78

2.2 相结构分析

图 2 为 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的 XRD 衍射图谱。根据衍射图谱分析得知, Zn-Ni 合金镀层含有单质 Zn 相和 Ni₅Zn₂₁ 相, 呈现晶态结构特征。不同 Zn-Ni-W 合金镀层也含有单质 Zn 相和 Ni₅Zn₂₁ 相, 但未出现与 W 相关的物相。由此推断: W 固溶在 Ni 晶格中形成以 Ni 为溶剂、W 为溶质的置换型固溶体结构。研究表明, 置换型固溶体容易引起晶格畸变, 导致形成新形态晶粒。

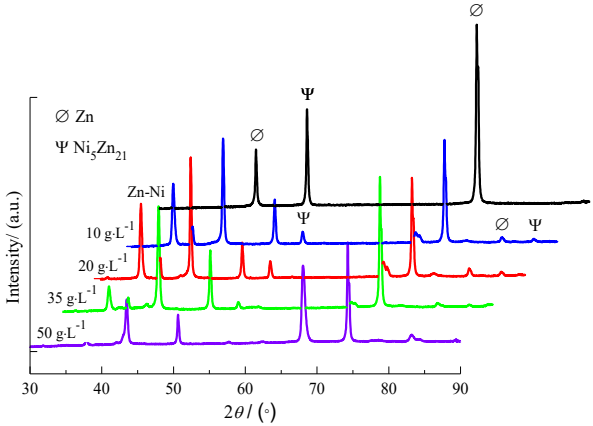


图 2 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings

2.3 耐腐蚀性能分析

图 3 为紫铜基体、Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的极化曲线, 根据极化曲线拟合得到的电化学参数见表 2。由表 2 可知, Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的腐蚀电位较紫铜基体明显正移, 腐蚀电流密度有不同程度降低, 这表明 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层都能抑制紫铜基

体腐蚀。进一步比较发现,不同 Zn-Ni-W 合金镀层的耐腐蚀性能存在差异,腐蚀电流密度随着钨酸钠浓度增加呈现先降低后增加的趋势。这是由于改变钨酸钠浓度导致 Zn-Ni-W 合金镀层的致密性逐步改善然后降低,结晶缺陷先减少后增多,阻挡腐蚀介质及抑制腐蚀反应能力先增强后减弱。当钨酸钠浓度为 35 g/L 时,Zn-Ni-W 合金镀层具有最低的腐蚀电流密度 $9.74 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,与紫铜基体相比降低了近两个数量级,与 Zn-Ni 合金镀层相比降低了近一个数量级,表现出优异的耐腐蚀性能。这是由于钨酸钠浓度为 35 g/L 时制备的 Zn-Ni-W 合金镀层晶粒呈花蕊状缠绕结合紧密,孔洞缺陷少,其致密性较好,能有效的阻挡腐蚀介质并增大腐蚀过程阻力,从而表现出较弱腐蚀倾向。

然而,当钨酸钠浓度达到 50 g/L,Zn-Ni-W 合金镀层的腐蚀电流密度增加至 $7.36 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,高于 Zn-Ni 合金镀层的腐蚀电流密度,表明其耐腐蚀性能变差。这是由于在钨酸钠浓度过高情况下制备的 Zn-Ni-W 合金镀层存在一些裂纹,腐蚀介质容易渗透到镀层内部,导致腐蚀反应加快且腐蚀程度严重。

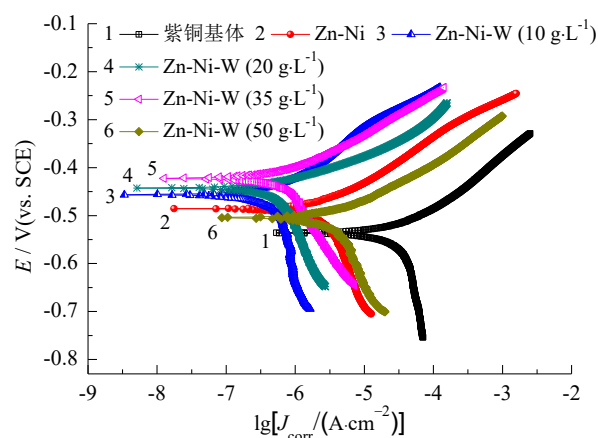


图3 紫铜基体、Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of red copper matrix, Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings

图4为 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层对紫铜基体的防护效率。由图4可知,改变钨酸钠浓度导致不同 Zn-Ni-W 合金镀层对紫铜基体的防护效率存在差异。随着钨酸钠浓度从 10 g/L 增至 35 g/L,防护效率从 94.2% 提高到 98.4%。这是由于在钨酸钠浓度增加情况下制备的 Zn-Ni-W 合金镀层

表2 极化曲线拟合结果

Tab.2 Fitting results of polarization curves

试样	腐蚀电位/ V(vs. SCE)	腐蚀电流密度/ ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
紫铜基体	-0.536	6.06×10^{-5}
Zn-Ni 合金镀层	-0.485	3.51×10^{-6}
Zn-Ni-W 合金镀层 (钨酸钠 10 g·L ⁻¹)	-0.456	2.08×10^{-6}
Zn-Ni-W 合金镀层 (钨酸钠 20 g·L ⁻¹)	-0.442	1.14×10^{-6}
Zn-Ni-W 合金镀层 (钨酸钠 35 g·L ⁻¹)	-0.423	9.74×10^{-7}
Zn-Ni-W 合金镀层 (钨酸钠 50 g·L ⁻¹)	-0.504	7.36×10^{-6}

致密性逐步改善,孔洞缺陷减少,有效地阻挡腐蚀介质并抑制腐蚀发展,从而对紫铜基体起到良好的防护作用。然而,当钨酸钠浓度达到 50 g/L,Zn-Ni-W 合金镀层对紫铜基体的防护效率仅为 87.9%,低于 Zn-Ni 合金镀层的防护效率。这是由于在钨酸钠浓度过高情况下制备的 Zn-Ni-W 合金镀层存在一些裂纹,阻挡腐蚀介质及抑制腐蚀反应能力下降,导致镀层对紫铜基体的防护作用减弱。

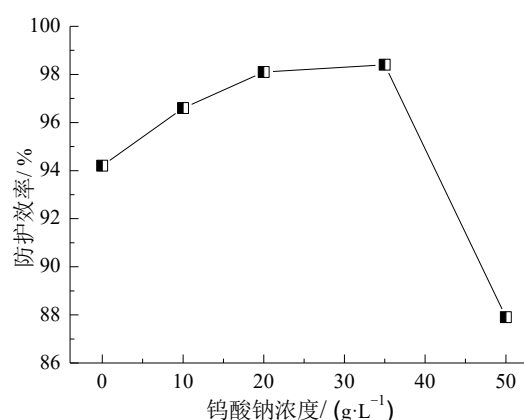


图4 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层对紫铜基体的防护效率

Fig.4 Protective efficiency of Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings on red copper matrix

2.4 硬度和耐磨性能分析

图5为 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的硬度。硬度反映材料抵抗局部塑性变形能力^[16-17],是材料的机械性能指标之一。一般情况下,硬度越高意味着材料具有较强的抵抗局部塑性变形

能力。由图 5 可知,Zn-Ni 合金镀层的硬度为 220.6 HV,是紫铜基体硬度(约 95 HV)的 2.3 倍。不同 Zn-Ni-W 合金镀层的硬度在 209.3~378.2 HV 范围内,并且随着钨酸钠浓度增加呈现先增大后减小趋势。由于电沉积 Zn-Ni-W 合金镀层过程中形成置换型固溶体引起晶格畸变,形成新形态晶粒缠绕结合紧密,起到强化效果,使位错运动受到的阻力增大并阻碍局部塑性变形,因此 Zn-Ni-W 合金镀层的硬度增大。

随着钨酸钠浓度从 10 g/L 增至 35 g/L,较多 W 依靠 Ni 诱导实现共沉积并进入 Ni 晶格中引起较大程度晶格畸变,致使 Zn-Ni-W 合金镀层的晶粒缠绕结合更紧密,起到较好的强化效果。镀层致密性逐步改善,抵抗局部塑性变形能力增强,因此硬度呈现增大趋势。钨酸钠浓度为 35 g/L 时制备的 Zn-Ni-W 合金镀层硬度最高,达到 378.2 HV,约为紫铜基体硬度的 4 倍。然而,在钨酸钠浓度过高情况下制备的 Zn-Ni-W 合金镀层中存在一些裂纹,结构较疏松,其抵抗局部塑性变形能力弱,致使位错运动受到的阻力减小,硬度必然较低。

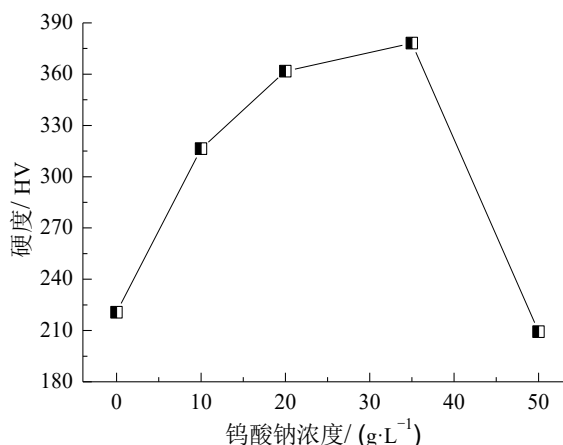


图 5 Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层的硬度
Fig.5 Hardness of Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings

图 6 为紫铜基体、Zn-Ni 镀层及不同 Zn-Ni-W 镀层的磨痕形貌。如图 6(a)所示,紫铜基体的磨损特征表现为严重磨粒磨损,表面存在不同形态的坑洞和磨屑,还形成一些裂纹,这表明摩擦过程中伴随着挤压刮擦和局部剥落现象,紫铜基体磨损严重。如图 6(b)所示,Zn-Ni 合金镀层的磨损特征表现为严重磨粒磨损,表面分布着很多粒状和块状磨屑,也形

成裂纹,但磨损程度与紫铜基体相比减轻。在摩擦过程中,剥落的磨屑转移到摩擦副之间会加剧镀层表面磨损。由于 Zn-Ni 合金镀层的硬度相对较低,难以抵抗较大程度局部塑性变形,其耐磨性能不理想。如图 6(c)~6(f)所示,不同 Zn-Ni-W 合金镀层的磨损特征存在差异。随着钨酸钠浓度从 10 g/L 增至 35 g/L,Zn-Ni-W 合金镀层磨粒磨损程度减轻,这是由于钨酸钠浓度增加情况下制备的 Zn-Ni-W 合金镀层晶粒缠绕结合紧密,致密性逐步改善,硬度增大使其抵抗局部塑性变形能力增强,从而减轻在法向载荷和磨屑反复刮擦共同作用下对镀层造成的磨损程度。当钨酸钠浓度为 35 g/L 时,Zn-Ni-W 合金镀层的磨损特征表现为轻度磨粒磨损,其耐磨性能最好。然而,在过高钨酸钠浓度下制备的 Zn-Ni-W 合金镀层磨损特征表现为严重磨粒磨损,表面较疏松,存在许多坑洞,并分布着粒状和块状磨屑。这是由于在钨酸钠浓度过高情况下制备的 Zn-Ni-W 合金镀层结构较疏松,并且存在较多孔洞和微裂纹,其抵抗局部塑性变形能力弱。摩擦过程中,在法向载荷和磨屑反复刮擦共同作用下造成严重磨损。

图 6 中各小图右上角为磨痕轮廓,根据磨痕宽度可以推测材料的耐磨性能优劣。耐磨性能也是材料的机械性能指标之一,一般情况下,磨痕宽度越小意味着材料具有较好的耐磨性能^[18-20]。紫铜基体的磨痕宽度约为 1200 μm,Zn-Ni 合金镀层的磨痕宽度与紫铜基体相比减小约 300 μm。而 Zn-Ni-W 合金镀层的磨痕宽度随着钨酸钠浓度增加呈现先减小后增大趋势,当钨酸钠浓度为 35 g/L 时,Zn-Ni-W 合金镀层的磨痕宽度仅为 600 μm,相比于紫铜基体和 Zn-Ni 合金镀层分别减小 50%、33.3%。这进一步证实钨酸钠浓度为 35 g/L 时制备的 Zn-Ni-W 合金镀层具有优异的耐磨性能。然而,钨酸钠浓度达到 50 g/L 时,磨痕宽度增大到约 1000 μm,同样证实了在钨酸钠浓度过高情况下制备的 Zn-Ni-W 合金镀层耐磨性能变差。

2.5 弹性恢复性能分析

图 7 为紫铜基体、Zn-Ni 合金镀层及 Zn-Ni-W 合金镀层的载荷-位移曲线。每条曲线都显示加载过程和卸载过程,反映载荷与压痕深度之间的关系。在加载过程中,紫铜基体、Zn-Ni 合金镀层及不同 Zn-Ni-W 合金镀层首先发生弹性变形,然后转变为塑性变形,随着载荷增大至 20 mN 过程中压痕深度

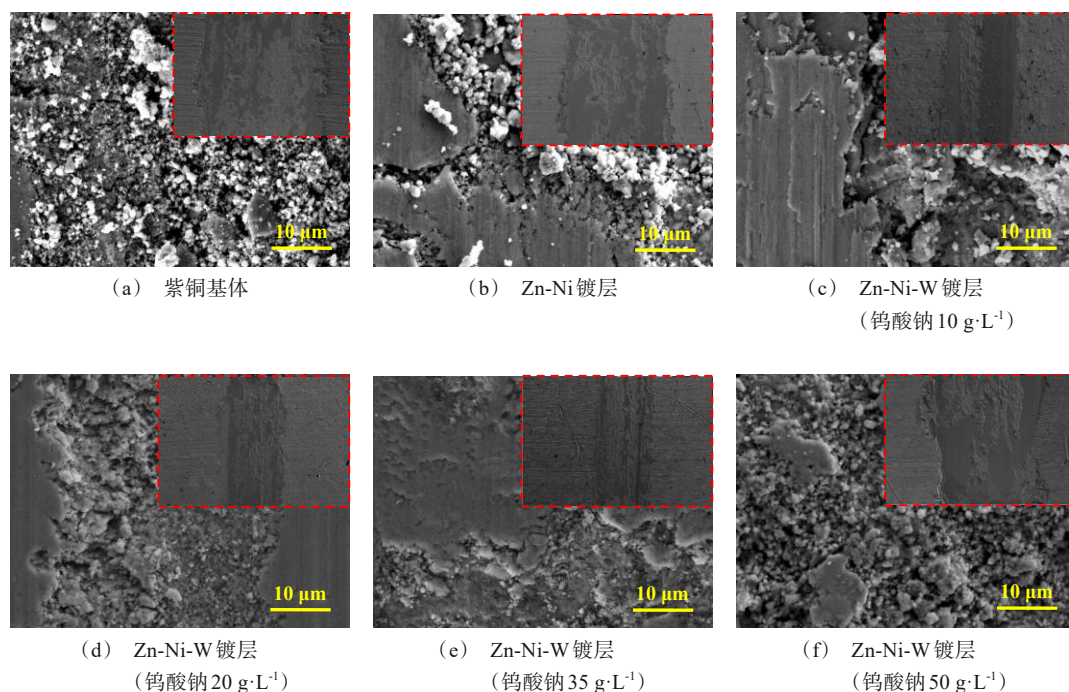


图6 紫铜基体、Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的磨痕形貌

Fig.6 Wear morphology of red copper matrix, Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings

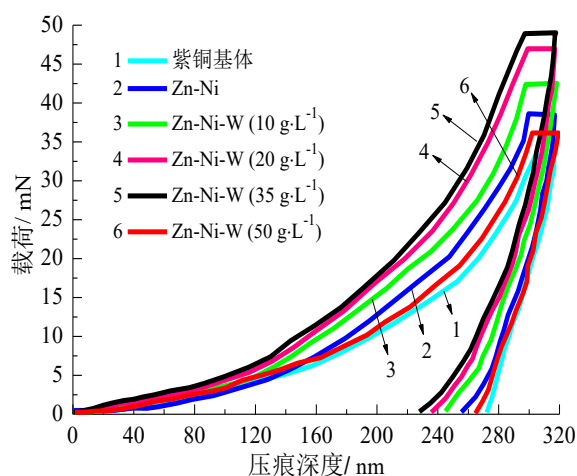


图7 紫铜基体、Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的载荷-位移曲线

Fig.7 Load-displacement curves of red copper matrix, Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings

逐渐增加。在卸载过程中,弹性变形不同程度恢复,因此压痕深度减小。而塑性变形过程不可逆,最终使紫铜基体、Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层表面形成不同深度的残余压痕。

图8为Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的压痕深度恢复率。Zn-Ni合金镀层的压痕深度恢复率为19.1%,与紫铜基体(14%)相比有所提高。随着钨酸钠浓度增加,Zn-Ni-W合金镀层的压痕深度恢复率呈现先增大后减小趋势。由于紫铜基体硬度低,在加载过程中发生较大程度弹性变形和塑性变形,由于塑性变形过程不可逆,因此紫铜基体的弹性恢复性能较差。虽然Zn-Ni合金镀层的硬度较紫铜基体明显提高,但由于Zn-Ni合金镀层的晶粒无规律堆积形成较多孔洞,其致密性较差,抵抗塑性变形能力和弹性恢复性能与紫铜基体相比并未显著提高。

添加适量钨酸钠的Zn-Ni-W合金镀层晶粒呈花蕊状缠绕结合紧密,起到强化效果,其致密性与Zn-Ni合金镀层相比明显改善,因此表现出较好的弹性恢复性能。当钨酸钠浓度为35 g/L时,Zn-Ni-W合金镀层的压痕深度恢复率最高,达到28.2%,其弹性恢复性能最好。然而,钨酸钠浓度达到50 g/L时,Zn-Ni-W合金镀层的压痕深度恢复率仅为16.7%,低于Zn-Ni合金镀层的压痕深度恢复率。这是由于在钨酸钠浓度过高情况下制备的Zn-Ni-W合金镀层

结构较疏松且硬度较低,其抵抗局部塑性变形能力弱,导致弹性恢复性能变差。

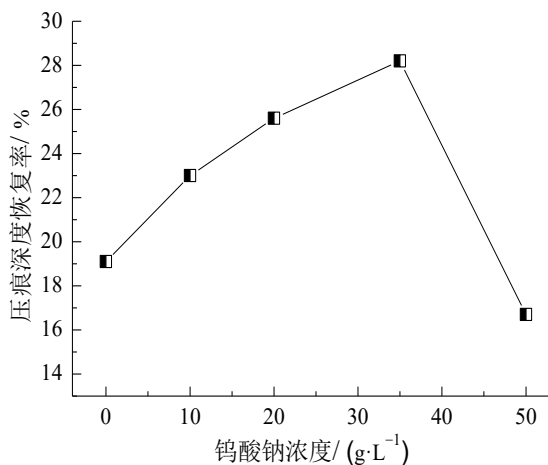


图8 Zn-Ni合金镀层及不同Zn-Ni-W合金镀层的压痕深度恢复率

Fig.8 Indentation depth recovery ratio of Zn-Ni alloy coating and different Zn-Ni-W alloy coatings

3 结论

(1)添加适量钨酸钠制备的Zn-Ni-W合金镀层晶粒类似花蕊状,以缠绕形式结合紧密起到强化效果。Zn-Ni-W合金镀层的物相组成与Zn-Ni合金镀层相同,都含有单质Zn和Ni₃Zn₂₁相,但耐腐蚀性能、硬度、耐磨性能和弹性恢复性能与Zn-Ni合金镀层相比提高。钨酸钠浓度过高的情况下导致电沉积过程中晶格畸变程度弱,Zn-Ni-W合金镀层中存在一些裂纹结构较疏松,耐腐蚀性能、硬度、耐磨性能和弹性恢复性能与Zn-Ni合金镀层相比都下降。

(2)钨酸钠浓度为35 g/L时制备的Zn-Ni-W合金镀层具有最低的腐蚀电流密度 9.74×10^{-7} A/cm²,防护效率、硬度和压痕深度恢复率分别达到98.4%、378.2 HV、28.2%,并且磨痕宽度仅为600 μm,表现出优良的耐腐蚀性能、耐磨性能和弹性恢复性能。原因归结为在电沉积Zn-Ni-W合金镀层过程中引起较大程度晶格畸变,致使晶粒缠绕结合更紧密,弥补了孔洞缺陷改善致密性,并且起到较好的强化效果。

参考文献

[1] 曾邱,李智勇,马梦婷,等. 镀液组成对碱性体系Zn-Ni合金镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(12):

244-251.

- [2] Crasta R J, Shetty S. Comparative study of electrodeposited Zn and Zn-Ni alloy coatings for improved corrosion protection in chloride medium[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2021, 57: 139-146.
- [3] 刘军松,刘定富,苏琪,等. 电镀Zn-Ni-P合金及其耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(2): 1-5.
- [4] 卢帅,郭昭,齐海东,等. 占空比对脉冲电镀Zn-Ni-Mn合金镀层的影响[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(11): 1-4.
- [5] Bhat R S, Chitharanjan H A. Optimization of bright Zn-Co-Ni alloy coatings and its characterization[J]. Analytical and Bioanalytical Electrochemistry, 2013, 5(5): 609-621.
- [6] Oliveira R P, Bertagnolli D C, Silva L D, et al. Effect of Fe and Co co-deposited separately with Zn-Ni by electrodeposition on ASTM A624 steel[J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 53-62.
- [7] 董鹏,张英杰,范云鹰,等. Zn-Ni-La合金电沉积工艺研究[J]. 材料保护, 2008, 41(11): 16-17.
- [8] 程露,王亚强,张金钰,等. 合金化效应对Ni-W镀层微观组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(1): 145-152.
- [9] Li Hongjie, He Yi, Luo Pingya, et al. Preparation of laminar alpha-ZrP nanosheets enhanced Ni-W nanocomposite coating and investigation of its mechanical and anti-corrosion properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 423: 127590.
- [10] Weston D P, Harris S J, Shipway P H, et al. Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co-W alloy coatings produced from a gluconate bath[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(20): 5695-5708.
- [11] Krasikov A V, Kastsova A G, Markov M A, et al. Electrochemical synthesis of amorphous layers from a nonequilibrium Co-W alloy as a precursor for nanocomposite coating formation[J]. Russian Metallurgy (Metally), 2022, 2022: 666-673.
- [12] Sakhnenko M V N, Nenastina T, Volobuyev M, et al. Corrosion and mechanical properties of nanostructure electrolytic Co-W and Fe-Co-W alloys[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 50(4): 463-469.
- [13] 毕凤琴,张成果,徐子怡,等. 不同类型缓蚀剂在含饱和CO₂油田采出液中对P110钢的缓蚀性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(2): 9-13.
- [14] 吴玉程,舒霞,解挺,等. Ni-W, Ni-Fe合金纳米晶涂层电沉积与性能研究[J]. 中国表面工程, 2005, 18(3): 1-6.

- [15] 刘慧娟, 张平, 周琼宇, 等. 酸性硫酸盐电解液中沉积 Ni-W 合金的动力学[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(12): 1062-1066.
- [16] 刘义林, 袁康杰, 王军华, 等. 化学镀高 Cu 含量 Ni-Cu-P 镀层的组织结构及显微力学性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(7): 144-149.
- [17] 李荣飞, 罗倩, 袁琳, 等. 触变-塑变复合成形铸铁材料的耐磨损和抗腐蚀性能研究[J]. 精密成形工程, 2022, 14(6): 50-58.
- [18] Rodichev A, Novikov A, Gorin A, et al. Analysis of the wear resistance of a hard anti-friction coating, applied to a plain bearing, under the conditions of boundary friction [J]. Transportation Research Procedia, 2021, 57: 573-580.
- [19] 杨堃, 张明, 孙小岚. TC2, TC6 表面喷涂 WC-17Co 与电镀铬耐磨性能对比[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(10): 26-30.
- [20] 赵帅. 表面微弧处理对 QT600-3 组织及性能的影响研究[J]. 材料保护, 2021, 54(2): 113-117.