

机械研磨对锌合金化学镀 Ni-P 镀层结构及性能的影响

李亚敏, 王丽波, 刘洪军

(兰州理工大学有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 在锌合金表面化学镀 Ni-P 过程中, 在镀液中加入玻璃球对镀层施加机械研磨作用。随后采用 X 射线衍射、扫描电镜、原子力显微镜、显微硬度测试、电化学工作站等方法研究了机械研磨对化学镀 Ni-P 镀层结构及性能的影响。结果表明: 机械研磨化学镀层是非晶态的, 与传统化学镀层相比 P 含量有所降低; 镀层致密, 表面平整光滑、无孔隙; 机械研磨化学镀工艺提高了 Ni-P 镀层的硬度和耐腐蚀性; 机械研磨虽然降低了化学镀反应的活化能, 但宏观化学镀速降低。

关键词: 机械研磨; 化学镀; Ni-P 镀层; 显微硬度; 耐腐蚀性能; 模具锌合金

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2013)03-0154-06

Effect of mechanical attrition on microstructure and properties of electroless-plated Ni-P coatings on zinc alloy

LI Ya-min, WANG Li-bo, LIU Hong-jun

(Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, the Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A mechanically assisted electroless (MAE) plating technique was applied in the process of conventional electroless (CE) Ni-P plating on a zinc alloy by stirring the plating solution containing glass balls. Then the effect of the mechanical attrition on microstructure and properties of electroless-plated Ni-P coatings was studied by means of XRD, SEM, AFM, micro-hardness test and electrochemical experiments. The results show that the amorphous structure is obtained and the content of phosphorus decreases for the MAE plated coating. And the MAE plated coating shows smooth surface morphology, pores-free and more compactness. Therefore, the hardness and corrosion resistance of the novel coatings are considerably improved compared with that of the CE-plated Ni-P coatings. In MAE plating process, the activation energy of reaction is decreased, but the deposition rate of electroless plating is decreased too.

Key words: mechanical attrition; electroless plating; Ni-P coating; micro-hardness; corrosion resistance; mould zinc alloy

表面机械研磨法是近几年发展起来的一种纳米材料制备方法, 有普适性、高韧性、界面结合好且利于后处理等优点^[1]。它通过高频率、多方向载荷作用使金属材料表面发生强烈的塑性变形而逐渐细化成纳米量级, 从而提高材料的综合力学性能^[2-3]。近年来机械研磨技术被应用于电镀和化学镀工艺, 获得的镀层具有与基体结合紧密、硬度高、耐磨损、抗腐蚀等优异特性^[4-5]。

模具锌合金具有良好的物理、力学性能以及流动性和超塑性, 是一种理想的制模材料, 但是它的硬度

低、耐磨性较差, 导致锌合金模具的应用受到一定限制。在锌合金模具表面化学镀镍能有效改善其耐蚀、耐磨性^[6]。但一般情况下 Ni-P 镀层需要进行热处理, 热处理的目的一方面可以提高镀层的硬度和耐磨性, 另一方面可降低镀层的孔隙率、增强耐蚀性。然而热处理过程中镀层可能会产生裂纹^[7-8], 暴露出基体而增加腐蚀; 同时为了维持镀层的外观, 高温热处理时需加气体保护, 增加了镀层后处理的难度和成本; 对于一些特殊用途的模具, 由于精度要求特别高, 不能对其进行热处理, 这在很大程度上限制了 Ni-P 镀层优良性能的发挥。因此研究无需后续热处理且镀层具有高硬度、无孔隙、耐腐蚀的化学镀工艺将具有重要的现实意义和理论价值。基于此目的, 本文实验将机械研磨与化学镀工艺相结合, 以期在模具锌合金表面制备出不需通过热处理也能获得表面致密、光滑、硬度高、耐腐蚀的 Ni-P 镀层。

收稿日期: 2011-12-21; 修订日期: 2012-03-01

基金项目: 甘肃省自然科学基金(2007GS04799)

作者简介: 李亚敏(1973—), 女, 副教授, 主要从事金属间化合物及高温合金的研究, 发表论文 30 余篇, 电话: 0931-2976572, E-mail: leeyamin@163.com。

1 实验材料及方法

1.1 机械研磨化学镀 Ni-P 工艺

实验用基体材料为自制的 Zn-1% Al-8% Cu-Mg (质量分数, %) 模具合金。机械研磨化学镀试验装置如图 1 所示, 在酸性 Ni-P 化学镀液中加入一定量的 $\phi 0.8 \sim \phi 1.2$ mm 的玻璃球, 通过搅拌使玻璃球运动, 在化学镀镍的同时向试样表面施加机械研磨作用。化学镀试样尺寸为 15 mm \times 6 mm \times 5 mm。机械研磨 Ni-P 镀层制备流程为: 打磨试样 (水砂纸 2000 号) \rightarrow 超声清洗 \rightarrow 水洗 \rightarrow 碱洗 (除油) \rightarrow 水洗 \rightarrow 酸洗 (侵蚀) \rightarrow 水洗 \rightarrow 活化 \rightarrow 水洗 \rightarrow 碱性预镀 \rightarrow 水洗 \rightarrow 化学镀 (酸性镀液, 加入玻璃球机械研磨) \rightarrow 水洗 \rightarrow 超声清洗 \rightarrow 热风吹干。酸性化学镀液基础配方为: 硫酸镍 30 g/L, 次亚磷酸钠 30 g/L, 络合剂 I 20 ml/L, 络合剂 II 18 g/L, 加速剂 5 ml/L, 缓冲剂 20 g/L, 碘酸钾适量; 施镀工艺条件: 镀液温度 85 $^{\circ}$ C, pH 值 4.5, 施镀时间为 2 h。

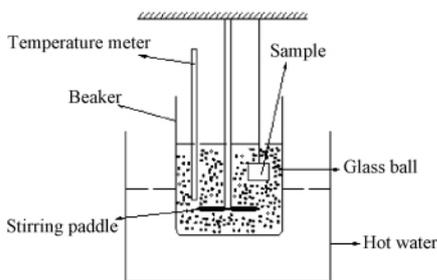


图 1 机械研磨化学镀试验装置

Fig.1 Schematic diagram of electroless plating device with mechanical attrition treatment

1.2 测试方法

采用 JSM-6700F 型扫描电镜和 CSPM5500 原子力显微镜观察镀层表面形貌, 并用扫描电镜自带的能谱仪测试镀层 Ni、P 含量; 镀层的相结构分析采用 D/max-2004 型 X 射线衍射仪; 镀层的显微硬度测试采用 HVS-1000 型维氏显微硬度计, 每个试样取 5 组数据的平均值 (载荷 100 g, 时间 5 s); 利用 CHI660c 电化学工作站对镀层的耐蚀性进行分析, 采用三电极体系, 工作电极为试样, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 腐蚀介质为 5% NaCl 溶液, 扫描速度为 0.01 V/s。

2 实验结果与讨论

2.1 机械研磨对镀层厚度的影响

不同温度下化学镀镍的反应速度采用测厚仪测

定, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 机械研磨的加入减小了镀层的厚度。同一温度下镀层截面的金相显微镜照片也反映了相同的实验结果 (如图 2 所示), 同一温度下传统化学镀 Ni-P 镀层和机械研磨化学镀 Ni-P 镀层厚度分别为 26.8 μ m 和 20.6 μ m, 机械研磨作用使 Ni-P 镀层厚度减少了 6.2 μ m。

表 1 不同温度下化学镀镍的反应速度

Table 1 The reaction rate of electroless nickel plating at different temperatures

Temperature/ $^{\circ}$ C	70	75	80	85	90
Reaction rate/ $(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$					
CE-plated coating	3.7	6.5	9.3	11.45	13.1
MAE-plated coating	3.6	6.2	8.65	10.3	10.8

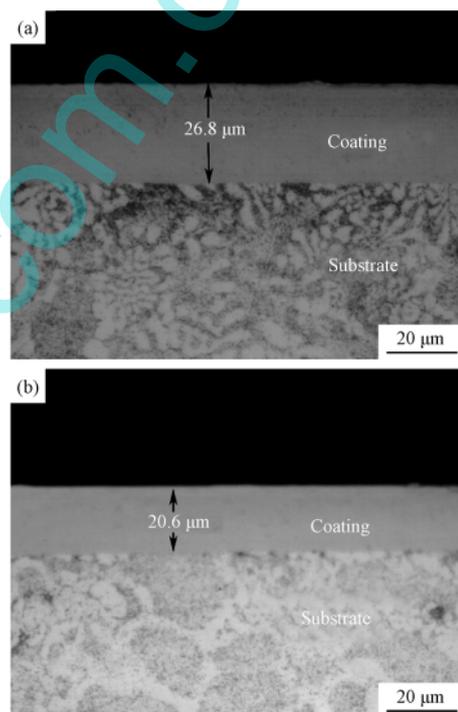


图 2 镀层截面金相显微镜照片

(a) 传统化学镀; (b) 机械研磨化学镀

Fig.2 Metallographs of cross-section of the coatings without (a) and with mechanical attrition (b)

根据 Arrhenius 公式, 化学反应速率 v 与反应活化能 E_a 存在如下关系^[9]:

$$\lg v = C - E_a / (2.3RT)$$

式中 C 为常数, R 取 8.314 J/(mol \cdot k), T 为施镀温度。

对表 1 中的实验数据进行处理, 以 $\lg v$ 对 $1/T$ 作图 (如图 3 所示), 可求出反应的活化能 $E_a = -2.3RK$ (K 为直线斜率)。据此可测定传统化学镀和机械研磨化学镀的反应活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 。从图 3

可以得出传统化学镀的活化能 E_{a1} 为 64.3 kJ/mol, 加入机械研磨后反应活化能 E_{a2} 降为 58.6 kJ/mol, 即加入机械研磨后降低了反应的活化能。在镀液中加入玻璃球后, 撞击作用能够在镀件表面增加活性中心的数量, 活性中心的能量较高, 沉积时的激活能较低, 从而降低了反应的活化能; 另外由于撞击作用所提供的能量使反应物分子能量增加, 也会减小反应的活化能。反应活化能的降低有利于镀层的沉积, 但实验结果却表明机械研磨的加入降低了镀层的厚度, 这与机械研磨能降低反应的活化能并不矛盾。虽然机械研磨能降低反应的活化能, 有利于镀层沉积速率的提高, 但是由于磨球不断撞击镀层表面, 导致镀层更加致密光滑, 同时镀层的一些突起会被磨球机械研磨掉, 因此镀层的厚度会减小, 致使机械研磨化学镀的宏观镀速反而低于传统化学镀的。

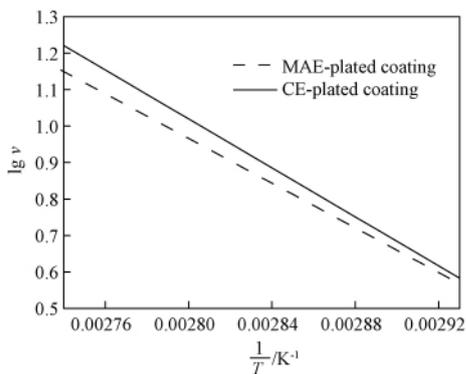


图3 沉积速率与温度的关系

Fig. 3 Relationship between growth rate of coating and temperature

2.2 机械研磨对镀层组织形貌的影响

从宏观上看, 传统化学镀 Ni-P 镀层的外观颜色光亮并稍微发黄; 机械研磨后镀层撞击面微微泛白, 光亮度增加, 有镜面效果, 但表面均匀分布着细小麻点。随着玻璃球直径的增加, 镀层亮度降低, 麻点更明显, 并且边角易漏镀。考虑到镀层的表面形貌及施镀效果, 实验中选择了直径为 $\phi 0.8 \sim \phi 1.2$ mm 的玻璃球。

利用金相显微镜观察, 发现镀层外观平整、致密、无裂纹。传统化学镀和机械研磨化学镀 Ni-P 镀层表面的 SEM 形貌如图 4 所示。从图 4 可以看出, 传统化学镀 Ni-P 镀层表面呈现出很多单元式的胞状结构, 边界清楚, 表面有细小的孔隙; 机械研磨化学镀镀层表面非常光滑、没有孔隙。实验结果表明机械研磨能使镀层表面细化、平整光滑, 并能提高镀层的致密性。

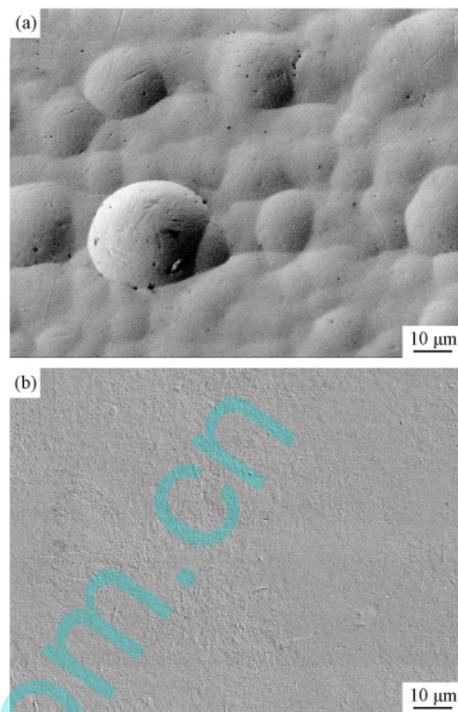


图4 锌合金表面 Ni-P 镀层的 SEM 形貌像
(a) 传统化学镀; (b) 机械研磨化学镀

Fig. 4 SEM micrographs showing morphology of Ni-P coatings on zinc alloy electroplated without (a) and with mechanical attrition (b)

为了更细致地反映镀层的表面形貌, 采用了原子力显微镜进行观察。镀层的 AFM 形貌像如图 5 所示。从图 4 和图 5 可以看出, 虽然机械研磨镀层在 SEM 图上没有显示出胞状结构, 但在 AFM 图片上却可以明显看出其表面也是胞状结构, 只是胞体比较小, 胞体之间结合更紧密。

化学镀的沉积过程是催化活性表面不断形核和沉积颗粒不断长大的过程, 首先在催化表面上的活性点不断形核, 镍原子和磷原子则围绕着基体上的形核中心进行沉积, 为了减小表面张力, 镀层中两种原子便以球状形式沉积, 随着球状颗粒的长大和接触, 在球的表面或交界处再形成新的核心, 镍原子和磷原子继续以球状形式生长, 一个胞状物即为一个形核核心生长起来的镍磷合金颗粒^[10-11]。因此传统化学镀和机械研磨化学镀的镀层表面均有很多的单元式胞状结构。但机械研磨化学镀的镀层表面光滑致密, 胞状结构更细小, 这是因为机械研磨改变了镀层的生长方式和溶液的传质过程。在机械研磨的作用下, 镀层的形核与长大均会受到影响, 首先撞击作用会使镀层表面缺陷增多并将能量传递到镀层表面, 会使活性中心

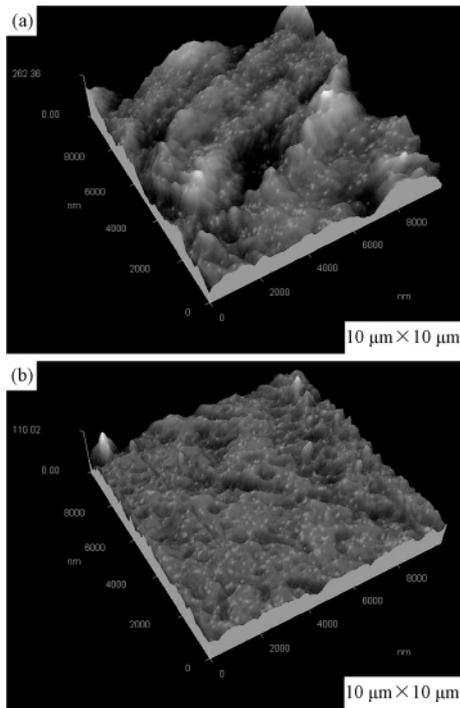


图 5 锌合金表面 Ni-P 镀层的 AFM 形貌像
(a) 传统化学镀; (b) 机械研磨化学镀

Fig. 5 AFM images of Ni-P coatings on zinc alloy electroplated without (a) and with mechanical attrition (b)

增加,促进镀层的形核;再者撞击会抑制沉积颗粒的长大,即机械研磨在增大形核速率的同时又减小了核的生长速率;另外机械研磨使镀层表面发生了塑性变形,有利于消除镀层颗粒间的缝隙和孔洞,形成光滑致密的镀层。镀层表面平整性的提高归功于机械研磨对镀层表面溶液传质过程的改变,镀层表面附面层溶液中离子传输速度的加快有利于原子沉积的均匀性,从而提高了镀层的均匀性^[12-13]。

2.3 机械研磨对镀层相组成和成分的影响

图 6 为传统化学镀和机械研磨化学镀 Ni-P 镀层的 X 射线衍射图谱。从图 6 可以看出,在衍射角 $2\theta = 45^\circ$ 附近,即镍的(111)衍射方向有漫散的衍射峰,呈典型的非晶结构特征,但馒头峰的顶部均有形成尖峰的趋势,并且机械研磨的趋势更明显,这说明机械研磨会促使镀层里的非晶向晶态转变。但本文实验结果与文献[14]的有所不同,机械研磨并没有使镀层完全转化为晶态。镀层从非晶态转化为晶态过程中,原子要发生迁移和重排,要获得激活能来克服转化的能垒^[15],本文实验中撞击能量并没有大到可以克服能垒使镀层析出 Ni 晶体,但是撞击能量依然使镀层结构发生了转变,这种变化类似于结构弛

豫,使镀层从能量较高的非晶态转化为能量较低的非晶态。

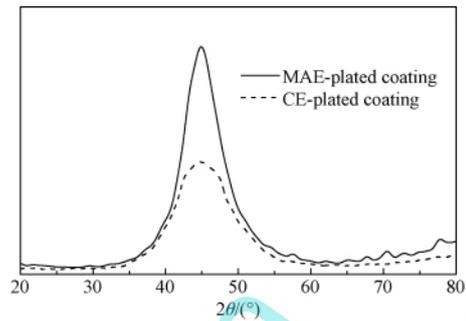


图 6 锌合金表面传统化学镀与机械研磨化学镀 Ni-P 镀层的 XRD 衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of Ni-P coatings on zinc alloy electroplated without and with mechanical attrition

EDS 的实验结果表明(如表 2 所示),机械研磨使 Ni-P 化学镀层中 P 的含量降低了,传统化学镀镀层的 P 含量为 8.25%,机械研磨镀层的 P 含量为 7.62%。镀层中 P 含量的减少会使镀层由非晶态向晶态转变,这也与 XRD 实验结果相一致。

表 2 镀层成分的 EDS 分析(质量分数,%)

Element	P	Ni
CE-plated coating	8.25	91.75
MAE-plated coating	7.62	92.38

2.4 机械研磨对镀层硬度和结合强度的影响

基体和镀层的显微硬度如图 7 所示。从图 7 可以看出,在镀态下机械研磨化学镀 Ni-P 镀层比传统化学镀层的硬度要高,达到了 741 HV0.1,而传统化学镀层在 250 °C 热处理后才能达到这个硬度值。实验结果表明机械研磨较大提高了镀层的硬度,一方面由于 Ni-P 镀层在形成过程中表面不断受到玻璃球的反复碰撞而形成大量凹坑,并产生剧烈塑性变形,经过长时间研磨后能形成均匀的残余压应力层,进而提高了材料的硬度;另一方面镀层的生长是由单个原子的沉积形成的,所以机械研磨只需要较小的能量就能使一个薄层的沉积层中原子扩散,不稳定的原子在较高能量下进行自发调整和重新排列,产生 P 的偏聚区,薄层开始向晶态过渡,通过镀层沉积的累加过程,使整个镀层向晶态转变。总之机械研磨化学镀层硬度的提高可归于残余压应力以及 P 偏聚导致的点阵畸变。

基体和镀层的结合强度采用热震法测试,将施镀后的试样放入烘箱中加热至 150 °C,保温 15 min,然

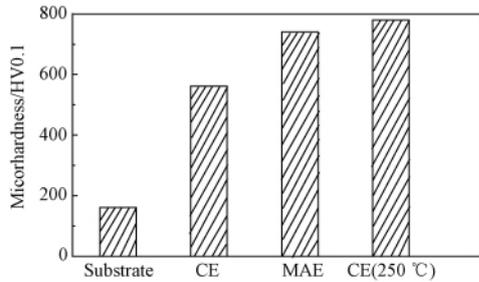


图 7 基体和镀层的显微硬度

Fig. 7 Microhardness of the substrate and coatings

后取出立即浸入冷却水中,实验反复 3 次,最后取出后观察镀层表面,发现传统化学镀与机械研磨化学镀层均没有产生裂纹、起皮或剥落,因此推断镀层与基体结合良好。

2.5 机械研磨对镀层耐蚀性的影响

锌合金基体、传统 Ni-P 化学镀层和机械研磨 Ni-P 化学镀层的极化曲线如图 8 所示。根据强极化区外加电流与电极极化的关系,由 Tafel 直线外推法计算出材料的自腐蚀电流 i_{corr} 和自腐蚀电位 E_{corr} ,其中自腐蚀电流 i_{corr} 反映了材料腐蚀速率的快慢,电极电位则反映了材料腐蚀的难易程度。根据软件拟合结果,得出各种阳极材料的自腐蚀电流和自腐蚀电位如表 3 所示。从图 8 可以看出,3 种试样在 5% 的 NaCl 溶液中都是阳极极化,结合表 3 比较 3 种试样的自腐蚀电位和腐蚀电流可知,机械研磨 Ni-P 镀层的自腐蚀电位最高,腐蚀电流最低,并且极化电阻也最大,说明其极化阻力最大,电极过程最难进行;基体的自腐蚀电位最低,腐蚀电流最大,极化电阻最小。实验结果表明机械研磨 Ni-P 镀层的耐蚀性优于传统 Ni-P 镀层的,而基体的耐蚀性最差。

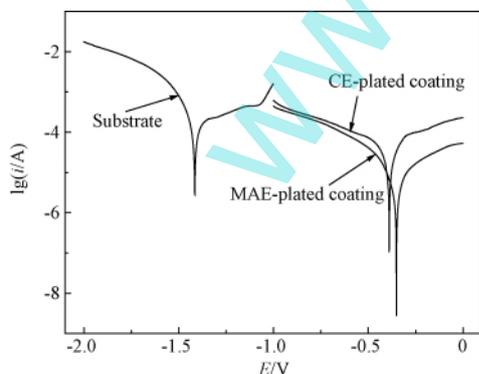


图 8 基体和镀层的极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of the substrate and coatings

表 3 基体和镀层的腐蚀电位、腐蚀电流、极化电阻

Table 3 Corrosion potential, corrosion current and polarization resistance of the substrate and coatings

Sample	E_{corr}/V	i_{corr}/A	R_p/Ω
Substrate	-1.41	2.79×10^{-4}	186
CE-plated coating	-0.39	4.73×10^{-5}	1236
MAE-plated coating	-0.35	6.84×10^{-6}	5917

一般情况下,化学镀镍层的耐蚀性与 P 含量密切相关,P 含量越高,耐蚀性越好。但在本实验中机械研磨所获得的镍磷镀层中磷含量要小于传统化学镀的,而耐蚀性却更好。机械研磨使镀层耐蚀性提高的原因有三个:一是因为机械研磨在镀层形成过程中不断提供能量,镀层中不稳定的原子在较高能量下能进行自发调整和重新排列,提高了镀层的致密度;并且在撞击作用下能减少镀层表面的氢气残留,减少了镀层由于气体而导致的孔隙;二是因为锌合金基体较软,在镀层刚沉积的时候,由于机械研磨的作用使得镀层和基体同时产生了很小的压痕或凹陷。由于产生凹陷,金属表层必定会产生拉伸。表层下压缩的晶粒试图将表面恢复到原来形状,从而产生一个高度压缩力作用下的半球,于是无数凹陷重叠形成均匀的残余压应力层,这种压应力能提高镀层与基体的结合力,并且在一个压应力区域,裂纹难以形成或延展,这样就降低了镀层产生裂纹的可能性,提高了基体的耐腐蚀性能;三是因为机械研磨的撞击会使镀层的能量状态发生变化,从能量较高的非晶态转化为能量较低的非晶态,热力学稳定性提高,减少了非晶态中若干过剩的自由体积元(各种缺陷),从而提高了镀层的耐腐蚀性能。

3 结论

- 1) 机械研磨化学镀层是非晶态的,与传统镀层相比具有明显的晶化倾向,且 P 含量降低;镀层致密,表面平整、光滑、无孔隙,胞状颗粒细小;
- 2) 加入机械研磨后降低了化学镀反应的活化能,但宏观化学镀速却降低了;
- 3) 在机械研磨作用下可以获得高硬度的镀层,其镀层硬度与传统化学镀层经 250 °C 热处理后的硬度相当;且镀层在 5% NaCl 溶液中的耐蚀性也有所提高。

参 考 文 献

- [1] 高家诚,王 强,高正源. 机械研磨金属表面纳米化的研究进展[J]. 功能材料 2010, 41(5): 741 - 745.
GAO Jia-cheng, WANG Qiang, GAO Zheng-yuan. Research progress in metallic surface nanocrystallization induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Journal of Functional Materials 2010, 41(5): 741 - 745.
- [2] 侯利锋,卫英慧,刘宝胜等. AZ91D 镁合金表面机械研磨处理后显微结构研究[J]. 稀有金属材料与工程 2008, 37(3): 530 - 532.
HOU Li-feng, WEI Ying-hui, LIU Bao-sheng, et al. Investigation on the microstructure of AZ91D magnesium alloy after surface mechanical attrition treatment[J]. Rare Metal Materials and Engineering 2008, 37(3): 530 - 532.
- [3] Sato M, Tsuji N, Minamino Y, et al. Formation of nanocrystalline surface layers in various metallic materials by near surface severe plastic deformation [J]. Science and Technology of Advanced Materials 2004(5): 145.
- [4] He Y D, Fu H F, Li X G, et al. Microstructure and properties of mechanical attrition enhanced electroless Ni-P plating on magnesium alloy[J]. Scripta Materialia 2008, 58: 504 - 507.
- [5] NING Zao-hui, HE Ye-dong, Gao W. Mechanical attrition enhanced Ni electroplating[J]. Surface & Coatings Technology 2008, 202: 2139 - 2146.
- [6] 詹文华,刘洪军,李亚敏,等. 工艺参数对锌合金表面化学镀镍速率的影响[J]. 腐蚀与防护 2009, 30(8): 561 - 563.
ZHAN Wen-hua, LIU Hong-jun, LI Ya-min, et al. Effect of process parameters on deposition rate of electroless nickel plating on zinc alloy[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(8): 561 - 563.
- [7] PING Zhao-xia, HE Ye-dong, GU Chang-dong, et al. Electroless plating of Ni-P coatings on carbon steel in a stirred bed of glass balls[J]. J Appl Electrochem 2009, 39: 879 - 885.
- [8] 姜晓霞,沈 伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社 2001.
- [9] 李 宁,屠振密. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化工工业出版社 2004.
- [10] 毕虎才,卫英慧,侯利锋,等. 压铸镁合金化学镀 Ni-P 的沉积过程[J]. 稀有金属材料与工程 2006, 35(10): 1661 - 1664.
BI Hu-cai, WEI Ying-hui, HOU Li-feng, et al. Deposit process of electroless Ni-P on die casting magnesium alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering 2006, 35(10): 1661 - 1664.
- [11] 钱建刚,滕晓明,刘玉芬,等. AZ91D 镁合金化学镀 Ni-P 的沉积机制[J]. 稀有金属材料与工程 2010, 39(9): 1593 - 1597.
QIAN Jian-gang, TENG Xiao-ming, LIU Yu-fen, et al. Deposition mechanism of electroless plating of Ni-P on AZ91D magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering 2010, 39(9): 1593 - 1597.
- [12] 平朝霞,杨 青,孟辰路,等. 机械研磨对镁合金化学镀 Ni-P 镀层结构及性能的影响[J]. 材料热处理学报 2008, 29(6): 131 - 133.
PING Zhao-xia, YANG Qing, MENG Chen-lu, et al. Effect of mechanical attrition on microstructure and property of electroless plating Ni-P coatings on magnesium alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2008, 29(6): 130 - 134.
- [13] 宁朝辉,何业东. 机械研磨对电沉积镍镀层晶粒生长过程的影响[J]. 金属学报 2008, 44(6): 751 - 756.
NING Zhao-hui, HE Ye-dong. Effect of mechanical attrition on the grain growth of electrodeposition Ni coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica 2008, 44(6): 751 - 756.
- [14] PING Zhao-xia, CHENG Guo-an, HE Ye-dong. Mechanically assisted electroless barrel-plating Ni-P coatings deposited on carbon steel[J]. J Mater Sci Technol 2010, 26(10): 945 - 950.
- [15] PING Zhao-xia, HE Ye-dong, GU Chang-dong, et al. Mechanically assisted electroplating of Ni-P coatings on carbon steel[J]. Surface and Coatings Technology 2008, 202: 6023 - 6028.