

灰铁基 Cr-n-Al₂O₃ 复合电刷镀层的性能

Properties of Cr-n-Al₂O₃ Composite Coatings

Grown on Grey Cast Iron Substrates

章 硕^{1,2}, 胡树兵^{1,2}, 陈文旗^{1,2}, 张 辽^{1,2}

(1 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074;

2 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

ZHANG Shuo^{1,2}, HU Shu-bing^{1,2}, CHEN Wen-qi^{1,2}, ZHANG Liao^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2 College of Materials Science and Engineering, Huazhong University of
Science and Technology, Wuhan 430074, China)

摘要: 采用电刷镀在灰口铸铁表面制备了 n-Al₂O₃ 掺杂的 Cr 基复合镀层。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、扫描电子显微镜附带能谱仪(EDS)等技术对镀层的晶粒尺寸、截面与表面形貌及 n-Al₂O₃ 在镀层中的分布进行了表征。此外,利用显微硬度计、磨损试验机、电化学工作站等仪器对镀层的硬度、耐磨性、抗腐蚀性等进行了测试。结果表明:Cr-n-Al₂O₃ 复合镀层组织致密无明显缺陷,n-Al₂O₃ 均匀地弥散分布于镀层表面;在纳米粒子的弥散强化及细晶强化作用下,复合镀层的硬度相对于纯 Cr 镀层提高了 42.8%,耐磨性也有所提高;此外,n-Al₂O₃ 的加入也改善了镀层的耐腐蚀性能。

关键词: 电刷镀;Cr-n-Al₂O₃ 复合镀层;耐磨性;电化学腐蚀

中图分类号: TQ153.1⁺1;TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)09-0023-05

Abstract: Cr-n-Al₂O₃ composite coating was grown on grey cast iron substrates by brush plating. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were employed to investigate the grain size and morphology of the coatings. Energy dispersive spectrometer (EDS) was used to analyze the distribution of n-Al₂O₃ in the surface of the coatings. In addition, hardness, wear resistance and corrosion resistance of the coating were also tested on microhardness tester, wear tester and electrochemical workstation. Results indicate that the composite coating presents compact structure, and there are no obvious defects. The addition of n-Al₂O₃ leads smaller grain size. With the dispersion-strengthening and fine-grain strengthening effect, the Cr-n-Al₂O₃ composite coating exhibits enhanced hardness and improved wear resistance. The content of n-Al₂O₃ also affects the corrosion resistance of the composite coating.

Key words: brush plating; Cr-n-Al₂O₃ composite coating; wear resistance; electrochemical corrosion

灰口铸铁价格低廉,便于加工,具有良好的综合力学性能,是工业生产中应用广泛的一种工程材料。然而由于灰铁组织内部存在大量的片状石墨,导致其表面硬度较低,且在石墨处容易发生磨损与剥落,限制了其在一些对表面硬度或耐蚀性能要求较高领域的应用。采取电刷镀的方法在灰铁表面沉积铬镀层,可以有效改善铸铁的表面硬度和耐蚀性能。在电刷镀的镀液中加入直径较小的固体颗粒能获得比普通镀层硬度更高、耐磨性能更好的复合镀层^[1-3]。

国内外学者对固体微粒增强电刷镀层进行了大量

的研究。雷华山^[4]等采用三价铬电沉积工艺制备了 Cr- α -Al₂O₃ 复合镀层,发现 α -Al₂O₃ 颗粒对铬镀层有明显的细化和弥散强化作用。Sun Ke-Ning^[5]等通过电化学沉积制备了 Cr-Al₂O₃ 复合镀层,当镀层含 0.7%~1.0%(质量分数)的氧化铝颗粒时具有最优的硬度和耐磨性能。Zhixiang Zeng^[6]等采用三价铬体系成功获得了厚度为 50 μ m 的非晶态 Cr-Al₂O₃ 复合镀层,Al₂O₃ 粒子为非晶态镀层提供了更多的边界和缺陷,使得复合镀层硬度提高了 75%,临界载荷增至 40N。

目前,关于 Cr 基复合镀层的研究主要是微米级粒

子掺杂,而关于纳米粒子掺杂的研究还鲜有报道。纳米粒子具有不同于微观和宏观物质的许多特性,因而具有比普通材料高得多的强度与硬度,展现了广阔的应用前景^[7]。本工作通过电刷镀制备了 Cr 基复合镀层,选用硬度高、热稳定性和化学惰性好,且材料来源丰富的纳米氧化铝($n\text{-Al}_2\text{O}_3$)为掺杂粒子,并探讨了纳米粒子的加入对镀层性能的影响。

1 实验

1.1 复合镀层的制备

基材为灰口铸铁,尺寸为 $80\text{mm}\times40\text{mm}\times10\text{mm}$ 。电刷镀前,首先对基体进行磨床磨削、机械抛光、超声清洗等处理;然后进行电净、强活化、弱活化、特殊镍打底等表面预处理,其工作电压分别为:正接 $8\sim10\text{V}$ 、反接 $8\sim12\text{V}$ 、反接 $8\sim10\text{V}$ 、正接 $8\sim10\text{V}$ 。预处理完成后即可进行 Cr 镀层的施镀。Cr 镀液的具体参数如下:铬酸酐 $600\sim800\text{g/L}$;盐酸 $2.5\%\sim3.0\%$;添加剂少量;耗电系数 $0.36\text{A}\cdot\text{h}/(\text{dm}^2\cdot\mu\text{m})$ 。 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入镀液后超声分散 30min 。Cr 镀层的施镀工艺参数如下:温度 $40\sim50^\circ\text{C}$;电压 $8\sim10\text{V}$;阴阳极相对运动速度 $10\sim16\text{m/min}$ 。

1.2 分析方法

(1)采用 X’Pert Pro X 射线衍射仪测定复合刷镀层的结构,实验条件为 Cu 靶 K_α 辐射,管压 40kV ,管流 40mA 。

(2)采用 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜观察刷镀层的截面和表面形貌;并通过能谱仪对镀层表面的 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分布进行分析。

(3)镀层硬度通过 DHV-1000 显微硬度计测试,所取载荷为 0.49N ,加载时间 15s 。

(4)镀层滑动磨损实验在 MM-200 型块-环磨损试验机上进行,块试样固定,环试样以固定转速转动,块试样为刷镀件,环试样采用 GCr15 硬质轴承钢制作而成,磨损中选用真空泵油进行润滑,加载力为 20N ,试样磨损时间累计 10h ,每 2h 称重一次,以磨损失重量的大小来评价镀层的耐磨性能。

(5)极化曲线的测试在 CS 电化学工作站上进行,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为刷镀试样,采用动电位扫描,电压范围为相对于开路电位 $-0.1\sim2\text{V}$,扫描速率为 0.5mV/s 。

2 结果与分析

2.1 镀层的 XRD 分析

图 1 为复合镀层的 XRD 图谱。所有镀层都出现

了 Cr 的衍射峰,其中 44.1° , 64.2° 和 81.5° 处的衍射峰分别对应于 Cr 的 (110), (200) 和 (211) 晶面, (110) 晶面为主强峰。此外,纯 Cr 镀层以及掺杂量为 45g/L 的复合镀层在 76.9° 处还出现了打底层特殊镍的峰。特殊镍衍射峰的出现是由于对应镀层的组织结构相对疏松,这在下文中的 SEM 图片中可以得到进一步证实。由谢乐公式可以从衍射峰确定镀层的晶粒尺寸 d ^[8]。

$$d = K\lambda / (\beta\cos\theta) \tag{1}$$

式中: λ 是 X 射线波长, Cu 靶 $\lambda=0.15406\text{nm}$; β 是衍射峰的对应半高宽; θ 为衍射角 ($^\circ$); K 为常数,取值为 0.89 。根据公式 (1) 计算出各复合镀层的晶粒尺寸如表 1 所示。

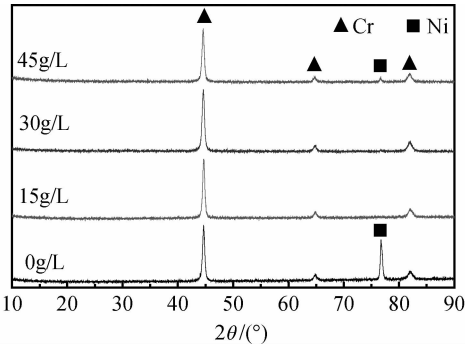


图 1 不同 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂量的复合镀层 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectrum of the composite coatings with different content of $n\text{-Al}_2\text{O}_3$

表 1 不同 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂量的复合镀层的晶粒尺寸
Table 1 Grain size of the composite coating with different content of $n\text{-Al}_2\text{O}_3$

| Content of $n\text{-Al}_2\text{O}_3 / (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 0 | 15 | 30 | 45 |
|---|------|------|------|------|
| Grain size/nm | 46.2 | 23.1 | 21.2 | 23.2 |

从表 1 可以看出 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入使镀层的晶粒尺寸明显减小。这主要是由于纳米第二相的复合共沉积,增加了基体金属电结晶的形核速率,进而细化了基体金属的晶粒^[9],显著细化的复合刷镀层组织,使基质金属晶界增多,有效阻碍位错移动,起到了细晶强化的作用。

2.2 镀层的截面形貌

图 2 为镀层的截面形貌,可以看出灰口铸铁基体、特殊 Ni 镀层、Cr 镀层三者之间分界明显,镀层组织致密无明显缺陷,整个镀层厚度均匀,约 $15\mu\text{m}$ 。由于铸铁件导电性差,组织结构疏松多孔,表面含有较多的游离石墨或碳化物,氢析出过电位低,从而导致在铸

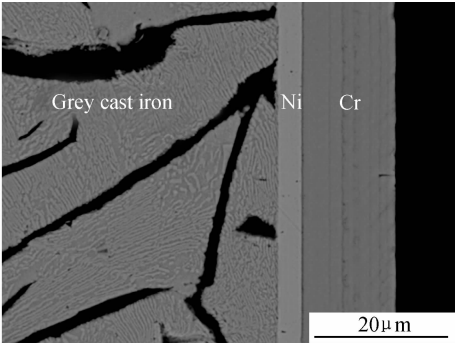


图2 镀层的 SEM 截面形貌

Fig. 2 Cross-section SEM morphology of the composite coating

铁表面镀 Cr 有一定的难度^[10]；因此在镀 Cr 之前，先镀一层厚度为 5 μm 左右的特殊 Ni 镀层，一方面用于覆盖铸铁中的片状石墨，减小阴极吸氢量，提高 Cr 镀

层的沉积效率；另一方面可以起到连接过渡，增强镀层与基体结合强度的作用。

2.3 镀层的组织形貌

图 3 为不同 n-Al₂O₃ 掺杂量的镀层表面形貌。可以看到纯 Cr 镀层表面存在大量因阴极析氢反应所造成的孔洞，而复合镀层表面致密，无明显气孔，这说明 n-Al₂O₃ 掺杂有效改善了镀层的表面质量。一方面是由于镀液中分散的纳米粒子随阳离子一起移动到阴极，填补了析氢反应产生的气孔；另一方面纳米粒子的存在，一定程度上改善了镀液的均镀能力，使得 Cr 的沉积更为容易。但随着纳米粒子掺杂量的增多，当 n-Al₂O₃ 掺杂量为 45 g/L 时，镀层开始出现少量气孔，原因是镀层中纳米粒子增多，团聚也增多，反而使得镀液中分散的纳米粒子减少，从而使得纳米粒子对镀层形貌的改善作用也减弱。

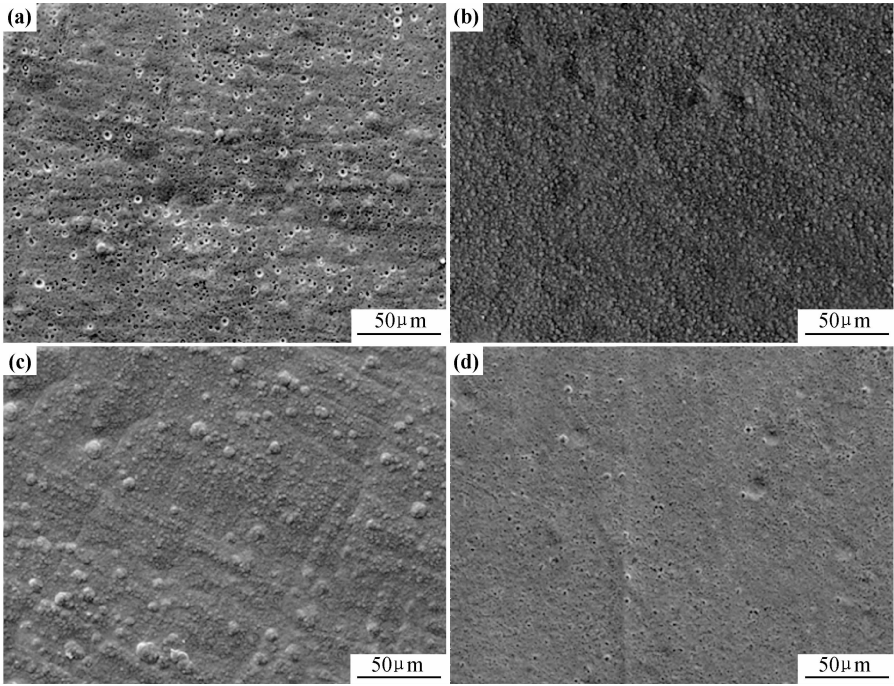


图3 不同 n-Al₂O₃ 掺杂量的复合镀层表面形貌 (a)0g/L; (b)15g/L; (c)30g/L; (d)45g/L

Fig. 3 Surface micrographs of the composite coatings with different content of n-Al₂O₃ (a)0g/L; (b)15g/L; (c)30g/L; (d)45g/L

2.4 n-Al₂O₃ 在镀层表面的分布

图 4 为掺杂所用的 n-Al₂O₃ 的扫描电镜照片，可以看出 n-Al₂O₃ 呈颗粒状，存在团聚现象，粒径分布在 30~60 nm。

图 5 为镀层表面元素分布的分析，可以看到：Cr 元素均匀地分布于整个镀层，而 O 元素除了来源于 n-Al₂O₃，还有一部分来源于 Cr₂O₃ 钝化膜。Al 元素在镀层的分布代表了 n-Al₂O₃ 在镀层中的分布情况，可以看出 n-Al₂O₃ 弥散分布于整个镀层表面。弥散分布的硬质 n-Al₂O₃ 可以有效阻碍镀层变形过程中位错的

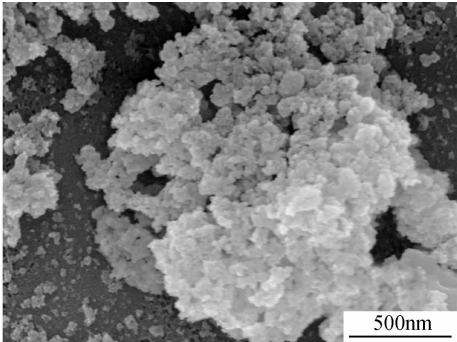


图4 n-Al₂O₃ 的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM micrograph of n-Al₂O₃

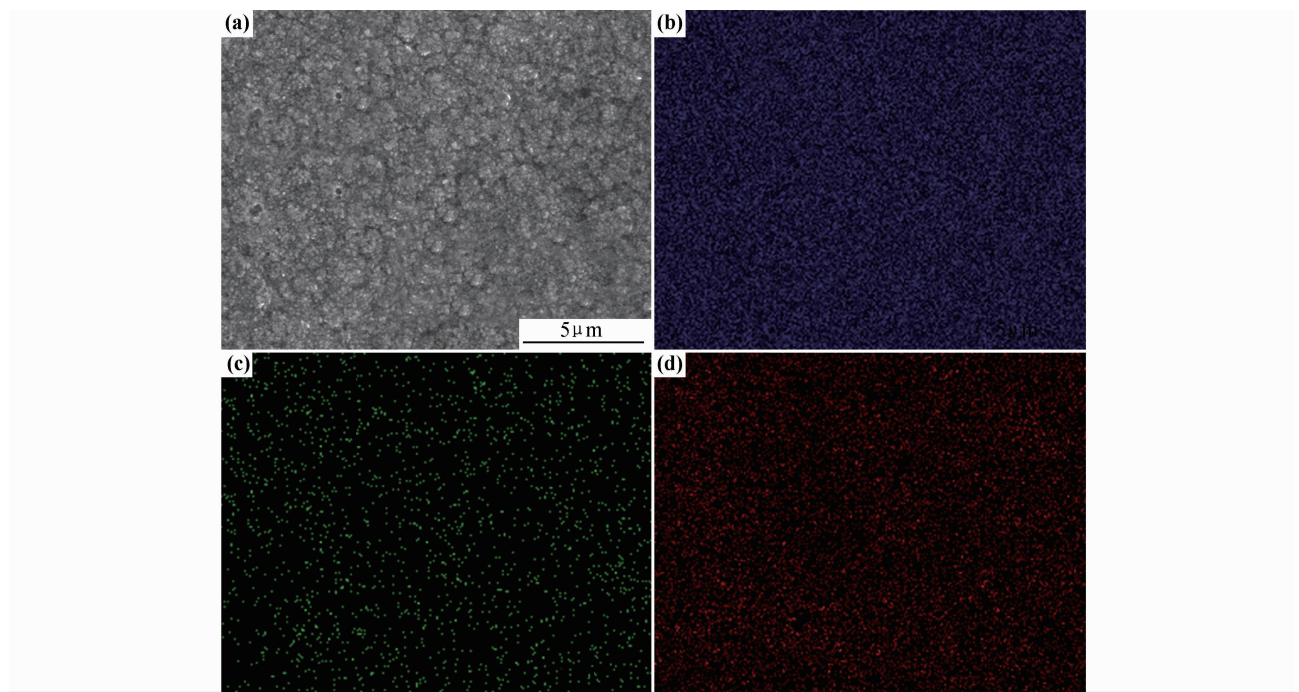


图 5 复合镀层表面的元素分布 (a)表面形貌;(b)Cr;(c)Al;(d)O

Fig. 5 Distribution of element in the surface of the composite coating (a)surface morphology;(b)Cr;(c)Al;(d)O

移动和微裂纹扩展,还可以有效阻止高温时镀层晶界移动,阻碍晶粒长大和再结晶过程进行^[11],起到弥散强化作用。

3 镀层性能测试

3.1 显微硬度

随机选取 10 个点硬度的算术平均值作为显微硬度值,镀层硬度与纳米粒子含量的关系如图 6 所示。

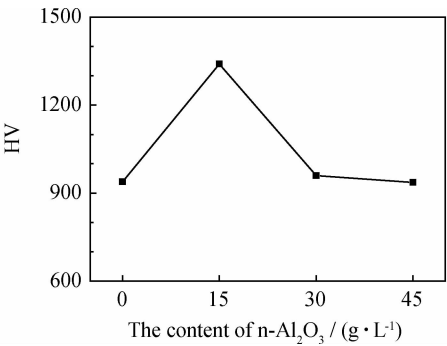


图 6 不同 n-Al₂O₃ 掺杂量的复合镀层的硬度

Fig. 6 Hardness of the composite coatings with different content of n-Al₂O₃

从图 6 可以看出:随着 n-Al₂O₃ 掺杂量的增加,镀层的硬度先增加后降低。当 n-Al₂O₃ 掺杂量为 15g/L 时,复合镀层的硬度达到最大值 1340HV,相对于纯

Cr 镀层提高了 42. 8%,而当 n-Al₂O₃ 掺杂量增至 45g/L 时,镀层硬度反而和纯 Cr 镀层趋于一致。这是由于镀层中均匀分散的 n-Al₂O₃ 产生的细晶及弥散强化作用共同提高了复合镀层的硬度。然而随着镀液中 n-Al₂O₃ 的增多,使得颗粒之间的碰撞几率增大,导致了团聚,反而使得镀液中均匀分散的 n-Al₂O₃ 含量减少,相应的镀层中复合沉积的 n-Al₂O₃ 含量也减少,从而使得 n-Al₂O₃ 的强化作用减弱,镀层硬度下降。

3.2 滑动磨损性能测试

MM-200 型磨损试验机为块-环磨损试验机。环外径为 40mm,内径为 17mm,其处理工艺如下:850℃保温 10min 后淬火,250℃回火 2h,硬度 60~61HRC,工作面精磨至 $R_a=0.8\mu\text{m}$ 。块试样尺寸为 30mm×40mm×10mm。磨损原理如图 7 所示。

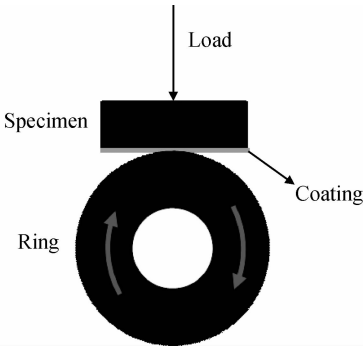


图 7 块-环试验机工作原理图

Fig. 7 Function diagram of the lump-on-ring wear machine

磨损失重曲线如图 8 所示。可以看出:复合镀层的失重量均小于纯 Cr 镀层,这说明 n-Al₂O₃ 的加入提高了镀层的耐磨性。原因可归结为以下方面:1) n-Al₂O₃ 具有极高的硬度和热稳定性,弥散分布在镀层中能够起到强化作用。2) 在磨损过程中 n-Al₂O₃ 颗粒能够抑制裂纹在镀层中的扩展^[12]。这两种机制的共同作用提高了镀层的耐磨性。此外,从图 8 还可以看到当 n-Al₂O₃ 的掺杂量为 15g/L 时,复合镀层的耐磨性最好,这是由于此掺杂量下镀层的硬度最高,而高硬度能有效提高镀层的抗黏着和抗磨粒磨损的能力。

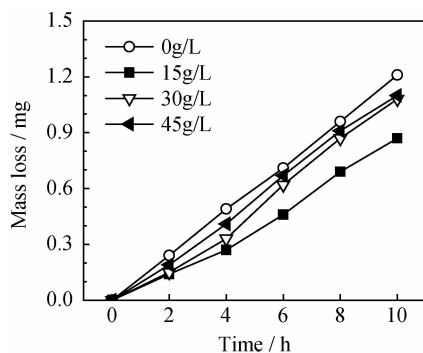


图 8 不同 n-Al₂O₃ 掺杂量的复合镀层的失重曲线

Fig. 8 Wear loss of the composite coatings with different content of n-Al₂O₃

4 结论

(1)n-Al₂O₃ 的复合共沉积,增加了 Cr 电结晶的形核速率,进而细化了 Cr 晶粒,相对于纯 Cr 镀层,复合镀层的晶粒尺寸减小了 1/2。

(2)在 n-Al₂O₃ 的细晶强化和弥散强化作用下,复合镀层硬度得到了提高。当 n-Al₂O₃ 掺杂量为 15g/L 时,镀层的硬度达到 1340HV,相对于纯 Cr 镀层提高了 42.8%。

(3)硬质点 n-Al₂O₃ 的加入,抑制了裂纹扩展同时产生了弥散强化,显著提高了复合镀层的耐磨性,当掺杂量为 15g/L 时具有最佳耐磨性能。

(上接第 22 页)

- [17] 黄晓梅, 李宁, 蒋丽敏, 等. 高硅铝合金浸锌溶液性能的研究[J]. 材料保护, 2004, 37(11): 9-11.
- [18] 黄晓梅, 李宁, 黎德育, 等. 高硅铸铝合金镀前浸锌液[J]. 电镀与环保, 2002, 22(5): 1-4.
- [19] 李宁, 黎德育, 袁国伟, 等. 铝上一次浸锌工艺的研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(3): 17-20.
- [20] SAITO M, MAEGAWA T, HOMMA T. Electrochemical analysis of zincate treatments for Al and Al alloy films[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(5): 1017-1020.
- [21] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004.

参考文献

- [1] SAIFULLIN R S. Physical chemistry of inorganic polymeric and composite materials[M]. California: Ellis Horwood, 1992. 15-18.
- [2] 李君, 胡信国, 王殿龙, 等. 电沉积 Ni-PSZ 复合镀层摩擦磨损行为的研究[J]. 摩擦学报, 1997, 17(4): 308-313.
- [3] SURVILIENÉ S, ORLOVSKAJA L, BIKULCIUS G, et al. Effect of MoO₂ and TiO₂ on electrodeposition and properties of chromium coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(2-3): 230-234.
- [4] 雷华山, 何湘柱, 舒绪刚. Cr-α-Al₂O₃ 复合电沉积工艺[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(12): 883-885.
- [5] KE-NING S, XIN-NING H, JI-HAI Z, et al. Electrodeposited Cr-Al₂O₃ composite coating for wear resistance[J]. Wear, 1996, 196(1-2): 295-297.
- [6] ZENG Z, ZHANG J. Electrodeposition and tribological behavior of amorphous chromium-alumina composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2725-2730.
- [7] 蒋斌, 徐滨士, 董世运, 等. n-Al₂O₃/Ni 复合镀层的组织与滑动磨损性能研究[J]. 材料工程, 2002, (9): 33-36.
- [8] LIAN J S, LI G Y, NIU L Y, et al. Electroless Ni-P deposition plus zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20): 5956-5962.
- [9] 谭俊, 徐滨士. 电刷镀纳米晶镀层的组织及其强化机理[J]. 中国表面工程, 2007, 20(1): 11-14.
- [10] 文斯雄. 铸铁零件电镀铬[J]. 电镀与精饰, 1998, 20(6): 19-20.
- [11] 董世运, 张晓东, 王志坚, 等. 铸铁表面电刷镀/激光熔覆复合涂层制备与性能评价[J]. 材料工程, 2011, (7): 39-43.
- [12] 王红美, 徐滨士, 马世宁, 等. 纳米 Al₂O₃ 颗粒含量对复合镀层组织和滑动磨损行为的影响[J]. 金属热处理, 2005, 30(4): 10-14.

基金项目: 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室自主课题(09-10); 2010 年省部产学研合作重大项目(2010A090200047); 华中科技大学-WISCO 联合实验室项目资助(2011Z06)

收稿日期: 2011-11-18; 修订日期: 2012-07-15

作者简介: 章硕(1987—), 女, 硕士, 研究方向: 复合电刷镀, 耐高温磨蚀陶瓷涂层, E-mail: zhangshuo03305230@163.com

通讯作者: 胡树兵(1963—), 男, 教授, 研究方向: 材料表面工程, 功能材料, 联系地址: 湖北武汉市洪山区珞瑜路 1037 号华中科技大学材料科学与工程学院(430074), E-mail: hushubing@163.com

[22] 雅齐米尔斯基. 络合物的不稳定常数[M]. 北京: 科学出版社, 1960.

[23] ROBERSTON S G, RITCHIE I M. A kinetic and electrochemical study of the zincate immersion process for aluminium[J]. J Appl Electrochem, 1995, 25(7): 659-666.

收稿日期: 2012-01-04; 修订日期: 2012-07-10

作者简介: 邓娟利(1975—), 女, 博士, 讲师, 主要从事材料物理与化学研究, 联系地址: 西安市长安中路 161 号长安大学材料科学与工程学院(710064), E-mail: dengjl@chd.edu.cn