

非晶态 Cr-C 合金镀层的晶化规律*

杨毕学, 揭晓华, 杨祥伟

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 采用电沉积方法制备了非晶态 Cr-C 合金镀层, 对镀层进行热处理并测试硬度, 用 DSC 和 XRD 表征镀层晶化过程, 结果表明, 镀层在 300 ℃ 开始晶化, 450 ℃ 左右晶化结束, 600 ℃ 左右有 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 化合物析出。由于 Cr 的微晶化和 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 化合物的析出, 600 ℃ 以下时, 镀层硬度随温度的升高而升高, 600 ℃ 时达到最高值 1610 $\text{HV}_{0.025}$ 。600 ℃ 以上时, 因晶粒粗化镀层硬度迅速下降。

关键词: 非晶; Cr-C 合金; 晶化; 热处理

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)03-0049-04

Crystallization Regularity of Amorphous Cr-C Alloy Coating

YANG Bi-xue, JIE Xiao-hua, YANG Xiang-wei

(College of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract: Amorphous Cr-C alloy coating was prepared by electrodepositing. The microhardness of the coating was tested after heat treatment and its crystallization process was studied using XRD and DSC. The results show that the crystallization process of the coating begin at 300 ℃ and finish around 450 ℃, Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 compound appear when heat treatment temperature is around 600 ℃. Microhardness of the coating increases with temperature increasing rise for microcrystallization of Cr plating and formation of Cr_7C_3 and Cr_{23}C_6 when heat treatment temperature is less than 600 ℃. The microhardness reaches the maximum of 1610 $\text{HV}_{0.025}$ at 600 ℃. As heat treatment temperature rises over 600 ℃, it decreases sharply with temperature increasing because of grain coarsening.

Key words: amorphous; Cr-C alloy; crystallization; heat treatment

0 引 言

活塞环是船用柴油机、汽车发动机上的关键零部件, 它处于高温、高压、交变的机械热负荷及润滑条件极差的工况下工作, 需要有较好的热稳定性。目前活塞环改进方法是表面镀金属铬, 而普通铬镀层热稳定性较差, 受热后硬度明显降低, 无法达到长期服役的目的。

非晶态 Cr-C 合金镀层是一种高性能非晶合金层, 具有近程有序、远程无序的结构特点, 无位错、孪晶、晶界等晶体缺陷^[1]。与普通铬镀层相比, 具有极高的热稳定性及硬度^[2], 尤其在一定温度范围内热处理后硬度显著增加。目前一些学者对非晶态 Cr-C 合金镀层硬度变化机理进行了初步研究, 得出高温下铬碳化合物的析出是硬

化的主要原因^[3]。镀层主要从以甲酸、草酸为添加剂的铬酸溶液中获得, 文献多用 X 射线衍射图予以解析^[2-4], 采用热分析方法分析论证的文献鲜见报道。文中从酒石酸镀液中获得 Cr-C 合金镀层, 用差示扫描热量法 (DSC) 并结合 XRD 探讨了非晶态 Cr-C 合金镀层的晶化规律及其硬度的变化机理。这些研究对非晶态 Cr-C 镀层应用于活塞环具有一定意义, 为非晶态 Cr-C 合金材料的研用提供了一定的理论依据。

1 试 验

1.1 试样制备

试验采用 50 mm × 100 mm × 2 mm 的不溶性钛板做阳极, 30 mm × 30 mm × 5 mm 的紫铜板做阴极。试样非施镀表面用绝缘水中胶覆盖, 先用 500 号、600 号、700 号、800 号、1000 号金相砂纸逐级打磨, 清水冲洗 1 min 后再超声波清洗

10 min,然后蒸馏水冲洗 1 min,稀硫酸活化 5 min,蒸馏水冲洗 1 min 后进行施镀,镀液组成及含量如表 1 所示。

表 1 电沉积 Cr-C 合金镀液组成
Table 1 The composition of the plating solution to deposit the Cr-C coatings

成分	含量/(g · L ⁻¹)
CrO ₃	200
C ₄ H ₆ O ₆	40
(NH ₄) ₂ SO ₄	70

配制镀液时,先用 50 ℃ 的去离子水溶解 100 g 的 CrO₃,再缓慢加入酒石酸 20 g,并不断搅拌,最后加入硫酸铵 35 g,配成 500 ml 镀液,并静置 24 h 后进行电沉积,电流密度 35 A/dm²,pH 值 2.0,温度 55 ℃,极板间距 50 mm,电沉积时间 25 min。

1.2 DSC 及热处理试验

将上述施镀试样吹干后用锉刀锉取 5 mg 左右的镀层,温度从室温以 20 ℃/min 的速度升至 800 ℃ 进行 DSC 试验,热处理试验以 400 ℃/h 的速度升温,试样的热处理温度为 100 ℃、200 ℃、300 ℃、400 ℃、500 ℃、600 ℃、700 ℃、800 ℃,保温 1 h 后随炉冷却。

1.3 镀层检测

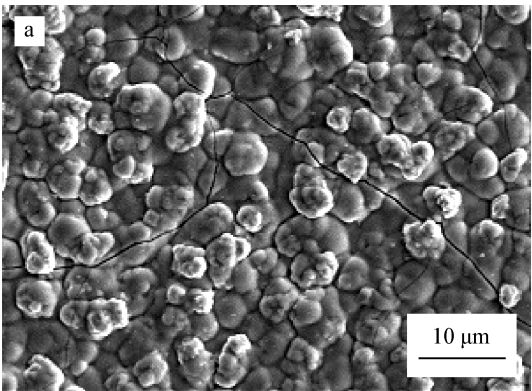
用 Rigaku D/max-rA10 X 射线衍射仪对镀层结构进行检测,采用 Cu 的 Kα 辐射,定衍射角为:2θ=30°~90°。采用 S-3400N 型扫描电子显微镜对样品表面进行形貌观察,放大倍数为 2000 倍,并结合能谱(EDS)对镀层成分进行检测。用 Akas MVK-H3 型超微负荷显微硬度计测定镀层硬度,测试载荷 0.025 g,在试样表面取 5 点不同位置进行测定取平均值。

2 结果与讨论

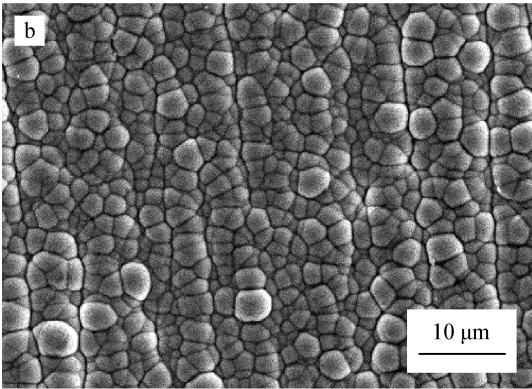
2.1 镀层组织形貌与结构

图 1 是镀层的表面组织形貌图和 X 射线衍射图。从图 1(a)可以看出,晶态铬镀层表面有明显裂纹,且平整性差,宏观上表面光亮性差,而图 1(b)非晶态镀层表面由一系列曲率小、排列紧密的小球构成,表面平整,无裂纹,表面有镜面

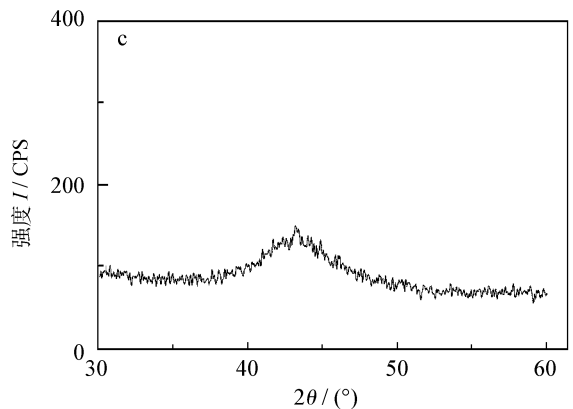
光泽。图 1(c)显示,在衍射角 2θ=40°~48°时出现非晶态的特征峰(馒头峰)。另外,EDS 检测到镀层中含有 C 元素,其质量分数为 2.55%~3.25%,由此可确定镀层为非晶态 Cr-C 合金。



(a) 晶态铬镀层



(b) 非晶态Cr-C镀层



(c) 非晶态镀层的X射线衍射图

图 1 镀层的表面形貌图及 X 射线衍射图
Fig.1 The surface morphologies and X-ray diffraction pattern of the coatings

2.2 镀层硬度及晶化过程

镀层的施镀态硬度及热处理后硬度测定结果如图 2 所示,非晶态 Cr-C 合金镀层在施镀态

硬度为 1 000 HV_{0.025}。温度在 600 ℃ 以下时,非晶态镀层硬度随温度的升高而增加,在 400 ℃ 左右镀层硬度迅速增加,在 600 ℃ 附近硬度达到最大值 1 610 HV_{0.025},600 ℃ 以后硬度迅速下降。晶态铬镀层硬度随温度的升高而一直下降。

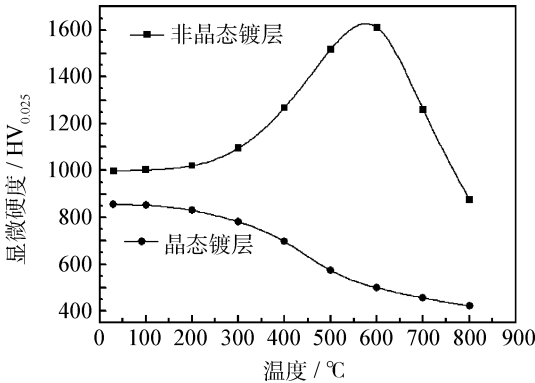


图 2 热处理后的镀层硬度
Fig. 2 Hardness of the coatings after annealing

非晶态 Cr-C 合金在施镀状态硬度就明显高于普通铬镀层硬度(855 HV_{0.025}),因为在施镀过程中,有机添加剂酒石酸(C₄H₆O₆)中的碳进入铬镀层,形成间隙固溶体,固溶强化作用提高了镀层硬度^[5]。

在 400℃左右,图 3 非晶态 Cr-C 合金的 DSC 曲线显示,镀层有一个明显的放热峰,峰温 $T_p = 377.46\text{ }^{\circ}\text{C}$,初始晶化温度 $T_i = 295.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,终止温度 $T_f = 436.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,焓变 $\Delta H = 406.6\text{ J/g}$ 。可以推测,这是非晶态 Cr-C 合金结晶放热峰。

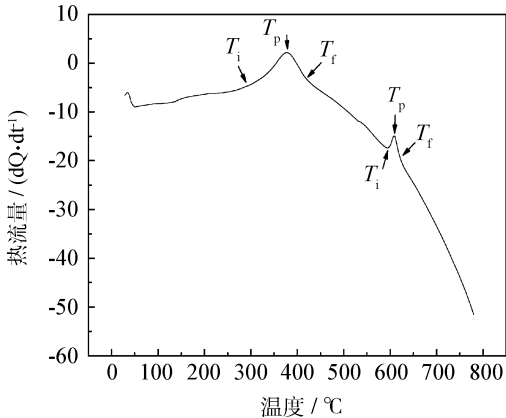
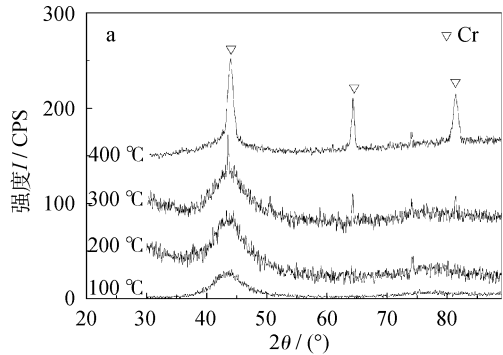


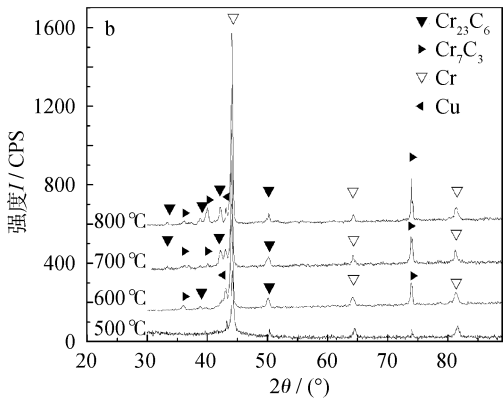
图 3 非晶 Cr-C 镀层的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curve of the amorphous Cr-C alloy coating

图 4 为不同热处理温度后的 X 射线衍射图。图 4(a) 显示,100 ℃ 和 200 ℃ 热处理后,非晶镀层结构并没有发生变化。300 ℃ 热处理时,由于

温度已高于初始晶化温度,镀层内部开始有少量微晶出现,“馒头峰”开始变窄。400 ℃ 热处理时,温度高于晶化峰温,镀层晶化明显,有大量微晶析出,宽化峰趋于消失。由于非晶态的晶化转变,微晶的析出,使镀层硬度在 400 ℃ 左右迅速增加。DSC 曲线的结晶放热峰也验证了 Cr-C 合金的非晶态结构。



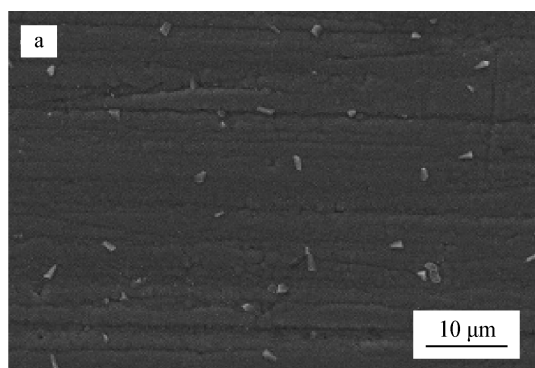
(a) 100~400 ℃



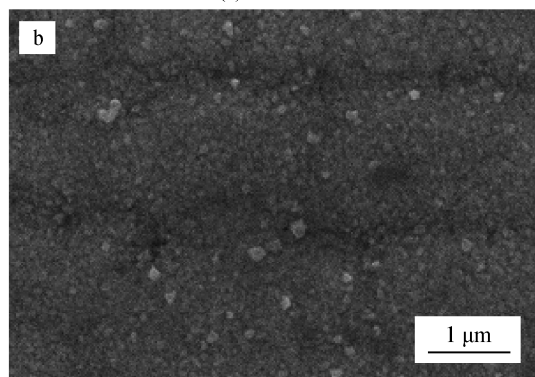
(b) 500~800 ℃

图 4 非晶态 Cr-C 合金热处理后的 X 射线衍射图
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the amorphous Cr-C alloy coatings after heat treatment

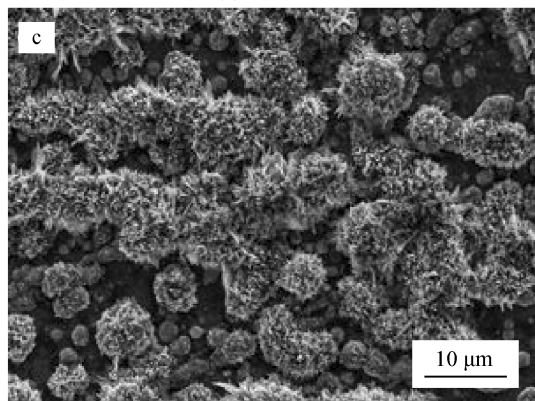
在 600 ℃,DSC 曲线出现第二放热峰(图 3), $T_p = 605.36\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_i = 592.62\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 620\text{ }^{\circ}\text{C}$,焓变 $\Delta H = 47.36\text{ J/g}$ 。图 4(b) 显示,镀层在 600 ℃ 热处理后有新相 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 化合物析出。图 5(a) 显示,由于原子的扩散重排,镀层表面的小球轮廓模糊,趋于一体,表面有白色短条状 Cr 晶体析出,在放大 SEM 图 5(b) 中发现有白色点状颗粒 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 化合物析出。600 ℃ 下保温一段时间,为铬、碳原子扩散、重新排列结合,析出 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 化合物提供了足够的能量。这些化合物具有高熔点、高硬度特性^[6],在镀层中以间隙相的形式存在,提高了镀层硬度。



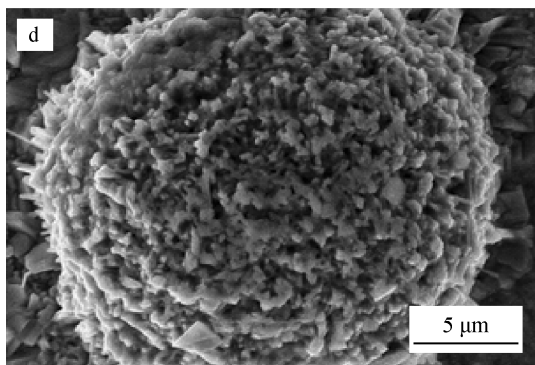
(a) 600 °C



(b) 600 °C



(c) 800 °C



(d) 800 °C

图5 热处理后的镀层表面形貌

Fig.5 The surface morphologies of the amorphous Cr-C alloy coating after heat treatment

图4显示,温度高于600 °C,“馒头峰”完全消失,镀层中各物相得到极大晶化。图5(a)(b)(c)(d)可以看出,随温度升高,Cr晶粒长大,晶体颗粒粗化,呈现多孔疏松状态;另外 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 化合物晶粒长大,分散度下降;共同导致镀层硬度迅速下降。

3 结 论

(1) 在铬酸、硫酸铵溶液中加入酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)电沉积出非晶态Cr-C合金镀层。由于碳原子进入镀层,固溶强化作用使镀层硬度在施镀状态明显高于普通铬镀层。

(2) 非晶态Cr-C合金镀层在300~450 °C温度范围内完成晶化过程,600 °C左右有 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 化合物析出。

(3) 非晶态Cr-C合金镀层硬度在600 °C高温下因 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 的析出、弥散强化而达到最大值1 610 $\text{HV}_{0.025}$,远高于普通晶态铬镀层,在高温环境下比晶态镀层有更好的服役可行性。

参考文献

- [1] 高元成. 电镀非晶铬的研究[J]. 东北工学院学报, 1989, 10(3): 306.
- [2] 渡边澈. 非晶态电镀方法及应用[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1992.
- [3] Zeng Z X, Wang L L, Liang A M. Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings [J]. Electrochemical Acta, 2006, 52(38): 1366-1373.
- [4] 褚贵伟, 陈巍. 高硬度非晶态Cr-C合金镀层结构变化对其硬度的影响[J]. 鞍钢技术, 2006, 26(5): 26-28.
- [5] Ghaziof S, Golozar M A, Raeissi K. Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(101): 164-168.
- [6] 安百刚, 赵国鹏. 电沉积非晶态Cr-C合金镀层结构变化对硬度的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 15-16.

作者地址: 广州市番禺区广州大学城外环西路100号

广东工业大学 材料与能源学院

510006

Tel: 159 1961 0332

E-mail: bixue158@163.com