

钛合金镍磷镀层的热扩散行为及内应力研究

孙 杰, 宋秀秀

(沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110159)

摘 要: 采用化学镀方法在 TC4 钛合金表面制备了 Ni-P 镀层, 通过不同的退火温度处理试件, 研究了影响镀层结合力的影响因素。用 SEM 分析了不同温度处理后镀层的结构从而建立不同热处理温度、保温时间与扩散层厚度的动力学方程; 采用 X 射线衍射研究了扩散界面的产物及不同退火温度对镀层的热应力的影响。结果表明: 400 °C, 2 h、400 °C, 4 h 热处理之后无扩散层出现; 在 500 °C, 2 h、500 °C, 4 h、600 °C, 2 h、600 °C, 4 h、700 °C, 2 h、700 °C, 4 h 热处理后均出现扩散层, 并根据扩散层的厚度与热处理时间和温度的关系推导出其扩散的动力学方程: $y = 2.72 \exp\left(-\frac{6353}{T}\right)t$;

不同温度热处理后 Ni-P 镀层的热应力显著增加; 热处理后镀层的结合力有所增加, 400 °C, 2 h、400 °C, 4 h、500 °C, 4 h 热处理后镀层与基体的结合力最好。

关键词: TC4 钛合金; 热处理; 扩散层; 热应力; 结合力

中图分类号: TG156.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0433-06

钛合金因其高的比强度、比刚度、热稳定性及较强的耐腐蚀能力和易钝化能力, 可在 500~600 °C 高温下长期工作而不丧失其原有的机械性能, 在许多领域如航空航天工业中以及医疗卫生领域中均获得了广泛的应用^[1,2]。同时, 钛合金也存在一些缺点, 如硬度较低, 通常不超过 3500 MPa, 易发生粘着磨损、微动磨损等^[3]。为了提高钛合金的使用性能, 通常的做法是在钛合金表面制备优质耐磨耐蚀的功能镀层或涂层^[4-7]。

在钛合金的表面处理中, 化学镀以其深镀能力好、镀层均匀、孔隙率低、硬度高、可焊性好、化学稳定性高、结构变形和热影响区小等显著优点, 成为钛合金表面处理中的一种较为适宜的技术解决方案^[8,9]。目前, 作为最具有实际应用价值的技术手段, 对于结构较为复杂、制备应力和热作用要求较为苛刻、要求具有耐磨耐蚀功能的零部件, 化学镀方法已经获得了广泛的应用^[10,11]。

TC4 钛合金表面致密的氧化膜会严重影响镀层与钛合金基体的结合力^[12]。目前, 关于钛合金基体与镀层结合力的研究主要集中在镀前处理和镀后热处理等方面, 镀前处理主要有 HF+HNO₃ 法、微弧氧化法、二次浸锌法等^[13,14]。镀后热处理多研究热处理温度与结合力的关系^[15,16]。本实验对钛合金 Ni-P 化学镀层热处理温度、时间与扩散层厚度之间的动力学方程以及热处理后镀层的热应力、本征应力与结合力的关系进行了研究。

1 实 验

实验材料为 Ti-6Al-4V 钛合金, 切割尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm, 实验所用化学试剂均为分析纯, 用水均为去离子水。前处理过程为: 打磨→化学除油→除膜活化→预镀镍→化学镀→吹干→热处理。其中化学除油液的成分为: 氢氧化钠 50 g/L, 碳酸钠 50 g/L, 磷酸钠 4 g/L, 温度为 70 °C, 处理时间 10 min。在经过了化学除油后, 对钛合金进行了活化处理。活化处理液的成分为: HF(4 mL), HCl(5 mL), H₂O(91 mL)。活化之后, 对钛合金基体进行预镀镍, 预镀镍的配方及工艺为: 氯化镍 220 g/L, HCl 175 g/L, 电流密度 4 A/dm², 电镀时间 2~4 min。

对前处理后的钛合金进行化学镀, 其镀液成分及工艺为: 硫酸镍: 30~35 g/L; 次磷酸钠: 20~25 g/L; 醋酸钠: 10~12 g/L; 乳酸: 5~8 mL/L; 柠檬酸: 2~3 g/L; 醋酸铅 3 mg/L; 温度: 88~90 °C; pH 值: 4.8~5.0 (用 1:1 的氨水和硫酸调节)。

采用真空热处理方法来处理对镀覆 Ni-P 合金的钛合金, 将化学镀镍磷的钛合金加热到 400, 500, 600, 700 °C 并分别保温 2, 4 h, 升温速率为 10 °C/min, 随炉温冷却到 200 °C 后取出空冷至室温。

采用日立 S-3400 扫描电子显微镜 (SEM) 观察镀层截面形貌。采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪

收稿日期: 2016-02-07

作者简介: 孙 杰, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159, 电话: 024-24680345, E-mail: jiersun2000@126.com

(Cu K α 辐射, 光阑系统为DS=SS=1 $^\circ$; RS=0.1 mm, 靶电压: 40 kV, 靶电流: 100 mA。测角仪半径185 mm, 采用 θ -2 θ 步进扫描方式, 步长0.02 $^\circ$; 扫描速度6 $^\circ$ /min) 对样品的物相组成分析。

将不同热处理时间和温度的钛合金试样进行交叉划格法(横纵向各用刀片划4条线, 线条距离3 mm, 划线应划穿镀层直至基体)胶带结合力测试, 并按表1标准评判试样表面的结合力(7级以上为合格)^[17]。

2 结果与讨论

2.1 热处理后的界面分析

不同条件热处理后 Ni-P 镀层界面形貌如图 1 所示。

从图1可以看出, 400 $^\circ$ C 热处理后无明显的扩散层。随温度的升高, 可以看出钛合金/Ni-P 镀层界面处扩散速度较快, 在较短的时间内就可形成较厚的扩散层。500 $^\circ$ C, 2 h 热处理后可以观察到界面处明显存在颜色变化, 即新相开始生成, 反应初期氧化膜只是局部破碎, 因而生成的新相孤立的分布在界面上; 500 $^\circ$ C, 4 h、600 $^\circ$ C, 2 h、600 $^\circ$ C, 4 h 热处理后都可以明显观察到扩散层, 随反应时间和温度的增加, 扩散层厚度增加; 700 $^\circ$ C, 2 h、700 $^\circ$ C, 4 h 时形成的扩散层分界线(图中红色虚线标注)并不明显。何鹏^[18]等对 Ti/Ni 扩散连接接头金属间化合物新相的形成机理进行了研究, 研究表明, 高温处理时金属间化合物的生长速率快, 基材扩散元素的量会随扩散时间的延长而逐渐减少。700 $^\circ$ C 热处理后, 扩散速率较快, 扩散元素含量较少, 扩散界面不明显。经700 $^\circ$ C, 2 h 热处理后镀层与钛合金基体之间有微小的缝隙, 这是因为镀层与基体的热膨胀系数不匹配产生了内应力导致内部微裂纹的产生^[16, 18]。试样热处理时, 镀层表面温度迅速升高而钛合金基体仍处于低温, 表面的膨胀速度远大于内部膨

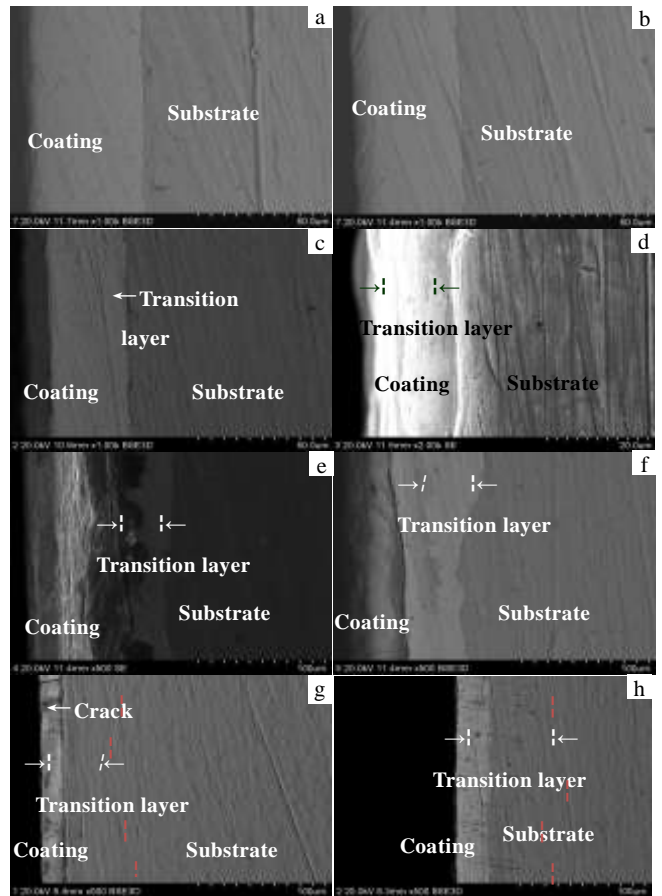


图 1 不同温度、时间热处理后试样界面形貌

Fig.1 Interface morphologies after heat treatment at different temperatures and holding time: (a) 400 $^\circ$ C, 2 h; (b) 400 $^\circ$ C, 4 h; (c) 500 $^\circ$ C, 2 h; (d) 500 $^\circ$ C, 4 h; (e) 600 $^\circ$ C, 2 h; (f) 600 $^\circ$ C, 4 h; (g) 700 $^\circ$ C, 2 h; (h) 700 $^\circ$ C, 4 h

胀速度, 由于内外膨胀的不协调, 产生压缩热应力, 当材料的压缩热应力大于材料的屈服应力时, 钛合金表面就会产生塑性变形。镀层与基体的热膨胀系数不同是导致镀层内部微裂纹产生的主要原因, 并且温度越高材料内部热应力越大, 裂纹的萌生和扩展越容易^[19]。热裂纹的扩展是一种宏观上连续而微观上不连续的过程, 因此在 700 $^\circ$ C, 4 h 时并未观察到微裂纹的存在。

2.2 扩散动力学方程

金属间元素相互扩散的程度影响到两金属之间的结合性能, 研究热处理后 Ni 元素的扩散特性对研究不同基体化学镀 Ni-P 的热扩散具有普遍适用性。层状复合材料系统的扩散过程符合线形或抛物线型的增长动力学法则^[20]。线性增长即从一点开始长大, 界面的增

表 1 结合力评判依据

Table 1 Standard for degree of adhesion failure

Rank	Adhesion failure	Degree
10	No loss of plating along scribes	Qualified
9	Very slightly beyond scribe	Qualified
8	Slightly beyond scribe	Qualified
7	To 0.8 mm beyond scribe	Qualified
6	1/8 of plating inscribe area gone	Unqualified
5	1/8 of plating inscribe area gone	Unqualified
4	1/8 of plating inscribe area gone	Unqualified
3	1/8 of plating inscribe area gone	Unqualified
2	No plating left in scribe area	Unqualified
1	No plating left in scribe area	Unqualified

长速率受反应速度限制；抛物线型增长即反应长大受扩散控制^[21]。双金属热处理扩散层厚度与扩散时间关系如下^[22, 23]：

$$y^n = Kt \tag{1}$$

其中：y—金属间化合物的厚度；K—生长速率常数，单位 $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ；n—时间指数；t—反应时间，单位 s。

从图2中可以看出相同温度下不同热处理时间与扩散层厚度呈直线关系，即：

$$y = Kt \tag{2}$$

热处理温度对扩散层的厚度的影响主要表现在增长率常数上，由于增长率常数与扩散热处理温度存在如下关系，可以用Arrhenius公式来表示：

$$K^2 = K_0^2 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3}$$

式中：K—增长率常数，单位 $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ； K_0 —扩散指前因子， $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ；Q—激活能，J/mol；R—气体常数，8.314 J/(mol K)。

由于公式(2)和(3)中均存在增长率常数，将两者拟合得：

$$y = Kt = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)t \tag{4}$$

上式中还存在未知量反应激活能 Q、生长速率常数 k 和扩散指前因子 K_0 ，需要将未知量进行确定。

由公式(2)可知扩散层的厚度与扩散时间成正比，以 t 为横坐标，扩散层的厚度为纵坐标作图并进行线性拟合，作拟合后的扩散层厚度与扩散热处理温度、扩散时间的关系图，得出的斜率即为金属间化合物在不同温度下的生长率。

图2中拟合后的直线方程为： $y_{500^\circ\text{C}}=2.25x-0.167$ ； $y_{600^\circ\text{C}}=5.25x-0.167$ ； $y_{700^\circ\text{C}}=14.75x-0.167$ ，其中直线的斜率为： $K_{500^\circ\text{C}}=6.25 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ ， $K_{600^\circ\text{C}}=1.46 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$ ， $K_{700^\circ\text{C}}=4.10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$ 。

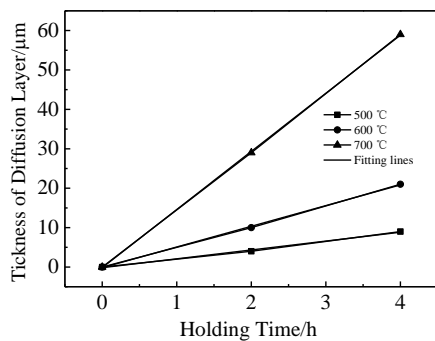


图2 不同热处理温度下不同保温时间与扩散层厚度的关系
Fig.2 Relationship between holding time and diffusion layer thickness at different temperatures

将公式(3)进行处理得：

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q}{2RT} \tag{5}$$

图3是扩散层生长速度的Arrhenius曲线，该曲线是以lnK为纵坐标，以1/T为横坐标得到，界面总扩散层生长速率常数与1/T之间的阿伦尼乌斯关系。直线的方程为： $y=-6353x+0.94$ ，直线的斜率为 $-\frac{Q}{2R}$ ，则总的

反应激活能 $Q=106 \text{ kJ/mol}$ 。对于扩散指前因子 K_0 可以由截距得到。金属间总的化合物生长动力学方程为：

$$y = 2.72 \exp\left(-\frac{6353}{T}\right)t \tag{6}$$

从表2扩散层厚度的理论计算结果与实际测量误差比较可以看出，理论计算结果与实际测量结果的误差都较大，一方面是扩散层的厚度不均匀，根据SEM照片所准确确定的扩散层的厚度较困难；另一方面镀层与基体界面处的Ti/Ni可以相互扩散是因为Ni元素进入基体，增加了基体表面Ni的浓度和活度，使TC4表面与内部产生了化学梯度。TC4表面Ni的浓度越高，Ni的活度越大，则Ni元素在TC4表面与内部的化学梯度越大，Ni的扩散速度就越快^[24, 25]。随保温时间的延长，化学梯度逐渐减小，当保温时间达到一定程度后化学梯度趋于零，此时增加保温时间扩散层的厚度也不会增加。随保温时间的延长，扩散层的厚度增加，对元素的扩散也产生一定的阻碍作用。TC4钛合金热处理之后形成的细小晶粒为非平衡、不均匀组织，使晶界、位错空位密度大大增加，对原子沿晶界、空位线的扩散层产生较大影响^[26]。

2.3 界面元素线扫

不同温度热处理截面元素线扫描曲线如图4。可以看出400 °C，4 h界面处开始出现Ti、Ni元素的扩散，其SEM照片中Ti/Ni界面扩散层不明显，是因为扩散层太薄，且扩散不均匀，在SEM照片上观察困难；500 °C，

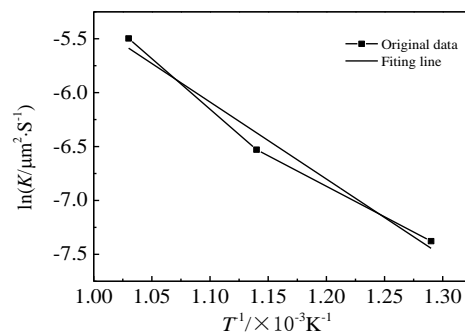


图3 扩散层生长速度的 Arrhenius 曲线
Fig.3 Arrhenius lines of growth speed of diffusion layer

4 h 钛镍元素出现明显的平台, 此平台的形成可能是由于形成了 TiNi₃、TiNi、Ti₂Ni 等金属间化合物^[18]。600 °C, 4 h 热处理之后出现平台, 这也是形成 TiNi₃ 等金属间化合物, 且 0~30 μm 内镍含量较少, 是因为将试片热处理后置于空气中冷却时镀层中的 Ni 氧化生成氧化镍, 且 600 °C, 4 h 时氧元素的线扫描曲线可以看出 0~30 μm 内氧的含量明显高于 30~60 μm 内氧含量可以证明。经 700 °C, 4 h 热处理后可以明显观察到钛、镍元素在界面处的含量是连续变化的, 说明界面处存在扩散层。

2.4 XRD 分析

将热处理后的试样置于 HNO₃(69%)/H₂O=1/3 的硝酸溶液去除表面化学镀层^[27], 用 XRD 对扩散层进行物相分析确定金属间化合物的种类。

从图 5 可以看出经 400 °C, 4 h 及 500 °C, 4 h 热处理后扩散层的物质基本相同主要为 TiNi; 经 600 °C, 4 h 及 700 °C, 4 h 热处理之后存在 Ti₂Ni 和 TiNi₃, 说明热处理后镀层与基体之间产生 Ti₂Ni 等金属间化合物。在不同的扩散条件下, 扩散连接材料在界面处的原子扩散能力决定了首先生成的金属间化合物种类。何鹏^[18]等综合扩散偶中动力学与热力学作用提出多组元扩散

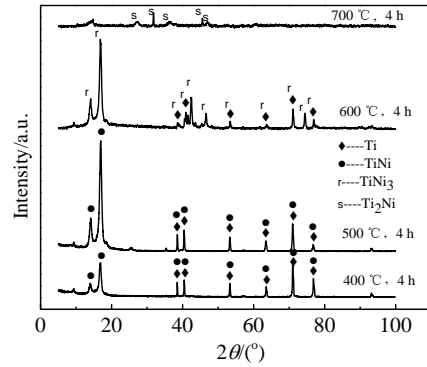


图 5 不同温度热处理后界面的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of the interface for Ni-P coating after heat treatment at different temperatures

偶界面处金属间化合物生成的通量-能量原则。通量-能量能力相当的两种或多种金属间化合物有可能同时形核长大, 界面处会形成混合金属间化合物层。从能量角度分析, 1273 K 以下的温度, Ti/Ni 之间易形成的是 TiNi₃ 和 TiNi, 最不易生成的是 Ti₂Ni。按照通量-能量原则, 金属间化合物 TiNi₃ 和 TiNi 首先在界面处生成, 本实验研究在 400, 500, 600 °C 热处理时生成了 TiNi₃ 和 TiNi, 在 700 °C 热处理后生成了 Ti₂Ni, 即优先生成了 TiNi₃ 和 TiNi, 最后生成 Ti₂Ni, 符合通量-能量原则。

2.5 热处理后镀层内应力

镀层中残余应力(σ_r)来源于镀层生长和冷却过程, 主要分为两部分^[28]: 一是镀层本身的结构和缺陷(如镀层与基体的晶格错配、杂质、空位、层错等)所决定的非热响应力, 称为本征应力(σ_{in}); 二是由镀层和基体热膨胀系数不同造成的热应力(σ_{th})^[29,30]。即残余应力:

$$\sigma_t = \sigma_{in} + \sigma_{th} \tag{7}$$

热应力的计算公式:

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \cdot (\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_0) \tag{8}$$

式中: α_f , α_s 分别为镀层和基体的热膨胀系数; T_d , T_0 分别为镀层所经历的最高和实测量时的温度; Ni-P 的弹性模量(E_f) 50 GPa; 热膨胀系数取 $1.3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; 泊松比取 0.291, TC4 的热膨胀系数取 $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

不同温度热处理后镀层的热应力变化值见表 3。从表 3 中可以看出, 随热处理温度的升高, 镀层的热应力也相应增加。镀层的本征应力(σ_{in}) 又可以分为压应力和拉应力, 当镀层的本征应力为正值时即为拉应力; 为负值时即为压应力。本实验所取的 pH=4.8 时镀层为

表 2 扩散层厚度实际测量与理论计算的误差分析

Table 2 Errors between the actual and theory data

Time/h	500 °C			600 °C			700 °C		
	Actual/ μm	Theory/ μm	Error/ %	Actual/ μm	Theory/ μm	Error/ %	Actual/ μm	Theory/ μm	Error/ %
2	4	3	25	10	9	10	29	24	17%
4	9	8	11	21	18	14	59	50	15%

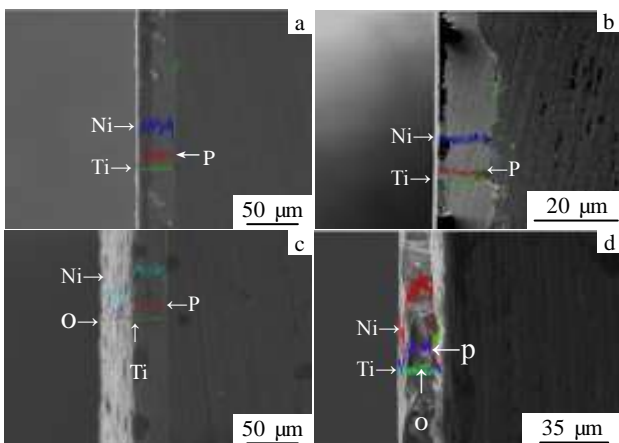


图 4 不同温度热处理截面钛、镍元素的线扫描图

Fig.4 Line scanning analysis of Ti, Ni at cross section after heat treatment at different temperatures: (a) 400 °C, 4 h; (b) 500 °C, 4 h; (c) 600 °C, 4 h; (d) 700 °C, 4 h

拉应力^[29]。低温热处理(小于200 °C)时,镀层未开始晶化^[31],内部吸收的气体溢出,有弛豫现象发生,组织发生回复。位错滑移与攀移相互抵消,使镀层的位错密度下降,组织缺陷减少,镀层的本征应力下降;高温热处理时(大于400 °C),镀层晶化反应完成,产生了新相Ni₃P和Ni₅P₂相,新析出的相细小,即高温热处理镀层晶化并析出了细小而弥散的新相,引起镀层的缺陷增加,Ni₃P和Ni₅P₂的析出也会使镀层的体积收缩,拉应力会增加。实验热处理条件下镀层的本征应力和热应力都增加,即Ni-P镀层的残余应力增加。镀层的残余应力取决于本征应力和热应力的相对大小,因此要降低镀层的残余应力必须要选择合适的热处理温度。

2.6 结合力测试

对不同热处理温度与不同保温时间的镀层与基体结合力进行了测试,测试结果如表4所示。

从表4可以看出经热处理之后镀层与基体的结合力都有提高,400 °C热处理后镀层的结合力最好,经过HCl+HF活化后钛合金表面的氧化膜较薄,对扩散层形成的阻碍作用较小,在400 °C时形成足以破坏氧化膜完整性的扩散层。破坏的氧化膜对金属间形成的阻碍作用大大降低,有利于提高镀层与基体的结合强度。温度继续升高到500,600 °C时,结合力未进一步的提高,反而有所下降。这与夏益祥^[27]等人在640 °C,3 h的真空热处理后镀Cu/Ni的结合力研究结果一致。因为Ni-P镀层与钛合金基体之间可能会存在间隙,钛合金基体与Ni-P镀层的膨胀系数不同而使两者的间隙增大,因此镀层与基体的结合力又有所下降。有研究表明温度较高(大于800 °C)时形成较厚的扩散层,镀层与基体的热膨胀系数趋于一致,镀层与基体结合紧密,结合力得到显著提高^[27]。低温热处理时,热胀冷缩作用对镀层与基体之间的间隙影响较小,此时钛合金镀前氧化膜的厚度占主导。当形成的扩散层足以破坏表面的氧化膜时,有可能形成金属键,提高镀层的结合力,否则镀层的结合力难以提高。而在中温下扩散时,镀层与基体之间的间隙可能会因其膨胀系数不同而增

大,镀层的结合力难以得到提高。

由表4知400到700 °C扩散层的厚度逐渐增加,但镀层与基体的结合力有减小的趋势,说明镀层的结合力与扩散层的厚度无直接关系。扩散热处理之后镀层与基体之间一方面会形成金属间化合物(如Ni₃Ti等),另一方面会形成固溶体,这两种情况均有利于镀层与基体之间由原来的机械结合转变为以金属键结合,金属键一旦形成,镀层的结合力就可以提高,而不在于扩散层的厚度^[27],即镀层与基体的结合力不随扩散层厚度的增加而增加,如600 °C,4 h和600 °C,2 h、700 °C,2 h和700 °C,4 h热处理后的结合力。

3 结论

1) 钛合金热处理过程的动力学方程为:

$$y = 2.72 \exp\left(-\frac{6353}{T}\right)t, \text{ 热处理之后生成了 Ni}_3\text{Ti 等金属间化合物。}$$

2) 化学镀 Ni-P 镀层热处理后,镀层的热应力随温度的升高而增加,但低温热处理时镀层的本征应力会下降,高温热处理时镀层的本征应力会增加,内应力的增加或下降取决于热处理的温度。

3) 钛合金表面扩散热处理后结合力的提高主要取决于是否有金属键的形成。影响镀层与基体形成金属键的因素主要是镀层与基体之间的微观间隙的大小和镀层与基体间是否存在氧化膜等阻挡层,而与扩散热处理过程中所形成的扩散层厚度无直接关系。

参考文献 References

- [1] Zhang Yaowu, Zeng Weidong, Shi Chunling *et al.* *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(11): 2780
- [2] Tu Zhenmi(屠振密), Zhu Yongming(朱永明). *Surface Engineering of China*(中国表面工程)[J], 2010, 23(1): 24
- [3] Lebeara L, Presnyakova G N. *Wear*[J], 1991, 148: 203
- [4] Cui Wenfang(崔文芳), Luo Guozhen(罗国珍), Zhou Lian(周廉) *et al.* *Rare Metal materials and engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998, 27(6): 348
- [5] Li Zhaofeng(李兆峰), Zhang Jianxin(张建欣), Jiang Peng(蒋鹏). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2010, 43(9): 66
- [6] Serban Viorel-Aurel, Rosu R A, Bucur A L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 265: 245
- [7] Peng Xiaomin, Xia Changqing, Wang Jinhui *et al.* *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(4): 601
- [8] Beck W, Danovich J F. *Wear*[J], 1969, 14(1): 15
- [9] Chen Chunjen, Lin WangLung. *Thin Solid Films*[J], 2000, 370 (1-2): 106

表3 不同温度热处理后镀层的热应力

Table 3 Thermal stress of coating at different temperatures

Temperature/°C	400	500	600	700
Thermal stress/MPa	58.2	73.7	89.2	133.3

表4 结合力测试结果

Table 4 Testing results of adhesion

Temperature/°C	25	400	500	600	700
2 h	3	9	7	6	8
4 h	3	9	9	5	6

- [10] Feng Changjie(冯长杰), Hu Shuilian(胡水莲), Jiang Yuanfeng(姜原封) *et al. Rear Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2427
- [11] Yin Zuwei, Chen Fuyi. *Surface and Coating Technology*[J], 2013, 228: 34
- [12] Feng Changjie(冯长杰), Wang Qi(王琦), Zhou Ya(周雅) *et al. Journal of Aeronautical Materials*[J], 2011, 31(5): 40
- [13] Ning Zheng(宁铮), Zhao Qing(赵晴). *Materials Protection* (材料保护)[J], 2010, 43(2): 33
- [14] Du Nan(杜楠), Chen Qinglong(陈庆龙), Liu Gang(刘刚) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2011, 44: 61
- [15] Bouche K, Barbier F, Coulet A. *Materials Science and Engineering* [J], 1998, A249: 167
- [16] Yang Qinghai(杨庆海). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2010
- [17] Wu Songlin(吴松林), Liu Minghui(刘明辉), Yi Junlan(易俊兰) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2013, 1: 6
- [18] He Peng(何鹏), Feng Jicai(冯吉才), Qian Yiyu(钱乙余) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2001, 22(1): 53
- [19] Bouche K, Barbier F, Coulet A. *Materials Science and Engineering* [J], 1998, A249: 167
- [20] Taira Shuji Editor. Translated by Guo Tingwei (郭廷伟), Li Anding (李安定). *Thermal Stress and Thermal Fatigue*(热应力与热疲劳)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1984: 115
- [21] Han Liqing(韩丽清), Wang Zidong(王自东), Long Bing(龙斌) *et al. Transaction of Materials Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011(2): 61
- [22] Yoon S S, Kim D O, Park S C *et al. Microelectronic Engineering*[J], 2008, 85(1): 136
- [23] Lv Lin(吕琳). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shenyang: Shenyang University of Industry, 2012: 45
- [24] Zhang Yunlu(张云露), Luo Xinyi(骆心仪), He Wen(何斐). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 204
- [25] Zhang Yanmei(张艳梅), Li Zhonghou(李忠厚), Xu Chong(徐重). *Journal of Taiyuan University of Technology*(太原理工学报)[J], 2009, 40(3): 284
- [26] Wang Min(王敏), Guo Hongzhen(郭鸿镇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1964
- [27] Xia Yixiang(夏益祥), LI Di(李荻). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(5): 388
- [28] Yang Shiwei(杨世伟), Zeng Liyun(曾立云), Wang Yanhua(王艳华) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2006, 27(3): 100
- [29] Jin Yaxu(金亚旭), Hua Lin(华林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(2): 342
- [30] Wang Lan(王兰), Wang Changpeng(王长鹏), Zhang Jing(张静) *et al. Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2013, 34(9): 815
- [31] Zhang Xinwei(张兴伟). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2013: 53

Thermal Diffusion Behavior and Internal Stress of Ni-P Coating on Titanium Alloy

Sun Jie, Song Xiuxiu

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Ni-P alloy coating on TC4 titanium alloy was prepared by an electroless plating method. The influence of annealing temperature on the adhesion of the Ni-P coating was investigated. Dynamic equation to describe the interface layers thickness, diffusion heat treatment temperature and holding time were established by SEM analysis. The product of the diffusion interface and the influence of different annealing temperatures on thermal stress of the coating were studied by X-ray diffraction. The results show that the Ni-P coatings has no diffusion layers when treated at 400 °C for 2 and 4 h, while the diffusion layers appear when treated above 400 °C. The dynamic equation, $y = 2.72 \exp\left(-\frac{6353}{T}\right)t$, can be obtained according to the relations between the thickness of the

diffusion layer and the time as well as temperature of heat treatment. The thermal stress of the coating increases significantly after heat treatment; the adhesion of the coating with heat treatment is much higher than that without heat treatment. The best adhesion of the coating can be achieved when the heat treatments are 400 °C × 2 h, 400 °C × 4 h and 500 °C × 4 h.

Key words: TC4 titanium alloy; heat treatment; diffusion layer; thermal stress; adhesion