

化学镀 Fe-Zn 镀层的显微硬度实验研究*

A Study of Micro-hardness of Fe-Zn Alloy Obtained by Electroless Plating

陈红梅¹, 张建勇¹, 严英恋¹, 钟夏平²CHEN Hong-mei¹, ZHANG Jian-yong¹, YAN Ying-lian¹, ZHONG Xia-ping²

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004; 2. 广西科学院, 广西南宁 530007)

(1. The College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Academy of Science, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要: 在制得 Fe-Zn 合金镀层的基础上, 研究二元非晶态 Fe-Zn 合金的显微硬度随镀液中的 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 的比值、热处理温度及镀层结构的变化关系。结果显示, 随着镀层中 Zn 含量的增加, 镀层的显微硬度先增加后减小, 在 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 比值为 0.4 时达到最大值。在热处理过程中, 非晶态镀层在 400℃ 开始晶化, 此时镀层的显微硬度出现峰值。

关键词: Fe-Zn 合金 显微硬度 化学镀

中图分类号: TG139.8 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)02-0161-03

Abstract The micro-hardness of Fe-Zn alloy films, which were obtained by electroless plating, has been investigated in the present paper. It indicates that the micro-hardness increases with the ratio of $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ in the plating solution firstly and reaches a maximum when the ratio is about 0.47. Then it decreases with the ratio increment further. The temperature of the samples annealed also affect the micro-hardness. The maximum micro-hardness was obtained when the samples annealed at 400°C. The reason for this may result from the crystallization of amorphous Fe-Zn alloy films.

Key words Fe-Zn alloy, micro-hardness, electroless plating

众所周知, 非晶态合金具有较高的硬度和韧性。化学镀技术不但可以对材料进行表面改性, 也是制备非晶态薄膜的重要方法。自从 Brenner 和 Riddel^[1] 用化学镀方法制备 Ni-P 合金以来, 大多数工作集中在 Ni 基和 Co 基合金的研究上, 即致力于得到沉积速率高、镀液稳定性好、镀层性能优良的施镀工艺。然而随着科学技术的迅速发展, 人们需要耐磨、耐腐蚀性更好, 尤其是电磁性能更加优良的镀层, 于是科技工作者们就开展了对化学镀 Fe 基合金的研究。由于 Fe 原子具有很低的电极电位, 即使在强的碱性条件下, 镀层的沉积速率也很低, 其耐腐蚀性能良好。目前, 已经有报道的 Fe 基合金有 Fe-P^[2,3]、Fe-W-P^[4]、Fe-B^[5]、Fe-Mo-B^[6]、Fe-W-B^[7]、Fe-Ni-P-B^[8] 系列。Fe-Zn 合金是优良的耐腐蚀材料和软磁性材料^[9]。我们在制得

Fe-Zn 合金镀层的基础上, 进一步研究镀层成分和不同热处理温度对显微硬度的影响。

1 实验方法

以 3mm 厚的 45# 碳钢 ($\Phi = 16mm$) 作为基底, 铝片 ($2.5cm \times 2.5cm$) 作为金属偶, 在碳钢基片上沉积一层 Fe-Zn 合金。合金的施镀配方参见文献 [9]。

用上海 Hv100 型显微硬度仪测量镀层的显微硬度, 施加载荷 25g, 保荷 10s。用 Rigaku-301 型 X 射线衍射仪 (Mo 靶, Zr 滤波) 分析镀层的结构。用日立 S-570 扫描电镜测定镀层的形貌及成分。

为了研究不同温度对镀层硬度的影响, 样品在不同的温度下退火。把样品装入石英管, 用机械泵抽真空, 随后放入管式电阻炉中, 加热至所需要的退火温度, 保温 1h 后, 缓慢冷却至室温。

收稿日期: 2008-11-17

作者简介: 陈红梅 (1973-), 女, 副教授, 主要从事化学镀和合金热力学研究。

* 广西自然科学基金项目 (桂科青 0832007) 资助。

2 结果与分析

2.1 镀层成分对镀层显微硬度的影响

Fe-Zn镀层中 Fe与 Zn的含量随镀液中 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 比值的不同而不同, 镀层的成分不同必然会导致镀层结构的不同。表 1给出了镀液中不同的 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 所对应的镀层的 Zn含量、显微硬度及结构。从图 1可以看出当比值为 0.2~0.5时, 镀层为非晶态结构, 其余为晶态结构。图 2显示, 随着 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 比值的增加, 镀层的显微硬度先增加后降低, 在比值为 0.4时达到最大值。这一规律是不难理解的: 镀层为纯 Fe时, 由于 Fe原子的硬度比较高, 因此镀层的显微硬度比较高; 增加少量 Zn原子 (0.065wt.% 和 14.964wt.%) 后, 由于 Zn原子的硬度比 Fe原子要低得多, 导致镀层的显微硬度迅速下降; 继续增加镀层中的 Zn含量, 镀层的结构开始由晶态向非晶态转变, 由于非晶态结构的镀层均匀、致密, 因此镀层的硬度增大。当 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 比值在 0.4时, 即镀层中 Zn含量为 16.684wt.% 时, 镀层的显微硬度达到最大值 (图 1)。此后, 随着 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 比值的进一步增加, 镀层的结构开始由非晶态向晶态转化, 镀层的显微硬度下降。

表 1 Fe-Zn镀层的成分、显微硬度及结构

Table 1 The composition, micro-hardness and structures of electroless plating Fe-Zn film

$ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$	Zn含量 Zn Content (wt.%)	显微硬度 Micro-hardness ($\times 9.8MPa$)	结构 Structure*
0.1	0.065	2038.4	C
0.2	14.694	1961.0	G+ A
0.35	16.283	2729.3	A
0.47	16.684	2908.6	A
0.55	22.673	2688.1	A+ C
0.7	42.331	2531.3	C
0.8	37.583	2457.8	C

* A是非晶态结构, C是晶态结构。A is amorphous state, C is crystalline state.

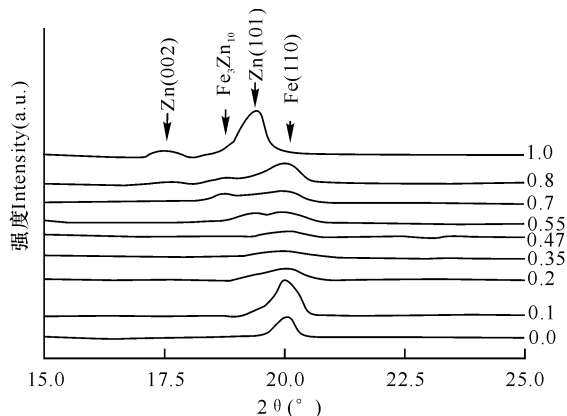


图 1 镀层在镀态的 X射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the deposit films

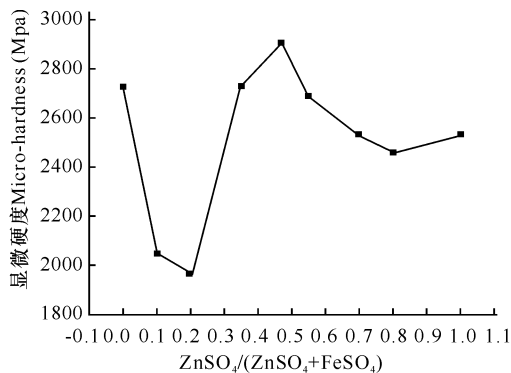


图 2 镀层硬度随镀液中 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 比值的
变化关系

Fig. 2 The relationship between micro-hardness and the ratio of $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$

2.2 热处理对镀层显微硬度的影响

由于非晶态结构是一种亚稳相, 较之相应的晶态结构具有比较高的能量。因此, 合金镀层经过热处理, 合金中的原子经过结构弛豫和充分扩散后, 由非晶态结构转化为晶态结构, 从而会引起镀层硬度的改变。从图 3可以看出, $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 比值为 0.35 的镀层, 在退火温度低于 $300^\circ C$ 时, 镀层的显微硬度随退火温度变化不大。在 $400^\circ C$ 退火时, 镀层的显微硬度达到最大值, 此后, 随退火温度的升高, 镀层的显微硬度逐渐下降。这种情况与文献 [6, 7] 中 Fe-Mo-B 和 Fe-W-B 镀层显微硬度随退火温度的变化很类似。 $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4)$ 比值为 0.55 的镀层, 其显微硬度随退火温度的变化关系与 0.35 的镀层非常相似, 只是显微硬度的峰值出现在退火温度为 $300^\circ C$ 的时候。从图 4可以看出, 在 $300\sim 400^\circ C$ 时, 镀层开始晶化, 因此, 镀层的显微硬度增大。由于镀液的 pH 值很高, 镀层中没有磷的共沉积, 镀层的显微硬度随温度变化没有 Fe-Mo-B 和 Fe-W-B 镀层那样剧烈 [6]。

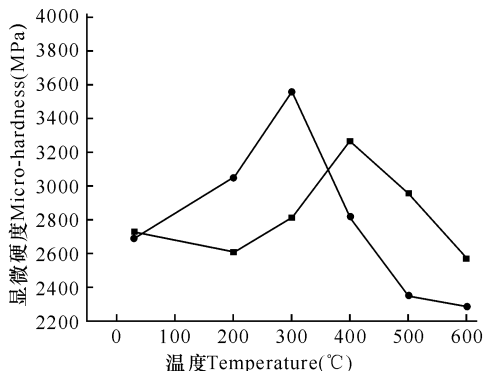


图 3 镀层硬度与退火温度的变化关系

Fig. 3 The relationship between micro-hardness and annealing temperatures

■: $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4) = 0.35$; ▲: $ZnSO_4 / (ZnSO_4 + FeSO_4) = 0.55$.

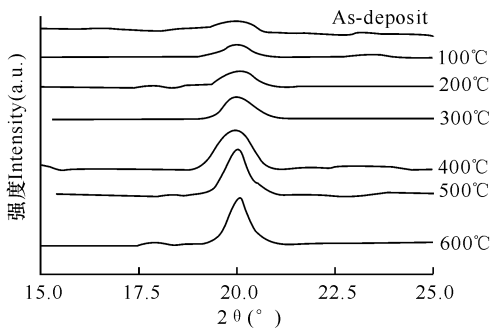


图4 ZnSO₄/(ZnSO₄+ FeSO₄)比值为0.35的镀层退火后的X射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of deposit with the ratio 0.35 of ZnSO₄/(ZnSO₄+ FeSO₄)

3 结论

我们用化学镀的方法成功镀制了 Fe-Zn非晶态合金镀层。Fe-Zn镀层的显微硬度随镀液中的 ZnSO₄/(ZnSO₄+ FeSO₄)比值的先增大后减小,在比值为0.4时,镀层的显微硬度达最大值。随退火温度的升高,镀层的显微硬度先增大后减小,在400°C左右退火后镀层的显微硬度达最大值,其原因可能是镀层在该温度下发生了部分晶化。

参考文献:

[1] Brenner A, Riddell G E. Electroless plating on metals by

chemical reduction [J]. Proc Am Electropl Soc, 1946, 33: 4-12

[2] Matsuda H, Yae S, Wagishi T L, et al. Development of electrolessly deposited nano Fe-P films [J]. Trans Inst Metal Finish, 1998, 76(6): 241-243.

[3] Ruscior C, Croiață E. Chemical iron-phosphorus films [J]. J Electrochem Soc, 1971, 118(5): 696-698.

[4] 陈红梅,钟夏平.化学镀 Fe-W-P合金的工艺和镀层的形貌研究 [J].广西大学学报, 2005, 30(4): 306-309.

[5] Hu W Y, Zhang B W. Electroless deposition of iron boron alloys [J]. Trans Inst Metal Finish, 1993, 71(1): 30-35.

[6] Wang L L, Zhang B W, G Yi, et al. Structure and crystallization of amorphous Fe-Mo-B alloys obtained by electroless plating [J]. J Alloys Compds, 1997, 255(1-2): 231-235.

[7] Yi G, Wang L L, Ouyang Y F, et al. Preparation of iron-tungsten-boron alloy deposits by electroless plating [J]. Metal Finish, 1996, 94(11): 31-34.

[8] 黄桂芳,赵立华,王玲玲,等.化学镀铁-镍-磷-硼工艺探讨 [J].电镀与涂饰, 2000, 19(6): 14-16.

[9] Chen H M, Zhang J Y, Ouyang Y F, et al. Preparation of Fe-Zn alloy deposits by electroless plating [J]. Trans Inst Metal Finish, 2007, 85(5): 270-273.

(责任编辑:邓大玉)

图像去噪新技术让数码照片更清晰

随着数字图像技术的快速发展和日益成熟,数字图像已广泛地进入到人们的日常生活中。由于数码相机自身的成像特点,使得它比传统相机拍摄胶卷照片更容易产生噪声。例如,当在光线较暗的地方拍摄时,通常通过提高数码相机的感光度(ISO)以获得较高的快门速度,但是伴随着ISO的提高,噪声也明显起来。大量的噪声不仅降低了数码照片的质量,而且会严重影响后续图像处理的各种关键操作,比如锐化、增加反差、调整亮度、增加饱和度等等。

传统的图像去噪算法对噪声和图像细节不加区分,去噪的同时也使得图像细节被模糊,对比度降低。为了有效去除噪声的同时保持图像细节的清晰度和图像的对比度,最近,我国浙江大学的科研人员提出了一种鲁棒有效的非局部均值图像去噪方法。该方法把图像分解成不同频率分辨率的组元,在每个组元上以像素的非局部相似性作为权重对图像进行调整,不但能很好地消除噪声,而且可保持画面细节和锐度不受影响。该方法通过引入积分图和快速傅立叶变换对算法进行加速,对分辨率低于2232×1400的图像进行去噪可以达到实时处理,对于500万像素的数码照片仅需11s,比现有方法提高了50倍。该算法设置了直观的去噪调节参数,用户可以根据需要调节参数获得不同去噪程度的效果,进而选出自己认为满意的结果。

该技术可广泛用于数码照片、遥感图像、航拍图像等的去噪,有效地改善画面质量,并为图像的后续处理奠定基础,具有较高的实际应用价值。

(据科学网)