T91 钢表面复合电沉积 Ni/CrAl 镀层的工艺研究

刘光明[1]，刘德强[1]，汪元奎[2]，任永峰[3]，邱佳红[2]，田继红[1]
（1.南昌航空大学 材料科学与工程学院，南昌 330063；2.东方锅炉集团有限公司 材料研究所，自贡 643001；
3.宝鸡石油钢管有限责任公司 钢管研究院，宝鸡 721008）

[摘 要] 采用复合电沉积法在 T91 钢表面制备 Ni/CrAl 镀层，研究了 CrAl 微粒在镀层中的含量与搅拌强度、镀液 pH 值、电流密度及温度的关系，确定最佳工艺参数为：电流密度 2.5～4.5 A/dm^2，pH 值 4～4.5，温度 30 ℃。采用该工艺制备了较高 CrAl 含量的复合镀层，并对工艺参数影响复合电沉积的机理进行了简单探讨。

[关键词] 复合电沉积；Ni/CrAl；镀层
[中图分类号]TQ153.1 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)01-0061-03

Preparation of Ni/CrAl Coatings on T91 Steel by Composite Electrodeposition

LIU Guang-ming[1], *LIU De-qiang*[1], *WANG Yuan-kui*[2], *REN Yong-feng*[3], *QIU Jia-hong*[2], *TIAN Ji-hong*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;
2. Material Research Institute, Dongfang Boiler Group Co., Ltd., Zigong 643001, China;
3. Steel Pipe Research Institute, Baoji Petroleum Steel Pipe Co., Ltd., Baoji 721008, China)

[**Abstract**] Ni/CrAl coating was prepared on T91 steel by composite electrodeposition process. The relationship between CrAl content in coating and stirring intensity, currnt density, pH as well as temperatures were studied in Watts solution. The optimum process of composite electrodeposition of Ni/CrAl composite coating was obtained as follows: current density was 2.5～4.5 A/dm^2, the temperature was held at 30 ℃ and pH was 4～4.5. According to this electrodeposition process high content CrAl coating was obtained. The mechanism of electrodepostion affected by process parameter was discussed in brief.

[**Key words**] composite electrodeposition; Ni/CrAl; coating

目前，MCrA1（M 为 Ni，Co 或 Fe）涂层在航空高温部件上已获得广泛应用，其主要制备技术包括物理气相沉积、等离子喷涂、爆炸喷涂及火焰喷涂等，但这些方法存在设备贵、操作复杂、操作成本高等缺点[1－4]。复合电镀是一种设备简单、投入少、沉积效率高、成分可控的涂层制备方式[5]，可实现快速、低成本制备复合镀层。文中采用添加 CrAl 粉和适当添加剂的 Watts 镀镍液，在 T91 钢上制备 Ni/CrAl 复合镀层，讨论了工艺参数对复合镀层中 CrAl 含量的影响。

1 实验

基体材料选用尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm 和 45 mm×100 mm×2 mm 的 T91 钢，电镀时作为阴极[6]，阳极为尺寸 20 mm×20 mm×5 mm 的 Ni 板。CrAl 合金粉末中，CrAl 相的质量分数大于 90%，且 Al 的质量分数为 60%，Cr 的质量分数为 40%，微粒的平均直径约为 5 μm。

试样处理流程为：经水砂纸磨至 600# →除油→热水洗→冷水洗→稀盐酸活化→蒸馏水洗→电镀→水洗→吹干、保存。

镀液的主要成分如下：$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 200 g/L，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30 g/L，CrAl 合金粉末 25 g/L，添加剂适量。用硼酸调节镀液 pH 值，采用空气搅拌 1 min、间歇 5 min 的方式进行搅拌。调节搅拌强度、pH 值、电流密度及镀液温度，探讨这几种工艺参数对镀层中 CrAl 复合量的影响。实验中用 PHS-3B 型 pH 计测定溶液 pH 值，用化学分析法确定镀层中 CrAl 相的质量分数，用金相显微镜观察镀层表面和截面的形貌。

[收稿日期]2011-11-04；[修回日期]2011-12-23
[基金项目]国家自然科学基金(51161022)
[作者简介]刘光明(1971－)，男，湖南人，博士，教授，主要研究方向为腐蚀与防护。

2 结果与讨论

2.1 搅拌强度对 CrAl 复合量的影响

图 1 为搅拌强度与镀层中 CrAl 复合量的关系，可见随着搅拌强度的增加，CrAl 复合量先增大后减少。搅拌强度是影响复合镀层中微粒含量的一个主要因素，尤其颗粒较大时，影响更明显[7]。这是因为通过搅拌可以使颗粒充分悬浮在镀液中，增强搅拌，镀液流动速度加快，微粒在镀液中的有效浓度增大，被带到阴极表面或碰撞阴极的机会增加，因而复合量增大；但搅拌强度达到一定值后，微粒之间的碰撞过于强烈，液体对阴极表面冲击力过大，颗粒来不及固定就被冲刷下来，导致复合量下降[5]。

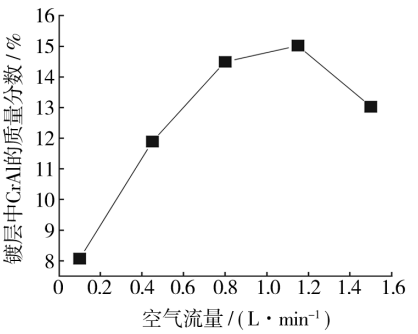


图 1 搅拌强度对镀层 CrAl 复合量的影响

Fig. 1 Effect of agitation intensity on the CrAl particles content of the composite coating

2.2 pH 值对 CrAl 复合量的影响

图 2 为镀液 pH 值与镀层中 CrAl 复合量的关系。从图 2 可知，随着镀液 pH 值的增大，镀层中 CrAl 的含量下降，这可能与溶液中 CrAl 粒子吸附氢离子有关。在 25 ℃，镀液中加入 25 g/L CrAl 合金粉末的条件下，用 HCl 和 NaOH 调节镀液 pH 值，测不同时间的 pH 改变值(ΔpH)，作 ΔpH 与初始 pH 的关系图，见图 3。从图 3 可知，pH 上升，微粒吸附的 H^+ 减少，

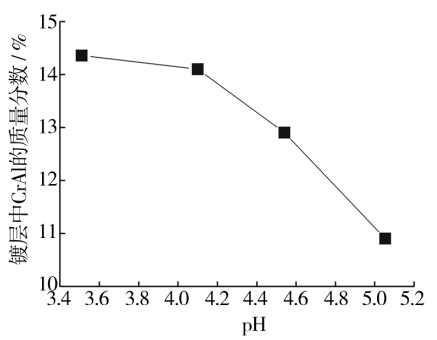


图 2 pH 值对镀层 CrAl 复合量的影响

Fig. 2 Effect of PH value of electrolyte on the CrAl particles content of the composite coating

带正电荷的微粒电迁移到阴极表面的数量减少，故 CrAl 复合量下降[5]。同时，pH 偏高时阴极表面呈碱性，使镀层含有氢氧化镍而变脆。pH 过低，阴极表面析出的 H_2 增多，镀层表面会变得粗糙，孔隙增多，从而影响质量[8]。此外，pH 过低时，随着时间的推移，镀液 pH 变化较大，说明其稳定性变差，这与粉末在溶液中的溶解有关。分析可知，颗粒弱吸附对提高镀层 CrAl 颗粒复合量有重要影响，这与 Guglielmi[9] 的两步吸附模型相符。根据图 2、图 3 及镀层质量的综合分析，复合电沉积的 pH 选择 4～4.5。

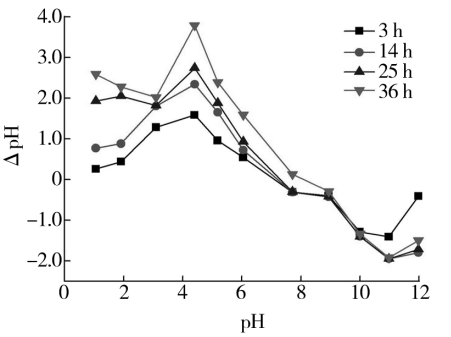


图 3 ΔpH-pH 关系曲线

Fig. 3 ΔpH as a function of pH

2.3 电流密度对 CrAl 复合量的影响

图 4 为电沉积电流密度与镀层中 CrAl 复合量的关系。从图 4 可知，随着电流密度增大，CrAl 的复合量先增大后减小。通常，阴极电流密度增加，阴极对微粒的静电引力增强，更多微粒被输送到阴极表面，从而提高 Ni^{2+} 沉积速度[10]。但电流密度增大到一定值时，微粒迁移到阴极表面的速度会明显落后于 Ni^{2+} 的沉积速度，这时镀层 CrAl 复合量反而下降。同时，电流密度过大，阴极表面析氢强烈，镀层表面粗糙或起皮，结合力下降。经分析，复合电沉积的电流密度选择2.5～4.5 A/dm² 较合适。

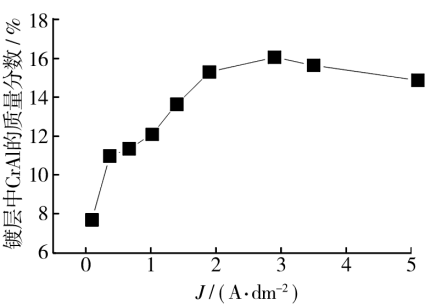


图 4 电流密度对镀层 CrAl 复合量的影响

Fig. 4 Effect of current densities on the CrAl particles content of the composite coating

2.4 温度对 CrAl 复合量的影响

图 5 为镀液温度与镀层中 CrAl 复合量的关系，可见，CrAl 的复合量随温度升高而减少。温度上升，镀

液中离子的热运动加剧，Ni^{2+} 沉积加快，阴极表面析出的 H_2 在阴极表面停留时间减少，而且根据 Langmuir 吸附理论，温度升高会导致微粒对 H^+ 的吸附能力降低，微粒输送到阴极表面的数量减少，因此复合量随温度升高而减小。另外，温度升高，镀液的黏度下降，镀液对阴极表面的粘附力就会降低，而且温度过高还会加快微粒溶解，导致镀液不稳定。综合考虑沉积速率和 CrAl 粒子的复合量，沉积温度在 30 ℃左右较合适。

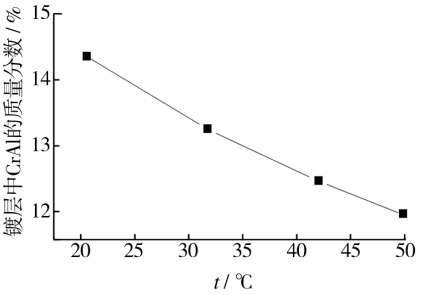
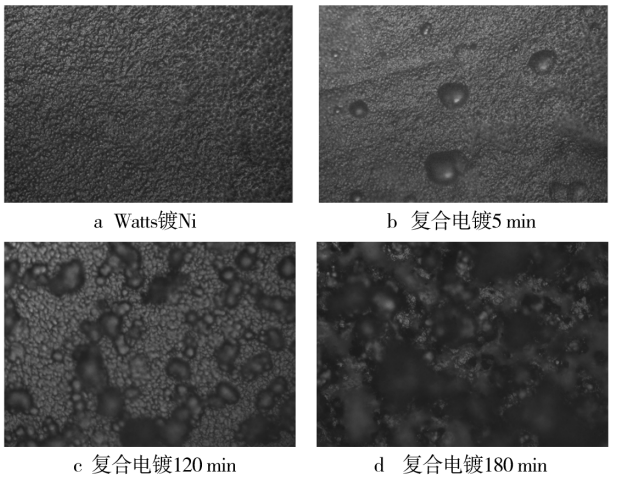


图 5　温度对镀层 CrAl 复合量的影响

Fig. 5 Effect of temperatures on the CrAl particles content of the composite coating

2.5　镀层的微观形貌

图 6a 为 Watts 镀镍所得镍层的表面形貌，图 6b，c 和 d 为采用上述优化工艺电沉积 5，120，180 min 所得 Ni/CrAl 镀层的表面形貌。从图 6 可见，Watts 镀镍的镀层表面均匀，加入 CrAl 粉末颗粒后，镀层表面先是出现少量 CrAl 颗粒(图 6b)，随着电镀时间的延长，CrAl 颗粒明显增多(见图 6c)，局部还有团聚现象，电镀 180 min，CrAl 颗粒的团聚现象更为明显。



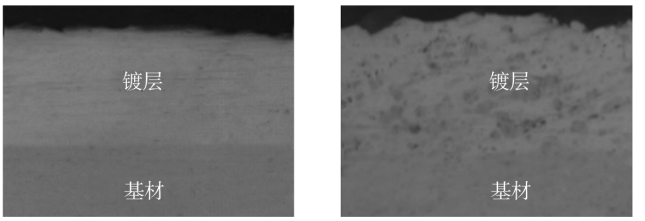
a Watts镀Ni　b 复合电镀5 min

c 复合电镀120 min　d 复合电镀180 min

图 6　不同电镀条件下所得镀层的表面形貌 400×

Fig. 6 Surface topography of coatings in different electroplaling conditions 400×

图 7 对比了电镀 180 min 所得 Ni 和 Ni/CrAl 镀层的截面形貌。可见，两种镀层中均无明显缺陷，镀层与基材有明显的分界面。Ni/CrAl 镀层中的深灰色颗粒为 CrAl 粒子，表明镀层中复合了较多 CrAl 微粒，截面图中也可观察到 CrAl 颗粒有较明显的团聚现象，这种团聚可能对镀层的抗高温性能产生一定影响。



a Watts镀Ni　b Ni/CrAl复合镀

图 7　镀层的截面形貌 400×

Fig. 7 Cross sections of composite coating 400×

3　结论

1) 在文中涉及的实验条件下，随着镀液温度和 pH 值升高，Ni/CrAl 复合镀层中 CrAl 的复合量降低；随着搅拌强度和电流密度增大，CrAl 的复合量先增大后减小。

2) Ni/CrAl 复合电沉积的最佳工艺参数为：电流密度 2.5～4.5 A/dm^2，pH 值 4～4.5，温度 30 ℃。

[参 考 文 献]

[1] BIRKS Neil，MEIER Gerald H，PETTIT Frederick S. 金属高温氧化导论[M]. 辛丽译. 北京：高等教育出版社，2010：242－248.

[2] 吴树辉，许彪，柴晓岩，等. 热喷涂技术在炉管高温腐蚀的预防与治理方面的应用研究[J]. 电力设备，2006(12)：41－43.

[3] VETTER J，KNOTEK O，BRAND J. MCrAlY Coatings Deposited by Cathodic Vacuum Arc Evaporation [J]. Surface and Coatings Technology，1994，68/69：27－31.

[4] WANG B，SONG G H，GONG J. Interdiffusion Behavior of Ni-Cr-Al-Y Coatings Deposited by Arc-ion Plating[J]. Oxidation of Metals，2001，56(1/2)：1－13.

[5] 郭鹤桐，张三元. 复合电镀技术[M]. 北京：化学工业出版社，2007.

[6] 刘乃勇，张都清，刘光明. T91 钢表面 Ni 和 Ni/CeO_2 镀层的氧化行为研究[J]. 失效分析与预防，2010(2)：70－74.

[7] 李卫东，胡卫华，吴慧敏，等. Ni-SiO_2 复合镀工艺研究[J]. 材料保护，2003，36(5)：24－26.

[8] 陈天玉. 镀镍工艺基础[M]. 北京：化学工业出版社，2007：206－207.

[9] GUGLIELMI N. Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths[J]. J Electrochem Soc，1972，119(8)：1009－1012.

[10] 马莉，周科朝，李志友. 电沉积金属 Ni 涂层的高温腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报，2010，20(12)：2377－2385.