机械研磨对锌合金化学镀层性能及结构的影响

李淑梅,陈 猷

(河北能源职业技术学院,河北 唐山 063000)

摘 要:以锌合金模具材料的基体为研究对象,利用试验方法研究机械研磨对镀层厚度、组织形貌、组成成分和硬度的影响。结果表明,机械研磨不但能够提高锌合金表面镀层的晶化程度,使其变得光滑、平整、无缝隙,而且还可以降低活化能,提高镀化率和镀层的硬度。

关键词:机械研磨;锌合金;硬度 中图分类号:TG174

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2013)10-1275-03

Effects of Mechanical Grinding on Structure and Properties of Zinc Alloy Chemical Plating

LI Shumei, CHEN You

(Hebei Energy Institute of Vocational and Technology, Tangshan 063000, China)

Abstract: Taking zinc alloy for die material as research object, the effects of mechanical grinding on the thickness, morphology, composition and hardness of zinc alloy surface plating were studied by experimental method. The results show that mechanical grinding can not only improve the crystallization degree of the surface plating to make it become smooth, seamless, but also can reduce the activation energy, improve the plating rate and plating hardness.

Key words: mechanical grinding; zinc alloy; hardness

以纳米材料为基础的表面机械研磨工艺集普 遍性、高韧性和界面结合等优点为一身,成为近年 该领域的一大亮点。为了提升材料的综合力学性 能,其充分利用高频率及多方向载荷作用,使金属 材料表面产生塑性变形继而实现纳米量级的细化。 机械研磨在化学镀工艺方面的应用,成功激发了镀 层的多种特性,例如硬度高、抗腐蚀和耐磨损等。

1 实验方法

1.1 机械研磨化学镀 Ni-P 工艺

采用模具合金标准含量为 w (%):11Zn、8A1, Cu-Mg 基体材料。图 1 为实验装置,将适量 ϕ 0.8 mm~1.2 mm 的玻璃球放入酸性 Ni-P 镀液中,搅拌 液体,通过玻璃球运动增加容器中的机械研磨作 用。采用 15 mm×6 mm×5 mm 的化学镀试样,平均 镀液温度为 85°C,化学基础配比为:30 g/L 硫酸镍, 30 g/L 次亚硫酸钠,20 mL/L 络合剂 ,18 g/L 络合剂

,5 mL/L 加速剂,20 g/L缓冲剂,适量碘酸钾。

1.2 测试方法 镀层表面的形貌采用型号为 JSM-600F 的扫描



图 1 机械研磨化学镀实验装置 Fig.1 Experimental device of mechanical polishing plating

电镜和 <u>CSPM5500</u> 原子力显微镜观察,Ni-P 的含量 由扫描电镜的附带能谱仪检测;利用型号为 HVS-1000 维氏显微硬度计完成镀层硬度测试,结果 以每 5 组的平均数为基准;基于镀层耐蚀性的分析 在 CH1660 c 电化学工作站完成,浓度为 5%的 NaCl 作介质,将扫描速度控制在 0.01 V/s;试样设为工作 电极, 铂片设为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电 极,构建出 3 电极体系。

2 实验结果与讨论

2.1 机械研磨对镀层厚度的影响

由表 1 看出, 镍镀层的厚度会随着机械研磨的 参与而较小。在温度不变的情况下,化学镀 Ni-P 镀 层的厚度为 26.8 μm, 机械研磨后的 Ni-P 镀层厚度 为 20.6 μm。图 2 为显微镜下镀层截面的金属表象,

收稿日期:2013-06-25

基金项目:河北省社会科学基金项目(HB12YJ013)

作者简介:李淑梅(1971-),女,河北唐山人,高级讲师,硕士生.研 究方向:化学工程.电话:13463522990

表 1 不同温度下化学镀镍的反应速度 Tab.1 The reaction rate of electroless nickel plating at different temperatures

温度 /℃		70	75	80	85	90
反应速度	传统化学镀层	3.69	6.48	9.27	11.38	12.97
$/(\mu m.h^{-1})$	机械研磨镀层	3.58	6.14	8.62	10.29	10.77



图 2 镀层截面金相显微镜照片 Fig.2 The microscope photo of plating section

同样证明上了上述结论。

反应速率 γ 与活化能 E_a 之间的关系,通过 Arrhenius 公式表示为 lg $\nu=C-E_a / (2.3RT)$,式中, R=8.314 J/(mol·k), T 是温度, C 为常数。

处理表 1 中的数据,通过计算得出 E_a =-2.3 RK, 其中,K 为直线斜率。设定传统化学镀反应的活化能 为 E_{a1} ,加入机械研磨化学镀后的活化能为 E_{a2} ,计算 得出 E_{a1} =64.3 kJ/mol, E_{a2} =58.6 kJ/mol,从数据上可以 得出机械研磨的确可以使活化能降低。活化能降低 能够帮助镀层提高沉积速率,磨石的运动会磨平镀 层的粗糙面,所以机械研磨会将突起变光滑,同时镀 层的厚度也会随之变薄,因此,传统化学镀的反应速 率自然要比机械研磨的高。

2.2 机械研磨对镀层组织形貌的影响

对加入机械研磨后的镀层表面进行金相显微检 测,平整且无裂纹。如图 3 所示,为传统化学镀 Ni-P 和机械研磨化学镀 Ni-P 的 SEM 形貌。分析传统化 学镀表层,多附着细小孔隙,呈单元式细胞结构,且 棱角分明;机械研磨后的化学镀层屏蔽了表面的孔 隙,使其变得光滑顺畅。以上说明,机械研磨可以提 高镀层的致密性。

通过原子力显微镜对镀层表面进行观察,如图 4 的 AFM 的形貌像。图 3 中机械研磨镀层表面并不 呈现细胞状结构,但从图 4 的 AFM 图中却清楚的 显示出了镀层表面胞体结构,说明胞体与胞体之间

贴合十分紧密,所以能够呈现平滑状态。





(b) 机械研磨化学镀层 SEM
 图 3 锌合金表面 Ni-P 镀层的 SEM 形貌
 Fig.3 SEM micrographs of Ni-P plating on zinc alloy surface



图 4 锌合金表面 Ni-P 镀层的 AFM 形貌 Fig.4 AFM micrographs of Ni-P plating on zinc alloy surface

由此看出,平整的镀层表面可以帮助改变溶液 传质的过程,而快速的溶液离子传输能够有效的帮 助原子完成均匀性的沉积,促使镀层表面呈现出高 度紧密性。

2.3 机械研磨对镀层相组成和成分的影响

对传统化学镀和机械研磨化学镀镀层分别作 X 射线衍射,得出图 5 所示的衍射图谱。从非晶结构特 征出发,得出机械研磨不能百分百完成镀层上的晶 态转化。要使镀层表面的晶体转化为晶态,必须促使 原子发生重组和迁移,激活能垒。实验中由碰撞激发 出来的克服能垒不足以迫使镀层析出 Ni 晶体,但能 够促使镀层表面发生弛豫结构变化,释放出非晶态 中的高能量。

机械研磨可以降低镀层 Ni-P 中 P 的含量,如表2 的 EDS 分析,传统化学镀层中含有 8.19%的 P,机械 研磨镀层中含有 7.58%的 P。元素 P 在镀层中含量 的降低与 XRD 实验记过完全相符。

2.4 机械研磨对镀层硬度影响





表 2 镀层成分的 EDS 分析 w(%)Tab.2 EDS analysis of the plating composition

元素	Р	Ni
传统化学镀层(CE)	8.19	92.03
机械研磨镀层(MAE)	7.58	92.55

如图 6 所示,为基体与镀层在显微镜下的硬度 数值柱形图,可看出机械研磨后的化学镀 Ni-P 层硬 度要比传统的 Ni-P 镀层硬度高出很多。原因在于, 机械性的反复碰撞会令镀层表面产生无数凹陷以至 于塑性发生剧烈变化,在经过较长周期的研磨后,材 料的硬度有所提高;从微观角度分析,通过碰撞的能 量改变镀层表面原子的分布与排序情况,从而形成 P 的偏聚区,镀层表面开始进入晶态转化程序。综上 所述,机械研磨提高了残余压力和由 P 偏聚点引起 的分布畸变,所以镀层表面的硬度明显升高。经过 3 次试验,最后得出机械研磨的硬度与传统化学镀经 过 250℃热处理后的情况相类似。



3 结论

区分于传统镀层机械研磨镀层已经出现明显的 晶化现象,属于非晶态。其镀层表面致密性强,且平 整、光滑、无空隙,整体呈细胞状,含P量极低;化学 镀反应的活化能会因为机械研磨的加入而变得迟 缓,导致整体的化学镀速率随之下降;机械研磨可以 提高化学镀的表明硬度,相当于经过 250 ℃处理过 的传统化学镀表层。

参考文献:

- [1] 陈亮.环保彩锌镀层在 NaCl 介质中的腐蚀行为研究[J].铸造 技术,2012,33(10):78-81.
- [2] 毕晓勤. Ni-P/纳米金刚石复合镀层组织和性能的研究[J]. 铸
 造技术,2011,32(2):92-93.
- [3] 侯娟玲. 添加剂对电刷镀铬电流效率的影响 [J]. 铸造技术 2009,30(8):102-104.
- [4] 陈果. 镀锌层三价铬蓝白色钝化工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2009(10):60-61.
- [5] 程建奕. 含稀土 HAI77-2 铝黄铜的腐蚀行为[J]. 中国有色金 属学报, 2007(8):14-15.



《铸造抗磨产品实用生产技术集》

《铸造实用生产技术集锦》

《铸造抗磨产品实用生产技术集》,由李德臣教授级高工编著。共八章:1.关于锰钢生产技术;2.球墨铸铁与蠕墨铸铁生产技术;3.抗磨产品生产技术;4.锤头生产技术;5.消失模、V法生产技术;6.典型铸件的生产技术;7.还原罐生产技术;8.关于企业管理。全书22万字,特快专递邮购价:98元。

《铸造实用生产技术集锦》,由李德臣教授级高工编著,共七章:1.重大铸件生产技术;2.耐热耐磨产品生 产技术;3.耐蚀耐磨产品生产技术;4.耐磨产品生产技术;5.铸造工艺设计;6.铸造用辅助产品生产技术;7.铸造 与哲学。特快专递邮购价:97元。

邮购咨询:李德臣教授024-31802546 13940015628 邮购地址:710048 西安理工大学608信箱 铸造技术杂志社