

电流密度对电镀铁-钨非晶合金镀层的影响

侯婷¹, 周海红², 郭志猛¹, 王立生¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 晋西车轴股份有限公司, 太原 030027)

[摘要] 利用电镀技术在钢基体表面制备了铁-钨非晶合金镀层。采用 SEM, EDS 和 XRD 等方法分别研究了镀层表面形貌、成分和结构随电流密度的变化规律, 获取了不同电流密度下的阴极电流效率、镀层厚度和显微硬度。研究表明: 随着电流密度的增加, 镀层颗粒和孔隙增大, 且孔隙有增多的趋势, 钨含量略有降低, 阴极电流效率降低, 镀层增厚且硬度降低。此外, 还分析了电流密度的改变引起镀层形貌、钨含量、阴极电流效率、镀层厚度和硬度发生变化的原因。

[关键词] 电镀; 铁-钨非晶合金; 合金镀层; 电流密度

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0015-04

Effects of Current Density on Electroplating Fe-W Amorphous Alloy Coatings

HOU Ting¹, ZHOU Hai-hong², GUO Zhi-meng¹, WANG Li-sheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Jinxi Axle Company Limited, Taiyuan 030027, China)

[Abstract] Iron-tungsten amorphous alloy was electroplated on the steel by electroplating. The regular of appearance, component and structure were investigated by SEM, EDS and XRD, respectively. The current efficiency of cathode, thickness of electroplated coatings and microhardness at different current densities were obtained. Subsequently, the grain and piercing became greater when the current density increased, and these piercings were much more, meanwhile the content of tungsten, current efficiency of cathode were slightly dropped. It was found that the thickness of electroplated coatings was increased with current density but the microhardness was reverse. Moreover we also discussed the reason of these changes.

[Key words] electroplating; iron-tungsten amorphous alloy; alloy coating; current density

电镀在材料表面改性方面起着重要的作用, 是制备金属薄膜最快、最有效的手段之一。除铁族金属外, 还有多种金属可用于电镀^[1], 在某些应用方面, 非晶态铁基合金优于晶态合金, 因为它们具有优异的耐蚀性和较高的强度。

钨具有熔点高、热膨胀系数低、抗拉强度高、高温力学性能良好等优点, 被广泛应用于机械、电子、化工等领域。然而纯钨不能从水溶液中单独沉积, 只能与铁族金属通过诱导共沉积的方式生成铁-钨、镍-钨和钴-钨等非晶态合金层, 而钨的存在则可明显提高这些合金层的硬度和耐蚀性^[2-3]。铁-钨与镍-钨、钴-钨非晶态合金相比, 具有更高的硬度, 且与铁或钢基体的亲和力和结合强度更高, 这意味着铁-钨非晶态合

金镀层在使用过程中不易脱落, 从而可延长材料的使用寿命。

有关电镀铁-钨合金较详细的研究报道较少。Min-Chieh Chou 等^[5]在直流电流密度 0.45 A/dm² 下获得了铁-钨-碳非晶薄膜, 并首次证实了在退火合金中存在特殊碳化物 Fe₆W₆C; N. Tsyntsar 等^[6]在直流电流密度为 1~10 A/dm² 的范围内, 获得了含钨 23%~30% (原子数分数) 的铁-钨合金镀层。而在电流密度 10 A/dm² 以上电镀铁-钨合金的研究更少。

文中在不同的直流电流密度条件下进行电镀铁-钨合金, 探讨了电流密度对镀层形貌、结构、成分、厚度和显微硬度等的影响, 旨在通过增大电流密度的方式快速获得符合使用要求的镀层。

[收稿日期] 2010-06-24; **[修回日期]** 2010-07-09

[基金项目] 水利部 948 项目 (201048)

[作者简介] 侯婷 (1985—), 女, 山西太原人, 硕士生, 主攻金属表面改性。

1 实验

1.1 实验方法

试样采用低碳钢,尺寸为 100 mm×10 mm×3 mm,电镀前先用煮沸的 10%(质量分数)NaOH 溶液碱洗 15 min 去油,清水冲洗后吹干,再用角磨机去除表面氧化皮至光亮平整,用砂纸打磨试样表面,最后在 10%(质量分数)稀盐酸中活化 5 min,并用去离子水冲洗,吹干,称量。

电镀铁-钨合金在水溶液中进行,镀液组成包括:66 g/L 钨酸钠,28 g/L 硫酸亚铁,60 g/L 酒石酸钾钠,40 g/L 柠檬酸,2 g/L 抗坏血酸,0.2 g/L 十二烷基磺酸钠。镀液温度为 65~70 ℃(采用恒温水浴控制),镀液 pH=8(用氨水调节),电镀时间为 1 h。低碳钢试样作为阴极,阳极为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢板。电源为 TPR-3010D 型直流电源。

1.2 检测方法

1) 采用日立公司 S-3500N 扫描电镜观察镀层的表面微观形貌,并用所带能谱仪定量分析镀层成分。

2) 采用日本理学 Dmax-RC 旋转阳极式 X 射线衍射仪在 0°~110°范围内进行连续扫描,测定镀层结构,参数为:铜靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,管电压为 40 kV,管电流为 150 mA。

3) 根据下式计算电流效率 η :

$$\eta = \eta_w + \eta_{\text{Fe}} = \frac{\omega_w \cdot \Delta G / E_w}{I \cdot t} \times 100\% + \frac{\omega_{\text{Fe}} \cdot \Delta G / E_{\text{Fe}}}{I \cdot t} \times 100\%$$

式中: ω_w 和 ω_{Fe} 分别为镀层中 W 和 Fe 的质量分数(%),用前述能谱仪测得; ΔG 为镀层质量(g),为试样施镀后与施镀前(前处理后)的质量之差; $E_w = 0.381 \times 10^{-3}\ \text{g/C}$, $E_{\text{Fe}} = 0.289\ 4 \times 10^{-3}\ \text{g/C}$,分别为 W^{6+} 和 Fe^{2+} 的电化当量; I 为沉积电流(A),是电流密度与试样表面积($0.266\ 0\ \text{dm}^2$)之乘积; $t=3\ 600\ \text{s}$ 。

4) 根据 SJ 20129-92 中的称量法获取镀层厚度。

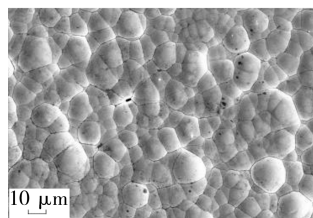
5) 采用 MH-6 型显微硬度计测定镀层的显微硬度,载荷 25 g,加载时间为 15 s,每个样品测 5 个点,取平均值。

2 结果与分析

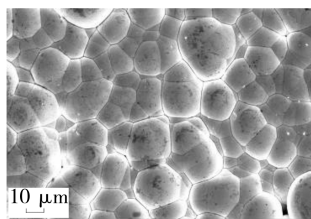
2.1 镀层微观形貌及钨含量分析

图 1 为不同电流密度下所得镀层的表面微观形貌,可见它们的共同之处在于:均由多边形或球形颗粒

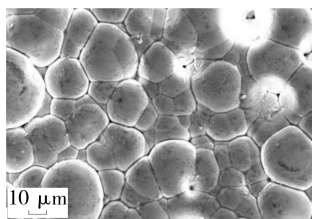
组成,且颗粒间存在明显的边界,不同于已报道的电镀非晶态合金形貌^[7-8];镀层中存在少量黑色且周边发亮的孔洞,但不存在裂纹。镀层在生长过程中,初期金属原子沉积到钢基体表面时,由于基体表面各处的能量不同,在缺陷处优先沉积,随着沉积的进行,能量低的一些位置可能形成孔洞;此外,镀液中的一些杂质与沉积原子表面接触,导致某些颗粒停止生长,从而也可能在这些位置留下孔洞;而氢气的析出也是造成孔洞的重要原因。文献[6]中在电流密度为 $10\ \text{A/dm}^2$ 条件下获得的镀层,除了孔洞外还存在一次和二次裂纹,但不存在颗粒边界。与之相比,实验中所得镀层的无裂纹特征更有利于延长镀层的使用寿命;而颗粒边界有利于镀层中应力的释放,使得镀层不形成裂纹,还有利于镀层中氢的析出,从而降低镀层发生氢脆的倾向。



a 10 A/dm²



b 15 A/dm²



c 20 A/dm²

图 1 不同电流密度下所得镀层的表面微观形貌

Fig. 1 SEM morphology of the coatings at different current densities

图 1a 中的颗粒均匀、细小、致密,孔洞小且少。随着电流密度的增加,颗粒变得不均匀且有增大的趋势,并且它们之间的边界更加清晰,此时,由于电流密度的增加,使得阴极析氢反应加剧,颗粒间孔隙随之增多、增大,见图 1b 和图 1c。这是因为电流密度增加导致阴极物质交换加快,溶液中的金属离子在阴极表面沉积速度加快,颗粒长大加剧,并且择优生长更加明显,使得颗粒之间更为疏松。图 1b 和图 1c 这种粗大且不均匀的颗粒显然对镀层的性能是不利的。

镀层中钨含量的多少决定了镀层的耐磨性、耐蚀性及其显微硬度等重要性能。因此测定了不同电流密度条件下所得镀层中的钨含量,结果见表 1。随着电流密度的增加,钨在镀层中的含量略有减少,电流密度为 $10\ \text{A/dm}^2$ 时,钨含量最高(原子数分数为 31.4%)。可见在该直流电镀条件下,获得了钨含量较高的镀层,

这比文献[4]中镀层的钨含量高,而与文献[6]中镀层的钨含量相当。

表 1 不同电流密度下所得镀层的钨含量
Tab. 1 The content of tungsten in coatings
at different current densities

电流密度/(A · dm ⁻²)	10	15	20
钨的原子数分数/%	31.40	29.14	28.45

2.2 镀层结构

不同电流密度条件下所得镀层的 XRD 分析结果见图 2。图中 3 条曲线均是在 $2\theta \approx 43^\circ$ 的位置上存在 1 个较宽的衍射峰,其他位置上没有明显的峰。因而可以断定,所得电镀层的结构是非晶态的,且在该实验条件下,所得电镀层的结构与电流密度无关。

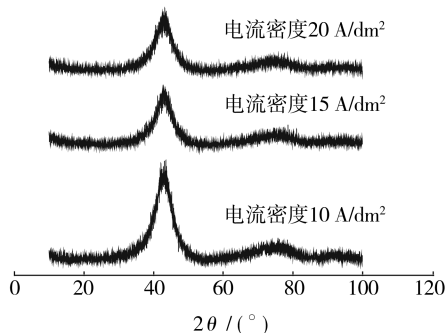


图 2 不同电流密度下所得镀层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the coatings at different current densities

有人认为镍-钨非晶态结构形成的主要原因是钨溶入引起镍的晶格畸变^[9],笔者认为铁-钨合金非晶形成的原因与镍-钨合金类似。电沉积铁-钨合金层中,钨的原子半径较大,钨原子的引入导致晶格发生畸变,当钨含量达到一定值后,它所造成的晶格畸变过大,破坏了晶体结构的长程有序性,从而形成一种长程无序、短程有序的非晶结构。此外,在铁-钨合金沉积的部位,伴随析氢的随机出现,阻碍了颗粒之间的连续性。这 2 个方面均在形成非晶态铁-钨合金的过程中起到作用。

2.3 阴极电流效率

图 3 为不同电流密度下的阴极电流效率。由图 3 可见,电流密度为 10 A/dm² 时,电流效率较高,达到 41.32%;随着电流密度的增加,阴极电流效率显著降低,在电流密度为 20 A/dm² 时降低到 29.13%。主要原因在于,在较大的电流密度下,阴极发生的副反应增强,从而产生较多的氢气,同时也阻碍了铁-钨合金的沉积,因此降低了电流的有效利用。

2.4 镀层厚度

电流密度对镀层厚度的影响见图 4,可将镀层厚度的变化曲线分为 3 个阶段:平稳增长区(I)、快速增

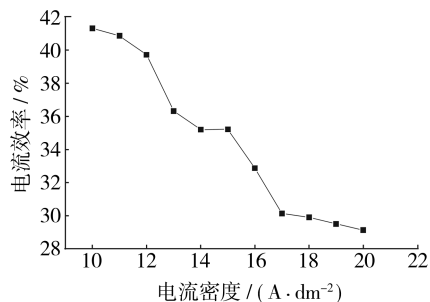


图 3 不同电流密度下的阴极电流效率

Fig. 3 Current efficiency of cathode at different current densities

长区(II)和缓慢增长区(III)。在 I 区,镀层厚度约在 41~43 μm 之间,随电流密度的变化不大,这是因为电流效率随电流密度的变化不明显。在 II 区,镀层厚度约在 45~53 μm 之间,随电流密度增加的幅度明显提高。这是由于电流密度增加使阴极极化程度提高,镀液中的离子更加容易沉积,但此时阴极的析氢作用会使镀层变得略微疏松。电流密度超过 15 A/dm² 后,镀层厚度约在 54~59 μm 之间,虽然厚度继续增加,但此时镀层中颗粒的堆垛较为疏松,不致密。

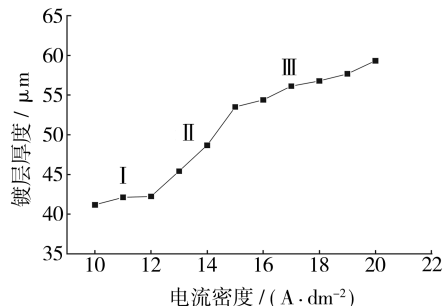


图 4 不同电流密度下所得镀层的厚度

Fig. 4 Thickness of the coatings at different current densities

2.5 镀层显微硬度

对电流密度为 10,15,20 A/dm² 时所得镀层的显微硬度进行测定,其值分别为 656.9HV,639.7HV 和 576.6HV。对比 3 个硬度值可见,随着电流密度增加,镀层的显微硬度降低,并且电流密度从 10 A/dm² 升高至 15 A/dm² 时,硬度降低程度较小,从 15 A/dm² 升高至 20 A/dm² 时,硬度降低程度较大。

笔者认为,硬度降低的主要原因是镀层中颗粒增大、孔隙增加。此外,钨在铁合金中引起的晶格畸变阻碍了位错移动,而由表 1 已知,随着电流密度增加,钨含量减少,因此位错移动变得容易,也使得显微硬度降低。在电流密度为 20 A/dm² 时,阴极大量析氢使镀层产生氢脆^[6]的倾向增加,测量镀层显微硬度时观察到压痕一角处出现显微裂纹,它的产生松弛了镀层内应力,因而硬度急剧下降。

3 结论

1) 文中获得的铁-钨合金镀层由多边形或球形颗粒组成,为非晶结构。随着电流密度的增加,颗粒增大,孔隙增多且变大,但电流密度的变化不改变镀层的非晶结构。

2) 在文中涉及的直流电镀条件下,可获得钨含量较高的镀层,但随着电流密度的增加,钨在镀层中的含量略有减少。

3) 在文中涉及的实验条件下,电流密度对阴极电流效率、镀层厚度和显微硬度均有一定的影响,随着电流密度增加,阴极电流效率降低,镀层增厚且硬度降低。

[参 考 文 献]

- [1] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004:178—179.
- [2] Donten M, Stojek Z, Osteryoung J G. Voltammetric, Optical, and Spectroscopic Examination of Anodically Forced Passivation of Cobalt-Tungsten Amorphous Alloys[J]. J Elec-

trochem Soc, 1993, 140(12): 3417—3424.

- [3] Habazaki H, Kawashima A, Asami K, et al. The Effect of Tungsten on the Corrosion Behavior of Amorphous Fe-Cr-W-P-C Alloys in 1M HCl[J]. Electrochem Soc, 1991, 138(1): 76—81.
- [4] Mikolaj Donten, Henrikas Cesiulis, Zbigniew Stojek. Electrodeposition and Properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W Amorphous Alloys: A Comparative Study[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(20): 3389—3396.
- [5] Chou Min-Chieh, Chu Chia-Fan, Wu Shinn-Tyan. Phase Transformations of Electroplated Amorphous Iron-tungsten-carbon Film[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78(1): 59—66.
- [6] Tsyntsar N, Bobanova J, Ye X, et al. Iron-Tungsten Alloys Electrodeposited under Direct Current from Citrate-ammonia Plating Baths[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(20/21): 3136—3141.
- [7] 袁清华,邢志涛,陈艳芳,等. 镀液中硫酸镍浓度对镍钨合金镀层电镀质量的影响[J]. 南方金属,2009(5):4—5,9.
- [8] 朱立群,李卫平,吴彩峰. 基体材料对镍-钨非晶态镀层的影响[J]. 材料保护,1997,30(7):16—19.
- [9] 周晚秋. 电沉积镍-钨合金非晶化机理研究[J]. 沈阳师范学院学报(自然科学版),1997,15(2):37—42.

(上接第 10 页)

缺陷。综上所述,镀镍层对陶瓷层有很好的腐蚀保护和封孔作用。

3 结论

1) 通过微弧氧化预处理/化学沉积的方法,在镁合金表面制备了陶瓷层+镍镀层的复合层,在适宜的施镀工艺条件下,所得镍镀层致密、厚度均匀,且与陶瓷层表面相互嵌合、结合紧密。

2) 采用硫酸镍体系镀液,在 80 ℃施镀 60 min,可以得到平均厚度 35 μm 左右的中磷镀层。

3) 镀镍层具有较好的耐磨性能及耐腐蚀性,并对陶瓷层起到了很好的封孔作用。

[参 考 文 献]

- [1] Makar G L, Kruger J. Corrosion of Magnesium[J]. International Materials Reviews, 1993,38(3):138—153.
- [2] 许越,陈湘,吕祖舜,等. 镁合金表面的腐蚀特性及其防护技术[J]. 哈尔滨工业大学学报,2001,33(6): 753—757.
- [3] Amy L R, Carmel B B. The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275—288.

- [4] 蒋百灵,张淑芬. 镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2002,22(5): 300—303.
- [5] 高福麒,高斌,高翔. 镁合金及其表面电沉积技术[J]. 表面技术,2004,33(1):8—10.
- [6] 蒋百灵,吴建国. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究[J]. 材料热处理学报,2002,23(1):5—7.
- [7] 郭洪飞,安茂忠,徐莘. 镁合金微弧氧化工艺条件对陶瓷膜耐蚀性的影响[J]. 材料工程,2006(3): 29—32,36.
- [8] 薛方勤,韩夏云. 镁及镁合金表面化学镀 Ni-P 合金新工艺[J]. 材料保护,2002, 35(9):33—34.
- [9] Ambat R, Zhou W. Electroless Nickel-plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters [J]. Surface Coating Technology, 2004,179:124—128.
- [10] 韩夏云,龙晋明,薛方勤,等. 镁及镁合金应用与表面处理现状及发展[J]. 轻金属,2003(2): 48—51.
- [11] 霍宏伟,李瑛,王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. 中国腐蚀与防护学报,2002,22(1):14—16.
- [12] 李丽波,安茂忠,武高辉. 陶瓷表面的化学镀[J]. 电镀与环保,2004,24(5):19—22.
- [13] 谷新,王周成,林昌健. 陶瓷表面化学镀的前处理工艺新进展[J]. 材料保护,2003,36(9):1—4.
- [14] 秦开明,刘冬梅,顾艳红. 影响化学镀(Ni-P)镀速的部分因素[J]. 大庆石油学院学报,2004,28(5):37—42.