

包铝 LY12 铝合金表面镀铬层的界面 显微组织及耐蚀性能

张 慧^{1,2}, 于志明¹, 孙伟成²

1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2. 沈阳工业学院, 沈阳 110016

摘要:利用电镀法在包铝 LY12 铝合金表面上制备约 20 μm 厚的 Cr 镀层, 通过对热处理前后镀铬试样的断面显微硬度分布的测试, 用扫描电镜对镀铬试样的断面形貌进行观察分析以及电子探针测定镀铬试样界面处的元素线分布状态等分析了镀铬试样的界面显微组织. 同时, 分别在 60 $^\circ\text{C}$ 、 Na_2CO_3 (25 g/L) 和室温、 NaOH (10 g/L) 两种溶液中对镀铬层的耐蚀性能进行了考察. 结果表明, 通过镀铬处理在上述两种腐蚀环境下使包铝 LY12 铝合金的耐蚀性能得到显著提高.

关键词:包铝 LY12 铝合金; 电镀铬; 界面显微组织; 耐蚀性

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)06-0352-04

INTERFACE MICROSTRUCTURE AND CORROSION RESISTANCE OF ELECTRODEPOSITED Cr COATING ON ALUMINIUM OVERLAID LY12

ZHANG Hui^{1,2}, YU Zhi-ming¹, SUN Wei-cheng²

1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Shenyang Institute of Technology, Shenyang 110016, China

ABSTRACT: A Cr coating of 20 μm can be electrodeposited on surface of Al overlaid LY12. Microhardness distribution across the Cr coating and substrate was measured. Cross-sectional micrographs were observed and analyzed by SEM. The element distribution across the Cr coating and substrate was inspected by EPMA. In addition, corrosion resistance of the alloy without and with Cr coating was assessed in solutions of Na_2CO_3 of 25 g/L at 60 $^\circ\text{C}$, and NaOH of 10 g/L at room temperature. The results show that the corrosion resistance of Cr coated alloy in the two corrosive medium was excellent.

KEY WORDS: Al overlaid LY12; electroplating Cr; interface microstructure; corrosion resistance

随着科学技术的高速发展, 尤其是航天航空、
海、能源、环保及很多武器等发展需要, 对设备或备
件的减重要求越来越高. 铝及铝合金具有比重小, 比
强度高, 延展性高, 易于加工等优点, 已成为钢铁材
料的有利取代品之一. 尤其是泡沫铝的比强度, 比刚
度比铝合金还高, 在结构及功能方面的应用日益扩
大, 更是一种理想的减重材料.

铝及铝合金的表面硬度低, 耐磨性差, 铝的电极
电位很负 ($\phi = -1.67 \text{ V}$)^[1], 在空气中能自发地形
成一层致密的 Al_2O_3 保护膜 (厚约 5 nm ~ 10
nm)^[2], 但远远满足不了实际要求. 为了提高泡沫铝
及铝合金的耐蚀、耐磨等性能, 目前, 电镀铬是对铝

进行表面强化处理的重要方法之一.

近年来, 有关铝合金表面电镀铬的文章很多, 但
对其耐蚀性的研究较少. 本文采用电镀铬的方法对
包铝 LY12 铝合金进行表面处理, 并着重研究了表
面处理后, 铝合金的耐蚀性, 分析了铝合金基体与铬
镀层界面处的微观组织结构.

1 实验方法

1.1 制备工艺

本实验采用的试样基体是包铝 LY12CZ 铝合
金. 制备工艺流程: 试样准备 碱洗 (Na_2CO_3 25 g/
L, 70 $^\circ\text{C}$ ~ 80 $^\circ\text{C}$, 1 ~ 3 分) 热水洗 冷水洗 酸洗
(HNO_3 $\text{H}_2\text{O} = 1:1$, 室温, 30 ~ 90 秒) 水洗 电镀
铬 水洗 吹干 除氢.

电镀用 PP-S5 型多波形脉冲电源, 镀液用标

准镀铬液:铬酸酐(CrO_3) 250 g/L;硫酸(H_2S_4) 2.5 g/L;温度(50 ± 1);电流密度 $12 \text{ A}/\text{dm}^2$ [3].

1.2 结合力实验

镀层结合力的测试采用两种方法:(1)热疲劳实验:将电镀铬试样放在烘箱内加热到 200°C ,恒温 2 h,然后取出投入冷水骤冷,5 min 后取出,重复做此实验十次,观察有无镀层脱落现象;(2)冲击实验:将电镀铬件固定在台上,对镀层反复冲击 6 次,然后观察镀层有无起皮、剥落现象[4].

1.3 镀铬层试样的界面分析

利用扫描电镜和光学显微镜对镀铬试样的断面形貌进行了观察,并用电子探针测定了镀铬试样镀层与基体界面处的元素线分布状态.另外,还利用显微硬度计对除氢热处理(200°C ,12 小时)[5]前后镀铬试样的断面显微硬度分布进行了测试,通过观察除氢热处理前后镀层试样的断面形貌和显微硬度的变化情况对镀铬试样的界面显微组织进行了观察分析.

1.4 耐蚀性实验

分别在 NaOH 溶液(10 g/L,室温)和 Na_2CO_3 溶液(25 g/L 60 $^\circ\text{C}$ 水浴加热)中对包铝 L Y12 铝合金基体试样和镀铬试样进行了耐蚀性测试,通过测试腐蚀前后试样的重量变化[6]来评价试样的耐蚀性能,天平的测量精度为万分之一克.

2 结果与讨论

2.1 结合力

经十次热疲劳试验后,试样表面未观察到镀层脱落.在冲击试验中,镀层也无起皮、剥落现象.实验结果表明,镀铬层与基体的结合力较强.

2.2 镀铬层的界面显微组织

扫描电镜获得的镀层试样断面形貌示于图 1,电子探针测得镀铬试样镀层与基体界面处的元素线分布状态示于图 2.

如图 1 所示,在试样表面有约 $20 \mu\text{m}$ 厚的白色亮带是镀铬层,对应电子探针分析结果(如图 2),横坐标在 $0 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间的部分为镀铬层.在距离镀铬层约 100 微米处的内部基体中,还可以观察到有白色第二相颗粒存在(如图 1),这是 L Y12 铝合金的典型金相组织,白色第二相颗粒主要为 β 相(CuAl_2)、S 相(Al_2CuMg)和杂质相(Cu_2FeMn) Al_6 等[7].另外,镀铬层与基体之间约有 $100 \mu\text{m}$ 厚的灰色区域,无白色第二相颗粒,对应电子探针测试结果(如图 2),横坐标在 $20 \mu\text{m} \sim 110 \mu\text{m}$ 之间,这一区域 Cu、Mg 元素的百分含量极低,Al 元素成分占

99.7%.根据包铝 L Y12CZ 铝合金的性质,可以判断这一灰色区域应是包铝层.此外,通过图 2 我们可以看到在镀铬层与包铝层的界面处存在约 $18 \mu\text{m}$ 厚的“伪扩散层”,这主要是由于基体与镀铬层之间“相互咬合”的结果,实际上的“伪扩散层”要薄得多,这种“相互咬合”使得镀层与基体之间具有较好的结合强度[8,9].

2.3 镀层的显微硬度

镀层试样的断面显微硬度压痕分布测试结果如图 3 所示,在镀铬层中由基体到镀层表面方向其硬度值逐渐升高,呈梯度变化.由于铝合金基体硬度较低,所以镀层硬度由低向高逐渐变化可以改善镀层与基体的结合强度,从而可以提高镀层的耐磨性.镀铬层表面硬度测试结果显示其表面硬度(913 Hv)要比断面硬度(807 Hv)高,这是因为在电镀过程中镀层的纯度(参照图 2)和致密度逐渐提高的结果,当镀层厚度超过 $20 \mu\text{m}$ 后其影响程度明显减弱.为了弄清除氢热处理对镀铬试样界面微细结构的影响,我们分别对除氢热处理前后镀层界面附近的显微硬

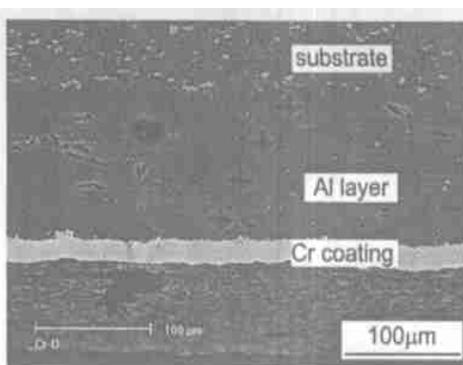


Fig. 1 Cross-sectional view of aluminium overlaid L Y12 with Cr coating

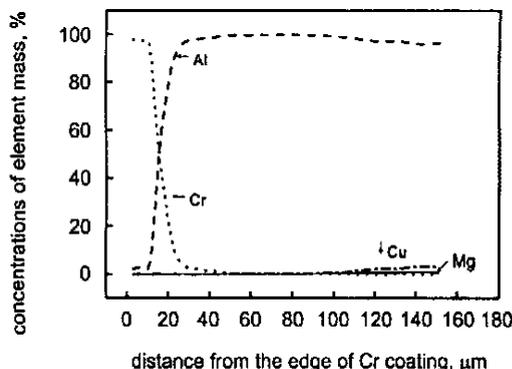


Fig. 2 Element distribution on cross section of Cr coated aluminium overlaid L Y12

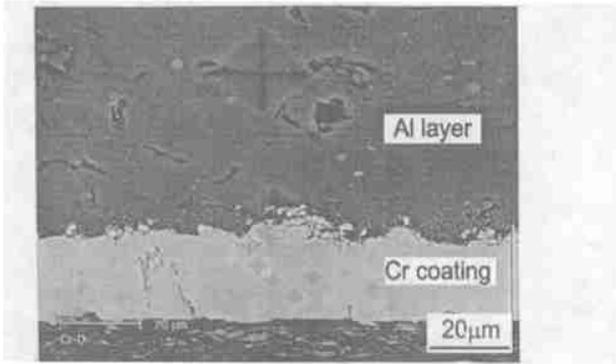
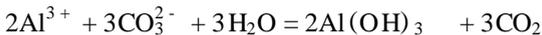


Fig. 3 Cross-sectional view of aluminium overlaid L Y12 with Cr coating

度分布状态进行了测试,结果表明除氢热处理对镀铬层与基体界面附近的硬度没有太大影响.这表明镀铬后除氢热处理仅能消除 Cr 层的部分内应力并达到改善镀层与基体之间结合强度的作用.

2.4 镀铬层的耐蚀性

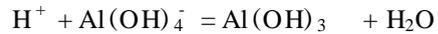
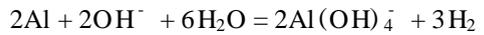
把浸泡腐蚀实验测得的数据绘制成曲线示于图 4(a)和(b).如图 4(a)所示,随着浸泡时间的延长,在最初的 2 小时内 YL12 铝合金试样的腐蚀速率呈直线型,2 小时之后其腐蚀速率呈抛物线型逐渐减小.这是因为在浸泡实验初期,首先铝与 Na_2CO_3 溶液反应,反应产物为 $2\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,反应速度很快,其化学反应主要以下式进行:



反应初期,在 YL12 铝合金试样表面生成黑色斑点,是铝合金中的铜、镁、硅之类的杂质或合金组元在铝上的沉积,随着浸泡时间的延长试样表面逐渐变为黑褐色,在铝合金表面生成一层很薄且连续的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膜,它不溶于 Na_2CO_3 溶液,附着在 YL12 试样表面,阻碍 Al 与 Na_2CO_3 溶液反应的继

续进行,从而导致铝合金与 Na_2CO_3 溶液反应速度的减慢.如图 4(a)所示,与 YL12 铝合金基体相比,镀铬层在 60 Na_2CO_3 溶液(25 g/L)中呈现良好的耐腐蚀性能,在 20 小时内其重量几乎没有变化.

YL12 铝合金在 NaOH 溶液中的腐蚀性能如图 4(b)所示.铝合金中的铝与 NaOH 溶液反应生成可溶性偏铝酸钠,铝合金在 NaOH 溶液(10 g/L,室温)中,主要离子反应方程式为:



利用 X 射线测试腐蚀产物的结果显示,浸泡 12 小时后,附着在试样表面上的腐蚀产物主要为 $\text{Al}(\text{OH})_3$;浸泡 6 天后,X 射线测试腐蚀产物为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MgAl_2O_4 和 CuO 等,随着浸泡时间的延长,铝合金中的 Cu 和 Mg 等强化元素所生成的腐蚀产物 MgAl_2O_4 和 CuO 也渐渐增多.因为 NaOH 溶液的浓度仅为 1%,碱性不是很强,所以腐蚀产物中有 $\text{Al}(\text{OH})_3$.图 4(b)显示,浸泡时间超过一天后,YL12 试样在 NaOH 溶液中的反应速度明显减缓,浸泡时间超过 2 天后,可以明显观察到,一部分黄褐色腐蚀产物从试样表面脱落,附着在试样表面的腐蚀产物对 Al 与 NaOH 溶液的继续反应产生了一定的阻碍作用,因此 YL12 铝合金的腐蚀曲线大约于 12 小时后其斜率变小.另外,如图 4(b)所示,镀铬层试样与 YL12 铝合金基体相比,在 NaOH 溶液(10 g/L)、室温情况下中呈现优越的耐腐蚀性能.

浸泡实验后试样的表面腐蚀形貌如图 5(a)和(b).通过对比可以观察到,LY12 铝合金基体试样与 Na_2CO_3 溶液反应生成的腐蚀产物(如图 5(a))相对致密些,所以 4 小时后 LY12 铝合金基体试样在 Na_2CO_3 溶液中反应速度急剧降低,相比之下在 NaOH 溶液中腐蚀速度相对大一些.

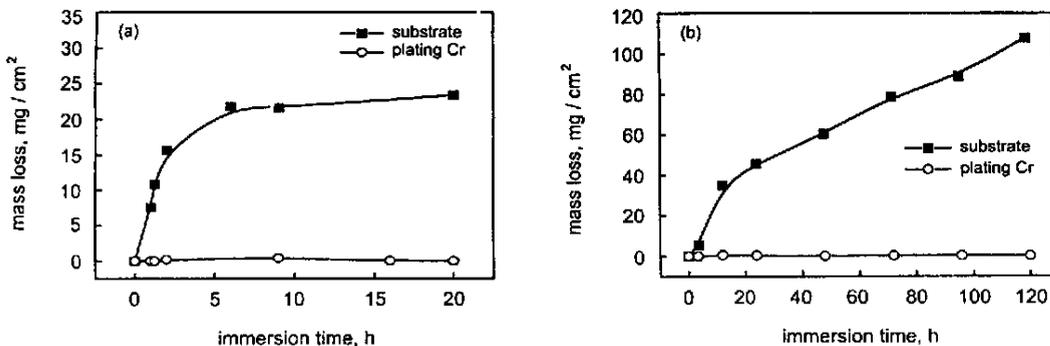


Fig. 4 Mass loss of aluminium overlaid L Y12 without and with Cr coating in solutions of (a) Na_2CO_3 (25 g/L, 60 °C) and (b) NaOH(10 g/L, room temperature) respectively

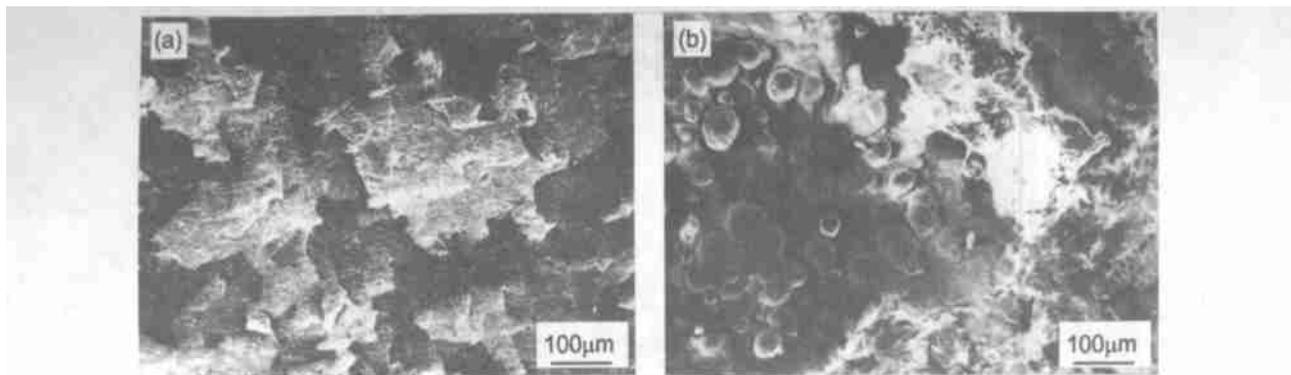


Fig. 5 Surface morphology of aluminium overlaid LY12 after corrosion in solutions of (a) Na_2CO_3 (25 g/L, 60 °C, 20 h) and (b) of NaOH (10 g/L, room temperature, 2 day) respectively

3 结论

1 镀层试样的断面显微硬度显示,在镀铬层中由基体到镀层表面方向其硬度值逐渐升高,呈梯度变化.改善了镀层与基体的结合强度,从而可以提高镀层的耐磨性.

2 在包铝 LY12 铝合金表面电镀 20 μm 厚的铬层后,LY12 铝合金在 Na_2CO_3 溶液 (25 g/L, 60 °C) 中的耐蚀性得到显著提高.

3 浸泡实验结果表明,镀铬层试样与 LY12 铝合金基体相比在 NaOH 溶液 (10 g/L) 中、室温情况下呈现优越的耐腐蚀性能.

参考文献:

[1] 刘宝俊. 材料的腐蚀及其控制[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1989. 38.

[2] 中国机械工程学会热处理专业学会《热处理手册》编委会. 热处理手册[M]. 第二版 第1卷. 北京:机械工业出版社,1991. 455.

[3] 曾华梁,吴仲达,秦月文,等. 电镀工艺手册[M]. 北京:机械工业出版社,1989. 217.

[4] 任丽彬,张卫国,姚素薇. 铝合金上镀硬铬的表观及断面剖析[J]. 电镀与精饰,1999, 21(2): 36.

[5] 曾华梁,吴仲达,秦月文,等. 电镀工艺手册[M]. 北京:机械工业出版社,1989. 222.

[6] 中国腐蚀与防护学会《金属腐蚀手册》编辑委员会主编. 金属腐蚀手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1987. 143.

[7] 中国机械工程学会热处理专业学会《热处理手册》编委会. 热处理手册[M]. 第二版第1卷. 北京:机械工业出版社,1991. 462.

[8] 覃奇贤,郭鹤桐,刘淑兰,等. 电镀原理与工艺[M]. 天津:天津科学技术出版社,1993. 36.

[9] 任丽彬,张卫国,姚素薇. 铝合金上镀硬铬的表观及断面剖析[J]. 电镀与精饰,1999, 21(2): 36.

2003 年度《材料保护》杂志征订启事

《材料保护》是一本面向表面处理及其相关行业的实用技术类杂志。1960 年创刊,国内外公开发行。由中国表面工程协会、中国腐蚀与防护学会、中国机械工程学会表面工程分会和武汉材料保护研究所主办。大 16 开本,正文 64 页,每月 15 日出版。已连续多年荣获国家、部、省级优秀科技期刊一等奖。属中文核心期刊,中国科技论文统计用刊,中国期刊方阵中的“双高”科技期刊,《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》收录期刊。及时报道国内外表面处理行业发展的方向和最新科技成果,综合刊登企事业单位科研人员和技术工人的实用技术,全面介绍科研和生产中解决实际问题的经验及发明创造。主要内容有:电镀、化学镀、转化膜、涂料涂装、腐蚀与防护、热喷涂、防锈与润滑、气相沉积与离子注入、化学热处理与激光表面改性等,可供从事表面处理的工程技术人员、科研人员、大专院校和技术工人阅读。

邮发代号:38-30 订阅处:全国各地邮政局(所) 定价:8 元/期

地址:武汉市宝丰二路 126 号 邮编:430030 联系人:王宇

电话:027-83641679 83330037 传真:027-83638752

http://www.csec-mp.com E-mail:bjb@mat-pro.com