文章编号: 1004-0609(2009)07-1252-05

可溶性阳极电刷镀纳米晶 Ni-Fe 合金镀层的退火再强化

戴品强, 陈晓文, 项忠楠, 许伟长

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘 要:采用可溶性 Ni 阳极电刷镀方法制备纳米晶 Ni-Fe 合金镀层,利用 XRD、SEM、TEM、显微硬度计等测 试方法分析低温退火对镀层结构和性能的影响。结果表明:纳米晶 Ni-Fe 合金镀层的硬度随退火温度的升高而提高,在 200 ℃时达到最大值,存在明显的退火再强化;继续提高退火温度导致镀层硬度降低;400 ℃退火后的镀层 硬度与镀态的接近;纳米晶 Ni-Fe 合金镀层退火过程没有出现晶粒异常长大,表现出比纯 Ni 镀层更高的热稳定性。 关键词:电刷镀; Ni-Fe 合金镀层;退火再强化;热稳定性

中图分类号: TG 174.4 文献标识码: A

Annealing hardening of nanocrystalline Ni-Fe alloy coatings synthesized by brush plating using soluble anode

DAI Pin-qiang, CHEN Xiao-wen, XIANG Zhong-nan, XU Wei-chang

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Nanocrystalline Ni-Fe alloy coatings were synthesized by brush plating using soluble anode. Microhardness test and techniques of XRD, SEM and TEM were applied to characterize the microstructures and mechanical properties of Ni-Fe alloy coatings. The results show that the microhardness of Ni-Fe alloy coatings increases with increasing annealing temperature and reaches a peak value at 200 °C, showing a significant hardening during annealing. With further increasing annealing temperature, the microhardness decreases gradually, but the microhardness of the coating after being annealed at 400 °C is still as high as that of the as-deposited sample. The abnormal grain growth is not observed during annealing of Ni-Fe alloy coatings, which indicates a better thermal stability.

Key words: brush plating; Ni-Fe alloy coating; annealing hardening; thermal stability

电刷镀作为表面工程的主要技术之一,已得到广 泛的应用,取得了很大的经济效益和社会效益^[1-2]。过 去人们对电刷镀的研究主要集中在镀液配方、刷镀工 艺、宏观性能和应用等方面,对镀层微观组织结构的 研究较少。最近,徐滨士等^[3]采用 TEM 和 X 射线衍 射分析电刷镀 Ni 镀层的结构,发现快速镍镀层的晶粒 尺寸为 39 nm,而采用可溶性阳极制备的快速镍晶粒 尺寸为 41 nm,并可以通过加入 Fe 合金化进一步降低 晶粒尺寸^[4]。电刷镀纳米晶镀层不仅晶粒细小,而且 还具有较高的热稳定性^[4-5]。因此,徐滨士等^[3]认为电 刷镀技术是一种未被清楚认识的纳米技术。梁志杰^[1] 认为电刷镀镀层的再强化是第二相的析出或是N原子 扩散到位错附近形成柯氏(Cottrel)气团引起的,但未见 详细的实验依据。以往对电刷镀镀层退火再强化的认 识不足,其原因之一是尚未认识到许多电刷镀镀层实 际上是纳米晶结构。近年来,HUANG 等^[6]发现纳米 晶金属低温退火存在再强化现象。大塑性变形法制备 的纳米晶 Al,存在大量位错,退火再强化的原因是低 温退火使位错源减少,需要提高外力才能激活位错 源,宏观表现为强化。而电沉积纳米晶 Ni 中也存在退 火再强化现象,但镀态的纳米晶 Ni 不存在大量的位 错^[7],WANG 等^[8]认为再强化的可能原因是晶界结构

收稿日期: 2008-10-06; 修订日期: 2009-03-28

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目(E0810006); 福州大学创新团队资助项目

通讯作者:戴品强,教授,博士;电话: 13860693956; E-mail: pqdai@126.com

1253

驰豫,但尚缺乏实验依据。LI等^[9]研究低温退火对电 沉积纳米晶 Ni-20%Fe 合金硬度的影响,其结果是在 300 ℃以下退火时,硬度随温度的提高而缓慢降 低,而在 300 ℃以上退火时,硬度随温度的提高而迅 速降低。因此,纳米晶金属的退火再强化与材料的成 分有关。目前,关于低温退火对电刷镀纳米晶合金镀 层硬度和组织结构的影响的研究尚未见报道。了解低 温退火对电刷镀镀层性能的影响对提高镀层的性能和 服役行为具有重要的意义。本文作者在前期工作的基 础上,研究低温退火对电刷镀纳米晶 Ni-Fe 合金镀层 硬度的影响,采用 TEM、XRD 等方法进一步分析退 火温度对镀层微观结构的影响及其与硬度的关系。

1 实验

采用纯度为99.99%的电解 Ni 板作为电刷镀阳极, 电刷镀电源为 TD-150 型恒压刷镀电源,在自制的可 调速自动电刷镀机上制备纳米晶镀层,基体为 40 mm×80 mm×0.4 mm 的铜片。Ni-Fe 合金镀层的镀液 为氨基磺酸盐体系溶液,含适量的氯化亚铁,溶液呈 深绿色,pH 值为 3.0。作为比较用的纯 Ni 镀层的镀液 不含氯化亚铁。电刷镀工艺参数为:施镀电压 4~8 V, 阴阳极相对运动速度 6~11 m/min,施镀温度 318~ 338 K,刷镀时间 90 min。

电刷镀层的退火处理在含有 Ar 气气氛的管式电 阻炉中进行,保温时间为 30 min,冷却方式为空冷。 200 ℃等温退火实验在油浴中进行,保温时间为 10~3 000 s。采用 HX-1000 型维氏显微硬度计测定镀 层的硬度值,载荷为 0.5 N,载荷保持时间为 15 s。X 射线衍射实验在 X'Pert MPD Pro 型多功能 X 射线多晶 衍射仪上进行,并用 Scherrer 公式计算镀层的平均晶 粒尺寸 D。采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型场发射透射 电镜对镀层的微观组织结构进行观察和分析。采用 XL30 ESEM-TMP 型环境扫描电镜附带的能谱仪(EDS) 对刷镀层进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 退火温度对 Ni-Fe 合金镀层显微硬度的影响

采用可溶性阳极电刷镀制备纯Ni镀层和3种不同 Fe含量的Ni-Fe合金镀层,其晶粒尺寸和镀态硬度如 表1所列。由表1可见,所制备的电刷镀层均为纳米 晶镀层,在Ni镀层中加入Fe,可进一步细化晶粒, 提高镀层硬度。

表1 电刷镀 Ni 及 Ni-Fe 合金镀层的晶粒尺寸和显微硬度 Table 1 Grain size and microhardness of Ni and Ni-Fe alloy coatings

Sample	Grain size/nm	Microhardness, HV
Ni	41.4	451.4
Ni-5.84%Fe	30.4	512.2
Ni-13.49%Fe	12.8	565.2
Ni-16.56%Fe	8.7	584.0

不同温度退火后纳米晶 Ni-Fe 合金镀层和纳米晶 Ni 镀层的显微硬度如图1所示。在较低温度下退火时, 纳米晶 Ni-Fe 合金镀层和 Ni 镀层的硬度都随退火温度 的升高而提高,纯 Ni 镀层在 150 ℃退火后达到最大 值,而 Ni-Fe 合金镀层在 200 ℃退火后达到最大值。 可见,电刷镀纳米晶镀层存在明显的退火再强化现象。 镀层硬度达到最大值后,继续提高退火温度,硬度开 始下降。Ni-Fe 合金镀层在 400 ℃退火后仍有较高的 硬度,与镀态的相近,说明电刷镀纳米晶 Ni-Fe 合金 镀层具有很高的热稳定性。电刷镀纳米晶镀层经过 200 ℃退火后可以明显提高硬度,提高幅度约为20%。 这种现象具有重要的实际意义,即可以通过低温退火 这种简单的热处理方法提高镀层的硬度,从而提高镀 层的耐磨性。而在200℃退火后对基体的硬度一般不 会有影响,并可能提高镀层与基体的结合力。可见, 可以通过合金化、纳米化和退火再强化作用明显提高 电刷镀层的硬度和耐磨性。



图1 退火温度对电刷镀纳米晶镀层硬度的影响

Fig.1 Effect of annealing temperature on microhardness for nanocrystalline alloy coating

2.2 退火时间对 Ni-Fe 合金镀层显微硬度的影响

对 Ni-13.49%Fe 合金镀层在 200 ℃进行不同时间 的等温退火,保温时间对硬度的影响如图 2 所示。由 图 2 可见,镀层硬度随保温时间的延长而提高,在保 温的初期(10~300 s)硬度升高很快,呈现明显的强化现 象,这一阶段与模拟的非平衡晶界弛豫导致的硬度变 化^[10]相符,表明退火初始阶段(10~300 s)晶界有序化对 硬度的影响很明显,但此时晶粒尺寸仅略有长大。这 表明在该时间范围内硬度上升不是晶粒尺寸变化引起 的,而是由晶界结构驰豫引起的。



图2 在200 ℃下退火时间对Ni-13.49%Fe合金镀层显微硬度的影响

Fig.2 Effect of annealing time on microhardness of Ni-13.49%Fe alloy coatings annealed at 200 $^{\circ}$ C

2.3 退火温度对纳米晶 Ni-Fe 合金镀层微观组织结构 的影响

退火温度和退火时间对 Ni-13.49%Fe 镀层晶粒尺 寸和点阵畸变的影响分别如图 3 和 4 所示。由图 3 和 4 可见,晶粒尺寸在 400 ℃以下退火时长大缓慢,超 过 400 ℃后才快速长大。而保温时间对晶粒尺寸的影 响主要是在退火的初期晶粒尺寸发生快速长大,而后 基本不变。点阵畸变的变化与晶粒尺寸的变化相对应, 随着晶粒尺寸的增大,点阵畸变减少。

图 5 所示为纳米晶 Ni-13.49%Fe 合金镀层及其在 不同温度退火后的 TEM 明场像。与镀态纳米晶 Ni-13.49%Fe 合金的组织形貌(图 5(a))相比较,经过100 ℃ 和 200 ℃退火后的纳米晶合金的晶粒长大不明显(图 5(b)~(c))。在 300 ℃开始有明显的长大,但仍在纳米 级范围内,且分布比较均匀,不存在纯 Ni 中的晶粒异 常长大现象^[11-12]。从 300 ℃开始出现细小的孪晶(图 5 中箭头所示),随着退火温度的升高,晶粒长大,孪晶



图 3 退火温度对 Ni-13.49%Fe 合金镀层晶粒尺寸和点阵畸变的影响

Fig.3 Effect of annealing temperature on grain size and strain of Ni-13.49%Fe alloy coatings



图 4 在退火温度 200 ℃下退火时间对 Ni-13.49%合金镀层 晶粒尺寸和点阵畸变的影响

Fig.4 Effect of annealing time on grain size and strain of Ni-13.49%Fe alloy coatings annealed at 200 $^{\circ}C$

数量增加,尺寸增大。EBRAHIMI 等^[13]采用 TEM 观 察电沉积纳米晶 Ni-15%Fe 合金的晶粒长大过程,也 未发现异常晶粒长大,他们认为这是由于镀液中未添 加糖精引起的。而在本文中 Ni-Fe 合金镀液中含有少 量糖精。因此,纳米晶金属材料退火过程的晶粒长大 机制有待进一步研究,异常晶粒长大未必是纳米晶长 大的本质特性。

2.4 纳米晶 Ni-Fe 合金镀层的低温退火强化机制

经 TEM 观察,纳米晶 Ni-Fe 合金镀层不同温度退 火后的微观组织中,直到 500 ℃退火仍未出现第二相, 也未见高密度的位错,因此,在纳米晶 Ni-Fe 合金镀



图 5 Ni-13.49%Fe 合金镀层在不同温度退火后的 TEM 明场像 Fig.5 Bright field TEM images of Ni-13.49%Fe alloy coatings at different annealing temperatures: (a) As-deposited; (b) 100 ℃; (c) 200 ℃; (d) 300 ℃; (e) 400 ℃; (f) 500 ℃

层中, 第二相的析出和 Cottrel 气团不是再强化的微观 机制。最近,人们发现电沉积法和大塑性变形法制备 的纳米金属在适当温度退火后硬度都有所升高,这两 种方法制备的纳米金属初始结构有所不同。大塑性变 形法制备的纳米金属晶界含有过剩位错,而电沉积纳 米金属位错很少^[14-15]。THUVANDER 等^[16]认为其原 因可能是一些极细晶区和非晶区的消失。而分子动力 学模拟表明,低温退火导致非平衡晶界结构驰豫,使 晶界不易发射位错,从而提高强度^[10]。本文作者对微 观结构观察的结果表明,纳米晶 Ni-Fe 合金镀层热稳 定性高,加热过程晶粒长大较缓慢,不存在异常晶粒 长大,且在退火过程中可以形成孪晶。电刷镀纳米晶 Ni-Fe 合金镀层在 200 ℃低温退火强化的幅度比较 大, 晶粒长大虽然缓慢, 但仍有所长大, 而退火孪晶 不会导致硬度有大的变化。非平衡晶界的驰豫只能通 过分子动力学模拟判断。因此,纳米晶镀层的退火再 强化微观机理比较复杂,其可能的原因有非平衡晶界 的驰豫和退火孪晶。而硬度下降缓慢的原因主要是镀 层的热稳定性高和退火孪晶。

3 结论

1) 在纳米晶 Ni 镀层中加入 Fe 元素, 对镀层起到 明显的固溶强化和细晶强化作用。随着 Fe 含量的升 高,纳米晶 Ni-Fe 合金镀层的晶粒尺寸减小,硬度升 高。

3) 纳米晶 Ni-Fe 合金镀层的硬度随退火温度的升高而提高,经 200 ℃退火后达到最大值,存在明显的退火再强化,然后随退火温度的继续升高而下降。

3) 纳米晶 Ni-Fe 合金镀层具有较高的热稳定性, 退火时晶粒长大均匀,不存在异常长大,并形成孪晶。

REFERENCES

[1] 梁志杰.现代表面镀覆技术[M].北京:国防工业出版社, 2005:40-41.

LIANG Zhi-jie. Modern surface plating techniques[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005: 40–41.

[2] 吕钊钦, 聂成芳, 王乃钊, 李光提. 电刷镀新技术研究与应用

1256

[J]. 机械工程材料, 1999, 23(3): 22-25.

LÜ Zhao-qin, NIE Cheng-fang, WANG Nai-zhao, LI Guang-ti. Study and application on new technology of brush electroplating[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1999, 23(3): 22–25.

- [3] 谭 俊, 徐滨士. 电刷镀纳米晶镀层的组织及其强化机理[J].
 中国表面工程, 2007, 20(1): 11-14.
 TAN Jun, XU Bin-shi. Microstructure and strengthening mechanism of nanocrystalline coatings by brush plating[J].
 China Surface Engineering, 2007, 20(1): 11-14.
- [4] 项忠楠,戴品强,王 涛,林志福,葛 敏.可溶性阳极电刷 镀镍铁合金镀层的研究[J]. 中国表面工程, 2007, 20(5): 45-49. XIANG Zhong-nan, DAI Pin-qiang, WANG Tao, LIN Zhi-fu, GE Min. Study of brush plated Ni-Fe alloy coating using soluble anode[J]. China Surface Engineering, 2007, 20(5): 45-49.
- [5] 项忠楠,戴品强,陈晓文. 电刷镀镍铁合金镀层的纳米晶结构及其热稳定性[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(5): 153-157. XIANG Zhong-nan, DAI Pin-qiang, CHEN Xiao-wen. Nanostructure and the thermal stability of Ni-Fe alloy coating synthesized by brush plating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(5): 153-157.
- [6] HUANG X X, HANSEN N, TSUJI N. Hardening by annealing and softening by deformation in nanostructured metals[J]. Science, 2006, 312: 249–251.
- [7] DALLA TORRE F, van SWYGENHOVEN H, VICTORIA M. Nanocrystalline electrodeposited Ni: Microstructure and tensile properties[J]. Acta Materialia, 2002, 50(15): 3957–3970.
- [8] WANG Y M, CHENG S, WEI Q M, MA E, NIEH T G, HAMZA A. Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline Ni[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(11): 1023–1028.

- [9] LI H Q, EBRAHIMI F. An investigation of thermal stability and microhardness of electrodeposited nanocrystalline nickel-21% iron alloys[J]. Acta Materialia, 2003, 51(13): 3905–3913.
- [10] HASNAOUI A, van SWYGENHOVEN H, DERLET P M. On non-equilibrium grain boundaries and their effect on thermal and mechanical behaviour: A molecular dynamics computer simulation[J]. Acta Materialia, 2002, 50(15): 3927–3939.
- [11] KLEMENT U, DA SILVA M. Individual grain orientations and texture development of nanocrystalline electrodeposits showing abnormal grain growth[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 434/435: 714–717.
- [12] CHAUHAN M, MOHAMED F A. Investigation of low temperature thermal stability in bulk nanocrystalline Ni[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 427(1/2): 7–15.
- [13] EBRAHIMI F, LI H Q. Grain growth in electrodeposited nanocrystalline fcc Ni-Fe alloys[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(3): 263–266.
- [14] KRASILNIKOV N, LOJKOWSKI W, PAKIELA Z, VALIEV R. Tensile strength and ductility of ultra-fine-grained nickel processed by severe plastic deformation[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 397(1/2): 330–337.
- [15] DALLA TORRE F, SPÄTIG P, SCHÄUBLIN R, VICTORIA M. Deformation behaviour and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 2337–2349.
- [16] THUVANDER M, ABRAHAM M, CEREZO A, SMITH G D W. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron-nickel alloys[J]. Materials Science and Technology, 2001, 17(6): 961–970.

(编辑 李向群)