

化学镀非晶态 Ni-P 镀层的结合强度研究

迟毅* 王毅坚 张磊 马茂元 宋来洲 林秀峰

(哈尔滨工程大学化工系 哈尔滨 150001)

黄新泉

(中国核动力研究设计院 成都 610041)

摘要 四点弯曲法与声发射相结合,用于测定化学镀 Ni-P 镀层与基体的结合强度。实验结果与复合板模型的计算相一致。所测得的声发射曲线与镀层失效的外貌有关,凸起形(即鼓包)镀层失效对应于附着失效,横向裂纹失效对应于镀层的内聚失效。

关键词 化学镀, 结合强度, 四点弯曲, 声发射

当前,对化学镀的研究主要侧重于工艺方法,镀层硬度、耐磨性、耐蚀性等方面,而对影响其广泛应用的结合强度及于载荷作用下镀层的力学行为及影响因素的研究国内外甚少报道。所谓结合强度的大小是由沉积原子与基体原子之间的相互作用力大小所决定的。另外,在讨论结合强度时还必须考虑有关金属的线膨胀系数以及基体表面状态的影响。因此我们采用了四点弯曲结合声发射方法研究了不同材料、不同基体组织状态及镀层热处理对结合强度影响规律进行了探讨。

1 实验

1.1 试样的制备

基体材料:工业纯铁、工业纯铝、40Cr (原始态、淬火态、调质态);试样尺寸:100 mm × 10 mm × 2 mm。

机械加工后的试样表面清洁、无锈,只有少量油污。采用无水乙醇除油,再以碱性溶液化学除油,经水洗后浸蚀,纯 Fe 及 40Cr,用 10% 盐酸浸蚀。纯 Al 选用 10% NaOH 溶液除油以及除掉氧化膜,再用 5% 盐酸进行弱浸蚀使露出基体金属的结晶组织。

镀液配方见表 1。^[1]

表 1 化学镀镍层的工艺配方

Tab 1 The composition of a electroless nickel bath

组 成	配 方
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	20
$\text{NaAC} \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	20
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	25
苹果酸/ $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	10
pH (用 NaOH 调节)	4.4~4.6
温度/	85~87

本文 1997-05-26 收到, 1997-09-22 收到修改稿

* 通讯联系人

1.2 四点弯曲—声发射法测结合强度

四点弯曲在疲劳试验机 SERV 6PU SERMODLE: EHF-EB 10-20L 上进行。使用专用四点弯曲夹具。国产 MX-0004001 系列声发射仪探测试样弯曲过程中声发射情况, 用 X-Y 记录仪记录载荷变化与声发射信号的对应关系。装置见图 1。

1.3 四点弯曲—声发射法测结合强度的原理

实验采用四点弯曲—声发射法测结合强度时, 试件弯曲后镀层与基体的层间应力分布符合单盖板加固杆两端作用力偶时的应力模型(见图 2), 根据复合材料层间应力公式^[2], 可以求出界面所能抵抗的最大剪应力 τ_{\max} 和最大正应力 σ_{\max} 。界面结合强度可以用 τ_{\max} 表示。

通过记录断裂临界弯矩 M_c^+ , 即可精确求出断裂时界面剪应力 τ_0 和正应力 σ_0 。化学镀层失效破坏的形式有二种: 一是镀层的内聚失效, 即镀层自身开裂; 二是镀层的附着失效, 即镀层与基体界面剥离。固体的塑变断裂过程能够释放弹性能并以弹性波的形式在固体内传播, 此即为声发射。固体介质传播的声发射信号含有声发射源的信息, 通过仪器接收固体表面的声发射信号就能分析材料的特性或缺陷的发展状态。本实验选择累积计数作为表

征参数。所谓累积计数就是指单位时间的事件计数(称为事件计数率), 其计数的累积就是累积计数。为明确断裂启裂声发射信号所表征的意义, 就需要对声发射的实验结果和断裂形貌做全面的考虑和深入细致的分析, 以区别不同失效形式的特征。

2 结果与讨论

2.1 声发射记录图像

声发射记录仪同步记录了声发射信号和载荷随挠度的变化情况。挠度以 0.04 mm/s 随时间匀速变化, 实验的图像如图 3。

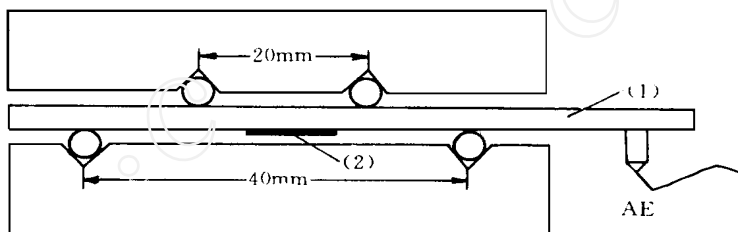


图 1 四点弯曲测结合强度装置示意图

Fig 1 Schematic diagram of four point bend test for measuring adhesive strength, AE: acoustic emission recorder

1) specimen substrates; 2) deposit layer

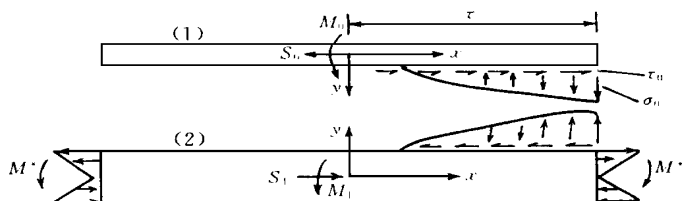


图 2 试件弯曲时 Ni-P 镀层的层间应力分布

Fig 2 Stress distribution in Ni-P layer (1) and a substrate (2) when a specimen being bent

对声发射图像的分析发现, 不同的基体和镀层配合, 其声发射累计计数曲线和载荷曲线呈现不同形态 图 4 是不同基体上 Ni-P 非晶态镀层试样四点弯曲声发射累计计数曲线和载荷曲线

2.2 镀层失效典型形貌观察

1) 镀层受拉失效典型形貌观察

用一组以 40 Cr 为基体, 镀层厚 10 μm 的试样作压下挠度试验, 然后观察镀层失效情况(如图 5).

从压下量最大的试样看, 镀层断裂形貌有两种: 一种是鼓包, 另一种是垂直于拉伸方向的裂纹 这两种形式的镀层破坏正好对应于前述的两种失效形式 而图中所见的正是两种失效形式的结合 启裂失效形式是本论文的重点, 因此两种形貌出现的先后顺序是个关键问题

从压下量较小的镀层破坏情况看, 鼓包先于

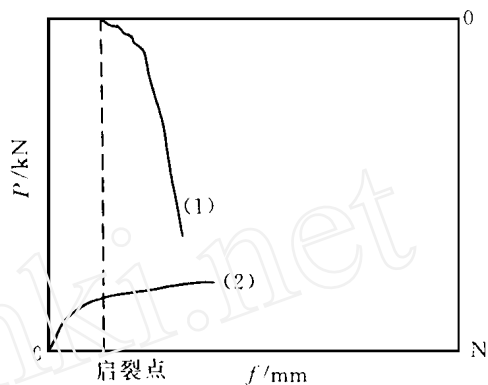


图 3 声发射实验曲线

Fig 3 Experimental curves recorded by the A acoustic emission recorder
(1) accumulative counting curve (2) load curve

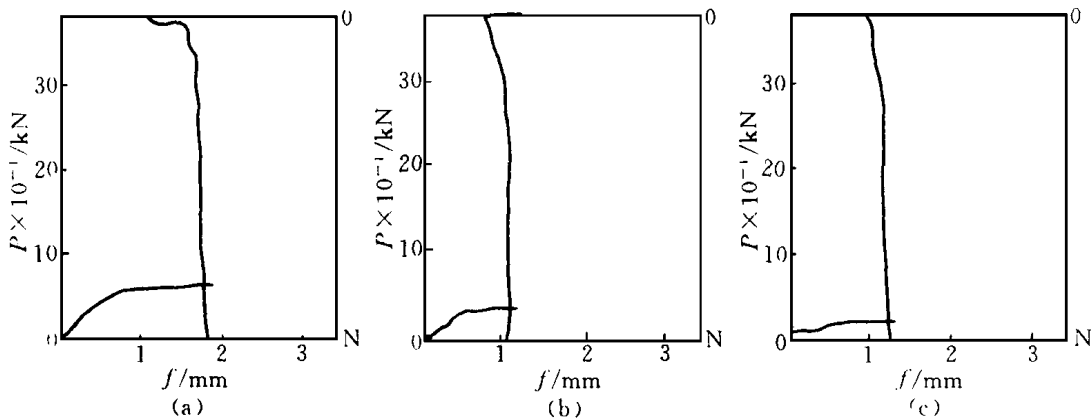


图 4 不同基体上 Ni-P 镀层的累计计数曲线和载荷曲线

Fig 4 Accumulative counting curve and load curve for Ni-P layer

- a) 40 Cr original state/deposit/in pulling tension,
b) Fe/deposit/in pulling tension, c) Al/deposit/in pulling tension

横向裂纹出现 鼓包可分为封闭型和开放型 封闭型鼓包似蒙古包状, 在鼓包周围未发现横向裂纹 开放型鼓包可以看作从中间割开的蒙古包, 鼓包周围的裂纹起源于鼓包, 但并未贯穿整个镀层

图 6 为试样弯曲后纵截面的形貌, 从中可以看到封闭的鼓包和开放的鼓包 另外鼓包分布于镀层受拉方向的两端

当界面结合强度较高,传递到镀层的拉伸应力超过镀层自身的强度时,就会发生内聚失效,导致镀层的横向裂纹如图 7。

如果镀层自身的内聚力较高,那么镀层与基体界面就有可能首先发生开裂,随后裂纹沿界面扩散,镀层不能附着于基体的部分与附着的部分在拉应力作用下的不均匀变形就会产生鼓包。

2.3 40 Cr 的不同组织状态及不同

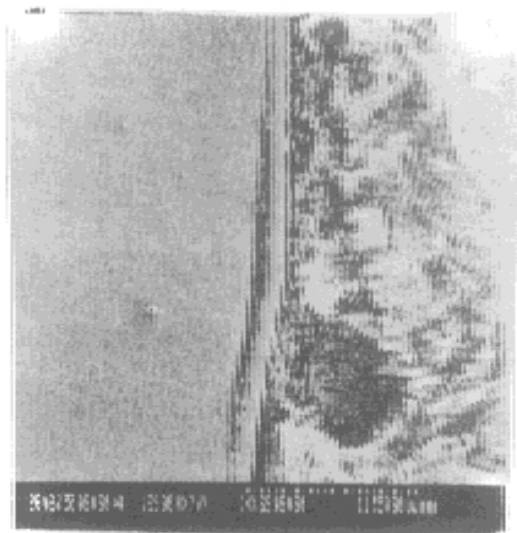
四点弯曲时,镀层纵向的应变量均未超过 Ni-P 镀层的临界应变量,所以启裂时的载荷成为主要考虑对象。以下实验的镀层厚度均为 $20\ \mu\text{m}$ 。

1) 40 Cr 不同组织状态

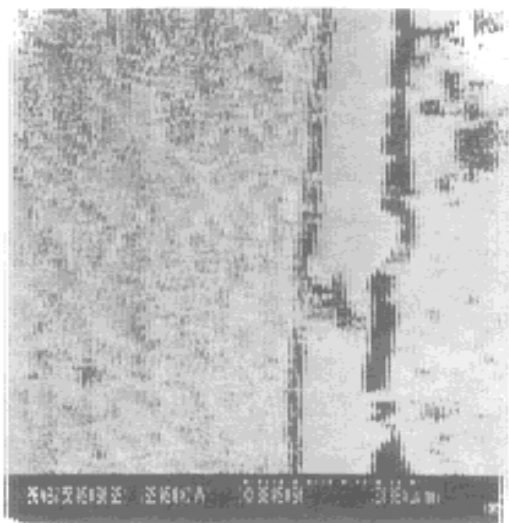


图 5 40 Cr 基体的 Ni-P 镀层受拉失效形貌

Fig. 5 Failure appearance of Ni-P layer in pulling tension



a



b

图 6 Ni-P 镀层试样弯曲后的纵截面形貌

Fig. 6 Longitudinal cross-section appearance of Ni-P layer after the specimen being bent

a) closed type b) open type

表 2 40 Cr 的不同组织状态实验结果

Tab 2 Experimental results of different tissue stage of 40 Cr

	镀层受拉		镀层受压	
	启裂载荷	启裂挠度	启裂载荷	启裂挠度
	P_c^+ / kN	f_c^+ / mm	P_c^- / kN	f_c^- / mm
原始态	0.60	1.40	0.55	0.65
调质态	0.62	1.36	0.55	0.24
淬火态	0.70	0.28	0.79	1.08

原始态 40 Cr 是正火组织, 即铁素体和片状珠光体组织; 调质态 40 Cr 的组织是回火索氏体; 40 Cr 淬火态的组织是马氏体。在镀层相同的情况下, 镀层与基体界面的结合应当表现出不同的性能。表中数据表明, 三种组织状态所对应的启裂载荷有差异, 这从一个侧面证明了启裂载荷反映出界面结合的情况。从启裂载荷的数值大小可以看出 P_c 原始 < P_c 调质 < P_c 淬火。在其它因素均保持相同的条件下, 这三种试样不同的组织状态成为影响界面结合强度最主要的因素。

40 Cr 淬火组织(马氏体)属体心立方晶格, 晶格畸变导致晶格常数增大, 有利于 Ni-P 镀层初期沉积层的匹配生长, 较之于由渗碳体和铁素体组成的原始态和调质态基体, 其镀层结合性能较好, 表现为启裂载荷高于另外两种组织。40 Cr 原始态和调质态的启裂载荷相近, 也正是因为这两种组织的基本组成相同, 均由铁素体和渗碳体组成。不同之处在于与回火索氏体与原始态珠光体相比, 渗碳体晶粒更细小, 分布也更均匀。因而调质态基体上的镀层结合强度稍好。

比较受拉和受压的启裂载荷发现, 原始态和调质态受压载荷小于受拉载荷, 而淬火态则与之相反。这现象可以用镀层内应力的理论定性说明。原始态和调质态基本组织为铁素体($\alpha\text{-Fe}$), 内应力状态基本相同。从初期沉积过程分析, $\alpha\text{-Fe}$ 的点阵常数小于 Ni 的点阵常数, 镀层为了匹配生长, 镀层晶格必然要被压缩, 因镀层受压应力, 而基体表面受拉应力。故启裂载荷情况均为镀层受压载荷小于受拉载荷。淬火态组织是马氏体, 马氏体是碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的过饱和固溶体。其点阵常数大于 Ni 的点阵常数, 因镀层的晶格被拉伸, 镀层受拉应力, 基体表面受压应力, 其启裂受拉载荷小于受压载荷。

在三种组织状态的基体上, 镀层受拉的失效形貌均具有鼓包的特征, 而受压的失效形貌不易直接观察。

2) 基体分别为 40 Cr, 纯 Fe 和纯 Al



图 7 Ni-P 镀层试样弯曲后的镀层横向裂纹

Fig. 7 Horizontal cracks of the Ni-P layer after the specimen being bent

表 3 不同基体上的实验结果

Tab. 3 Experimental results on different substrates

	镀层受拉		镀层受压	
	启裂载荷	启裂挠度	启裂载荷	启裂挠度
	P_0^+ / kN	f_0^+ / mm	P_0^- / kN	f_0^- / mm
纯 Fe	0.32	0.72	0.30	0.70
纯 Al	0.10	3.00*	0.10	2.48*
淬火态	0.70	0.28*	0.79	1.08

注*: 由于纯 Al 材质较软, 支点处的弯折明显使挠度值增大

纯 Fe 基体的组织是铁素体, 与 40 Cr 不同之处在于它不存在 Cr 和 C 的固溶, 也不存在与 C 形成的渗碳体, 经浸蚀后的试样晶粒也较大。在镀层形成初期, 这些因素不利于晶格的匹配和镀层晶格的调整, 启裂载荷较低。纯 Al 基体与 Ni 的点阵常数相差很大, 由于初期沉积不具匹配生长的特征, 因而界面结合强度低, 启裂载荷水平最低。从受压情况看, 纯 Fe 的受压启裂载荷也低于受拉启裂载荷, 这与前述内应力分析相符合。纯 Al 的受压载荷与受拉载荷相同, 说明初期沉积层的内应力很小。

纯 Fe 与 40 Cr 的累积计数曲线形状相似, 但纯 Fe 试样的损伤形貌不如 40 Cr 试样的明显。纯 Al 的表面形貌最明显, 鼓包大而生多。如果将 Al 试样继续弯曲, 可以看到包的长大, 横向裂纹产生, 鼓包的尾部在横向裂纹处停止, 鼓包变成拱桥状, 随后剥落露出基体表面。由此可见 Ni-P 镀层与纯 Al 基体的结合能力很差。

2.4 结合强度的计算

结合强度的计算必须首先求出层间应力, 而层间应力的计算涉及到材料的弹性常数: 弹性模量 (E)、剪切弹性模量 (G) 和泊松比 (μ)。弹性模量是力学中最稳定的指标, 对材料的成份和组织变化不敏感, 也很少受服役时外界条件的影响。根据复合材料层间应力计算公式^[2], 可以求出 τ_{\max} 、 σ_{\max} 。界面结合强度可以用界面所能够抵抗的最大剪应力 τ_{\max} 表示。结合强度的计算结果见表 4。

表 4 Ni-P 镀层与不同基体的结合强度

Tab. 4 Adhesive strength between Ni-P layer and different substrates

	P_0^+ (kN)	P_0^- (kN)	P (kN)	τ_{\max} (MPa)
Ni-P/纯 Al	0.10	0.10	0.10	6.38
Ni-P/纯 Fe	0.32	0.30	0.31	9.79
Ni-P/40 Cr 原始	0.60	0.55	0.58	18.09
Ni-P/40 Cr 调质	0.62	0.55	0.59	18.40
Ni-P/40 Cr 淬火	0.70	0.79	0.75	23.93

3 结 论

理论分析和实验结果表明, 用四点弯曲-声发射的方法测定镀层结合强度在一定条件(鼓包失效)下是行之有效的。用复合板模型对镀层四点弯曲层间应力分析的结果得到了实验的验证, 说明该模型可应用于求解结合强度的问题。

1) 与结合强度的其它测试方法相比, 如压痕法、划痕法、胶粘法等, 四点弯曲的应力状态明确, 结果精确, 实验过程也不复杂。运用声发射监测启裂点非常灵敏, 而声发射曲线的形态与镀层破坏形貌有对应关系, 能够明确分辨出是镀层的附着失效还是镀层自身的内聚失效。

2) 对几种不同基体上镀层试样的四点弯曲-声发射测试结果表明, 这种方法更适用于测定具有足够韧性的镀层的结合强度, 对于较脆的易于内聚失效的镀层这种方法还可以用来检测镀层自身的强度。

3) 从所得到的几组结合强度值可以看出, Fe 基体上镀层的结合强度优于 Al 基体上的镀层, 40 Cr 钢淬火态的镀层优于原始态和调质态上的镀层。由此可见错配度对界面结合强度的影响非常明显。

A Study on Adhesive Strength of the Amorphous Electroless Nickel Deposit

Chi Yi* Wang Yijian Zhang Lei Ma Maoyuan Song Laizhou Lin Xiufeng

(Dept. of Chem. Eng., Harbin Engn. Univ., Harbin 15001)

Huang Xinquan

(Nuclear Power Institute of Chian, Cheng Du 610041)

Abstract A method which is a combination of the Four Point Bend in mechanics with Acoustic Emission was used to measure the adhesive strength of electroless Ni-P deposits to substrates.

Experimental results obtained by this method was in accordance with calculation by the model of complex plate. It was found that the patterns of the Acoustic Emission curves were related to the appearance of Ni-P deposit failure: the convex deposit failure was in correspondence with adhesive failure of a deposit to a substrate and the horizontal crackles with cohesive failure of a deposit.

Key words Electroless nickel, Adhesive Strength, Four-point bend test, Acoustic emission

References

- 1 [日]渡边澈 非晶态电镀方法及应用 北京: 北京航空航天大学出版社, 1992: 15~ 26, 65~ 72
- 2 张福范 复合材料层间应力 北京: 高等教育出版社, 1993: 39~ 92