

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0621-05

Ni-P-UFD 复合镀层的晶化^①

谢 华^{1, 2}, 陈文哲¹, 钱匡武^{1, 2}

(1. 中南大学 材料科学与工程系, 长沙 410083; 2. 福州大学 机械系, 福州 350002)

[摘 要] 采用超细金刚石(UFD)粉末作为复合粒子, 制备了 Ni-P-UFD 复合镀层, 研究了复合镀层晶化过程的组织结构转变, 并通过差热分析对比研究了 Ni-P 镀层与 Ni-P-UFD 复合镀层的晶化温度及晶化激活能。结果表明, 非晶态 Ni-P-UFD 复合镀层热处理时发生晶化, 晶化后生成的稳定相为 Ni₃P 和 Ni, 晶化过程中生成亚稳相 Ni₅P₂, 亚稳相最终会转变成稳定相。在相同的加热速率下, Ni-P-UFD 复合镀层晶化的起始温度均低于 Ni-P 镀层, 但峰值温度与 Ni-P 镀层相当; Ni-P-UFD 复合镀层的晶化激活能高于 Ni-P 镀层, 说明 UFD 加入后非晶镀层的稳定性增加, 晶化较难进行。

[关键词] 复合镀层; 晶化; 组织; 激活能

[中图分类号] O 794

[文献标识码] A

化学镀 Ni-P 合金镀层主要用于要求高硬度、耐磨场合, 但在作为耐磨件使用时, 其硬度、耐磨性还有所欠缺, 且高温时其硬度、耐磨性进一步下降^[1, 2]。近年来, 在 Ni-P 化学镀的基础上发展起来的 Ni-P 基化学复合镀, 依靠加入各种高硬度的惰性粒子, 较大幅度地提高了 Ni-P 镀层的硬度和耐磨性, 因而受到了越来越多的关注^[3~5]。Ni-P 基复合镀层镀态时多呈非晶态, 具有较好的耐蚀性, 但其硬度、耐磨性一般。非晶态作为一种热力学亚稳态, 经过适当的处理(如加热)会转变为晶态, 即发生晶化, 晶化转变对镀层的电学、热学、磁学以及力学性能带来明显影响, 特别是晶化后的镀层硬度、耐磨性进一步提高, 实际生产中多数镀件均应经过适当的热处理, 因而对晶化问题的研究显得尤为重要^[6]。已有一些研究探讨了普通 Ni-P 镀层晶化问题^[7, 8], 但对于复合镀层晶化问题的研究还很少, 复合镀层中的复合粒子体积分数可达 30%, 复合粒子的存在对镀层的晶化可能产生一定的影响, 这也是一个值得探讨的问题。作者采用爆轰合成超细金刚石(Ultra-fine Diamond, 简称 UFD)作为复合粒子, 研究了晶化过程中的组织转变, 并用变温晶化的方法对比研究了 Ni-P 及 Ni-P-UFD 镀层的晶化温度及激活能。

1 实验

1.1 Ni-P-UFD 化学复合镀液的组成及施镀工艺

本实验采用的 UFD 颗粒由北京理工大学提供, 采用炸药爆轰的方法合成, 爆轰压力 $p > 20$ GPa, 温度 $T > 3\ 000$ K。UFD 颗粒度 0.5~1 μm, 由粒径为 5~15 nm 的超细颗粒团聚而成^[9]。Ni-P-UFD 化学复合镀液的组成及施镀工艺条件如下:

硫酸镍	25 g/L	次亚磷酸钠	20 g/L
醋酸钠	14 g/L	络和剂	适量
稳定剂	适量	UFD	8 g/L
温度	(86 ± 1) °C	pH 值	4.4~4.6

UFD 颗粒加入前需经活化处理, 采用磁力搅拌器搅拌并加热。

1.2 晶化过程物相分析

用 0.5 mm 的铜箔作为基底, 施镀后的试样在箱式电阻炉中分别在 200, 300, 400, 500 °C 进行热处理, 均保温 1 h。用稀的铬酸溶液溶解基底, 镀层经洗净、吹干后一部分弄碎成约 1 mm × 1 mm 的碎块, 用日本产 Rigaku D/max-3C 型 X 射线衍射仪测定试样的物相组成, 电压 40 kV, 电流 15 mA, Co 靶, Fe 滤波。另一部分样用冲孔器冲成 $d=3$ mm 的圆片, 在 GL6900 型离子减薄仪上减薄, 用日本产

① [基金项目] 福建省科技立项费用资助项目(K96008)

[收稿日期] 2000-09-27; [修订日期] 2001-02-09

[作者简介] 谢 华(1972-), 女, 讲师, 博士研究生。

JEM-2000EX 型透射电子显微镜观察并拍照。

1.3 晶化温度及激活能测定

试样也采用铜箔作为基底，未经热处理，用铬酸溶液溶解基底，弄成 1 mm × 1 mm 的碎块，取样约 10 mg，用美国 PE-PYRIS 型示差扫描量热仪进行测试，加热速度分别为 5, 10, 20, 40 及 80 °C/min，加热温度为 50~ 600 °C。

2 实验结果与讨论

2.1 晶化过程的组织转变

图 1 显示了 Ni-P-UFD 复合镀层的显微形貌，并附有 C 元素的能谱线分析结果。由图可见，镀层中金刚石分布较为均匀，大小为零点几 μm 到几 μm 之间，说明金刚石已明显团聚。

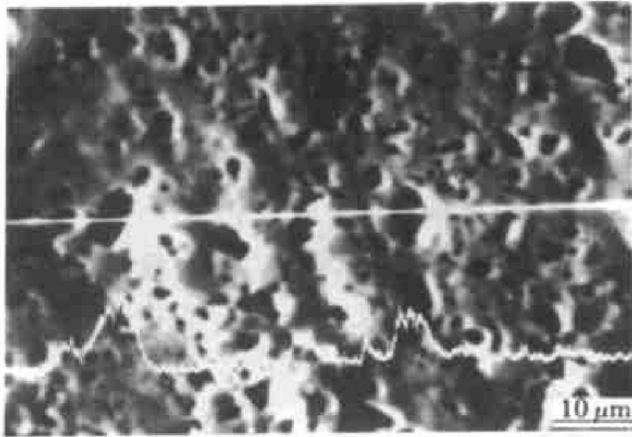


图 1 Ni-P-UFD 镀层形貌

Fig. 1 Micrograph of Ni-P-UFD coating

图 2 为经过不同温度热处理后 Ni-P-UFD 镀层的 X 射线衍射谱，可见，镀态时镀层的衍射谱呈现出典型的非晶态的“馒头峰”，但其对应的透射电镜电子衍射谱除漫散射的晕环(图 3(a))外，还有一些较为暗淡的环及环状斑点，表明此时镀层实际上是微晶。经 200 °C 热处理后，衍射谱仍为一“馒头峰”，但其半高宽比镀态时减小了，表明镀层晶化的倾向增大。经 300 °C 热处理后，镀层明显开始晶化，从对衍射谱的分析得出镀层中出现 Ni₃P 和 Ni 以及亚稳态 Ni₅P₂。非晶合金的晶化机制有多种，其中某些机制会导致亚稳态形成，亚稳相经过进一步的热处理会转变成最终的稳定相^[10]。由图 2 可见，镀层经 400 °C 热处理后 Ni₅P₂ 相消失，镀层晶化后所生成的最终稳定相为 Ni₃P 和 Ni，其对应的透射电镜电子衍射谱显示出晶体的衍射斑点(图 3(b))；热处理温度进一步升高，经 500 °C 热处理后，镀层的晶

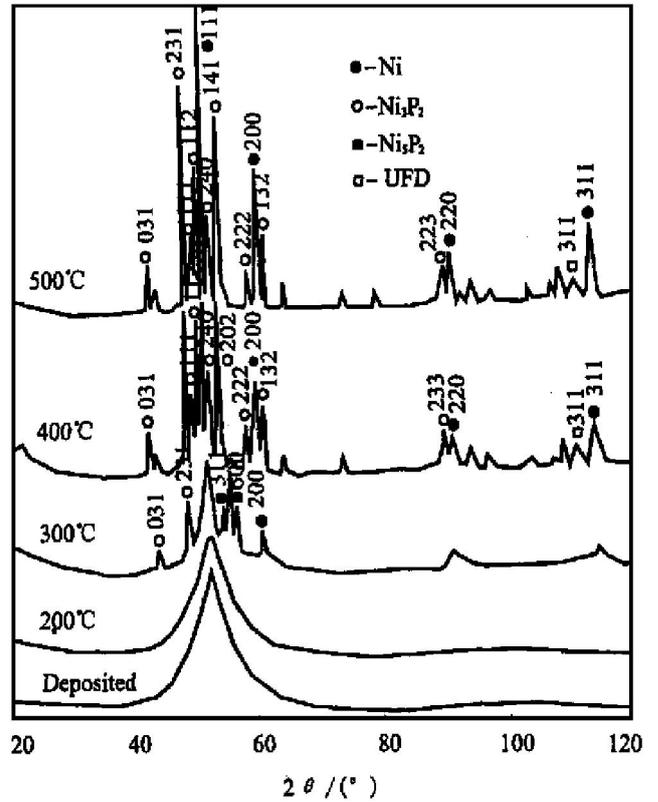


图 2 Ni-P-UFD 的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of Ni-P-UFD prepared with various temperatures

粒长大，使得衍射峰变得更加尖锐。

2.2 晶化温度及晶化激活能

2.2.1 晶化温度

图 4 所示为升温速率等于 10 °C/min 时，Ni-P 及 Ni-P-UFD 镀层的 DSC 曲线，由图可见，两种镀层连续升温时在高于 300 °C 均出现一个放热峰，与 X 射线衍射分析的结果对照，可以认为这就是晶化的相变峰，根据峰的位置，可得到相应升温速率下晶化的起始温度及峰值温度。表 1 为采用不同升温速率时，两种镀层的晶化起始及终止峰值温度。由表可见，随升温速率提高，两种镀层的晶化温度均向高温方向移动；在相同的加热速率下，Ni-P-UFD 镀层的晶化起始温度均低于 Ni-P 镀层，在对其它复合粒子的研究中，也曾得到类似的结论，文献 [11] 认为，复合粒子加入使晶化起始温度降低是由于复合粒子加入后，会吸附大量的 H⁺，使参与反应的 H⁺ 浓度降低，根据 Gutzeit 理论，自催化反应中的 H⁺ 浓度降低，镀层 P 含量下降，从而导致镀层晶化倾向增加，晶化起始温度降低。但能谱分析结果表明，本次研究的两种镀层的 P 含量几乎是一样的，Ni-P 镀层 P 含量为 16.61%，Ni-P-UFD 镀层 P 含量为 16.77%；另一方面，如果复合粒子吸附了大量的 H⁺，复合粒子表面的 ζ 电位应为正值，

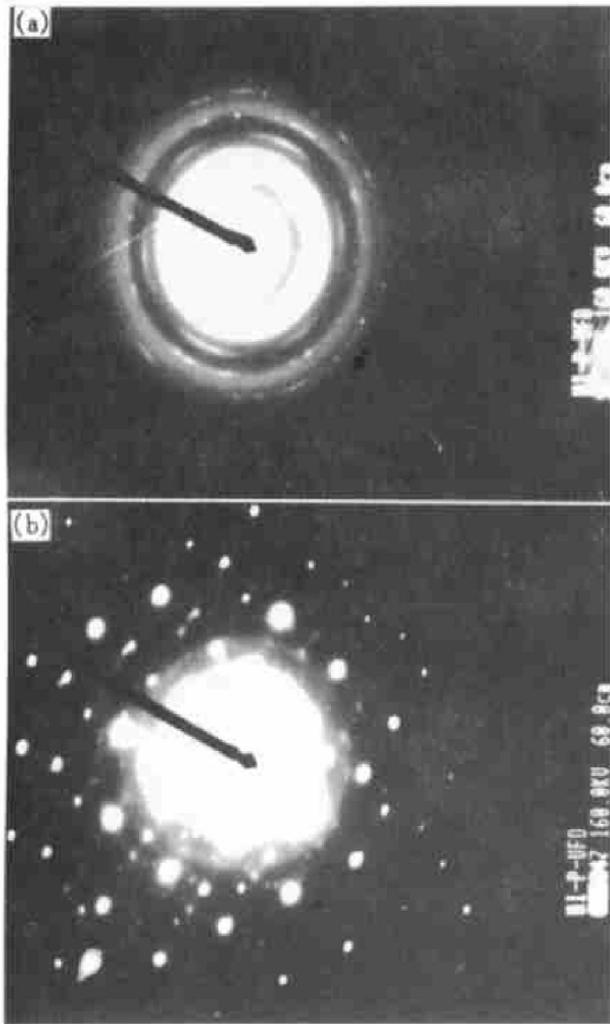


图 3 Ni-P-UFD 的透射电镜电子衍射谱
Fig. 3 TED patterns of Ni-P-UFD
(a) —Deposited; (b) —500 °C, 1 h

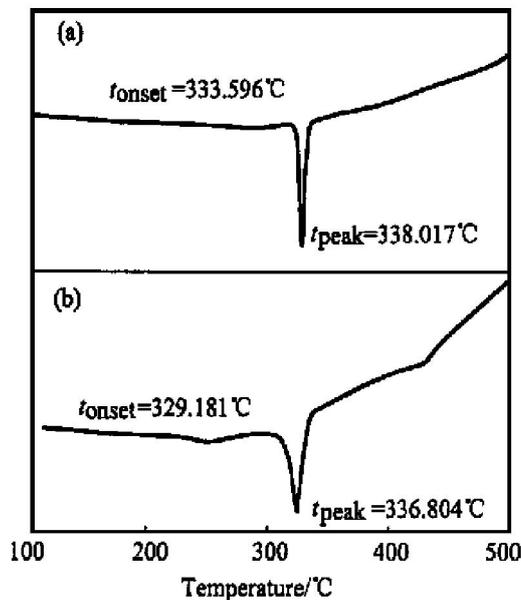


图 4 两种镀层升温速率 10 °C/min 下的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of two coatings
under 10 °C/min
(a) —Ni-P coating; (b) —Ni-P-UFD coating

但我们测定的 UFD 在镀液中的 ζ 电位近似为 0。

表 1 两种镀层在不同升温速率下的特征温度

Table 1 Characteristic temperatures of two coatings under different heating rates

Heating rate / (°C·min ⁻¹)	Ni-P		Ni-P-UFD	
	<i>t</i> _{onset} / °C	<i>t</i> _{peak} / °C	<i>t</i> _{onset} / °C	<i>t</i> _{peak} / °C
5	325.1	329.6	320.6	329.8
10	333.6	338.0	329.2	336.8
20	341.4	345.7	338.3	346.0
40	351.1	355.5	345.9	354.1
80	359.5	364.5	353.4	361.7

这表明复合粒子降低晶化起始温度可能不是上述原因, UFD 的存在可能并未改变镀层的 P 含量, 但在非晶合金的晶化形核过程中, 部分细小的 UFD 颗粒可能成为晶化非均匀形核的核心从而起到促进晶化开始、降低晶化温度的作用。

但是, 对比两种镀层的晶化峰值温度可见, UFD 的存在虽然可以降低晶化起始温度, 但几乎不降低晶化峰值温度, 在相同的升温速率下, 说明 Ni-P-UFD 镀层晶化所需时间比 Ni-P 镀层长。由此可知, UFD 的加入虽然可以促进晶化的开始, 但它对晶化却可能产生阻碍作用, 从而使得镀层晶化时间延长。非晶合金的晶化过程是一个形核和长大的过程, 晶核形成后, 通过不断的扩展连接至形成晶体, UFD 作为一种异相粒子, 在晶化形核时, 少量尺寸满足要求的粒子可能成为晶核, 起到促进晶化开始, 降低晶化温度的作用, 但其它的颗粒在晶核长大时, 可能阻碍了晶化微区的相互连接, 从而延缓了晶化的过程, 使晶化时间延长。

2.2.2 晶化激活能

亚稳非晶态向晶态转变需要一定的激活能, 以使亚稳原子受激后成为稳态原子, 这一激活能即晶化激活能, 是亚稳合金稳定性的一个标志。计算非晶合金晶化激活能的方法有多种, 如 Ozawa 法、Arrhenius 法、Kissinger 法等, Kissinger 峰移法由于计算结果精度高, 最为常用。根据 Kissinger 峰移法^[12], 非晶合金晶化激活能应满足下列方程式

$$\ln(T_m^2 / \Phi) = \Delta E / RT_m + C$$

式中 ΔE 为晶化过程激活能 (kJ/mol), Φ 为升温速率 (°C/min), T_m 为晶化特征温度, R 为气体常数, C 为晶化体积分数。

$\ln(T_m^2 / \Phi) - 1/T_m$ 应为一一直线图, 其斜率为 $\Delta E/R$, 由此可算出晶化激活能。将不同升温速率下的起始温度 T_{onset} 和峰值温度 T_{peak} 做 $\ln(T_m^2 / \Phi) - 1/T_m$ 图, 经回归处理得图 5, 由直线斜率得 Ni-P 镀层的晶化激活能 $\Delta E = 239.0$ kJ/mol, Ni-P-

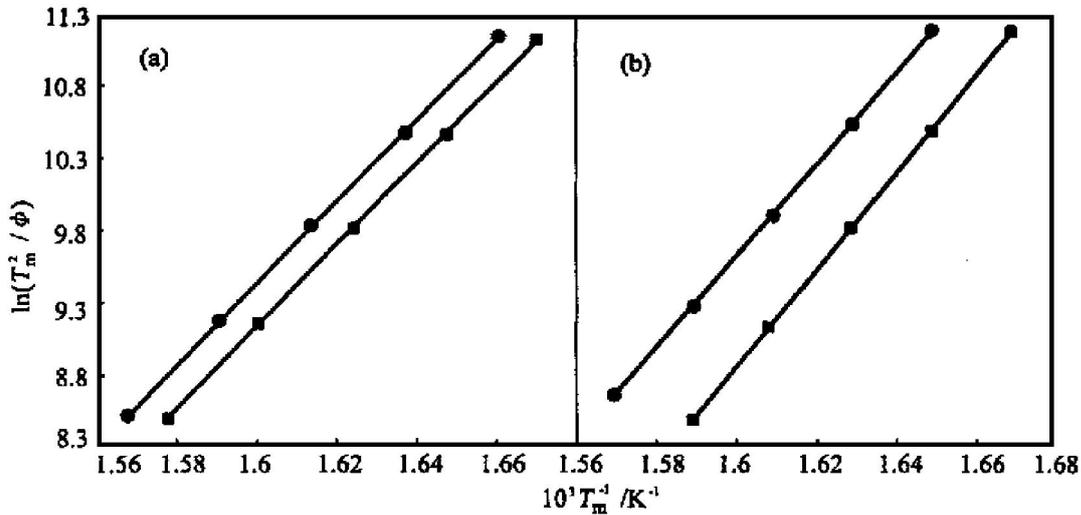


图5 两种镀层的 $\ln(T_m^2/\Phi) \sim 1/T_m$ 图

Fig. 5 Relationship between $\ln(T_m^2/\Phi)$ and $1/T_m$ of two coatings

(a) —Ni-P coating; (b) —Ni-P-UFD coating

UFD 镀层的晶化激活能 $\Delta E = 268.2 \text{ kJ/mol}$ 。对于非晶合金来说，晶化激活能定量地表征了合金晶化的难易程度，也是非晶合金稳定性的表征。因此，Ni-P-UFD 镀层的晶化激活能高于 Ni-P 镀层，说明 UFD 加入后，使 Ni-P 镀层更加稳定，Ni-P-UFD 镀层与 Ni-P 相比，更难晶化。

3 结论

1) Ni-P-UFD 镀层晶化最终稳定相为 Ni 和 Ni_3P ，晶化过程中出现亚稳相 Ni_5P_2 ，亚稳相在后续热处理中转变为稳定相。

2) Ni-P 镀层与 Ni-P-UFD 镀层晶化温度约 $320 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ，升温速率增加，晶化温度升高。在相同加热速度下，Ni-P-UFD 复合镀层的起始晶化温度低于 Ni-P 镀层，但峰值温度相近，即复合镀层晶化所需时间比 Ni-P 长，说明 UFD 的加入可能会促进晶化形核，但对随后的晶化过程可能又有一定的阻碍作用。

3) 用 Kissinger 方法进行晶化动力学计算，得出 Ni-P 镀层晶化激活能 $\Delta E = 239.0 \text{ kJ/mol}$ ，Ni-P-UFD 镀层的晶化激活能 $\Delta E = 268.2 \text{ kJ/mol}$ ，由此说明，UFD 加入后使非晶镀层的稳定性增加，与 Ni-P 镀层相比，Ni-P-UFD 镀层更难晶化。

[REFERENCES]

[1] LI Shen tao (李深涛), SITU Min (司徒敏), LI Zhi hui (李志辉), et al. 化学镀 Ni-P 合金的热处理复合强化

[J]. Metal Heat-treatment(金属热处理), 1997(1): 39 - 42.

[2] ZHANG Y Z, WU Y Y, YAO M. Characterization of electroless nickel with low phosphorus [J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17(4): 37- 40.

[3] YU Kun(余 琨), SHI Zhi xiang(施智祥). 金刚石颗粒强化银基复合镀层 [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(增 1): 198- 204.

[4] HU Xin guo(胡信国). 化学镀镍的发展前景 [J]. Electroplating & Finishing(电镀与精饰), 1995, 17(3): 3- 4.

[5] ZHU Cheng-yi(朱诚意), GUO Zhong-cheng(郭忠诚), LIU Zhong-hua(刘中华). 国内复合镀层最新进展及应用 [J]. Electroplating & Pollution Control(电镀与环保), 1998, 18(1): 3- 7.

[6] ZHANG Xin-yi(张信义), DENG Zong-gang(邓宗钢). 热处理对 Ni-P-金刚石复合镀层结构及性能的影响 [J]. Hot-working Technology(热加工工艺), 1996(3): 32- 33.

[7] Makhsoos E V, Thomas E L, Toth L E. Electron microscopy of crystalline and amorphous Ni-P electrodeposited films: in-situ crystallization of amorphous solid [J]. Metallurgical Transactions, 1978, 9A(10): 1449- 1460.

[8] LU K, WANG J T. A micromechanism for crystallization of amorphous alloys [J]. Journal of Crystal Growth, 1991, 112(3): 525- 530.

[9] CHEN Peng-wan(陈鹏万), YUN Shou-rong(恽寿榕), HUANG Feng-lei(黄风雷). 爆轰合成超细金刚石的性质及应用 [J]. Superhard Materials & Engineering(超硬材料与工程), 1997(3): 1- 5.

- [10] WU Yu-cheng(吴玉程), DENG Zong-gang(邓宗钢). 非晶态 Ni-P-SiC 涂层的沉积机理与特性研究 [J]. Functional Materials(功能材料), 1998, 29(3): 324-326.
- [11] GUO Yi-cheng(郭贻诚), WANG Zheng-xi(王震西). Amorphous State Physics(非晶态物理学) [M]. Beijing: 科学出版社, 1984. 151.
- [12] YU Bo-ling(于伯龄), JIANG Jiao-dong(姜胶东). Practical Thermal Analysis(实用热分析) [M]. Beijing: 纺织工业出版社, 1988. 138.

Crystallization of Ni-P-ultrafine diamond(UFD) composite coating

XIE Hua^{1, 2}, CHEN Wen-zhe¹, QIAN Kuang-wu^{1, 2}

(1. Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

2. Department of Mechanics, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

[Abstract] Electroless Ni-P composite coating was deposited using Ultrafine Diamond(UFD). The effects of UFD on crystallization temperature and the activation energy of crystallization of the coating were investigated. The results show that the amorphous Ni-P-UFD composite coating crystallizes during heat treatment, the stable phase resulted from crystallization are Ni₃P and Ni, and a metastable phase, Ni₅P₂, may appear during crystallization, while it transforms to stable phase by heat treatment. Under the same heating rate, the crystallization temperature of Ni-P-UFD composite coating is lower than that of Ni-P coating, while the peak temperature of the two electroless coating are well-matched. The crystallization activation energy of Ni-P-UFD is higher than that of Ni-P coating, which means the composite coating is stabler than Ni-P coating and the Ni-P-UFD coating is more difficult to crystallize than Ni-P.

[Key words] composite coating; crystallization; microstructure; activation energy

(编辑 黄劲松)