

摘 要

钨基合金具有很多优异的性能，如装饰性外观、高硬度、高耐磨性、高热稳定性、良好的耐蚀性、高电催化活性、良好的磁性能等。近年来，科研工作者们纷纷开发各种体系的钨基合金。

电沉积 Ni-W-P 合金镀层具有操作简单，溶液稳定，成本低等一系列优点因而应用广泛。尽管镀态的 Ni-W-P 合金镀层具有非常优良的性质，但它的应用价值并不止于此，热处理的 Ni-W-P 合金镀层具有更为优越的性能，不管是在机械性能还是耐蚀方面。所以对 Ni-W-P 合金镀层热处理后的性能研究意义重大。本文较系统地研究不同热处理温度对 Ni-W-P 合金镀层结构性能结构的影响。电化学制备方法是制备新材料比较有效，快捷的方法。本文利用电化学制备的方法开发了 Fe-W-P, Fe-Ni-W-P 合金的制备方法，接着对这两种新材料的结构性能做了详细的研究。

Ni-W-P 合金镀层镀态晶体结构介于纳米晶和非晶态之间，随着热处理温度的升高，合金镀层逐渐向晶态转变，通过对合金镀层晶体结构和硬度的测试发现，随着 WNi (211) 相在比例增大，合金的硬度增大。通过对不同温度下热处理后的合金镀层耐蚀性的研究表明：500℃热处理后的合金镀层具有最优的耐蚀性。总体来说，500℃热处理后的镀层不管是在合金的机械性能，还是耐蚀性，都是最优的。

在碱性条件下电沉积得到 Fe-W-P 三元合金，研究了镀液中各组分对镀层组成及其他工艺参数对镀层沉积速度、硬度的影响。结果表明：除 NaH_2PO_2 外，镀液中各组分对镀层组成均有显著影响，工艺参数的改变对镀层沉积速度、硬度也有一定的影响，特别是 NH_3 对沉积速度的影响相当显著。对镀层晶体结构、耐蚀性研究表明：电沉积得到的 Fe-W-P 合金属于典型的非晶态结构，耐蚀性要略优于不锈钢。Fe-Ni-W-P 作为一种新型材料同样具有优越的性能。

关键词：电沉积； Ni-W-P； 热处理； Fe-W-P； Fe-Ni-W-P

Abstract

For decades, tungsten alloys had been studied wildly for their excellent properties, such as appearances, hardness, wear resistance, corrosion resistance and et al.

the electrodeposition of Ni-W-P alloys is welcome because of the stable bath, low cost, and easy to operate. Although Ni-W-P alloy coating as plated has the extremely fine properties, the Ni-W-P alloy coating after heat treatment is more superior in the properties of hardness, wear resistance, corrosion resistance and et al. So it is significant to research the properties of Ni-W-P alloy coating after heat treatment. The electroplating of new material is an effective, handy method.

This paper systematically studied the effects of different heat treatment temperatures on the properties and structure of Ni-W-P alloy coating, and developed Fe-W-P, Fe-Ni-W-P alloy using electroplating, investigate the crystal structure and some properties of the two alloys.

In this paper, we prepared amorphous Ni-W-P ternary alloy by electrodeposition from an alkaline solution, the crystal structure of Ni-W-P alloy is between the nano-crystalline and amorphous, the alloy coating gradually changes to the crystalline state with the increase in heat treatment temperatures. The Fe-W-P ternary alloy was electrodeposited in alkaline solution, the influences of the composition of the bath on the composition of the alloy and the influences of the process parameters on the deposition rate of the deposits as well as the microhardness were investigated. The results showed that: the composition of the bath except NaH_2PO_2 have a significant impact on the composition of the Fe-W-P triple alloy. the change of the process parameters have some impact on the deposition rate of the deposits and the microhardness. Particularly, the concentration of NH_3 influences the deposition rate of the deposits quite significantly. The study of the crystal structure and corrosion resistance of coating showed that: the Crystal structure of the alloy is typical amorphous alloy, the Fe-W-P triple alloy is slightly better than the stainless steel in corrosion resistance.

Keywords: Electrodeposition; Ni-W-P; heat treatment; Fe-W-P; Fe-Ni-W-P

第 1 章 绪论

装饰性以及功能性铬镀层发展日臻成熟，并以其良好的外观和性能深受人们的喜爱，市场前景一直很好。然而美中不足的是铬镀液中六价铬的排放，以及电镀过程中铬雾的产生，对环境都会产生严重的污染，受到环保部门的限制。而且镀铬技术存在的缺点也比较多：如电流效率很低，仅 8%-16%，这意味着将有 90% 的能量损耗；起分散能力和覆盖能力差，所以常需要使用象形阳极和辅助阴极；更大的缺点是镀液呈强酸性，强氧化性，腐蚀性极强，毒性很大，且六价铬是致癌物质，废水，废气严重污染环境。在环境保护与清洁生产越来越受到世界各国政府和人民重视的今天，六价铬的使用与含铬废水，废气的排放越来越受到限制。尽管使用成熟的废水处理技术和废气回收装置，可以使废水和废气中的六价铬和总铬浓度达到排放标准的要求，但由于废渣的处理及回收还有较大困难，潜在的二次污染危险依然存在。因此，世界各国的电镀工作者一直在探索代铬镀层工艺。Ni-W 非晶态镀层具有很高的机械性能，耐蚀性能和耐磨性，已被广泛地应用在铸造模具，注塑用螺杆，喷嘴及导线制辊等方面。Ni-W 镀层不仅在性能上可与硬铬镀层相媲美，而且对环境污染小，可作为一种代铬镀层使用。一直以来，Ni-W 合金电沉积技术不断发展，虽然通过不断的试验能够得到性能优良的镀层，但是如果能有比较完善的理论指导实践，W 合金电镀技术将会发展的更快，更完善，所以 W 的诱导共沉积机理研究是非常必要的。

1.1 合金电沉积

1.1.1 合金电沉积的原理及类型

目前，人们对单金属电沉积和电结晶还了解得不多，对于合金电沉积则研究更少，因为合金电沉积研究需考虑两种及两种以上金属的电沉积理论，因而对合金电沉积规律和理论的研究更加困难。合金电沉积应用和研究现在仅局限于二元合金和少数三元合金方面，总体来说合金电沉积需要以下基本条件(以二元合金为例) (1)合金中两种金属至少有一种能单独从水溶液中沉积出来。(2)合金共沉积的基本条件是两种金属的析出电位要十分接近或相等，即在金属共沉积体系中，仅有少数金属的标准电位十分相近，一般金属的析出电位与标准电位有较大差别的，因此，从标准电位预测金属共沉积有很大的局限性。

为了实现金属的共沉积，一般采用如下方法：

(a) 改变离子的浓度若金属平衡电位相差不大，则可通过改变离子的浓度(或活

度),降低电位比较正的金属离子的浓度,使它的电位负移,或者增大电位比较负的金属离子的浓度,使它的电位正移,从而使析出电位互相接近。

(b)加入络合剂在电解液中加入适宜的络合剂,使金属离子的析出电位相接近而共沉积,这是非常有效的办法。它不仅使金属离子的电位负移,还能增加阴极极化。

(c)加入添加剂添加剂一般对金属的平衡电位影响甚小,而对金属的极化往往影响很大,由于添加剂在阴极表面可能被吸附或形成表面络合物,所以常具有明显阻化作用并带有一定的选择性。因此,在电解液中加入适宜的添加剂,也是在阴极上实现共沉积的有效方法之一。

根据电沉积合金的动力学特征以及电镀液组成和工艺条件,可将电沉积合金分为以下2种类型:

(一)常规共沉积这类共沉积的特点总是电位较正的金属优先沉积。根据各组金属在对应溶液中的平衡电极电位,可定性地推断出在合金镀层中的各金属含量。

正常共沉积可分为三种:

(1)正则共沉积正则共沉积的特点是受扩散控制,合金镀层中电位较正金属的含量随阴极扩散层中金属离子的浓度来预测,并可用扩散定律来估计。因此通过提高电解液中金属离子的总含量、减小阴极电流密度提高电解液温度或提高搅拌等措施都能使合金镀层的电位较正的金属含量增加;(2)非正则共沉积这类共沉积的特点主要是受阴极电位控制。因此电镀工艺条件对合金沉积层组成的影响比正则共沉积的小的多。有的电镀液组成对合金沉积层各组分的的影响遵守扩散理论而另一些却不遵守扩散理论。络合物电解液特别是络合物浓度对某一组分金属的平衡电位有显著影响的电解液多属此类共沉积;(3)平衡共沉积平衡共沉积的特点是电流密度下合金沉积层中各组分金属比等于电解液中各金属离子的浓度比,属于此类共沉积的不多。

(二)非正常共沉积非正常共沉积可分为异常共沉积和诱导共沉积,这两种共沉积不能按基本理论预测。(1)异常共沉积异常共沉积的特点是电位较负的金属反而优先沉积。对于给定的电解液只有在某种浓度和某种工艺条件下‘出现异常共沉积,当条件改变就不一定出现。含有铁族金属的一个或多个合金共沉积多属此类,例如,镍钴、铁钴、镍铁等。其沉积层中电位较负的金属组分含量总比电位较正的金属的含量高。(2)诱导共沉积从含有钨、钼、钨等金属的水溶液是不可能电沉积出纯金属镀层的但可以和铁族金属形成合金而共沉积出来,这就是诱导共沉积。

1.1.2 非晶态合金的电沉积

在金属材料领域内,非晶态金属是一种新的物质,在结构方面不同于晶态金属,是一种微观近程有序和远程无序的结构。它们不像晶体材料那样具有晶界、

晶体缺陷、偏析和各向异性等性质，因而非晶态材料表现为宏观上的均一性和各向同性。这种结构的特征决定了非晶态金属具有许多晶态金属所不具有的优异特性，如高强度、高韧性、高透磁率、高超导性、高耐蚀性和高耐磨性，因而，它已成为材料科学研究的一个新领域，并被认为是非常有希望的新材料，美国和西欧国家称它为“世纪性”材料^[1]。

非晶态合金的制备通常分为干法和湿法两种。熔体急冷、真空蒸发、离子溅射、激光重熔、离子注入、喷镀等都属于干法。而电沉积法则所谓的湿法。与干法制备非晶态合金相比，用电沉积的方法制备非晶态合金具有许多独特的优点：如可获得其他方法所不能得到的非晶态合金镀层；工艺简单、操作方便，可大批量连续生产；电沉积过程能量消耗低，不需要特殊的设备等。

1.1.3.非晶态合金镀层形成的条件

以前，人们按照电结晶理论加以延伸来描述非晶态镀层形成的机理。认为，高超电势时，原子析出速度快，成核速度大于晶核成长速度，使镀层成为微晶集合体，作为它的极限状态，就得到非晶态镀层^[2]。这种说法与许多事实相违背，例如：1) 高超电势不一定得到非晶态；有时成核速度慢，照样可得到非晶态；2) 高超电势下至今还未得到纯金属的非晶态^[3]。

还有人认为，电沉积非晶态合金是靠阴极极化作用和金属析出过程中大量氢气的析出而发生的阻碍作用，使析出的金属原子呈无序排列，故生成非晶态合金。前已阐明阴极极化不是产生非晶态的因素，而“氢气的析出发生阻碍作用”也非事实，因为很多阴极效率低的镀层，并不是非晶态。所以产生以上“说法”的认识根源，主要是以往对电沉积非晶态合金的研究都是从电化学方面进行的，而对镀层结构从结晶等方面的研究则较少^[3]。

现在多数人认为，只有当电沉积时，两种或者两种以上元素达到某一特定的合金组成范围，该合金系的镀层才能成为非晶态。通过最近几年大量的研究成果，已经证明，一般情况下，只有合金镀层中添加元素的含量达到临界限度后，才能使合金非晶化。例如，电镀 Ni-W 合金^[4, 5]时，若镀层中 W 含量低于 44%，合金为晶态固溶体；只有在合金中 W 含量大于 44%时，合金才能转变为非晶态结构。应当说，镀层的合金组成是其能否形成非晶态的决定性因素。而电沉积时的一些参数如电流密度、pH 值、温度等，归根到底是通过影响合金的组成来影响镀层结构特征的^[2]。

1.2 钨合金电沉积工艺的研究现状

1.2.1 镀液组成

决定电沉积合金中钨含量的最重要的参数是镀液中钨离子的浓度。这意味着

随着钨浓度的升高,沉积物中的钨含量亦升高并最终达到一个极值。在铁钨合金和钴钨合金中这个极值大约是 50%-60%质量百分含量的钨(23%-32%原子百分含量);在镍钨合金中大约为 30%质量百分含量的钨(12%原子百分含量)。 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 的浓度同样也非常重要。一方面,钨的沉积需要借助上述铁族金属其中一种金属的协同效应。另一方面,在没有 WO_4^{2-} 存在的条件下铁族金属自身就能沉积^[6]。

姚素薇等[7]通过研究 Ni-W-P 三元合金结构区域图和 XRD 分析得出:在电沉积 Ni-W-P 三元合金中,合金元素 W 与 P 的含量是决定非晶态合金结构的关键因素。当 W 与 P 的含量之和高于 40%时,镀层为非晶态结构。Ni-W-P 三元合金是以 Ni 为溶剂, W 与 P 为溶质的固溶体,它仍然保持了金属的面心立方晶型。周婉秋等^[4,5]通过对镍钨电沉积进行研究发现,随着镀液中钨含量的增加,镀层中钨含量也随之增加,并趋于一稳定值。镀层结构由晶态逐渐过渡到非晶态,当镀层中钨的百分含量大于 44%时,镀层可形成非晶态结构。郭忠诚等^[8]在研究 Ni-W-SiC 电沉积工艺时发现随着 SiC 含量的增加,镀层中 SiC 含量也增加,当镀液中 SiC 含量继续上升,镀层中 SiC 含量上升缓慢,直至达到一个极限;镀层中的钨含量基本与镀液中 SiC 的加入量无关。镀层中的钨含量决定于镀液中镍离子的浓度。李爱昌等^[9]在含 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20g/L、 H_3PO_4 10g/L 的镀液中,在 pH=6、镀液温度 $t=700^\circ\text{C}$ 、电流密度 $J=15\text{A}/\text{dm}^2$ 条件下研究单晶硅上电沉积 Ni-W-P 合金薄膜镀液中 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量与薄膜中钨含量(ωW)的关系得出:随着镀液中钨酸钠含量的增加,镀层中钨含量逐渐增加,当镀液中 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量达到 80 g/L 时,薄膜中钨含量为 40.2%,磷含量基本上不随镀液中钨酸钠含量而变化,保持在 2.1%-2.6%之间。杨防祖等^[10]对镍钨共沉积进行研究发现:提高镀液中硫酸镍的含量,即镀液中 $[\text{Ni}]/[\text{W}]$ 比值增大,显然阴极界面上镍的浓度提高,促进了镍的扩散传质而有利于其在阴极上的还原和沉积,镀层中的钨含量自然地则随着镀液中硫酸镍含量的提高而明显下降。刘宜汉等^[11]研究了酸性环境下的镍铁钨三元合金电沉积。镀层中钨的含量亦增加,在达到一定膜厚时沉积速度减慢,且由于钨酸钠在酸性镀液内会形成多聚钨酸盐沉淀,使镀液的稳定性变差,因此镀液中钨酸钠含量不宜太高。钨酸钠的加入使镀层中的铁含量较之铁镍共沉积时镀层中的铁含量高。陈颢等对镀液中主盐浓度对 Co-W^[12] 镀层成分和 Fe-W^[13] 镀层成分影响研究表明:在 Co-W 镀液中,钴盐含量过高,镀层中钴含量会很高;钴盐含量过低,将使沉积速度大为减慢,电沉积时间延长。钨盐的含量范围较宽,提高钨盐的含量,可使镀层中钨的含量有较大幅度的增加,从而降低钴在镀层中的含量。在 Fe-W 镀液中,铁发挥了同样的作用,实验结果非常相似。黄丽红等^[14]也进行了相似的研究,亦得出:在 Co-W 电镀时,钴盐含量过高,镀层中钨含量会很高;钴盐含量过低,沉积速率太慢,电沉积时间延长。同一电流密度下,镀层中钨含量随镀液中钨盐含量的增加而增加。镀

层中的 W/Co 比小于镀液中的 W/Co 比。

1.2.2 温度

镀液温度主要通过两个方面来影响合金的成份。一方面通过温度对金属离子的扩散和迁移的速度,即金属离子在阴极扩散层中的浓度的影响,另一方面通过对电沉积金属在阴极的电流效率的影响。在诱导共沉积中,镀液温度升高,通常引起难沉积金属在合金镀层中的含量增加,但一般比较平稳。

周婉秋等^[4]选用 W/W+Ni=0.9 镀液,在 pH=6, $i=15\text{A}/\text{dm}^2$ 下通过对镍钨电沉积进行研究发现,随着温度的升高,镀层中钨含量增加;当镀液温度大于 50°C 时,所获镀层均为非晶态。此时镀层钨含量均大于 44 wt %。而当温度低于 40°C 时,只能获得晶态镀层,镀层钨含量在 44wt% 以下。可见,决定镀层结构的关键性因素是镀层中 W 含量,当达到 44wt% 以上时,镀层结构由晶态过渡到非晶态。因此要制备非晶态镀层,一般采用较高的操作温度。随着温度的升高,电流效率也升高。陈颖等^[143]用恒电流法制备 Fe-W 镀层时发现,利用其工艺能在较宽的温度范围内实现合金共沉积,在相同电流密度下,电流效率随镀液温度的升高而明显升高,但最佳的温度范围为 $20\text{--}60^\circ\text{C}$,温度过低,镀液易形成结晶沉于槽底,从而改变镀液中各组分的浓度;温度过高,镀液蒸发加剧,镀液稳定性降低。同时氢的过电位下降,析氢严重,而且温度过高需消耗大量热量,成本增加。对于单晶硅上电沉积的 Ni-W-P 合金薄膜^[15-20],镀液温度升高有利于提高 Ni-W-P 合金中的钨、磷含量,从而获得非晶态合金薄膜。作者研究发现当操作温度高于 70°C 时,所获镀层为非晶态结构,低于 60°C 为晶态结构。其它各类钨合金电沉积时,温度对镀层成分和结构的影响基本原理都同上。

1.2.3 pH 值

用 pH 值与其对镀层成分和组成的影响作图 (pH 值为横坐标,镀层钨含量为纵坐标) 大致呈一个开口朝下的抛物线状。在 pH 值较小的区域内,镀层中钨含量随着 pH 值的升高而增加;在接近抛物线顶点范围内,镀层中钨含量趋于稳定; pH 值再升高,镀层中钨含量下降。通常,在接近抛物线顶点,钨含量达到某个百分值以上的区域内,钨合金镀层呈非晶态结构,而在其他范围内,均为晶态结构。^[7, 12-16, 21]不同的钨基体系,这个区域的 pH 值大小有所不同。例如,对于单晶硅上电沉积的 Ni-W-P 合金薄膜,降低镀液的 pH 值有利于提高 Ni-W-P 合金中的磷含量,当磷含量足够高时薄膜为非晶态^[9]。对于 Fe-Ni-W 镀液而言, pH 值不宜过高,否则会加速三价铁的生成,降低镀液的稳定性,导致镀层恶化。

1.2.4 电流密度

电流密度增大,阴极电位变负,这有利于合金成份中电位较负金属含量的增

加, 因此钨的阴极极化增强, 镀层中钨含量增加。而在低的电流密度下, 铁、钴、镍等铁族元素的极化小, 达不到与钨的共析电位, 使铁族元素离子优先沉积。另外, 根据扩散理论, 金属沉积的速率有一上限, 它决定于金属离子通过阴极扩散层的速率。在给定电流密度下, 电位较正金属的沉积速率比电位较负金属更容易接近极限。因此, 增加电流密度也有助于电位较负金属沉积速率的增加, 使得镀层中W含量的增加。^[22, 23]并且电流密度越大, 阴极极化增强, 镀层结晶就越细致。但是当电流密度过大时, 有氢气从表面逸出, 镀层薄而粗糙, 边角处发黑; 并且一旦超过了电流密度的上限, 在工件尖角和边缘处就容易烧焦、因而电流密度不宜过大。^[12-14, 24, 25]在各种体系的钨基合金电沉积中, 均有一个最为合适的电流密度范围, 这个需要科研人员们不断摸索。

1.2.5 其它

在合金电沉积中, 镀液中的络合剂能使金属的沉积电位变负。有机酸络合剂与氨基络合物是镀液中两种最主要的络合剂。在以柠檬酸盐为络合剂的钴钨合金镀液中, 络合剂对钴络合, 使其电位变负, 与钨离子的沉积电位靠近, 从而促使共沉积。络合剂的类型和浓度能影响合金的成分, 影响的程度不次于镀液中金属离子的浓度比, 但对各类电沉积(正则共沉积、非正则共沉积、诱导共沉积等)的影响情况不同。在诱导共沉积中, 不同体系的合金其成份随络合剂浓度的变化而变化的趋势不同, 如: 以柠檬酸盐为络合剂的镍钼合金镀液中, 随柠檬酸盐(对镍络合)浓度的升高, 镍钼合金中钼含量升高。而对于钴钨合金镀液,^[14]在其它条件不变的情况下, 随柠檬酸盐(对钴络合)浓度的升高, 钴钨合金中钨含量下降。氨基络合物是一种含 $[\text{NH}_4^+]$ 基团的化合物, 其添加可提高阴极电流效率, 加速Ni-W合金共沉淀。^[16]

添加剂能明显改善镀层的性能。根据国外资料报道, 已研制出电镀钨合金的光亮剂, 并获得专利, 光亮剂为烷氧基化羟基炔^[26]。因此可用1、4-丁炔二醇与环氧乙烷等的反应物或它们两次加成后的产物来做光亮剂, 但它会降低电流效率和镀层中的钨含量。陈颢等^[12, 13]采用了加入葡萄糖和硫脲作为光亮剂, 效果良好。合金镀层颜色由黑色(不含光亮剂所得的镀层)转变为灰白色, 并有一定的光亮度。Io Mizushima等^[28]通过向镀液中加入氨基乙酸, 增强了电流效率和分电流密度, 获得了优异的Ni-W合金。

此外, 脉冲电沉积也可以获得较之直流电沉积性能优异的合金镀层^[29, 30]。杨中东等^[31]还通过在一定磁场下进行电沉积获得了具有优异耐蚀性能的Ni-W合金镀层。

1.3 电沉积W基合金

1.3.1 Fe-W 合金镀层

Fe-W 非晶合金镀层外观色泽接近镀铬层,具有良好的耐蚀、耐热、耐磨性能,镀液的分散能力与覆盖能力也较好。早在 1948 年,就有人从氨-柠檬酸盐体系中电沉积出 Fe-W 合金镀层。随后有人研究了 Fe-W 合金镀层的电沉积机理。Brenner 更为详细地综述了电沉积铁族元素-钨合金镀层的影响因素、沉积机理、性能等。Omi 等人研究了 Fe-W 合金镀层的组成与结构的关系。而 Ruan 等人在室温下电沉积出 Fe-W 非晶合金镀层,并研究了镀层的晶体结构与其力学及电化学性能的关系。 Fe^{3+} 在镀铁或铁合金过程中,总是以有害离子存在于镀液中。但姚素薇等人却用三价铁盐溶液沉积出 Fe-W 非晶合金镀层。王峰等人电沉积出 Fe-W 非晶合金薄膜,并考察了各种工艺条件对膜的表面状态、微观结构、磁性特征的影响。Donten 等人发现所有电沉积得到的铁族金属-钨合金均呈纳米纤维结构,而且这些纳米纤维在铜基体上是垂直生长的,随着厚度的增加,合金镀层聚集成堆积良好的晶束。还有研究者在金刚石表面上化学镀一导电层 Ni-W-P,再在其上电沉积 Fe-W 合金,以提高金刚石的使用效率和寿命。

1.3.2 Co-W 合金镀层

钴钨硬质合金仍保持着一些特殊性能,如磁性、最高的抗拉强度、优良的电学性能、耐腐蚀性能及吸波特性。这在石油化工、船舶、记录记忆装置及国防工业中有着广泛的应用前景。近年来,有很多的电镀工作者研究了各种电镀条件对 Co-W 合金镀层组分和结构的影响,发现其结构与镀层中钨含量有很大的关系;钴钨以固溶体结构而沉积出来,而不是以金属间化合物或自由态的钨沉积出来。Maruthi 等人发现了钨含量小于 25%的镀层硬度随着热处理温度的升高而急剧增加;以薄膜形式存在的 Co-W 合金镀层具有磁性,将可能作为一种新的磁性材料而在电子工业中广泛应用。Adbel Hamid 等人从酸性溶液中电沉积出纳米级 Co-W 合金镀层,还研究了纳米钴钨合金的硬度和耐蚀性,并与镀铬层做了比较。结果表明钴钨合金镀层的耐蚀性优于镀铬层。还有人把 Co-W 合金镀层应用在热锻模表面、电催化阴极材料和防铜渗阻挡层。结果表明:Co-W 合金镀层能提高热锻模的使用寿命;是一种具有优良的析氢电催化性能的电极材料;在 500℃以下,防铜渗性能优于镍层和钴层。

1.3.3 Ni-W 合金镀层

在钨基合金中,研究最多的就是镍钨合金,它具有诸多优异的性能,如高熔点、高热稳定性、高韧性、高硬度、高耐磨性、高耐蚀性、良好的电催化性能、良好的磁性能等。因此,镍钨合金镀层可以代替镀铬层而应用于轴承、活塞、汽缸、下模和石油工业中的特殊容器等产品的表面,使产品寿命大大延长。大量的科研工作者研究了各工艺条件对镍钨合金镀层的表面形态、组成、结构、内应力、电沉积机理、电流效率等的影响。朱立群等人研究了不同基体材料对镍钨非

晶合金镀层表观及耐蚀性的影响。杨文等人研究了各因素对镍钨合金镀层电沉积的影响,并对镀层结构、结合力和耐蚀性进行了考察。结果表明镀层具有优良的耐蚀性,并且不同的材质具有良好的结合力。李庆伦等人还研究了镍钨合金镀膜热析出硬化的原因,探讨了其结构与硬度的关系,得出结论:中间过渡相是镍钨合金镀膜析出硬化的主要原因。还有人研究了光亮剂、添加剂对镍钨合金镀层电沉积的作用和影响。与以前的研究者采用直流电沉积不同的是, Lee 等人研究了脉冲电沉积出的镍钨合金镀层的结构、硬度、耐蚀性及耐磨性等。发现镀层的硬度、耐蚀性(3%NaCl)均随着钨含量的增加而增加。

1.3.4 Fe-W-P、Ni-W-P 合金镀层

Fe-W-P 非晶合金镀层硬度介于 Fe-P、Fe-W 非晶态镀层之间,耐蚀性(3%NaCl)与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢相当。据报道,镍钨合金中加入磷元素极易形成非晶态合金,能大大提高镀层的耐蚀性等性能。Ni-W-P 合金镀层具有优良的催化析氢性能,而作为阴极材料使用。有人研究了镀液,工艺条件对电沉积 Ni-W-P 合金镀层表观,组成、结构、硬度、耐磨性、耐蚀性的影响。还有研究者考察了 Ni-W-P 非晶态合金镀层的热稳定性及硬度随热处理温度变化。朱诚意等人把 Ni-W-P 非晶合金镀层应用在连铸结晶器上,提高了连铸坯的质量,延长了其使用寿命。

1.3.5 Fe-W-B、Co-W-B、Ni-W-B 合金镀层

Prasad 等人研究了 Fe-W-B 非晶合金镀层的电沉积过程, Donten 等人则研究了 Co-W-B 非晶合金镀层的电沉积过程中伴随着发生的阳极电化学有机分解反应。更多的人对 Ni-W-B 合金的研究更感兴趣。有人报道了 Ni-W-B 合金镀层的电沉积机理及工艺条件对镀层结构的影响。曹刚敏等人研究了热处理对 Ni-W-B 非晶合金镀层结构与性能的影响。Zhu 等人考察了不同基体上 Ni-W-B 非晶合金镀层在不同的腐蚀介质中的耐蚀性能。而 Croopnick 研制出了一种独特的 Ni-W-B 非晶纳米晶合金镀层。该合金在物理及化学性能上均优于镀铬层;该电镀技术是一项可实现零排放的环保工艺。

1.3.6 Fe-Co-W、Ni-Co-W、Fe-Ni-W 合金镀层

Ramesh 等人研究了 Fe-Co-W 合金镀层的电沉积过程及其在碱性溶液中作为析氢反应的阴极材料的使用情况。结果发现该镀层在碱性溶液中一种稳定的、氢过电位低的阴极材料。Capel 等人考察了在钢基体上电沉积的 Fe-Co-W 合金镀层的耐蚀性和耐磨性,并与镀铬层作了比较。结果表明所有的 Fe-Co-W 合金镀层的耐蚀性均优于镀铬层,但耐磨性不是甚好,摩擦系数较大。我们实验小组主要研究了镀液组成、各工艺条件对 Fe-Co-W 非晶合金镀层的表观、组成、硬度的影响,并考察了热处理温度对 Fe-Co-W 非晶合金镀层的结构、硬度、耐磨性的影响。

Hogcloud 等人研究了在不含络合剂的酸性溶液中 Ni-Co-W 合金镀层的电沉积情况，结果发现镀层的含钨量很低，耐蚀性也不好。Singh 等人研究了柠檬酸体系中 Ni-Co-W 合金镀层的电沉积，并考察了各工艺条件对镀层表面形貌、结构的影响，发现镀层的硬度随着钨含量的增加而增加。

1.4 钨合金镀层的性能

前文已经反复提到钨合金具有许多优异的性能，现就其最为突出和应用最广的几个性能作简单介绍。

1.4.1 硬度

镀态钨合金硬度不是特别高，但经过一定温度的热处理以后，析出固溶体硬质相和弥散硬质相，使得合金硬度升高很多。例如，具有较高的硬度的 Ni-W 合金 [32]。而如果向镀液中加入某些元素形成多元共沉积合金，钨合金的硬度能得到更大的提高。通常所用到的元素有：SiC[15, 33, 34]、P[35]、Al₂O₃[36]、ZrO₂[19] 等。对沉积所得的合金进行热处理，能够得到更高硬度的合金。

composite deposit under different conditions			
Material	Conditions	Hardness (Hv)	Wear resistance (mg/km)
Ni-W	As plated status	566	4.12
Ni-W	500°C, 1 h heat-treated	727	3.28
Ni-W	Nitro-carburized	943	1.47
Ni-W-SiC	As plated status	689	2.75
Ni-W-SiC	500°C, 1 h heat-treated	1,060	1.86
Ni-W-SiC	Nitro-carburized	1,380	0.93

他^[37]还电沉积制得了 1.35 wt.%RE-5.46 wt.%W-3.82 wt.%B-15 wt.%SiC-Ni 复合镀层。该镀层在 400℃下热处理 1h 后，硬度能达到 1400-1650Hv。

1.4.2 耐蚀性

钨基合金具有较高的耐蚀性。这是因为^[38-41]高熔点金属 W，使得镀层的原子间结合力增强，热稳定性增加，同时镀层的空隙率降低，致密度提高，从而合金耐蚀性提高。另外，非晶态镀层在腐蚀过程中含 W 的致密稳定的钝化膜的生成，抑制了合金的溶解活性，从而使得镀层在高温下的耐蚀性明显提高。该类合金有 Fe-W、Ni-Mo-W、Fe-W、Fe-W-Cr^[42, 43]、Ni-W-P^[7, 44]等非晶态镀层，其酸性条件下的耐蚀性远好于 18-8 不锈钢。

作者^[5]等发现 Ni-W 非晶态镀层在 H₂SO₄ 中具有良好的耐蚀性，是由于表面形

成了由水化的氢氧化镍和三氧化钨构成的具有保护性的均匀钝化膜。K. R. Srimaman 等^[45]电沉积制备了纳米晶 Ni-W 合金, 具有非常好的耐蚀性能。作者分析这是缘于镍的优先扩散使得钨在镀层表面富集, 保护了内层和基体不受腐蚀。Z. Abdel Hamid^[38]从含有阳离子表面活性剂的酸性溶液中电沉积得到了具有耐腐蚀性优于铬镀层的 Co-W 合金。H. Capel 等^[46]制备的铁钴钨镀层同样具有很好的耐蚀性能。Yingwu Yao 等^[47]通过加入 SiC 粒子与 Ni-W 进行复合共沉积, 得到的 Ni-W-SiC 复合镀层具有比非晶态 Ni-W 镀层更加优异的耐蚀性能。

1.4.3 耐磨性

钨合金镀层具有很高的硬度, 其硬质相对于钨合金耐磨性能发挥了重要的作用; 并且由于钨的存在, 使其与对偶件之间形成了一层稳定起保护作用的转移层, 降低了两者的摩擦^[48]。与如 Ni-W-SiC 镀层^[15]、Ni-W-P 镀层^[49]、Ni-W-B-ZrO₂ 镀层^[50]、Ni-W-Al₂₀₃ 镀层^[36]、RE-Ni-W-P-SiC-PTFE 镀层^[51]、RE-Ni-W-B-B₄C-MoS₂ 镀层^[52]、Fe-Co-W^[53]、Co-W 镀层^[12]、Fe-Ni-W 镀层^[11, 54]、Fe-W 镀层^[13]、Ni-W 镀层^[32, 55, 56]等都具有优异的耐磨性能。

1.4.4 热稳定性

晶态材料在熔点以下一般是处于自由能最低的稳定平衡态。而非晶态却是一种亚稳态。即在该状态下系统的自由能比平衡抬高, 有向平衡转化的趋势。但是从亚稳态转变到自由能最低的平衡态必须克服一定的势垒, 因此非晶态结构具有相对的稳定性。非晶态钨合金镀层比晶态钨合金镀层具有更高的热稳定性^[4, 57]。

作者^[58]研究发现非晶 Ni-W-P 合金在晶化过程中形成两个纳米超微晶相, 非晶 Ni-W-P 薄膜的热稳定性远高于通常使用的非晶 Ni-P 薄膜。P. Choi 等^[59]通过断层 x 光原子探针研究了 Ni₁₈W₈₂ 电沉积纳米合金的热稳定性。结果表明, 该合金优异的热稳定性主要归因于钨原子对镍的极低的迁移速度。

1.4.5 其他

此外, 某些钨合金镀层还具有优良的高温氧化性能^[60-61]、磁性能^[62, 63]、光照析氢活性^[64]、析氢电催化性^[65-68]、可焊性^[69]和防铜渗性^[70]等, C. N. Tharamani 等^[71]还从酸性柠檬酸三铵 (TAC) 中电沉积制备了 Fe-W 合金。该合金在硫酸介质的甲醇阳极氧化燃料电池中具有很低的超电势和强的耐腐蚀性能。

1.5 电沉积 Ni-W 合金及其机理研究

1.5.1 Ni-W 合金研究现状

自从 Brenner A. 首先提出诱导共沉积这个概念以来^[72], 在过去的十多年间有

大量的关于 W 的诱导共沉积研究工作相继报导出来^[73-83]。铁族元素的性质对一些难溶金属的诱导共沉积过程有着显著的影响^[84, 85]。

Sridhar TM 的研究表明：改变 Ni-W 合金电沉积体系参数，能够得到纳米晶，非晶态，以及金属间化合物等 Ni-W 合金镀层^[86]，这些合金的机械，物理，化学性能也得到过深入的研究^[87, 88, 89, 90]。Ni-W 合金镀层常常出现裂纹，与它自身的应力有关，可以这样说，应力是产生裂纹的条件，而裂纹的出现则能够释放镀层的应力^[91]，同时，裂纹的出现会产生局部腐蚀^[92]，所以说裂纹是 Ni-W 合金镀层最常见的缺陷^[91]。Mizushima I 的研究表明：单一的配位剂，例如柠檬酸，往往析氢严重，导致微裂纹，并且合金镀层中的 W 含量也很低^[90]。Ni-W 合金是一种对环境无污染，而且由于它强的耐蚀性和特有的机械性能，使它称为代铬镀层的首先镀种^[93, 94]。非晶，纳米晶的耐蚀性一般是比较优越的^[95]，Ni-W 合金镀层在酸性溶液中的耐蚀性甚至比不锈钢还要好^[94]，Stepanova and Purovskaya 研究发现，28wt% 的 Ni-W 合金镀层在硫酸中的耐蚀性最好^[96]。另外，还有许多工作研究了不同 W 含量的 Ni-W 合金镀层的耐蚀性以及 Ni-W 合金镀层中不同相在腐蚀过程中所起的作用^[97, 98]。

许多人尝试在水溶液或有机介质中沉积纯 W 镀层，而且也有报导认为能在碱性介质中能够得到纯 W 镀层，但没有人能够证实。大部分早期报导的 W 合金电沉积体系都有氨的存在，氨性电镀 W 合金最早由 Gol'tz 和 Kharlamov 提出。

柠檬酸的增加会导致 Ni-W 合金镀层中的 W 含量和电流效率的降低，W 含量以及电流效率随电镀液温度的提高而增加，但是随温度对镀层 W 含量的变化不是很明显。氨-柠檬酸体系 Ni-W 体系的沉积电位比单独的铁族元素的沉积电位更正。

普通的 Ni-W 合金镀层中的 W 含量很低的，一般在原子含量百分比为 5-15% 左右，但是在很大程度上提高了镀层的机械和化学性能，例如硬度，耐磨性，而且提高温度大大提高合金镀层的耐蚀性。合金中 W 的原子百分比超过 20% 时就会得到非晶态合金镀层，这些非晶态 Ni-W 合金具有高的硬度，热稳定性，很强的耐蚀性。

1.5.2 W 的诱导共沉积机理概述

“诱导共沉积”这个术语首先是由 Brenner^[72]杜撰出来用以描述某种金属不能单独从其水溶液中电沉积出来，而能够与另外一种金属共沉积形成合金这样一种现象。众所周知，钨不能从钨酸钠水溶液或者其它任何含有钨元素的可溶化合物中单独电沉积出来，但钨能够与铁、镍、钴等元素发生共沉积。关于钨的诱导共沉积的机理，人们曾提出过几种相关的解释，但其中任何一种机理的正确性都没有得到完全证实。现以镍钨系合金为例予以介绍。

Holt 和 Vaaler^[99]于 1948 年提出钨和镍交替沉积的理论。当沉积了一层钨以

后, 进一步沉积该金属受到了阻扰, 此时镍便能在其上沉积。一旦一层新的镍层沉积完后, 钨便沉积在其上成为第二层, 以此类推继续沉积。这种自阻效应在当时并未得到合理的解释。而用现代科学术语来解释的话, 这可能相当于假设钨在镍层上进行欠电位沉积, 因此当钨单分子层一形成, 钨的沉积就立刻终止。但是当时并没有欠电位沉积这样的概念。这种理论的一个疑点在于 X 光衍射实验表明在镍金属中形成了钨金的固溶体, 这是与层状结构不一致的。此外, 合金中钨含量通常低于 20% 原子百分含量, 这与上述模型也是相抵触的。

Davis 和 Gentry^[100] 提出了一个多少相似的机理。他们声称在镍的存在下, 由于合金中金属间相互作用的能量, 钨的沉积电位值变正。这一机理是基于钨的沉积电位太负以至于不能从其水溶液中沉积出来这一假设。然而, 两种金属的溶解热测量结果表明这种能量太小而不能用以解释电位的移动。

钨不能从其水溶液中沉积出来归因于钨上的一个低的析氢反应过电压。Jackson 等人^[101] 认为在钨上氢气的产生速率很高, 但是在镍钨合金上氢气的产生速率却相当的低, 所以不能单独沉积出钨金属。他们表示即使在析氢速率很低的汞上, 钨也不能沉积出来。

Clark 和 Lietzke^[102] 设想先产生一种钨的氧化物, 然后由氢气将其还原。镍的作用就在于其充当了这层氧化膜还原的催化剂。然而, 没有什么独立实验能够证明这种假设。

Nielsen 和 Holt^[103] 假设了氧化膜的另外一种作用。他们提出这层氧化膜可以作为一种半透膜, 只允许质子通过, 这样就导致了氢气的产生。在有镍离子存在的条件下, 氧化膜将被破坏, 这样就使得钨离子到达阴极放电成为可能。这种假设与氧化膜在碱性介质中易溶这一事实不相符合。

Vasko^[104] 提出了一个类似的机理, 他假设镍在电极上形成一层被吸附的氢氧化物膜, 这层膜与钨离子作用便形成了一种混合的氧化物。然后通过还原这种氧化物便得到了合金。然而, 沉积过程中是否产生这种被吸附的氢氧化物或者是这种混合的氧化物并没有得到证实。

杨防祖等^[105, 106] 通过采用循环伏安法和电位阶跃法对玻碳电极上镍钨电沉积和镍钨硼电沉积的循环伏安特性和初期行为进行研究, 发现镍-钨合金电沉积过程中钨酸盐的还原过程可能经历中间价态的氧化物, 同时钨酸盐有阻化析氢的作用, 在含镍离子和钨酸盐的溶液中能够发生镍-钨合金的共沉积。证实了镍-钨合金电结晶过程和镍钨硼合金电结晶过程均按瞬时成核和三维生长方式进行^[107, 108]。

近几年, O. Younes-Metzler 等经过一系列的研究^[109-113] 提出: 镍钨共沉积是得益于一种混合金属络合物的形成。 $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{H})(\text{Cit})]^{2-}$ 这种形式存在的络合物是混合物中的主体, 其他络合物均是 Ni、W 以不同的比例络合而成, Ni/W 的极限是 1: 2。

综上所述，多元钨合金电镀研究已经得到广泛发展，尽管钨合金镀层具有比较优异的性能，但是，经过热处理后的镀层可能在各项性能上都会有所提升，找准最佳热处理温度点，能够最大限度提高钨合金镀层的各项性能；Fe-W-P, Fe-Ni-W-P 多元合金材料具有比较优异的性能，但是文献报道的非常少，而且工艺发展的相当不成熟，可以说这些都属于比较新的材料，有着非常好的发展潜力，对电沉积 Fe-W-P, Fe-Ni-W-P 多元合金材料的研究意义重大。基于以上，本文提出了以下构思。

1.6 论文构思

[1]系统地研究不同热处理温度对 Ni-W-P 合金镀层性能结构的影响。

[2]首次提出了 Fe-W-P 合金镀层的电镀工艺，对其性能和结构做了比较系统的研究。

[3]首次提出了 Fe-Ni-W-P 合金电化学制备方法，并初步探索了合金镀层的硬度，耐蚀性，晶体结构等。

第2章 热处理温度对碱性 Ni-W-P 合金镀层性能和结构的影响

金属热处理是充分挖掘材料潜力，最大限度地提高材料性能，达到延长材料使用寿命的一种重要工艺。有些设备、装置所需的金属材料几乎都要经过热处理才能投入使用，

Ni-W-P 合金镀层经过热处理后不仅镀层的表面形貌和晶体结构会发生变化，甚至会改变镀层的一些机械性能，姜秉元等对 Ni-W-P 合金镀层的结构性能做了详细的研究^[114 115]，发现，热处理后的硬度虽然提高了，但耐蚀性却降低了，也就是说耐蚀性和机械性能只能取其一，如果能够通过不同的工艺，得到 Ni-W-P 合金镀层，经过热处理后机械性能和耐蚀性同时提高，在实际生产中将得到广泛的应用。

本章主要考察不同热处理温度对镀层的性能，镀层表面形貌以及晶体的结构影响，通过对晶体结构的研究，来解释合金镀层机械性能改变的原因。最主要的目的是找到最佳温度点，在此温度下热处理后的合金镀层不管是机械性能还是耐蚀性都能达到最优。

2.1 试验部分

2.1.1 仪器与试剂

2.1.1.1 仪器

直流电源，水浴锅，HVS-1000 数显显微硬度计，METTLER（万分之一）电子天平，pH 计（精确到 0.01），马弗炉，干燥炉，日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪（XRD，X-Ray Diffraction，采用 Cu 靶 K_{α} 辐射）。

2.1.1.2 试剂

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， H_3PO_3 ， $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，NaCl， H_2SO_4 ，NaOH 均为工业纯；自制 YC-5202 为电镀级。

3.1.2 实验方法

2.1.2.1 非晶态 Ni-W-P 合金镀层的制备

在铁片（3cm×5cm）表面上电沉积 Ni-W-P 合金镀层。电镀工艺过程为：磨

光—除油—热水洗—冷水洗—酸浸蚀—水洗—电镀电镀 Ni-W-P 合金。镀液的 pH 值通过加入氢氧化钠或者硫酸进行调节。

2.1.2.2 热处理

分别将镀层试样放入升温至不同温度的马弗炉中，加热 2h 后取出，在空气中自然冷却。

2.1.2.3 镀层硬度的测定

用 HVS-1000 数显显微硬度计测试镀层硬度，载荷为 200g，加载时间为 10s，取 5 点计算硬度平均值。

2.1.2.4 镀层形貌和结构的测定

利用 ZSEM-6070 型扫描电子显微镜 (SEM) 对实验所制备的 Ni-W-P 镀层表面进行形貌观察。利用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (XRD)，采用 Cu 靶 K_α 辐射分析了镀态及不同热处理温度下电沉积得到的 Ni-W-P 镀层的结构。

2.1.2.5 镀层耐蚀性能的测定

通过 CASS 实验测定不同条件下所得 Ni-W-P 合金镀层的耐腐蚀性能。

2.2 结果与讨论

2.2.1 镀层表面形貌以及晶体结构

图 3.1 为 Ni-W-P 合金镀层镀态的 XRD 图，从图中可以看出，镀态的合金镀层为介于纳米晶和非晶态之间的晶体结构，峰的位置刚好在 W (211) 所在的位置，所以 Ni-W-P 合金镀层镀态的晶体结构为以 W 为溶剂的 WNi 相。

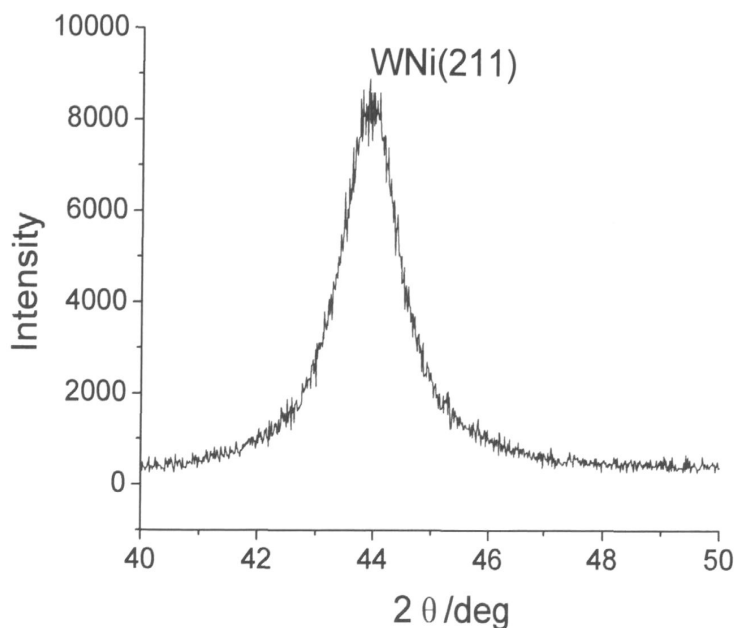


图 2.1 Ni-W-P 合金镀层镀态 XRD 图

图 2.2 为 Ni-W-P 合金镀层的表面形貌图,镀层没有表现出一定的晶体颗粒形状,表面突起的大颗粒为许多纳米状态的小颗粒组成,镀层的表面形貌再一次说明了 Ni-W-P 合金镀层镀态的晶体结构为介于纳米晶和非晶态之间的晶体结构。

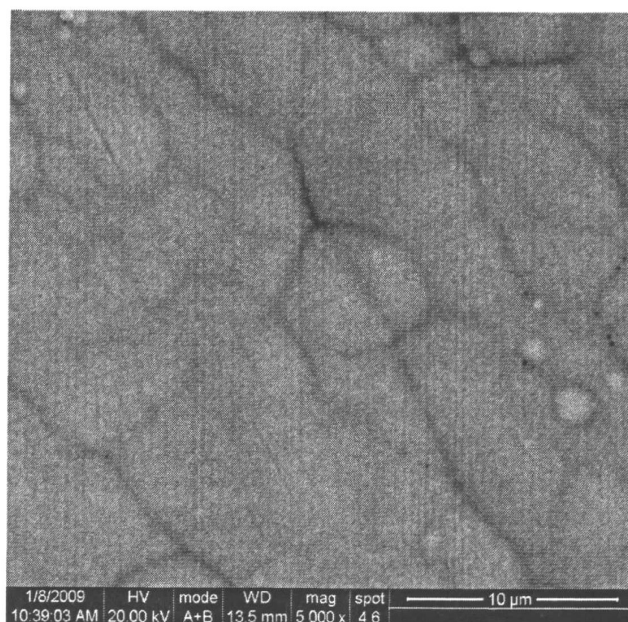


图 2.2 Ni-W-P 合金镀层 SEM 扫描图

图 2.3 为不同温度热处理后合金镀层的晶体结构图。从图中可以看出,热处理后镀层的结晶度逐渐增大,晶体颗粒开始增长,在 600℃热处理后的镀层晶体已经是典型的晶态结构,但是,800℃热处理后镀层的晶体结构发生了非常大的变

化， WNi (211) 相减少，在热处理过程中开始形成其它的晶相。

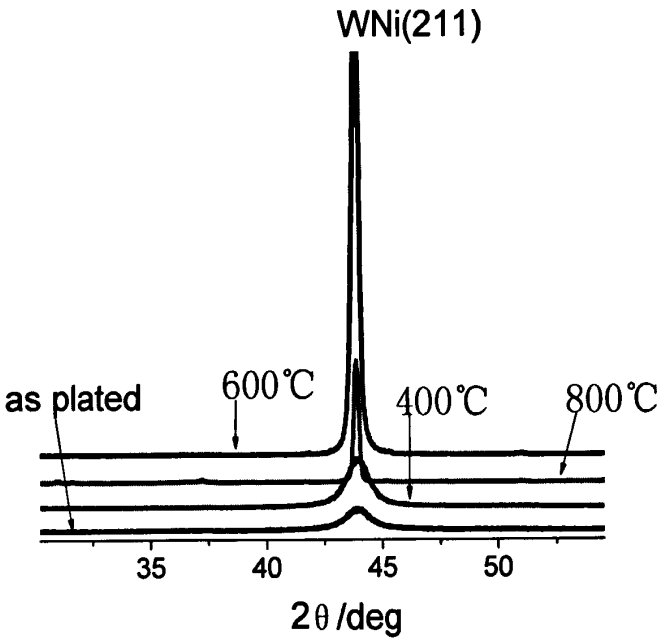


图 2.3 不同温度热处理后的镀层的 XRD 图

2.2.2 不同热处理温度对镀层硬度的影响

在 200，300，400，500，600，800°C 对 Ni-W-P 合金镀层进行热处理 2h，常温冷却，抛光，测量镀层的硬度，比较不同热处理温度下合金镀层的硬度，结果于图 2.4。

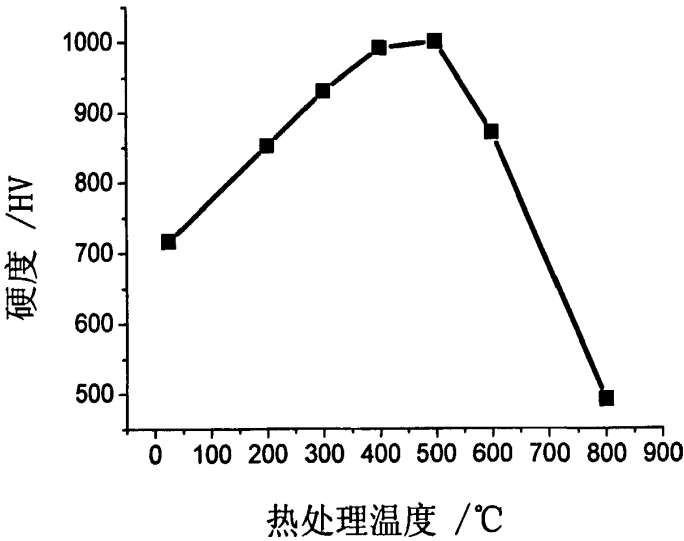


图 2.4 Ni-W-P 合金镀层硬度随热处理温度变化趋势

由图 2.4 可知，随着热处理温度的提高，合金镀层的硬度首先升高，温度在 500℃ 时硬度达到最高，再提高热处理温度，镀层硬度反而减小，在 800℃ 热处理后镀层的硬度小于 500HV，低于镀态的硬度。这是由于随着热处理温度的提高，合金重结晶，开始形成新的晶相，因而合金的硬度发生改变，从图 2.3 可以看出，800℃ 热处理后的镀层晶体结构发生了显著的变化，WNi (211) 所占比例非常小，因而合金镀层的硬度显著下降，而且可以这样认为：WNi (211) 的存在的比例对硬度的高低是联系在一块的，比例越大，硬度越高，这是因为 WNi (211) 相遵循着 W (211) 的结构，具有高硬度的性能，因而，WNi (211) 相比比例越大，硬度越高。

2.2.3 不同热处理温度对 Ni-W-P 合金镀层耐蚀性研究

图 2.5 为不同热处理温度下镀层的腐蚀情况以及腐蚀形貌图，镀态的合金镀层最易腐蚀，随着热处理温度的提高，合金镀层的耐蚀性逐渐增强，500℃ 热处理后的镀层耐蚀性达到最好，在 CASS 实验 24h 后仍然保持良好的金属光泽，600℃ 热处理后，镀层在 CASS 实验后镀层只发生颜色的变化，未出现铁锈，说明镀层对基体的保护能力强，而且表面出现了一层钝化膜，防止镀层进一步腐蚀。

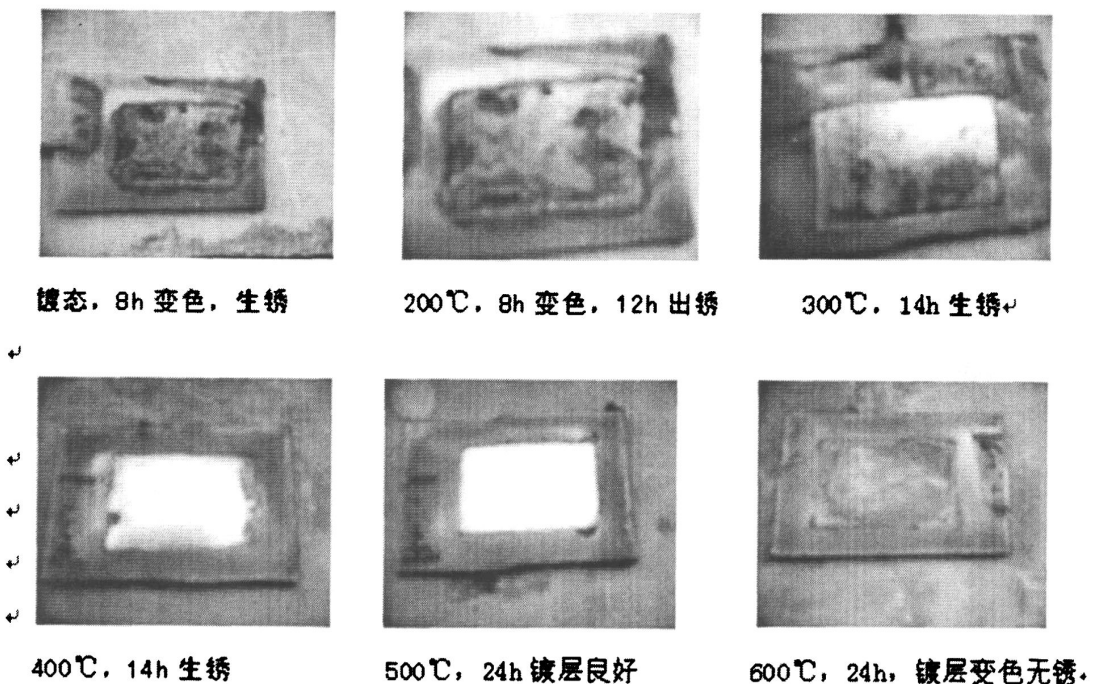


图 2.5 不同热处理温度下 Ni-W-P 合金镀层的腐蚀情况以及腐蚀形貌

2.3 小结

本章主要研究了热处理温度对镀层的晶体结构,硬度,以及 CASS 中的耐蚀性,发现, Ni-W-P 合金镀层镀态晶体结构介于纳米晶和非晶态之间,随着热处理温度的升高,合金镀层逐渐向晶态转变,通过对合金镀层晶体结构和硬度的测试发现,随着 WNi (211) 相在比例增大,合金的硬度增大。通过对不同温度下热处理后的合金镀层耐蚀性的研究表明: 500℃ 热处理后的合金镀层具有最优 的耐蚀性。总体来说, 500℃ 热处理后的镀层不管是在合金的机械性能,还是耐蚀性,都是最优的。

第 3 章电沉积 Fe-W-P 合金工艺及性能研究

随着电化学工业的迅猛发展和绿色环保运动的兴起,现代电镀工业必须及时地做出调整,否则就不能适应未来市场的需求。因此,多元合金镀层就自然被放在了研究的日程上来。一般多元合金具有比一元、二元合金更加优异的性能,更能够适应未来社会对新材料的需求。

非晶态 Fe-W-P 合金具有高硬度、高耐磨性及良好的耐蚀性可以作为代铬镀层。镀层中铁含量较高,较铬镀层成本低廉。近年来,电沉积非晶态 Fe-P、Fe-W 合金的报导比较多^[116-121],但是,对 Fe-W-P 三元合金的研究报导较少。欧阳义芳,陈红梅等用化学镀的方法制备出了 Fe-W-P 三元合金^[122, 123],张远声等人用电沉积的办法获得非晶态 Fe-W-P 三元合金^[124],利用正交试验法对电镀 Fe-W-P 合金的镀液组成和工艺条件进行了优选。非晶态 Fe-W-P 合金的电沉积制备方法具有独特的优越性,但是,至今 Fe-W-P 合金电沉积工艺还存在许多不足,例如:沉积速度缓慢,表面不够光亮,难以在生产实践中得到有效应用。本文改进了电镀液配方和进一步优化了工艺条件,使得合金的沉积速度提高 8-10 倍,并且得到表面异常光亮的合金镀层。另外,本文还研究了所得到镀层的硬度和耐蚀性等性能。为非晶态 Fe-W-P 合金电沉积工艺在生产应用提供可靠的实验依据。

3.1 实验部分

3.1.1 仪器与试剂

3.1.1.1 仪器

直流电源,水浴锅,HVS-1000 数显显微硬度计,METTLER (万分之一)电子天平,pH 计(精确到 0.01),棱光-722 可见紫外分光光度计,ZSEM-6070 型扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscopy),日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪(XRD, X-Ray Diffraction, 采用 Cu 靶 K_{α} 辐射)。CHI660B (上海晨华)电化学工作站。

3.1.1.2 试剂

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_2 , $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaCl , H_2SO_4 , NaOH 均为工业纯。

3.1.2 实验方法

3.1.2.1 镀液组成及工艺条件

试验用阳极为不锈钢阳极，试验药品均为工业纯。电镀工艺过程为除油-热水洗-冷水洗-强酸浸蚀-弱酸浸蚀-水洗-电镀 Fe-W-P，Fe-Ni-W-P 合金。Fe-W-P 镀液的基本组成见表 3.1。

3.2.1.2 极化曲线实验

利用 CHI660B（上海晨华）电化学工作站测定样品在 3.5 wt% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线。实验采用三电极体系，Fe-W-P 镀层（镀层的厚度为 20 微米，基体为铜片），不锈钢和普通碳钢片为工作电极，四周均用绝缘胶保护，实验面积均为 1×1cm，每次扫描前在 3.5 wt% NaCl 中浸泡 30min；铂片做对电极，饱和甘汞电极做参比电极。

表 3.1 镀液组成及电镀工艺条件

镀液组成	电流密度 (A/dm ²)	温度 (℃)	pH
FeSO ₄ ·7H ₂ O 40g/L	5	65	8
NaWO ₄ ·2H ₂ O 40g/L			
NaH ₂ PO ₂ 5g/L			
络合剂 I 80g/L			
络合剂 II 20g/L			
NH ₃ 70ml/L			
苯亚磺酸钠 2-4g/L			

3.1.2.3 实验样品制备

在铁片（3cm×5cm）表面上电沉积 Fe-W-P 合金，电镀液配方及电镀工艺参数如表 2.1 所示。镀液的 PH 值用硫酸及氢氧化钠调节。电镀合金镀层的工艺过程为：磨光—除油—热水洗—冷水洗—酸浸蚀—水洗—电镀电镀 Ni-W-P 合金。试样电镀前先用砂纸磨光，以去除沙眼、氧化皮、铁锈等；本实验使用电化学阳极除油，去除样品表面油污，酸浸蚀一方面是中和样品表面残存的碱性物质，更重要的是去除前处理后在基体表面产生的极薄的氧化膜，提高于镀层的结合力。

3.1.2.4 镀层的组分、形貌、结构和硬度的测定

镀层中组分含量由棱光-722 可见分光光度计测定。用 ZSEM-6070 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了合金镀层的表面形貌, 利用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (XRD), 采用 Cu 靶 K_{α} 辐射分析了各种条件下所得镀层的结构。

3.1.2.5 镀层硬度的测定

镀层的硬度用维氏硬度表示, 利用 HVS-1000 数字显微硬度计研究了镀层的显微硬度的变化。荷载为 200 克, 加载时间为 20s, 测定 5 点取平均值。

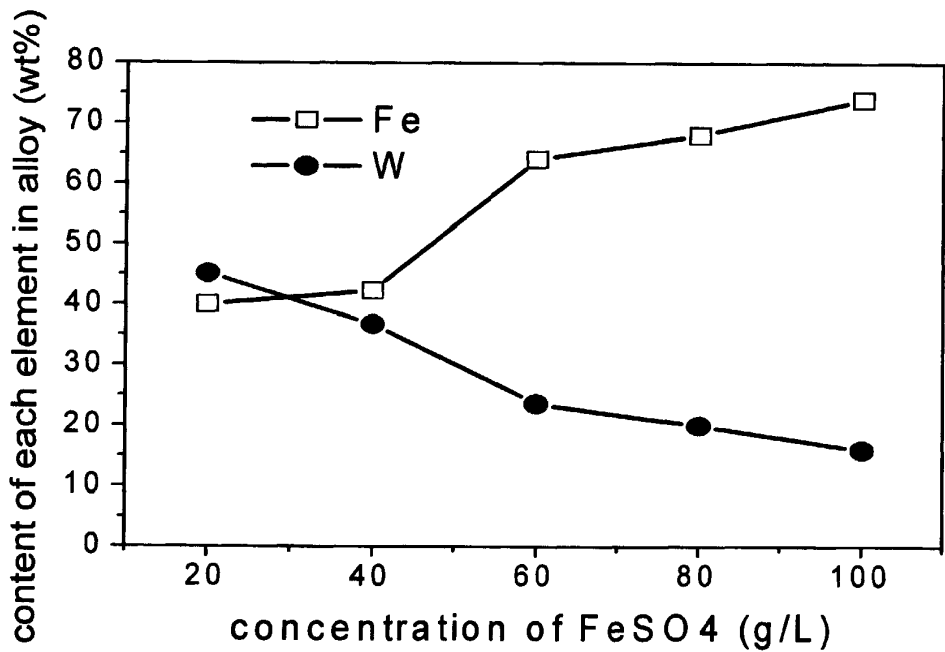
3.1.2.6 镀层的耐腐蚀性能检测

通过中 3.5%NaCl 盐水浸泡腐蚀实验测定不同条件下所得 Fe-W-P 合金镀层的耐腐蚀性能。

3.2 结果与讨论

3.2.1 主盐浓度对 Fe-W-P 合金镀层组分的影响

3.2.1.1 FeSO_4 浓度对镀层 Fe、W 含量的影响



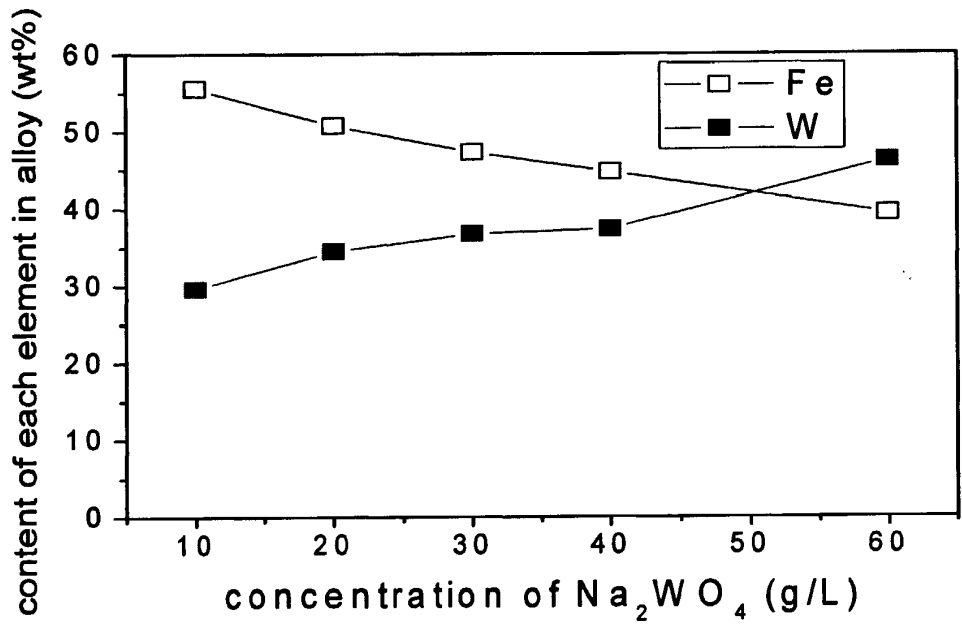
注: 其它的工艺条件为: 40g/L 钨酸钠, 5 g/L 次亚磷酸钠、pH=8、80 g/L 络合剂 I、20 g/L 络合剂 II、2~4g/L 苯亚磺酸钠、70ml/L 的氨水, 电流密度 $D_k=5\text{A}/\text{dm}^2$ 、温度 $T=65^\circ\text{C}$ 。

图 3.1 FeSO_4 对镀层 Fe、W 含量的影响

由图 3.1 可知,当 FeSO_4 为 20g/L 时,镀层中 W 含量略高于 Fe 含量;当 FeSO_4 为 30g/L 时,两者含量相等,然后随着 FeSO_4 的升高,特别是从 FeSO_4 为 40g/L 开始,镀层中 Fe 含量迅速增加至 75%,而 W 含量则锐减至不到 20%。随着镀液中 FeSO_4 浓度增大,镀层中 Fe 的含量增加而 W 的含量降低。

3.2.1.2 Na_2WO_4 对镀层 Fe、W 含量的影响

图 3.2 可知,随着 Na_2WO_4 浓度的不断增加,镀层中 Fe 含量逐渐减小,从 55%减至 40%,而 W 含量逐渐增大,从 30%增至 48%左右。从镀层组分变化的趋势可以看出, Na_2WO_4 浓度对镀层组分的影响并不是很明显,说明了 Fe 对 W 的诱导效果很强,当 Na_2WO_4 浓度非常低的时候镀层仍含优 30 以上的 W。 Na_2WO_4 浓度大幅度提高,对 Fe 的沉积具有一定的抑制效果。

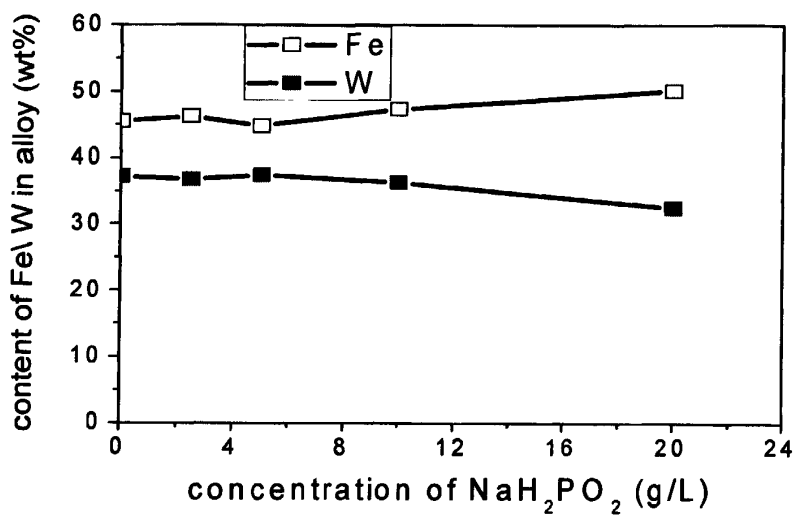


注：其它工艺条件为：40g/L 硫酸亚铁、5 g/L 次亚磷酸钠、pH=8、80 g/L 络合剂 I、20 g/L 络合剂 II、2~4g/L 苯亚磺酸钠、70ml/L 的氨水、电流密度 $D_k=5\text{A}/\text{dm}^2$ 、温度 $T=65^\circ\text{C}$ 。

图 3.2 Na_2WO_4 对镀层 Fe、W 含量的影响

3.2.1.3 NaH_2PO_2 对镀层 Fe、W 含量的影响

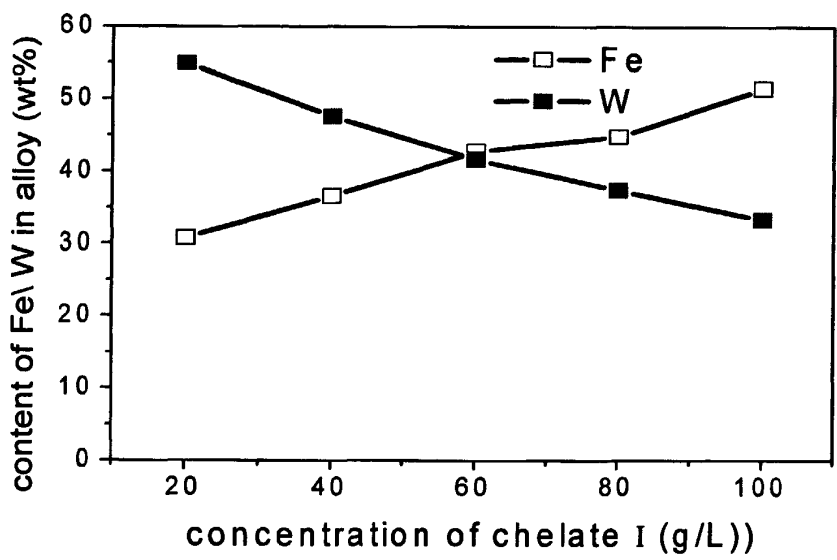
由图 3.3 可以知,随着 NaH_2PO_2 的增加,镀层中 Fe、W 的含量变化都不大,其中 Fe 含量稍微增加,W 含量则略微降低。由于 NaH_2PO_2 , Na_2WO_4 都不能单独的在阴极还原,都需要 Fe 的诱导才能沉积,所以它们在电沉积过程中存在一定的竞争,所以随着 NaH_2PO_2 的增加,镀层中 W 含量会有所降低。



注：其它工艺条件为：40g/L 硫酸亚铁、40g/L 钨酸钠、pH=8、80 g/L 络合剂 I、20 g/L 络合剂 II、2~4g/L 苯亚磺酸钠、70ml/L 的氨水、电流密度 $D_k=5\text{A}/\text{dm}^2$ 、温度 $T=65^\circ\text{C}$ 。

图 3.3 NaH_2PO_2 对镀层 Fe、W 含量的影响

3.2.1.4 络合剂 I 对镀层 Fe、W 含量的影响



注：其它工艺条件为：40g/L 硫酸亚铁、40g/L 钨酸钠、5 g/L 次亚磷酸钠、pH=8、20 g/L 络合剂 II、2~4g/L 苯亚磺酸钠、70ml/L 的氨水、电流密度 $D_k=5\text{A}/\text{dm}^2$ 、温度 $T=65^\circ\text{C}$ 。

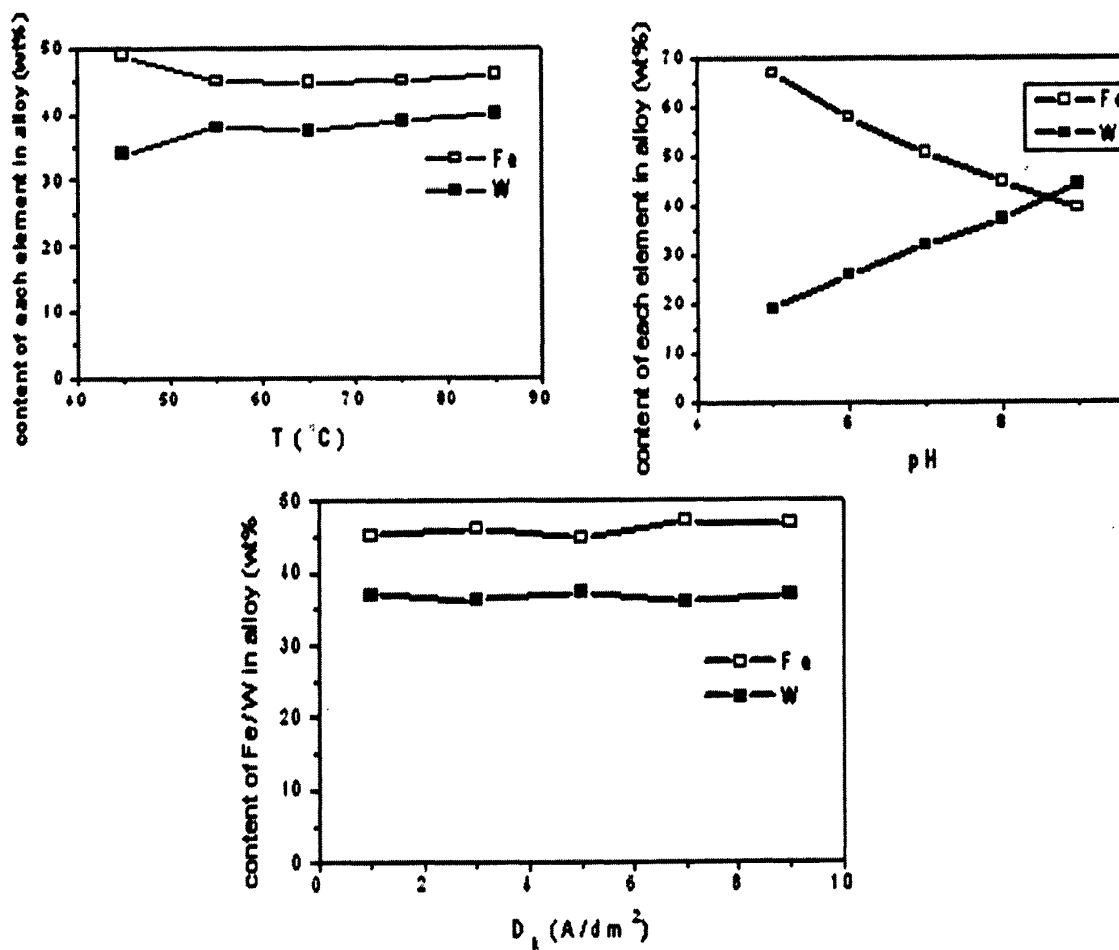
图 3.4 络合剂 I 对镀层 Fe、W 含量的影响

由图 3.4 可知，当络合剂为 20g/L 时，W 含量高达 55%，Fe 含量大约为 31%，

随着络合剂的不断增加, Fe 含量也不断增加, 而 W 含量则不断降低。在络合剂为 60g/L 时, 二者含量几乎相等。然后 Fe 含量继续增至 52%左右, 而 W 含量则继续降低至 34%左右。

3.2.2 工艺条件对镀层组分的影响

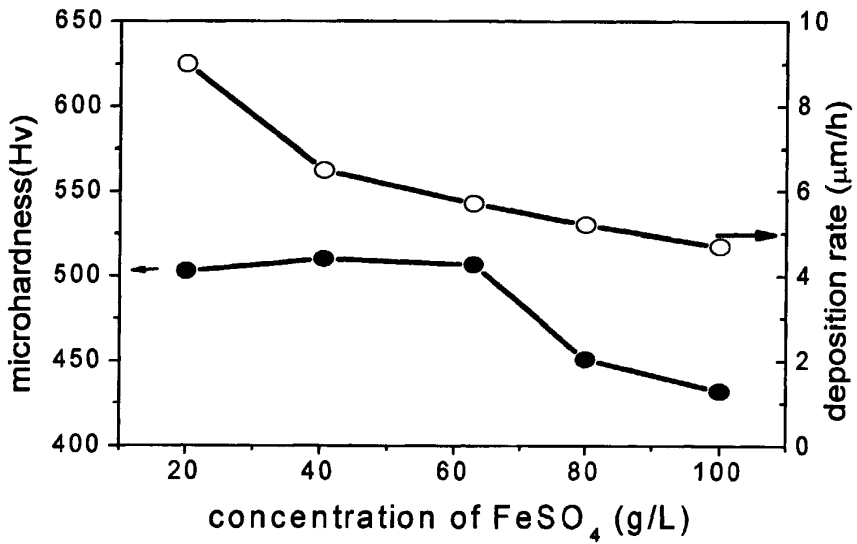
由图 3.5 可知, 从较低温度到 55℃时, 镀层中 Fe 大约减少 5%, 而 W 增加 4%左右。当温度 $T > 55^{\circ}\text{C}$ 后, 温度的变化对镀层中 Fe、W 含量影响不大。随着 pH 值的增大, 镀层中 Fe 含量锐减, W 含量则剧增, 当 $\text{pH}=8.6$ 时, 二者含量相等, 然后 W 含量超过 Fe 含量。电流密度的增大对镀层中 Fe、W 含量影响不大。



注:考察某个工艺条件时,其它的工艺条件参数:40g/L 磷酸亚铁、40g/L 锡酸钠、5 g/L 次亚磷酸钠、 $\text{pH}=8$ 、80 g/L 络合剂 I、20 g/L 络合剂 II、2~4g/L 苯亚磺酸钠、70ml/L 的氨水、电流密度 $D_k=5\text{A/dm}^2$ 、溶液温度为 65°C 。

图 3.5 工艺条件参数对镀层组分的影响

3.2.3 工艺条件对镀速和镀层微观硬度的影响

图 3.6 FeSO_4 浓度对镀层显微硬度和沉积速度的影响

从图 3.6 可以看出, 随着 FeSO_4 的增加, 镀层的镀速约降低一半, 而镀层的硬度在 FeSO_4 为 60g/L 时硬度仍然保持在 500, 然后则迅速降低至 430 左右, 一般说来, 硬度的高低与镀层中 W 含量的大小有着一定的关系, W 含量越高, 硬度也会得到相应的提高, FeSO_4 的浓度增加, 必然导致镀层中 Fe 含量的增加, 而引起 W 含量的降低, 所以硬度会下降。

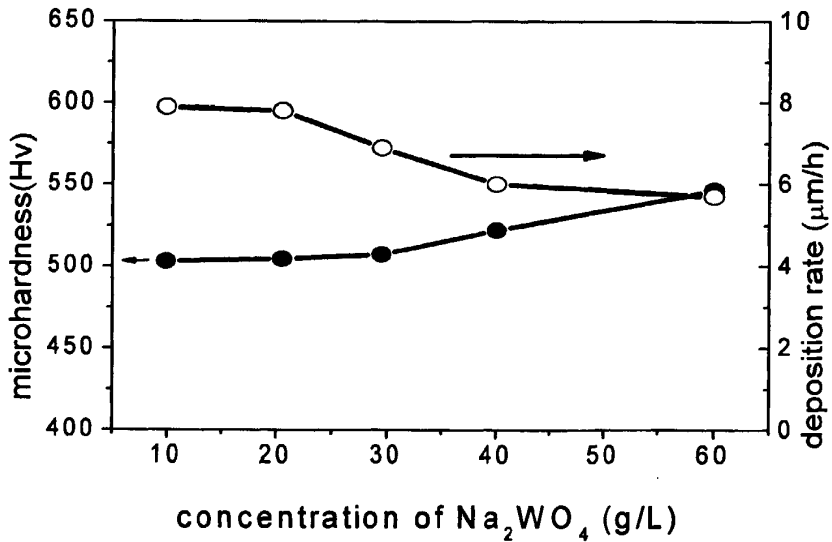
图 3.7 Na_2WO_4 浓度对镀层显微硬度和沉积速度的影响

图 3.7 为 Na_2WO_4 浓度的影响, 从图可以看出, 随着 Na_2WO_4 的增加, 镀层

硬度略微增大，镀速也略微减小并稳定在 6 $\mu\text{m/h}$ ，这是由于 Na_2WO_4 浓度的提高有利于提高镀层中的 W 含量，导致镀层的硬度提高。

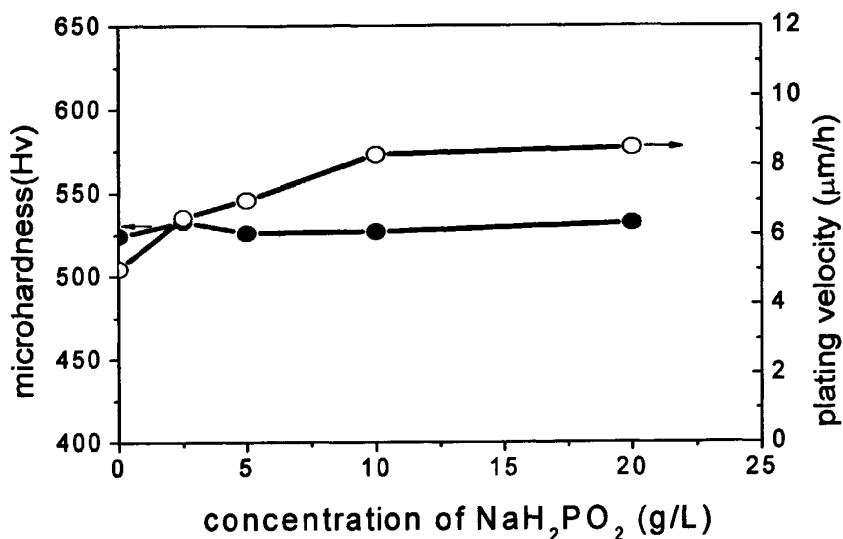


图 3.8 NaH_2PO_2 浓度对镀层显微硬度和沉积速度的影响

从图 3.8 可以看出，次亚磷酸钠的增加使镀层镀速有所增大，并稳定在 8.3 $\mu\text{m/h}$ ，但对硬度影响不大。镀层中 P 的加入主要是消除 W 合金的应力以及提高耐蚀性。

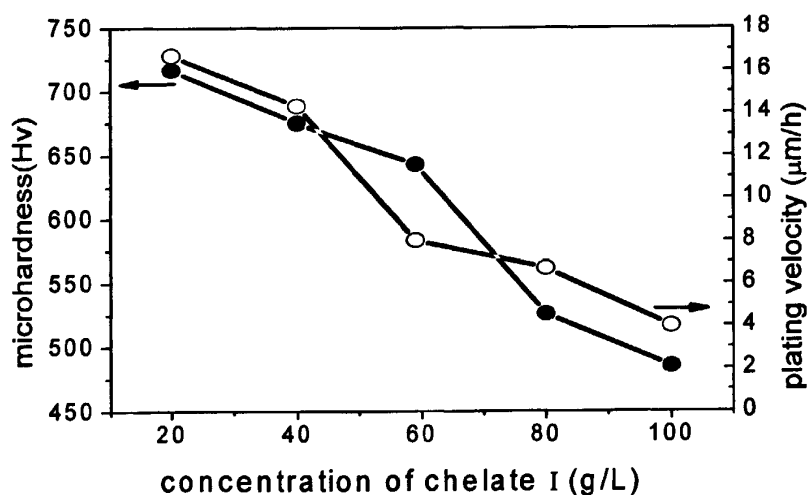


图 3.9 络合剂对镀层显微硬度和沉积速度的影响

图 3.9 表明：伴随着络合剂 I 的增加，镀层的镀速和硬度均大幅度下降，络合剂的加入使得金属离子放电更困难，因而镀速会下降，而 W 的沉积需要 Fe 的诱导，所以，Fe 的沉积速度的降低将会间接减缓 W 的沉积速度，络合剂的加入导致 Fe 的沉积速度的降低，间接导致 W 的沉积速度的降低，而且，W 的沉积速

度下降的更慢，所以镀层中 W 含量会下降，从而导致硬度的降低。

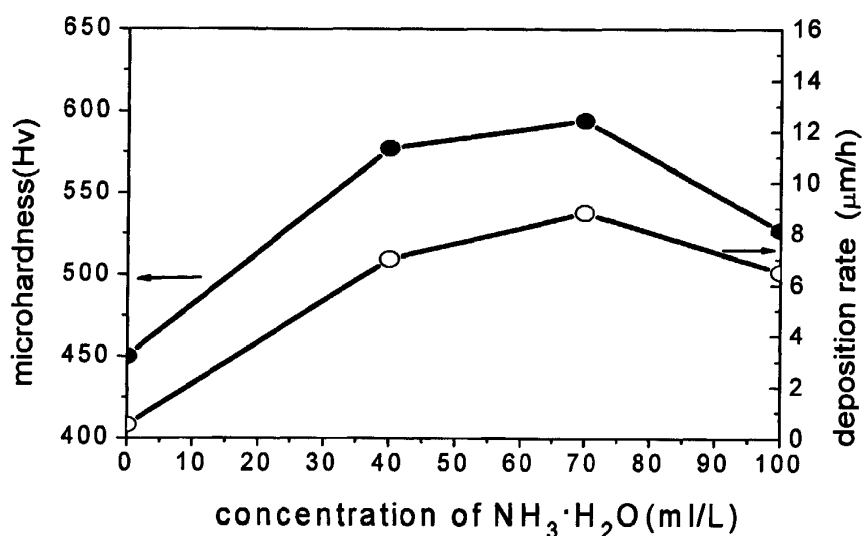


图 3.10 NH_3 浓度对镀层显微硬度和沉积速度的影响

从图 3.10 可以看出：随氨水的增加，镀层硬度先增大然后减小，72ml/L 时硬度最大，而镀速也是先增大再降低，也是在氨水为 72ml/L 时镀速最大，在本体系中， NH_3 起的作用相当关键，在没有 NH_3 和有 NH_3 存在时，合金的沉积速度相差 8-10 倍， NH_3 起的加入使得 Fe-W-P 合金镀层为以后的大规模应用提供了可能性。

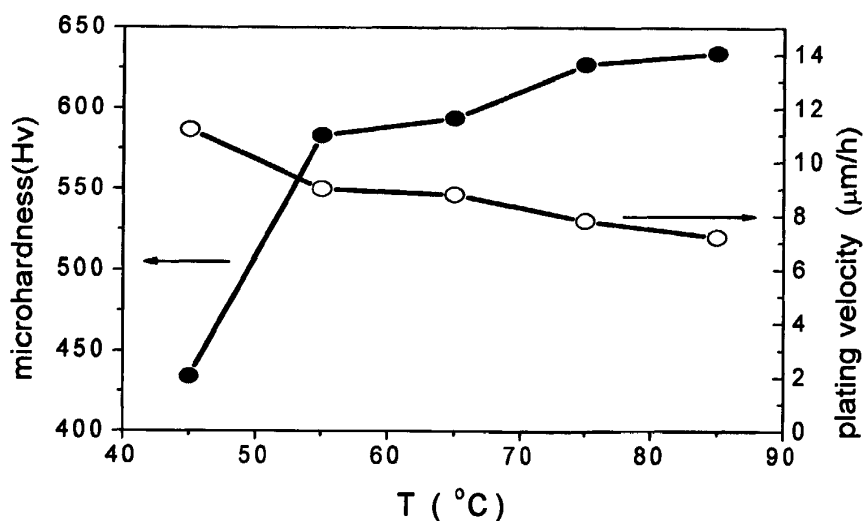


图 3.11 温度对镀层的显微硬度和沉积速度的影响

图 3.11 为温度对镀层硬度和镀速的影响曲线，从图中可以看出：。随温度的增加，镀层硬度大幅增大，特别是 45°C 至 55°C 之间，然后硬度稳定在 630 左右，

而镀速则逐渐缓慢降低。

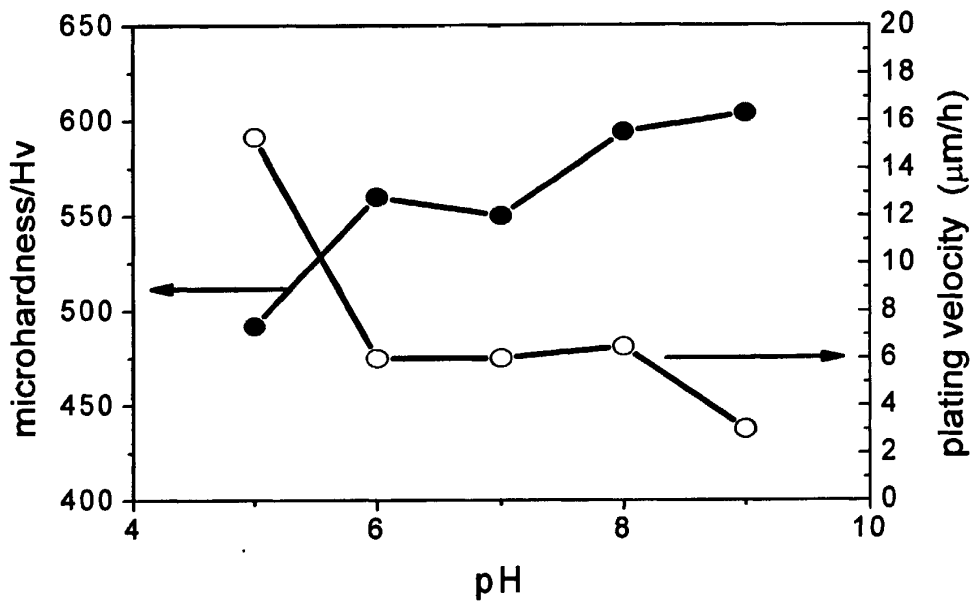


图 3.12 pH 值对镀层显微硬度和沉积速度的影响

图 3.12 表明：当 $\text{pH} < 6$ 时，镀速较快，镀层硬度较低；当 $\text{pH} > 8$ 时，镀速较慢，镀层硬度高。总的来说，pH 值的增大使镀速降低，而是硬度增加。这与 WO_4^{2-} 在水溶液中的存在状态有关，pH 比较低时， WO_4^{2-} 在水溶液中是以多聚酸存在的，很难在电极表面发生还原反应，因而，低 pH 值下得到的合金中 W 含量非常低，随着 pH 值的增加， WO_4^{2-} 的存在形式趋向简单化，更容易在阴极表面吸附，还原，因而，镀层中的 W 含量是随 pH 值的增加而上升的，所以镀层的硬度也会随 pH 值的增加而上升，而越简单的 WO_4^{2-} 的存在形式更容易在电极表面吸附，所以，镀层的沉积速度 pH 值的增加而下降。所以，在电沉积 W 合金过程中，如果要想得到 W 含量比较高的合金镀层，必须把溶液调制碱性。

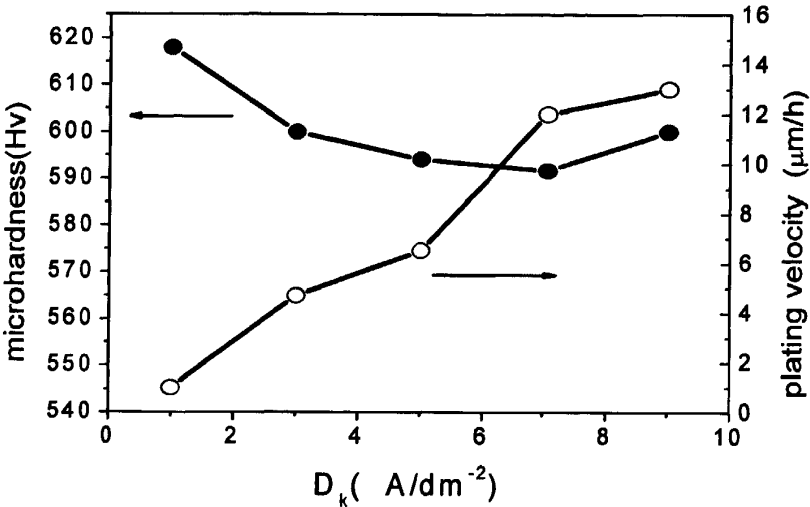
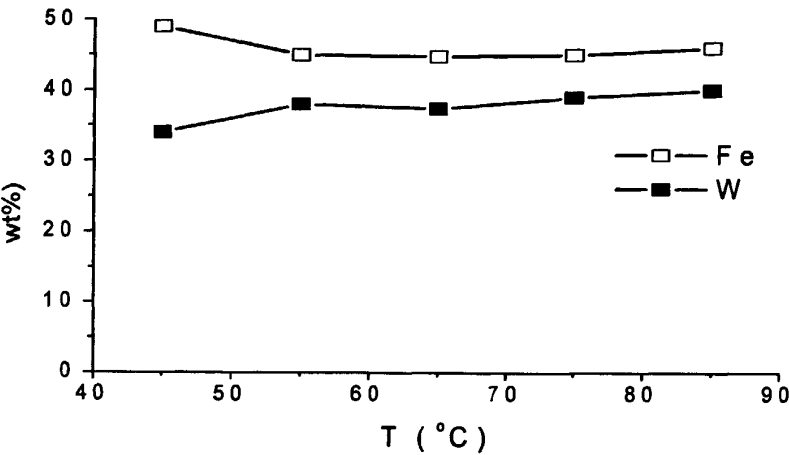


图 3.13 电流密度对镀层显微硬度和沉积速度的影响

图 3.13 表明：随着电流密度的增加，镀速飞速增长，而镀层硬度先降低然后有所提升。所以电流密度对镀层中各组分的影响不大，但对镀速影响巨大。电流密度的增加，镀速飞速增加，这是毫无疑问的，但是，硬度的变化可能跟镀层的致密程度有关系，电流密度的改变，严重影响金属离子的还原速度，所以对镀层的致密程度影响也应该不小，因而影响镀层的显微硬度。

3.2.4 工艺条件对镀层组分的影响

3.2.4.1 温度 T 对镀层 Fe、W 含量的影响

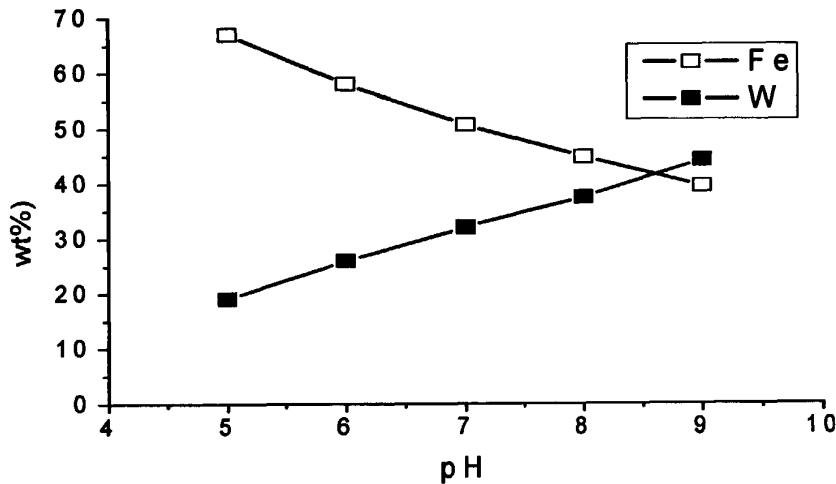


注：其它工艺条件为：40g/L 硫酸亚铁、40g/L 钨酸钠、5 g/L 次亚磷酸钠、pH=8、80 g/L 络合剂 I、20 g/L 络合剂 II、2~4g/L 苯亚磺酸钠、70ml/L 的氨水、电流密度 $D_k=5A/dm^2$ 。

图 3.14 温度 T 对镀层 Fe、W 含量的影响

由图 3.14 可知，从较低温度到 55℃时，镀层中 Fe 大约减少 5%，而 W 增加 4%左右。当温度 $T > 55^{\circ}\text{C}$ 后，温度的变化对镀层中 Fe、W 含量影响不大。

3.2.4.2 pH 值对镀层 Fe、W 含量的影响



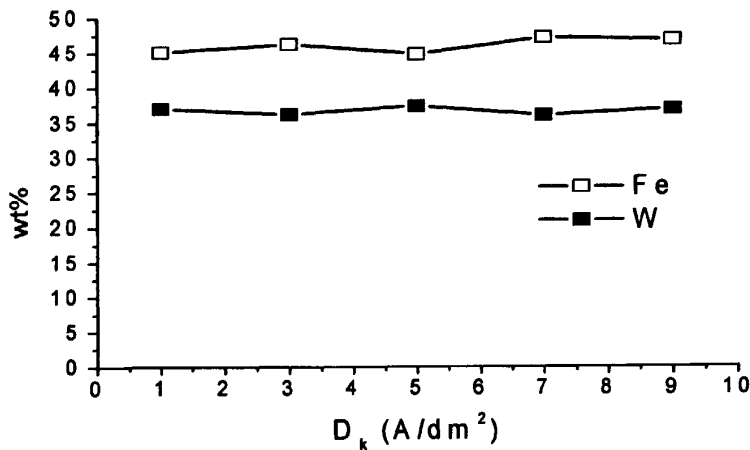
注：

其它工艺条件为：40g/L 硫酸亚铁、40g/L 钨酸钠、5 g/L 次亚磷酸钠、80 g/L 络合剂 I、20 g/L 络合剂 II、2~4g/L 苯亚磺酸钠、70ml/L 的氨水、电流密度 $D_k=5\text{A}/\text{dm}^2$ 、温度 $T=65^{\circ}\text{C}$ 。

图 3.15 pH 值对镀层 Fe、W 含量的影响

由图 3.15 可以看出，随着 pH 值的增大，镀层中 Fe 含量锐减，W 含量则剧增，当 $\text{pH}=8.6$ 时，二者含量相等，然后 W 含量超过 Fe 含量。

3.2.4.3 电流密度 D_k 对镀层 Fe、W 含量的影响



注：其它工艺条件为：40g/L 硫酸亚铁、40g/L 钨酸钠、5 g/L 次亚磷酸钠、 $\text{pH}=8$ 、80 g/L 络合剂 I、20 g/L 络合剂 II、2~4g/L 苯亚磺酸钠、70ml/L 的氨水、温度 $T=65^{\circ}\text{C}$ 。

图 3.16 电流密度 D_k 对镀层 Fe、W 含量的影响

由图 3.16 可知, 电流密度的增大对镀层中 Fe、W 含量影响不大。电流密度的改变只会大幅度影响金属离子的沉积速度, Fe, W 还原的速度同时增加, 因而镀层中各种金属原子含量几乎会保持不变。

3.2.5 Fe-W-P 合金镀层的晶体结构和表面相貌

图 3.17 为 Fe-W-P, 合金镀层的晶体结构图。

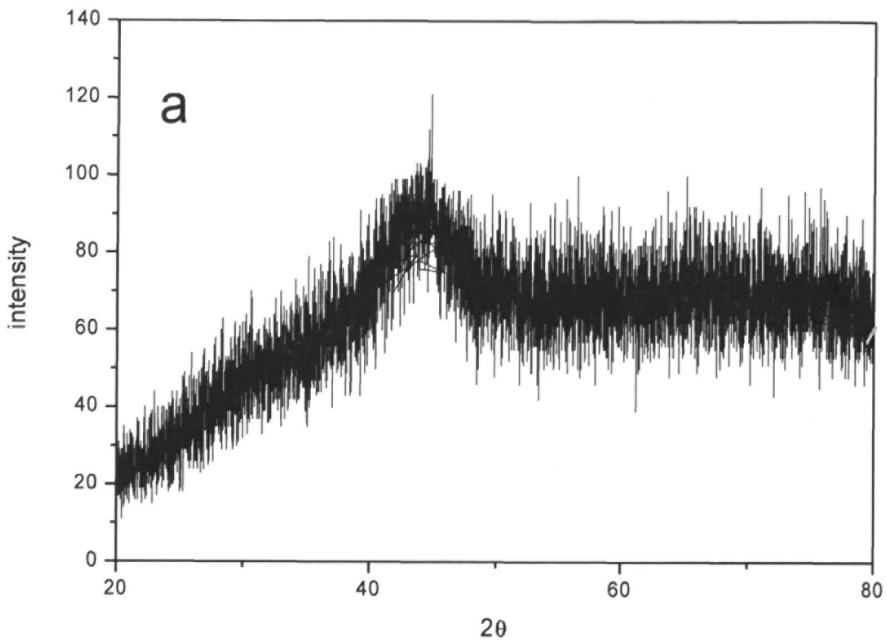


图 3.17 Fe-W-P 合金合金镀层的 XRD 图

从图中可以看出, 合金为非晶态结构, 表现出典型的馒头峰。图 3.18 为合金镀层的 SEM 扫描图, 镀层表面没有形状大小固定晶体颗粒, 突起部分为许多晶体颗粒组成, 属于典型的非晶态的表面形貌图。



3.18 Fe-W-P 合金合金镀层的 SEM 扫描图

3.2.6 Fe-W-P 合金镀层在不同介质中的耐蚀性

表 3.2 Fe-W-P 镀层在不同介质中的耐蚀性

腐蚀速度 (mg/dm ² h)	Fe-W-P 合 金	不锈钢	碳钢
10% H ₂ SO ₄	4.19	3.91	8.96
5% NaCl	2.08	2.50	4.83
10% NaOH	0.38	0.47	1.32

表 3.2 为 Fe-W-P 合金镀层，不锈钢，碳钢在不同介质中的腐蚀速度，在耐酸方面，Fe-W-P 三元合金镀层要略弱于不锈钢，但是在耐盐，耐碱方面比不锈钢都要好。合金的耐蚀性表明：Fe-W-P 合金作为防腐蚀性镀层将会得到广泛的应用，对它的研究具有一定的应用价值。

图 3.19 为 Fe-W-P 合金镀层的极化曲线，从图中的极化曲线可以看到，Fe-W-P 和不锈钢有很宽的钝化区。说明它们在腐蚀过程中都会产生一层致密的钝化膜，从而阻碍了镀层的进一步腐蚀，这也是它们具有良好的耐蚀性的原因。通过极化曲线得出各个样品的腐蚀电位和腐蚀电流如表 3.3。

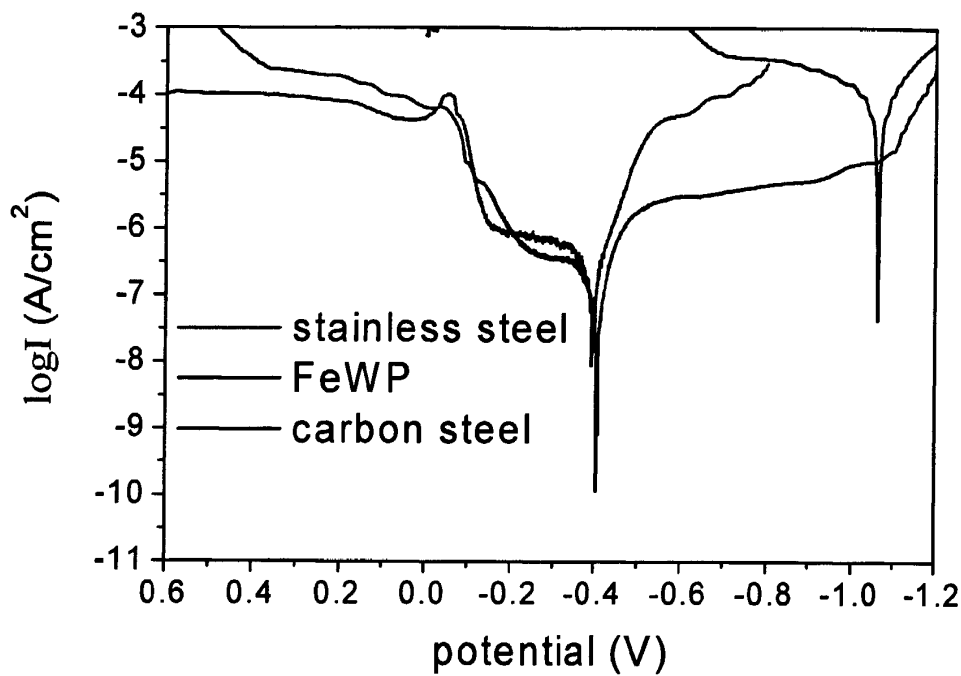


图 3.19 Fe-W-P、Fe-Ni-W-P 两种镀层的极化曲线

表 3.3 各样品的腐蚀电位和腐蚀电流

试样	Fe-W-P	不锈钢	碳钢
腐蚀电位/V	-0.394	-0.385	-1.062
腐蚀电流密度/A	2.127×10^{-7}	3.583×10^{-7}	1.023×10^{-4}

从表 3.3 可以看出 Fe-W-P 镀层和不锈钢的腐蚀电位和腐蚀电流相差不大,再次证明它们的耐蚀性相近,而且要远远优于普通碳钢。

3.3 小结

提出了一种新的 Fe-W-P 合金的电沉积工艺,使合金的沉积速度提高 8-10 倍,随着镀液中 Na_2WO_4 浓度不断增加,镀层中 Fe 含量逐渐减小,而 W 含量逐渐增大,镀液中 $FeSO_4$ 浓度增大,镀层中 Fe 的含量增加而 W 的含量不断降低, NaH_2PO_2 的量的变化对镀层中 Fe、W 的含量变化影响不大,随着络合剂的不断增加,Fe 含量增加, W 含量降低, pH 值升高,镀速降低、硬度增加;电流密度增加,镀速增长很快,而镀层硬度先降低然后有所提升,温度增加,镀层硬度大幅度增大,

镀速则缓慢降低；随着溶液中氨水量的增加，镀层硬度和镀速都是先增大后减小，少量氨水能够提高镀速，过多的氨水反而会引起镀速的降低。对合金镀层的晶体结构和表面形貌测试表明：镀层属于非晶态合金。耐蚀性研究表明，Fe-W-P 合金的耐蚀性略优于 00Cr17Ni14Mo2 不锈钢

第 4 章 电沉积 Fe-Ni-W-P 合金工艺及性能研究

新型 Ni - Fe - W - P 合金刷镀层具有良好的耐磨性^[125]、耐蚀性^[126]和优异的机械性能^[127]，张远明，黄英等分别用刷镀和化学镀的方法得到了 Fe-Ni-W-P 四元合金镀层^[128, 129]，合金镀层具有良好的结合强度，因此，Fe-Ni-W-P 四元合金镀层可以作为代铬镀层，有着深远的研究价值，但是，通过直接电沉积方法得到 Fe-Ni-W-P 四元合金的报道极少。

本章在 Fe-W-P 合金电镀工艺参数的基础上加入 NiSO₄ 得到 Fe-Ni-W-P 四元合金镀层，并且对 Fe-Ni-W-P 四元合金的电镀工艺及结构性能做了详细的研究。

4.1 实验部分

4.1.1 仪器与试剂

4.1.1.1 仪器

直流电源，水浴锅，HVS-1000 数显显微硬度计，METTLER（万分之一）电子天平，pH 计（精确到 0.01），棱光-722 可见紫外分光光度计，ZSEM-6070 型扫描电子显微镜（SEM，Scanning Electron Microscopy），日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪（XRD，X-Ray Diffraction，采用 Cu 靶 K_α 辐射）。CHI660B（上海晨华）电化学工作站。

4.1.1.2 试剂

NiSO₄·6H₂O，FeSO₄·7H₂O，Na₂WO₄·2H₂O，NaH₂PO₂，Na₃Cit·2H₂O，H₃Cit·H₂O，NaCl，H₂SO₄，NaOH 均为工业纯。

4.1.2 实验方法

4.1.2.1 镀液组成及工艺条件

试验用阳极为不锈钢阳极，试验药品均为工业纯。电镀工艺过程为除油-热水洗-冷水洗-强酸浸蚀-弱酸浸蚀-水洗-电镀 Fe-W-P，Fe-Ni-W-P 合金。Fe-W-P 镀液的基本组成见表 3.1。

4.1.2.2 极化曲线实验

利用 CHI660B（上海晨华）电化学工作站测定样品在 3.5 wt% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线。实验采用三电极体系，Fe-W-P 镀层（镀层的厚度为 20 微米，基体为铜片），不锈钢和普通碳钢片为工作电极，四周均用绝缘胶保护，实验面积均为

1×1cm，每次扫描前在 3.5 wt% NaCl 中浸泡 30min；铂片做对电极，饱和甘汞电极做参比电极。

表 4.1 镀液组成及电镀工艺条件

镀液组成	电流密度 (A/dm ²)	温度 (℃)	pH
FeSO ₄ ·7H ₂ O 40g/L			
NaWO ₄ ·2H ₂ O 40g/L			
NaH ₂ PO ₂ 5g/L			
NiSO ₄ ·6H ₂ O 5-20 g/L	5	65	8
络合剂 I 80g/L			
络合剂 II 20g/L			
NH ₃ 70ml/L			
苯亚磺酸钠 2-4g/L			

4.1.2.3 实验样品制备

在铁片（3cm×5cm）表面上电沉积 Fe-Ni-W-P 合金，电镀液配方及电镀工艺参数如表 2.1 所示。镀液的 PH 值用硫酸及氢氧化钠调节。电镀合金镀层的工艺过程为：磨光—除油—热水洗—冷水洗—酸浸蚀—水洗—电镀电镀 Ni-W-P 合金。试样电镀前先用砂纸磨光，以去除沙眼、氧化皮、铁锈等；本实验使用电化学阳极除油，去除样品表面油污，酸浸蚀一方面是中和样品表面残存的碱性物质，更重要的是去除前处理后在基体表面产生的极薄的氧化膜，提高于镀层的结合力。

4.1.2.4 镀层的组分、形貌、结构和硬度的测定

镀层中组分含量由棱光-722 可见分光光度计测定。用 ZSEM-6070 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了合金镀层的表面形貌，利用日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪 (XRD)，采用 Cu 靶 K_α 辐射分析了各种条件下所得镀层的结构。

4.1.2.5 镀层硬度的测定

镀层的硬度用维氏硬度表示，利用 HVS-1000 数字显微硬度计研究了镀层的显微硬度的变化。荷载为 200 克，加载时间为 20s，测定 5 点取平均值。

4.1.2.6 镀层的耐腐蚀性能检测

通过中 3.5%NaCl 盐水浸泡腐蚀实验测定不同条件下所得 Fe-Ni-W-P 合金镀层的耐腐蚀性能。

4.2 结果与讨论

4.2.1 硫酸镍对镀层中 Fe、Ni、W 的影响

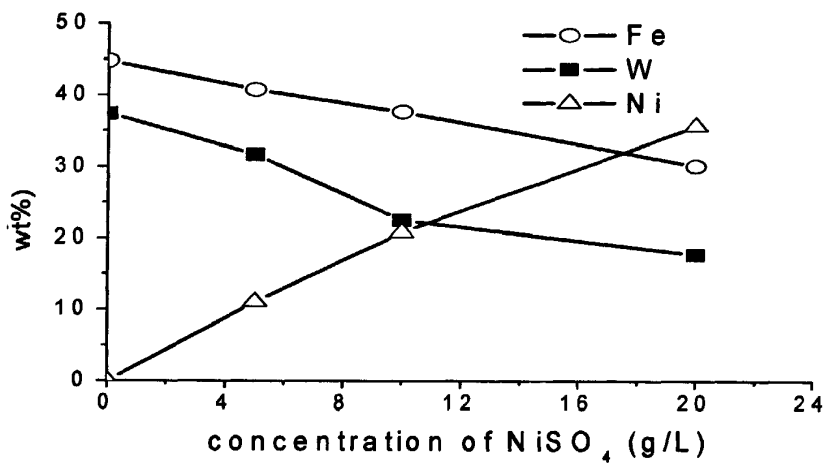


图 4.1 硫酸镍对镀层中 Fe、Ni、W 的影响

由图 4.1 可知，随着 NiSO₄ 的加入，镀层中 Ni 含量增加迅速，从 0 增至 35%，而 Fe、W 含量则都相应降低。镀层中 Ni 的增加必然导致 Fe 含量的降低，但是镀层中 W 含量随 NiSO₄ 浓度的提高而下降，说明，Fe 对 W 的诱导效果比 Ni 要强。

4.2.2 NiSO₄ 对镀层镀速和硬度的影响

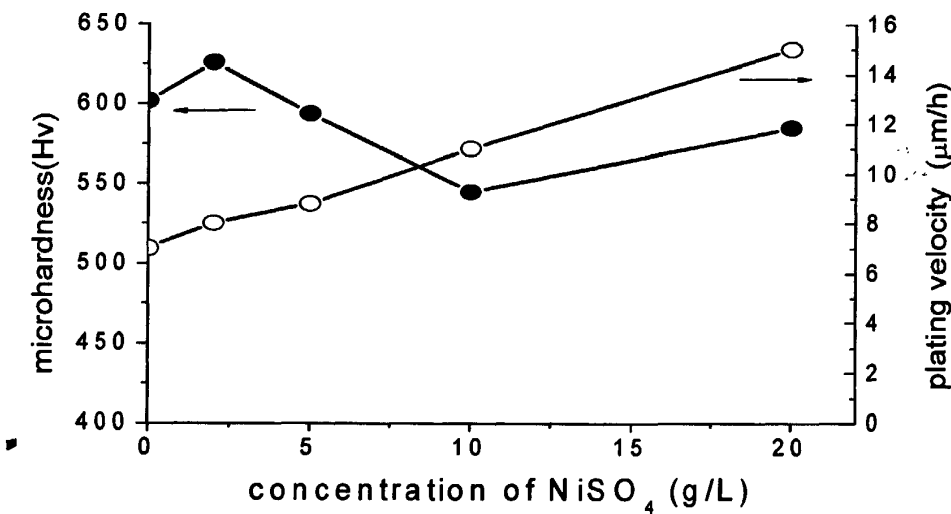
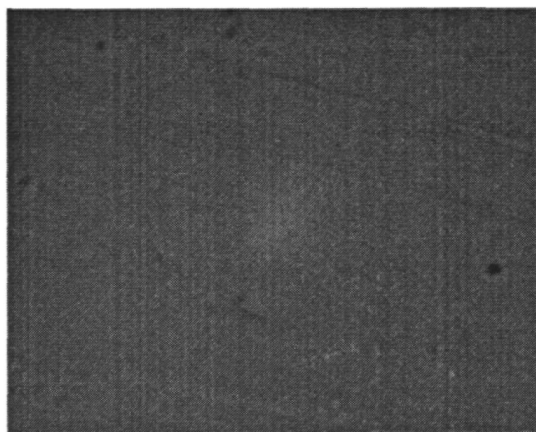


图 4.2 NiSO₄ 对镀层镀速和硬度的影响

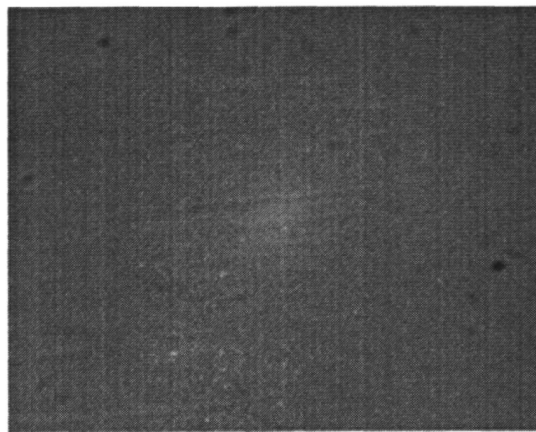
由图 4.2 可知，随着 NiSO₄ 的加入，镀速稳步提升，而镀层硬度则起伏不定，当 NiSO₄ 为 10g/L 时，硬度降到最低，然后硬度有所增加。导致这些变化的原因

有以下几个方面：1. NiSO_4 浓度的提高，等于增加了主盐浓度，镀速提高，符合一般规律，但是，随着 NiSO_4 浓度的提高，镀层中的 W 含量是下降的，W 含量下降会导致合金镀层硬度的降低，也符合一般的规律。

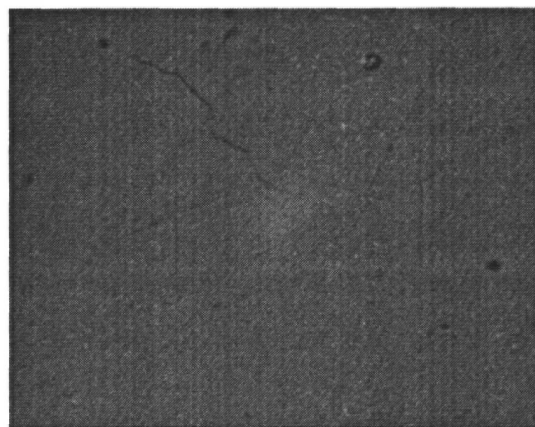
4.2.3 NiSO_4 对镀层形貌的影响



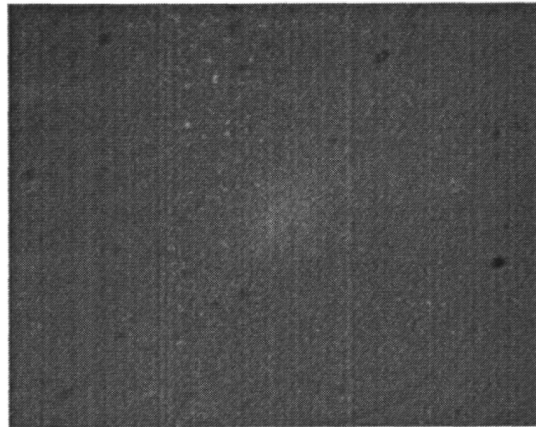
(a) 0g/L NiSO_4



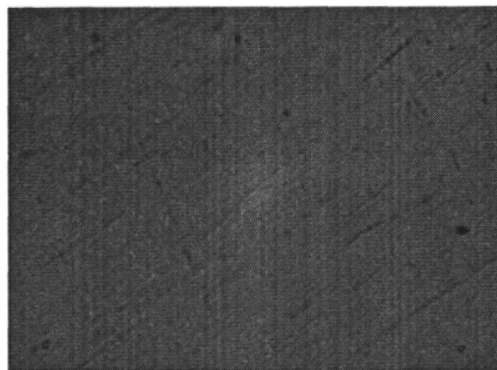
(b) 2 g/L NiSO_4



(c) 5g/L NiSO_4



(d) 10 g/L NiSO_4



(e) 20 g/L NiSO_4

图 4.3 Fe-Ni-W-P 合金镀层 400 倍显微镜下表面形貌图

由图 4.3 可以看出，10 g/L NiSO_4 镀层最致密，最平整。

4.2.4 Fe-Ni-W-P 四元合金镀层的晶体结构和表面形貌

按照表 4.1 所示的配方和工艺条件, 其中 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 20 g/L, 得到的镀层进行 XRD 和 SEM 测试, 其结果如图 4.4, 4.5。

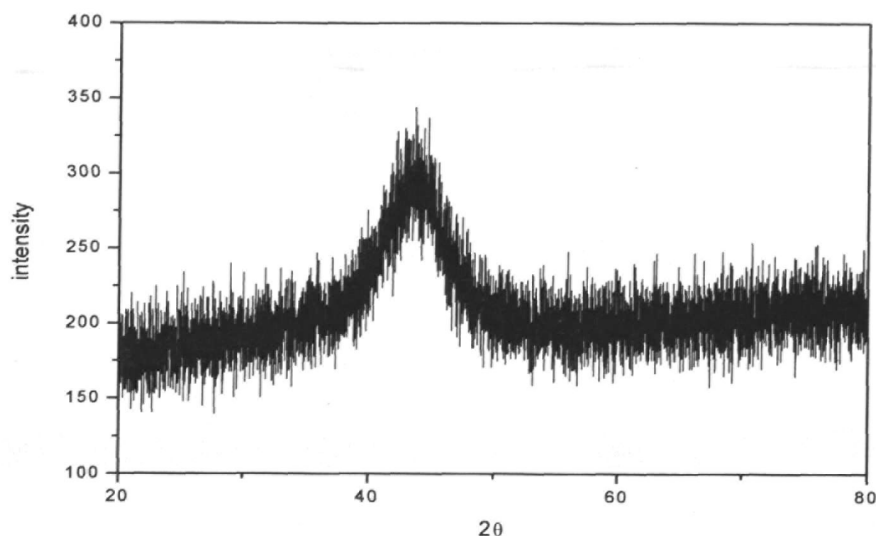


图 4.4 Fe-Ni-W-P 四元合金镀层的 XRD 图

从图 4.4 可知, Fe-Ni-W-P 四元合金镀层的 XRD 图表现出典型的馒头峰, 属于非晶态结构。图 4.5 表明: 合金镀层表面有很多突起的小块, 没有固定形状的晶体形状, 也说明了 Fe-Ni-W-P 四元合金镀层为非晶态结构, 其中形状各异的突起小块为许多小颗粒的组合。

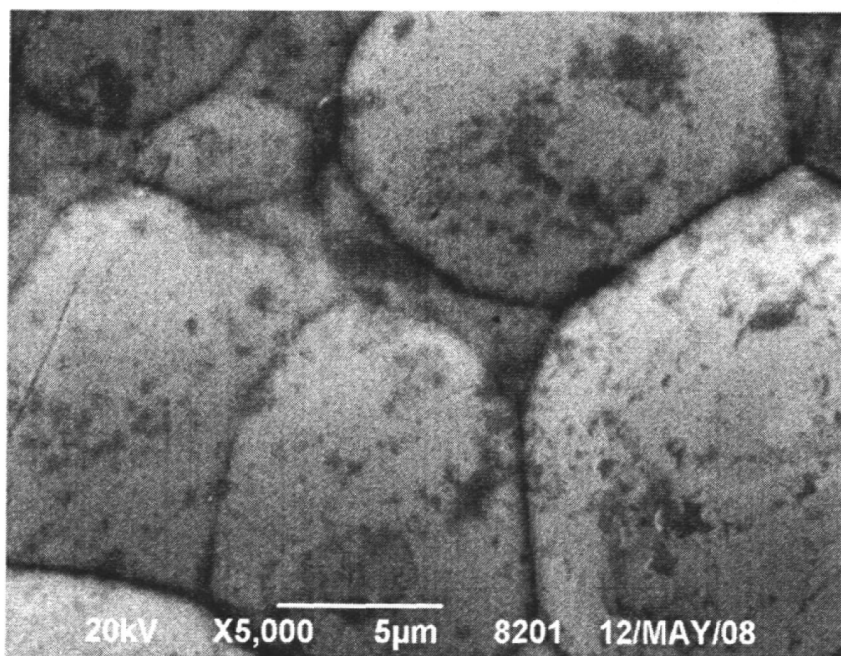


图 4.5 Fe-Ni-W-P 四元合金镀层的电镜扫描图

4.2.5 Fe-Ni-W-P 镀层在不同介质中的耐蚀性

表 4.2Fe-Ni-W-P 镀层在不同介质中的耐蚀性

腐蚀速度 (mg/dm ² h)	Fe-Ni-W-P 合金	不锈钢	碳钢
10% H ₂ SO ₄	5.32	3.91	8.96
5% NaCl	2.60	2.50	4.83
10% NaOH	0.87	0.47	1.32

表 4.2 为 Fe-Ni-W-P 合金镀层，不锈钢，普通碳钢在不同介质中的腐蚀失重结果，从表中数据可知，Fe-Ni-W-P 合金镀层的耐酸性不如不锈钢，在耐盐性，耐碱性方面与不锈钢十分相近，而且都远远比普通碳钢要强。

4.2.6 Fe-Ni-W-P 两种镀层的极化曲线

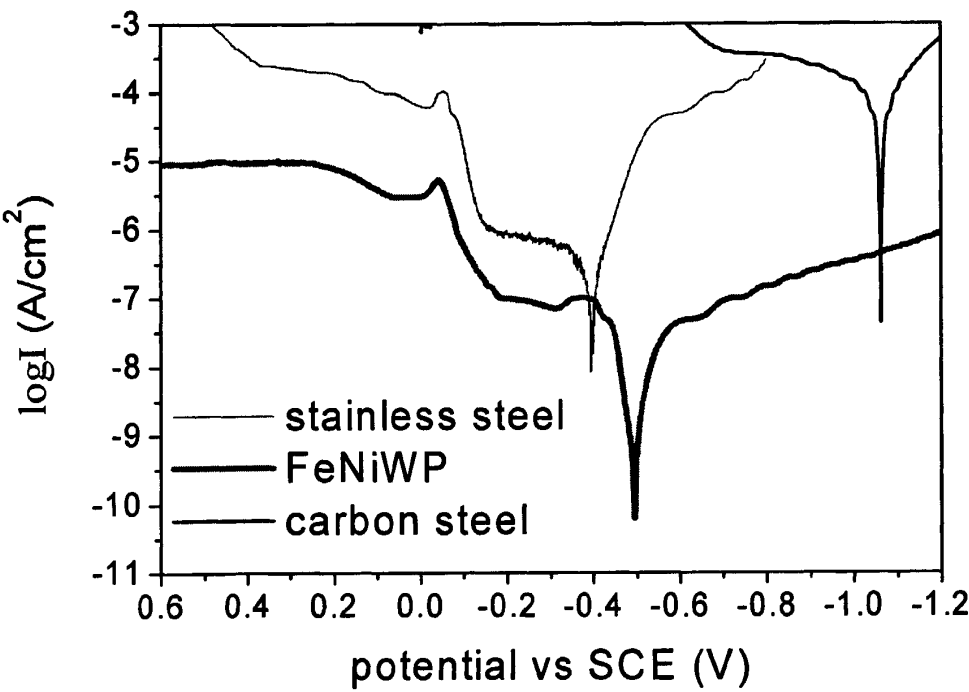


图 4.6 Fe-W-P、Fe-Ni-W-P 两种镀层的极化曲线

从图 4.6 中极化曲线可以看出 Fe-Ni-W-P 合金镀层和不锈钢有很宽的钝化区。

说明它们在腐蚀过程中都会产生一层致密的钝化膜，从而阻碍了镀层的进一步腐蚀，这也是它们具有良好的耐蚀性的原因。通过极化曲线得出各个样品的腐蚀电位和腐蚀电流如表 4.3

表 4.3 各样品的腐蚀电位和腐蚀电流

试样	Fe-Ni-W-P	不锈钢	碳钢
腐蚀电位/V	-0.485	-0.385	-1.062
腐蚀电流/A	7.876×10^{-9}	3.583×10^{-7}	1.023×10^{-4}

从表 4.3 可以看出 Fe-Ni-W-P 镀层虽然腐蚀电位较负，但腐蚀电流很小，因此也有很好的耐腐蚀性能；Fe-Ni-W-P 合金镀层的耐蚀性都要远远好于普通碳钢。

4.3 小结

本章在电沉积 Fe-W-P 合金体系基础上，改变工艺配方，得到了 Fe-Ni-W-P 四元合金，研究表明：Fe-Ni-W-P 四元合金镀层属非晶态，NiSO₄ 的浓度对镀层性能的影响较大，随着 NiSO₄ 浓度的提高，镀层中 Ni 含量增加迅速，而 Fe、W 含量则都相应降低。镀层中 Ni 的增加必然导致 Fe 含量的降低，但是镀层中 W 含量随 NiSO₄ 浓度的提高而下降，说明，Fe 对 W 的诱导效果比 Ni 要强，NiSO₄ 浓度的提高导致镀速稳步提升，而镀层硬度则起伏不定，当 NiSO₄ 为 10g/L 时，硬度降到最低，然后硬度有所增加。Fe-Ni-W-P 合金镀层虽然腐蚀电位较负，但腐蚀电流很小，因此也有很好的耐腐蚀性能；Fe-Ni-W-P 合金镀层的耐蚀性都要远远好于普通碳钢。

结 论

本文系统地研究了热处理温度对镀层的晶体结构, 硬度, 以及通过 CASS 试验研究了镀层的耐蚀性, 发现, Ni-W-P 合金镀层镀态晶体结构介于纳米晶和非晶态之间, 随着热处理温度的升高, 合金镀层逐渐向晶态转变, 通过对合金镀层晶体结构和硬度的测试发现, 随着 WNi (211) 相在比例增大, 合金的硬度增大。通过对不同温度下热处理后的合金镀层耐蚀性的研究表明: 500℃热处理后的合金镀层具有最优的耐蚀性。总体来说, 500℃热处理后的镀层不管是在合金的机械性能, 还是耐蚀性, 都是最优的。

本文提出了一种新的 Fe-W-P 合金的电沉积工艺, 使合金的沉积速度提高 8-10 倍, 随着镀液中 Na_2WO_4 浓度不断增加, 镀层中 Fe 含量逐渐减小, 而 W 含量逐渐增大, 镀液中 FeSO_4 浓度增大, 镀层中 Fe 的含量增加而 W 的含量不断降低, NaH_2PO_2 的量的变化对镀层中 Fe、W 的含量变化影响不大, 随着络合剂的不断增加, Fe 含量增加, W 含量降低, pH 值升高, 镀速降低、硬度增加; 电流密度增加, 镀速增长很快, 而镀层硬度先降低然后有所提升, 温度增加, 镀层硬度大幅度增大, 镀速则缓慢降低; 随着溶液中氨水量的增加, 镀层硬度和镀速都是先增大后减小, 少量氨水能够提高镀速, 过多的氨水反而会引起镀速的降低。对合金镀层的晶体结构和表面形貌测试表明: 镀层属于非晶态合金。耐蚀性研究表明, Fe-W-P 合金的耐蚀性略优于 00Cr17Ni14Mo2 不锈钢。

在电沉积 Fe-W-P 合金体系基础上, 改变工艺配方, 得到了 Fe-Ni-W-P 四元合金, 研究表明: Fe-Ni-W-P 四元合金镀层属非晶态, NiSO_4 的浓度对镀层性能的影响较大, 随着 NiSO_4 浓度的提高, 镀层中 Ni 含量增加迅速, 而 Fe、W 含量则都相应降低。镀层中 Ni 的增加必然导致 Fe 含量的降低, 但是镀层中 W 含量随 NiSO_4 浓度的提高而下降, 说明, Fe 对 W 的诱导效果比 Ni 要强, NiSO_4 浓度的提高导致镀速稳步提升, 而镀层硬度则起伏不定, 当 NiSO_4 为 10g/L 时, 硬度降到最低, 然后硬度有所增加。Fe-Ni-W-P 合金镀层虽然腐蚀电位较负, 但腐蚀电流很小, 因此也有很好的耐腐蚀性能; Fe-Ni-W-P 合金镀层的耐蚀性都要远远好于普通碳钢。

参考文献

- [1] 姚素薇, 郭鹤桐, 王存. 电沉积非晶态Fe—W 合金的研究. 材料保护, 1992, 25(5):9-11
- [2] 陈亚. 现代实用电镀技术. 北京: 国防工业出版社, 2003:277-285
- [3] 渡边辙, 小若正伦, 马场宣良等. 于维平, 李荻译. 非晶态电镀方法及应用. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1992:30-65
- [4] 周婉秋. Ni-W非晶态镀层的制备和性能研究. Electroplating & Finishing, 1996, 15 (4) :18-24
- [5] 周婉秋, 郭鹤桐等. 电沉积镍-钨非晶态合金及其耐蚀性. 材料保护, 1996, 29 (11) : 6-9
- [6] Younes O , E.Gileadi. Electroplating of Ni/W alloys. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149 (2): C100-C111
- [7] 姚素薇等. 镍-钨-磷非晶态合金的电沉积方法及耐蚀性能的研究. 材料保护, 1994, 27 (3) : 9-13
- [8] 郭忠诚等. 电沉积Ni-W-SiC复合镀层工艺. Electroplating & Pollution Control, 1996, 16 (6) : 8-10
- [9] 李爱昌, 张国庆, 张允什. 单晶硅上电沉积Ni-W-P合金薄膜. 化工冶金, 1997, 18 (4) : 308-311
- [10] 杨防祖等. 镍钨合金电沉积的电流效率和镀层显微硬度. 电镀与涂饰, 1999, 18 (3) : 1-4
- [11] 刘宜汉, 苑洁明. 镍铁钨三元合金的电镀研究. 材料保护, 1998, 31 (5) : 19-21
- [12] 陈颢, 杜海燕. 电沉积钨钴合金的研究. Electroplating & Finishing, 2002, 21 (2) : 4-6
- [13] 陈颢, 杜海燕、刘俊. 铁-钨合金电镀工艺的研究. Electroplating & Finishing, 2002, 21 (5) : 26-28
- [14] 黄丽红等. 镀液组成和工艺条件对电沉积钴钨合金成分的影响. 表面技术, 2003, 32 (2) : 41-43
- [15] 李爱昌等. (Ni-W)-SiC复合镀层的研制. 功能材料, 1995, 26(3): 275-278
- [16] 杨文等. 非晶态Ni-W合金镀层电沉积影响因素和特性的研究. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 159-162
- [17] 肖秀峰, 刘榕芳, 朱则善. 镍-钨-碳化钨复合电极在盐酸介质中的阳极极化

- 行为的研究. 电镀与涂饰, 1999, 18 (2) : 27-30
- [18] 邓纶浩, 郭忠诚, 杨显万. 复合电沉积RE-Ni-W-SiC-PTFE的研究. 电镀与涂饰, 1999, 18 (4) : 9-12
- [19] 朱立群等. 电沉积Ni-W非晶态合金复合镀层研究. 功能材料, 1999, 30(1): 85-87
- [20] 苏加国, 郭忠诚等. 工艺条件对电沉积RE-Ni-W-SiC-PTFE复合镀层性能的影响. 电镀与环保, 2002, 22 (2) : 1-4
- [21] Singh V B. Studies on the electrodeposition of ternary nickel-iron-tungsten alloys. Surface Technology. 1978, 7: 443-450
- [22] Sriraman K R, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri S K. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. Materials Letters, 2007, 61(3): 715-718
- [23] 黄丽红, 葛洪良, 崔玉建等. 铂钨合金电沉积的研究. 表面技术, 2005, 34 (1) : 46-47
- [24] 贾淑果, 姜秉元. 电沉积Ni-W-P非晶态合金工艺研究. 表面技术, 1999, 25 (1) : 6-8
- [25] 崔玉建, 葛洪良, 黄丽红等. 工艺条件对电沉积Co-W-Pt合金成分的影响. 稀有金属, 2004, 28 (1) : 268-270
- [26] Teczeriak W, et al. Brightening additive for tungsten alloy electroplate. USP: 5525206, 1996-06-11
- [27] Wu YY, Chang D Y, Kim D S. Effects of 2-butyne-1, 4-diol on structures and morphologies of electroplating Ni-W alloy. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(2-3): 269-275
- [28] Mizushima I, Peter T T, Hans N H. Development of a new electroplating process for Ni-W alloy deposits. Electrochimica Acta, 2005, 51(5): 888-896
- [29] 张欢, 郭忠诚, 薛方勤. 脉冲电沉积Ni-W-P合金工艺的研究. 材料保护, 2004, 37 (1) : 36-39
- [30] 王军丽, 徐瑞东, 龙晋明等. 脉冲电沉积RE-Ni-W-B复合镀层的研究. 电镀与环保, 2004, 24 (6) : 6-8
- [31] 杨中东, 高鹏, 薛向欣等. 稳恒磁场下Ni-W合金镀膜的制备与耐蚀性. 中国有色金属学报, 2006, 16 (10) : 1710-1715
- [32] Krishnan R M , Joseph Kennedy C , Sobha Jayakrishnan , et al. Electrodeposition of Nickel-Tungsten alloys. Metal Finishing, 1995, 93(7): 33-39

- [33] 邓纶浩等. Ni-W-B-SiC复合电镀中B的沉积机理及其对镀层硬度的影响. 材料保护, 1996, 32 (6) : 3-6
- [34] 郭忠诚等. SiC微粒对Ni-W-SiC复合镀层工艺及性能的影响. 化工冶金, 1997, 18 (2) : 108-114
- [35] 朱诚意等. 钨酸钠加入量对铜基镍-钨-磷合金镀层性能的影响. Electroplating and Finishing. 2003, 23 (2) : 1-3
- [36] 王宙等. 电沉积Ni-W-Al₂O₃复合镀层工艺与性能研究. Surface Technology, 2002, 31 (5) : 24-25
- [37] [37] Guo Z C, Zhu X Y. Studies on properties and structure of electrodeposited RE-Ni-W-B-SiC composite coating. Materials Science and Engineering A, 2003, 363(1-2): 325-329
- [38] Abdel Z H. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. Materials Letters. 2003,57(16-17):2558-2564
- [39] Zhu L, Zhong Q, Liu J. Study of corrosion resistance of Ni-W-B amorphous alloys deposits. Plating and Surface Finishing. 2000, 87(10) : 74-77
- [40] 宋锦福. 化学镀Ni-W-P非晶态合金的晶化及其影响. 物理测试, 1998, 1: 11-14
- [41] 贾淑果等. 电沉积Ni-W-P合金层的组织结构与性能. 材料保护, 1999, 32 (4) : 6-8
- [42] 曾跃, 姚素薇, 郭鹤桐. 非晶态Ni-Mo合金的电沉积. 电镀与精饰, 1994, 16(3): 9-12
- [43] 朱立群. 电沉积Ni-Mo-W非晶态合金镀层的研究. 材料保护, 1992, 25(3): 12-16
- [44] Pedro de Lima-Neto, Gec'ilio P. da Silva, Adriana N. Correia. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings. Electrochimica Acta, 2006, 51(23): 4928-4933
- [45] Sriraman K R, Ganesh S S R, Seshadri S K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. Materials Science and Engineering A, 2007, 10(): 1016-1018
- [46] Capel H, Shipway P H, Harris S J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys. Wear, 2003, 255(7-12): 917-923
- [47] Yao Y W, Yao S W, Zhang L, et al. Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings. Materials Letters, 2007, 61(1): 67-70

- [48] Haseeb A S M A, Albers b U, Badea K. Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten alloy films. *wear*, 2007, 264(4-7)
- [49] 涂抚洲, 蒋汉瀛. Ni-Fe-P, Ni-W-P合金与镀层性能. *材料保护*, 1999, 32(10): 12-14
- [50] 朱立群等. ZrO₂纳米微粉在Ni-W-B非晶态复合镀层中的作用研究. *机械工程材料*, 1998, 22(4): 9-12
- [51] 郭忠诚等. 电沉积RE-Ni-W-P-SiC-PTFE复合材料的耐磨性研究. *材料保护*, 2001, 34(1): 4-7
- [52] 郭忠诚等. 电沉积RE-Ni-W-B-B₄C-MoS₂复合镀层的性能研究. *材料保护*, 2002, 35(7): 29-31
- [53] He F J, Lei J T, Lu X, et al. Friction and wear behavior of electrodeposited amorphous Fe-Co-W alloy deposits. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2004, 14(5): 901-906
- [54] He F J, Wang M, Lu X. Properties of electrodeposited amorphous Fe-Ni-W alloy deposits. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(16): 1289-1294
- [55] Krishnan R M, et al. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys. *Metal Finishing*. 1995, 93(7): 33-39
- [56] 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. *有色金属*, 2006, 58(3): 31-35
- [57] 李爱昌. (Ni-W)-ZrO₂非晶复合镀层的制备及其性能 [J]. *材料保护*. 2000, 33(7): 11-14.
- [58] 李爱昌, 张国庆等. P-Si上电沉积Ni-W-P薄膜的结构与热稳定性. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1998, 15(3): 35-38
- [59] Choi P, Al-Kassa T, Gaßner F. Thermal stability of nanocrystalline nickel-18 at.% tungsten alloy investigated with the tomographic atom probe. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 353(1-2): 74-79
- [60] 王宏智等. Ni-W纳米结构梯度镀层耐热及高温氧化性能. *化工学报*, 2003, 54(2): 237-240
- [61] 郭忠诚等. 电沉积RE-Ni-W-P-B₄C-PTFE. *电镀与涂饰*, 2000, 19(3): 1-4
- [62] 王峰, 姚素薇等. Fe-W非晶态合金镀膜技术及其最佳制备条件的研究. *化工进展*, 1999, 18(6): 47-52
- [63] Nicolae D S. Electrochemical deposition of novel nanostructured magnetic thin films for advanced applications. *Materials Science and Engineering B*, 2002, 95(3): 230-235

- [64] 张卫国, 龚正烈, 赵转清等. p型单晶硅上电镀纳米Ni-W-P合金电极及其光照析氢研究. 应用化学, 2001, 18(10): 790-793
- [65] 林文修, 王树喜. 钴钨电催化阴极的制备和应用. 无机盐工业, 1997, 1: 13-15
- [66] 肖秀峰等. 镍钨合金电沉积及其析氢电催化性能的研究. 电镀与涂饰, 1998, 17(2): 23-25
- [67] 李思平, 谢原寿, 柳全丰. 电沉积制备铜/镍-钨-磷新阴极材料的研究. 电镀与涂饰, 2002, 21(4): 9-13
- [68] 张卫国, 刘洋, 李贺等. 热处理对电沉积Ni-W-P合金催化析氢性能的影响. 催化学报, 2006, 27(11): 967-970
- [69] 洪祥乐. 金属钨表面电镀的研究. 佛山科学技术学院学报(自然科学版). 1999, 17(3): 1-5.
- [70] 吴永忻等. 钴-钨二元合金镀层特性与防铜渗功能的研究. 电镀与涂饰, 2000, 19(6): 1-7
- [71] Tharamani C N, Parthasarathi Beera, Jayaram V. Studies on electrodeposition of Fe-W alloys for fuel cell applications. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 2031-2037
- [72] Brenner A. Electrodeposition of Alloys, vol. New York: Academic Press; 1963: 457-459
- [73] Aning A O, Wang Z, and Courtney T H. Tungsten solution kinetics and amorphization of nickel in mechanically alloyed Ni-W alloys. Acta Metallurgica et Materialia, 1993. 41(1): 165-174
- [74] Donten M, Stojek Z. An Improved Bath Composition for Electroplating of the Amorphous Cobalt-Tungsten. Polish Chemical Society, 1994, 68(66): 1193-1197
- [75] Krishnan R M, Kennedy C J, Jayakrishnan S, Sriveeraraghavan S, Natarajan S R., Venkatakrishnan P G. Electrodeposition of nickel-tungsten alloys. Metal Finishing, 1995, 93: 2-88
- [76] Donten M, Stojek Z. Pulse electroplating of rich-in-tungsten thin layers of amorphous Co-W alloys. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26: 665-672
- [77] Yamasaki T, Schlossmacher P, Ehrlich K, Ogino Y. Formation of amorphous electrodeposited Ni-W alloys and their nanocrystallization. Nanostructured Materials, 1998, 10: 375-388
- [78] Atanassov N, Bratoeva M. Kinetics of electrodeposition and properties of nickel-tungsten alloys. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 1998, 1: 39-40

- [79] Stepanova LI, Purovskaya O G. Electrodeposition of Nickel-Based alloys with tungsten and molybdenum. *Metal Finishing*,1998,96:50-53
- [80] Donten M J. Bulk and surface composition, amorphous structure, and thermocrystallization of electrodeposited alloys of tungsten with iron, nickel, and cobalt. *Journal of Solid State Electrochemistry*,1999,3:87-96
- [81] Schlossmacher P, Yamasaki T. Structural Analysis of Electroplated Amorphous-Nanocrystalline Ni-W. *Mikrochimica Acta*,2000,132:309-313
- [82] Yamasaki T, Tomohira R, Ogino Y, Schlossmacher P, Ehrlich K. Formation of ductile amorphous and nanocrystalline Ni-W alloys by electrodeposition. *Plating and Surface Finishing*,2000,87(5):148-152
- [83] Stepanova L I, Bodrykh T I, Sviridov V V. The effect of tungsten inclusion into nickel-phosphorus films on their thermal and barrier properties. *Metal Finishing*,2001,99:50-58
- [84] Fan C, Piron DL, Sleb A, Paradis P. Study of electrodeposited nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-molybdenum, and cobalt-tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. *Journal of Electrochemical Society*, 1994, 2:382-387.
- [85] Slavcheva E, Mokwa W, Schnakenberg U. Electrodeposition and properties of NiW films for MEMS application. *Electrochimical Acta*, 2005, 50:5573-5580.
- [86] Sridhar TM, Eliaz N, Gileadi E. Electroplating of NiW. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(C):58-61.
- [87] Sriraman KR, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri SK. Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2006,418:303-311
- [88] Sulitanu ND. Electrochemical deposition of novel nanostructured magnetichin films for advanced applications. *Materials Science and Engineering B*, 2002, 95: 230-235.
- [89] Lee DB, Ko JH, Kwon SC. High temperature oxidation of Ni-W coatings electroplated on steel. *Materials Science and Engineering A* ,2004, 380: 73-78.
- [90] Mizushima I, Tang PT, Hansen HN, Somers MAJ. Development of a new electroplating process for Ni-W alloy deposits. *Electrochimical Acta*, 2005, 51:888-896.
- [91] Czerwinski F, Kedzierski Z. On the mechanism of microcrack formation in nanocrystalline Fe-Ni electrodeposits. *Journal of Materials Science*,1997, 32: 2957-2961.

- [92] Fritz T, Mokwa W, Schnakenberg U. Electrodeposited nickel-tungsten alloys for micro-engineering-part deposition from a sulphamate electrolyte. *Galvanotechnik*, 2002, 92:2684-2690
- [93] Wu Y, Chang D, Kim D, Kwon S. Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 173:259-264.
- [94] Yao S, Zhao S, Guo H, Kowaka M. A new amorphous alloy deposit with high corrosion resistance. *Corrosion-The Journal of Science and Engineering*, 1996, 52:183-186.
- [95] Valiev RZ, Islamgaliev RK, Alexandrov IV. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress Materials Science*, 2000, 45:103-189.
- [96] Stepanova LI, Purovskaya OG. Electrodeposition of Nickel-based alloys with tungsten and molybdenum. *Metal Finish*, 1998, 96:50-53.
- [97] Obradovic M, Stevanovic J, Despic A, Stevanovic R, Stoch J. Characterization and corrosion properties of electrodeposited Ni-W alloys. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2001, 66:899-912..
- [98] Sriraman KR, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri SK. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2007, (460-461):39-45.
- [99] Holt M L, Vaaler L E. Codeposition of tungsten and iron from an aqueous ammoniacal citrate bath. *Journal of the Electrochemistry Society*, 1948, 94(5):252-261
- [100] Davis G L, Gentry C H R. The Electrodeposition of Tungsten. *Metallurgia*, 1956, 53(1): 3-17
- [101] Jackson K S, Russell A S, Merrill J L. The Electrolytic Deposition of Tungsten at a Mercury Cathode. *Journal of the Electrochemistry Society*, 1929: 2394-2398
- [102] Clark W E, Lietzke M H. The mechanism of the tungsten alloy plating process. *Journal of the Electrochemistry Society*, 1952, 99(6):245-249
- [103] Nielsen M L, Holt M L. Electrodeposition of nickel-tungsten alloys from an acid plating bath. *Transactions of the Electrochemical Society*, 1942, 82 (11) : 217-222
- [104] Vasko A T. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. New York: A J Bard, Marcel Dekker, 1986: 69
- [105] 杨防祖, 黄令等. 镍钨合金电沉积伏安特性和初期行为的研究. *电镀与涂*

- 饰, 1999, 18 (1) : 1-3
- [106] 杨防祖等. 镍钨硼合金电沉积机理及镀层微晶尺寸. 电化学, 2000, 6 (2) : 169-174
- [107] Schariflker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(7): 879-889
- [108] Greef R, Peat R, Peter L M et al. Instrumental methods in electrochemistry. Chichester:Ellis Horwood, 1985 :304
- [109] Younes-Metzler O, Zhu L, Gileadi E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(18): 2551-/2562
- [110] Younes O, Gileadi E. Electroplating of high tungsten content Ni/W alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, 3(12): 543-545
- [111] Younes O, Zhu L, Rosenberg Y, et al. Electroplating of amorphous thin films of Tungsten/Nickel alloys. *Langmuir*, 2001, 17 (26): 8270-8275
- [112] Younes O, Gileadi E. Electroplating Ni/W alloys of I. Ammoniacal citrate baths. *Journal of Electrochemistry Society*, 2002, 149 (2): C100-C111
- [113] Zhu L, Younes O, Ashkenasy N, et al. STM/AFM studies of the evolution of morphology of electroplated Ni/W alloys. *Applied Surface Science*, 2002, 200 (1-4): 1-14
- [114] 贾淑果, 姜秉元. 电沉积Ni—W-P三元合金的组织结构与性能. 材料保护, 1999, 32(4): 6—7
- [115] 李洁琼, 姜秉元. 电沉积N--W—P非晶合金的组织结构与耐蚀性能. 河南科技大学学报, 2003, 24(4): 8-11
- [116] 王玲玲, 孟岩, 黄桂芳. Fe- P 合金化学镀工艺及其耐腐蚀性研究. 湖南大学学报, 2005, 32(6): 78-80
- [117] 李庆伦, 俞春福, 崔永植. 电镀Fe- P 非晶合金研究现状. 表面技术, 1999, 28(1): 4- 5
- [118] 俞春福, 崔永植, 李庆伦. 电沉积非晶Fe- P 合金镀层强化机理的研究. 材料保护, 1999, 32(9): 3- 4
- [119] 姚素薇, 赵水林, 任丽彬. 非晶态Fe —W合金镀层的表面改性. 应用化学, 1995, 12(4) : 32 – 35
- [120] 姚素薇, 赵水林, 郭鹤桐, 等. Fe-W非晶态镀层耐腐蚀机理的研究. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 13(4) : 350 – 355
- [121] 胡国龙, 杨凯华, 汤风林, 等. 金刚石表面电镀铁钨合金的研究. 电镀与腐蚀, 1999, 18(2) : 7 – 9

- [122] 欧阳义芳, 王玲玲. 化学镀Fe-Mo-P 和Fe-W-P 合金的耐蚀性能. 广西科学, 1997, (4) : 282-284
- [123] 陈红梅, 钟夏平. 化学镀Fe-W-P 合金的工艺和镀层的形貌研究. 广西大学学报, 2005,30(4) :306-309
- [124] 张远声, 龚敏, 王明炯. 电镀非晶态Fe-W-P 合金工艺研究. 电镀与精饰, 1998, 20 (1) : 9-12
- [125] Libinis P E , Whitesides GM. Self - assembled monolayers of n -alkanethiols on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air . Journal of American Chemistry Society ,1992 ,114 :9022-9028
- [126] Jennings G K, Munro J C , Tseh - Hwan Yong , et al . Effect of chain length on the protection of copper by n - alkanethiols .Langmuir , 1998 ,14 : 6130-6139
- [127] Yaqi Feng ,Wah - koon Teo ,Kok - siong Siow ,et al . Corrosion protection of copper by a self - assembled monolayer of alkanethiol . Journal of Electrochemistry Society ,1997 ,144 : 55-64
- [128] 张远明. Ni - Fe - W- P 合金镀层结合强度的研究. Materials Protection, 2004, 37(1):4-8
- [129] 黄 英, 赵 利等.玻璃纤维化学镀Ni-Fe-W-P 合金的研究,稀有金属材料与工程,2006,35 (11) :1725-1728

致 谢

本论文是在导师何凤姣教授的悉心指导下完成的。导师严谨务实的治学态度，勇于开拓的创业精神，渊博的学识，开阔的学术思想，勤勉的教书育人作风将使我终身收益。在此，谨致以诚挚的敬意和衷心的感谢，感谢导师三年来对我学业上的悉心指导和生活上的细心关怀。

感谢长沙英才科技有限公司的各位老总、前辈、员工在物质上、实验中提供的帮助与支持。

感谢湖南大学材料学院以及中南矿冶研究院在材料性能测试方面的鼎力帮助。

感谢本实验室的师兄苏长伟、鞠辉，米贤文，师姐任佳丽，同学张郁斌、钟鸣、王秀敏、李婷，师弟张常科，师妹张颖、林丽、涂金蓉、周雀的大力帮助。

最后，还要感谢我的家人和亲友多年来对我的关心与支持，在此表示最诚挚的谢意。

邵聪

2009年5月于长沙

附录 A 攻读学位期间所发表的学术论文目录

- [1] 邵聪, 鞠辉等. Fe- W-P合金电沉积工艺及其性能研究 [J]. 电镀与涂饰. 已接收。