

## 热处理对化学沉积 Ni-Fe-P 合金性能的影响\*

王森林<sup>1,3</sup>章 勇<sup>2</sup>吴辉煌<sup>3</sup><sup>1</sup> 华侨大学材料科学与工程学院; <sup>2</sup> 华侨大学信息科学与工程学院, 泉州 362021;<sup>3</sup> 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 采用 DSC 和 XRD 研究了化学镀 Ni-Fe-P 合金的晶化行为和结构。结果表明, 镀态合金呈非晶结构, 367.6 °C 下热处理出现亚稳态 Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (P<sub>3</sub>) 和 Fe-Ni (Im3m), 499.2 °C 下热处理进一步晶化为稳定的 Ni<sub>3</sub>P (I-4) 和 FeNi<sub>3</sub> (Pm3m)。采用磁性能实验和在 w = 3.5% 氯化钠溶液浸泡实验以及阳极极化实验研究了热处理对镀层磁性能和耐腐蚀性的影响。结果表明, 该镀层在镀态时几乎没有磁性, 随着退火温度的升高, 磁性能不断提高。400 °C 以后, 镀层的饱和磁化强度和矫顽力随着退火温度升高而急剧上升。浸泡实验和阳极极化实验结果均表明镀态镀层比经热处理后的镀层在 w = 3.5% 氯化钠溶液中具有更好的耐腐蚀性, 但是它们的阳极极化行为不同。

**关键词:** 化学沉积, Ni-Fe-P, 合金, 热处理, 性能

**中图分类号:** O646

Ni-Fe-P 合金具有磁性能, 可望用于信息存储材料和磁屏蔽材料。用化学沉积方法获得的 Ni-Fe-P 镀层具有厚度均匀、能耗低和操作简便等特点。王玲玲<sup>[1-3]</sup>在以硼酸为缓冲剂酒石酸钠为络合剂的体系中化学沉积 Ni-Fe-P 合金, 研究了它的结构、显微硬度和磁性。本工作则用 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 为缓冲剂, 柠檬酸钠为络合剂, 在弱碱性体系中化学沉积 Ni-Fe-P 合金, 在研究该合金的制备工艺、沉积时铁的作用及其电化学机理、镀层的组成与结构、晶化行为和镀层的某些性能的基础上<sup>[4-6]</sup>, 考察该镀层的晶化行为和表面形貌并重点研究了热处理对镀层磁性能、显微硬度和耐腐蚀性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 Ni-Fe-P 合金镀层的制备

实验所用化学沉积 Ni-Fe-P 合金镀液组成及操作条件为, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.07 mol·L<sup>-1</sup>, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.03 mol·L<sup>-1</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.5 mol·L<sup>-1</sup>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.3 mol·L<sup>-1</sup>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0.2 mol·L<sup>-1</sup>; 镀液 pH 8.0, 实验温度 (90 ± 0.5) °C, 载重量 60 cm<sup>2</sup>·L<sup>-1</sup> (基体表面积除以镀液体积)。镀液用分析纯试剂和蒸馏水配制, pH 值用质量分数为 10% 的 NaOH 溶液调节。试样经打磨抛光, 除油、酸洗、活

化后再进行化学镀。基体为 17 mm × 18 mm × 3 mm 的低碳钢片 (A3 钢)。

### 1.2 测试方法和仪器

在低碳钢片上镀覆 1.0 h 后的镀层经 X 射线散射能谱 (ISIS-300) 分析其组成 (原子分数) 为, Ni 68.6%, Fe 9.6%, P 21.8%。镀层表面形貌用扫描电镜 (LEO-1530) 观察。差示扫描量热 (DSC) 用美国 TA 公司生产的 SDT-2960 型差热-热重分析仪, 氩气保护, 升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>; 样品用上述镀液镀覆在不锈钢上, 然后机械剥离下来。镀层的热处理在真空炉中进行, 保温 1.0 h。XRD 实验在 D/max-rc 转靶 X 射线衍射仪上进行, 扫描速率 8(°)·min<sup>-1</sup>, Cu K<sub>α</sub> 射线。镀层显微硬度在维氏硬度计上测量, 载荷 100 g。不同温度处理的镀层厚度相同, 约 25.0 μm。利用振动样品磁强计在 31.85 kA·m<sup>-1</sup> 的外磁场下测量磁滞回线, 测试样品为镀覆在 5 mm × 5 mm × 0.2 mm 的紫铜片上的镀层 (厚度相同), 然后通过磁滞回线来确定饱和磁化强度 (M<sub>s</sub>) 和矫顽力 (H<sub>c</sub>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀层的晶化行为

图 1 为 Ni-Fe-P 合金镀层的 DSC 曲线。从图可

2004-03-01 收到初稿, 2004-04-30 收到修改稿。联系人: 王森林 (E-mail: slwang@hqu.edu.cn; Tel: 0595-2693746; Fax: 0595-2686969)。

\* 国家自然科学基金 (20073035) 和福建省自然科学基金 (E0210020) 资助项目

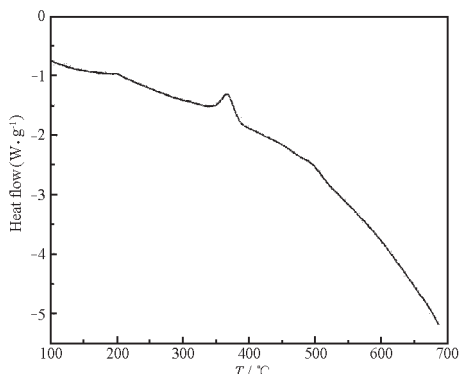


图1 Ni-Fe-P 镀层的差示扫描量热曲线

Fig. 1 The DSC curve of the Ni-Fe-P alloy at  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

知, 在 200.0、367.6 和 499.2  $^{\circ}\text{C}$  有三个放热峰, 其中 367.6  $^{\circ}\text{C}$  放热峰很强, 而其它两个放热峰较弱. 表明镀层在这三个温度下可能发生了晶型转变, 有新相生成. 根据 DSC 结果, 确定真空热处理分别在 200、400、500 和 600  $^{\circ}\text{C}$  温度下进行, 然后进行 X 射线衍射实验. 图 2 为 Ni-Fe-P 合金的镀态镀层 (as-plated) (未经热处理的) 及不同温度下热处理的镀层的 XRD 谱图. 由图可知在  $2\theta$  约为  $45^{\circ}$  出现一个弥散的宽化峰, 这说明镀层在镀态下和在 200  $^{\circ}\text{C}$  热处理后均呈现非晶态结构. 400  $^{\circ}\text{C}$  下热处理镀层出现亚稳态  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  ( $P_3$ ) 和 Fe-Ni ( $Im3m$ ), 500  $^{\circ}\text{C}$  下热处理进一步晶化为稳定的  $\text{Ni}_3\text{P}$  ( $I-4$ ) 和晶化生成  $\text{FeNi}_3$  ( $Pm3m$ ), 此时体系仍有部分未晶化; 600  $^{\circ}\text{C}$  下热处理镀层则完全晶化. 结合图 1 和图 2, 可以认为 DSC 图中 200.0  $^{\circ}\text{C}$  峰为镀层受热析出氢气的放热峰 (由于在化学镀时伴随产生副产物氢气, 造成镀层吸氢), 367.6  $^{\circ}\text{C}$  为生成亚稳态  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  和 Fe-Ni 的放热峰, 而 499.2  $^{\circ}\text{C}$  为进一步晶化为稳定的  $\text{Ni}_3\text{P}$  和  $\text{FeNi}_3$  的放热峰. 据文献 [1] 报道, 当用

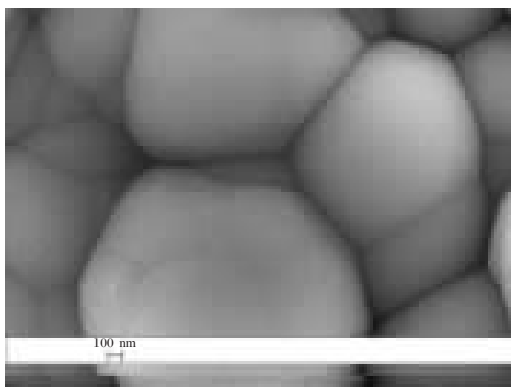


图3 镀层在镀态时的表面形貌

Fig. 3 The SEM photo of the as-plated deposit

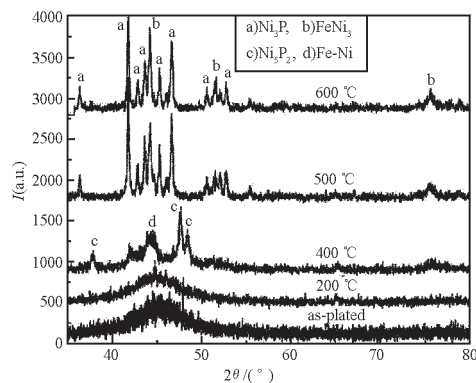


图2 Ni-Fe-P 合金镀态镀层及不同温度热处理 1 h 后的 XRD 谱图

Fig. 2 The XRD patterns of the Ni-Fe-P alloy for as-plated and heat-treated at various temperatures for 1 h

酒石酸钠为络合剂时, Ni-Fe-P 合金镀层经 400  $^{\circ}\text{C}$  以上的热处理后出现  $\text{Fe}_3\text{P}$  相, 但没有  $\text{FeNi}_3$  相, 可见络合剂对镀层的晶化行为有明显影响. 我们以前研究<sup>[4-6]</sup>的 Ni-Fe-P 镀层没有检测出亚稳态的  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  ( $P_3$ ), 这可能是化学沉积条件不同而造成.

## 2.2 热处理对镀层表面形貌的影响

图 3 和图 4 分别为镀态时和经过 500  $^{\circ}\text{C}$  热处理 1 h 后的镀层的表面形貌, 可以看出镀态合金有圆形突起, 只有少量孔洞, 这些孔洞可能是在化学镀的过程中析氢造成; 用肉眼观察镀层光滑平整而呈银白色. 而经过热处理的镀层表面也有圆形突起, 没有孔洞, 这可能是热处理过程中造成原子扩散 (热扩散) 而填平. 而且圆形突起中较均匀分布着粒径为 10 ~ 30 nm 的颗粒, 这些颗粒可能是镀层受热晶化生成的  $\text{Ni}_3\text{P}$  和  $\text{FeNi}_3$  新相的晶粒. Osaka<sup>[7]</sup> 在热处理化学沉积 Ni-Fe-B 合金也发现约 10 nm 的镍晶粒.

## 2.3 热处理对镀层显微硬度的影响

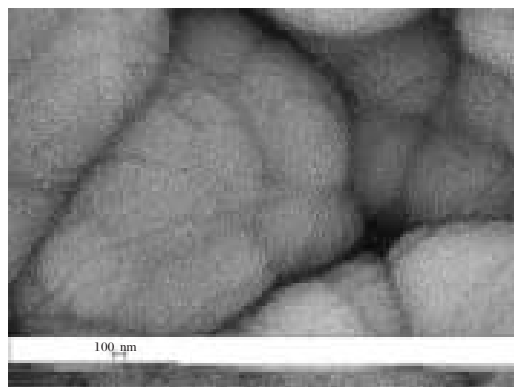


图4 在 500  $^{\circ}\text{C}$  经过 1 h 热处理的镀层表面形貌

Fig. 4 The SEM photo of the deposit annealed at 500  $^{\circ}\text{C}$  for 1 h

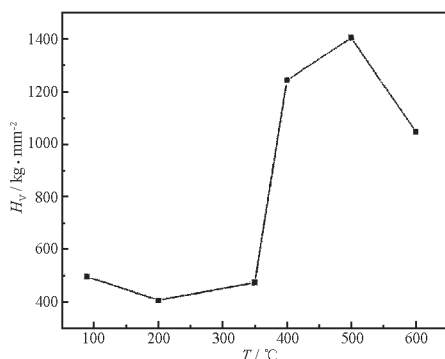


图5 热处理温度对镀层显微硬度的影响

Fig. 5 The effect of heat treatment temperature on the microhardness of the deposits

图5为镀层显微硬度随热处理温度的变化关系。从图5可知,在200~500℃区间镀层的硬度随着热处理温度升高而增大,500℃时硬度达到最高(1405 kg·mm<sup>-2</sup>);随后硬度随着热处理温度的升高而降低。这是因为镀层的硬度与热处理后镀层的结构变化有关。一般地,影响镀层硬度的因素有,晶粒的结构和粒度、位错密度和杂质引起的位错等因素。镀层的晶粒粒度越小相应地其硬度越高。经500℃热处理的镀层硬度最高是由于形成了硬度高的Ni<sub>3</sub>P相和FeNi<sub>3</sub>相,它的粒度较小(初生态)。文献[1]报道Ni-Fe-P合金热处理温度为400℃时硬度最高,本文研究的镀层在500℃时硬度最高。这可能与在400℃时形成亚稳态的Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>)相,而500℃生成更稳定的Ni<sub>3</sub>P和FeNi<sub>3</sub>相有关。600℃后镀层的硬度值变小是由于Ni<sub>3</sub>P和FeNi<sub>3</sub>颗粒进一步晶化使晶粒粒度变大,从而使镀层松弛造成的。另外经200℃退火处理的镀层比镀态镀层硬度稍微低一些,可能是镀层受热析出氢气造成。这一结果与文献[6]结果相同。

#### 2.4 热处理对镀层磁性能的影响

对材料进行退火处理,会发生结构弛豫、晶化等从而使磁性能发生变化。图6为热处理温度对镀层饱和磁化强度( $M_s$ )和矫顽力( $H_c$ )的影响。由图可见该镀层在镀态时几乎没有磁性,随着退火处理温度的升高,镀层磁性能不断提高;特别是经600℃退火处理,极大地提高了其磁性。从图6还可知,随着退火温度的升高,镀层的饱和磁化强度从镀态的0增加到600℃的100 kA·m<sup>-1</sup>。400℃以前饱和磁化强度增加是由于退火形成Fe-Ni相;从500℃到600℃饱和磁化强度急剧增加,是由于在这一温度晶化形成了磁性较强的FeNi<sub>3</sub>。Farr等人<sup>[8]</sup>研究Ni-Co-P合金时发现Ni<sub>3</sub>P的形成也有助于提

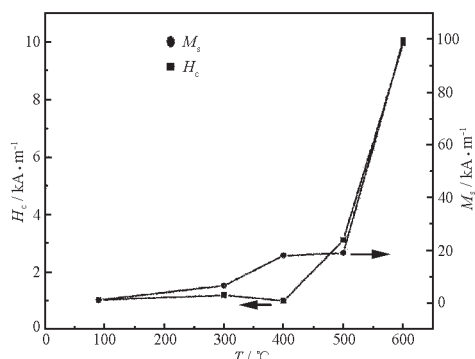
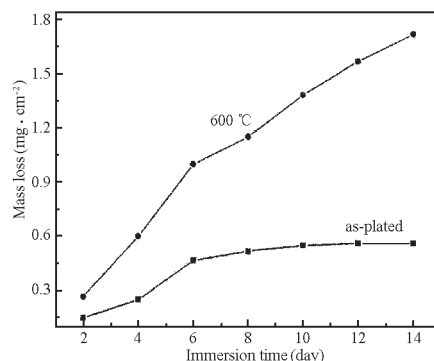
图6 热处理温度对镀层饱和磁化强度( $M_s$ )和矫顽力( $H_c$ )的影响

Fig. 6 The effect of heat treatment temperature on saturation magnetization and coercive force of the deposits

高磁性。而文献[3]的Ni-Fe-P合金在400℃饱和磁化强度达到最大,然后又下降。镀层的矫顽力在400℃以前几乎不随退火温度的升高而增加而是稍微降低,这可能是由于镀层结构发生弛豫以及镀层受热析氢造成。但400℃后,镀层的矫顽力迅速增大,这是由于镀层发生晶化的缘故。这一结果与文献[3]的结果基本相似。

#### 2.5 热处理对镀层耐腐蚀性的影响

图7为镀态和热处理后的Ni-Fe-P合金镀层在NaCl溶液中浸泡的失重情况,可知镀态合金失重很少,而且浸泡过程中只有很少的锈斑(约10天后出现);而经热处理后的镀层失重较多,浸泡过程中有锈斑产生(2~3天后出现)。这表明镀态合金镀层比经热处理后的镀层具有更好的耐腐蚀性。图8为镀态和热处理后的Ni-Fe-P合金镀层在NaCl溶液中的阳极极化曲线,可知它们的腐蚀电位分别为,镀态合金镀层-0.18 V(vs SCE),而经热处理

图7 镀态和热处理后的镀层在  $w = 3.5\%$  NaCl (pH 7.0) 溶液中的失重情况Fig. 7 Mass loss vs immersion time for as-plated and heat-treated deposits immersed in  $w = 3.5\%$  NaCl solution (pH 7.0)

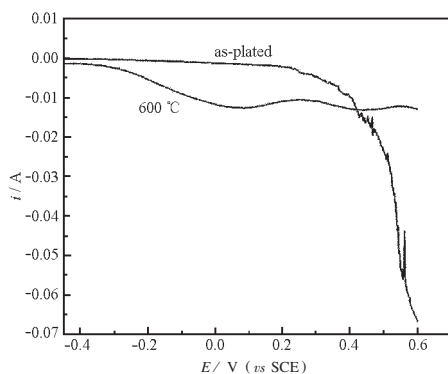


图8 镀态和热处理后的镀层在  $w = 3.5\%$  NaCl (pH 7.0)溶液中的阳极极化曲线

Fig. 8 The anodic polarization curves of as-plated and heat-treated deposits in  $w = 3.5\%$  NaCl in  $w = 3.5\%$  NaCl solution (pH 7.0)

的镀层  $-0.384\text{ V}$  (vs SCE), 显然镀态合金镀层腐蚀电位远正于经热处理后的镀层, 这也表明镀态合金镀层比经热处理的镀层具有更好的耐腐蚀性. 原因可能是由于镀层经  $600\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后发生了晶化, 由以上讨论可知晶化后有新相  $\text{Ni}_3\text{P}$  和  $\text{FeNi}_3$  生成, 这造成镀层表面产生晶界, 从而使之耐腐蚀性

下降. 从图 8 也可知它们的阳极极化行为不同, 镀态镀层随电位正移不形成钝化膜, 而经热处理后的镀层在一定的电位下会形成钝化膜.

## References

- 1 Wang, L. L.; Zhao, L. H.; Huang, G. F.; Yuan, X. J.; Zhang, B. W.; Zhang, J. Y. *Plat. and Surf. Fin.*, **2001**, June: 92
- 2 Wang, L. L.; Zhao, L. H.; Huang, G. F.; Yuan, X. J.; Zhang, B. W.; Zhang, J. Y. *Surface and Coatings Technology*, **2000**, **126**: 272
- 3 Wang, L. L.; Zhao, L. H.; Huang, G. F.; Yuan, X. J.; Zhang, B. W.; Zhang, J. Y. *Materials Review*, **2001**, **15**(3): 65 [王玲玲, 赵立华, 黄桂芳, 袁晓俭, 张邦维, 张建勇. 材料导报 (*Cailiao Daobao*), **2001**, **15**(3): 65]
- 4 Wang, S. L.; Liu, H. S.; Hu, G. H.; Wu, H. H. *Journal of Xiamen University*, **2003**, **42**(3): 340 [王森林, 刘汉山, 胡光辉, 吴辉煌. 厦门大学学报(自然科学版) (*Xiamen Daxue Xuebao*), **2003**, **42**(3): 340]
- 5 Wang, S. L.; Wu, H. H. *Electrochemistry*, **2003**, **9**: 327 [王森林, 吴辉煌. 电化学 (*Dian Huaxue*), **2003**, **9**: 327]
- 6 Wang, S. L. *Surface and Coatings Technology*, **2004**, **186**(3): 374
- 7 Osaka, T. *Electrochimica Acta*, **1999**, **44**: 3885
- 8 Farr, J. P. G.; Noshani, A. A. *Trans. IMF*, **1996**, **74**(6): 221

## The Effect of Heat Treatment on the Properties of Electroless Plating Ni-Fe-P Alloy\*

Wang Sen-Lin<sup>1,3</sup> Zhang Yong<sup>2</sup> Wu Hui-Huang<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>College of Materials Science and Engineering; <sup>2</sup>College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021; <sup>3</sup>State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The crystallization behavior and the structure of the electroless Ni<sub>68.6</sub>-Fe<sub>9.6</sub>-P<sub>21.8</sub> deposit were studied by DSC and XRD. The results show that the as-plated deposit consists of amorphous phase, crystallizes into metastable  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  ( $P_3$ ) and  $\text{Fe-Ni}$  ( $Im\bar{3}m$ ) at  $367.6\text{ }^\circ\text{C}$ , and transforms into  $\text{Ni}_3\text{P}$  ( $I-4$ ) and  $\text{FeNi}_3$  ( $Pm\bar{3}m$ ) at  $499.2\text{ }^\circ\text{C}$ . Scanning electron microscopy was performed to observe the surface micromorphology of the as-plated deposit and the deposit heat-treated at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . The heat-treated consists of many grains with diameters of  $10\sim 30\text{ nm}$ . The microhardness of the deposit increases with the increase of the annealing temperature up to  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , after which it decreases. The as-plated deposit almost has no magnetism, and its magnetic properties increase with the increase of annealing temperature, showing a rapid increase at above  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . The saturation magnetization and the coercive force increase greatly with the annealing temperature at above  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . The corrosion resistances of the as-plated deposit and the deposit heat-treated at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  in  $w = 3.5\%$  NaCl solution (pH 7.0) were investigated by mass loss tests and anodic polarization experiments. The results indicate that the as-plated deposit has a better corrosion resistance than that of the heat-treated deposit in this environment, and their anodic polarization behaviors are different. The above properties of the deposits were discussed from the structure and micromorphology of the deposits.

**Keywords:** Electroless plating, Ni-Fe-P, Alloy, Heat treatment, Property

Received: March 1, 2004; Revised: April 30, 2004. Correspondent: Wang Sen-Lin (E-mail: slwang@hqu.edu.cn; Tel: 0595-2693746; Fax: 0595-2686969). \*The Project Supported by NSFC(20073035) and NSF of Fujian Province(E0210020)