

钨含量对 Ni-W 合金镀层结构的影响

王保玉

(洛阳师范高等专科学校化学系 洛阳 471022)

关键词 Ni-W 合金, 镀层结构

对于用电镀方法获得的非晶态合金镀层, 普遍认为合金元素的加入破坏了原基体金属晶格的规则排列, 形成非晶. 而且只有合金镀层的组成达到临界限度时, 才能非晶化, 镀层的合金组成是其能否形成非晶态的决定性因素^[1]. 但镀层的合金组成与镀层结构的关系未见详细报道. 本文用 X 射线衍射法和扫描电镜对 Ni-W 镀层的结构进行了初步探讨.

所用仪器: 日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 管流 20 mA, 管压 25 kV, 扫速 $2^\circ/\text{min}$); 日本 EDAX-9100 型扫描电镜.

基础镀液: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10~60 g/L; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8~60 g/L; 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 50~100 g/L(由于 Ni^{2+} , WO_4^{2-} 与柠檬酸按摩尔比 1:1 络合, 因此, 柠檬酸的摩尔浓度大于或等于镀液中 Ni^{2+} 与 WO_4^{2-} 的摩尔浓度之和); 十二烷基硫酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$), 0.1 g/L.

配制 $m(\text{W})/m(\text{W}+\text{Ni})$ 分别为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95 的 10 种镀液, 用氨水调 $\text{pH}=6$, 以不锈钢片为阳极, 黄铜片为阴极, 在 80°C , $i=15\text{ A/dm}^2$ 下分别进行电沉积, 得到不同组成的镀层.

结果与讨论

对所得镀层进行扫描电镜分析知其钨含量分别为: 17.5%、30.5%、32.5%、36.1%、39.7%、42.5%、44.8%、55.8%、58.0%、59.0%. 对镀层逐一进行 X 射线衍射实验, 获得对应的 10 张 X 射线衍射图. 图 1 为部分衍射图, 含钨 30.5% 和 36.1% 的衍射图与含钨 32.5% 的相似, 39.7% 的与 42.5% 的相似, 55.8%、58.0%、59.0% 的与 44.8% 的相似, 只是衍射峰越来越平滑.

图 1a 是含钨 17.5% 的镀层的 X 射线衍射图, 在 $2\theta=44.2^\circ$ 、 51.5° 和 75.9° 处出现 3 个尖峰, 峰强度逐渐减弱. 金属镍的三强线(由强到弱) 2θ 分别为 44.62° 、 51.94° 和 76.14° , 分别对应于(111)、(200)和(220)晶面. 可见含钨 17.5% 的合金与纯金属镍的峰位峰强极为相近, 此镀层为晶态结构. 将图 1c 与 1a、1b 对比可知, 随着钨含量的增加, 镍的(200)和(220)面均消失, 仅在 $2\theta=43.7^\circ$ 出现 1 个尖峰, 对应于镍的(111)面. 说明此时镀层虽仍为晶态, 但已处于开始向非晶态转变的中间态. 当钨含量继续增加, 达 44.8%

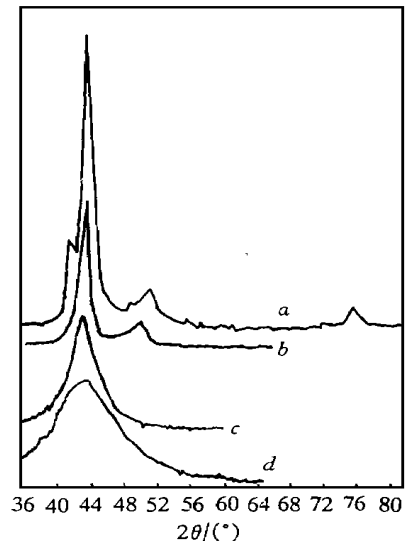


图 1 Ni-W 合金镀层 X 射线衍射图
 $\omega(\text{W})/\%$: a. 17.5; b. 32.5; c. 42.5; d. 44.8

以上时, 只在 $2\theta=43.6^\circ$ 处出现 1 个平滑的馒头峰(图 1d), 表明镀层已经成为非晶态。

金属钨应该在 $2\theta=40.26^\circ, 58.36^\circ, 73.38^\circ$ 处出现三强线的衍射峰, 分别对应(110), (200)和(211)晶面。图中这些位置附近并未出现衍射峰, 说明 Ni-W 镀层中不存在金属钨的单一相, 钨只能与镍一起形成某种新相。峰位分析表明, 钨的加入并未破坏镍的晶型, 仍然保持镍的面心立方结构, 最强峰均在 44° 左右变化, 对应镍的(111)面, 只是其 2θ 值稍有减小。说明钨只是取代了晶格中部分镍的位置, 形成以镍为溶剂金属, 钨为溶质金属的 Ni-W 固溶体。

采用慢速扫描放大图形, 并采用三点抛物线法精确计算衍射线的峰位值^[3]。对面心立方晶系, Bragg 公式为: $a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \cdot \sqrt{h^2+k^2+l^2}$ (a 为晶格常数; θ 为衍射角 2θ 的一半; λ 为入射 X 射线波长)。通过计算, 得出镀层中钨的质量分数与晶格常数的关系如图 2。由图可知, 随着钨含量的增加, 晶格常数逐渐增大。当钨含量小于 36.1% 时, 二者基本上呈线性关系。当钨含量在 36.1%~42.5% 之间时, 曲线变化趋缓, 此时处于开始向非晶态转变的中间态。当钨含量大于 44.8% 时, 曲线平稳, 此时处于非晶态。钨的加入, 导致镍原有晶格胀大, 发生正畸变。

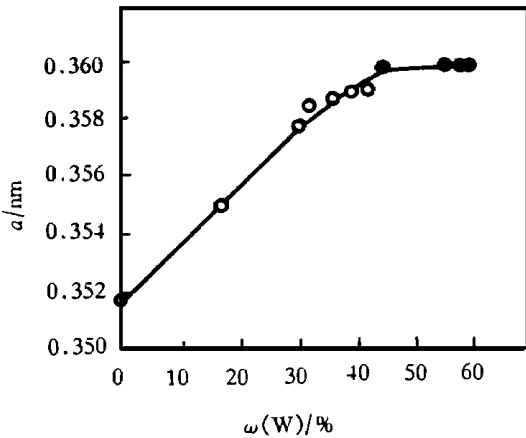


图 2 晶格常数与镀层钨含量的关系

○: 晶态; ●: 非晶态

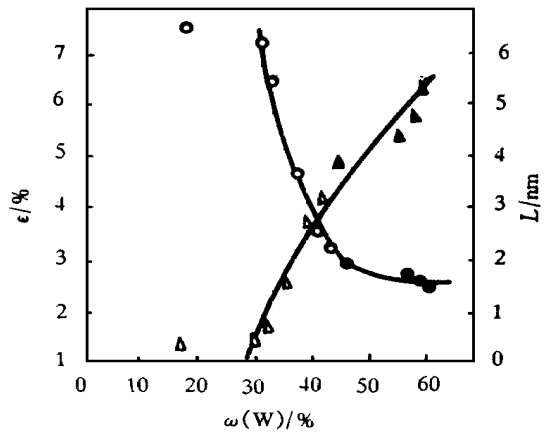


图 3 晶格畸变度及晶粒尺寸与镀层钨含量的关系

○: 晶态; ●: 非晶态

钨的原子半径(0.13704 nm)比镍(0.12458 nm)大, 不可能进入镍晶格间隙, 只能形成置换型固溶体。置换型固溶体有 2 个结构特征: 1. 溶质原子占据溶剂金属晶格中原属于溶剂原子的位置; 2. 固溶体仍然保持溶剂金属的晶格类型, 但晶格常数有所变化。晶格常数变化遵从 L. Vegard 定律, 即固溶体的点阵参数与溶质原子分数成正比^[3]。如果溶质原子直径较溶剂原子大, 则固溶体的晶格常数变大, 并且溶质的溶解量越高, 晶格常数变化越大。由此得出结论, Ni-W 镀层是以镍为溶剂原子, 钨为溶质原子的置换型固溶体结构。在形成固溶体时, 钨原子排挤它周围的镍原子, 产生晶格畸变。畸变度可由下式计算: $\epsilon = \Delta d / d = 1/4\beta \text{ctg} \theta$ ^[4] (ϵ 为晶格畸变度; β 为衍射线半高宽(弧度))。钨含量与晶格畸变度的关系见图 3。由图 3 可以看出, 随着钨含量增加, ϵ 增大。当钨含量小于 30.5% 时, ϵ 较小, 在衍射图上, 表现为合金与纯金属镍的峰位峰强极为相近, 只是 2θ 值略有减小。当钨含量小于 44% 时, 虽然随钨含量的增加, 晶格逐渐变大, 但晶格畸变还不够大, 故镀层仍保持晶态结构, 表现为衍射图中仍有尖峰出现。当钨含量继续增大到 44% 以上时, 已达 0.048 以上, 足以导致合金长程有序的破坏, 从而使镀层转变为非晶结构, 表现为衍射图上出现平滑的馒头峰。

根据 Scherrer 公式: $L = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$ (L 为晶粒平均尺寸, K 为常数, 通常取 0.89)^[5], 由

图3可看出,随着钨含量增加, L 明显下降,晶粒细化. 当镀层为非晶态结构时, L 为 $1.5 \sim 2.0 \text{ nm}$. 这与微晶模型给出的晶粒尺寸很好地吻合,说明用电沉积方法获得的 Ni-W 非晶镀层符合微晶模型^[6,7]. 图4为部分 Ni-W 镀层的扫描电镜照片. 由图4a可以看出,晶态镀层由较大晶粒沉积而成,晶粒间有明显的界限. 图4b表明镀层表面已经沉积了一层细小的晶粒,而小晶粒下面仍可见到晶粒的轮廓及晶粒的边界,只是不象图4a那样明显,说明此时镀层处于由晶态向非晶态过渡的中间态. 从4c可以看出,非晶态镀层基底平坦,有细小晶粒沉积,但无明显的晶粒边界存在.

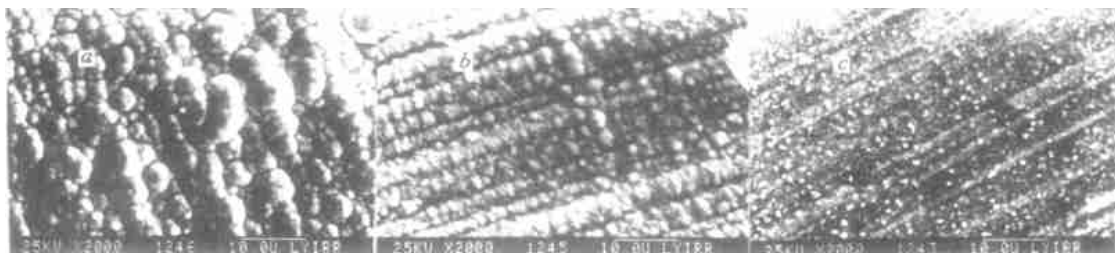


图4 Ni-W 镀层扫描电镜照片

$\omega(\text{W})/\%$: a. 16.94; b. 39.40; c. 58.00

参 考 文 献

- 1 郭鹤桐. 电镀与精饰, 1994 16(1): 3
- 2 方景礼. 第四届全国电子电镀年会论文选编. 济南, 1988(I): 101
- 3 范雄. X射线金属学. 北京: 机械工业出版社, 1981: 131, 95
- 4 范雄. 金属X射线学. 北京: 机械工业出版社, 1998: 149
- 5 渡边辙. 金属表面技术, 1989, 40(2): 280
- 6 黄胜涛. 非晶态材料的结构和结构分析. 北京: 科学出版社, 1987: 230
- 7 郭貽诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984: 60

Effects of Tungsten Content on the Structure of Ni-W Alloy Coating

Wang Baoyu

(Department of Chemistry, Luoyang Teachers College, Luoyang 471022)

Abstract The effect of tungsten content on the structure of Ni-W coating has been studied by XRD and SEM techniques. It is found that the increase of W content in alloy coating results in the increase of crystal lattice distortion which is the main factor in formation of amorphous structure of the coating. With the tungsten content greater than 44% an amorphous structure consisted of long range disorder and short range order has been observed.

Keywords nickel-tungsten alloy, coating structure