

金属覆盖层

镍—磷合金镀层 X 射线衍射试验方法

1 范围

本标准规定了镍—磷合金镀层的 X 射线衍射试验方法,适用于鉴别镍—磷合金电镀层或化学镀层的结构,确定镀层在晶态合金、非晶态合金或它们的混合物中属于哪一种。

2 定义

本标准采用下列定义。

2.1 质量吸收系数 μ_m mass absorption coefficient μ_m

设一束强度为 I_0 的 X 射线进入密度为 ρ 的物质,则在该物质距表面深度为 x 处, X 射线的强度 I_x 可以表示为

$$I_x = I_0 \exp(-\mu_m \rho x) \dots\dots\dots(1)$$

如果物质由多元组成,且 ω_i 为物质中 i 组元的质量百分数,则该物质的质量吸收系数为

$$\mu_m = \sum \omega_i \mu_{mi} \dots\dots\dots(2)$$

2.2 比值 G_x the ratio G_x

比值 G_x 定义为:

$$G_x = 1 - \frac{\int_{x-\infty}^{x-\theta} dI}{\int_{x-\infty}^{x-\theta} dI} \dots\dots\dots(3)$$

G_x 为从样品表面至深度为 x 处的衍射强度与样品总衍射强度的比值。

$$G_x = 1 - \exp\left(-\frac{2\mu_m \rho x}{\sin\theta}\right) \dots\dots\dots(4)$$

式中: θ —布拉格角。

3 样品制备

3.1 样品架

大多数衍射仪样品架由玻璃制成,样品架的构造如图 1 所示,用以制备粉末样品。

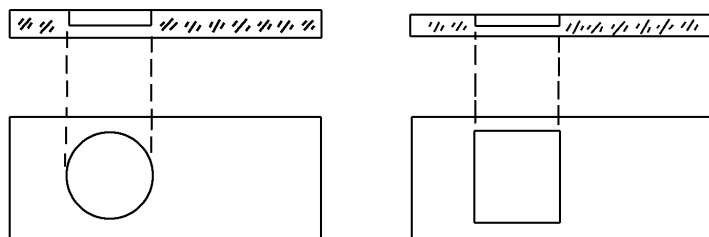


图 1 玻璃样品架构造

有的衍射仪样品架是由铝制成的,放置样品的部位是空心的(见图 2)。这种情况下,为使少量粉末制成样品,可用适当大小的玻璃片嵌入空心部位。

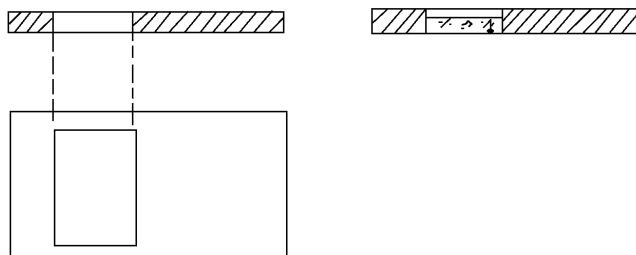


图 2 铝制样品架

样品架的大小因仪器的型号不同而略有不同,图 1、图 2 所示的大小(1:1)较为常见。

3.2 粉末样品的制备

作为试验用的镀层,宜镀在钛或不锈钢试片上,然后反复弯曲试片,收集由试片上脱落的碎片,再置入玛瑙研钵中研细。如果样品量很少,不必过筛,用清洁的毛笔把大部分粉末样品刷到样品架上,研钵内保留少部分粉末。用少量粘合剂(可使用普通胶水)与粉末混匀成糊状,并使糊状样品略高出样品架表面,待粘合剂接近干燥时,再将研钵中剩余的粉末均匀撒在上面,然后用清洁平整的玻璃片轻轻压紧并削去多余粉末,样品即制成。

如果镀层的基体金属很厚不易弯折,可使用硬质刀具将镀层刮下。此时应注意,不要触及基体金属材料。用这种方法能收集到的样品很少,必要时,可使用清洁平整的玻璃片(如生物显微镜所使用的载物片),在其上涂一层薄薄的粘合剂,涂粘合剂的部位应选择在衍射仪中能被射线辐照的部位,待接近干燥时,将少量粉末均匀撒在粘合剂上,稍加平整制成样品。

3.3 入射 X 射线贯穿的深度

X 射线进入样品后,其强度(I)的衰减程度与样品质量吸收系数 μ_m (见 2.1)和密度 ρ 有关。 μ_m 与所使用的 X 射线辐射波长有关。对于镍—磷合金, μ_m 与所使用的辐射波长的关系如表 1 所示。在表 1 中取磷含量质量百分数为 3%、8%和 15%,分别代表镍磷合金镀层中典型的低、中、高磷含量;CuK α 和 MoK α 表示以铜和钼作为阳极材料(靶)时所产生的 K α 特征 X 射线辐射,它们的波长(λ)分别为 $\lambda=0.154\text{nm}$ 和 $\lambda=0.071\text{nm}$ 。

表 1 镍—磷合金质量吸收系数 μ_{tm} 与辐射波长的关系

P(m/m)	$\mu_{tm}/\text{cm}^2/\text{g}$		$\rho/\text{g}/\text{cm}^3$
	CuK α	MoK α	
3	50.01	46.22	8.69
8	51.20	44.25	8.33
15	52.86	41.49	7.84

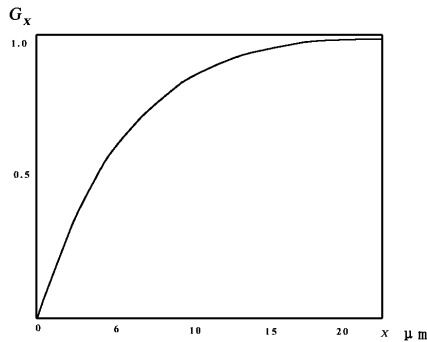
由于入射 X 射线进入样品后迅速衰减,在任何情况下都可以认为 X 射线衍射图样所提供的信息主要来自样品近表层。如果镀层为平面,镀件尺寸很小因而适于安装到衍射仪中,在某些情况下可以不剥离镀层而直接对镀件进行考察,这时应考虑比值 G_x , 见式(3)与式(4)。式(4)可以改写成:

$$\lg(1 - Gx) = -\frac{2\mu_{tm}\rho \times 10^{-4}}{2.3026\sin\theta} \cdot x \dots\dots\dots(5)$$

设在含磷量为 8% (m/m) 的镍—磷合金镀层中,含有 Ni(P) 过饱和固溶体晶体相,在使用 CuK α 辐射时,对 Ni{111} 晶面衍射强度的计算结果列入表 2 并示于图 3。

表 2 G_x 随深度 x 的变化

$x/\mu\text{m}$	G_x
0	0
1	0.2031
5	0.6757
15	0.8946
20	0.9657
	0.9889

图 3 G_x 随深度 x 的变化

由表 2 和图 3 可见,如果衍射仪的计数涨落达 4%,而镍—磷合金镀层厚度达到 $15\mu\text{m}$ 时,则基体衍射的影响可以忽略不计。

对于不同的晶面和不同的衍射条件,可按照上述相同的步骤进行计算,以便估计是否可对镀件直接进行考察。

4 试验条件的选择

4.1 辐射波长的选择:考虑到 Ni 的 K 吸收缘为 $\lambda=0.1488\text{nm}$,因此应首先选择 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,它适合于 $2\theta=40^\circ\sim 100^\circ$ 范围内观察样品衍射的全貌。如果样品为晶态与非晶态的混合物,并且其中的晶体相极少,那么在衍射图上晶体相的衍射线会很弱甚至难以明确识别,在这种情况下,可改用 $\text{MoK}\alpha$ 辐射再进行试验。

4.2 当衍射仪测角台半径为 185mm ,试样宽度为 20mm 时,在使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射的条件下,水平发射狭缝 DS 可选取 1° 或 2° ;在使用 $\text{MoK}\alpha$ 辐射的条件下,DS 选取 1° ;其他试验条件的选择与一般衍射分析的要求相同。在使用单色仪时,相关条件的选择可按仪器的使用说明书确定。

4.3 衍射图的横坐标代表衍射角 (2θ)。纵坐标代表衍射强度,由单位时间内的脉冲数 (c/s) 表示。与纵坐标的满刻度对应的脉冲数称为量程,一般来说,通过调整仪器的量程,使衍射线的最高强度值达到满刻度的 $1/2\sim 3/4$ 为宜。在本标准所涉及的试验中,纵坐标的标度与试验结果无关。

5 镍-磷合金中的晶体相

镍-磷系合金中晶体相的意义在本标准中包括两方面的含义,其一是指在镍-磷合金镀层的形成过程中,因沉积条件的影响未能形成完全非晶态而出现在镀层中的晶体相;其二是指非晶态镍-磷合金镀层在高温下发生晶化转变产物的晶体相。

含磷量 $18(\text{m}/\text{m})\%$ 以下时,镍-磷合金中的各种晶体相及其有关点阵参数如下:

a) 磷在镍中的过饱和固溶体相[含磷量一般 $<3\%(\text{m}/\text{m})$],面心立方点阵, $a=0.352\text{nm}$ 。b) Ni_3P 相,体心四方点阵, $a=0.895\text{nm}$, $c=0.439\text{nm}$ 。

c) Ni_{12}P_5 相,体心四方点阵, $a=0.864\text{nm}$, $c=0.507\text{nm}$ 。

d) 亚稳 α 相,面心立方点阵, $a=0.548\text{nm}$, α 相作为母相可转变为六角多型体 α_1 、 α_2 、 α_3 ,它们具有相同的点阵参数 $a=0.673\text{nm}$,但 c 值分别为 0.943nm 、 1.413nm 、 3.768nm 且 $c_{\alpha_3}/c_{\alpha_1}=4$, $c_{\alpha_2}/c_{\alpha_1}=3/2$ 。

如果镍-磷合金镀层在其形成过程中是因沉积条件的影响而未能形成完全非晶态,那么在镀层中出现的晶体相通常是 P 在 Ni 中的过饱和固溶体相,该相有关数据见表 3。

表 3 在使用 $\text{CuK}\alpha$ 和 $\text{MoK}\alpha$ 时, Ni(P) 相的衍射角 (2θ) 值

Ni(P)		2θ	
d nm	{hkl}	$\text{CuK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
0.2034	111	44.54	23.12
0.1762	200	51.89	23.27
0.1246	220	76.44	33.14
0.10624	311	93.08	39.08
0.10172	222	98.55	40.89

表 3 中 d 为 Ni(P) 相的晶面间距, {hkl} 为衍射面指数, 2θ 值为分别使用 $\text{CuK}\alpha$ 和 $\text{MoK}\alpha$ 辐射时各衍射面 {hkl} 的衍射角值。

6 试验结果

完全非晶态 Ni-P 合金衍射图如图 4 所示,图 4 为采用 $\text{CuK}\alpha$ 对化学镀层[含磷 $11\%(\text{m}/\text{m})$]进行衍射试验的结果,在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 范围内可看到一个单调宽化的衍射峰(俗称"馒头峰"),显示典型的非晶态衍射结果。另外,在 $2\theta=75^\circ\sim 95^\circ$ 范围内还存在第二个弱的馒头峰,当衍射试验采用同一量程时,第二个馒头峰一般不易出现。为了能观察到第二个馒头峰,往往需在 $2\theta=65^\circ$ 以后使用更小的 T 量程,见图 5。图 5 为采用 $\text{CuK}\alpha$ 时电沉积 Ni-P 合金层的试验结果。

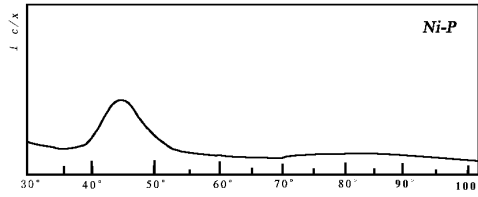


图 4 非晶态 Ni-P 合金化学镀层衍射图(CuK α)

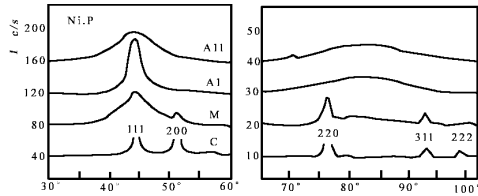


图 5 Ni-P 合金电镀层 X 射线衍射图(CuK α)

A-非晶态; M-混晶; C-晶态

图 5 中 A1、A11 为完全非晶态 Ni-P 合金, M 为晶态与非晶态合金的混合物, 其特征为在非晶态馒头峰上叠加了晶态衍射峰, C 表示完全晶态合金(馒头峰消失)。把图 5 中 M、C 与表 3 进行比较可以得出, 在 Ni-P 合金镀层中出现的晶态物质为磷在金属镍中的过饱和固溶体, 其衍射峰的位置可以由表 3 确定。

如果在 Ni-P 合金镀层中出现其他晶态物质, 则这些晶态物质可能是高温晶化过程的产物。

图 6(a) 为采用 CuK α 对电沉积非晶态 Ni-P 合金层的衍射结果。

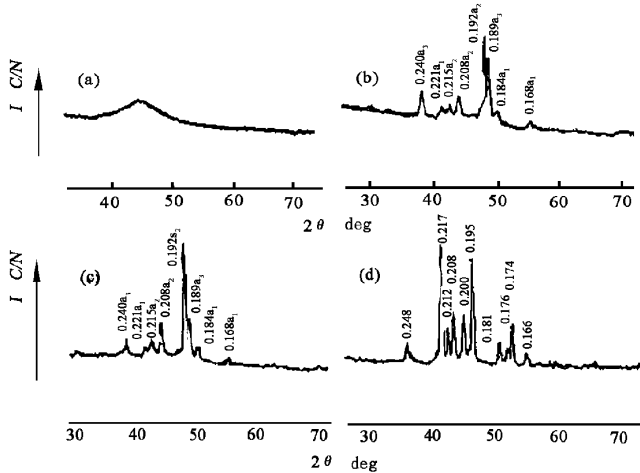


图 6 非晶态 Ni-P 合金电镀层(a)的

各种高温晶化转变的产物(b,c,d)(CuK α)

该镀层在不同温度下经高温晶化转变的产物, 由 CuK α 辐射所得到的衍射图分别如图 6(b)、图 6(c) 和图 6(d) 所示, 例如: 图 6(d) 为该镀层经 450 $^{\circ}$ C 晶化转变后, Ni-P 非晶态合金已转变为 Ni₃P 晶体相, Ni₃P 相可以由以下步骤确定: Ni₃P 相为体心四方点阵, $a=0.895$ nm; $c=0.439$ nm[见 5 b)]。

由

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \dots\dots\dots(6)$$

可以计算出 hkl 指数相对应的一系列 d 值(因为是体心四方点阵,故要求 h+k+l=偶数),同时根据布拉格公式

$$\lambda = 2 d \sin\theta \dots\dots\dots(7)$$

由衍射图中测定出各晶面的 d 值,式(7)中, θ 为布拉格角, λ 为所使用的 X 射线波长;把计算的与实验的 d 值进行比较,如表 4 所示并根据表 4 确定该相为 Ni₃P 晶体相。

表 4 Ni₃P 相计算值与实验值比较

hkl	Ni ₃ P d 值 nm	
	计算值	实验值
301	0.246	0.248
321	0.216	0.217
330	0.210	0.212
112	0.207	0.208
420	0.200	0.200
411	0.194	0.195
222	0.180	0.181
510	0.176	0.176
312	0.173	0.174
501	0.166	0.166

7 试验报告

试验报告应包括以下各项:

- a) 试验日期;
- b) 试验所采用的标准或参照标准的编号;
- c) 试验所使用的衍射仪型号和 X 射线源,如果在试验中采用 Cu 靶 X 射线管并使用单色器,则在 Cu 的一切特征谱中只保留了 CuK α ,因此,X 射线源可用 CuK α 表示,这种表示也适用于其他靶材料;
- d) 样品名称和编号、样品来源和制备方法;
- e) 试验结果分析和结论;
- f) 试验室名称和试验人姓名。