

自催化沉积非晶态复合材料的组成与 晶化特性研究^{*}

吴玉程 张立德 李广海

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

陶 杰

(南京航空航天大学, 南京 210016)

(1998 年 5 月 4 日收到; 1998 年 7 月 23 日收到修改稿)

用自催化沉积非晶态 $(\text{Ni}, \text{Cu})_{100-x}\text{P}_x + \text{SiC}$ 复合材料, 研究了复合材料的组成与晶化特性, 结果表明, 当 $x > 14$ 或者 SiC 体积分数小于 12.8% 时, 复合材料即保持非晶态; 时效温度达到 603—618 K, 复合材料逐渐向晶态过渡, 晶化相为 fcc Ni 和 Ni_3P_2 , 稳定组织为 $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P} + \text{Ni}_3\text{P} + \text{SiC}$. 较非晶态复合材料, 晶态材料具有更高的力学性能.

PACC: 6140; 6250; 8120

自催化 (autocatalytic) 或称无电极沉积 (electroless deposit) 是一种很好的材料制备方法, 通过改变成分配比, 可以获得如 Ni-P , Ni-Mo-P , Ni-W-P , Ni-Cu-P 等多种非晶态材料^[1,2], 它们具有独特的物理性质^[3,4], 为设计与应用新型功能材料奠定基础^[5,6]. 能用这些具有特别物理性能的合金基质, 复合性能广泛变化的其他相, 形成多功能复合材料^[7,8], 使得制备金属基复合材料 (MMc) 极为便利^[9].

在运用该方法制备金属基复合材料的研究中, 通常是针对制备工艺, 基质合金的组织结构变化及常规性能^[10,11], 对于形成复合材料对基质的组织结构有何影响探讨甚少, 而且沉积出的非晶态合金力学性能低于晶态合金^[12], 可以通过复合新的相和处理来解决^[13]. 因此基质合金的组织结构对复合材料的组成和功能特性至关重要, 作者运用自催化沉积的方法, 制备了非晶态 $(\text{Ni}, \text{Cu})_{100-x}\text{P}_x + \text{SiC}$ 复合材料, 探讨了非晶态的形成和晶化后材料的性能, 研究了该复合材料的组织结构.

1 实验方法

选用的基底材料为电解铜片, 尺寸为 $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$, 经过表面处理后, 投入溶液中进行沉淀, 溶液组成: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20—30 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10—20 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10—20 g/L, Na-Ct 40—50 g/L, SiC (5—7 μm) 20—50 g/L, 沉积完毕, 在真

^{*} 国家机械工业发展技术基金 (批准号: 91J50503) 和安徽省自然科学基金 (批准号: 97416002) 资助的课题.

空炉中进行时效处理,时效温度 473—873 K,用 Dupont-2000 热分析仪进行 DSC 分析,扫描速度 5°/min,以确定非晶态晶化转变温度范围.采用 D/max-rB X 射线衍射仪(Cu 靶, Ni 滤波,40 kV,50 mA)和 H-800 透射电镜进行组织结构分析,用 Olympus 光学显微镜和 S-570 扫描电镜观察沉积形貌,显微组织与成分的能谱分析.在 71 型显微硬度计上测定硬度,载荷 1 N,时间 30 s,每块试样测取 4 点,误差不超过 ±10%.

2 实验结果讨论

2.1 非晶态复合材料的组成

图 1 是非晶态(Ni,Cu)P 合金 SiC 复合材料的 X 射线衍射谱图,由此可发现,当磷含量 x 小于 14 时,其电子衍射显示出晕环中还存在可辨的细衍射线条(如图 2 所示),表现为微晶状态.随着材料中 P 含量的提高,复合材料的非晶化程度增强,电子衍射图像为晕环,此刻 SiC 的含量为 8.4%;在获得材料(Ni,Cu)₈₀P₂₀+SiC 的基础上,改变 SiC 复合的体积分数,发现随着 SiC 复合的体积分数增加,复合材料的非晶化程度则下降,逐渐向晶态过渡,随之出现了 Ni(111),Ni(200)衍射峰.因 SiC 在沉积过程中,会吸附大量的 H⁺,使参加自催化反应的 H⁺ 浓度降低,根据自催化理论可知^[14],自催化反应中的 H⁺ 浓度降低,则合金中的 P 含量下降,合金的晶化倾向增加.要保持复合材料非晶态,SiC 复合的体积分数则必须不超过 12.8%.

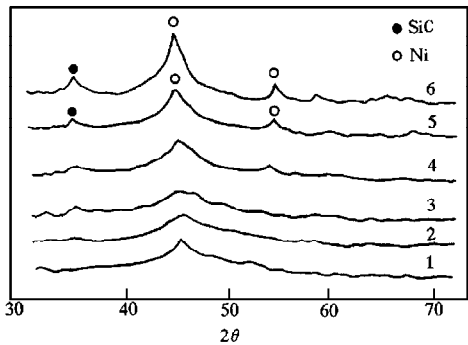


图 1 (Ni,Cu)P-SiC 复合材料的 X 射线衍射谱
1. (Ni,Cu)₈₆P₁₄-SiC; 2. (Ni,Cu)₈₀P₂₀-SiC;
3. (Ni,Cu)₇₇P₂₃-SiC; 4. (Ni,Cu)P-12.8% SiC;
5. (Ni,Cu)P-15.2% SiC; 6. (Ni,Cu)P-21.3% SiC

根据 P 含量与 SiC 的体积分数变化,可得出复合材料的非晶态形成成分范围,如图 3

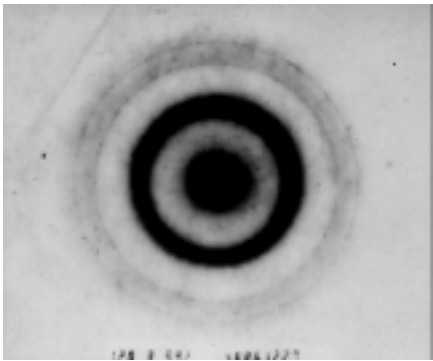


图 2 (Ni,Cu)₈₆P₁₄-SiC 复合材料的电子衍射图

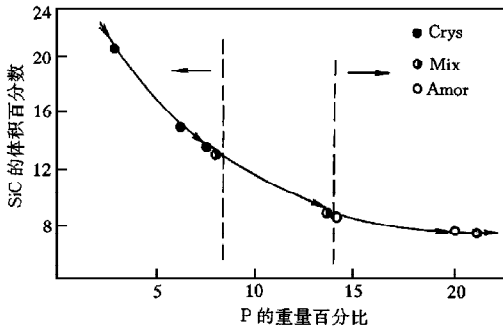


图 3 复合材料非晶态形成成分范围示意图

所示. 复合材料的组成受 P 含量和 SiC 复合量的影响, 其中 SiC 的复合量影响也归结到对基质合金的 P 含量影响, 所以镍基合金复合材料的组成取决于基质中的 P 含量, SiC 只是与基质合金机械地复合.

2.2 非晶态复合材料的晶化转变与组织

随着时效处理温度的上升, 非晶态复合材料逐步向晶态转变, 达到平衡状态. 从非晶态复合材料的 DSC 曲线(图 4)可发现, 对于 $(\text{Ni}, \text{Cu})_{86}\text{P}_{14}\text{-SiC}$ 在 513—563 K 温度范围, 曲线有所变化, 温度达到 603—618 K 时, 产生一个剧烈的放热峰, 随着温度的升高, 曲线还有所变化; 同样, $(\text{Ni}, \text{Cu})_{77}\text{P}_{23}\text{-SiC}$ 在 603 K 左右时, 也有一个强烈的放热峰, 随后的变化较小. 而材料 $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P-12.8\% SiC}$ 仅在 648—673 K 范围内出现一个放热峰, $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P-21.3\% SiC}$ 也是如此. X 射线衍射分析(图 5)确定, $(\text{Ni}, \text{Cu})_{86}\text{P}_{14}\text{-SiC}$ 与 $(\text{Ni}, \text{Cu})_{77}\text{P}_{23}\text{-SiC}$ 的剧烈放热效应系晶化反应表现, 前者晶化相对应 Ni(111)衍射峰是 fcc Ni, 后者为 Ni_yP_z , 最后的稳定组织出现 Ni_3P ; 而 $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P-12.8\% SiC}$ 出现的放热峰, 则是基质合金中沉淀析出 Ni_3P . 经过较高温度时效处理, 获得了 $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P} + \text{Ni}_3\text{P} + \text{SiC}$ 的混合组织, 如图 6 所示.

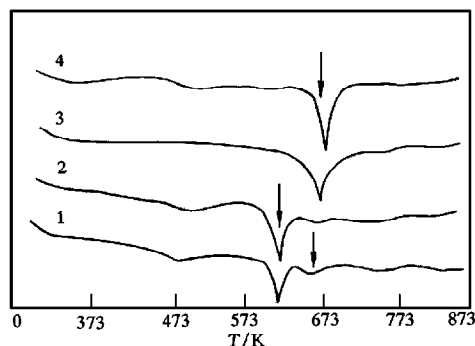


图 4 非晶态复合材料的 DSC 曲线

1. $(\text{Ni}, \text{Cu})_{86}\text{P}_{14}\text{-SiC}$; 2. $(\text{Ni}, \text{Cu})_{77}\text{P}_{23}\text{-SiC}$; 3. $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P-12.8\% SiC}$; 4. $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P-21.3\% SiC}$

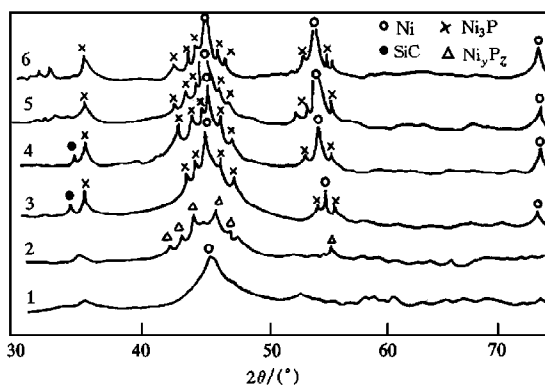


图 5 非晶态复合材料的 X 射线衍射图

1. $(\text{Ni}, \text{Cu})_{86}\text{P}_{14}\text{-SiC}$, 613 K; 2. $(\text{Ni}, \text{Cu})_{77}\text{P}_{23}\text{-SiC}$, 608 K; 3. $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P-12.8\% SiC}$, 648 K; 4. $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P-21.3\% SiC}$, 663 K; 5. $(\text{Ni}, \text{Cu})_{86}\text{P}_{14}\text{-SiC}$, 873 K; 6. $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P-12.8\% SiC}$, 873 K

2.3 非晶态复合材料的晶化特性

非晶态复合材料晶化前后的力学性能见表 1 所示. 从表中的显微硬度数值可见, 随着时效处理温度上升, 非晶态逐渐发生晶化, 晶化后材料的硬度迅速提高, 达到 673 K 时获得最大值, 然后开始下降. 另外, 随着 SiC 复合的体积分数升高, 材料的硬度上升很快, 也是于 673 K 获得最高硬度, 而 SiC 体积分数大, 材料即向晶态转化, 也表明晶态要比非晶态具有更高的强化性能. 实际上可分析出, 无论是哪种材料, 673 K 时, 晶化相是 fcc Ni 析出 Ni_3P , 晶化相为 Ni_yP_z 也要转变成 Ni_3P , 所以强化性能贡献来自于弥散强化的 Ni_3P 和分散强化的 SiC, 其中最高硬度出现与 Ni_3P 有关.

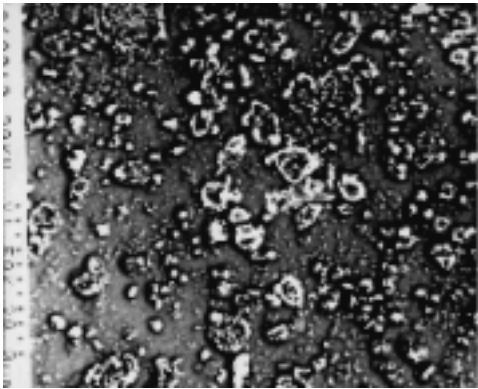


图 6 (Ni, Cu)₈₆P₁₄-SiC(773 K)的显微组织

表 1 SiC 复合材料的硬度(Hv 0.1)

材 料	状 态				
	原始态	563 K	613 K	673 K	873 K
(Ni, Cu) ₈₆ P ₁₄ -SiC	501	574	762	914	518
(Ni, Cu) ₈₀ P ₂₀ -SiC	475	563	776	1027	487
(Ni, Cu) ₇₇ P ₂₃ -SiC	466	562	784	1034	502
(Ni, Cu)P-12.8% SiC	542	592	780	927	530
(Ni, Cu)P-15.2% SiC	558	603	796	1046	546
(Ni, Cu)P-21.3% SiC	576	614	803	1090	558

3 结 论

自催化沉积能够获得非晶态(Ni, Cu)_{100-x}P_x+SiC 复合材料, 改变 x 的数量, 复合材料的组成与结构发生变化. 当 P 含量 $x>14$ 时, 非晶化程度加大; 复合 SiC 的体积分数小于 12.8%, 材料保持非晶态; 体积分数大于 12.8%, 非晶态逐渐向晶态过渡. 时效温度达到 603—618 K, 复合材料发生晶化, 晶化相分别为 fcc Ni 和 Ni_yP_z, 稳定组织由 (Ni, Cu)P + Ni₃P + SiC 组成. 较之非晶态复合材料, 晶态材料或含有体积分数大的 SiC 具有更高的力学性能.

[1] N.M.Martyal *et al.*, *Plating & Surface Finishing*, **6**(1993), 60.
[2] M.Cherkaoui *et al.*, *Plating & Surface Finishing*, **11**(1992), 68.
[3] Koji Aoki, Osamu Takano, *Plating & Surface Finishing*, **3**(1990), 48.
[4] D.Crotty *et al.*, *Plating & Surface Finishing*, **2**(1992), 42.
[5] L.I.Stepanova *et al.*, *Metal Finishing*, **1**(1995), 26.
[6] Y.S.Chang, I.J.Hsieh, *Plating & Surface Finishing*, **1**(1990), 52.
[7] Shen Chun, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **14**(1998), 164 (in Chinese).
[8] Zheng Rui-lun, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **10**(1997), 529 (in Chinese).
[9] Wu Yu-cheng, *Electroplating and Finishing*, **15**(1996), 37 (in Chinese).

- [10] Guo Zhong-cheng, *Acta Metallurgica Sinica*, **32**(1996), 516(in Chinese).
- [11] Wu Yu-cheng *et al.*, *Tribology*, **12**(1992), 144(in Chinese).
- [12] Wu Yu-cheng *et al.*, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **8**(1998), 415(in Chinese).
- [13] Zhou Yin-sheng *et al.*, *Mechanical Science and Technology*, **17**(1998), 465(in Chinese).
- [14] Oscar M. Gonzalez *et al.*, *Plating & Surface Finishing*, **11**(1990), 63.

STUDY ON THE COMPOSITION AND CRYSTALLIZING CHARACTERISTIC OF AMORPHOUS COMPOSITE FABRICATED BY SELF-CATALYZING DEPOSITION *

WU YU-CHENG ZHANG LI-DE LI GUANG-HAI

(*Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

TAO JIE

(*Nanjing University of Aviation and Aerospace, Nanjing 240064*)

(Received 4 May 1998; revised manuscript received 23 July 1998)

ABSTRACT

The amorphous $(\text{Ni}, \text{Cu})_{100-x}\text{P}_x + \text{SiC}$ composites were fabricated by self-catalyzing deposition, and the composition and crystallization characteristics were studied. The results showed that the composites kept at amorphous state when x was more than 14 or the fraction of SiC less than 12.8%; they would transform gradually into crystalline with the increase of aging temperature at 603—618 K; and the crystallized phases were fcc Ni and Ni_3P_z respectively; $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{P} + \text{Ni}_3\text{P} + \text{SiC}$ was formed as a stable microstructure. Compared with amorphous composites, crystalline materials exhibited higher mechanical properties.

PACC: 6140; 6250; 8120

* Project supported by the National Machinery Developing Technology Foundation of China (Grant No. 91J50503) and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 97416002).