

Ni-P-金刚石化学复合镀层与钢基的扩散*

谢 华^{1,2)} 陈文哲¹⁾ 钱匡武^{1,2)}

1) 福州大学机械系, 福州 350002

2) 中南工业大学材料学院, 长沙 410083

摘 要 本文采用金相观察、能谱分析、X 射线衍射分析等手段, 着重研究了在中碳钢衬底上施镀的 Ni-P-金刚石复合镀层经中、低温热处理后, 镀层与衬底间的扩散问题。结果表明, 镀件经 200—800 ℃, 各 1 h 的热处理后, 镀层与衬底间发生 Fe、Ni 元素的相互扩散, Fe 元素在镀态时即有扩散现象, 而 P 的扩散很弱, 经 600 ℃, 1 h 热处理后, 由于扩散的影响, 镀层内 Ni 元素呈梯度分布; 镀件经 800 ℃, 1 h 热处理后并空冷, 扩散层中主要形成了 $\gamma(\text{Ni,Fe})$ 相。

关键词 Ni-P-金刚石, 化学复合镀层, 钢基, 扩散

中图分类号 TG111.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0841-04

STUDY ON ELEMENTAL DIFFUSION BETWEEN STEEL SUBSTRATE AND ELECTROLESS COMPOSITE COATING Ni-P-DIAMOND

XIE Hua^{1,2)}, CHEN Wenzhe¹⁾, QIAN Kuangwu^{1,2)}

1) Department of Mechanical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002

2) Institute of Materials, Central-South University, Changsha 410083

Correspondent: XIE Hua, Tel: (0591)9796130, E-mail: xiehua00@fzu.edu.cn

Manuscript received 2000-12-04, in revised form 2001-04-06

ABSTRACT The elemental diffusion between medium carbon steel substrate and electroless Ni-P-diamond composite coating was measured. The results show that the diffusion between the substrate and the coating takes place when the specimens are heat-treated under a low or medium temperature, and sometimes a diffusion layer is formed. Diffusional elements are Ni, Fe and P, in which P diffuses weakly, Fe diffuses strongly and even before heat-treatment Fe can also diffuse. When the specimen was heat-treated at 800 ℃ for 1 h and then air-cooled, the phase $\gamma(\text{Ni,Fe})$ is formed.

KEY WORDS Ni-P-diamond, electroless composite coating, steel substrate, diffusion

利用表面处理技术可在衬底材料上获得沉积层, 在高温加热时沉积层与衬底间会形成一定厚度的扩散层, 从而影响到材料的电化学、机械及电子性能。在电子材料领域, 通常需要控制或避免扩散层的形成, 但在机械行业, 由于扩散层的形成有助于提高沉积层与衬底间的结合力, 扩散层的形成是有利的^[1]。化学镀 Ni 是发展最早、且应用十分广泛的一种表面处理技术。近年来, 在普通化学镀 Ni 的基础上, 通过加入各种不同的硬质惰性粒子发展起来的具有高硬度、高耐磨性的复合镀层受到了人们的关注。在实际应用中, 为进一步提高镀层的性能, 无论是普通镀层还是复合镀层均需经过适当的热处理^[2], 而热处理就会带

来镀层与衬底间扩散的问题。研究发现, 在 190—210 ℃ 热处理 1.5 h, 通过形成扩散层, 可以提高 Al 衬底与其上化学镀 Ni 层的结合力^[3]。因此, 是否发生扩散, 形成扩散层, 成为提高镀层与衬底间结合强度的一个关键因素, 但对于更常见钢衬底上化学镀 Ni 或化学复合镀的问题, 由于普遍认为扩散系数小, 因而对于镀层与衬底间的扩散问题研究很少。本文采用爆轰合成的超细金刚石作为 Ni-P 基化学复合镀层的复合粒子, 研究了这种 Ni-P-金刚石化学复合镀层经热处理后的扩散问题。

1 实验方法

1.1 镀液组成及施镀工艺

本实验采用的金刚石颗粒(纳米级)由北京理工大学提供, 采用炸药爆轰的方法合成, 爆轰高压 $P > 20 \text{ GPa}$, 温度 $T > 3000 \text{ K}$ ^[4]。Ni-P-金刚石化学复合镀液成的

* 福建省科技立项费用资助 K96008

收到初稿日期: 2000-12-04, 收到修改稿日期: 2001-04-06

作者简介: 谢 华, 女, 1972 年生, 讲师, 博士生

分组成如下: NiSO_4 25 g/l, NaPO_2 20 g/l, NaAc 14 g/l, 络和剂适量, 稳定剂适量, UFD 加入量 8 g/l, 温度 86 ± 1 °C, pH 值 4.4—4.6.

施镀工艺为: 金刚石颗粒加入前经活化处理, 采用磁力搅拌. 基底材料为 20 mm × 30 mm 的中碳钢片, 钢片经除油、酸洗后入槽施镀.

1.2 镀件热处理工艺及截面形貌观察

镀件在箱式电阻炉中经 200, 400, 500, 600, 800 °C, 1 h 的热处理, 镀层截面经磨制、抛光后, 用硝酸酒精侵蚀, 在 MM-6 卧式金相显微镜上观察镀层截面形貌.

1.3 扩散层成分及结构分析

用 EPM-810 电子探针 X 射线能谱仪对镀层截面进行成分分析; 对经 800 °C, 1 h 处理的镀件, 表面轻磨后, 用 Rigaku D/max-3C 型 X 射线衍射仪 ($\text{Co } K_{\alpha}$) 测定扩散层的相结构.

2 实验结果与讨论

2.1 扩散层形貌观察及成分分析

图 1 为镀件镀态及经 200, 400, 800 °C, 1 h 的热处理后镀层截面的形貌, 从图中可见, 镀件镀态时及经 200 °C, 1 h 的热处理后没有形成可观察到的扩散层, 但经 400 °C, 1 h 的热处理后, 镀层与衬底的界面处形成了一条很细的白亮带, 说明此时已有扩散层生成, 但此时扩散层很窄, 约为 1 μm ; 继续升高温度, 经 800 °C,

1 h 热处理后镀层与衬底处扩散层增厚, 在光学显微镜下测其厚度约为 8 μm , 如图 2d 所示. 为了进一步说明扩散层的存在, 我们对经 800 °C, 1 h 处理后的镀件截面进行了成分点分析, 结果示于表 1 中. 由表可见, 此时实际发生扩散的区域厚度超过 10 μm , 以衬底作为基准, 离衬底不同距离处的成分分析表明, 随着与衬底距离的增大, Fe 含量逐渐减少, Ni 含量逐渐增加, 呈现出明显的梯度特征, 有力地说明了扩散层的存在. 然而, 由表 1 可见, P 元素的扩散很弱, 在扩散层中含量极少, 只在接近镀层的微区内有少量的扩散发生. 由此说明, 镀层与基底间的扩散主要是 Ni, Fe 元素间的互扩散, P 元素几乎不发生扩散. 这是由于 Ni, Fe 元素的原子半径相近, 相互间容易形成固溶体, 而 P 与 Fe 的原子半径相差较大, P 在 Fe 中的固溶度是很低的, 因而不容易向 Fe 中扩散^[5].

由表 1 可见, Fe, Ni 元素相互间的扩散是很明显的, 当然与此时镀层经受了 800 °C 的较高温处理密切相关, 而截面形貌的观察表明, 经 400 °C, 1 h 的热处理可观察到扩散层, 而低于此温度经 1 h 热处理在金相截面上则观察不到扩散层. 是否低温热处理但就没有扩散发生呢? 为了说明这一问题, 我们对镀件进行了截面线扫描分析, 结果示于图 2. 由图可见, 即使是镀态的镀件, Fe 元素的扩散已经发生, 只是 Ni 没有扩散 (图 2a) 在界面处成分线垂直降落, 这可能与化学镀施镀时的较高温有

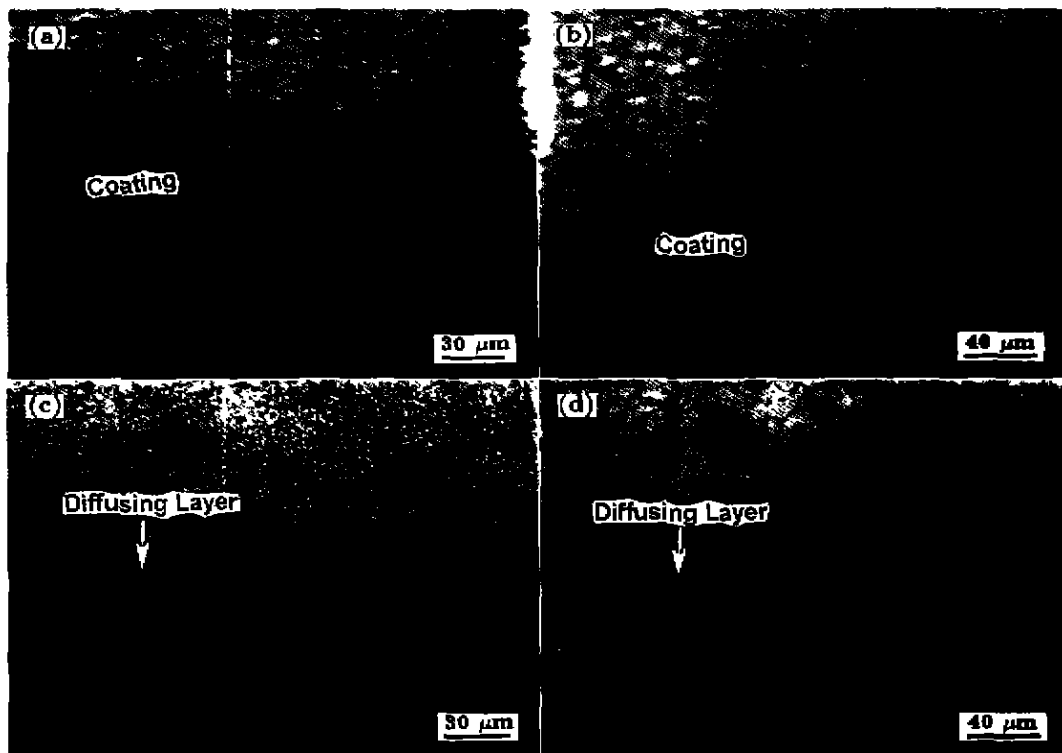


图 1 不同温度热处理后镀层的截面形貌

Fig.1 The cross section micrographs of Ni-P-diamond coating under different heat-treatments
(a) as-plating (b) 200 °C, 1 h (c) 400 °C, 1 h (d) 800 °C, 1 h

表 1 离衬底不同距离处各点的成分 (镀件经 800 C、1 h 热处理)

Table 1 The composition in the diffusion layer at different distances from the substrate (heat-treated under 800 C for 1 h)

Distance from the substrate, μm	Element content mass fraction, %		
	Fe	Ni	P
3	71.52	27.91	0.57
5	56.11	43.40	0.49
7	39.74	59.89	0.37
10	27.87	70.40	1.73

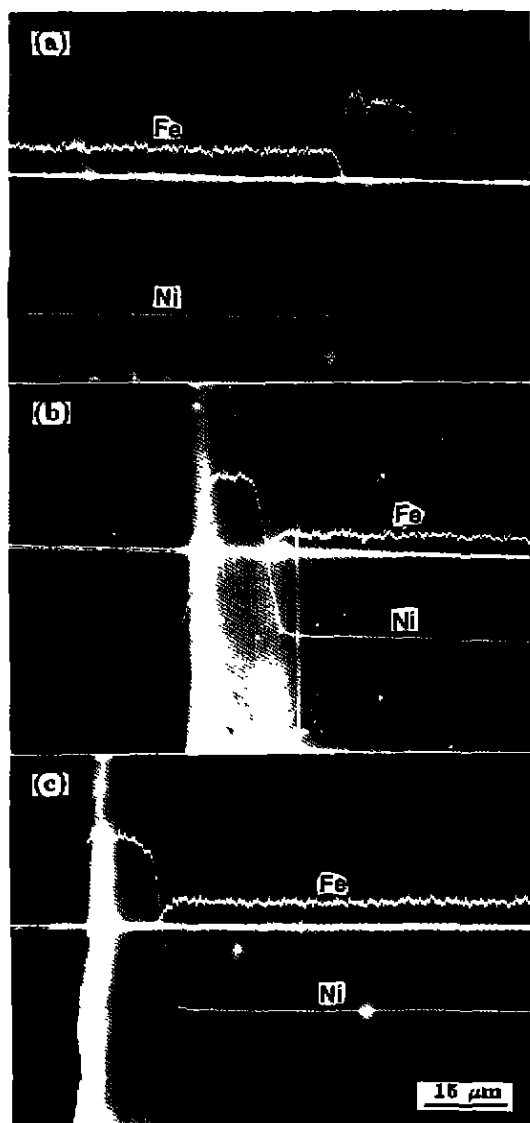


图 2 镀层截面成分线分布

Fig.2 The line-distribution of elements on the cross section of the coatings

(a) as-plating (b) 200 C, 1 h
(c) 600 C, 1 h

关; 而经过 200 C、1 h 的处理后, 不仅存在 Fe 的扩散, Ni 也开始扩散, 这可以从界面处倾斜的线分布特征看出, 但此时镀层内 Ni 的分布基本还是均匀的 (图 2b); 而镀件经 600 C、1 h 的处理后, 不仅加剧了这两种元素的扩散, 并且镀层内 Ni 元素的线分布呈现出明显的坡度特征 (图 2c), 这与表 1 中对经 800 C 处理后的扩散层点分析结果相类似, 这显然是扩散所造成的。

由上述分析可见, 中碳钢衬底上的化学复合镀层与衬底间的扩散是存在的, 主要是 Ni、Fe 元素的扩散, 尤以 Fe 元素的扩散最为显著, 即使是在镀态或 200 C、1 h 的处理也会导致 Fe 的扩散发生, 而 Ni 在镀件经 200 C、1 h 的处理后也开始扩散, 更高温度的处理导致扩散加剧, 并使镀层内 Ni 的分布呈现坡度特征。

2.2 扩散层结构分析

对扩散层的成分分析表明, 扩散层中的元素主要是 Ni 和 Fe, 扩散层中 Ni 含量约 20%—70%。在此基础上, 我们试图分析扩散层的相结构, 考虑到 X 射线的入射深度, 如果扩散层很窄, 扩散层的衍射很弱, 衍射结果受到衬底的影响, 衬底相会成为主要相。为便于研究, 选择经 800 C、1 h 热处理后的镀件, 将其表面轻磨, 露出扩散层, 进行 X 射线衍射分析, 同时对基体也进行了结构分析, 结果示于图 3。由图可见, 镀层与衬底间 Ni、Fe 元素相互扩散主要形成了 $\gamma(\text{Ni, Fe})$ 相, 而衬底相主要是 $\alpha\text{-Fe}$ 。由 Fe-Ni 合金相图^[6]可知, 当 Ni 含量约为 5%—75% 时, 800 C 保温时确可形成 $\gamma(\text{Ni, Fe})$ 相, 但它是一种高温相, 考虑到试样处理时采用空冷, 说明此时 $\gamma(\text{Ni, Fe})$ 相保留了下来, X 射线衍射分析结果与相图分析相符合。

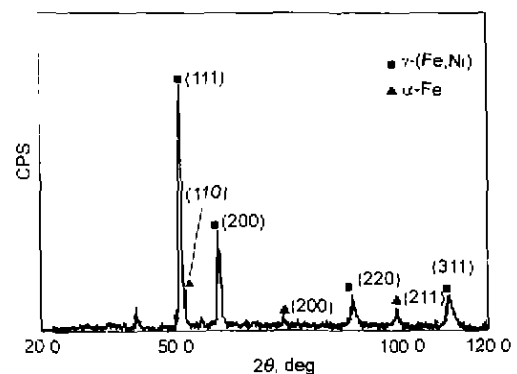


图 3 扩散层的 XRD 图

Fig.3 The XRD diffraction pattern of the diffusion layer after treatment at 800 C for 1 h

3 结论

(1) 在中碳钢基体上施镀的 Ni-P- 金刚石镀层经低、中温热处理后, 镀层与衬底间将发生 Ni、Fe 元素的相互扩散, P 的扩散很弱。

(2) 镀态时 Fe 的扩散已发生, 镀件经 200 ℃、1 h 热处理后, Ni 开始扩散; 400 ℃, 1 h 热处理后开始形成明显的扩散层; 600 ℃, 1 h 热处理后 Ni, Fe 元素的扩散加剧, 并使得镀层内 Ni 的分布呈现梯度特征; 经 800 ℃, 1 h 的热处理所形成的扩散层超过 10 μm。

(3) 经 800 ℃, 1 h 的热处理、空冷后的镀件, 其镀层与衬底间形成的扩散层主要是 γ (Ni,Fe) 相, 与相图分析结果相符。

参考文献

- [1] Lin K L, Lai P J. *J Electrochem Soc*, 1990; 137: 1509
- [2] Yang Xiangui. *Materials Protection*, 1987; 20(3): 31
(杨先桂. 材料保护, 1987; 20(3): 31)
- [3] Wolf Gang R. LuoShoufu transl. *Electroless Nickel Plating* Shanghai: Shanghai Traffic University Press, 1996: 197
(Wolf Gang R 著, 罗守福译. 化学镀镍. 上海: 上海交通大学出版社, 1996: 197)
- [4] Chen P W, Yun S R, Huang F L, Chen Q, Ma F. *Super Mater Eng*, 1997; (3): 1
(陈鹏万, 恽寿榕, 黄凤雷, 陈权, 马峰. 超硬材料与工程, 1997; (3): 1)
- [5] Song W X. *Metallurgy*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1979: 34
(宋维锡. 金属学. 北京: 冶金工业出版社, 1979: 34)
- [6] Yu J Q, YiWZ, Chen B D, Chen H J. *The Constitution Diagrams of Duality Alloys*. Shanghai: Shanghai Press, 1983: 368
(虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 陈宏莹. 二元合金状态图集. 上海: 上海出版社, 1983: 368)