

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 2 月 16 日 (16.02.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/015602 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25D 5/50 (2006.01) *C25D 3/56* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/113976
- (22) 国际申请日: 2021 年 8 月 23 日 (23.08.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110929904.2 2021年8月13日 (13.08.2021) CN
- (71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路
199号, Jiangsu 215000 (CN)。
- (72) 发明人: 王慧华(WANG, Huihua); 中国江苏省苏州
市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

徐英君(XU, Yingjun); 中国江苏省苏州市工业
园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 盛施
展(SHENG, Shizhan); 中国江苏省苏州市工业园
区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 王德永
(WANG, Deyong); 中国江苏省苏州市工业园区
仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 屈天鹏(QU,
Tianpeng); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路
199号, Jiangsu 215000 (CN)。 田俊(TIAN, Jun);
中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu
215000 (CN)。 侯栋(HOU, Dong); 中国江苏省
苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000
(CN)。 李向龙(LI, Xianglong); 中国江苏省苏州
市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。
胡绍岩(HU, Shaoyan); 中国江苏省苏州市工业园
区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

(54) Title: IN-SITU SYNTHESIS METHOD FOR NI-W-WC COMPOSITE PLATING

(54) 发明名称: 一种Ni-W-WC复合镀层的原位合成方法

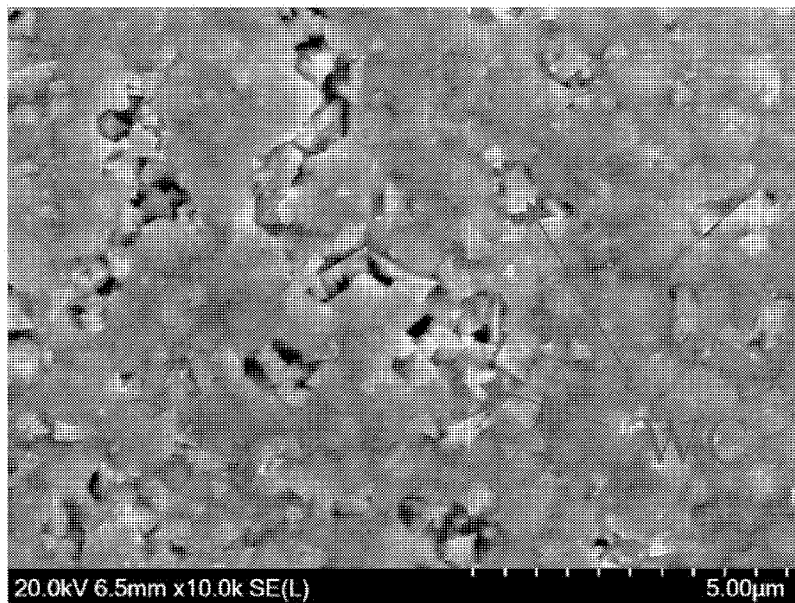


图 4

(57) Abstract: An in-situ synthesis method for a Ni-W-WC composite plating, the method comprising the following steps: immersing a carbon steel substrate to be plated into an electroplating solution for electroplating so as to obtain a Ni-W-C alloy plating on the surface of the carbon steel substrate, and subjecting the alloy plating to a high-temperature heat treatment to obtain the Ni-W-WC composite plating. The electroplating solution comprises the following components: a nickel salt, a tungstate, citric acid, a citrate, a carburant, and a wetting agent. The present method is easy to operate, has high current efficiency and a simple electroplating process, is clean and free of pollution, and meets environmental protection requirements.



(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理
事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江
苏省苏州市吴中区石湖西路188号吴
中万达广场A座苏州大学国家科技园
2303, Jiangsu 215000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种Ni-W-WC复合镀层的原位合成方法, 包括以下步骤: 将待镀碳钢基材浸入电镀液中进行电镀, 以在所述碳钢基材表面获得Ni-W-C合金镀层, 并将该合金镀层进行高温热处理得到所述的Ni-W-WC复合镀层。所述电镀液包括以下组分: 镍盐、钨酸盐、柠檬酸、柠檬酸盐、增碳剂、湿润剂。本方法操作简单、电流效率高, 电镀工艺简单、清洁无污染, 符合环保要求。

一种 Ni-W-WC 复合镀层的原位合成方法

技术领域

5 本发明属于金属表面工程技术领域，尤其是指一种 Ni-W-WC 复合镀层的原位合成方法。

背景技术

随着表面工程技术的高速发展，具有特殊功能性的镀层受到日益关注。硬铬镀层具有高硬度、高耐蚀性特性，广泛用于表面工程领域，但其镀液危害巨大，且存在电镀能耗高、电流效率低等缺点，使得该技术逐渐被淘汰，
10 取而代之是“环保型、经济型”的代铬镀层。Ni-W 合金镀层结合了镍和钨金属的双重优势，其耐蚀和耐磨性明显优于其它镍基金属合金，可作为如轴承、活塞、汽缸和石油管道等工件表面镀层材料。此外，Ni-W 合金镀层具有良好的耐蚀性能，如中性盐雾可达 120 h 不变色，硬度 600 Hv，经过 400 °C，2h 热处理硬度可达 1000 Hv，超过硬铬镀层，因此成为一种重要的代铬镀层。
15 对于 Ni-W 合金而言，当合金中的钨含量达到 20%以上，镀层脆性显著增加，界面结合力急剧变差，虽然经热处理后脆性有所下降，但界面结合力无法得到根本性改善，严重时还会出现镀层剥落，因此降低高钨 Ni-W 合金镀层内应力，改善界面结合力成为当前代铬工艺关注的热点。

为了进一步增加 Ni-W 合金镀层的硬度与耐磨性，通常使用复合镀技术，
20 即在电镀过程中向镀液中添加一定量的微米级或纳米级硬质颗粒，使这些硬质颗粒弥散分布在 Ni-W 合金镀层中形成复合镀层。目前，Ni-W 复合镀层选用的硬质颗粒有 TiO₂、ZrO₂、金刚石、碳化硅、WC、Al₂O₃ 等。其中 WC 因具有高硬度、优异的耐磨性、高化学稳定性的特性而成为了较常用的镀层增强颗粒。研究表明 WC 能很好地被 Co、Ni、Fe 等金属润湿，因此采用
25 WC 作为颗粒增强剂制备 Ni-W 复合镀层可提高镀层硬度和高温稳定性。中

国专利 CN101122043 记载了一种用于水力机械的纳米碳化钨-镍复合涂层的制备方法，在电镀液中加入纳米碳化钨粉末，形成的镀层可用于水力机械的抗腐抗磨构件材料，此方法具有粉末利用率高、生产成本低的特点，但在镀液中容易产生 WC 颗粒团聚现象，且容易包裹杂质，因此采用 WC 颗粒直接作为增强颗粒复合到镀层组织晶相中，常常存在着孔隙率大、镀层粗糙的缺陷。文献 Effects of WC addition on structure and hardness of electrodeposited Ni-W (doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.027) 中介绍了一种通过添加 WC 颗粒制备 Ni-W/WC 复合镀层，经研究发现包括电流密度、颗粒含量和颗粒尺寸在内的工艺参数都会影响镀层表面形态，从而影响共沉积物的表观硬度。从文中可发现，通过向镀液中添加颗粒得到复合镀层的方法，该工艺范围窄，且镀层中 WC 的掺杂量低。因此，开发新型的 Ni-W-WC 复合镀层工艺有着重要的意义。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明提供了一种 Ni-W-WC 复合镀层的原位合成方法。本发明操作简单、电流效率高，电镀工艺简单、清洁无污染，符合环保要求。

一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法，包括以下步骤：将待镀基材浸入电镀液中进行电镀，以在所述碳钢基材表面获得 Ni-W-C 合金镀层，并将该合金镀层进行高温热处理得到所述的 Ni-W-WC 复合镀层；所述电镀液包括以下组分：镍盐、钨酸盐、柠檬酸、柠檬酸盐、增碳剂、湿润剂。所述基材为碳钢基材。

在本发明的一个实施例中，所述镍盐为硫酸镍、磺酸镍、氯化镍中一种或几种。

在本发明的一个实施例中，所述钨酸盐为钨酸钠。

在本发明的一个实施例中，所述增碳剂为 2-(4-吡啶基)乙磺酸、2-吡啶磺酸、3-吡啶磺酸和丙烷磺酸吡啶盐中的一种或几种。

在本发明的一个实施例中，所述润湿剂为 XP-70、XP-80、XP-90、X-100

和 X-114 中的一种或几种。

在本发明的一个实施例中，所述电镀液中组分浓度为：镍盐 20-70 g/L、钨酸盐 30-85 g/L、柠檬酸 7-35 g/L、柠檬酸盐 10-70 g/L、增碳剂 1-14 g/L、湿润剂 0.5-9.5 mL/L。

5 在本发明的一个实施例中，所述电镀液通过以下方法制备得到：将镍盐、钨酸盐、柠檬酸、柠檬酸盐和镍盐混合加入水中，搅拌至溶解得混合溶液，加入增碳剂、湿润剂混匀，并调节所得溶液 pH 值为 7.5-7.8，得到所述电镀液。

10 在本发明的一个实施例中，所述电镀过程中，阳极材料为铱钽合金阳极材料，阴极为碳钢基材。

在本发明的一个实施例中，所述电镀过程中，阴极电流密度为 2-5 A/dm²。

在本发明的一个实施例中，电镀获得的 Ni-W-C 合金中的 C 含量为 7-12 wt.%，W 含量为 35-45 wt.%。

15 在本发明的一个实施例中，所述的 Ni-W-WC 复合镀层的热处理温度为 700-1000 °C，保温 2 h。

在本发明的一个实施例中，所述 Ni-W-WC 复合镀层厚度为 10-20 μm。

本发明的上述技术方案相比现有技术具有以下优点：

20 本发明的电镀液以柠檬酸盐、增碳剂作为碳源，通过调整工艺参数促使柠檬酸盐、增碳剂分解中间产物尽可能吸附在镀层表面，并在电沉积过程中夹杂在镀层中，得到 Ni-W-C 合金镀层。

25 通过向电镀液中加入增碳剂电镀制备高钨 Ni-W-C 合金镀层，该镀层中 W 含量达到 35-45 wt%，C 含量在 7-12 wt%。镀层中 C 夹杂不仅可显著降低 Ni-W 镀层内应力，同时由于其在 Ni-W 合金镀层中的溶解度较低，大多聚集在晶界附近，而钨原子的原子半径较大，具有向晶界或者相界强烈偏析的倾向。在一定温度下，当偏析的钨原子达到一定浓度后就会与晶界处的碳原

子发生反应，原位形成纳米级的 WC 颗粒，并在镀层中弥散分布，从而有效增强镀层的耐磨、耐蚀以及高温热稳定性。

本发明制备的 Ni-W-WC 复合镀层为纳米晶结构或非晶结构，表面平整、结晶细致、成分均匀、晶粒细小、缺陷较少、硬度高（1500-2000Hv），同时具有高耐蚀、自润滑、界面结合力强等优点。

本发明获得的 WC 颗粒属于原位合成，可避免传统复合镀工艺中外加 WC 粒子易团聚，界面润湿性差以及加入量及尺寸限制的不利因素，同时 C 夹杂的 Ni-W-C 合金镀层具有明显小于传统 Ni-W 合金镀层的宏观应力，尤其对于高钨含量的 Ni-W 合金镀层，这些因素促使原位合成的 Ni-W-WC 复合镀层具有更为优异的力学性能。

附图说明

为了使本发明的内容更容易被清楚的理解，下面根据本发明的具体实施例并结合附图，对本发明作进一步详细的说明，其中

图 1 是本发明实施例 2 和对比例 2 中所得镀层形貌与元素组成，其中(a)为电镀液中未添加增碳剂所获得的镀层，(b)为电镀液中添加增碳剂所获得的镀层。

图 2 是本发明实施例 2 中所得镀层 XPS 全图谱。

图 3 是本发明实施例 2 中所得镀层中 C 1s 高分辨分析。

图 4 是本发明实施例 2 中所得热处理后镀层形貌 SEM 图谱。

图 5 是本发明实施例 2 中所得热处理后镀层 XRD 图谱。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明，以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施，但所举实施例不作为对本发明的限定。

实施例 1

一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法，具体工艺为：

(1) 配制电镀液：在清洗的 1#烧杯中加入 300 mL 的去离子水，加热至 65 °C，加入一定质量的硫酸镍固体，搅拌至完全溶解。在 2#烧杯中将 300mL 的去离子水加热至 75 °C，依次加入柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铵和钨酸钠，搅拌至完全溶解。将 1#烧杯内液体缓慢加入到 2#烧杯中，然后加入增碳剂和湿润剂，搅拌至完全溶解，最后加去离子水将 2#烧杯溶液定容至所需体积，并用氨水调节溶液 pH 值到 7.5。电镀液组成如表 1 所示：

表 1 实施例 1 中电镀液组成

成分	浓度
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 g/L
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30 g/L
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 g/L
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	7 g/L
$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$	1 g/L
2-(4-吡啶基)乙磺酸	1 g/L
XP-80	0.5 mL/L

(2) 碳钢基体预处理：180#-240# 金刚砂抛光碳钢基体表面(10×10 cm²)，用去离子水水洗至中性后，使用 350 mL 除油试剂（氢氧化钠为 8 g/L，硅酸钠为 2 g/L，碳酸钠为 1.5 g/L，柠檬酸钠为 0.5 g/L 的混合液）在 65 °C 化学除油，水洗后用 10% H₂SO₄ 酸洗 10 min 之后水洗至中性；

(3) 小电流电解：取适量组成为表 1 的电镀液加入到电镀槽中，用瓦楞板铁板作为阴极，使用不锈钢作为阳极材料，采用恒压直流电源进行小电流电解，使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态，电解时，控制温度 65 °C，阴极电流密度为 1 A/dm²，电解处理 10 h。（对新配镀液进行预处理，用小电流电解，使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态）

(4) 电沉积制备 Ni-W-C 合金镀层：将步骤 (2) 中所得基材在步骤 (3) 处理后的电镀液中进行电镀，具体电镀条件为：阳极使用铌钽合金，阴极使用预处理的碳钢基板，电镀液温度保持为 65 °C，阴极电流密度为 2 A/dm²，电镀时间为 60 min，得到 10 μm 厚度的镀层，其中镀层中各元素质量比例约为 Ni：W：C-50：40：10。

(5) 原位合成 Ni-W-WC 复合镀层：将步骤 (4) 获得的镀层在氩气保护气氛炉中，以 5 °C/min 的升温速度升至 700 °C 并保温 3 h。随炉冷却至 200 °C 左右，出炉空冷。

实施例 2

一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法，具体工艺为：

(1) 配制电镀液：在清洗的 1#烧杯中加入 300 mL 的去离子水，加热至 65 °C，加入一定质量的硫酸镍固体，搅拌至完全溶解。在 2#烧杯中将 300 mL 的去离子水加热至 75 °C，依次加入柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铵和钨酸钠，搅拌至完全溶解。将 1#烧杯内液体缓慢加入到 2#烧杯中，然后加入增碳剂和湿润剂，搅拌至完全溶解，最后加去离子水将 2#烧杯溶液定容至所需体积，并用氨水调节溶液 pH 值到 7.6。电镀液组成如表 2 所示：

表 2 实施例 2 中电镀液组成

成分	含量
NiSO ₄ •6H ₂ O	40 g/L
Na ₂ WO ₄ •2H ₂ O	50 g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ •2H ₂ O	45 g/L
C ₆ H ₈ O ₇	20 g/L
C ₆ H ₁₇ N ₃ O ₇	5 g/L
3-吡啶磺酸	6 g/L
X-114	6 mL/L

(2) 基体预处理: 180#-240#金刚砂抛光碳钢基体表面($10 \times 10 \text{ cm}^2$), 用去离子水水洗至中性后, 使用 350 mL 除油试剂 (氢氧化钠为 8 g/L, 硅酸钠为 2 g/L, 碳酸钠为 1.5 g/L, 柠檬酸钠为 0.5 g/L 的混合液) 在 65°C 化学除油, 水洗后用 10% H_2SO_4 酸洗 10 min 之后水洗至中性;

(3) 小电流电解: 取适量组成为表 2 的电镀液加入到电镀槽中, 用瓦楞板铁板作为阴极, 使用不锈钢作为阳极材料, 采用恒压直流电源进行小电流电解, 使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态, 电解时, 控制温度 $67\text{ }^{\circ}\text{C}$, 阴极电流密度为 1 A/dm^2 , 电解处理 12 h 。

(4) 电沉积制备 Ni-W-C 合金镀层：将步骤 (2) 中所得基材在步骤 (3) 处理后的电镀液中进行电镀，具体电镀条件为：阳极使用铱钽合金，阴极使用预处理的碳钢基板，电镀液温度保持为 67 °C，阴极电流密度为 3 A/dm²，电镀时间为 50 min，得到 15 μm 厚度的镀层，其中镀层中各元素质量比例约为 Ni: W: C=46.3: 41.7: 12。

(5) 原位合成 Ni-W-WC 复合镀层：将步骤 (4) 获得的镀层在氩气保护气氛炉中，以 5 °C/min 的升温速度升至 800 °C 并保温 2 h。随炉冷却至 200 °C 左右，出炉空冷。

实施例 3

一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法, 具体工艺为:

(1) 配制电镀液：在清洗的 1#烧杯中加入 300 mL 的去离子水，加热至 65 ℃，加入一定质量的硫酸镍固体，搅拌至完全溶解。在 2#烧杯中将 300 mL 的去离子水加热至 75 ℃，依次加入柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铵和钨酸钠，搅拌至完全溶解。将 1#烧杯内液体缓慢加入到 2#烧杯中，然后加入增碳剂和湿润剂，搅拌至完全溶解，最后加去离子水将 2#烧杯溶液定容至所需体积，并用氨水调节溶液 pH 值到 7.7。电镀液组成如表 3 所示：

表 3 实施例 3 中电镀液组成

成分	含量
----	----

NiSO ₄ •6H ₂ O	50 g/L
Na ₂ WO ₄ •2H ₂ O	65 g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ •2H ₂ O	60 g/L
C ₆ H ₈ O ₇	20 g/L
C ₆ H ₁₇ N ₃ O ₇	9 g/L
2-吡啶磺酸	9 g/L
XP-90	8 mL/L

(2) 碳钢基材预处理：180#-240#金刚砂抛光碳钢基体表面(10×10 cm²), 用去离子水水洗至中性后, 使用 350 mL 除油试剂(氢氧化钠为 8 g/L, 硅酸钠为 2 g/L, 碳酸钠为 1.5 g/L, 柠檬酸钠为 0.5 g/L 的混合液) 在 65 °C 化学除油, 水洗后用 10% H₂SO₄ 酸洗 10 min 之后水洗至中性;

5 (3) 小电流电解：取适量组成为表 3 的电镀液加入到电镀槽中, 用瓦楞板铁板作为阴极, 使用不锈钢作为阳极材料, 采用恒压直流电源进行小电流电解, 使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态, 电解时, 控制温度 68°C, 阴极电流密度为 1A/dm², 电解处理 10 h。

10 (4) 电沉积制备 Ni-W-C 合金镀层：将步骤 (2) 中所得基材在步骤 (3) 处理后的电镀液中进行电镀, 具体电镀条件为：阳极使用铱钽合金, 阴极使用预处理的碳钢基板, 电镀液温度保持为 68 °C, 阴极电流密度为 4 A/dm², 电镀时间为 45 min, 得到 17 μm 厚度的镀层, 其中镀层中各元素质量比例约为 Ni: W: C=48.4: 42.4: 9.2。

15 (5) 原位合成 Ni-W-WC 复合镀层：将步骤 (4) 中获得的镀层在氩气保护气氛炉中, 以 5 °C/min 的升温速度升至 900 °C 并保温 2 h。随炉冷却至 200 °C 左右, 出炉空冷。

实施例 4

一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法, 具体工艺为:

(1) 配制电镀液：在清洗的 1#烧杯中加入 300 mL 的去离子水，加热至 65 °C，加入一定质量的硫酸镍固体，搅拌至完全溶解。在 2#烧杯中将 300 mL 的去离子水加热至 75 °C，依次加入柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铵和钨酸钠，搅拌至完全溶解。将 1#烧杯内液体缓慢加入到 2#烧杯中，然后加入增
5 碳剂和湿润剂，搅拌至完全溶解，最后加去离子水将 2#烧杯溶液定容至所需体积，并用氨水调节溶液 pH 值到 7.8。电镀液组成如表 4 所示：

表 4 实施例 4 中电镀液组成

成分	含量
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70 g/L
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85 g/L
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70 g/L
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	35 g/L
$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$	13 g/L
丙烷磺酸吡啶盐	14 g/L
XP-70	9.5 mL/L

(2) 碳钢基材预处理：180#-240#金刚砂抛光碳钢基体表面(10×10 cm²)，用去离子水水洗至中性后，使用 350 mL 除油试剂（氢氧化钠为 8 g/L，
10 硅酸钠为 2 g/L，碳酸钠为 1.5 g/L，柠檬酸钠为 0.5 g/L 的混合液）在 65 °C 化学除油，水洗后用 10% H₂SO₄ 酸洗 10 min 之后水洗至中性；

(3) 小电流电解：取适量组成为表 4 的电镀液加入到电镀槽中，用瓦楞板铁板作为阴极，使用不锈钢作为阳极材料，采用恒压直流电源进行小电流电解，使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态，电解时，控制
15 温度 70 °C，阴极电流密度为 1.2 A/dm²，电解处理 12 h。

(4) 电沉积制备 Ni-W-C 合金镀层：将步骤 (2) 中所得基材在步骤 (3) 处理后的电镀液中进行电镀，具体电镀条件为：阳极使用碳钢阳极材料，电

镀液温度保持为 70 ℃，阴极电流密度为 5 A/dm²，电镀时间为 40 min，得到 20 μm 厚度的镀层，其中镀层中各元素质量比例约为 Ni：W：C=44.5：45：10.5

5 (5) 原位合成 Ni-W-WC 复合镀层：将步骤 (4) 中获得的镀层在氩气保护气氛炉中，以 5 ℃/min 的升温速度升至 900 ℃并保温 2 h。随炉冷却至 200 ℃左右，出炉空冷。

对比例 1（未添加增碳剂）

一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法，具体工艺为：

10 (1) 配制电镀液：在清洗的 1#烧杯中加入 300 mL 的去离子水，加热至 65 ℃，加入一定质量的硫酸镍固体，搅拌至完全溶解。在 2#烧杯中将 300 mL 的去离子水加热至 75 ℃，依次加入柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铵和钨酸钠，搅拌至完全溶解。将 1#烧杯内液体缓慢加入到 2#烧杯中，然后加入增碳剂和湿润剂，搅拌至完全溶解，最后加去离子水将 2#烧杯溶液定容至所需体积，并用氨水调节溶液 pH 值到 7.6。电镀液组成如表 5 所示：

15 表 5 对比例 1 中电镀液组成

成分	含量
NiSO ₄ •6H ₂ O	40 g/L
Na ₂ WO ₄ •2H ₂ O	50 g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ •2H ₂ O	45 g/L
C ₆ H ₈ O ₇	20 g/L
C ₆ H ₁₇ N ₃ O ₇	5 g/L
X-114	6 mL/L

(2) 基体预处理：采用 180#-240#金刚砂抛光碳钢基体表面(10×10 cm²)，用去离子水水洗至中性后，使用 350 mL 除油试剂（氢氧化钠为 8 g/L，硅酸钠为 2 g/L，碳酸钠为 1.5g/L，柠檬酸钠为 0.5 g/L 的混合液）在 65 ℃

化学除油，水洗后用 10% H_2SO_4 酸洗 10 min 之后水洗至中性；

(3) 小电流电解：取适量组成为表 5 的电镀液加入到电镀槽中，用瓦楞板铁板作为阴极，使用不锈钢作为阳极材料，采用恒压直流电源进行小电流电解，使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态，电解时，控制
5 温度 67 °C，阴极电流密度为 1 A/dm²，电解处理 12 h。

(4) 电沉积制备 Ni-W-C 合金镀层：将步骤 (2) 中所得基材在步骤 (3) 处理后的电镀液中进行电镀，具体电镀条件为：阳极使用铱钽合金，阴极使用预处理的碳钢基板，电镀液温度保持为 67 °C，阴极电流密度为 3 A/dm²，电镀时间为 50 min，得到 15 μm 厚度的镀层，其中镀层中各元素质量比例约
10 为 Ni: W: C=56.8: 40.5: 2.7。

(5) 原位合成 Ni-W-WC 复合镀层：将步骤 (4) 获得的镀层在氩气保护气氛炉中，以 5 °C/min 的升温速度升至 800 °C 并保温 2 h。随炉冷却至 200 °C 左右，出炉空冷。

对比例 2 (低电流密度电镀)

15 一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法，具体工艺为：

(1) 配制电镀液：在清洗的 1#烧杯中加入 300 mL 的去离子水，加热至 65 °C，加入一定质量的硫酸镍固体，搅拌至完全溶解。在 2#烧杯中将 300 mL 的去离子水加热至 75 °C，依次加入柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铵和钨酸钠，搅拌至完全溶解。将 1#烧杯内液体缓慢加入到 2#烧杯中，然后加入增
20 碳剂和湿润剂，搅拌至完全溶解，最后加去离子水将 2#烧杯溶液定容至所需体积，并用氨水调节溶液 pH 值到 7.6。电镀液组成如表 2 所示。

(2) 基体预处理：180#-240#金刚砂抛光碳钢基体表面(10×10 cm²)，用去离子水水洗至中性后，使用 350 mL 除油试剂（氢氧化钠为 8 g/L，硅酸钠为 2 g/L，碳酸钠为 1.5 g/L，柠檬酸钠为 0.5 g/L 的混合液）在 65 °C 化学
25 除油，水洗后用 10% H_2SO_4 酸洗 10 min 之后水洗至中性；

(3) 小电流电解：取适量组成为表 2 的电镀液加入到电镀槽中，用瓦

楞板铁板作为阴极，使用不锈钢作为阳极材料，采用恒压直流电源进行小电流电解，使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态，电解时，控制温度 67 °C，阴极电流密度为 1 A/dm²，电解处理 12 h。

(4) 电沉积制备 Ni-W-C 合金镀层：将步骤 (2) 中所得基材在步骤 (3) 处理后的电镀液中进行电镀，具体电镀条件为：阳极使用铱钽合金，阴极使用预处理的碳钢基板，电镀液温度保持为 67 °C，阴极电流密度为 1.5 A/dm²，电镀时间为 60 min，得到 15 μm 厚度的镀层，其中镀层中各元素质量比例约为 Ni: W: C=58.6: 35: 6.4。

(5) 原位合成 Ni-W-WC 复合镀层：将步骤 (4) 获得的镀层在氩气保护气氛炉中，以 5 °C/min 的升温速度升至 800 °C 并保温 2 h。随炉冷却至 200 °C 左右，出炉空冷。

对比例 3 (600°C 热处理)

一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法，具体工艺为：

(1) 配制电镀液：在清洗的 1#烧杯中加入 300 mL 的去离子水，加热至 65 °C，加入一定质量的硫酸镍固体，搅拌至完全溶解。在 2#烧杯中将 300mL 的去离子水加热至 75 °C，依次加入柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铵和钨酸钠，搅拌至完全溶解。将 1#烧杯内液体缓慢加入到 2#烧杯中，然后加入增碳剂和湿润剂，搅拌至完全溶解，最后加去离子水将 2#烧杯溶液定容至所需体积，并用氨水调节溶液 pH 值到 7.6。电镀液组成如表 2 所示。

(2) 基体预处理：180#-240#金刚砂抛光碳钢基体表面(10×10 cm²)，用去离子水水洗至中性后，使用 350 mL 除油试剂（氢氧化钠为 8 g/L，硅酸钠为 2 g/L，碳酸钠为 1.5 g/L，柠檬酸钠为 0.5 g/L 的混合液）在 65 °C 化学除油，水洗后用 10% H₂SO₄ 酸洗 10 min 之后水洗至中性；

(3) 小电流电解：取适量组成为表 2 的电镀液加入到电镀槽中，用瓦楞板铁板作为阴极，使用不锈钢作为阳极材料，采用恒压直流电源进行小电流电解，使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态，电解时，控制温度 67 °C，阴极电流密度为 1 A/dm²，电解处理 12 h。

(4) 电沉积制备 Ni-W-C 合金镀层：将步骤中 (2) 所得基材在步骤 (3) 处理后的电镀液中进行电镀，具体电镀条件为：阳极使用铱钽合金，阴极使用预处理的碳钢基板，电镀液温度保持为 67 °C，阴极电流密度为 3 A/dm²，电镀时间为 50 min，得到 15 μm 厚度的镀层，其中镀层中各元素质量比例约为 Ni: W: C=46.3: 41.7: 12。

(5) 原位合成 Ni-W-WC 复合镀层：将步骤 (4) 获得的镀层在氩气保护气氛炉中，以 5 °C/min 的升温速度升至 600 °C 并保温 2 h。随炉冷却至 200 °C 左右，出炉空冷。

对比例 4 (1000°C 热处理)

一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备方法，具体工艺为：

(1) 配制电镀液：在清洗的 1#烧杯中加入 300 mL 的去离子水，加热至 65 °C，加入一定质量的硫酸镍固体，搅拌至完全溶解。在 2#烧杯中将 300mL 的去离子水加热至 75 °C，依次加入柠檬酸钠、柠檬酸、柠檬酸铵和钨酸钠，搅拌至完全溶解。将 1#烧杯内液体缓慢加入到 2#烧杯中，然后加入增碳剂和湿润剂，搅拌至完全溶解，最后加去离子水将 2#烧杯溶液定容至所需体积，并用氨水调节溶液 pH 值到 7.6。电镀液组成如表 2 所示。

(2) 基体预处理：180#-240#金刚砂抛光碳钢基体表面(10×10 cm²)，用去离子水水洗至中性后，使用 350 mL 除油试剂（氢氧化钠为 8 g/L，硅酸钠为 2 g/L，碳酸钠为 1.5 g/L，柠檬酸钠为 0.5 g/L 的混合液）在 65 °C 化学除油，水洗后用 10% H₂SO₄ 酸洗 10 min 之后水洗至中性；

(3) 小电流电解：取适量组成为表 2 的电镀液加入到电镀槽中，用瓦楞板铁板作为阴极，使用不锈钢作为阳极材料，采用恒压直流电源进行小电流电解，使新配镀液中的络合剂、添加剂快速进入最佳状态，电解时，控制温度 67 °C，阴极电流密度为 1 A/dm²，电解处理 12 h。

(4) 电沉积制备 Ni-W-C 合金镀层：将步骤 (2) 中所得基材在步骤 (3) 处理后的电镀液中进行电镀，具体电镀条件为：阳极使用铱钽合金，阴极使用预处理的碳钢基板，电镀液温度保持为 67 °C，阴极电流密度为 3 A/dm²，

电镀时间为 50 min, 得到 15 μm 厚度的镀层, 其中镀层中各元素质量比例约为 Ni: W: C=46.3: 41.7: 12。

(5) 原位合成 Ni-W-WC 复合镀层: 将步骤 (4) 获得的镀层在氩气保护气氛炉中, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 h。随炉冷却至 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 出炉空冷。

测试例

原位合成 Ni-W-WC 复合镀层, 其测试表征如下:

1, 镀层表征

将实施例 2 所得镀层进行结果表征, 结果见图 1-图 4。

其中, 图 1 为镀层表面形貌 SEM 图谱和元素组成, 可以看出, 添加增碳剂对镀层的表面形貌及 W 含量没有明显影响, 但可以显著改变镀层中的 C 含量。未添加增碳剂的镀层中 W 含量为 40.5 wt.%, C 含量为 2.7 wt.%; 添加增碳剂的镀层中 W 含量为 41.7 wt.%, C 含量为 12 wt.%。

图 2 显示了所得镀层中的碳元素主要以 C-C 形式存在, 说明镀层中有大量的有机物夹杂。

图 3 为 Ni-W-C 镀层通过 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后的表面形貌, 其中多边形颗粒为原位生成的碳化钨颗粒, 其均匀弥散分布在镀层中。

图 4 为镀层经热处理后的 XRD 分析, 其中三角形符号标注的峰为碳化钨的峰, 通过对峰强度的分析, 所得镀层中碳化钨含量为 3-7 wt.%, 由谢乐公式计算碳化钨晶粒尺寸约为 30-35 nm, 与从 SEM 图谱中观察到的 WC 颗粒尺寸保持一致, 说明原位制备了 Ni-W-WC 复合镀层。

2, 硬度测试

将实施例 1-4 和对比例 1-4 中所得镀层进行硬度检测, 实验结果见表 6。

表 6

序号	是否添 加增碳 剂	电流密 度 /A·dm ⁻²	热处理 温度 /°C	热处理 时间/h	WC /wt. %	平均硬度 /Hv	备注
实施例 1	是	2	700	3	3.42	1569	
实施例 2	是	3	800	2	5.43	1635	
实施例 3	是	4	900	2	4.73	1803	
实施例 4	是	5	900	2	6.81	1756	
对比例 1	否	3	800	2	-	873	
对比例 2	是	1.5	800	2	-	739	
对比例 3	是	3	600	2	-	921	
对比例 4	是	3	1000	2	5.12	-	硬度不均匀*

*经 1000℃热处理后的镀层元素分布不均匀，各区域硬度差异大，说明热处理温度过高。

从表 6 可以看出，添加增碳剂并经高温热处理(>700 °C)均可以原位合成 Ni-W-WC 复合镀层，而未添加增碳剂或添加增碳剂在低电流密度下沉积或热处理温度较低(≤600℃)的镀层均未见 WC 析出，说明电镀液中是否添加增碳剂，以及电流密度与热处理温度均为一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备工艺的必要条件。综合电沉积条件以及热处理温度对最终性能的影响规律，本着减能耗、耗时短的原则，本发明优选出的一种原位合成 Ni-W-WC 复合镀层的制备工艺为：电镀液配方为 NiSO₄·6H₂O 40 g/L，Na₂WO₄·2H₂O 50 g/L，Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 45 g/L，C₆H₈O₇ 20 g/L，C₆H₁₇N₃O₇ 5 g/L，3-吡啶磺酸 6 g/L，X-114 6 mL/L；电沉积条件为 3 A/cm²，时间为 50 min；镀层热处理温度为 800 °C，处理时间为 2 h。

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种 Ni-W-WC 复合镀层的原位合成方法，其特征在于，包括以下步骤：
将待镀基材浸入电镀液中进行电镀，以在所述基材表面获得 Ni-W-C 合金镀层，
并将所述合金镀层进行热处理得到所述的 Ni-W-WC 复合镀层；所述电镀液包
5 括以下组分：镍盐、钨酸盐、柠檬酸、柠檬酸盐、增碳剂、湿润剂。
2. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述镍盐为硫酸镍、
磺酸镍和氯化镍中一种或几种。
3. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述钨酸盐为钨酸
钠。
- 10 4. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述增碳剂为 2-(4-
吡啶基)乙磺酸、2-吡啶磺酸、3-吡啶磺酸和丙烷磺酸吡啶盐中的一种或几种。
5. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述电镀液中各组
分浓度为：镍盐 20-70 g/L、钨酸盐 30-85 g/L、柠檬酸 7-35 g/L、柠檬酸盐 10-70
g/L、增碳剂 1-14 g/L、湿润剂 0.5-9.5 mL/L。
- 15 6. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述电镀液通过以
下方法制备得到：将镍盐、钨酸盐、柠檬酸、柠檬酸盐和镍盐混合加入水中，
搅拌至溶解得混合溶液，加入增碳剂、湿润剂混匀，并调节所得溶液 pH 值为
7.5-7.8，得到所述电镀液。
7. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述电镀过程中，
20 阴极电流密度为 2-5 A/dm²。
8. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述 Ni-W-C 合金
镀层中的 C 含量为 7-12 wt.%，W 含量为 35-45 wt.%。
9. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述 Ni-W-C 合金
镀层的热处理的温度为 700-1000 °C。



10. 根据权利要求 1 所述的原位合成方法，其特征在于，所述 Ni-W-WC 复合镀层厚度为 10-20 μm 。

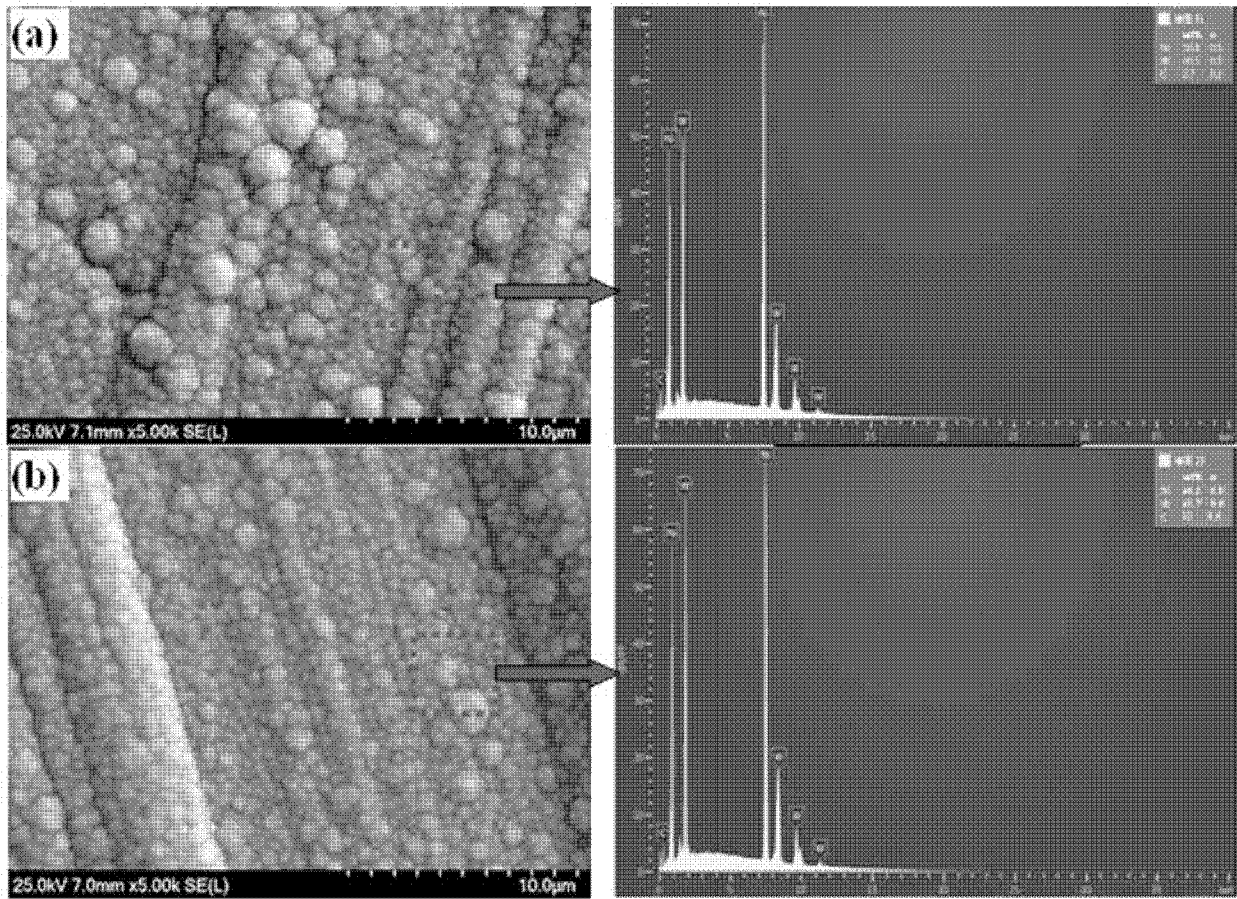


图 1

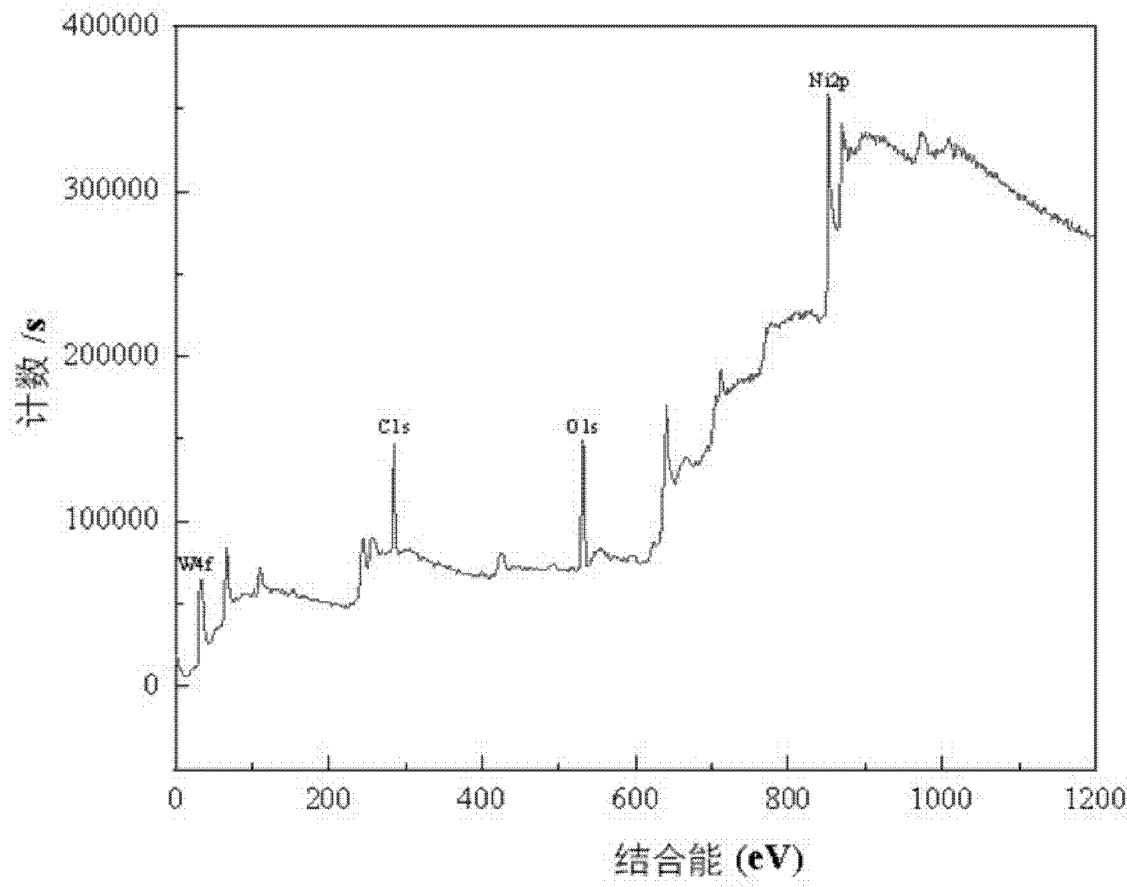


图 2

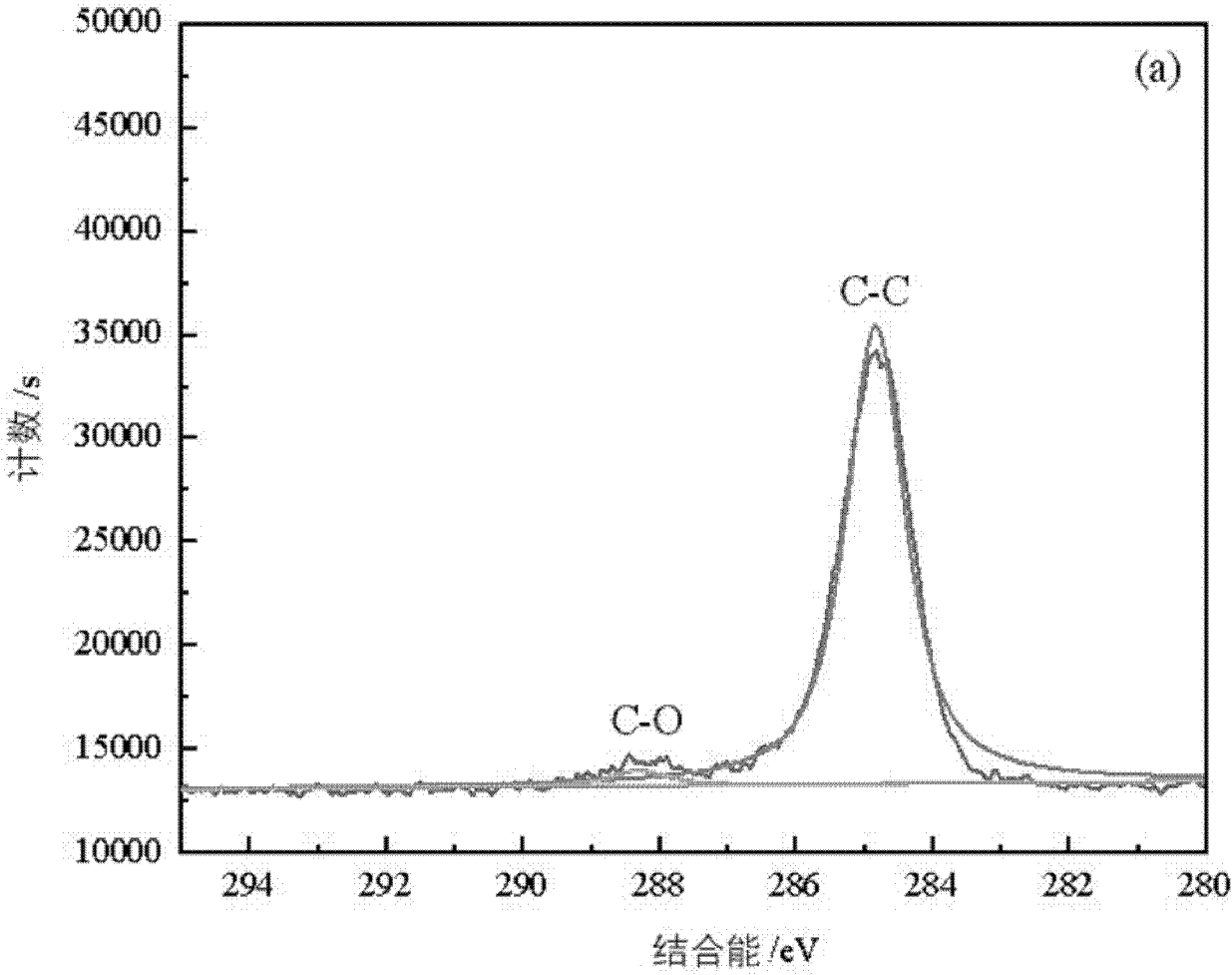


图 3

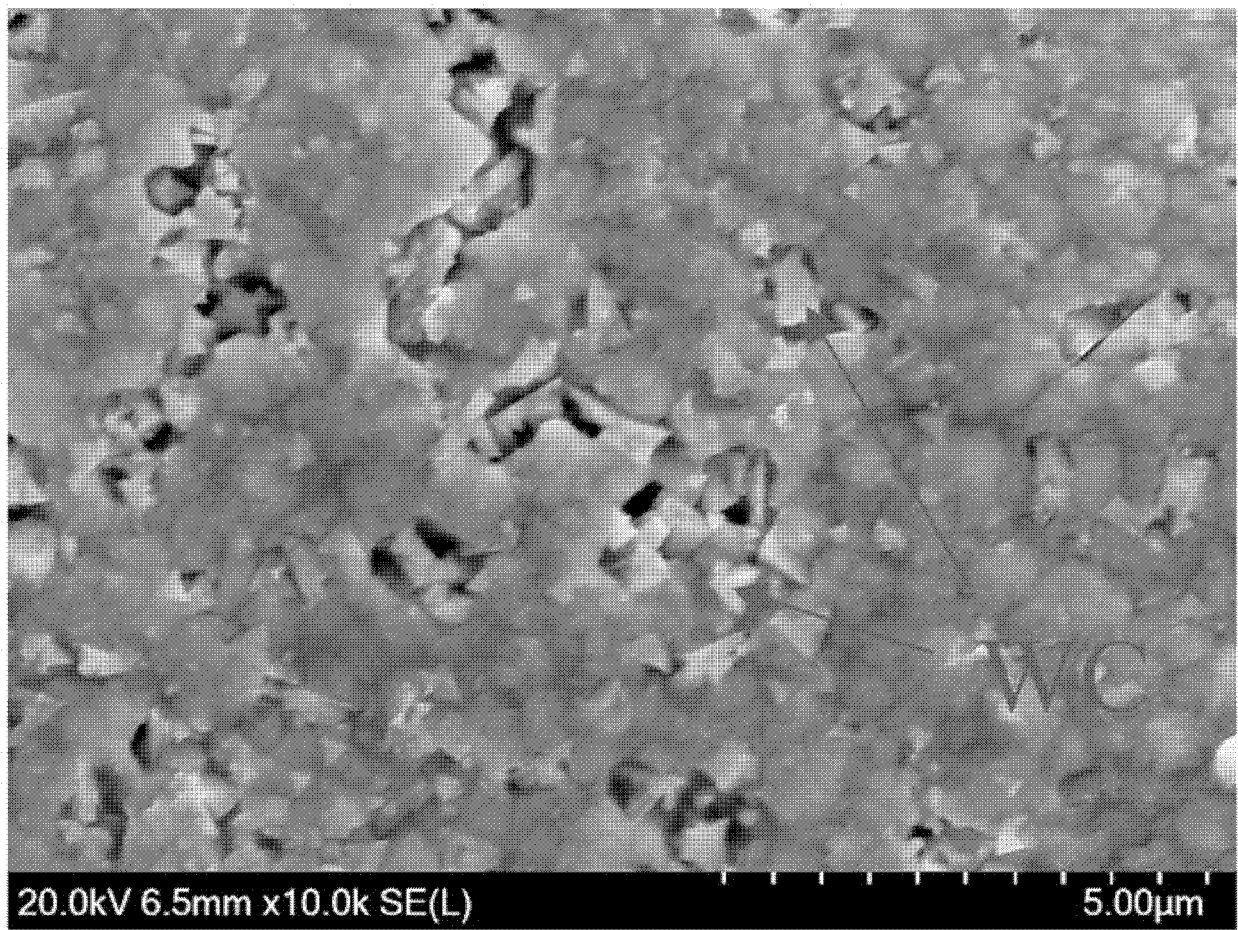


图 4

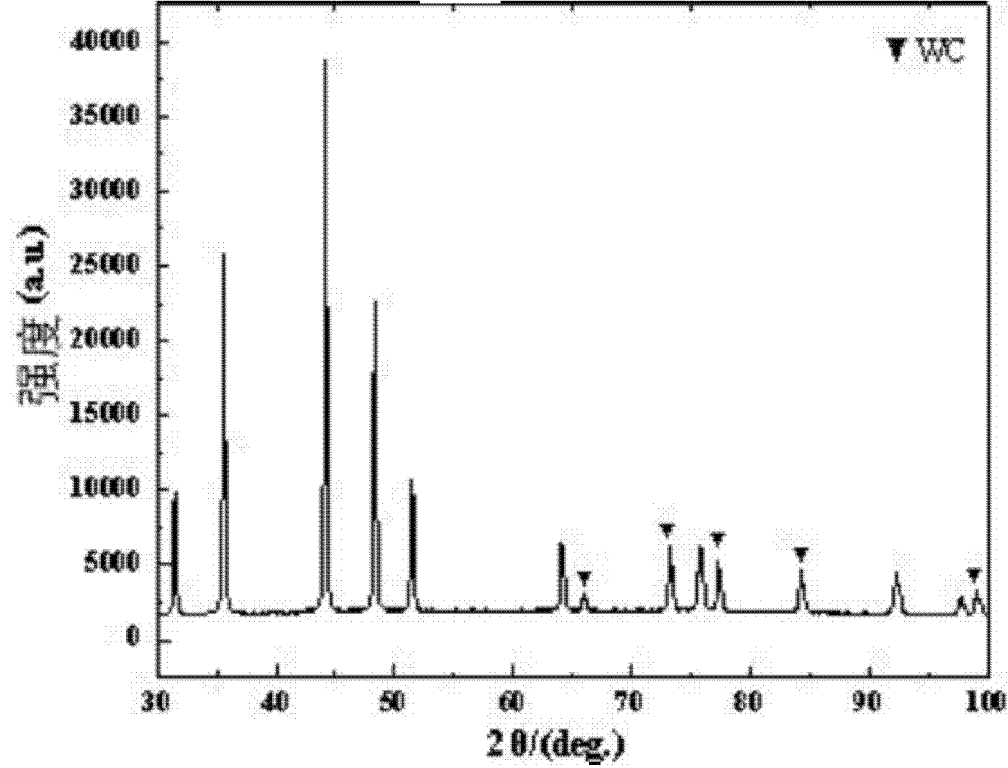


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/113976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 5/50(2006.01)i; C25D 3/56(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPABS, DWPL, ENTXT, CNTXT, ISI Web of Science: 苏州大学; 镍; 钨; 碳化钨; 吡啶; 磷酸; 增碳剂; 原位; 电镀; 电沉积; 碳; 夹杂; 掺杂; 合成; 形成; 生成; 钨酸钠; 柠檬酸; ni; wc; w; c; na2wo4; nickel; tungsten; tungsten carbide; electro; plat+; in-situ; synthesis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6699379 B1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 02 March 2004 (2004-03-02) description, column 2, lines 15-38, and column 3, lines 1-20 and 40-46	1-10
A	CN 112030213 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 04 December 2020 (2020-12-04) claims 1-10	1-10
A	CN 112111765 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 22 December 2020 (2020-12-22) claims 1-10	1-10
A	CN 1074493 A (KUNMING METALLURGY INSTITUTE) 21 July 1993 (1993-07-21) claims 1-4	1-10
A	JP 2006104574 A (KOGANE MEKKI KOJO K.K. et al.) 20 April 2006 (2006-04-20) claims 1-5	1-10
A	US 4892627 A (TAKADA LABORATORIES, INC.) 09 January 1990 (1990-01-09) claim 1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2022

Date of mailing of the international search report

07 May 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)**

**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/113976

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	6699379	B1	02 March 2004	None			
CN	112030213	A	04 December 2020	CN	112030213	B	09 November 2021
CN	112111765	A	22 December 2020	CN	112111765	B	09 November 2021
CN	1074493	A	21 July 1993	None			
JP	2006104574	A	20 April 2006	JP	3985904	B2	03 October 2007
US	4892627	A	09 January 1990	JP	H02217497	A	30 August 1990
				JP	H0438838	B2	25 June 1992

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/113976

A. 主题的分类

C25D 5/50(2006.01)i; C25D 3/56(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C25D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPABS, DWPI, ENTXT, CNTXT, ISI Web of Science; 苏州大学; 镍; 钨; 碳化钨; 吡啶; 磺酸; 增碳剂; 原位; 电镀; 电沉积; 碳; 夹杂; 掺杂; 合成; 形成; 生成; 钨酸钠; 柠檬酸; ni; wc; w; c; na2wo4; nickel; tungsten; tungsten carbide; electro; plat+; in-situ; synthesis

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US 6699379 B1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2004年3月2日 (2004 - 03 - 02) 说明书第2栏第15-38行, 第3栏第1-20、40-46行	1-10
A	CN 112030213 A (北京科技大学) 2020年12月4日 (2020 - 12 - 04) 权利要求1-10	1-10
A	CN 112111765 A (苏州大学) 2020年12月22日 (2020 - 12 - 22) 权利要求1-10	1-10
A	CN 1074493 A (昆明冶金研究所) 1993年7月21日 (1993 - 07 - 21) 权利要求1-4	1-10
A	JP 2006104574 A (KOGANE MEKKI KOJO K.K. 等) 2006年4月20日 (2006 - 04 - 20) 权利要求1-5	1-10
A	US 4892627 A (TAKADA LABORATORIES, INC.) 1990年1月9日 (1990 - 01 - 09) 权利要求1	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年4月20日

国际检索报告邮寄日期

2022年5月7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

王姗

电话号码 86-(10)-53962802

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/113976

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
US	6699379	B1	2004年3月2日	无	
CN	112030213	A	2020年12月4日	CN	112030213 B 2021年11月9日
CN	112111765	A	2020年12月22日	CN	112111765 B 2021年11月9日
CN	1074493	A	1993年7月21日	无	
JP	2006104574	A	2006年4月20日	JP	3985904 B2 2007年10月3日
US	4892627	A	1990年1月9日	JP	H02217497 A 1990年8月30日
				JP	H0438838 B2 1992年6月25日