

# 镍钨磷合金电结晶机理及其镀层结构与显微硬度\*

杨防祖 牛振江 曹刚敏 许书楷 周绍民

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 厦门 361005)

**摘要** 应用循环伏安、恒电位阶跃和 X 射线衍射 (XRD) 等方法研究了 Ni-W-P 合金电沉积特点和镀层结构与显微硬度。结果表明, 在以柠檬酸铵为配体的溶液中, Ni-W-P 合金沉积层较 Ni-W 合金有较低的电化学活性。根据电位阶跃的  $i \sim t$  曲线分析表明, 在玻碳电极上 Ni-W-P 合金电结晶过程遵从扩散控制瞬时成核三维生长模式进行, 随着过电位的增加, 电极表面上晶核数增多。XRD 试验结果表明, Ni-W-P 合金镀层呈现明显的非晶态特征。所获得的 Ni-W-P 合金电沉积层的显微硬度在  $450 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$  左右。

**关键词:** Ni-W-P 合金, 电结晶, 结构, 显微硬度

**学科代码:** B030607

铬镀层具有广泛的用途。传统的镀铬过程中所采用的铬酸毒性大, 是造成环境污染和危害人类健康的有害成分。合金电沉积研究迫切需要解决的问题之一是寻找新型的、符合质量要求的装饰性和功能性的代铬镀层。目前, 除研究三价铬盐溶液镀铬外, 已研究的代铬镀层有 Sn-Co、Sn-Ni、Fe-Cr、Ni-W-B、Ni-W-P、Co-W、Ni-W、Ni-Mo、Mn-Zn 等合金, 以及化学镀 Ni-P 合金和复合镀 Ni-SiC 等镀层<sup>[1-6]</sup>。Ni-W-P 合金镀层的抗腐蚀性、耐磨性和热稳定性等均比 Ni-P 合金镀层明显提高<sup>[7-9]</sup>。

合金电沉积层的性能与其电结晶过程和结构紧密相关, 有关 Ni-W-P 合金电沉积层及其复合镀层的性能已有报导<sup>[10-13]</sup>。我们已对镍钨合金电沉积进行了研究<sup>[14-16]</sup>, 结果表明, 电沉积过程中, 钨酸根被还原成中间价态的氧化物; 只有当镀液中  $\text{Ni}^{2+}$  存在时,  $\text{WO}_4^{2-}$  才能被诱导还原到 W 金属态形成 Ni-W 合金。Ni-W 合金电结晶过程遵从扩散控制瞬时成核三维生长模式进行。本文在柠檬酸盐中性 Ni-W 合金镀液中加入次亚磷酸钠, 探索 Ni-W-P 合金电沉积伏安特性及其电结晶行为; 研究过电位的增大对电结晶过程中电极表面上晶核数密度的影响; 以及不同电流密度对所获得的 Ni-W-P 合金电沉积层的结构、微晶尺寸和显微硬度的影响。

## 1 实验方法

循环伏安及恒电位阶跃实验: 采用美国 CH Instrument 公司的 CHI660 电化学综合测试系统。实验在玻璃三室电解池中进行。嵌入聚四氟乙烯棒中直径为 0.5 cm 的玻碳电极为研究电

2000-02-28 收到初稿, 2000-06-19 收到修改稿。联系人: 杨防祖 (E-mail: smzhou@xmu.edu.cn) \* 国家自然科学基金

基金资助项目 (29773039)

极, Pt 丝为辅助电极, 饱和甘汞电极 SCE 为参比电极(文中电位数均相对于此电极)。每次实验前, 研究电极用 06# 金相砂纸打磨抛光, 用蒸馏水清洗干净。

镀液组成 ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ):  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  35,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  65,  $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  100,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  10。用化学纯试剂和去离子水配制溶液, pH 7.0 ~ 7.5 (用氨水或柠檬酸调节)。沉积条件: 温度 55  $^{\circ}\text{C}$ , 阳极为石墨板, 阴极为紫铜片, 工作面积为 2.0  $\text{cm} \times 3.0 \text{ cm}$ 。镀液用磁力加热搅拌器中速搅拌。沉积电流密度 ( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) 分别为 2.0、4.0 和 8.0, 沉积时间为 90 min。

镀层结构与微晶尺寸测定: 用日本理学公司 D/MAX-RC 多晶转靶 X 射线衍射,  $\text{Cu K}\alpha$  靶,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ , 管流 30 mA, 管压 40 kV, 狭缝系统为  $1^{\circ}\text{DS}-1^{\circ}\text{SS}-0.15 \text{ mmRS}$ , 以石墨单色器滤波, 扫描速度  $6^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测定镀层结构, 并通过如下公式计算微晶尺寸  $D_{hkl}$ :

$$D_{hkl} = k\lambda / (\beta \cos \theta)$$

式中:  $k$  为 Scherrer 常数, 取 1;  $\lambda$  为 X 射线波长, 对 Cu 靶  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ;  $\theta$  是 Bragg 角, rad;  $h, k, l$  为晶面指数。

镀层显微硬度测定: 采用上海第二光学仪器厂的“71”型显微硬度计测定, 负荷 50 g, 接触时间为 15 s。硬度值按如下计算公式:

$$Hv = 1854.4 P / d^2$$

其中  $Hv$  为显微硬度值  $\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ ;  $P$  为负荷重量, g;  $d$  为压痕对角线长度, mm。

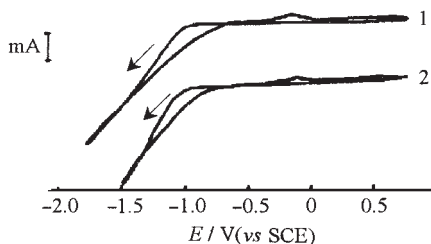


图 1 玻碳电极 ( $d = 0.5 \text{ cm}$ ) 上 Ni-W-P 合金电沉积的伏安曲线

Fig. 1 Voltammograms of the electrodeposition of Ni-W-P alloy on glassy carbon electrode

curve 1:  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ ; curve 2:  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.0094 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$

沉积物的阳极氧化峰。与 Ni-W 合金相似, Ni-W-P 合金在玻碳电极上的电极过程不可逆, 在阴极过程也可以观察到具有金属光泽的沉积层并伴有较激烈的析氢。Ni-W-P 合金沉积物的阳极溶出峰电位较 Ni-W 合金的有所正移, 说明该合金具有较低的电化学活性。此外, 玻碳电极在 Ni-W-P 溶液中的循环伏安图上也出现有感抗性电流环, 与前文<sup>[14-16]</sup>结果相似, 表明它经历了成核过程<sup>[17]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻碳电极在 Ni-W-P 溶液中的循环伏安特性

图 1 为在不含(曲线 1)和含有(曲线 2)次磷酸钠的硫酸镍和钨酸钠溶液中(分别称之为 Ni-W 和 Ni-W-P 溶液)玻碳电极上的循环伏安行为, 扫描速度为  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。曲线 1 表明, 电位往负方向扫描至  $-1.0 \text{ V}$  左右时, Ni-W 合金诱导共沉积开始发生, 阴极电流迅速提高; 反向扫描时, 在  $-0.15 \text{ V}$  处有 Ni-W 合金的阳极溶出峰。从曲线 2 可以看出, 在 Ni-W-P 溶液中, 玻碳电极上电位往负方向扫描至  $-1.0 \text{ V}$  左右时, Ni-W-P 合金共沉积逐渐发生, 反向扫描时, 在  $-0.13 \text{ V}$  处有该合金

## 2.2 Ni-W-P 合金电结晶过程的机理

利用电位阶跃测定是判别电结晶机理的一种常用方法。图 2 为玻碳电极上 Ni-W-P 合金分别在  $-0.95\text{ V}$ ,  $-1.00\text{ V}$  和  $-1.05\text{ V}$  电沉积初期电位阶跃的电流~时间暂态曲线,可以看出,它们均在开始时出现电流上升,然后逐渐下降,出现电流极大的现象,再次说明 Ni-W-P 合金电沉积经历了成核过程。根据半球状晶核、扩散控制电结晶瞬时成核和连续成核机理的无因次  $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$  关系式<sup>[16]</sup>:

$$\text{瞬时成核: } I^2/I_m^2 = 1.9542/(t/t_m) \cdot \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2$$

$$\text{连续成核: } I^2/I_m^2 = 1.2254/(t/t_m) \cdot \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2$$

式中  $I$  与  $I_m$  分别表示电流密度及电流密度的最大值,  $t$  与  $t_m$  分别表示时间及电流密度达到最大值  $I_m$  时的时间。对图 2 进行数据处理可得图 3 ( $I/I_m$ )<sup>2</sup> ~  $t/t_m$  曲线,其中曲线 1 表示瞬时成核理论曲线,曲线 2 表示连续成核理论曲线。从图 3 可以看出,在不同的电位下, Ni-W-P 电结晶的 ( $I/I_m$ )<sup>2</sup> ~  $t/t_m$  实验曲线均更靠近瞬时成核的无因次曲线,表明与 Ni-W 合金电结晶方式<sup>[14-16]</sup>相似, Ni-W-P 合金在玻碳电极上的电结晶初始过程遵循扩散控制瞬时成核和三维生长方式进行<sup>[18-19]</sup>。从图 3 可以进一步看到,在沉积电位较正的  $-0.95\text{ V}$  时, ( $I/I_m$ )<sup>2</sup> ~  $t/t_m$  曲线与理论曲线很贴近,说明 Ni-W-P 合金电结晶很好地遵循理论机理,而在沉积电位较负的  $-1.05\text{ V}$  时, ( $I/I_m$ )<sup>2</sup> ~  $t/t_m$  实验曲线逐渐偏离理论曲线 1,说明随着电沉积的进行,由于电极表面析氢及玻碳表面更易于被沉积层所代替, Ni-W-P 合金的电沉积机理逐渐发生了变化。电结晶瞬时成核初期即  $t \ll t_m$  时,  $I \sim t$  有近似式<sup>[18]</sup>:

$$I = nFD^{3/2} \pi^{1/2} NKct^{1/2} \quad (1)$$

其中  $K = (8\pi CM/\rho)^{1/2}$ ,  $I$ : 电流密度 ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $F$ : 法拉第常数 ( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $n$ : 电荷数,  $D$ : 扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $N$ : 晶核数密度 ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $M$ : 摩尔质量 ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\rho$ : 密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $c$ : 摩尔浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。

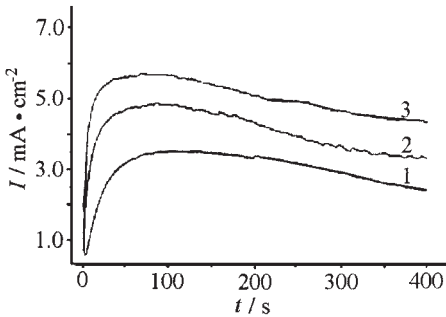


图 2 玻碳电极上 Ni-W-P 合金恒电位暂态曲线

Fig. 2  $I \sim t$  transient curve of Ni-W-P alloy electrodeposition on glassy carbon electrode in the solution of  $0.050\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 0.020\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.013\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4 + 0.0094\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_2$

1)  $-0.95\text{ V}$ ; 2)  $-1.00\text{ V}$ ; 3)  $-1.05\text{ V}$

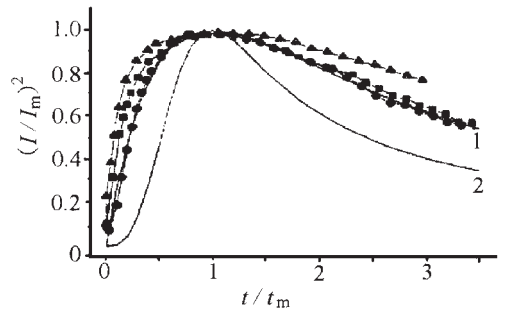


图 3 对应于图 2 的无因次 ( $I/I_m$ )<sup>2</sup> ~  $t/t_m$  曲线

Fig. 3 Dimensionless ( $I/I_m$ )<sup>2</sup> vs  $t/t_m$  curve corresponding to the data in Fig. 2

●:  $-0.95\text{ V}$ ; ■:  $-1.00\text{ V}$ ; ▲:  $-1.05\text{ V}$   
Theoretical curve 1) instantaneous nucleation, curve 2) progressive nucleation

取图 2 上升初始阶段的值作  $I \sim t^{1/2}$  的关系图如图 4。可见  $I$  与  $t^{1/2}$  呈现较好的线性关系

从公式(1)可知,假定扩散系数  $D$  对电位的变化不显著,则晶核数密度  $N$  与直线  $I \sim t^{1/2}$  的斜率成正比,斜率越大表明成核数目越多.由图4经过计算,恒定电位为  $-0.95\text{ V}$ ,  $-1.00\text{ V}$  和  $-1.05\text{ V}$ ,其直线斜率分别为  $1.2 \times 10^{-4}$ ,  $1.7 \times 10^{-4}$  和  $1.8 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ ,表明沉积电位从  $-0.95\text{ V}$  负移至  $-1.00\text{ V}$ ,即过电位提高,电极表面上晶核数密度  $N$  明显增大,沉积电位进一步从  $-1.00\text{ V}$  负移至  $-1.05\text{ V}$ ,则电极表面上晶核数密度  $N$  增大不多.

### 2.3 Ni-W-P 合金电沉积层结构、微晶尺寸和显微硬度

在规定的镍钨磷合金镀液组成和沉积条件下,分别改变沉积电流密度 ( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ) 为 2.0, 4.0 和 8.0,所获得的 Ni-W-P 合金镀层的 X 射线衍射 (XRD) 结果分别如图 5 曲线 1、2 和 3 表示.实验结果表明,XRD 图中在  $2\theta$  为  $44.9 \sim 45.1^\circ$  附近出现合金电沉积层的衍射峰,衍射峰衍射强度均较小,较为矮胖,半峰宽的宽化程度也较大,明显地呈现非晶态结构特征.经计算, Ni-W-P 合金电沉积层的微晶尺寸随沉积电流密度从  $2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  增大至 4.0 和  $8.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  相应地从 2.1 nm 减小至 1.7 nm 后再增大至 2.3 nm,如表 1 所示.

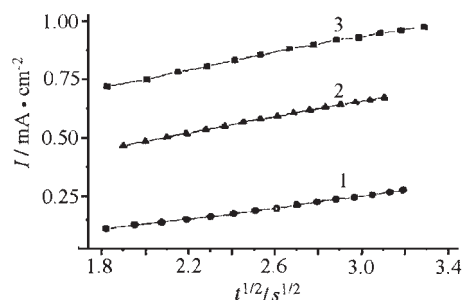


图4 对应于图2的  $I \sim t^{1/2}$  曲线

Fig. 4  $I \sim t^{1/2}$  curves corresponding to the data in Fig. 2

1)  $-0.95\text{ V}$ , 2)  $-1.00\text{ V}$ , 3)  $-1.05\text{ V}$

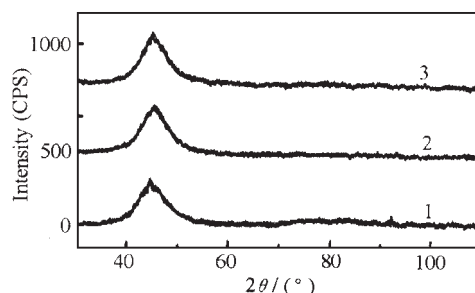


图5 Ni-W-P 合金电沉积层的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD patterns of Ni-W-P alloy electrodeposited

current densities ( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ):

1) 2.0, 2) 4.0, 3) 8.0

表1 Ni-W-P 合金电沉积层的结构参数和显微硬度

Table 1 Structure parameters and microhardness of Ni-W-P alloy electrodeposits

$I_c / \text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	$2\theta / (^\circ)$	$d / \text{nm}$	Int. / cps	$D / \text{nm}$	$H_v / \text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$
2.0	45.06	0.2010	221	2.1	435
4.0	44.88	0.2018	193	1.7	437
8.0	44.94	0.2015	233	2.3	466

在金属(或合金)的电结晶过程中,存在着离子在界面上放电形成吸附原子,吸附原子扩散进入晶格位置聚集成核和生长等过程.电沉积层的晶块尺寸大小取决于成核和生长的相对速度.若不考虑沉积电流效率等因素的影响,在相同的沉积电流密度下,金属(或合金)电沉积过电位提高,则有利于晶核的形成,结果沉积层微晶尺寸减小.在本实验中,XRD 结果说明, Ni-W-P 合金沉积电流密度从  $2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  提高至  $4.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,结果将导致沉积过电位的增大,有利于晶核的形成,所获得的合金沉积层的微晶尺寸减小;当沉积电流密度从  $4.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$

进一步提高至  $8.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  时, 尽管合金的沉积过电位将进一步提高, 但如图 4 结果所示, 电极表面上晶核数密度  $N$  增大不大, 说明合金电沉积过程中将更加有利于晶核的生长, 结果沉积层的微晶尺寸增大。

表 1 结果进一步说明, 在所述的 Ni-W-P 合金镀液组成和沉积条件下, 随着沉积电流密度的提高, 所获得的 Ni-W-P 合金电沉积层的显微硬度虽有所提高, 但增大幅度不大, 显微硬度值约为  $450 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。因此呈现明显非晶态结构特征的该合金作为符合部分质量要求的代铬镀层可以在耐腐蚀和一定耐磨损的环境中应用。

### 3 结论

玻碳电极上 Ni-W-P 合金电结晶过程遵从扩散控制瞬时成核三维成长模式进行, 随着过电位的增加, 电极表面上晶核数增多。

在所述的合金镀液组成和沉积条件下, Ni-W-P 合金电沉积层与铜基体结合力好且光亮和平整。该合金呈现明显的非晶态特征, 比 Ni-W 合金有较低的电化学活性, 显微硬度值在  $450 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$  左右, 可以在耐腐蚀和一定耐磨损的环境中应用。

### 参 考 文 献

- 1 George Shahin, CEF. *Plat. & Surf. Finish.*, **1998**, **85**(8): 8
- 2 Jim Lindsay. *Plat. & Surf. Finish.*, **1997**, **84**(2): 24
- 3 Croopnick G A, Scruggs D M. *Metal Finishing*, **1994**, (4): 13
- 4 Agladze T, Bagaev S, Gabe D, et al. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **1997**, **75**(1): 30
- 5 Atanassov N, Gencheva K, Bratoeoe M. *Plating and Surface Finishing*, **1997**, **84**(2): 67
- 6 Sharif M E. *Transactions of Institute of Metal Finishing*, **1997**, **75**(6): B143
- 7 Zhang B W, Hu W Y, Zhang Q L, et al. *Materials Characterization*, **1996**, **37**(2-3): 119
- 8 Song Z, Bao X H, Muhler M. *Applied Surface Science*, **1999**, **148**(3-4): 241
- 9 Song Jinfu, Guo Kaiming. *Journal of Fuzhou University(Natural Science)*, **1998**, **26**(6): 57  
[宋锦福 郭凯铭. 福州大学学报(*Fuzhou Daxue Xuebao*), **1998**, **26**(6): 57]
- 10 Papachristos V D, Panagopoulos C N, Leisner P, et al. *Surface & Coatings Technology*, **1998**, **105**(3): 224
- 11 Jia Shuguo, Jian binyuan. *Materials Protection*, **1999**, **32**(4): 6  
[贾淑果 姜秉元. 材料保护(*Cailiao Baohu*), **1999**, **32**(4): 6]
- 12 Zhu Yimin, Li Jining, Wang Jingyan. *Journal of Liaoning University(Natural Science)*, **1999**, **26**(2): 167  
[朱一民 李纪宁 王敬岩. 辽宁大学学报(*Liaoning Daxue Xuebao*), **1999**, **26**(2): 167]
- 13 Guo Zhongcheng, Liu Hongkang, Wang Zhiying, et al. *Electroplating & Pollution Control*, **1995**, **15**(1): 5  
[郭忠诚 刘鸿康 王志英等. 电镀与环保(*Diandu yu Huanbao*), **1995**, **15**(1): 5]
- 14 Li Zhenliang, Yang Fangzu, Yao Shibing, et al. *Journal of Xiamen University(Natural Science)*, **1999**, **38**(2): 230  
[李振良 杨防祖 姚士冰等. 厦门大学学报(*Xiamen Daxue Xuebao*), **1999**, **38**(2): 230]

- 15 Huang Ling, Dong Junxiu, Yang Fangzu, *et al. Electroplating & Finishing*, **1999**, **18**(1): 1  
[黄 令 董浚修 杨防祖等. 电镀与涂饰(*Diandu yu Tushi*), **1999**, **18**(1): 1]
- 16 Huang L, Dong J X, Yang F Z, *et al. Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **1999**, **77**(5): 185
- 17 Fletcher S. *Electrochimica Acta*, **1983**, **28**(7): 917
- 18 Scharifker B, Hills G. *Electrochimica Acta*, **1983**, **28**(7): 879
- 19 Greef R, Peat R, Peter L M, *et al. Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ellis Horwood, Chichester, 1985. 304p

## Electrocrystallization Mechanism, Structure and Microhardness of Ni-W-P Alloy Electrodeposits

Yang Fangzu   Niu Zhenjiang   Cao Gangmin   Xu Shukai   Zhou Shaomin

(*Chemistry Department, State Key Laboratory for the Physical Chemistry of the Solid Surface, Institute of Physical Chemistry, Xiamen Univ., Xiamen 361005*)

**Abstract**   The electrodeposition characteristics, structure and microhardness of Ni-W-P alloy have been studied by the methods of cyclic voltammetry, potentiostatic step and X-ray diffraction (XRD). The results showed that Ni-W-P alloy electrodeposit obtained from the solution containing ammonium citrate as complexing agent presented lower electrochemical activity compared with Ni-W alloy electrodeposit. Based upon the  $i \sim t$  curves of potentiostatic step, it was revealed that electrocrystallization of Ni-W-P alloy on glassy carbon electrode followed the mechanism of instantaneous nucleation and three dimensional growth with diffusion controll. The crystal nucleus number on the surface of electrode was raised by the increase of overpotential. XRD experimental results showed that the Ni-W-P alloy electrodeposits obtained were obviously of the amorphous structure, and the microhardness of the alloy was about 450 kg/mm<sup>2</sup> at the stated plating solution and conditions.

**Keywords:**   Ni-W-P alloy,   Electrocrystallization,   Structure,   Microhardness