

稳恒磁场下 Ni-W 合金镀膜的制备与耐蚀性^①

杨中东, 高 鹏, 薛向欣, 樊占国, 刘素兰, 国 栋

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 研究了施加稳恒磁场(0~1 T)对电镀 Ni-W 合金的影响。测定不同方向、不同强度稳恒磁场下的电流效率、合金组成及镀层的耐蚀性,并用扫描电镜和 X 射线衍射对镀层的微观形貌及结构进行了观察和分析。对实验结果进行了分析讨论,找出稳恒磁场对这些性能指标的影响规律。结果表明:与不施加磁场相比,施加磁场后镀层的表面更均匀、细致、平整;镀层的含钨量上升:当 $B \perp J$, $B = 1.0 \text{ T}$ 时,含钨量上升了约 7%;当 $B \parallel J$, $B = 1.0 \text{ T}$ 时,含钨量上升了约 9%;镀膜的非晶化程度增强;镀膜的耐蚀性提高;但 Ni-W 合金电镀的电流效率降低。

关键词: 镍-钨合金; 稳恒磁场; 电沉积; 耐蚀性

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

Preparation and corrosion resistance properties of nickel-tungsten alloy films by electroplating in stabilized magnetic field

YANG Zhong-dong, GAO Peng, XUE Xiang-xin,

FAN Zhan-guo, LIU Su-lan, GUO Dong

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The effects of stabilized magnetic field (0~1 T) on electroplating nickel-tungsten alloy films were studied. The current efficiency, composition and corrosion resistance of nickel-tungsten alloy films electroplated in different direction and intensity magnetic fields were tested respectively. The micro-morphology of films was observed under scanning electron microscope and the structure was analyzed by X-ray diffractometry. The influence rules of stabilized magnetic field on performances of nickel-tungsten alloy films were obtained according to experimental data. The results show that the films electroplated in stabilized magnetic field are more homogeneous and smooth and the content of tungsten in films increases to 7% ($B \perp J$, $B = 1.0 \text{ T}$) and 9% ($B \parallel J$, $B = 1.0 \text{ T}$) respectively compared with those electroplated without applying magnetic field. The corrosion resistance and amorphism of electroplated films also increases, while the current efficiency of plating solution decreases in magnetic field.

Key words: nickel-tungsten alloy; stabilized magnetic field; electroplating; corrosion resistance

近十年来,材料电磁加工(简称 EPM)已成为材料科学和材料制备领域重要的研究方向。目前, EPM 已从对传统工艺的改进过程发展为新材料、新工艺的产出点^[1]。利用电磁场加工和制备材料有许多优点。电磁场的能量密度高且易控制,它对材

料施加作用的方式是非接触式的,可传递热能和动能给材料而不对材料造成污染。因而电磁场能提供非常清洁的材料加工技术。磁场能够改变电镀溶液的物理化学性能,也能对电结晶过程产生影响^[2];镀液施加磁场后能产生 MHD 效应;这些使磁场成

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274025)

收稿日期: 2006-02-18; 修订日期: 2006-04-20

通讯作者: 杨中东, 副教授; 电话: 024-83687727; E-mail: neuyzd@sina.com

为现代物理增强电镀中的一个重要手段。

关于磁场作用下的电沉积,国内外进行了一些研究^[3~6],取得了一些有价值的成果,但多为磁场作用下的单金属电沉积,少数研究涉及到了合金电沉积。此外,国内相关研究中采用的磁场强度都不很高,大多为 0.1 T 以下。本研究中自行设计制造了强磁场($T_{\max}=1.0\text{ T}$)发生装置,并且应用稳恒磁场对一类特殊类型的共沉积—诱导共沉积进行了研究,这在以往的研究中尚未见到。

Ni-W 合金镀层具有较高的耐蚀性、耐磨性、硬度和热稳定性^[7~9]。该合金镀膜还具有析氢电催化性能,可作为超导材料底层,超大规模集成电路加工中的扩散阻挡层^[10~12];也可作为轴承、气缸,导辊、玻璃模具、注塑用螺杆、活塞环等表面的强化材料^[13]。

本文作者研究了稳恒磁场作用下的 Ni-W 合金电沉积过程,找出了磁场对镀液及镀层性能的一些影响规律。

1 实验

1.1 镀液组成及镀膜制备

Ni-W 合金镀液组成及工艺条件如下。

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 70 g/L

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/L

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 120 g/L

pH(氨水调节) 6

温度 60 °C

阴极电流效率 5~20 A/dm²

阳极 1Cr18Ni9Ti 不锈钢板

阴极 纯铜片

实验步骤:纯铜片 $\rightarrow$ 金相砂纸抛光 $\rightarrow$ 化学除油(有色金属除油剂) $\rightarrow$ 活化(20%稀硫酸) $\rightarrow$ Ni-W 合金电镀。

1.2 磁场装置

实验中的稳恒磁场由自制的水冷电磁铁产生,该装置在 $d\ 74\text{ mm} \times 90\text{ mm}$ 的空间内可产生 0~1.0 T 的稳态磁场。输入电压 380 V, 50 Hz。磁场有一定范围的径向和轴向均匀区。该设备由磁场发生器、电控系统、冷却系统 3 个部分组成。控制输入线圈电流的大小可得到不同强度的磁场。

磁场下的阴阳极摆放方式有 2 种,即磁场方向与电场方向平行或垂直。研究中分别用 $B \parallel J$ 和 $B \perp J$ 表示。

1.3 分析和测试

1.3.1 镀膜合金组成

用辛可宁质量法分析镀膜的合金组成^[14, 15];镀层钨含量按以下公式计算:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 0.793 \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_1 为灼烧后坩埚及 WO_3 的总质量; m_2 为坩埚本身的质量; m 为镀膜的质量; 0.793 为 W 的摩尔质量与 WO_3 摩尔质量的比值。

1.3.2 阴极电流效率

阴极电流效率的测量采用恒电量称量法;

Ni-W 合金电沉积的电流效率 η_{total} 的计算公式为

$$\begin{aligned} \eta_{\text{total}} &= \eta(\text{W}) + \eta(\text{Ni}) \\ &= \frac{w(\text{W}) \times \Delta m / E(\text{W})}{I \times t} + \\ &\quad \frac{w(\text{Ni}) \times \Delta m / E(\text{Ni})}{I \times t} \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\eta(\text{W})$, $\eta(\text{Ni})$ 分别为 W 和 Ni 的电流效率; $E(\text{W})$, $E(\text{Ni})$ 分别为 W^{6+} 和 Ni^{2+} 的电化学当量; Δm 为镀层质量; $w(\text{W})$, $w(\text{Ni})$ 分别为镀层中 W 和 Ni 的质量分数; I 为沉积电流, A; t 为沉积时间, s。

1.3.3 镀层耐蚀性

镀层耐蚀性评价采用静态浸泡法和阳极极化法。

浸泡腐蚀条件:腐蚀介质为 10% NaCl 溶液,温度分别为 20, 30, 40, 50, 60 °C,试片在每个温度下浸泡 24 h。每次浸泡后将试片取出,洗净后称量质量,测定镀层在不同温度下的腐蚀速率并按下式计算腐蚀速率:

$$v = \frac{\Delta m}{S t} \quad (3)$$

式中 v 为镀层的腐蚀速率, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$; Δm 为镀层的质量损失, mg; S 为试样面积, cm^2 ; t 为浸泡时间, h。

镀层阳极极化曲线测试采用美国 CH Instruments 公司 650A 电化学工作站。参比电极为饱和甘汞电极(SCE);辅助电极为 Pt 电极;腐蚀介质为 3.5% NaCl 水溶液,温度 20 °C。

1.3.4 镀层微观形貌及结构

采用 JSM-6500F 场发射电子显微镜(加速电压 15.0 kV)观察镀层的表面形貌;XRD 分析采用 Huber D8211 (Rimsting),分析条件为:Co 靶、管电压 40 kV、管电流 30 mA,步长 0.05°。

2 结果与讨论

2.1 磁场对阴极电流效率的影响

$B \parallel J$ 和 $B \perp J$ 时外加磁场对电流效率的影响见图 1 和 2。

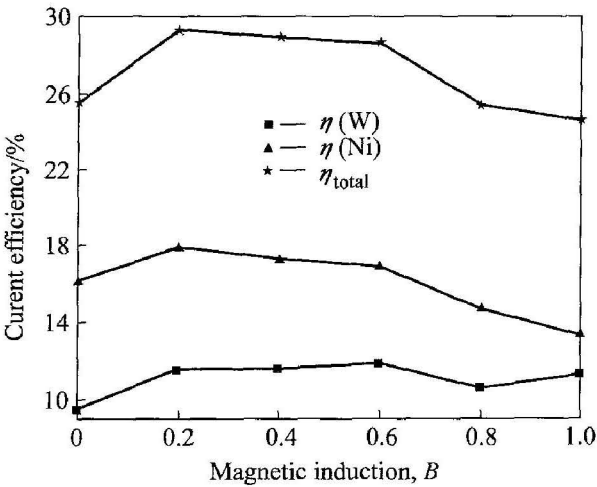


图 1 $B \parallel J$ 时磁场对电流效率的影响
Fig. 1 Effects of magnetic field on current efficiency at $B \parallel J$

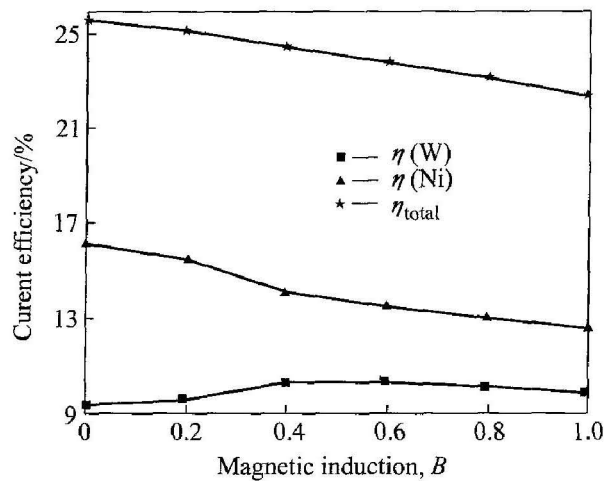


图 2 $B \perp J$ 时磁场对电流效率的影响
Fig. 2 Effects of magnetic field on current efficiency at $B \perp J$

可见无论是垂直磁场还是平行磁场, 随着磁感应强度的增加, 都使 Ni 沉积的电流效率下降, 而 W 沉积的电流效率却大体呈现小幅上升趋势, 施加磁场降低了 Ni-W 合金沉积的电流效率 ($\eta_{\text{total}} = \eta(W) + \eta(\text{Ni})$)。文献[16]指出: 一般地, 磁场能提高电沉积的电流效率, 那么怎样解释本实验的结果呢? Matsushima 等^[17]在磁场对铁的电沉积影响研究中指出: 当放出氢气的反应受质量传输控制时,

施加磁场后 MHD 效应引起的对流减小了扩散层的厚度, 从而增加了放出氢气的量。即总电量一定时, 用于析氢的电量增多, 相应地用于金属还原的电量减少, 因此 Ni-W 合金阴极电流效率呈下降趋势; 同样, 也是由于电沉积过程中原子氢(H)的生成量增多, 形成镍吸附的氢 Ni(H) 几率增大。参照 NiMo 诱导共沉积机理^[18], NiW 诱导共沉积的过程可分为两步: 首先 WO_4^{2-} 被还原为中间产物 W^{n+} (低价氧化物或氢氧化物), 而后 W^{n+} 被生成的镍吸附氢 Ni(H) 还原, 并在 Ni 的原子团上析出, 从而形成了 NiW 合金膜, 显然原子氢(H)的增多对 W 的还原是有利的, 因此, 施加磁场后开始时 W 沉积的电流效率稍有上升; 但当磁场强度增加到一定程度后($B \parallel J$, $B = 0.2$ 以及 $B \perp J$, $B = 0.4$ 以后), 由于析氢对总电量的消耗占了主导, 此时 W 沉积的电流效率变化不大。

2.2 磁场对镀膜合金组成的影响

镀层钨含量随磁感应强度的变化列于表 1。

表 1 磁场对镀层钨含量的影响

Table 1 Effects of magnetic field on W concentration of deposit			
Magnetic field direction	0 T	0.2 T	0.4 T
$B \perp J$	37.87%	39.38%	43.42%
$B \parallel J$	37.87%	40.27%	41.36%
Magnetic field direction	0.6 T	0.8 T	1.0 T
$B \perp J$	44.28%	44.76%	44.89%
$B \parallel J$	42.27%	42.86%	46.78%

由表 1 可以看出, 施加磁场后镀层中钨含量随磁感应强度的增加而上升。磁场强度从 0 T 到 1.0 T 时, $B \perp J$ 条件下镀层钨含量上升了约 7%; $B \parallel J$ 条件下镀层钨含量上升了约 9%。其原因如上述分析。因此, 磁场能提高 Ni-W 合金镀膜中的钨含量。

2.3 磁场对镀膜形貌的影响

图 3 所示为零磁场、 $B \perp J$, 1.0 T 和 $B \parallel J$, 1.0 T 时镀层的 SEM 像。可以看出, 施加磁场后沉积层变得平整, 团粒状沉积组织得到细化。而平行磁场的影响比垂直磁场更显著。施加磁场后产生这种效果的原因应该是多方面的。首先, 镍钨合金置换固溶体。钨进入镍的晶格时, 会发生晶格畸变。随着镀层中钨含量的增加, 畸变程度增大, 晶

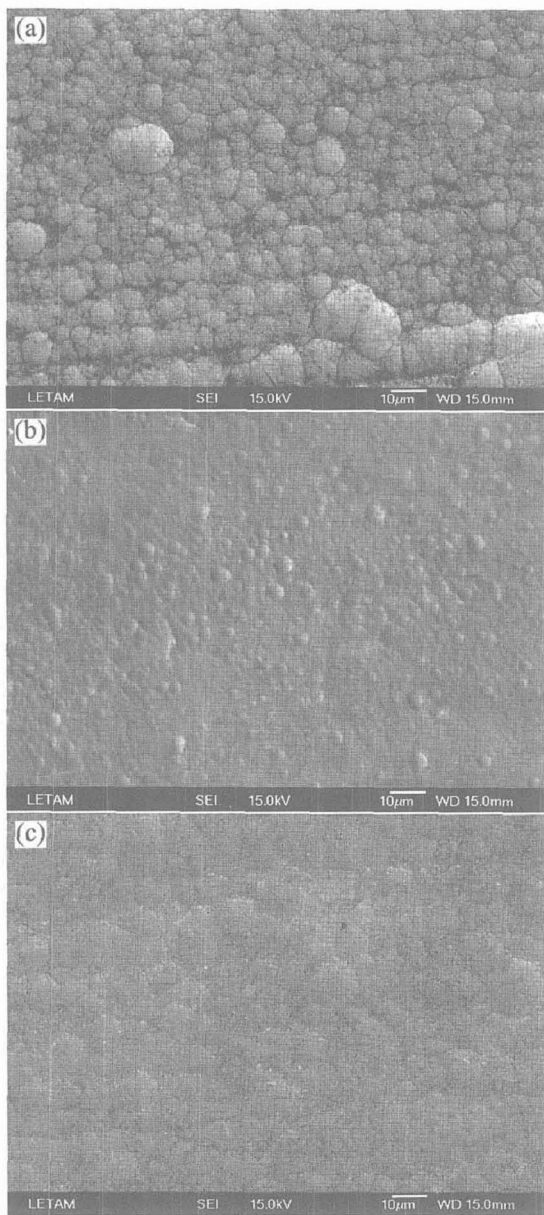


图 3 镀层的表面形貌

Fig. 3 Surface topographies of deposit

(a) -0 T ; (b) $-B \perp J$, 1.0 T ; (c) $-B \parallel J$, 1.0 T

粒细化。其次, 由于施加磁场后产生 MHD 效应, 镀液被搅拌, 特别是在 1.0 T 这样的强磁场下 MHD 效应会作用于每个离子的运动轨迹上, 并且氧化质点与还原质点间的微电流也会受到洛伦兹力的作用。以上这些都使扩散层厚度减薄, 从而降低了浓差极化, 使扩散步骤控制作用减小, 相对增大了电化学步骤的控制, 从而使镀层的微观结构得到改善。这里需要指出的是, $B \parallel J$ 只是指宏观上磁力线与电力线平行。实际上由于镀片微观上是凹凸不平的, 在这些地方电力线与磁力线不平行, 因此也会有一定程度的 MHD 效应发生。再次, 在 $B \parallel J$ 情况下, 磁场可以促使微观电流密度分布更加均匀, 从而使沉积层更细致均匀。

2.4 磁场对镀膜耐蚀性的影响

在 $B \parallel J$ 条件下, Ni-W 合金镀膜浸泡腐蚀实验结果见图 4; 在 $B \perp J$ 条件下, Ni-W 合金镀膜浸泡腐蚀实验结果见图 5。

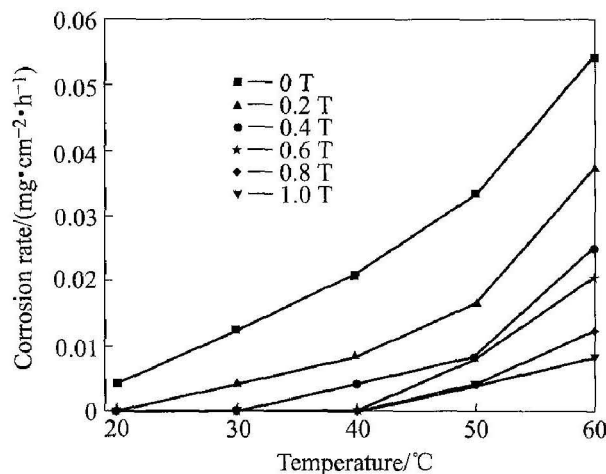


图 4 $B \parallel J$ 时镀层在不同温度下的腐蚀速率

Fig. 4 Relations between temperature and corrosion rate of deposit at $B \parallel J$

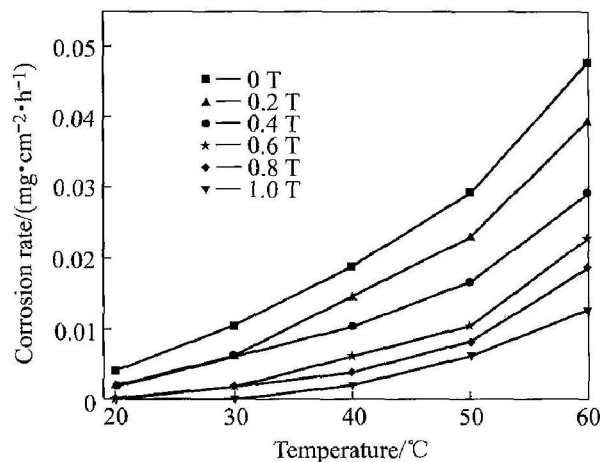


图 5 $B \perp J$ 时镀层在不同温度下的腐蚀速率

Fig. 5 Relations between temperature and corrosion rate of deposit at $B \perp J$

由图 4、图 5 可见, Ni-W 合金镀膜在同一温度下的腐蚀速率都随磁感应强度的增大而下降。这表明磁场能提高镀膜的耐蚀性。

镀膜的阳极极化曲线见图 6。从阳极极化曲线可以看出: Ni-W 合金镀膜的溶解电流都较小, 基本处于钝化状态, 随磁感应强度的增大这种趋势越加显著, 表明镀膜的耐蚀性越高。这与浸泡实验所得的结果是一致的。

磁场能提高 Ni-W 合金镀膜的耐腐蚀性能的原因在于: 首先, 这与磁场下镀膜的结构有关。图 7 所示为 Ni-W 合金镀膜的 X 射线衍射谱。可以看

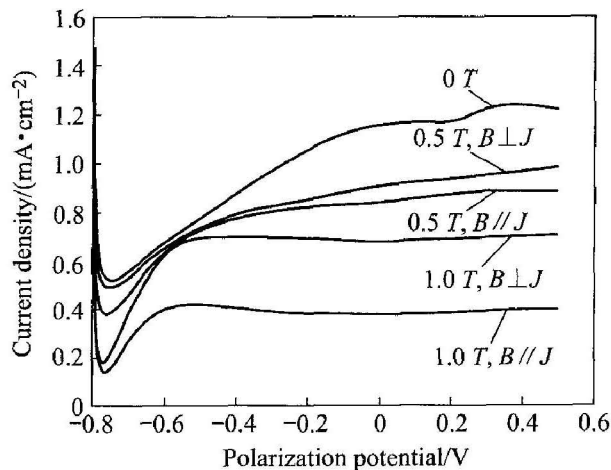


图6 镀层的阳极极化曲线

Fig. 6 Anodic polarization curves of deposit

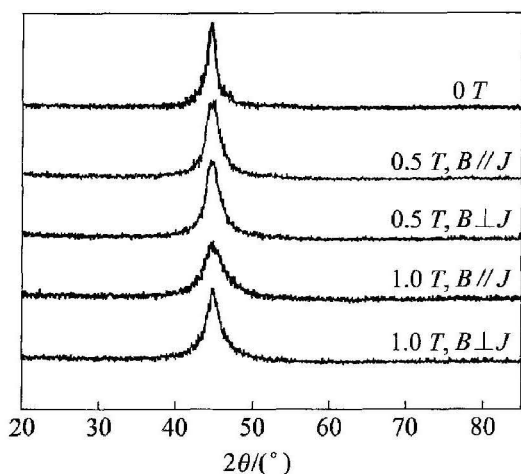


图7 镀层的X射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of deposit

到: 在叠加磁场影响下, NiW 合金镀膜结构发生变化, 当 $B \parallel J$, $B = 1.0 \text{ T}$ 时, 衍射峰变宽, 镀层非晶化最为明显。对于 NiW 合金镀膜, 当 W 含量在 36%~43% 之间时, 镀膜结构处于纳米晶与非晶的过渡状态, 当 W 含量达到 44% 以上时镀膜转变为非晶态^[19]。前已指出, 镀层 W 含量随磁感应强度的增大而上升, 当磁感应强度达到 1.0 T 时, $B \perp J$ 及 $B \parallel J$ 条件下镀层 W 含量分别为 44.89% 和 46.78%, 都超过了 44% 这个界限。NiW 合金镀层的耐蚀性是随着镀层中钨含量的增加而提高的, 特别是随着钨含量的增加, 当镀层转变为非晶态后, 其耐蚀性会大大提高。此外, 耐蚀性的提高也与施加磁场后镀层表面状态改善、组织细化有关。

3 结论

1) NiW 合金电沉积的阴极电流效率随磁感应

强度的增大而下降; 但钨的分电流效率随磁感应强度的增大而上升。

2) 与零磁场时相比, 施加磁场后 NiW 合金镀膜结晶变得细致、均匀, 表面更加平整。

3) 施加磁场是一种制备高钨含量 NiW 合金镀膜的有效手段, 磁感应强度增加到一定程度时, 镀层转变为非晶态结构。

4) 施加磁场能提高 NiW 合金镀膜的耐腐蚀性能。

REFERENCES

- [1] 李廷举, 温 斌, 张志峰, 等. 电磁作用下的材料加工新技术[J]. 大连理工大学学报, 2000, 40(S1): 61~64.
LI Ting-ju, WEN Bin, ZHANG Zhifeng, et al. New technology of processing of materials under electromagnetic field[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2000, 40(s1): 61~64.
- [2] Asai S G, Sassa K S, Tahashi M. Crystal orientation of nonmagnetic materials by imposition of a high magnetic field[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003(4): 455~460.
- [3] Devos O, Olivier A, Aaboubi O, et al. Magnetic field on nickel electrodeposition [J]. Electrochem Soc, 1998, 145 (2): 401~405.
- [4] Krause A, Uhlemann M, Gebert A, et al. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4127~4134.
- [5] Ootake Y, Sassa K, Yamada T, et al. Control of compositions electrodeposited in a NiZn system by imposition of a high magnetic field[J]. JIM, 2003(1): 1~6.
- [6] 牟世辉, 袁 艳, 姚淑霞. 稳恒磁场对电镀铬的影响[J]. 沈阳工业学院学报, 2004, 23(2): 83~85.
MU Shihui, YUAN Yan, YAO Shuxia. An influence of the stationary magnetic field on the chromium electroplating[J]. Journal of ShenYang Institute of Technology, 2004, 23(2): 83~85.
- [7] Yamasaki T, SchloBmacher P, Ehrlich K, et al. Formation of amorphous electrodeposited NiW alloys and their nanocrystallization[J]. Nano-Structured Materials, 1998, 10(3): 375~388.
- [8] Donten M, Cesiulis H, Stojek Z. Electrodeposition and properties of NiW, FeW and FeNiW amorphous alloys comparative study [J]. Electrochimical Acta, 2000, 45(20): 3389~3396.
- [9] REN Rong, WU Yucheng, SHU Xia, et al. Microstructure and performance of electrodeposited nano-

- crystalline Ni-W alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(3): 198-202.
- [10] Fan C, Piron D L, Slebocka-Tilk A, et al. Study of electrodeposited nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-molybdenum and cobalt-tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(2): 382-387.
- [11] Eickemeyer J, Selbmann D, Opitz R, et al. Highly cube textured Ni-W-RABiTS tapes for YBCO coated conductors[J]. Physical C, 2002, 372(2): 814-817.
- [12] WU Yirong, CHANG Doryon, KIM Dong-so, et al. Influence of boric acid on the electrodeposition process and structures of Ni-W alloy coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 173(2): 259-265.
- [13] Omi T. Properties and phase transformation of electrodeposited Ni-W alloys at high temperature[J]. Surface Technology, 1989, 40(2): 311-317.
- [14] 江西地质矿产局实验测试中心. 钨矿石分析[M]. 北京: 地质出版社, 1989: 41-45.
Experimental Testing Center of Jiangxi Geology and Minerals Bureau. Analysis of Tungsten Ore[M]. Beijing: Geology Press, 1989: 41-45.
- [15] 刘绍璞. 金属化学分析概论与应用[M]. 四川: 四川科学技术出版社, 1985: 309.
LIU Shaoye. Overview and Application About Chemical Analysis of Metals[M]. Sichuan: Sichuan Science Press, 1983: 309.
- [16] 王晨, 陈俊明. 磁场对金属腐蚀与电沉积的影响. 腐蚀与防护[J]. 1991, 4(12): 165-171.
WANG Chen, CHEN Jun-ming. Influence of magnetic field on metallic corrosion and electrical deposition[J]. Corrosion & Protection, 1991, 4(12): 165-171.
- [17] Matsushima H, Nohira Y, Mogi L, et al. Effect of magnetic field on iron electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179: 245-251.
- [18] Chaasing E. Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes[J]. Appl Electrochem, 1989, 19: 839-845.
- [19] 周婉秋. Ni-W 镀层的非晶化机制[J]. 电镀与涂饰, 1997, 10(1): 22-25.
ZHOU Wanqiu. Amorphism of Ni-W alloy deposit[J]. Electroplating and Finishing, 1997, 10(1): 22-25.

(编辑 陈爱华)