

Ti 基化学镀 Ni-P 和 Ni-P-Cg 镀层晶化动力学

范洪富¹ 闫红娟^{*2} 张 翼² 刘振雷³ 梁桂芳²

(¹ 大庆石油学院石油工程学院, 大庆 163318)

(² 大庆石油学院化学化工学院, 大庆 163318)

(³ 中国石油吉林化工高碳醇厂, 吉林 132000)

摘要: 利用化学镀技术在 Ti 基体材料表面制备了 Ni-P 合金镀层和 Ni-P-Cg 复合镀层。利用 SEM、XRD 和 EDS 等分析了镀层的晶化过程, 用差热分析仪研究了 Ni-P 合金镀层和复合镀层的晶化动力学, 运用 Ozawa、Freeman-Carroll、Achar 和 Coats-Redfern 方法对非等温动力学数据进行了分析和比较。结果发现, 复合镀层的特征温度 T_m 和晶化激活能 E 均高于 Ni-P 合金镀层, 而热焓值 $|\Delta H|$ 却低于 Ni-P 镀层; 计算出 Ni-P 合金镀层和 Ni-P-Cg 复合镀层晶化激活能分别为 $308.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $412.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 分别为 58.03 s^{-1} 和 77.84 s^{-1} , 确定了 Ni-P 合金镀层和复合镀层晶化动力学方程。

关键词: 钛; 化学镀; 晶化; 动力学

中图分类号: O614.41¹; O614.81³; TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)03-0403-06

Crystallization Kinetics of Electroless Ni-P and Ni-P-Cg Composite Coating on Titanium

FAN Hong-Fu¹ YAN Hong-Juan^{*2} ZHANG Yi² LIU Zhen-Lei³ LIANG Gui-Fang²

(¹Petroleum Engineering Institute, Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318)

(²Chemistry and Chemical Engineering institute, Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318)

(³GaoTanChun Factory, Petrochina Jilin Petrochemical Company, Jilin, Jilin 132000)

Abstract: Ni-P alloy coatings and Ni-P-Cg composite coatings on titanium surface were obtained by electroless plating method. The crystallization processes of coatings were analyzed by SEM, XRD and EDS. The crystallization kinetics of coatings was studied by differential thermal analysis. The data of non-isothermal kinetics were analyzed and compared by methods of Ozawa, Freeman-Carroll, Achar and Coats-Redfern. The results indicate that characteristic temperature T_m and crystallization activation energy E of Ni-P-Cg coating are higher than Ni-P coatings, while the enthalpy value is lower. The kinetic equations were determined, giving crystallization activation energies of Ni-P coating and Ni-P-Cg coating of $308.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $412.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively, and pre-exponential factors A of 58.03 s^{-1} and 77.84 s^{-1} , respectively.

Key words: titanium; electroless; crystallization; kinetic

0 引 言

近几年化学镀技术在热处理工艺、镀层结构、晶化行为和相转移方面研究较多^[1-8], 而关于镀层晶化

动力学方面的研究, 只有 Keong 等^[9]、王显彬等^[10]、张云黔等^[12]做了相关报道, 较少。Keong 等^[9]研究了连续加热对 Ni-P 化学镀层(磷含量为 12wt%和 16wt%)晶化动力学和相转移行为的影响, 发现磷含量低的

收稿日期: 2007-10-20。收修改稿日期: 2007-12-27。

国家自然科学基金(No.50574017)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: yhj198039@163.com

第一作者: 范洪富, 男, 43 岁, 博士, 教授; 研究方向: 催化材料制备和油田应用化学。

镀层激活能略高。王显彬等^[10]研究了 Ni-P-金刚石复合镀层的等温晶化动力学, 利用 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)方程计算出晶化方式指数。Keong 等^[14]以 JMA 方程为理论依据, 计算机模拟 Ni-P 化学镀层(磷含量为 9wt%、12wt%和 16wt%)非等温晶化动力学方程, 结果表明磷含量较高时(12wt%和 16wt%)计算机模拟得到的与实验结果相近, 而中磷含量(9wt%)则偏差较大, 有可能是镀态下镀层中含有晶化相。张云黔等^[12]报道了电沉积法制备 Fe 与 La、Ce 的非晶态合金及其晶化动力学, 通过 DTA 曲线计算和固相反应动力学函数拟合, 确定了晶化动力学方程。

本工作采用化学镀法在钛基体上获得 Ni-P 合金镀层和 Ni-P-Cg 复合镀层, 利用非等温差热分析, 结合 XRD 和 SEM 等方法共同分析和研究了晶化过程, 并且利用广泛的动力学机理函数对数据进行拟合, 确定了 Ni-P 及其复合镀层的晶化动力学方程。

1 实验部分

1.1 镀层制备

基材 TA2 型钛板, 规格 30 mm×20 mm×2 mm, 经打磨、酸洗、活化^[13]、水洗后, 转入化学镀液中, 磁力搅拌(DF-2 型上海浦东物理光学仪器厂), 温度 85~90 °C, 时间 2.5~3 h, 镀后试件在 SX-4-10 箱式电阻炉(上海实验电炉厂)中进行热处理。

化学镀液由基础镀液、添加剂和石墨组成: 基础镀液包括 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25~28 g·L⁻¹ 分析纯(天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30~35 g·L⁻¹ 分析纯(天津市大茂化学试剂厂)、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 18~20 g·L⁻¹ 分析纯(温州市试剂化工厂)、 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 18~20 g·L⁻¹ 分析纯(西安化学试剂厂)、 KIO_3 20~25 mg·L⁻¹ 分析纯(上海试剂化工厂); 化学镀 Ni-P 工艺添加剂 A 1.5~4 mg·L⁻¹, 添加剂 B 0.3~1 mg·L⁻¹; 化学镀 Ni-P-Cg 工艺添加剂 C 30~50 mg·L⁻¹, 添加剂 D 10~20 mg·L⁻¹; 石墨粒径 1~2 μm(上海一帆石墨有限公司)。

1.2 性能测试

利用日本理学公司 D/MAX-2200 X 射线衍射仪测定镀层的晶体结构, 测试条件: Cu Kα 辐射源; 石墨单色器 $\lambda=0.15418$ nm; 电压 40 kV; 电流 20 mA; 狭缝 DS=1°; SS=1°; RS=0.3 mm。采用日本日立生产的 S-4700 型扫描电子显微镜观察镀层的表面形貌, 加速电压: 20 kV。采用上海精密科学仪器有限公司 CRY-1P 型差热分析仪研究镀层晶化动力学, 样品

10±0.5 mg, 参比物 Al_2O_3 , 升温速率分别为 10 °C·min⁻¹、20 °C·min⁻¹ 和 30 °C·min⁻¹。采用 NORAN TN-5502 X 射线能谱仪分析镀层表面镍磷组成及元素的原子比, 测试条件: 加速电压 20.00 keV, 活时间 83 s, 出射角 39.81°。

本实验镀层中石墨采用体积分数表示, 计算公式^[14]如下:

$$\psi = \frac{x d}{N l} \sum_{i=1}^N n_i \quad (1)$$

式中 x 为显微镜观察时的放大倍数; d 为粒子直径的平均值; N 为测量次数; l 为照片上被测线段的长度; n_i 为线段长度上第 i 次测得的粒子数。

2 结果与讨论

2.1 晶化过程分析

图 1~图 4 为镀态及热处理 300、400 和 500 °C, 保温 1 h 的 X-射线衍射图, a 为 Ni-P 合金镀层, b 为复合镀层; 图 5~图 8 则为对应的 SEM 照片, 照片 a 为 Ni-P 合金镀层, 照片 b 为 Ni-P-Cg 复合镀层。

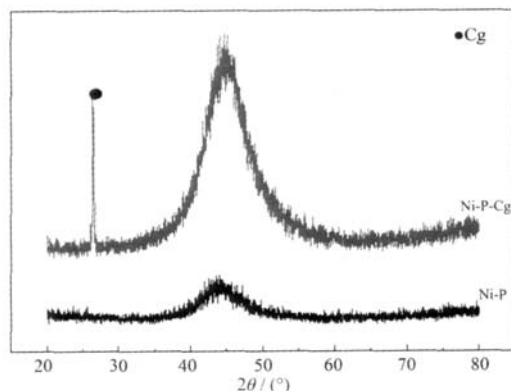


图 1 镀态 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of sample as-deposited samples

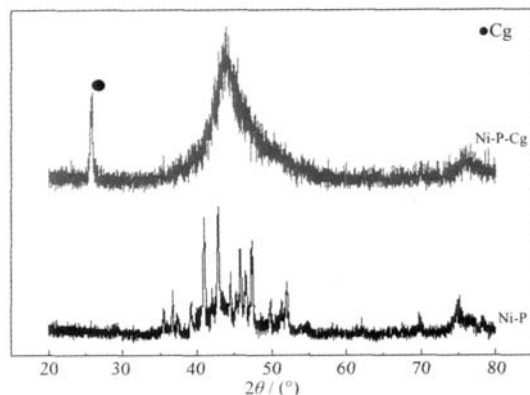


图 2 300 °C 热处理后 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples heat-treated at 300 °C

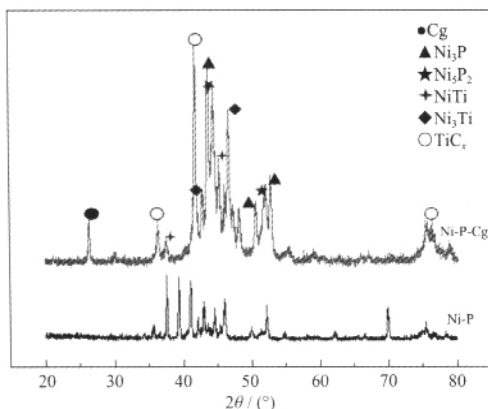


图3 400 °C热处理后 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of samples heat-treated at 400 °C

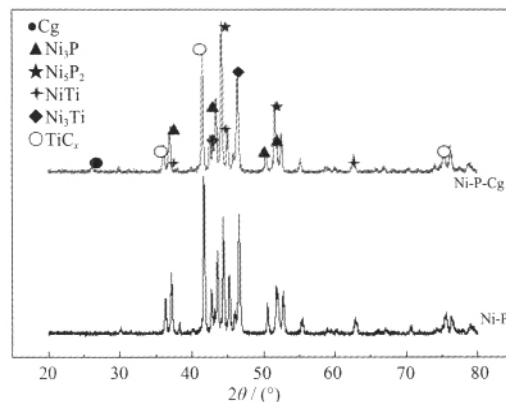
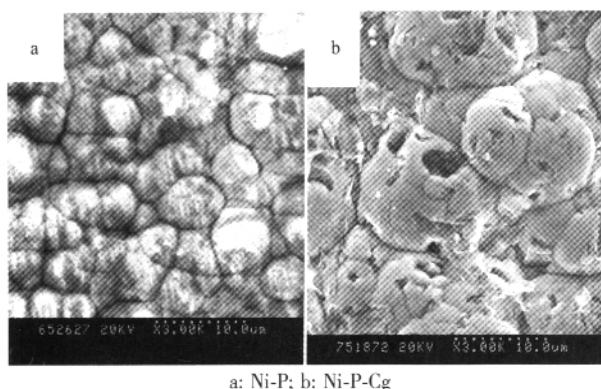
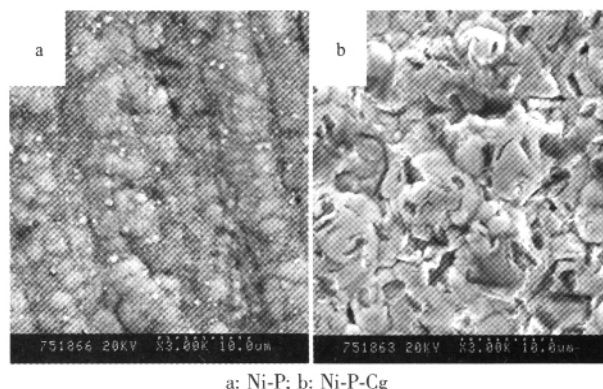


图4 500 °C热处理后 XRD 图

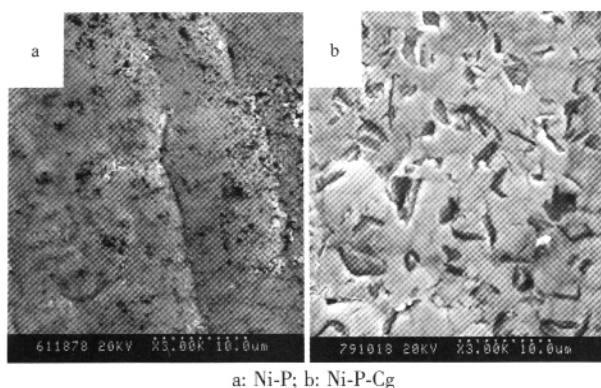
Fig.4 XRD patterns of samples heat-treated at 500 °C



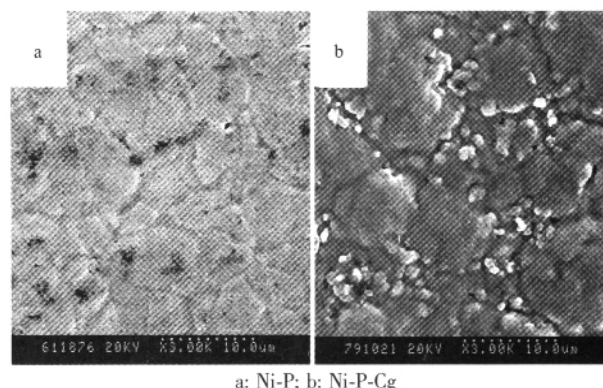
a: Ni-P; b: Ni-P-Cg

图5 镀态下 SEM($\times 3000$)Fig.5 SEM micrograph of as-deposited samples ($\times 3000$)

a: Ni-P; b: Ni-P-Cg

图6 300 °C热处理 ($\times 3000$)Fig. 6 SEM images for samples Heat-treatment at 300 °C($\times 3000$)

a: Ni-P; b: Ni-P-Cg

图7 400 °C热处理 ($\times 3000$)Fig.7 SEM images for samples Heat-treatment at 400 °C($\times 3000$)

a: Ni-P; b: Ni-P-Cg

图8 500 °C热处理 ($\times 3000$)Fig.8 SEM images for samples Heat-treatment at 500 °C($\times 3000$)

Ni-P 合金镀层和复合镀层(图 1)镀态下,在衍射角 $2\theta=45^\circ$ 附近,即镍的(111)衍射方向有漫散的衍射峰,表明此时镀层呈非晶态结构。而且 b 中衍射角 $2\theta=26.3^\circ$ 处可明显看出存在一个尖锐峰即石墨衍射峰,表明复合镀层中存在大量石墨。同时可以看出(图 5a),Ni-P 合金镀层表面形貌呈现出单元式的胞状结构,堆砌紧密,边界清楚。复合镀层(图 5b)则由

大小比较均匀的胞状颗粒组成,弥散分布的黑色颗粒为石墨微粒,均匀镶嵌在镀层的胞状结构中,使其表面呈鲜花团集状态。

300 °C 热处理后,Ni-P 合金镀层衍射峰变化较大(图 2a),其中出现比较敏锐的 Ni_3P 衍射峰,但衍射峰强度较弱,表明镀层开始晶化,但还未晶化完全;而复合镀层仍是“馒头峰”(图 2b),并未开始晶化。从

图 6a 中也可看出 Ni-P 合金镀层胞的边界已经变得不十分清晰, 胞的亮度变暗, 有可能是温度升高, 镀层中原子扩散, 不稳定的原子在较高能量下进行自发调整和重新排列, 开始向晶态过渡。而复合镀层(图 6b)有形核长大和扩散的趋势, 但未引起较大的结构变化, 应处于结构弛豫状态。因此推断, 复合镀层的特征温度 T_m 和晶化激活能 E 高于 Ni-P 合金镀层。

400 °C 热处理后, Ni-P 合金镀层已是晶态结构(图 3a), 晶化过程基本完成。而此时复合镀层馒头峰消失(图 3b), 也出现了尖锐的衍射峰, 出现 Ni_3P 、 Ni_5P_2 、 $NiTi$ 、 Ni_3Ti 及 Ti 和石墨(TiC_x)的共熔物对应的谱峰, 晶化完成。图 7a 中表现出整个镀层呈弥散状态, 边界消失。复合镀层进一步扩散, 石墨微粒略有减少, 有可能是温度升高诱发生成 TiC_x 的缘故, 至于 TiC_x 生成机制还需进一步探讨。400 °C 时两种镀层晶化基本完成。因为上面推断复合镀层的 T_m 和 E

的值高于 Ni-P 合金镀层, 复合镀层晶化滞后, 而 400 °C 时两种镀层晶化基本完成。所以推断复合镀层晶化时间相对较短, 即复合镀层对应的热焓值 $|\Delta H|$ 低于 Ni-P 合金镀层。因为反应完成所需的时间短, $d\alpha/dT$ 值则大(α 为反应率, T 为反应温度), 而 $d\alpha/dT$ 与差热曲线的峰面积 S 成反比, 峰面积与热焓值 $|\Delta H|$ 成正比关系^[15], 所以 $|\Delta H|$ 值越小。

500 °C 热处理后(图 4), XRD 图中看出衍射峰变窄, 此时两镀层结构并未发生变化。图 8 则表现出镀层进一步扩散, 复合镀层的石墨微粒与基质 Ni-P 镀层完全熔合在一起。

表 1 为 Ni-P 合金镀层和复合镀层能谱分析结果。从表中得出复合镀层中镍磷成分比与 Ni-P 合金镀层规律基本一致, 可以认为石墨微粒是以机械方式共沉积在钛基表面, 并未改变镍磷的沉积过程, 但石墨的添加对其晶化过程却产生了影响, 复合镀层的石墨含量为 25.06vol%。

表 1 Ni-P 和复合镀层的 EDS
Table 1 Ni-P coating and composite coating EDS

Elements	Ni-P alloy coating		Composite coating	
	Weight / %	Atom / %	Weight / %	Atom / %
P	6.919 5	12.350 4	6.714 8	12.005 9
Ni	93.080 5	87.649 6	93.285 2	87.994 1

2.2 晶化动力学分析

非等温是研究反应动力学的主要方法^[15], 同等温相比有许多优点, 主要是它可从一条曲线上获得有关动力学数据, 并且在整个范围内连续测定反应动力学, 因此本实验采用非等温法。

图 9 和图 10 是不同加热速率下 Ni-P 合金镀层和复合镀层的差热曲线, 由图可见, 两镀层随升温速

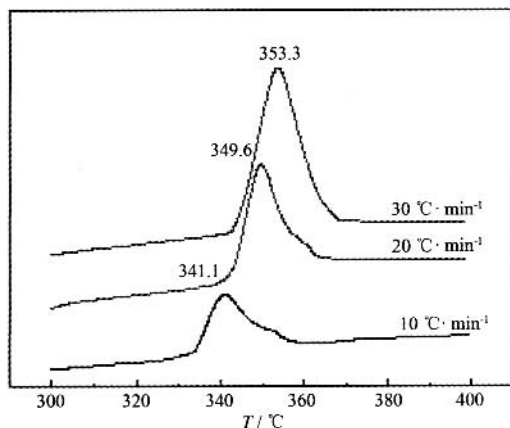


图 9 Ni-P 合金镀层的差热曲线

Fig.9 DTA curves of Ni-P coating

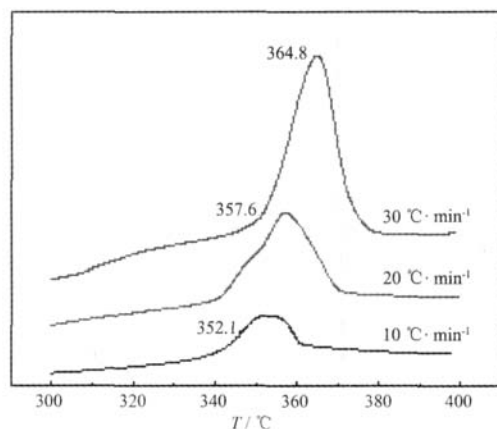


图 10 Ni-P-Cg 合金镀层的差热曲线

Fig.10 DTA curves of Ni-P-Cg coating

率增大, 晶化峰向高温方向移动, 而且峰形变大变尖锐。

2.2.1 根据 Flynn-Wall-Ozawa 法求解^[16]

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

β 晶化过程升温速率($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$); E : 晶化激活能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); T_m : 特征温度($^{\circ}\text{C}$); T : 反应温度($^{\circ}\text{C}$); α 反应

率(%); A: 指前因子; R: 普适气体常数。

当 α 一定时, $G(\alpha)$ 也一定, 则 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 满足线性关系, 作 $\lg \beta-1/T$ 图, 根据式(2), 直线斜率等于 $-0.4567E/R$, 由此计算出 E 。程序处理得出 Ni-P 合金镀层 $E=271.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 复合镀层 $E=380.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2.2 根据 Freeman-Carroll 法求解^[16]

$$\frac{\Delta g(d\alpha/dT)}{\Delta g(1-\alpha)} = -\frac{E}{2.303 R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta g(1-\alpha)} + n \quad (3)$$

升温速率越大, 峰的形状越尖锐、越陡, 灵敏度

越强^[15]。因此本实验选择升温速率 $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时得到的差热曲线进行计算。通过程序处理 Ni-P 镀层和复合镀层的 E 分别为 $298.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $421.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应级数 n 均为 0.73。

2.2.3 最概然机理函数

采用 Achar 和 Coats-Redfern 法对常用的 15 个机理函数^[17]进行数据拟合, 并根据最概然机理函数的判断依据, 对动力学拟合结果做出筛选, 筛选结果列于表 2。

表 2 晶化数据分析结果

Table 2 Crystalization analysis results

	$f(\alpha)$	$G(\alpha)$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A / s^{-1}	$-r$
Ni-P alloy coating	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	308.9	58.03	0.994
Composite coating	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	412.99	77.84	0.999

$$\ln \left[\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

$$\ln \frac{G(\alpha)}{1-T_0} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

通过 Flynn-Wall-Ozawa 和 Freeman-Carroll 法计算得到的 E 与动力学数据拟合得到的 E 相近, 得到的 n 也与 $f(\alpha)$ 函数的幂指数相近, 因此与上述机理基本一致, 由此得出两种镀层晶化动力学方程

式(6)。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} 3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

表 3 是不同升温速率下对应的 T_m (T_{onset} 和 T_{peak}) 和 ΔH 。从表 3 中两种镀层的 T_m 和 ΔH 可得 $T_m(\text{Ni-P 合金镀层}) < T_m(\text{复合镀层})$, $|\Delta H|(\text{Ni-P 合金镀层}) > |\Delta H|(\text{复合镀层})$ 。而计算得到的晶化激活能 $E(\text{Ni-P 合金镀层}) < E(\text{复合镀层})$ 。

表 3 不同升温速率下镀层的 T_m 和 ΔH

Table 3 T_m and ΔH at various heating rates

Heating rate / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	Ni-P alloy coating			Composite coating		
	$T_{\text{onset}} /$	$T_{\text{peak}} /$	$-\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\text{onset}} /$	$T_{\text{peak}} /$	$-\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
10	332.0	341.1	80.60	343.5	352.1	71.75
20	340.5	349.6	108.27	344.8	357.6	93.33
30	343.5	353.3	154.62	346.0	364.8	146.14

这是由于石墨的存在使镀层形成了一种非金属润滑颗粒镶嵌于基质合金中的复合结构, 石墨^[18] (热膨胀系数 $1.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) 与基质合金 Ni-P (热膨胀系数 $1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) 在热膨胀性能上存在一定差异, 它比基质合金 Ni-P 更易于膨胀。当复合镀层受热时, 石墨迅速膨胀, 体积增大, 而基质合金 Ni-P 膨胀较小, 石墨的存在会促进基质合金 Ni-P 的膨胀, 从而产生较小的变形能; 对 Ni-P 合金镀层来说, 其储备的变形能高于复合镀层。储存的变形能可为晶化的开始提供能量的储备, 有利于晶化开始, 降低晶化温度。因此, 复合镀层的晶化温度和激活能较高。如图 5a 所示, Ni-P 合金镀层表面呈胞状结构, 而石墨微粒的加入改变了胞状结构, 复合镀层表面

呈鲜花团集状态(图 5b), 非晶态镀层在晶化开始后, 形成的晶核要长大, 晶化区域要扩展, 散开的花状结构更有利于扩散, 因此石墨的加入, 使 $|\Delta H|$ 值降低, 缩短了晶化完成周期。这一事实与前面对晶化过程的分析推断一致。

3 结 论

(1) Ni-P 合金镀层晶化特征温度和晶化激活能都低于复合镀层, 而热焓值则高于复合镀层。说明石墨微粒的加入推迟了复合镀层晶化的起始温度, 热稳定性增强, 但缩短了晶化完成的时间。

(2) Ni-P 合金镀层和复合镀层的晶化激活能分别为 $308.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $412.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 指前因子

A 分别为 58.03 s^{-1} 和 77.84 s^{-1} ; 反应动力学方程均为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E}{RT}} 3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$$

参考文献:

- [1] Balaraju J N, Sankara N T, Seshadri S K. Materials Research Bulletin, 2006,41(4):847-860
- [2] XUAN Tian-Peng(宣天鹏), ZHANG Lei(章磊), HUANG Qin-Hua(黄芹华). Transactions of Nonferrous Metals Society of China(Zhongguo Youse Jinshu Xuehui Huikan), 2006,16(2):363-367
- [3] Gao J Q, Wu Y T, Liu L, et al. Mater. Lett., 2005,59(2-3): 391-394
- [4] Chen W Y, Shih K T, Wu F B, et al. Surf. Coat. Tech., 2004, 182(1):85-91
- [5] Guo Z, Keong K G, Sha W. J. Alloys Compds., 2003,358(1-2):112-119
- [6] Wang S L, Hong L L. J. Alloys Compds., 2007,429(1-2):99-103
- [7] Kumar P S, Nair P K. J. Mater. Process Tech., 1996,56(1-4): 511-520
- [8] Hu W Y, Wu L J, Wang L L, et al. Physica B: Condensed Matter, 1995,212(2):195-200
- [9] Keong K G, Sha W, Malinov S. J. Alloys Compds., 2002,334(1-2):192-199
- [10] WANG Xian-Bin(王显彬), XIE Hua(谢华). Heat Treatment of Metals(Jinshu Rechuli), 2005,30(12): 45-47
- [11] Keong K G, Sha W, Malinov S. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003,324(3):230-241
- [12] ZHANG Yun-Qian(张云黔), SHI Hong-Yun(史鸿运), DENG Jie(邓洁). Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao), 2002,18(8):807-810
- [13] FAN Hong-Fu(范洪富), ZHANG Yi(张翼), YAN Hong-Juan(闫红娟), et al. Publication Number: CN101016626.
- [14] XU Fang-Chao(徐方超), HU San-Yuan(胡三媛), LI Chang-Cai(李长材), et al. J. China Agricultural University(Zhongguo Nongye Daxue Xuebao), 2004,9(3):49-52
- [15] LI Yu-Zeng(李余增). Thermal Analysis(热分析). Beijing: Peking University Press, 1987.
- [16] HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启祯). Thermal Analysis Kinetic(热分析动力学). Beijing: Science Press, 2001.
- [17] ZHANG Zhi-Guo(张治国), YIN Hong(尹红). J. Zhejiang University (Zhejiang Daxue Xuebao), 2006,40(4):689-693
- [18] LI Bo-Heng(李伯恒). J. Chongqing University(Chongqing Daxue Xuebao), 2002,25(6):71-74