

Cr-Al₂O₃ 纳米复合电沉积的研究

何湘柱, 孙锌, 王永秀

(广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006)

[摘要] 采用单因素实验方法探讨了电流密度、温度、pH 值、搅拌速度对电沉积 Cr-Al₂O₃ 纳米复合镀的影响;并用 L₉(3⁴) 正交实验方法,确定了主络合剂、辅助络合剂、分散剂、AlCl₃·6H₂O 对纳米复合镀层外观、厚度以及纳米氧化铝含量的影响,确定了最佳镀液配方,并利用扫描电镜、能谱仪和硬度测试仪测试了所得镀层的形貌和性能。结果表明:在最佳工艺条件下,以主络合剂 18.9 g/L,辅助络合剂 3.85 g/L,分散剂质量分数 2%,结晶氯化铝 12 g/L 所得的镀层厚度可达到 13.93 μm,纳米氧化铝的质量分数平均可达到 10.90%,镀层的显微硬度可达到 867.9HV。

[关键词] Cr-Al₂O₃; 纳米复合镀; 正交试验; 辅助络合剂; 显微硬度

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0070-05

Study on Cr-Al₂O₃ Nano Composite Electrodeposition

HE Xiang-zhu, SUN Xin, WANG Yong-xiu

(Light Industry Institute of Chemical, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] Through single-factor experiment, effects of current density, pH value, temperature, stirring speed on Cr-Al₂O₃ coatings were studied to obtain a suitable scope. Orthogonal experiment L₉(3⁴) was designed to ascertain the influence of main complexing agent, auxiliary complexing agent, dispersant and AlCl₃·6H₂O on the thickness, appearance and the content of Al. Surface morphology, composition and microhardness of coatings were characterized through using SEM, EDS and hardness tester respectively. Results revealed that under the optimized process condition and the optimized bath recipes namely: main complexing agent 18.9 g/L, auxiliary complexing agent 3.85 g/L, dispersant 2% and AlCl₃·6H₂O 12 g/L, the Cr-Al₂O₃ composite coatings possess the thickness of 13.93 μm, the proportion of Al 10.90% and high microhardness of 867.9HV.

[Key words] Cr-Al₂O₃; nano composite plating; orthogonal experiment; auxiliary complexing agent; microhardness

纳米复合镀就是通过金属电沉积的方法,将一种或数种不溶性的纳米固体颗粒与欲沉积的金属离子在阴极表面实现共沉积,使得纳米粒子均匀地夹杂到金属镀层中,并形成具有某些特殊功能镀层的电镀工艺^[1-4]。该类镀层具有比普通复合镀层更优异的性能,可大大提高镀层的硬度、耐磨性等^[5]。纳米氧化铝具有特殊的机械和化学特性,如高化学稳定性、高硬度、高温耐磨性和耐蚀性等,可作为金属复合物增强的第二相粒子^[5]。作者采用复合电镀技术向三价铬电镀液中加入纳米 Al₂O₃ 粒子,用单因素试验方法探讨了电流密度、pH 值、温度、搅拌速度对电沉积 Cr-Al₂O₃ 纳米复合镀的影响;采用正交试验方法对 Cr-Al₂O₃ 复合镀的镀液配方进行了优化,得到具有较高

纳米氧化铝含量和显微硬度的复合镀层,对实际应用有一定的意义。

1 试验

试验材料:阳极采用大面积的 DSA 片^[6],阴极采用 2 cm×2 cm 黄铜片,采用单面镀覆(另一面用紫外固化胶密封),第二相颗粒为纳米氧化铝,粒径为 100~200 nm。

施镀工艺流程:打磨→除油→水洗→酸洗→水洗→复合电镀←超声处理←复合镀液。

单因素试验:讨论单因素对复合镀层性能的影响时,只改变所考察的因素值;操作工艺为 $J = 10 \text{ A/}$

[收稿日期] 2011-10-08; **[修回日期]** 2011-11-06

[作者简介] 何湘柱(1966—),男,湖南湘潭人,博士,教授,主要从事物理化学及应用电化学的教学和研究。

dm^2 , $\text{pH}=2.5$, $t=25\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速率 $V=300\text{ r/min}$ 。

正交试验:根据实验目标和对镀层的要求,确定了 3 个指标:镀层的厚度、外观及镀层中纳米氧化铝的质量分数(以铝的质量分数表征)。选用四因素三水平正交表 $L_9(3^4)$ 进行正交试验,研究主络合剂(A)、辅助络合剂(B)、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (D)、分散剂(C)对 3 个指标的影响,各因素水平安排见表 1。

表 1 电沉积 Cr-Al₂O₃ 复合镀的因素水平表
Tab.1 Factors and levels of elctrodeposition of Cr-Al₂O₃ composite coatings

水平	因素			
	主络合剂 /(g · L ⁻¹)	辅助络合剂 /(g · L ⁻¹)	分散剂(质 量分数)/%	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /(g · L ⁻¹)
1	25.2	7.70	4	12
2	12.6	11.55	3	14
3	18.9	3.85	2	10

利用 S-3400N 型扫描电镜观察镀层的表面形貌,并对镀层做全元素分析。镀层的厚度用称量法进行测定。采用 HX-1000 型显微硬度计测定镀层的硬度,每个试样测 5 个点,取平均值,载荷为 50 g,加载时间为 15 s。

2 结果与讨论

2.1 复合电沉积的单因素实验

2.1.1 电流密度的影响

保持其它工艺条件不变,研究电流密度对 Cr-Al₂O₃ 复合镀层厚度和外观的影响(分为 10 级,10 级最好),结果见图 1。

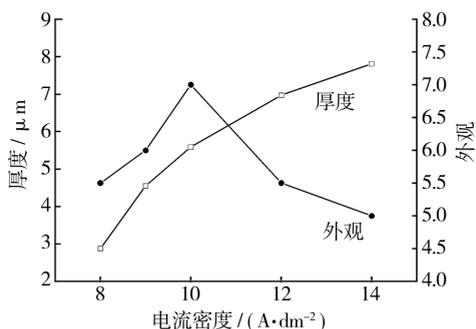


图 1 电流密度对镀层厚度和外观的影响
Fig.1 Effect of current density on thickness and appearance of coating

从图 1 可知,随着电流密度的增加,镀层不断增厚,外观评级呈现先增后减的趋势。当电流密度为 10 A/dm^2 时,镀层的厚度为 5.85 μm ,外观达到最佳,继续升高电流密度,镀层增厚减缓,镀层边缘有烧焦现象。这主要是随着电流密度的升高,由于大量析氢,加

剧了铬的羟桥基反应,使铬的电沉积受阻,电流效率降低;同时,所形成的羟桥基化合物夹杂在镀层中,影响了镀层外观。故而考虑到其对镀层表面质量的影响,电流密度控制在 10 A/dm^2 。

2.1.2 pH 值的影响

由于 H^+ 或 OH^- 能够改变微粒的电荷性质,并且阴极析出的氢气对微粒在阴极表面的吸附有影响,因此镀液的 pH 值对镀层的性能有非常大的影响。结果如图 2 所示。

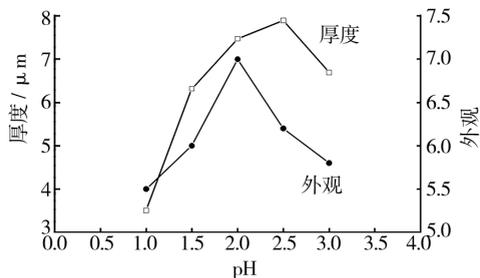


图 2 pH 值对镀层厚度和外观的影响

Fig.2 Effect of pH on thickness and appearance of coating

从图 2 可知,随着 pH 的升高,纳米复合镀层的厚度和外观评级均呈现出先增后减的趋势。在 pH 达到 2 时,外观最佳,继续增大 pH 值到 2.5 时,厚度达到最大值 8.04 μm ,但外观较差。这主要是因为镀液 pH 值较低时,镀液中氢离子浓度较高,难于形成金属离子的配合物,而铬的简单盐离子难于在阴极沉积出来,使得镀液中的还原反应以氢离子放电为主,导致镀层不厚。随着镀液 pH 值增大,镀液中的 H^+ 浓度减小,有利于铬离子形成金属离子配合物,并成为主要的放电离子,电流效率提高,镀层增厚,外观改善。但继续增大镀液的 pH 值,容易使镀液产生不溶性的氢氧化铬而沉淀,甚至水解产生铬的羟桥化物,使金属离子难于在阴极表面沉积^[7]。因此应控制镀液的 pH 值在 2 左右。

2.1.3 温度的影响

保持电流密度、pH 值、搅拌速度等工艺条件不变,研究了镀液温度的变化对镀层厚度和外观的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着温度的变化,镀层的厚度和外观评级变化基本呈现一致的规律:先增后减,其最高值出现在 25 $^\circ\text{C}$,厚度 8.3 μm 左右,同时镀层表面达到最佳。分析原因为:温度低于 25 $^\circ\text{C}$ 时,粒子运动速率缓慢,镀层结晶细致,但色泽较暗。随着温度的升高,粒子运动的速率加快,阴极表面的催化活性增多,促进金属离子和 Al_2O_3 粒子的沉积,镀层增厚,同时阴极极化增大,有利于生成光亮的镀层。但继续升高温度,粒子运动速率进一步加快,缩短了粒子在阴极表面的停留时间,不利于铬离子与纳米 Al_2O_3 粒子的共

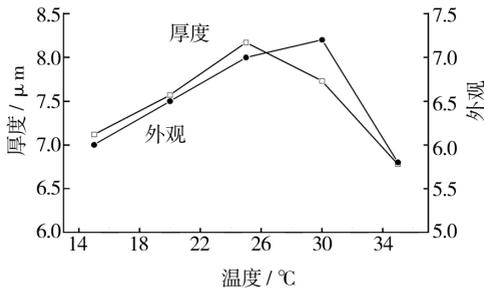


图3 温度对镀层厚度和外观的影响

Fig. 3 Effect of temperature on thickness and appearance of coating

沉积^[8]。因此,较适宜的温度为 25 °C。

2.1.4 搅拌速度的影响

采用机械搅拌的方式,保持电流密度、pH 值、镀液温度等工艺条件不变,研究搅拌速度的变化对镀层性能的影响,如图 4 所示。

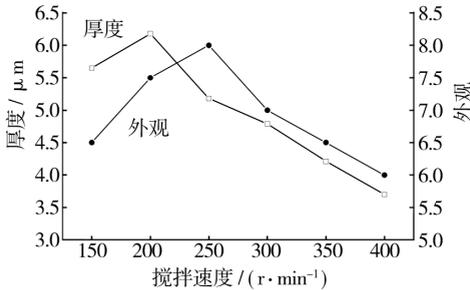


图4 搅拌速度对镀层厚度和外观的影响

Fig. 4 Effect of speed of stirring on thickness and appearance of coating

从图 4 可知,随着搅拌转速的增加,复合镀层的厚度和外观均呈现先增后减的趋势。在转速为 200 r/min 时,厚度达到最高的 6.3 μm,外观较佳。实验表明,随着搅拌速度的提高,不仅加强了纳米微粒的传输,使其撞击复合镀层的次数增多,而且还可使纳米微粒充分悬浮,有利于纳米氧化铝和铬金属离子的共沉积;但当搅拌速度超过 250 r/min 后,纳米 Al₂O₃ 微粒难以在阴极表面上吸附,同时还会使已经粘附在阴极表面,但尚未被基体金属嵌牢的纳米微粒在运动着的纳米微粒和镀液切向力的冲击下,脱离阴极表面,重新进入到镀液中,这将不利于共沉积过程的进行,影响 Cr-Al₂O₃ 纳米复合镀的结晶过程,结晶的不细致也必将导致外观的下降。故控制搅拌速度在 200 r/min 左右。

2.2 复合电沉积的正交试验

根据以上单因素实验结果,确定了复合电沉积最佳的工艺条件: $J=10$ A/dm², pH=2, $t=25$ °C, $V=200$ r/min。在此工艺条件下,按照表 1 所设计的正交方案进行试验。根据正交试验结果得出各指标相应的均值结果见表 2。并对正交试验结果进行主次因素的

极差分析,结果见表 3。极差值 R 是考虑影响因素的主要依据, R 越大,表示相应因素对实验指标的影响越大。

表 2 正交试验各因素的均值结果表

Tab. 2 Result of level for each factor of orthogonal experiment

项目		因素			
		A	B	C	D
厚度 / μm	K ₁	8.720	9.503	8.860	10.767
	K ₂	9.110	9.933	10.240	10.037
	K ₃	11.890	10.283	10.620	8.917
外观	K ₁	5.4	5.6	5.6	6.3
	K ₂	6.2	6.6	6.0	6.3
	K ₃	6.7	6.0	6.7	5.6
ω_{Al} / %	K ₁	6.250	6.163	6.107	7.787
	K ₂	6.710	7.910	7.860	8.447
	K ₃	9.477	8.363	8.470	6.203

表 3 电沉积 Cr-Al₂O₃ 复合镀层的极差及主次因素分析Tab. 3 The rang analysis and sequence of priority analysis for electrodepositing Cr-Al₂O₃ composite coatings

		因素			
		A	B	C	D
$R_{厚度} / \mu m$		3.170	0.780	1.760	1.850
$R_{外观}$		1.3	0.9	1.1	0.7
$R_{\omega_{Al}} / \%$		3.227	2.200	2.363	2.244
厚度	主次因素 最优组合	A, D, C, B A3B3C3D1			
外观	主次因素 最优组合	A, C, B, D A3B2C3D1			
Al 含量	主次因素 最优组合	A, C, D, B A3B3C3D2			

从表 2 及表 3 可知,根据极差值的大小,以厚度、外观及 Al 的含量作为镀层性能的考察指标,其各因素对 Cr-Al₂O₃ 复合镀层的影响均不同,对于厚度为指标,其顺序为:主络合剂>结晶氯化铝>分散剂>辅助络合剂,最优组合为 A3B3C3D1;对于外观来说,其顺序为:主络合剂>分散剂>辅助络合剂>结晶氯化铝,最优组合为 A3B2C3D1;就 Al 的含量而言,其顺序为:主络合剂>分散剂>结晶氯化铝>辅助络合剂,最优组合为 A3B3C3D2。

结合实验和镀层各方面的性能进行分析,可知:增大主络合剂的量可以增大其在阴极上的极化度,从而可以使镀层表面致密、光滑。由正交试验结果发现,无论厚度、外观,还是 Al 含量,主络合剂对复合镀层的影响均是最大的,而且当主络合剂为 18.9 g/L 时,3 个考察指标均为最佳。故选定主络合剂的量为 18.9 g/L。

辅助络合剂加入到三价铬的复合镀液中去,能提

高镀液的分散能力,增大阴极电流密度值,提高阴极电流密度的上限,在一定程度上缓解了镀层边缘烧焦的问题,使得镀层表面的外观有较大的改观。当镀液中辅助络合剂用量为 3.85 g/L 时,其厚度和 Al 的含量均为最高,随着辅助络合剂用量的增加,复合镀层表面粗糙度有所增加,Al 含量迅速下降。

分散剂的作用是防止纳米氧化铝的团聚,使粉末均匀悬浮在镀液中,与金属离子达到共沉积的效果。本实验采用的分散剂为非离子型表面活性剂,其机理为:溶液中的纳米粒子被不带电的高分子分散剂包裹,处于微饱和状态,颗粒间形成了空间位阻,阻隔了纳米微粒间的团聚而达到分散目的。分散剂的用量是根据纳米氧化铝的量来确定的,只有适当的用量比,才能达到最佳的效果。当分散剂的浓度低时,不能完全包覆纳米颗粒,致使大部分的颗粒自然沉降,因此镀层的厚度和 Al 含量均较低;当分散剂的浓度高时,悬浮液的黏度增大,分散效果反而变差,镀液的稳定性也最差。因此分散剂用量为纳米氧化铝粉末质量的 2%。

结晶氯化铝的作用机制是 Al^{3+} 可以吸附在氧化铝颗粒的表面,使得纳米氧化铝带上了正电,更有利于颗粒与金属离子在阴极实现共沉积。另外,纳米氧化铝颗粒表面均带有同种性质的电荷,当它们靠近到一定程度时,排斥力就会明显增大,阻止了纳米粉体间的聚集,从而使得颗粒的粒径较小,分散更均匀,有利于镀层厚度和 Al 含量的增加。再继续增加结晶氯化铝的用量时,颗粒已经达到了过饱和吸附状态,颗粒之间排斥作用较大,阻碍了颗粒与金属离子的共沉积,镀层的复合量下降。因此结晶氯化铝的质量浓度定为 12 g/L。

2.3 平行实验

为了验证优化方案得出的镀液配方是否最佳,将镀液配制好,并在优化的工艺条件下,进行平行实验,结果见表 4。

由表 4 可知,Cr- Al_2O_3 复合镀层的平均厚度为 13.93 μm ,外观良好,Al 平均质量分数为 10.90%,实验重复性好。虽然 Al 的质量分数略低于正交试验中的最高值 11.05%,但厚度和外观均优于正交实验所得的镀层。因此可以确定优化配方为最佳镀液配方。

表 4 平行实验结果

Tab. 4 Result of parallel experiments

试样	厚度/ μm	外观	$w_{Al}/\%$
1	13.85	8.2	10.81
2	14.03	7.8	11.07
3	13.61	8.0	10.56
4	14.18	7.5	11.16
平均值	13.93	7.9	10.90

2.4 镀层形貌及元素分析

由图 5 可知,纳米 Al_2O_3 均匀分布在镀层中,使镀层裂纹均匀细化^[9],但有少许出现团聚的现象。在电沉积过程中,纳米 Al_2O_3 被分散剂所包裹,并带上正电荷,在适度的机械搅拌作用下,方可实现与 Cr 的共沉积,最终得到 Al_2O_3 均匀分布的 Cr- Al_2O_3 复合镀层^[10]。

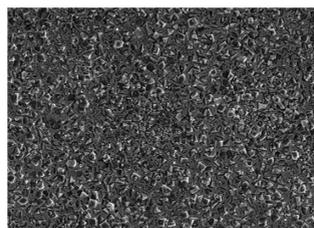


图 5 Cr- Al_2O_3 复合镀层的 SEM 图

Fig. 5 SEM of Cr- Al_2O_3 composite coatings

从图 6 可知,镀层的主要成分为 Cr, O 和 Al 元素,Al 的质量分数为 10.90%,表明纳米氧化铝颗粒和金属 Cr 实现了共沉积。

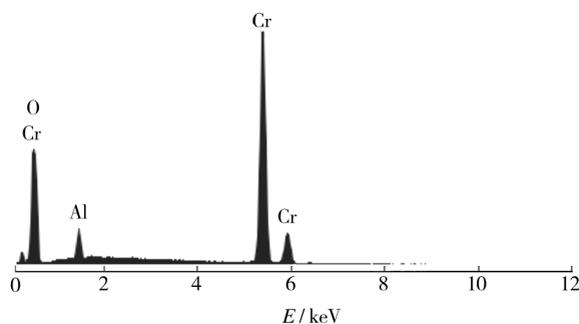


图 6 Cr- Al_2O_3 复合镀层的 EDS 图

Fig. 6 EDS of Cr- Al_2O_3 composite coatings

2.5 镀层硬度分析

对于镀层性能方面,显微硬度常被作为硬性指标来评定镀层的好坏。图 7a 和 b 分别为纯铬镀层和 Cr- Al_2O_3 复合镀层经硬度检测之后相应的压痕图。

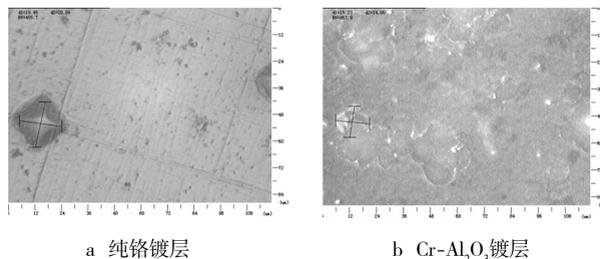


图 7 镀层压痕

Fig. 7 Indentation hardness

由图 7 可知,纯铬镀层和 Cr- Al_2O_3 复合镀层的显微硬度分别为 455.7HV 和 867.9HV,复合镀层显微硬度明显较大,这主要是纳米氧化铝被包覆在 Cr 镀层中,对金属镀层起到了弥散强化的作用,同时颗粒的

作用使镀层的结构致密,镀层的硬度增大。

3 结论

1) 经过单因素实验确定了 Cr-Al₂O₃ 复合镀层的最佳工艺条件为: $J=10\text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=2$, $t=25\text{ }^\circ\text{C}$, $V=200\text{ r/min}$ 。

2) 在最佳工艺条件下,通过正交实验得出的最佳镀液配方为:主络合剂的质量浓度为 18.9 g/L ,辅助络合剂的质量浓度为 3.85 g/L ,分散剂用量为纳米氧化铝粉末质量的 2%,结晶氯化铝的质量浓度为 12 g/L 。

3) 采用最佳工艺和最佳镀液配方所得的镀层与基体结合良好,纳米氧化铝微粒均匀地分布于镀层的表面,其厚度可达到 $13.93\text{ }\mu\text{m}$,纳米氧化铝的质量分数平均可达到 10.90%,镀层的显微硬度可达到 867.9 HV。

[参 考 文 献]

[1] HE X Z, ZHOU X L, ZHANG X W. Effect of Ni²⁺ on Chromium Electrodeposition in Cr(III) Plating Bath[J].

Adv Eng Mater, 2011(150/151):1555.

- [2] HE X Z, ZHANG X W, ZHOU X L. Study on Electrodeposition of Ni-graphite Composite Coatings in Sulfamate Bath[J]. Adv Eng Mater, 2011(150/151):1546.
- [3] 李卫东,周晓荣.电沉积复合镀层的研究现状[J].电镀与精饰, 2000, 19(5):44-45.
- [4] 彭元芳,曾振欧.电沉积纳米复合镀层的研究现状[J].电镀与涂饰, 2002, 21(6):17.
- [5] 钟诚.复合电镀研究新进展[J].四川化工, 2004, 7(1):16-18.
- [6] 胡耀红,陈力格,赵国鹏,等.三价铬镀铬阳极的研究[J].材料保护, 2006, 39(4):26-28.
- [7] 张胜利,朱玉法,冯绍彬.三价铬体系铬-镍合金电镀工艺及镀层性能的研究[J].材料保护, 2005, 38(5):35-37.
- [8] 吴慧敏,艾佑宏,吴琼.三价铬电镀铬的工艺研究[J].表面技术, 2007, 36(1):62-64.
- [9] LOW C T J, WILLS R G A, WALSH F C. Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit[J]. Surface and Coating Technology, 2006(206):371-383.
- [10] BERKH O, BODNEVAS A, ZAHAVI J. Electrochemical Cr-Ni-Al₂O₃ Composite Coating Part I: Some Aspects of the Codeposition Process[J]. Plat Surf Finish, 1995, 82(1):54-49.

(上接第 60 页)

处理的船尾膜层完好,有效保证了产品设计定型试验按期完成。

5 结语

铝合金船尾表面处理工艺由原来的普通阳极氧化调整为微弧氧化后,船尾的表面硬度及耐腐蚀性有了极大的改善,尤其是船尾与弹体的螺纹连接强度及抗高温火药气体瞬间冲刷能力得到了有效提高。通过设计定型试验及 5 000 发船尾批量生产试制考核,船尾微弧氧化处理膜层满足产品设计要求。

[参 考 文 献]

- [1] 薛文斌,邓志威,来永春,等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性[J].电镀与精饰, 1996, 18(5):3-6.
- [2] 徐晋勇,王斌,高原.铝及铝合金等离子体微弧氧化技术的研究[J].机械, 2006, 33(9):1-4.
- [3] 梁军,田军,周金芳,等.磷酸盐-氢氧化钾溶液中镁合金微弧氧化膜层结构和性能研究[J].电镀与精饰, 2005, 22(12):4-7.

- [4] 白基成,郭永丰,张海龙,等.铝合金表面微弧放电陶瓷化改性新技术[J].电加工与模具, 2006(增刊):26-29, 33.
- [5] 张汀,袁航,颜余仁,等.铝合金微弧氧化陶瓷膜的组织与性能研究[J].科学技术与工程, 2011(1):154-157.
- [6] 段关文,李金富,王拥军,等.铝合金微弧氧化研究[J].表面技术, 2007, 36(3):30-33.
- [7] 席晓光.微弧氧化技术述评[J].表面技术, 2007, 36(4):66-68, 75.
- [8] 王玉林,沈德久.微弧陶瓷化在耐磨耐热件上的应用[J].轻合金加工技术, 2005, 33(6):29-31.
- [9] 严志军,朱新河,程东,等.影响铝合金微弧氧化起弧电压的因素[J].金属热处理, 2007, 32(11):81-83.
- [10] 邓志威,薛文斌,汪新福,等.铝合金表面微弧氧化技术[J].材料保护, 1996, 29(2):15-16.
- [11] 张欣宇,石玉龙.等离子体微弧氧化技术及其应用[J].青岛化工学院学报, 2002, 23(1):69-73.
- [12] 石玉龙,茹凤虎,彭红瑞,等.铝材表面的等离子体微弧氧化技术研究[J].电镀与精饰, 2000, 19(1):15-18.
- [13] 刘黎,危立辉.微弧氧化工艺过程的自动控制研究[J].大众科技, 2008, 8(3):96-97.
- [14] 辛铁柱,赵万生,刘晋春.铝合金微弧氧化过程的特性研究及机理分析[J].表面技术, 2006, 35(1):14-16.