

不同成分 NiFeP 镀层的结构和性能^①

高诚辉 周白杨

(福州大学材料研究所, 福州 350002)

摘 要 通过现代测试技术研究了不同成分电沉积 NiFeP 合金的结构、热稳定性、磁性和耐磨性。研究表明, NiFeP 镀层中含磷量增大, 镀层从晶态 $\rightarrow$ 晶+非晶态 $\rightarrow$ 非晶态, 结构缺陷随之增多, 表面圆顶状物尺寸变小; 并且推迟了晶化稳定相的析出和再结晶, 含铁量增大, 镀层硬度, 耐磨性和晶化温度均提高, NiFeP 镀层的热稳定性和耐磨性优于 NiP 镀层。成分对 NiFeP 合金的磁性有明显的影响。

关键词 成分 NiFeP 镀层 非晶合金 结构 性能

非晶合金镀层的最早研究关系于电镀 NiS 合金, 可追溯至 1930 年以前^[1]。50 年代初在电镀和化学镀时也获得了 NiP 非晶合金。由此, 非晶合金的开发和理论研究逐渐引起众多研究者的兴趣。非晶镀层的应用也不断增加, 如 NiP 合金, 已广泛用于汽车^[2]、飞机、计算机、电子、机械、食品和石油工业等^[3]。作为一种功能电镀层, 为了适应于多用途及节约镍材, 我们用电沉积方法开发研究了 NiFeP 非晶镀层。本文主要研究 NiFeP 镀层成分对镀层结构, 表面形貌, 热稳定性, 磁性和耐磨性的影响。

1 实验方法和条件

镀液以 NiSO₄, FeSO₄ 和 NaH₂PO₂ 为主盐, pH= 1.5, θ = 60 °C, 电流密度 D_k = 10A/dm²。镀层成分用化学分析法测定, NiP 合金的电镀工艺引自文献[4]。

结构分析在日本理学 D/max-rB X 射线衍射仪上进行。CuK α 辐射, 石墨单色器分光, 管压 50kV, 管电流 150mA, DS= 1, SS= 1, RS= 0.3mm。扫描速度 2°/min; 结构缺陷用

本征 Ge 能谱仪 (⁸⁵Sr514keV 下 FWHM= 1.1keV) 测量 511keV 湮没辐射的 Doppler 展宽。展宽线形用 S 参数表征; 表面形貌在日本日立 X-650 扫描电镜上观察, 拍摄。

用美国 Dupont1090 热分析仪测定 NiP 和 NiFeP 非晶合金层的 DSC 曲线, 从室温到 550 °C, 加热速率为 10 °C/min, Ar 气保护连续加热。磁性在 CL-1 型直流磁特性仪上测量。摩擦磨损试验是在济南试验机厂产的环块试验机上进行。环为中频淬火的 45 钢, HRC57。Ra= 0.6 μ m, 速度为 1m/s 块为正火 45 钢沉积 NiFeP 合金, 厚 100 μ m。20# 机油润滑, 3~4 滴/min。载荷 270N, t = 1h。显微硬度在国产 71 型显微硬度计上测定, 载荷 50g。

2 试验结果和分析

2.1 镀层含磷量对结构的影响

图 1 为不同含磷量 NiFeP 镀层的 X 射线衍射图形。含磷 7.0%~15.0% 的镀层, 衍射峰只出现一个, 2θ 约 44.6°, 具有非晶态合金的衍射花样; 而含磷 5.8% 时, 还出现面心立方 FeNi 固溶体的 (111), (200) 和 (220) 晶面的

^① 福建省自然科学基金资助(E92005) 收稿日期: 1996-01-22; 修回日期: 1996-05-10 高诚辉, 男, 43 岁, 副教授, 博士

衍射线, 见图 1(b)。这种镀层是处于非晶和 FeNi 晶体两相共存的“混晶”状态。镀液中 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度对 NiFeP 合金镀层的状态及其正电子湮没 Doppler 展宽线形参数 S 的影响见表 1。合金镀层随着含磷量增加逐渐

表 1 含磷量与镀层状态和 S 的关系				
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{g} \cdot \text{L}$	0.5	1.5	4.0	5.0
镀层状态	晶态	晶+ 非晶	非晶	非晶
S	2.85	3.06	3.23	3.32

从晶态 $\rightarrow$ 晶+ 非晶混合态 $\rightarrow$ 非晶态, S 也随之增大, 即镀层中的结构缺陷随含磷量增大而增多。非晶态合金结构缺陷多于晶+ 非晶混合态, 后者的缺陷又多于晶态合金。
镀态下 NiFeP 合金的表面形貌见图 2。其表面呈圆颗粒状突起。随着镀液中 NaH_2PO_2

$\cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加, 合金镀层表面颗粒状突起物逐渐变小, 宏观上表现为镀层表面的光泽度逐渐提高, 但浓度为 6 g/L 的表面光泽却反而变差。

2.2 成分对非晶镀层热稳定性的影响

图 3 为不同成分非晶 NiFeP 合金的 DSC 曲线。在连续加热过程中, $\text{Ni}13.1\% \text{P}$ 非晶镀层分别在 $224, 270, 290, 347, 429^\circ\text{C}$ 发生了五次放热反应。含磷量与其差不多的 NiFeP 非晶镀层的 DSC 曲线却有明显变化, 见图 3(b)。该非晶镀层在连续加热过程中发生了六次放热转变。峰位分别为 $248, 303, 322, 350, 376$ 和 442°C 。 322°C 放热峰在较快加热速率中没出现。由于 Fe 的引入, 每一对应放热峰均向高温方向移动。图 3(c) 合金层含 Fe 较少, 含磷量较高, D 线形状和放热效应类似于图 3

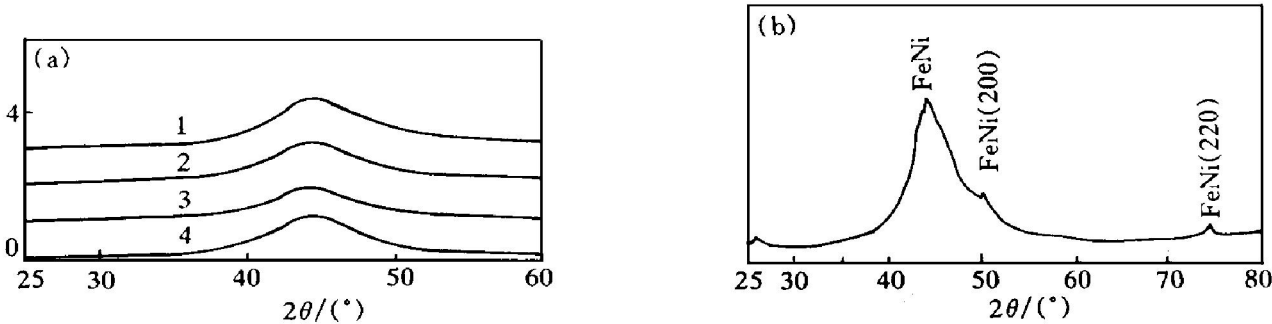


图 1 NiFeP 合金的 X 射线衍射图

(a) —非晶; (b) —混晶
1— $15.0\% \text{P}$; 2— $12.8\% \text{P}$; 3— $10.2\% \text{P}$; 4— $7.0\% \text{P}$

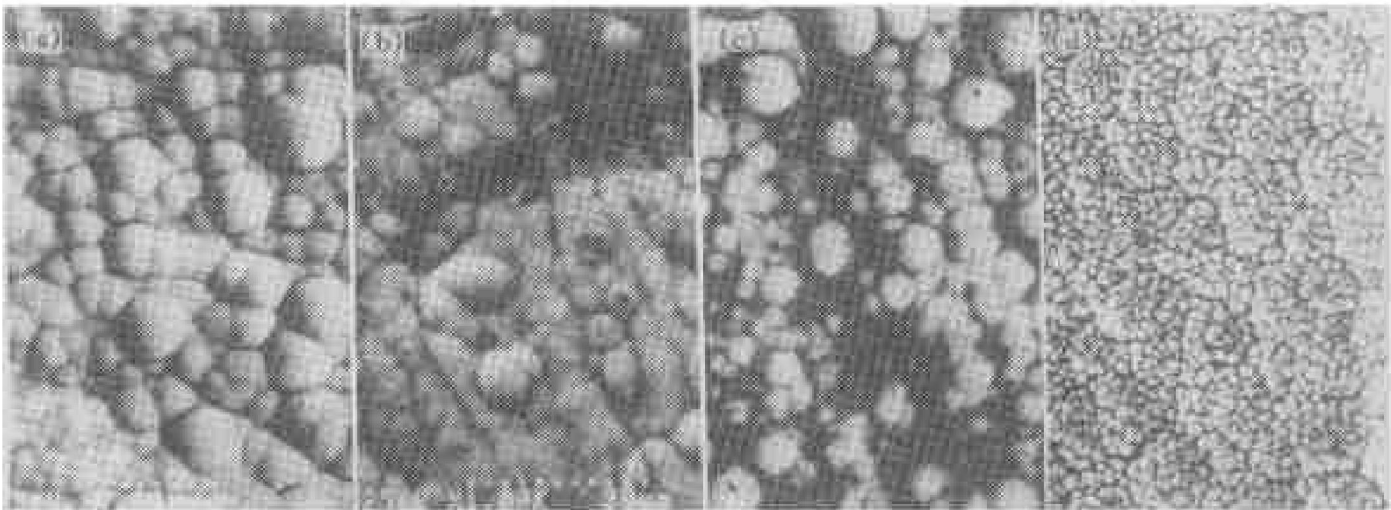


图 2 含磷不同 NiFeP 镀层表面的二次电子象 $\times 1\,000$

(a) — 2 g/L ; (b) — 4 g/L ; (c) — 5 g/L ; (d) — 6 g/L

(a), 五次放热反应的峰值位分别为 242, 270, 301, 384 和 461 °C。

随着镀层中铁含量增加, 晶化温度提高。这与增本健^[5], 黄胜涛等^[6]用急冷法制备的镍铁基非晶合金的结果一致。说明 NiFeP 非晶合金的热稳定性优于 NiP 非晶合金。作为非晶合金使用可适应较高的温度; 晶化后作为表面耐磨层, 晶化温度高可提高零件的使用温度和承载能力。这是 NiFeP 合金的优点之一。对比图 3 的(a)(b)(c), 随着非晶合金中含磷量增加, 前三次放热峰变化不大, 而第四, 第五两次放热峰位明显向高温方向移动。说明 NiFeP 非晶合金中含磷量增加推迟了晶化稳定相的析出和再结晶过程。

2.3 镀层成分对磁性的影响

图 4 为 NiFeP 镀层成分与技术磁性的关系。随着含磷量增加, 镀层的矫顽力 H_c , 剩余磁感强度 B_r 和磁滞损耗 P_h 减小, 近 9.4% 时达最小值, 然后, H_c , B_r , P_h 随含磷量增加而增大; 含磷量为 9.4% 时, 含铁量的变化对 B_r 的影响很小。随含铁量增加, H_c 和 P_h 增大, 含铁量达 9% 后又随之减小。

2.4 镀层成分对硬度和耐磨性的影响

NiFeP 合金层显微硬度和耐磨性随镀液主盐浓度的变化见图 5。从图 5(a) 可以看出, 合金层的显微硬度和耐磨性在 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

浓度为 5 g/L 时出现峰值。浓度小于 5 g/L 时, 镀层的硬度和耐磨性随着浓度增大而提高; 浓度大于 5 g/L 时, 镀层的硬度略微降低, 耐磨性则明显下降。含磷量小时, 镀层的磨痕为沟槽和点蚀坑。随含磷量增加, 沟槽减少, 点蚀坑加大, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 6 g/L 时, 磨痕呈较大块状剥落。这可能是磷含量过大导致镀层脆性增加所引起。

NiFeP 合金层显微硬度与溶液中 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ni})$ 离子浓度比基本上呈线性关系, 见图 5(b)。随着溶液中 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ni})$ 浓度比的增大, 镀层含铁量增加, 镀层的显微硬度和耐磨性提高, 说明磨损过程中显微硬度起主要作用。但当镀层中 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ni})$ 浓度比超过 0.5 时, 电沉积时所获合金镀层的质量明显下降。

在相同的摩擦条件下, 电沉积 Ni9.8% P 合金层的耐磨性为 3.2 mm^{-3} , 镀态下电沉积 Ni23.8% Fe10.2% P 合金层的耐磨性为 9.4 mm^{-3} 。两者含磷量差不多, 而 NiFeP 镀层的耐磨性为 NiP 合金的 3 倍。耐磨性明显高于 NiP 合金。

3 讨论

根据非晶态结构的无规密堆积(DRP)模型, 非晶合金由 Bernal 多面体组成, 原子间隙

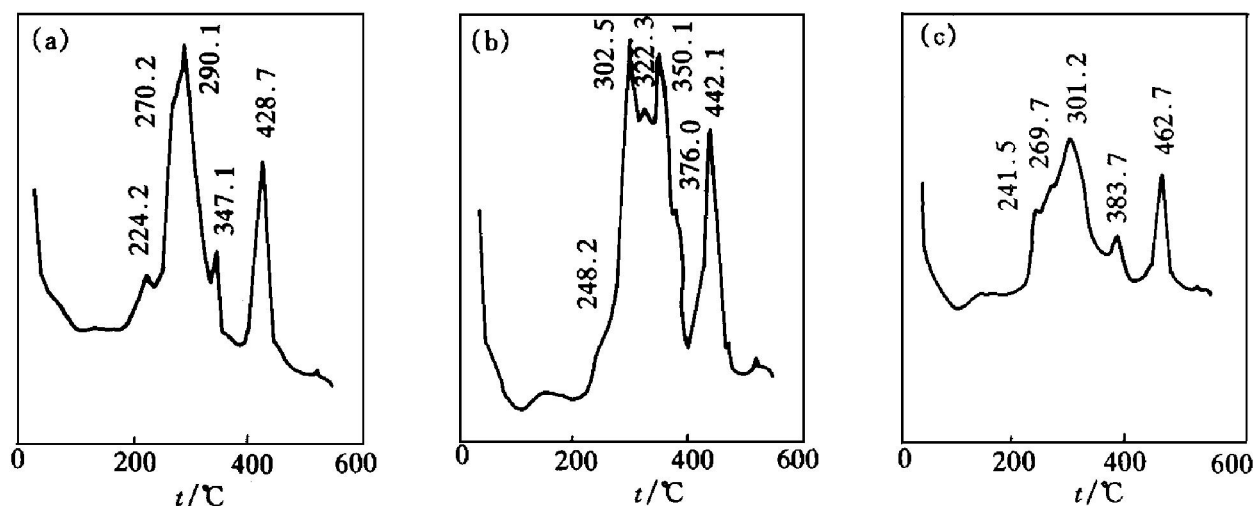


图3 不同成分非晶 NiFeP 镀层的 DSC 曲线

(a) —Ni13.1%P; (b) —Ni7.6%Fe13.7%P; (c) —Ni3.2%Fe14.9%P

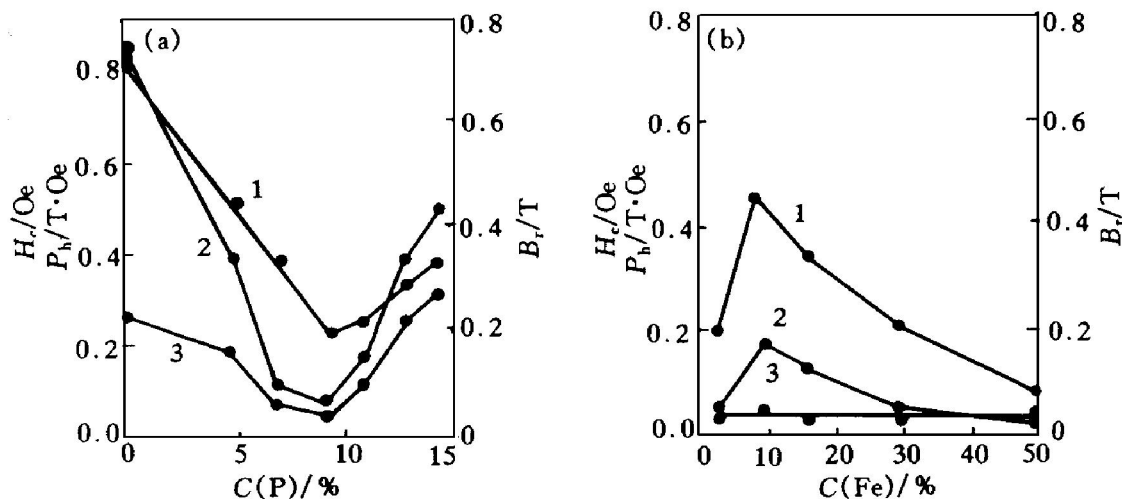


图 4 Ni-Fe-P 镀层成分对磁性的影响

(a)—Fe30% ; (b)—P9.4%

1— H_c ; 2— P_h ; 3— B_r

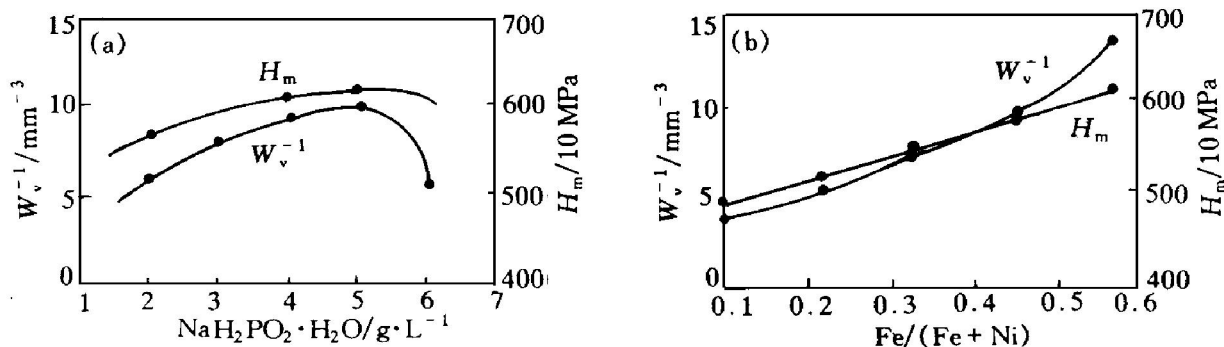


图 5 成分与硬度和耐磨性的关系

(a) — $Fe/(Fe+Ni) = 0.3$; (b) — $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 4g/L

会产生 Bernal 空穴，它们以小于一个原子体积为特征。郁伟中等^[7]对非晶 $Fe_{38}Ni_{40}Mo_4B_{18}$ 合金的研究结果表明，正电子寿命可近似看成一个 150ps 左右的寿命谱和一个约 300 ~ 400ps 寿命谱的叠加。对于 300 ~ 400ps 的寿命谱，参照晶态认为是代表 3 ~ 4 个原子空位大小的较大空洞的湮没。150ps 寿命谱认为是对应于许多尺寸小于晶体单空位的所谓“类空位”型缺陷，即自由体积模型中的自由体积。这两种缺陷在电沉积 Ni-Fe-P 非晶合金中是十分可能存在的。正电子就是在非晶镀层的这两种结构缺陷处被捕获而湮没。晶态镀层中正电子湮没主要发生于空位、位错和晶界等晶体缺陷处。Sadoc 等^[8]根据 Co-P 非晶合金原子偏径向分

布函数的研究结果，认为 Ni-P 非晶合金中不存在相邻的 P-P 原子对。Ni、P 间通过化学作用形成的原子团基本上以 P 为中心。Ni-Fe-P 非晶镀层中，由于 P 与 Ni、Fe 原子间具有较强的化学亲和力，通过化学作用可形成以 P 为中心，周围包裹着 Ni、Fe 的原子团。这种原子团破坏了 Ni-Fe 电沉积时结构的长程有序性。磷含量愈多，镀层的无序度愈大。非晶的含量愈多，产生的结构缺陷也愈多。

矫顽力，剩余磁感强度，磁损耗都是对结构敏感的量。对于微晶体来说，它主要与晶粒的形状，弥散度，位向和相互的分布及点阵畸变有关。当磷含量小于 9% 时，合金处于超细晶 + 非晶的混合态，这时由于非晶合金中原子

为无序密堆,磁各向异性较小,不存在晶界等形成畴壁钉扎的缺陷,表现为非晶态的 H_c , P_h 等较低。因此,随含磷量增加, H_c , P_h 下降;当镀层含磷量在 9% 以上时,合金层处于完全非晶态结构。在非晶态材料中存在的对总矫顽力有贡献的五种钉扎效应中,缺陷微结构造成的体钉扎 $H_c(\sigma)$, 化学短程序成团区 $H_c(\text{so})$ 及局域结构重排的弛豫效应 $H_c(\text{rel})$ 对电沉积 Ni-Fe-P 非晶合金起主要作用。在完全非晶状态下,随着镀层磷含量增加,无序度增加,合金中的结构缺陷也增多。无序度的增加会引起 $H_c(\text{so})$ 和 $H_c(\text{rel})$ 的增大,而结构缺陷增多对畴壁可逆位移的阻滞作用将增大,引起 $H_c(\sigma)$ 的增加。这些均造成总矫顽力 H_c 和磁损耗 P_h 随

着含磷量增加而增大。

参考文献

- 1 Bill B. Zs f krist, 1930, 75: 217.
- 2 DiBari G A. Metal Finishing. 1983, 81: 31.
- 3 Baudrand D W. Plating and Surface Finishing, 1983, 70: 24.
- 4 姜晓霞, 张弦, 林树智. 金属学报, 1986, 22(2): B80.
- 5 增本健. 日本金属学会, 1977, 41: 730.
- 6 黄胜涛, 唐承欢. 武汉大学学报(自然科学报), 1981, (1): 48.
- 7 郁伟中, 顾秉林, 曹必松等. 金属学报, 1986, 22(2): B192.
- 8 Sadoc J F, Dixmier J. Materials Science and Engineering, 1976, 23: 187.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED Ni-Fe-P ALLOYS WITH VARIOUS COMPOSITIONS

Gao Chenghui, Zhou Baiyang

Institute for Material Research, Fuzhou University, Fuzhou 350002

ABSTRACT The structure and properties of the electrodeposited Ni-Fe-P alloys with various compositions were studied by modern testing method. The results showed that the deposit would be from crystalline $\rightarrow$ crystalline+ amorphous $\rightarrow$ amorphous, the structure defect increased and the granular convexities on the deposit surface decreased with the increase of P content, which deferred the emergence and recrystallization of stable phases. The microhardness, wear resistance and thermostability increased with Fe content. The thermostability and wear resistance of the amorphous Ni-Fe-P were superior to the amorphous Ni-P alloy. The composition of Ni-Fe-P coating had an obvious influence on its magnetic properties.

Key words Ni-Fe-P coating amorphous alloy composition structure properties

(编辑 朱忠国)