

# 热处理对化学镀薄膜结合强度影响

谢中维 郭薇

(钢铁研究总院 新材料研究所 北京 100081)

**摘要** 利用刮剥式结合强度测量方法,研究了热处理制度对化学镀(NiP和NiB)薄膜结合强度的影响,以及薄膜硬度与结合强度之间的关系.结果表明,化学镀薄膜的结合强度明显地受热处理温度的影响,在200℃热处理后获得最高结合强度.

**关键词** 化学镀薄膜 结合强度 NiP NiB

**学科分类号** TQ153.2

以往对化学镀薄膜的结合强度多采用划痕法测量,其结果只是对薄膜结合强度的一个定性描述<sup>[1,2]</sup>.近年来出现了一种新的薄膜结合强度测量方法-刮剥法<sup>[3,4]</sup>.刮剥法测量薄膜结合强度的原理如图1所示.该方法

的特点有:(1)使用特制的刀具以及预留有无薄膜区的试样,沿基底的对膜/基界面切向加载.在刮剥过程中,刀具沿基底表面切向楔入膜/基界面,使得薄膜沿界面与基底剥离.在这种加载方式下,刀具与薄膜间无直接相互作用.(2)通过测量出单位刃宽刮剥刀具在无薄膜区与基底表面的磨擦能

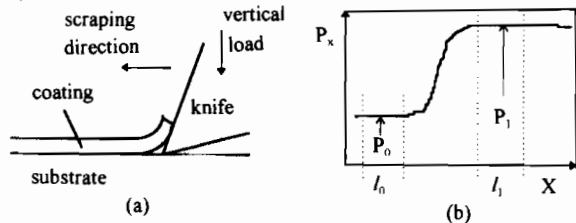


Fig. 1 Adhesion measurement process by scraping method. (a) schematic diagram of the process of scraping test. (b) scraping curve and the calculation of adhesion

$W_0$  以及在有薄膜区的薄膜剥离能量  $W_1$ , 以剥离过程中进入薄膜前后的单位面积耗能之差  $\Delta W = W_1 - W_0 = (\int_{l_1} p_1 dl) / l_1 - (\int_{l_0} p_0 dl) / l_0$  作为薄膜/基底间结合强度的量度.由此可见,由于将基底表面状态、材质特性等的影响 ( $W_0$ ) 从测量结果中消除出去,所以刮剥法所测结果是一个与基底状态无关的膜/基结合强度.本文以刮剥法结合强度测试结果为基础,对两种典型的化学镀(NiP和NiB)薄膜经不同温度热处理后的结合强度变化进行研究,以了解非晶薄膜结合强度与薄膜硬度及微观结构的关系.

## 1 实验方法

研究的非晶化学镀薄膜为 NiP 和 NiB 薄膜. 薄膜制备采用的是标准的化学镀方法, 基片为高速钢, 表面经金相砂纸细磨, 抛光处理, 硬度 HRC65~68. 试样制备过程包括基片的去油、酸洗、表面活化以及化学镀 NiP/NiB 薄膜. NiP 化学镀溶液采用的是次亚磷酸钠、硫酸镍为主盐的常用配方; 而化学镀 NiB 薄膜溶液则采用以氯化镍、乙二胺和硼氢化钠为主盐的碱性溶液镀覆. 膜厚约 10  $\mu\text{m}$ . 镀成的 NiB 薄膜 B 含量为 5wt%. 薄膜在镀覆时, 通过对基片局部区域的遮盖, 得到有小块无薄膜区的样品用于进行刮剥法薄膜结合强度测量. 薄膜在制备完成之后, 使用管式真空热处理炉分别在 200、300、400、500 $^{\circ}\text{C}$  以及 600 $^{\circ}\text{C}$  下进行 30 min 结晶化处理. 采用机械泵+扩散泵真空系统, 热处理真空度为  $2 \times 10^{-5}$  Pa. 硬度测量使用的是显微硬度计, 努式(Knoop)压头, 载荷 10g. 薄膜结合强度使用的是自制的 GB-1 型全自动刮剥式薄膜结合强度测量系统. 刮剥刀刃宽 1 mm, 前后角均为 15 $^{\circ}$ , 刮剥速度 0.02 mm/s, 法向预载荷 65 N. 薄膜热处理前后的结晶化状态使用 IBM-APD10 型 X 射线衍射仪进行测量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiP 薄膜

NiP 薄膜的硬度以及结合强度随热处理温度的变化情况如图 2 所示. 而薄膜内部结晶化以及析出相变化情况则可用 X 衍射曲线图表示如图 3.

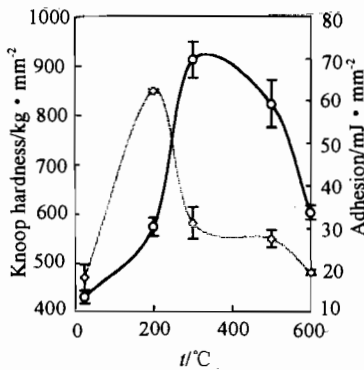


Fig. 2 Change of the adhesion and hardness of NiP coating with the heat treatment temperature  
◇ adhesion of the coating, ○ hardness

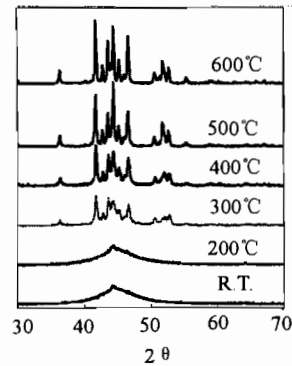


Fig. 3 x-ray diffraction curves of NiP coatings

由图中可见, NiP 薄膜结合强度以及硬度随热处理温度和组织的变化可分为三个区间: 在室温与 200 $^{\circ}\text{C}$  区间, 薄膜硬度出现较小幅度的增高, 但结合强度却由于热处理温度的提高而出现跃升, 取得了结合强度的最高值, 而此时由于未达到 NiP 晶化的临界温度, 薄膜的组织与镀态相比没有明显的变化, 仍然保持为非晶/微晶态; 当温度升高到 300 $^{\circ}\text{C}$  时, 薄膜的组织迅速发生结晶化过程, 以及出现  $\text{Ni}_2\text{P}$ 、 $\text{Ni}_3\text{P}$  等相的析出, 对应的薄膜硬度出现较大幅度的升高, 而结合强度却反而由其峰值强度急剧跌落下来; 当热处理温度达到 400 $^{\circ}\text{C}$  以上时, 薄膜组织的结晶化过程进入到稳定发展阶段, 析出相开始粗化, 硬度也随之持续下降, 而结合强度却在一定的温度范围内保持在一个较为稳定的水平, 只是在热处理温度达到 600 $^{\circ}\text{C}$  后才开始进一步降低.

由以上 NiP 薄膜的结合强度与组织结构、硬度的关系可见, NiP 薄膜的结合强度及硬度或组织结构明显受热处理温度的影响. 在总体上, 两者都随热处理温度的升高表现出一种单峰型的变化曲线. 结合强度峰对应于 200℃ 热处理温度, 此时薄膜微观组织尚未开始明显的结晶化过程, 薄膜中发生的主要是内应力和膜内氢气的消除过程. 考虑到加热时间很短, 其中内应力消除过程应为主要过程. 而与之相对应, 硬度峰却在薄膜结晶化开始之后才出现. 这表明, NiP 薄膜的结合强度的增加并不是膜内组织结晶或相析出所致, 而是与薄膜的内应力状态变化有关. 薄膜的结晶和化合物析出相反而会导致结合强度的下降.

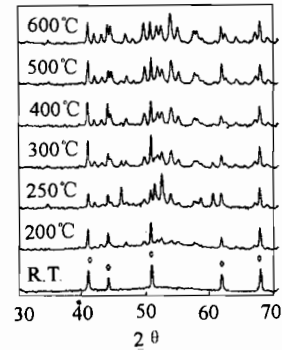
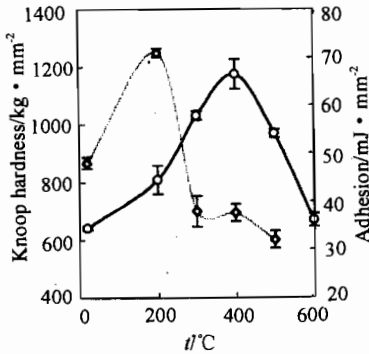


Fig. 4 Change of the adhesion and hardness of NiB coating with the heat treatment temperature  
◇ adhesion of the coating, ○ hardness

Fig. 5 X-ray diffraction curves of NiB coatings

## 2.2 NiB 薄膜

NiB 薄膜硬度、结合强度与热处理温度关系如图 4 所示. 薄膜内组织状态和析出相变化情况则可用 X 衍射曲线图表示于图 5. 与 NiP 薄膜的情况相似, 同为 Ni 基非晶/微晶薄膜的 NiB 薄膜, 也表现出了类似的硬度、结合强度关系. 不同的只是, NiB 薄膜镀态硬度较高、硬度增加的速率更均匀; 由于晶化起始温度的提高, NiB 薄膜的硬度峰值对应温度或薄膜组织结晶化温度提高到了 300℃ 以上, 而且 NiB 薄膜在取得峰值硬度后, 又很快跌落下来. 尽管镀态硬度、结合强度的数值不同、起始晶化温度不同, 但与 NiP 薄膜一样, NiB 薄膜也在 200℃ 处理后取得最高结合强度, 然后在 300℃ 处理又急剧下降到一个“稳定”的结合强度值. 虽然 NiB 薄膜的这一“稳定”结合强度值略高于 NiP 薄膜, 但对于经过 500℃ 以上温度处理的薄膜样品, 两者最终取得的是基本相同的硬度及结合强度. 在薄膜晶化后, 结合强度随薄膜的硬度而变化, 即硬度的提高也对应于结合强度的增加, 但增加的幅度较小.

除了所含成分(P 或 B)、薄膜晶化起始温度、硬度等略有不同外, NiB 实为与 NiP 同类的薄膜体系, 二者对同样的基底材料(高速钢)应按同一结合机理相结合, 表现出同样的与热处理温度的关系. 根据以上对 NiP、NiB 的测量可知, 薄膜结合强度随处理温度的变化关系, 以 300℃ 为界可以分成两个不同的区域: 300℃ 以下的未晶化区和 300℃ 以上的晶化区.

在未晶化区, 对 NiP、NiB 薄膜体系, 不论薄膜的晶化起始温度以及相对应的硬度变化如何, NiP、NiB 均在 200℃ 处理后取得其最高结合强度, 而且由 X 射线衍射分析结果, 此时薄膜内部基本没有发生明显的晶化. 这一事实表明, 在非晶/微晶条件下, 仅仅通过降低薄膜内应力就可以较大幅度地提高 NiP、NiB 薄膜的结合强度. 处理温度提高到 200℃ 以上时, 由于薄膜内

部组织晶化过程的启动,结合强度急剧下降.这表明,低内应力和非晶/微晶组织结构是 NiP/NiB 薄膜获得高结合强度的条件,但此时薄膜的硬度并不高.

在薄膜晶化并达到峰值硬度后,结合强度表现出与薄膜硬度的相关性,即薄膜硬度升高,结合强度也提高,但结合强度的变化幅度很小,因而在总体上薄膜结合强度基本维持在一个较为稳定的水平上.作者认为,这与析出化合物相引起的薄膜脆化有关.薄膜脆化导致在薄膜受力时,只需消耗较少的能量就可以使薄膜破坏、剥落,使得结合强度降低,而此时薄膜的脆化情况与析出相分布、尺寸、硬度有关.当热处理温度达到足够高、析出相出现显著的聚集长大以及薄膜脆化作用降低后,两种薄膜的结合强度以及硬度趋于一致.

### 3 结束语

根据微观结构是否发生了结晶化,非晶/微晶的 NiP、NiB 薄膜结合强度表现出两种不同的依赖关系.非晶/微晶薄膜中,结合强度与薄膜硬度无关,主要受薄膜内应力的影响.对非晶/微晶薄膜的低温热处理(如 200℃)可以显著提高结合强度,而不影响薄膜的硬度等,而薄膜的结晶化则将显著降低薄膜的结合强度.薄膜发生晶化后,结合强度在较大的温度区间都维持在一个基本稳定的、较低的强度值,硬度或微观结构变化只有较小的作用.由此可见,低的内应力和非晶/微晶组织结构是薄膜获得高结合强度的基本条件,而高的硬度或结晶态的组织结构则多对应于较低的结合强度.所以,在对结合强度有较高要求的应用场合,推荐采用低温(200℃)去应力/除氢热处理,而在那些对结合强度要求不高、但要求高硬度的应用中,则可以在较大的温度范围内选择处理温度以获得需要的硬度,同时又不会对结合强度有过大的影响.

#### 参考文献

- 1 Bull S J. Surf. Coat. Technol., 1991, 25:50
- 2 Frey N, Mettraux P, Zambelli G, Landolt D. Surf. Coat. Technol., 1994, 167:63
- 3 Murakawa M, Takeuchi S. Thin Solid Films, 1989, 181:443
- 4 谢中维,朱静. '94 秋季中国材料研讨会论文集, I 1994, 123

## EFFECT OF HEAT TREATMENT ON ADHESION OF NICKEL ELECTROLESS COATINGS

XIE Zhongwei, GUO Wei

(Central Iron and Steel Research Institute, Institute of Advanced Materials, Beijing, 100081)

**ABSTRACT** The effects of the heat treatment and coating hardness on the adhesion of electroless nickel coatings, NiP and NiB, have been evaluated by the scraping method. It was found that the adhesion of the electroless nickel coatings (NiP and NiB) was intensely affected by the heat treatment. The highest adhesion was obtained after the heat treatment at 200℃ 1 h, and then the adhesion rapidly decreased with increasing the heat treatment temperature. It was also found that the adhesions was mainly related to the chemical compositions, microstructures and internal stresses of the electroless nickel coatings. The coatings with the amorphous microstructures and low internal stresses usually have a higher adhesion, comparing to the coatings with crystalline structures.

**KEY WORDS** electroless nickel coating, Adhesion, NiP, NiB