

光学反射镜用镍-磷非晶态化学镀层结构的射X线分析研究

马天驰 孙 莢 俞受宗

摘要 本文通过用X射线衍射、X射线针孔透射照相、X射线小角散射等方法对一种用于光学反射镜的镍磷非晶态化学镀层进行结构特征和加热时晶化过程的分析研究。得出：在严格控制工艺的条件下，可获得具有原子呈短程有序排列的非晶态结构的Kanigen—Ni镀层。试验用的镍磷镀层在加热到180℃时开始产生晶化转变。因此，为保证镀层具有完全非晶态的结构，对镀层进行任何进一步的热处理，温度都不应超过180℃。

最近十多年来，主要由于大功率激光器和x射线天文望远镜的发展，用金属作为光学反射镜的研究日益受到重视。一般金属材料都具有多晶结构，在光学加工中由于晶体的各向异性、晶界和杂质的存在会影响获得高的表面光洁度，从而造成镜面反射能力的下降。一种有效的方法就是在金属的表面上形成一层非晶态结构的物质。由于非晶态结构的形成消除了上述关于多晶结构的影响，从而能获得高的表面光洁度。表1列出了一些典型数据。它表明，一种牌号叫Kanigen的镍磷非晶态化学镀层可以获得和玻璃相同的表面光洁度^[1]。

表1 不同材料的表面抛光光洁度

材 料	抛 光 工 艺	表面粗糙度（均方根值）埃
玻 璃	碗形加液抛光	8—10
玻 璃	常规沥青抛光	20—25
铜、锰	沥青—氧化铝抛光	40
热压铍（低BeO）	沥青—氧化铝抛光	80—100
kanigen—Ni	化学—机械抛光	8—10

镍—磷非晶态化学镀层法最早是由美国国家标准局的A·Brenner于1947年首创^[2]，后为通用汽车公司的G·Gutzeit所发展^[3]，形成专利，并以Kanigen商标在生产中推广应用。由于镍—磷非晶态镀层具有许多特点：高硬度、耐磨、抗腐蚀、无磁性等，故对其应用及工艺方面的研究受到很大的注意，但是有关它的结构却研究得比较少。就国外发表的文献资料来看，关于Kanigen-Ni的结构本质存在着两种不同的看法：一种是以美国国家标准局的A·Brenner^[2]，美国通用汽车公司的G·Gutzeit^[3]和法国巴黎大学的A·Guinier^[4]为代表，他们认为Kanigen-Ni在镀态下具有类液体的非晶态结构。下面列出了他们最主要的实验事实：

—X射线粉末花样和衍射图具有非晶形物质的特征。即只能记录到一个漫散环，漫散环的位置与同一样品加热到晶化温度所得到的晶态镍的（111）线不完全重合，（111）线的 θ 角较小；

—X射线小角散射显示出有很小的散射效应，说明在几十到几百埃范围内没有多相性；
—Kanigen—Ni 的干涉函数与结晶Ni的干涉函数不同，而与液态金属的干涉函数相似，这就否定了谱线的明显宽化可能是由于镍的晶粒细化这种猜测；
—电子衍射图也得出 Kanigen—Ni具有非晶态结构特性；谱线稀少而漫散；
—差热分析证明镀层具有过冷液体的结构；样品加热时具有两个放热峰，对应于玻璃转变和晶化。

另一种意见，是以美国 Pennsylvania州立大学的A·H·Graham 等人^[5]为代表，认为Kanigen—Ni是磷溶于结晶镍中的过饱和固溶体。他们最主要的实验根据，就是通过 α 射线针孔透射照相发现镀层具有织构的花样特征，并且随着加热温度的升高，织构强度加剧。而织构的概念是属于结晶学范畴的，织构的存在表明原子排列的长程有序，织构强度的加剧则是发生了再结晶和晶粒的长大。这种观点受到瑞典科学院的P·Randin 等人^[6]所支持。

这表明，Kanigen—Ni 虽然得到日益广泛的应用，但过去的工作主要是侧重在工艺和性能方面，而对其结构本质的研究还很不够。深入地进行 Kanigen—Ni 镀层的结构研究，并进一步建立结构与工艺、性能的联系，对发展它的应用有着重要的理论和实际意义。

本文通过用X射线衍射、X射线针孔透射照相、X射线小角散射等方法对一种 Kanigen—Ni进行了结构特征和加热时晶化过程的分析研究，得出：在严格控制工艺条件下，可获得具有非晶态结构的Kanigen—Ni镀层。

试验方法

(一) 样品的制备

镍—磷镀层用化学(无电的)沉积法形成，作为反射镜基体材料用防锈铝合金(LF5)。所用的镀液成份及工艺条件如下表所列：

硫酸镍	27.1克/升
乙酸钠	10克/升
次亚磷酸钠	6.3克/升
柠檬酸钠	20克/升
pH值	4.5
镀液工作温度	80~82℃
时间	50小时

试样做成两种，一种是镀层沉积在防锈铝上的块状试样，尺寸为 $\phi 10 \times 10$ 毫米，主要用于X射线分析及硬度测量；另一种为薄片试样，是同一镀槽的块状试样用腐蚀方法把薄层取下来，作X射线针孔透射及小角散射试验用。两种试样的镀层厚度均为38微米。在热处理前，全部试样均经X射线检查，确认其衍射图谱完全一致。

热处理温度取160°，180°，200°，220°，250°，275°，300°，330°，400°，600℃，保温时间均为2小时。为防止氧化，所有试样均封装在细石英砂保护的瓷坩埚内，然后炉子抽真空。热处理完毕后，试样在炉内缓冷到90℃出炉。

(二) X射线衍射分析。

在衍射仪上用对称反射法测定了试样在各热处理状态的图谱、主要衍射线的位

置、线宽和衍射强度。通过测定，分析金属非晶态结构的散射特性，晶化过程的结构变化情况。

试验是在D-2F衍射仪上进行。用 $CuK\alpha$ (F 片滤波)，剂量为35千伏，5毫安；试样扫描速度 $4^\circ/\text{分}$ ，记录纸速20毫米/分；扫描角范围 $40^\circ \sim 135^\circ (2\theta)$ ；入射光栏 1° ，接收光栏 4° ；比例因子16，倍率1，时间常数4。

(三) x射线针孔透射照相，以判定试样在镀态及各热处理状态存在织构的可能性。

通常，具有结晶构造的镀层是容易产生织构的，结果大多数晶粒的某一晶向 $[hKL]$ 与镀层表面法线相平行。根据B·D·Cullity^[7]的研究，如果织构晶轴与入射X射线不平行，则Debye环的强度将不会均匀。织构的存在并使大多数的衍射线强度大大降低甚至消失。

所用的针孔透射照相的试验条件为： $C\alpha$ 辐射（未过滤），剂量为35千伏，5毫安，光斑直径为1毫米，试样到底片距离为20毫米，曝光时间5小时。

(四) x射线小角散射测量。

由于小角散射对电子密度的起伏是敏感的，因此它能把均质的无序结构与微晶多相结构（具有不同电子密度的相）区分开来。根据B·G·Bagley^[8]的研究，镍-磷合金中各相的电子密度（电子数/埃³）为：Ni 2.55, Ni₃P 2.27, Ni₅P₂ 1.16, Ni₂P 2.11。因此，任何两相的同时存在都会引起小角散射。通过用小角散射测量可以区别非晶态结构与微晶多相结构，也可以用于研究在晶化过程中新相的析出规律。但是小角散射不能区分开单相微晶结构与连续的无序结构，因为它们没有电子密度的差异。

小角散射试验是在理学电机D/max-A型衍射仪上进行的。用 $CuK\alpha$ (Ni片滤波)，剂量为40千伏，80毫安；入射狭缝宽0.04毫米，扫描速度 $1'/\text{分}$ ，记录纸速10毫米/分，用闪烁计数器记录。实验所得强度曲线经过背底修正。

(五) 差热分析。

研究薄片试样在连续加热（从室温到500℃）过程中的转变热效应。加热曲线斜率的变化标志着转变的发生，峰包围的面积与转变能成正比。

试验是在Perken—Elmer DSC~2C型差热仪上进行。加热速度 $20^\circ\text{K}/\text{分}$ ，记录纸速20毫米/分，样品重量6.36毫克，用纯In来标定温标和计算记录纸面积对能量的比例常数。

试验结果与讨论

用高角法测量的各试样的X射线衍射图谱如图1所示。块状试样与薄片试样的衍射图相同。图1只给出块状试样的衍射图谱。

镀态试样在整个测角范围只在 $53.7^\circ (2\theta)$ 处出现一个宽的漫散散射环，其余角度均未发现有衍射峰。这是金属非晶态结构所具有的X射线图谱的特征^[9]。这反映出原子排列的短程有序。根据P·Ehrenfest推导的方程：

$$1.23\lambda = 2d \sin \theta_m$$

其中： λ ——x射线波长 ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.79$ 埃)；

θ_m ——散射环的角位置 (这里 $\theta_m = 26.85^\circ$)；

d ——最邻近原子的平均距离。

可以计算出所用试样的 $d = 2.44$ 埃。

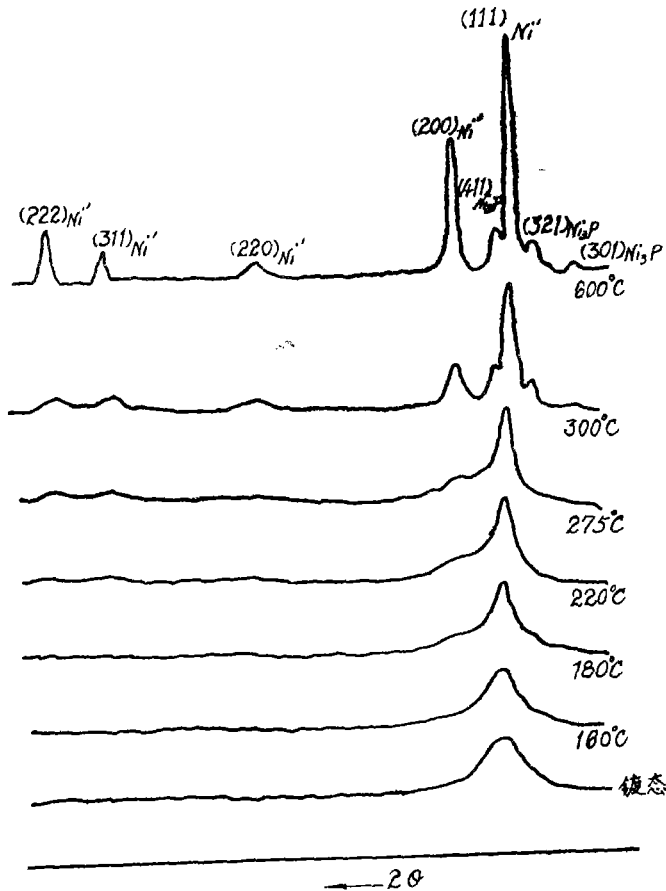


图1 各热处理状态的x射线衍射图谱

表 2

试样热处理状态	2θ角位置	半高宽B	强度I
镀态	53.7°	6.7°	42.2
160℃	53.6°	6.2°	45
180℃	53.2°	4.8°	57
200℃	52.8°	4.1°	60
220℃	52.7°	3.5°	68.7
250℃	52.7°	3.4°	70.5
275℃	52.6°	3.2°	72.2
300℃	52.6°	2.2°	95
330℃	52.6°	1.7°	156
400℃	52.6°	1.6°	168
600℃	52.6°	1.4°	180

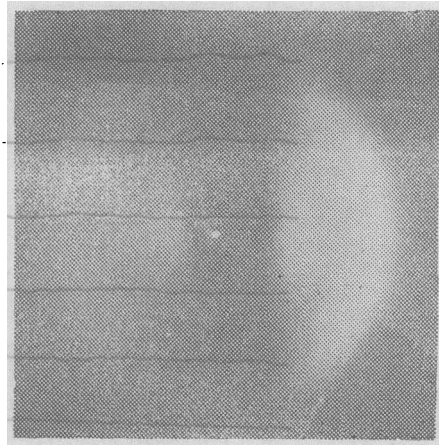
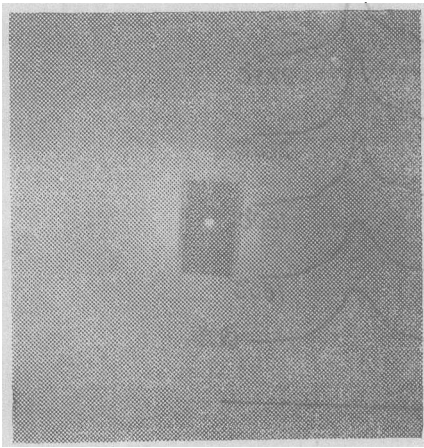
随着热处理温度的提高，散射环的角位置向低角度方向移动，半高宽变窄，强度增高。表2列出了各热处理状态的第一个衍射峰的位置、半高宽和强度值。

我们知道，液体或类液体物质的第一个漫散散射环大致与同样物质在晶化状态的头一个强衍射线具有相近的 θ 角，但它们并不重合，漫散环总是处于角度略高的位置，这正是我们所观察到的现象。

180℃，2 小时 热处理的试样能清楚的看到Ni固溶体的 (200) 线出现，同时原有的漫散环的角位置、半高宽、强度较之160℃，2 小时处理的试样有较大的变化，这表明Ni 固溶体的 (111) 线已在原有的漫散环背景下出现，这一切说明晶化现象已经开始了。

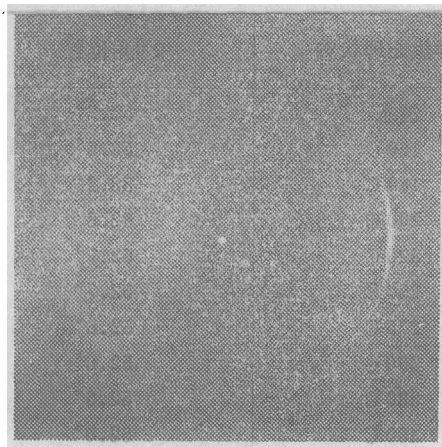
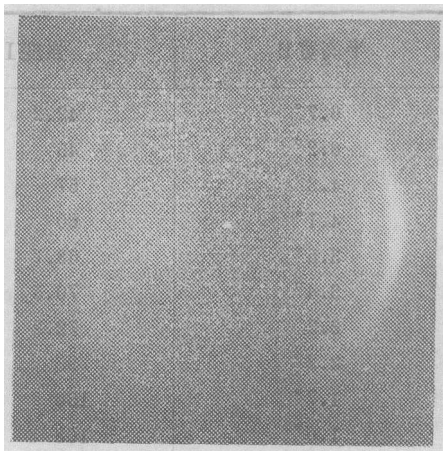
180℃到275℃之间的X射线衍射图谱没有很大的变化，表明在这个温度间隔镀层的结构没有明显的改变。

275°到300℃之间处理的试样的X射线图有明显的突变，这与差热分析所得的头一个放热峰相对应，说明原子在280℃左右有大量的迁移，这时新相Ni₃P也出现了(经300℃处理的试样



(a) 镀态, $\beta = 0^\circ$

(b) 镀态, $\beta = 70^\circ$



(c) 275℃, $\beta = 70^\circ$

(d) 400℃, $\beta = 70^\circ$

图 2 各热处理状态的x射线透射照相图

可明显观察到)。

温度的进一步升高 (300°—600℃), X射线衍射图没有大的变化, 只是各衍射峰的强度逐渐加强。

图2给出了各热处理状态试样的X射线针孔透射照相花样。图2a为未经热处理的试样衍射花样, λ 射线与试样表面法线的夹角 $\beta = 0$, 所得的衍射图为一强度均匀的、连续的漫散环(晕)。同一试样在 $\beta = 70^\circ$ 拍照时, 漫散环仍保持为强度均匀的、连续的状态(图2b), 说明试样内部没有织构存在。这为判定镀态试样具有非晶态结构进一步提供了证据。

温度渐次升高(至400℃), 所有试样的倾斜摄影($\beta = 70^\circ$)都获得强度均匀的、连续的衍射环, 均未看到有织构存在, 只是随着温度的升高谱线逐渐变得明锐, 400℃处理的试样能清楚地看到Ni₃P谱线的出现。600℃处理的试样衍射环强度不均的现象是由于发生了晶粒长大所致。

X射线小角散射所得结果与高角衍射分析很一致。图3为小角散射实验所得的经过背底修正的 $\text{Log}I(K^2)$ 曲线。从曲线可以看出, Ni—P合金镀态试样显示出很低的小角散射效应, 说明原子排列基本上为连续无序状态, 其存在的低散射效应可能为其它因素, 例如微孔洞的存在等所引起的。经180℃处理的试样小角散射强度比镀态的要高, 说明这时试样是由不同电子密度的相所组成的系统。温度的进一步升高新相析出的量增加, 小角散射效应进一步增大。

结 论

X射线衍射分析、小角散射试验和针孔透射照相所得结果很一致, 即:

(一) 试验所用的化学镀Ni—P合金具有非晶态的结构, 原子呈短程序的排列。这与Brenner—Gutzeit—Guinier所得的结论一致;

(二) 金属非晶态结构是介稳状态, 对温度是敏感的, 随着温度的升高将发生晶化转变而形成更加稳定的状态。试验所用的化学镀Ni—P合金晶化开始温度为180℃。因此, 为保持非晶态结构, 对镀层施加的任何进一步的处理温度都不能超过180℃;

(三) 本试验得不到Graham等所观察到的关于“随着热处理温度的升高, Ni—P合金的织构强度逐渐增大”这样的结论。但我们对过去某些试件的测定中确实观察到织构的存在。但由于这些试件制备时间已较长, 工艺没有确切的记载, 很可能是由于磷含量或其它工艺因素的变动所引起的。

试验中样品的真空热处理曾得到十三室王灵等同志的协助, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] William P. Barnes Jr., Optical Eng., 1977, 16, 320.
- [2] A. Brenner, G. Riddell, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1947, 39, 385.

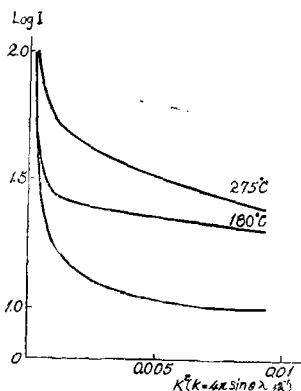


图3 各热处理状态的x射线小角散射 $\text{Log}I(K^2)$ 曲线图

- [3] G. Gutzeit etc., J. Electrochem. Soc., 1957, 104, 104.
- [4] A. Guinier etc, in "Physics of Noncrystalline Solids" (J. A. Prins, ed.) P. 67, North-Holland Publ., Amsterdam, 1965.
- [5] A. H. Graham etc., J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 401.
- [6] J. P. Randin etc., J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 442.
- [7] B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, P. 280, Addison-Wesley, Reading, Mass. 1956.
- [8] B. G. Bagley, D. Turnbull, J. Applied physics, 1968, 39, 5681.
- [9] A. Guinier, X-Ray crystallographic Technology, P. 251, 1956.

其
七
二