

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.05.009

软装设计用铜合金的表面 Ni-W-P 镀层与性能研究

杨凯智^{1*}, 宗彦¹, 吴克凡²

(1. 长春建筑学院, 吉林 长春 130604; 2. 吉林大学, 吉林 长春 130012)

摘要: 针对软装设计用铜合金复杂服役环境的使用需求, 为解决铜合金表面硬度低、耐腐蚀性能差等问题, 采用化学镀的方法在软装设计用铜合金表面制备了 Ni-W-P 镀层。研究了 Na_2WO_4 浓度对化学镀层沉积速率、表面形貌、物相组成、硬度和耐腐蚀性能的影响。结果表明: 随着 Na_2WO_4 浓度从 15 g/L 增加至 65 g/L, 铜合金表面镀层的沉积速率先增后减, 在 Na_2WO_4 浓度为 35 g/L 时取得最大值。镀层中 P 元素含量逐渐减小, W 元素含量先增加后减小。不同 Na_2WO_4 浓度的镀层中都可见 Ni 和 Ni_3P_4 衍射峰, 镀层硬度高于未添加 Na_2WO_4 的镀层。且随着 Na_2WO_4 浓度增加, 镀层硬度先增后减, 在 Na_2WO_4 浓度为 35 g/L 时取得最大值。随着 Na_2WO_4 浓度从 15 g/L 上升至 65 g/L, 铜合金表面镀层的腐蚀电位先正向移动后负向移动, 腐蚀电流密度先减小后增大。在 Na_2WO_4 浓度为 35 g/L 时, 取得腐蚀电流密度最小值和电荷转移电阻最大值。电化学阻抗谱与极化曲线测试结果相吻合, Na_2WO_4 浓度为 35 g/L 时具有最佳的耐腐蚀性能。

关键词: 铜合金; Na_2WO_4 浓度; Ni-W-P 镀层; 显微形貌; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Study on surface Ni-W-P coating and properties of copper alloy for soft decoration design

Yang Kaizhi^{1*}, Zong Yan¹, Wu Kefan²

(1. Changchun University of Architecture and Civil Engineering, Changchun 130604, China;

2. Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: In response to the complex service environment requirements of copper alloys used in soft decoration design, in order to solve the problems of low surface hardness and poor corrosion resistance of copper alloys, a Ni-W-P coating was prepared on the surface of copper alloy for soft decoration design using chemical plating method. The effects of Na_2WO_4 concentration on the deposition rate, surface morphology, phase composition, hardness, and corrosion resistance of the chemical coating were studied. The results show that as the concentration of Na_2WO_4 increases from 15 g/L to 65 g/L, the deposition rate of the copper alloy surface coating first increases and then decreases, the maximum value is achieved at a Na_2WO_4 concentration of 35 g/L. The P element content in the coating gradually decreases, while the W element content first increases and then decreases. Ni and Ni_3P_4 diffraction peaks can be observed in coatings with different concentrations of Na_2WO_4 . The hardness of the coating is higher than that of the coating without Na_2WO_4 added. As the concentration of Na_2WO_4 increases, the hardness of the coating first increases and then decreases, reaching its maximum value at a Na_2WO_4 concentration of 35 g/L. As the concentration of Na_2WO_4 increases from 15 g/L to 65 g/L, the corrosion potential of

收稿日期: 2023-09-16

修回日期: 2023-12-11

通信作者: 杨凯智(1987—), 女, 硕士, 副教授, email: showutheway@126.com

基金项目: 吉林省自然科学基金(20170101252JC); 2023 年度吉林省高教科研课题(JGJX2023D725)

the copper alloy surface coating first moves forward and then moves negative, and the corrosion current density first decreases and then increases. When the concentration of Na_2WO_4 is 35 g/L, the minimum corrosion current density and the maximum charge transfer resistance are obtained. The electrochemical impedance spectrum and polarization curve test results are consistent, indicating that Na_2WO_4 has the best corrosion resistance when the concentration is 35 g/L.

Keywords: copper alloy; Na_2WO_4 concentration; Ni-W-P coating; microscopic morphology; corrosion resistance

铜合金及其制品由于具有良好的成型性、工艺性、抑菌性和环保性等特点,在现代软装设计中有着广泛应用。日常建筑中常见的包括装饰镜、幕墙等都可以采用铜合金制作^[1],这种铜合金在软装设计中应用不仅可以满足强度、塑性与韧性的要求,还可以兼具装饰性和艺术功能需求^[2]。目前,铜合金及其制品的研究大多集中在成分设计、热处理和形变工艺优化等方面^[3-4],装饰用铜合金的合金牌号和成形工艺等也已经较为成熟。而目前商用软装设计用铜合金虽然在力学性能等方面能够满足使用要求,但是在面对复杂服役环境时,通常会由于相对较差的耐腐蚀性能而发生腐蚀^[5-6],一定程度上会影响其工艺性和使用寿命,需要采用合适的表面改性手段在铜合金及其制品表面制备改性层,如采用表面化学镀的方法提升铜合金的表面性能^[7]。目前关于铜合金表面化学镀的研究主要集中在沉积速率较快的二元镀层(Ni-P、Ni-W等)上^[8],优化出的Ni-P二元镀层的硬度为436 HV、腐蚀电流密度为 $4.63 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。而沉积速率较慢的三元镀层有望具有相对二元镀层更好的耐磨性和耐蚀性,而目前关于Ni-W-P三元镀层的化学镀工艺及其耐蚀性能方面的研究鲜有报道。本文采用化学镀的方法在软装设计用铜合金表面制备了Ni-W-P镀层,研究了 Na_2WO_4 浓度对化学镀层沉积速率、表面形貌、物相组成、硬度和耐腐蚀性能的影响,以期开发出适宜于软装设计用铜合金的表面镀层,并推动其工业化应用。

1 实验

1.1 实验基材

选取软装设计中常用的铜合金为实验基材,采用电感耦合等离子发射光谱测得主要化学元素的质量百分数为:31.4 %Cu, 0.1 %Fe, 0.02 %Pb, 0.003 %

Sb, 0.001 %Bi。

1.2 表面化学镀

将铜合金基材加工成20 mm×20 mm×2 mm片状,依次采用200目、400目、800目和1200目砂纸逐级打磨和金刚石研磨膏抛光。然后分别进行碱洗除油(15 g/L NaOH溶液, 45 °C, 20 s)和酸蚀(145 g/L H_2SO_4 + 50 g/L H_2O_2 + 25 g/L $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0.15 g/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, 室温, 6 min)处理。为了避免预处理过程中氧化膜的影响,在进行铜合金试片表面化学镀前,需要将试样在室温下置于5 %稀盐酸中浸润2 min,去离子水清洗和无水乙醇超声清洗后吹干备用。将经过表面预处理的试样置于图1所示的化学镀装置中制备表面镀层。镀液成分为:18 g/L NiSO_4 、25 g/L $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、18 g/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 、1.5 mL/L $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 、12 g/L NH_4Cl 、9 g/L KIO_3 、15 g/L~65 g/L Na_2WO_4 , 水浴温度为58 °C、pH值为8.2。在化学镀过程中采用磁力搅拌器进行搅拌,镀层制备完成后清洗吹干。

1.3 测试方法

采用S-4800型扫描电子显微镜观察铜合金表面镀层的厚度和表面形貌,并根据沉积时间计算沉积速率^[9]。采用扫描电镜附带能谱仪测试镀层中W和P元素含量。采用帕纳科Empyrean锐影X射线衍射仪对镀层物相组成进行X射线衍射(XRD)观察, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,扫描速率为2 °/min。显微硬度测试采用Wilson VH1102型显微维氏硬度计,结果取5点平均值。采用普林斯顿ParStat4000型电化学工作站进行室温电化学性能测试,标准三电极体系(铂片为辅助电极、饱和甘汞为参比电极、镀层试样为工作电极)^[10]。工作面积为1 cm²,腐蚀介质为3.5 %NaCl溶液,扫描速率1 mV/s,电化学阻抗谱的测试频率为0.1 Hz~100 000 Hz。

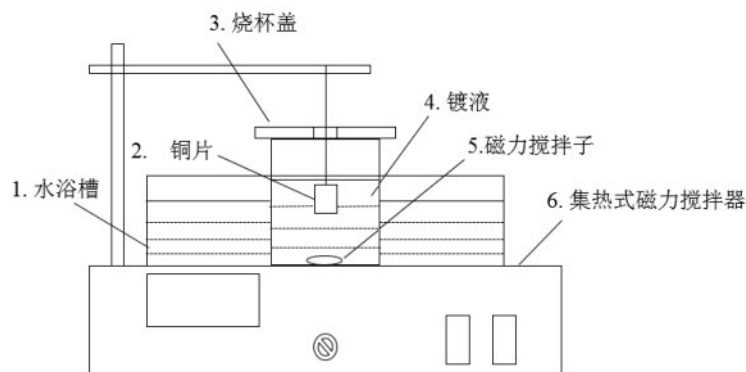


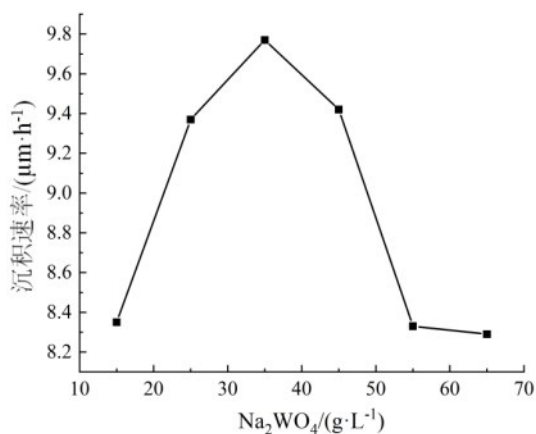
图 1 铜合金表面化学镀装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of copper alloy surface chemical plating device

2 结果与讨论

2.1 Na_2WO_4 浓度对表面镀层沉积速率的影响

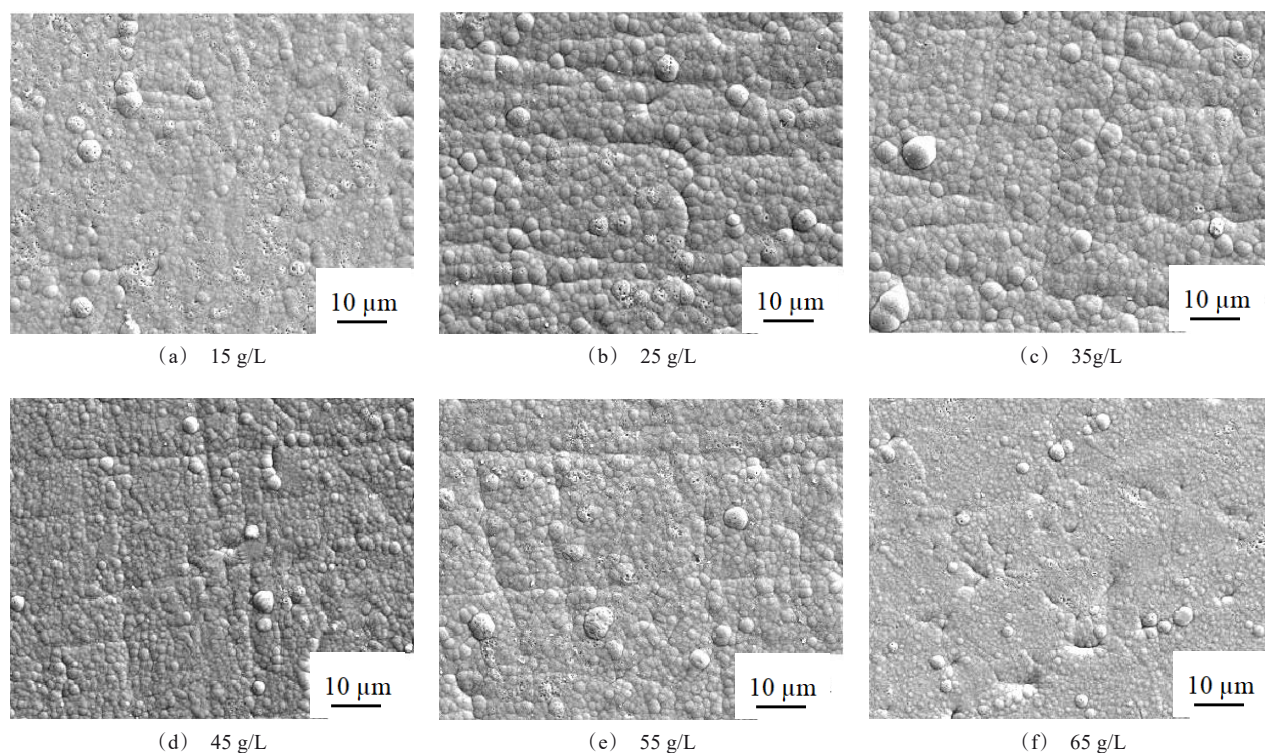
图 2 为不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的沉积速率。当 Na_2WO_4 浓度为 15 g/L 时,铜合金表面镀层的沉积速率为 8.35 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。随着 Na_2WO_4 浓度从 15 g/L 增加至 65 g/L,铜合金表面镀层的沉积速率呈现先增加后减小特征,在 Na_2WO_4 浓度为 35 g/L 时取得最大值。这主要是因为,在较小的 Na_2WO_4 浓度时,铜合金表面的沉积速率会由于 W^{6+} 浓度上升并与 Ni^{2+} 产生较强的共沉积效应而增大,但是当 Na_2WO_4 浓度达到一定值时,过高的 W^{6+} 浓度会与 Ni^{2+} 发生竞争还原而破坏共沉积效应^[11],使得沉积速率反而降低。

图 2 不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的沉积速率Fig.2 Deposition rate of copper alloy surface coatings under different Na_2WO_4 concentrations

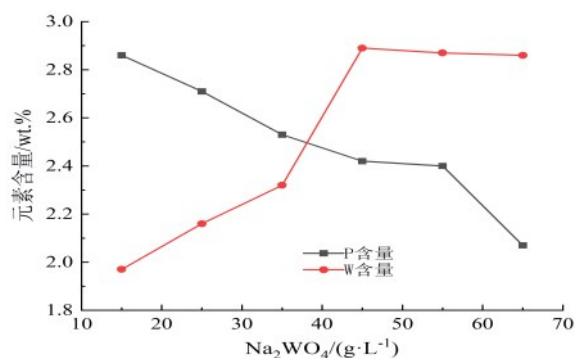
2.2 形貌分析

图 3 为不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的显微形貌。对比分析可知,不同 Na_2WO_4 浓度下,铜合金表面镀层都完全覆盖基体,但表面镀层形貌存在明显差异。当 Na_2WO_4 浓度为 15 g/L 时,镀层表面可见尺寸不等的胞状颗粒,局部可见微孔存在。随着 Na_2WO_4 浓度逐渐增大,镀层表面胞状颗粒尺寸逐渐均匀化。在 Na_2WO_4 浓度为 35 g/L 时,镀层表面胞状颗粒尺寸最为均匀且镀层较为平整。继续增加 Na_2WO_4 浓度,表面镀层的平整度降低,且局部可见微孔、微裂纹或者凹坑等缺陷。这主要是因为,在较小的 Na_2WO_4 浓度下,表面镀层的沉积速率逐渐增大,这个阶段镀层的生长速率相对形核速率较小,镀层相对致密^[12]。当 Na_2WO_4 浓度达到 45 g/L 及以上时,过高的 Na_2WO_4 浓度会降低沉积速率,并在反应过程中析出更多的氢气。表面镀层局部会产生漏镀和通道效应^[13],造成微孔等缺陷的出现而降低致密性。

图 4 为不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的 P 和 W 元素含量测试结果。当 Na_2WO_4 浓度为 15 g/L 时,铜合金表面镀层的 P、W 元素含量分别为 2.86 wt.% 和 1.97 wt.%。随着 Na_2WO_4 浓度从 15 g/L 上升至 65 g/L,铜合金表面镀层中的 P 元素含量逐渐减小, W 元素含量先增加后减小。当 Na_2WO_4 浓度为 45 g/L 时,镀层中 W 元素含量最高。主要原因是 Na_2WO_4 浓度的增加会提高单位体积内 WO_4^{2-} 的含量,一定程度上抑制沉积过程中 H_2PO_2^- 的还原^[14],使得镀层中 P 元素含量随着 Na_2WO_4 浓度的增加而减小,而 W 元素含量随着 Na_2WO_4 浓度的增加而增大;

图3 不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的显微形貌Fig.3 Microscopic morphology of copper alloy surface coatings under different Na_2WO_4 concentrations

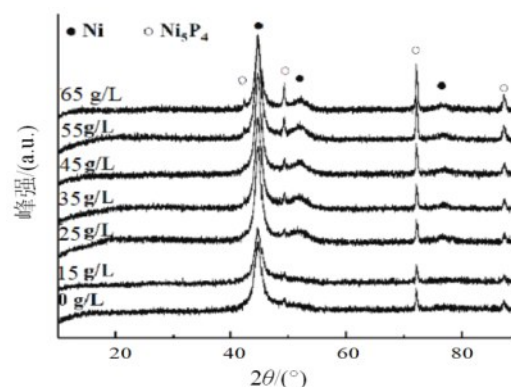
但是当 Na_2WO_4 浓度达到45 g/L,继续增加 Na_2WO_4 浓度会降低沉积速率, W^{4+} 与 Ni^{2+} 的共沉积效应受到抑制^[15]而降低镀层中W元素含量。

图4 不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层P和W元素含量Fig.4 P and W element contents of copper alloy surface coatings under different Na_2WO_4 concentrations

2.3 XRD 分析

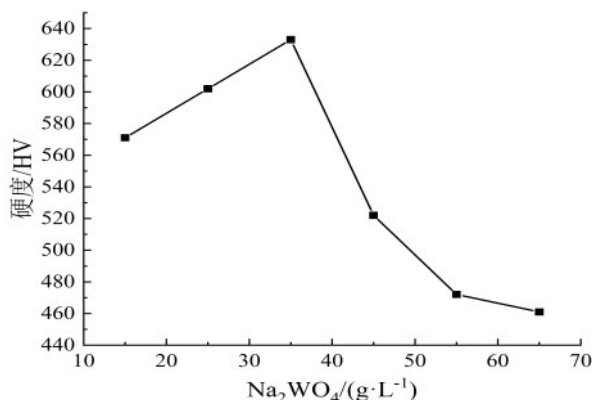
图5为不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的XRD分析结果。在未添加 Na_2WO_4 的镀层(0 g/L)和 Na_2WO_4 浓度为15 g/L的镀层中,可观察到Ni衍射峰和 Ni_3P_4 衍射峰;当 Na_2WO_4 浓度增加至25 g/L时,除Ni衍射峰和 Ni_3P_4 衍射峰外,还出现了 $2\theta=51.7^\circ$

和 $2\theta=76.7^\circ$ 位置处的非晶馒头峰以及 $2\theta=49.8^\circ$ 位置处新的 Ni_3P_4 衍射峰。表明 Na_2WO_4 浓度增加至一定含量时,镀层中会出现非晶结构,而且 Na_2WO_4 浓度的增加会使得 Ni_3P_4 衍射峰强度增加。

图5 不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的XRD图谱Fig.5 XRD patterns of copper alloy surface coatings under different Na_2WO_4 concentrations

2.4 硬度分析

图6为不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的显微硬度测试结果。未添加 Na_2WO_4 镀层的显微硬

图 6 不同 Na₂WO₄ 浓度下铜合金表面镀层的显微硬度Fig.6 Microhardness of copper alloy surface coatings under different Na₂WO₄ concentrations

度为 447 HV, 而 Na₂WO₄ 浓度为 15 g/L 时, 铜合金表面镀层的显微硬度为 571 HV。随着 Na₂WO₄ 浓度增加, 铜合金表面镀层的硬度先增加后减少, 在 Na₂WO₄ 浓度为 35 g/L 时取得最大值。且 Na₂WO₄ 浓度为 55 g/L 和 65 g/L 时, 表面镀层的硬度仍然高于未添加 Na₂WO₄ 的镀层。主要原因是在添加 Na₂WO₄

的镀层中, W 元素的加入会起到固溶强化和晶粒细化的作用^[16], 镀层硬度会较未添加 Na₂WO₄ 的镀层有所提升。但是如果 Na₂WO₄ 浓度过高 (≥ 45 g/L), 镀层中微孔等缺陷的存在会降低致密性, 显微硬度反而会减小。

2.5 电化学分析

图 7 为不同 Na₂WO₄ 浓度下铜合金表面镀层的极化曲线。表 1 中列出了腐蚀电位 (E) 和腐蚀电流 (j) 的拟合结果。从图 7 可知, 随着 Na₂WO₄ 浓度从 15 g/L 上升至 65 g/L, 铜合金表面镀层的腐蚀电位先正向移动而后负向移动。腐蚀电流密度先减小后增大, 在 Na₂WO₄ 浓度为 35 g/L 时腐蚀电流密度最小。极化曲线中的腐蚀电位为热力学参数, 其值越正则表示腐蚀倾向越小, 而腐蚀电流密度是动力学参数, 其值越小则表示腐蚀速率越小^[17]。随着 Na₂WO₄ 浓度的升高, 铜合金表面镀层的耐腐蚀性能整体表现为先升后降趋势, 在 Na₂WO₄ 浓度为 35 g/L 时具有最佳的耐腐蚀性能。

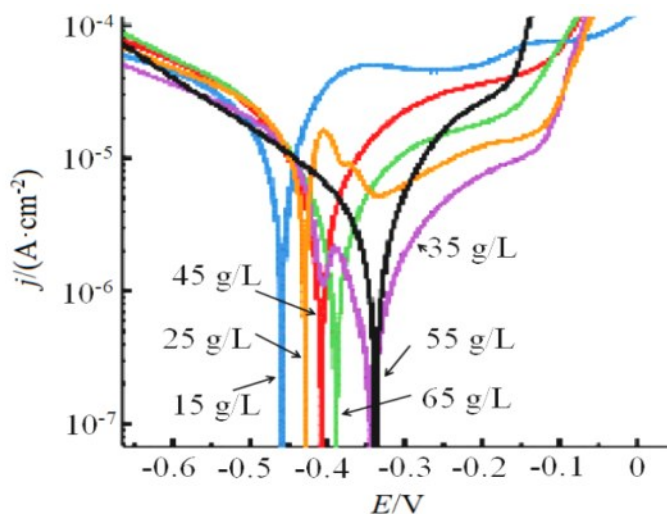
图 7 不同 Na₂WO₄ 浓度铜合金表面镀层的极化曲线Fig.7 Polarization curves of copper alloy surface coatings under different Na₂WO₄ concentrations

图 8 为不同 Na₂WO₄ 浓度下铜合金表面镀层的电化学阻抗谱。表 1 中列出了电荷转移电阻、溶液电阻、非理想电容和电极表面弥散系数的拟合结果。不同 Na₂WO₄ 浓度下镀层的容抗弧都呈半圆形, 且圆弧半径从大至小顺序为: 35 g/L > 55 g/L > 45 g/L > 25 g/L > 65 g/L > 15 g/L。圆弧半径大小代表电子转移电阻和传质阻力的能力, 圆弧半径越大则电荷转移电阻越大, 发生电化学反应的难易程度增大^[18],

相应耐腐蚀性能越强。此外, 不同 Na₂WO₄ 浓度下, 镀层的电极表面弥散系数 n 都介于 0.839~0.902 之间。这主要是因为镀层表面扩散程度较小的缘故^[19]。结合前述铜合金表面镀层的微观结构可知, 不同 Na₂WO₄ 浓度下铜合金表面镀层中胞状颗粒的尺寸均匀性、致密性和晶体结构不同。在发生电化学反应时, 胞状颗粒尺寸均匀、致密性高和晶化程度高的镀层会具有较高的耐腐蚀性能^[20]。电化学阻抗

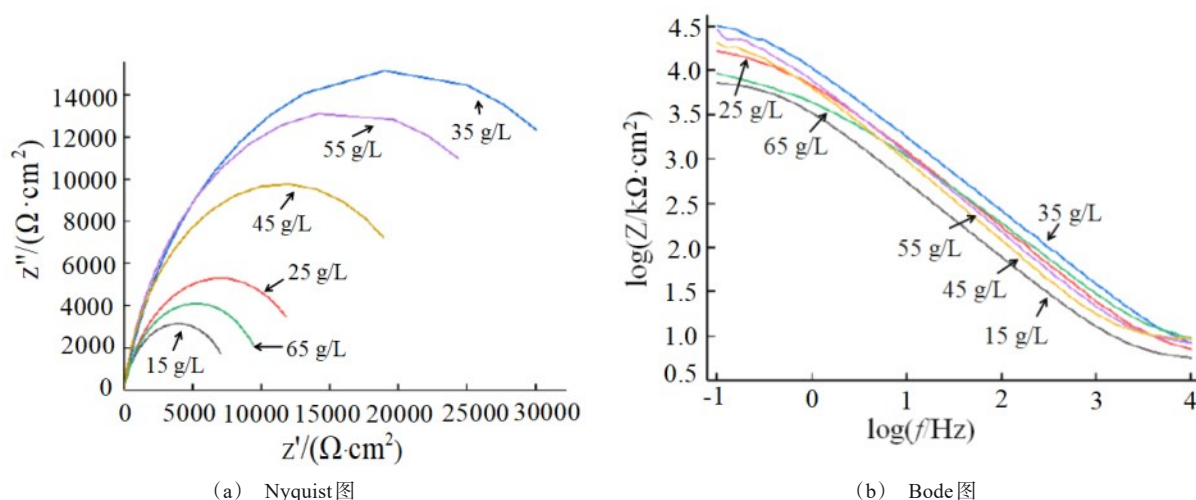


图8 不同 Na_2WO_4 浓度铜合金表面镀层的电化学阻抗谱

Fig.8 Electrochemical impedance spectroscopy of copper alloy surface coatings at different Na_2WO_4 concentrations

表1 不同 Na_2WO_4 浓度下铜合金表面镀层的电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters of copper alloy surface coatings under different Na_2WO_4 concentrations

Na_2WO_4 浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	腐蚀电位/V	腐蚀电流 密度/($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	电荷转移 电阻/($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	溶液 电阻/($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	非理想 电容/($\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	电极表面弥散 系数 n
20	-0.440	1.583×10^{-5}	7.922	5.155	51.14×10^{-6}	0.869
30	-0.419	0.770×10^{-5}	13.977	8.347	35.35×10^{-6}	0.839
40	-0.355	0.123×10^{-5}	39.408	4.926	17.93×10^{-6}	0.846
50	-0.400	0.720×10^{-5}	23.209	8.482	27.13×10^{-6}	0.902
60	-0.318	0.626×10^{-5}	32.148	7.248	23.75×10^{-6}	0.887
70	-0.371	0.835×10^{-5}	10.517	5.201	28.84×10^{-6}	0.858

谱与极化曲线测试结果相吻合,在 Na_2WO_4 浓度为35 g/L时具有最佳的耐腐蚀性能。

3 结论

(1)随着 Na_2WO_4 浓度从15 g/L增加至65 g/L,铜合金表面镀层的沉积速率先增后减,在 Na_2WO_4 浓度为35 g/L时取得最大值。且铜合金表面镀层中P元素含量逐渐减小,W元素含量先增加后减小。

(2)随着 Na_2WO_4 浓度增加,铜合金表面镀层的硬度先增后减,在 Na_2WO_4 浓度为35 g/L时取得最大值。且 Na_2WO_4 浓度为55 g/L和65 g/L时,表面镀层的硬度仍然高于未添加 Na_2WO_4 的镀层。

(3)随着 Na_2WO_4 浓度从15 g/L上升至65 g/L,铜合金表面镀层的腐蚀电位先正向移动而后负向移动,腐蚀电流密度先减小后增大,在 Na_2WO_4 浓度为35 g/L时腐蚀电流密度最小。不同 Na_2WO_4 浓度下

镀层的容抗弧都呈半圆形,圆弧半径从大至小顺序为:35 g/L>55 g/L>45 g/L>25 g/L>65 g/L>15 g/L。电化学阻抗谱与极化曲线测试结果相吻合, Na_2WO_4 浓度为35 g/L时具有最佳的耐腐蚀性能。在 Na_2WO_4 浓度为35 g/L时,相较于Ni-P二元镀层(硬度436 HV、腐蚀电流密度 $4.63\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$),Ni-W-P三元镀层的硬度提高了42.89%,自腐蚀电流密度降低了75.73%。

参考文献

- [1] 高铭余,谢宏斌,方攸同,等.铜及铜合金表面处理技术进展[J].中国有色金属学报,2021,31(5):1121-1133.
- [2] 王荣城,王文宇,殷凤仕,等.铜及其合金表面涂层技术与增材制造技术研究进展[J].材料导报,2021,35(19):19142-19152.
- [3] 李海丰.铜及其合金无铬钝化研究现状与展望[J].电镀与精饰,2022,44(7):55-60.

- [4] 慧洁, 侯瑶, 吴克凡. 建筑装饰用铜合金的表面钝化工艺与性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2021, 41(6): 539-545.
- [5] 孔丹, 罗志强, 金胜然. 铜合金的表面化学镀层制备与摩擦学性能研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(8): 23-30.
- [6] 许文灿. 建筑装饰用铜合金表面 Ni-P 化学镀层的制备与性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(4): 104-110.
- [7] Valova E, Armanyanov S, Delplancke J, et al. Interface with substrates of high-phosphorus electroless NiP and NiCuP deposited from nonammonia alkaline solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 143(9): 2804-2815.
- [8] 娄金钢, 李梦娜, 张桂书, 等. 铜合金酸盐活化工艺性能研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(12): 32-36.
- [9] 邓志强, 张春江, 陈绪蕾, 等. 阳极材料对镍铜合金电镀工艺及镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(6): 9-15.
- [10] Meng M, Leech A, Le H. Mechanical properties and tribological behaviour of electroless Ni-P-Cu coatings on corrosion-resistant alloys under ultrahigh contact stress with sprayed nanoparticles[J]. Tribology International, 2019(139): 59-66.
- [11] 孙杰, 明庭云, 钱慧璇, 等. BMIC 离子液体中铜锡合金的电沉积及耐蚀性研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(3): 328-332.
- [12] 张春江, 胡豪, 杨亮, 等. 制氟电解槽镍铜合金电镀工艺及其性能研究[J]. 山东化工, 2022, 51(7): 14-18.
- [13] 朱宏喜, 田保红, 张毅, 等. C194 铜合金表面热浸镀 SnAgCu 镀层的组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(4): 114-120.
- [14] 杨凯智, 侯瑶, 吴克凡. 预镀镍时间对装饰铜合金化学镀镍基合金的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(11): 784-790.
- [15] Agafonkina M O, Grafov O Y, Andreeva N P, et al. Modifying copper and copper alloy surface with depocolin and 5-chloro-1,2,3-benzotriazole from a neutral aqueous solution[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021, 95(11): 2295-2303.
- [16] Marina F, Mark K, Irina B, et al. Effect of surface modification of a titanium alloy by copper ions on the structure and properties of the substrate-coating composition [J]. Metals, 2020, 10(12): 1591-1598.
- [17] 李剑斌, 郭兴红. 水合氯醛对光亮镍镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(21): 1505-1509.
- [18] 贺素姣, 刘海龙, 张予新. 衬套基材电沉积镍-钨-硼合金镀层的研究[J]. 电镀与环保, 2020, 40(1): 7-9.
- [19] 邹燕, 曹大富, 甘树昆, 等. 表面改性对建筑装饰用 Cu-6Zn 合金耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(1): 13-16.
- [20] Li T, Leng Z J, Wang X T, et al. Microstructure and electrical conductivity of electroless copper plating layer on magnesium alloy micro-arc oxidation coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(12): 3950-3962.