等离子体处理对非晶态合金镀层表面改性研究[1)]

朱立群 钟群鹏 杉山和夫
(北京航空航天大学 材料科学与工程系) (日本琦玉大学 工学部)

摘 要 通过微波等离子体处理方法对 Ni-W、Ni-W-B 非晶态合金镀层表面进行改性的研究, 测量了表面改性对非晶态镀层耐蚀性、表面成分及结构的影响. 结果表明, 经过微波等离子体处理过的 Ni-W、Ni-W-B 非晶态合金镀层, 提高了在 H_2SO_4、HNO_3 溶液中的耐蚀性以及在 700℃环境下的抗氧化性能; 微波等离子体处理过的非晶态合金镀层表面含 W 量和含 O 量相对提高了; 镀层结构仍然是非晶态.

关键词 等离子体应用; 金属玻璃; 表面; 腐蚀; 电沉积; 镀膜
分类号 TG 178

非晶态材料是一种具有优良性能的新型材料, 近年来受到了人们的关注和重视. 用于制备非晶态合金材料的方法有: 液态急冷、CVD、离子注入、电沉积或化学沉积等. 其中尤以电沉积或化学沉积的方法更适合于工业生产[1~3]. 因为使用这种方法制备非晶态合金薄膜具有低成本、可大面积镀覆、得到的薄膜性能优良等优点. 不少学者和本文作者都用电沉积的方法获得了具有优良耐蚀和耐磨性能的非晶态 Ni-W、Ni-W-B 合金镀层[4~6]和其他非晶态合金镀层. 其中有的镀层由于存在着某种缺陷(如裂纹等) 或在含有 CL^- 离子的溶液中表面钝化膜破裂, 耐蚀性下降, 不利于工业生产应用.

等离子体表面处理技术在赋予材料新的表面功能等方面已经得到了广泛应用, 显示了许多优点, 如非金属材料与金属材料的结合特性, 只改性表面较薄的一层而不影响材料本身性能等[7~8]. 有的学者利用等离子体处理技术改性不锈钢表面钝化膜, 其耐蚀性得到了改善[9].

本文利用低温微波等离子体处理方法对镍基非晶态合金镀层进行了改性处理, 以进一步提高其表面性能. 并通过现代表面分析方法测定等离子体处理后的非晶态镀层的特征、等离子体处理后对表面性能的影响规律等, 为非晶态 Ni-W、Ni-W-B合金镀层的应用打下基础.

1 实 验

制取非晶态 Ni-W、Ni-W-B 合金镀层的镀液成分及工艺条件如表 1 所示[5], 所使用的阴极材料为 A3 碳钢板, 阳极为镍板, 把阴极试样进行除油、酸洗、活化后置入镀液中电镀, 1 h 后取出. 若把 Al_2O_3 或 ZrO_2 固体微粒加入到 Ni-W、Ni-W-B 合金镀液中电镀, 就可以得到非晶态复合镀层.

等离子体处理工艺采用低温低压微波等离子体处理装置[8], 真空室内通 Ar 气, 真空压力为 30 Pa, 输入功率 100~ 300 W, 处理时间 5 min.

使用 HITACHI-S4100 型扫描电镜和能谱仪观察表面形貌和测定镀层成分, 用 XPS: 558 UP 测定微波等离子体处理前后的非晶态镀层其表面组成变化, 并用 MP18 型 X 射线衍射仪进行镀层结构的测定.

将等离子体处理前后的非晶态镀层在 1 mol H_2SO_4(40℃) 的溶液中浸渍, 进行耐蚀性测定比较.

表 1 非晶态合金镀液成分及工艺参数

镀液成分及工艺参数	Ni-W	Ni-W-B
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$(g/L)	20	20
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$(g/L)	80	80
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$(g/L)	50	50
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$(g/L)		10
pH	5~ 6	5~ 6
t/℃	45	45
D_k/(A·dm^{-2})	3~ 8	3~ 8

另外, 还对 Ni-W 非晶态镀液中加入 ZrO_2 或 Al_2O_3 固体微粉获得的 Ni-W 非晶态复合镀层, 同样进行微波等离子体处理, 并考察了改性处理对这种复合镀层的影响.

收稿日期: 1997-04-10 第一作者 男 43 岁 副教授 100083 北京
1) 日本琦玉大学交流基金资助项目

2 实验结果与讨论

2.1 镀层表面成分变化

对非晶态 Ni-W、Ni-W-B 合金镀层进行等离子体处理后,从镀层表面观察到镀态的银灰色外观转化成彩虹色表面,表面有一层明显的氧化膜,根据能谱仪对等离子体处理前后的镀层表面测定(见图 1),发现表面 W 和 O 的含量相对增加, Ni 含量相对减少. 这是因为在等离子体处理过程中 O 元素与 W 和 Ni 元素反应生成了 $NiWO_4$ 化合物或 NiO 的氧化膜. 它的存在改变了原镀层表面的成分比例, 从后面的实验结果可以看出来这种变化对镀层的耐蚀 性和抗高温氧化性带来的影响. 因为 在最表面生成的氧化膜太薄, 所以在扫描电镜下没有观察到等离子体处理前后镀层表面形貌的明显差别.

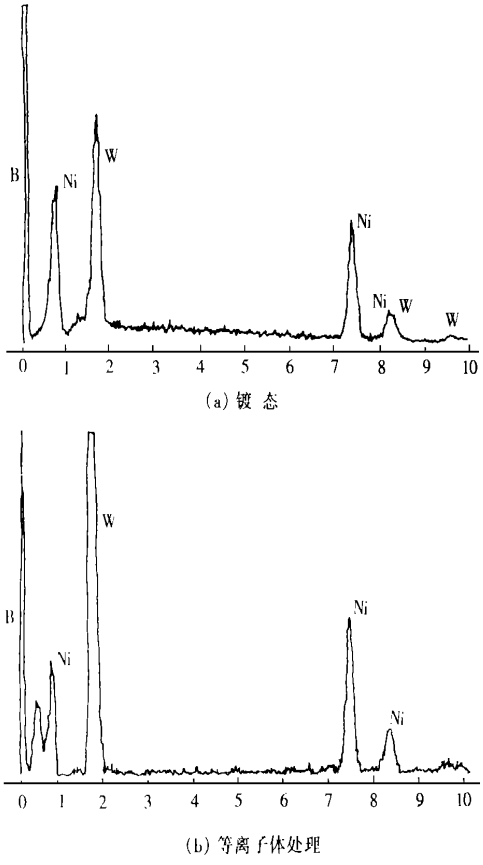


图 1 等离子体处理前后的非晶态镀层的 EDX 图(10.23 keV)

图 2 是等离子体处理前后的非晶态 Ni-W-B 合金镀层的 XPS 图, 从图中可以看出, 经过等离子体处理过的 Ni-W-B 合金镀层的表面上 Ni、W、B、O 元素的 XPS 峰均发生了位移, 其中 Ni、W 元素的位移最大, 这种峰的移位可能意味着 O 元素与镀层表面的 Ni、W 原子在等离子场作用下生成了 $NiWO_4$ 化合物或 NiO 的缘故.

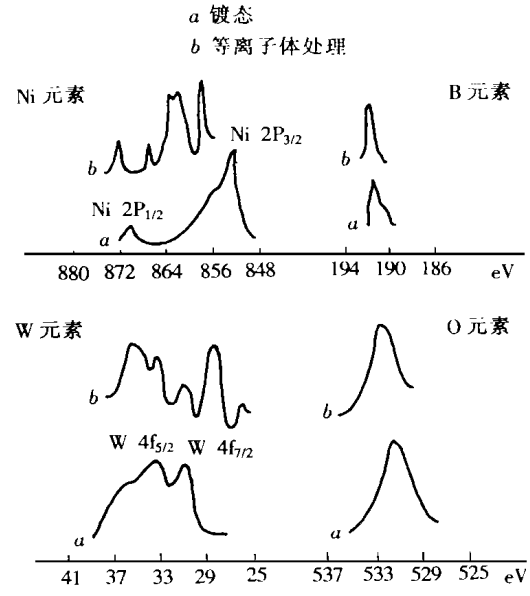


图 2 非晶态镀层经过等离子体处理前后的 XPS 图

2.2 镀层结构

图 3 是等离子体处理前后的非晶态 Ni-W-B 合金镀层的 X 衍射曲线. 可以看出处理前的镀层结构为典型的"馒头峰". 说明这种镀层结构为非晶态结构, 但是经过几分钟的等离子体处理后, 在 40°~45°出现了较强的 NiO 衍射峰, 说明在等离子体处理过程中 O 元素在表面发生吸附, 以及微波等离子体处理对镀层表面影响生成了我们肉眼

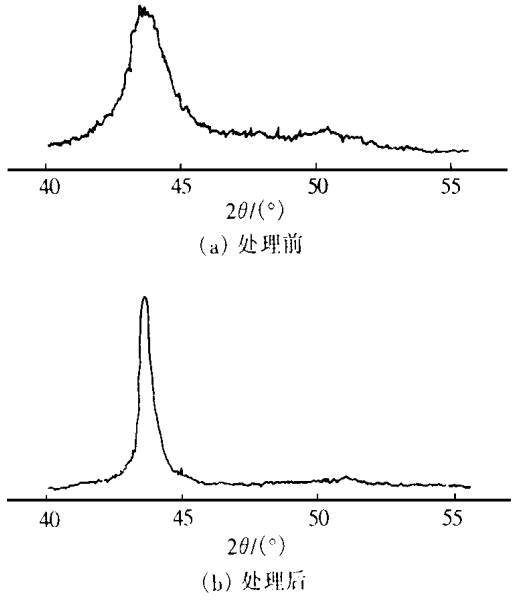


图 3 非晶态镀层经过等离子体处理前后的 X 衍射图

所看到的表面彩色氧化膜. O 元素的吸附与这种低温、低压等离子体处理装置有关, 在真空度不高的容器里, 仍然有一部分 O 元素存在, 等离子 体场又为这种非晶态镀层表面提供了强烈吸附 O 元素的条件, 而且 Ni 元素比 W 元素又极易与 O 元素相互作用, 故而在表面出现了较强的 $NiWO_4$ 或 NiO 衍射峰. 实际上从后面的实验结果可以知道, 这种变化, 对耐蚀性是有利的.

微波等离子体处理对非晶态镀层的整体结构并没有使其发生晶化, 因为微波等离子体处理的温度只在 600℃左右[9], 而 Ni-W、Ni-W-B 非晶态镀层的整体晶化转变温度在 700 ℃左右. 这是由于镀层中含有质量分数为 44% 以上的高熔点 W 元素提高了非晶态镀层的热稳定性, 晶化温度也就提高了很多[4].

2.3　耐蚀性

将镀有非晶态 Ni-W-B 合金镀层的试样分为不处理和等离子体处理的两种, 分别浸渍在 1 mol H_2SO_4(40℃) 的溶液中, 发现经过等离子体处理的试样比未处理的试样有较好的耐蚀性, 腐蚀失重量最小(见图 4), 耐蚀性相差好几倍.

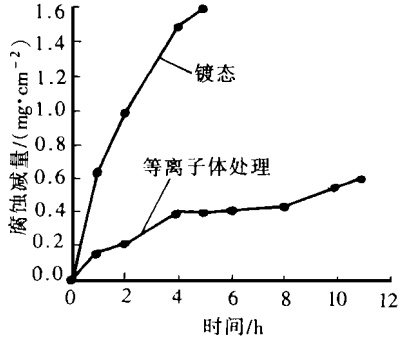


图 4　非晶态镀层经过等离子体处理前后的耐蚀性(1 mol H_2SO_4, 40℃)

又将等离子体处理过的非晶态 Ni-W-B 合金镀层试样浸渍在 1∶1 HNO_3 溶液(前 2 h, 60℃, 后 10 h, 25℃) 中, 12 h 后镀层只发生了很轻微的腐蚀, 对其表面进行能谱(EDX) 成分分析(见图 5), 发现腐蚀后表面的 O 元素由 10% 提高到 40% 左右, 但表面的 Ni 元素降低了很多, 由 36% 降低到 20% 左右. W 元素也由 53% 降低到 40% 左右. 这说明在 HNO_3 溶液中非晶态镀层中的 Ni 和 W 发生了腐蚀溶解, 但溶解速度是不同的, 而且随着腐蚀的进行在表面生成了 Ni 和 W 的氧化物, 从而使耐蚀性得到提高.

将等离子体处理前后的非晶态 Ni-W-B 合金

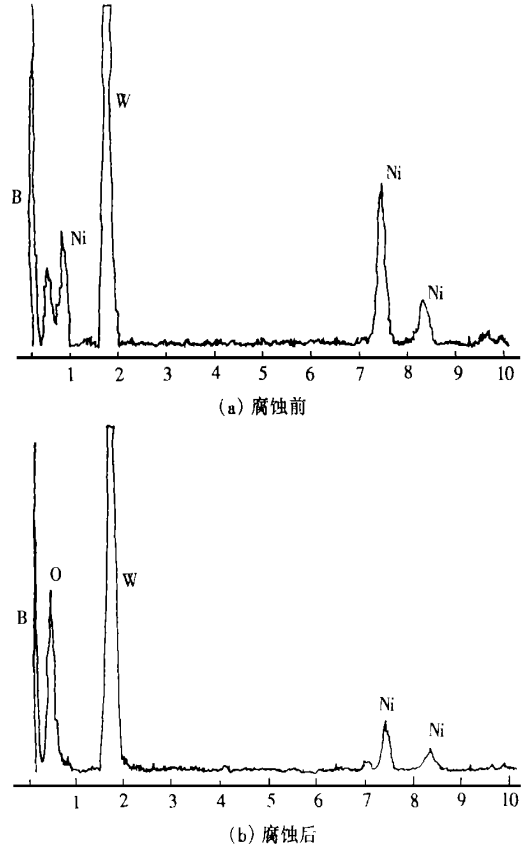


图 5　等离子体处理后的非晶态镀层经过 1∶1 HNO_3 腐蚀后的 EDX 图(10.23 keV)

镀层在 700℃(1 h) 高温条件下进行氧化处理, 发现未处理的镀层氧化增重达 0.32 mg/cm^2, 而经过等离子体处理过的镀层氧化增重达 0.15 mg/cm^2. 说明等离子体处理过程中在非晶态 Ni-W-B 合金镀层表面形成的彩色氧化膜(有 Ni 和 W 的氧化物) 不但能提高酸性介质中的耐蚀性, 还可以提高抗高温氧化性能.

3　结　论

1) 经过等离子体处理, 非晶态 Ni-W-B 合金镀层表面生成了一层氧化膜, 表面的 Ni 和 W 元素的 XPS 峰发生了很大位移, 镀层表 面结构出现了 $NiWO_4$ 或 NiO 的衍射峰. 非晶态镀层的整体结构仍然是非晶态.

2) 等离子体处理过的镀层可以有效地提高其在 H_2SO_4、HNO_3 溶液中的耐蚀性和在 700℃下的抗高温氧化性.

3) 经过微波等离子体处理过的镀层发生腐蚀后, 其表面成分发生了很大变化, O 元素大幅度提高, 而 Ni 和 W 元素降低.

参 考 文 献

1 渡边 澈. 非晶质めつき法とその研究. 金属(日), 1990, 60(6): 2~ 7

2 周婉秋, 郭鹤桐, 姚素薇. 电沉积镍-钨非晶态合金及其耐蚀性. 材料保护, 1994, 29(11): 6~ 9

3 小若正伦. 非晶质めつき の 最近の进展. 金属(日), 1995, 65(1): 15~ 23

4 玉井智和, 原口 强, 津留丰. Ni-W 合金 めつき机构と电流、电位振动の关系. 见: 日本表面技术协会. 日本表面技术协会第 93 回讲演大会要旨集: 东京: 1996, 23 B-8

5 朱立群, 李卫平, 王 立. B 元素对 Ni-W 非晶态镀层的影响. 航空制造工程, 1997, 171(3): 8~ 10

6 朱立群, 杨德钧, 彬山和夫. 非晶态 Ni-W, Ni-W-B 合金镀层的高温氧化性能. 北京科技大学学报, 1996, 18(增刊): 77~ 81

7 赵化侨. 等离子体化学与工艺. 合肥: 中国科技大学出版社, 1993. 313~ 314

8 杉山和夫. 低温プラズマを利用する金属酸化物の短时间合成法. 表面(日), 1995, 33(6): 358~ 367

9 雷明凯, 袁力江, 孔常静. 等离子体改性 1Cr18Ni9Ti 不锈钢钝化膜的耐蚀性. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(1): 77~ 79

Study of Surface Characteristic with Microwave Plasma Treated Amorphous Alloy Coating

Zhu Liqun Zhong Qunpeng

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Dept. of Materials Science and Engineering)

Kazuo Sugiyama

(Saitama University Japan)

Abstract Ni-W, Ni-W-B amorphous alloy coating is modified by means of microwave plasma treatment and the effect of the modification on the structure, surface component, corrosion and oxidation resistance of Ni-W, Ni-W-B amorphous alloy coating is studied. The results show the corrosion resistance (in H_2SO_4, HNO_3 solution) and the high temperature oxidation resistance (700℃) of the modified amorphous alloy coating are improved. The contents of tungsten and oxygen element in the modified amorphous alloy coating are increased and the structure of plasma modified Ni-W, Ni-W-B alloy coating is still amorphous.

Key words plasma application; amorphous alloys; surface; corrosion; electrodeposition; coating films

---

我校 5 位教授当选全国政协委员

我校有 5 位教授当选第九届全国政协委员, 是历届政协委员中, 我校教授当选人数最多的一届。这 5 位教授是过梅丽、李椿萱、沈士团、高歌、傅惠民。

摘自《北航》报第 **500** 期(**1998** 年 **3** 月 **1** 日)