

文章编号: 1001-3806(2014)04-0537-04

激光预处理基体细化铬层晶粒的电镀机理研究

张国祥

(江海职业技术学院 机电工程系, 扬州 225101)

摘要: 为了揭示激光淬火预处理钢基体细化镀铬层界面晶粒的电镀机理,采用理论和试验相结合的方法进行了理论分析和试验验证。用化学腐蚀法制备了铬层/激光离散预处理基体界面的两侧(铬层界面与基体界面),利用扫描电镜研究了铬层界面晶粒形貌,利用激光粗糙度仪测量了基体界面粗糙度;借助电镀理论构建了以过电位为中间变量的铬层界面晶粒尺寸和基体界面粗糙度关系分析模型;取得了粗糙度与晶粒尺寸呈正比的试验结果和粗糙度与晶粒尺寸呈正比的理论关系,得到了淬火预处理钢基体细化镀铬层界面晶粒的电镀机理。结果表明,激光淬火预处理钢基体得到的较小粗糙度可以提高过电位,过电位的提高减小了铬层界面晶粒尺寸。这一结果对进一步解释激光淬火预处理可以提高基体/铬层界面结合强度是有帮助的。

关键词: 激光技术;激光预处理;铬层;晶粒;电镀机理

中图分类号: TN249;TG156.99

文献标志码: A

doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2014.04.020

Study on the plating mechanism of grain refinement of Cr-plating coating by laser pretreatment substrate

ZHANG Guoxiang

(Department of Mechanical & Electrical Engineering, Jianghai Polytechnic College, Yangzhou 225101, China)

Abstract: In order to reveal the plating mechanism that the steel substrate pre-treated by laser quenching could refine the grain of the Cr-plating coating interface, theoretical analysis and experimental verification were carried out. Both sides of the interface between laser discrete pre-quenching substrate and Cr-coating were prepared by chemical etching method: Cr-plating coating interface and substrate interface. The grain morphology of Cr-plating coating interface was researched by scanning electron microscope and the roughness of substrate interface was measured by laser roughness instrument. Based on plating theory, the analytical model of the relationship between the grain size and the roughness was developed with the help of the over-potential. The test and theoretical results indicated that the roughness was proportional to the grain size. The results show that the plating mechanism of grain refinement of Cr-plating coating by laser pretreatment substrate is that the smaller roughness could increase the over potential, which is obtained by laser pre-quenching substrate. The increase of over-potential reduces the grain size. The result is helpful for further analysis of laser pre-processing substrate to improve the interfacial bonding strength.

Key words: laser technique; laser pre-treatment; Cr-coating; grain; plating mechanism

引言

激光淬火预处理钢基体后再电镀铬层的复合工艺可以提高铬层界面结合强度^[1-2]和改变铬层表面形貌^[3],并被用于某种镀铬身管武器,其身管寿命得到了大幅度的提高^[4]。提高界面结合强度的机理是:激光淬火预处理钢基体细化了铬层界面的晶

粒^[1-2]。铬层界面晶粒细化的材料学机理^[1-2]是:由于激光淬火预处理的基体表面形成了晶粒细化的马氏体,马氏体的细化晶粒遗传给了铬层界面。尽管上述解释是合理的,但缺乏电镀机理影响的分析。由于铬层是通过电镀工艺制备的,为此,电镀机理是揭示晶粒得以细化不可或缺的要害。从电镀机理角度揭示激光预处理钢基体细化铬层界面晶粒,既是全面理解激光淬火预处理钢基体可以细化铬层界面晶粒的理论需要,也是进一步探究激光淬火预处理基体后再电镀铬的复合工艺提高铬层界面结合强度和镀铬身管延寿的现实需要。为此,作者借助电镀

作者简介:张国祥(1963-),男,硕士,副教授,研究方向为激光表面工程与界面力学。

E-mail: zgx20021@sina.com

收稿日期:2013-09-04;收到修改稿日期:2013-11-06

理论,以期揭示激光淬火预处理基体细化铬层界面晶粒的电镀机理。

1 实验现象

1.1 试样制备

基体材料是某种型号高射机枪身管的 30CrNi₂MoV 高强度钢。为了保证激光淬火预处理基体和未处理基体的电镀条件一致,采用离散预处理办法。采用专用加工设备对基体内表面进行螺旋式淬火预处理,采用 YAG 固体激光器,其激光工艺参量分别为:功率密度 10⁴ W/cm² ~ 10⁶ W/cm²、光斑直径 0.8mm、身管转速 3r/min、轴向进给速率 0.5mm/min。对激光离散预处理的身管再进行镀铬。沿着阳线方向,用线切割机,取与激光扫描线相垂直的轴向试样,进行磨、抛光,用体积分数为 0.05 的硝酸酒精腐蚀得到了如图 1 所示的镀铬层/基体结构扫描电镜轴截面图。图 1 中的椭圆和两个椭圆之间区域分别为激光处理区和未处理区。

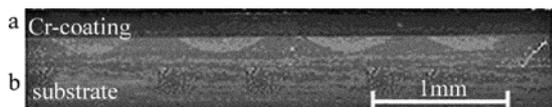


Fig. 1 Axial section of Cr-plated structure for substrate interface dispersedly pre-treated by laser

1.2 界面形貌对应关系

铬层与基体之间界面是由靠近基体一侧铬层表面和靠近铬层的基体表面构成的,为了研究方便,将前者称为铬层界面,后者称为基体界面。

为了揭示铬层界面形貌与基体界面的对应关系,采用化学腐蚀法对图 1 所示的试样进行腐蚀处理,并用 S-750 高分辨扫描电镜观察:一是利用体积分数为 0.3 的硝酸酒精腐蚀掉基体,研究铬层界面形貌,得到图 1a;二是用体积分数 0.3 的氢氧化钠溶液阳极电解去除铬层后,观察基体界面形貌,得到图 1b。

1.2.1 界面宏观对应关系 由于采用了激光螺旋式离散淬火处理,则形成了图 2b 所示的基体界面周期性条带状形貌,而铬层界面也形成了图 2a 所示的离散条带状形貌。由此说明基体形貌——对应地传递给了铬层界面上。

1.2.2 界面微观对应关系 为了进一步研究铬层界面与基体界面对应关系,分别对二者进行放大,得到图 3a 所示的铬层界面组织形貌和图 3b 所示的基体界面几何形貌。图 3a 表明:未处理基体上的铬层

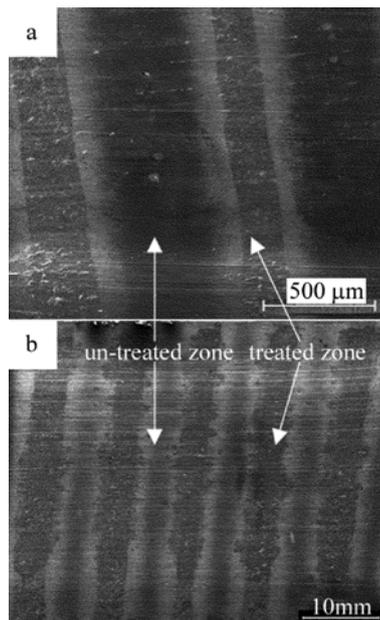


Fig. 2 Macro-relationship between interfaces

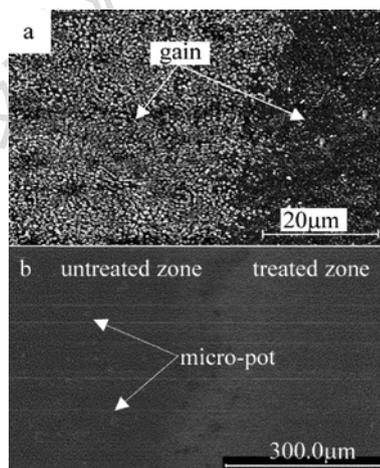


Fig. 3 Micro-relationship between interfaces

界面晶粒明显大于激光处理区的。前者晶粒尺寸为 30nm ~ 50nm,而后者的是 8nm ~ 12nm^[5]。未处理基体界面存在大量、尺寸较大的微坑,而激光处理的则很小。形成这种现象的原因是在镀铬前酸洗等前处理过程中,由于激光淬火所产生的马氏体具有很强的耐腐蚀能力,为此没有较大的微坑。

1.3 基体界面粗糙度比较

为了进一步分析激光预处理与未处理基体界面的几何形貌,利用无接触式的激光粗糙度仪对上述基体界面进行粗糙度测量,其粗糙度值也就是微坑深度。从激光处理区向未处理区进行动态、连续扫描测量,得到图 4。图 4 表明,激光处理区的粗糙度明显小于未处理区的。

由此可见,铬层界面的晶粒尺寸与基体界面粗

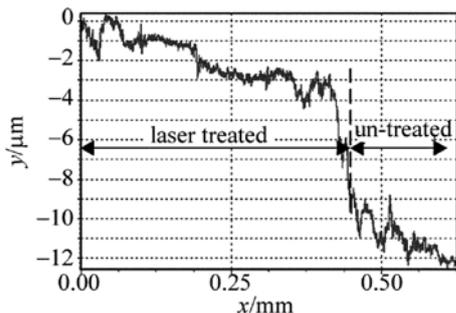


Fig. 4 Variable law of substrate interfacial roughness

糙度有关。小的晶粒尺寸对应着小的粗糙度,反之亦然。

2 电镀机理研究

电镀过程是电结晶过程,与别的结晶过程不同的是,电场的影响起着重要作用。过电位是决定结晶形态的第 1 位的^[6],为此本研究用过电位来表征电场对晶粒尺寸的影响。

2.1 晶粒尺寸与过电位关系

由于铬层是沿着界面垂直方向形成柱状晶^[2],为此用柱状晶的直径来表示晶粒尺寸。晶核临界尺寸为:

$$r = \frac{h\sigma_1}{\frac{h\rho nF}{M}\eta - (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3)} \quad (1)$$

式中, r 为晶核临界尺寸, h 为 2 维圆柱晶核的高, σ_1 为晶核与电解液之间的界面张力, σ_2 为晶核与电极之间的界面张力, σ_3 为电极与电解液之间的界面张力, ρ 为晶核密度, M 为相对原子质量, n 为电化学反应的电子数, η 为过电位, F 为法拉第常数。

(1)式表明:过电位 η 越大,晶核临界尺寸 r 越小。

成核速率与电场过电位关系由下式给出:

$$W = k \exp\left(\frac{\pi h \sigma_1^2 N M}{\rho n F R T} \times \frac{1}{\eta}\right) \quad (2)$$

式中, $k = R/N$ 为玻尔兹曼常数, R 为气体常数, N 为阿伏加德罗常数, T 是温度, W 是成核速率。

(2)式表明:过电位 η 越大,成核速率 W 也越大。

结合(1)式、(2)式可知:在实际电镀中,提高过电位,可以获得致密的镀层,进而在有限的空间内,可以获得尺寸较小的晶粒。因此,晶粒细化的原因是由于过电位的提高。

2.2 过电位比较分析

根据上述分析可知:晶粒尺寸与过电位有关,并

且成减函数关系。因此,对于晶粒细化的电镀机理分析也就演化成对激光预处理基体与未处理基体的过电位比较分析。

根据实验结果:激光预处理基体界面的粗糙度明显小于未处理基体的。因此,从几何学角度,激光预处理与未处理基体界面几何形貌比较又可转化为两者界面粗糙度比较。由此,构建如图 5 所示的基体界面几何形貌统一模型。

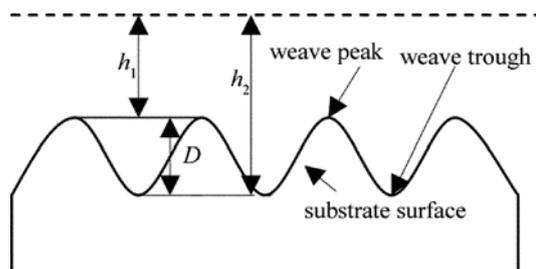


Fig. 5 Geometric morphology model of steel substrate interface

图 5 中,虚线表示阳极表面,水平方向的直线表示基体底部。 h_1 和 h_2 分别表示阳极表面到基体界面形貌的波峰和波谷距离, D 表示表示微坑深度。这样就可以把波谷视为远阴极、波峰视为近阴极。在电镀过程中,基体界面也就可以看成从远阴极向近阴极连续过渡的几何曲面。

波峰与波谷之间电位关系可用下式表示^[6]:

$$\varphi_f - \varphi_g \approx \frac{DI}{K} \quad (3)$$

式中, φ_f, φ_g 分别为在波峰、波谷上双电层的溶液一方的电位, I 为离开基体界面无限远处的均匀电流密度, K 为无极化时的分散能力, K 与 D, h_1 之间关系可用下式表示,且为常数^[7]:

$$K = 1 + \frac{D}{h_1} \quad (4)$$

由于激光预处理区和未处理区在一个基体试样上,则铬层制备的阴极电流、电镀液成分、温度等电镀工艺参量是完全一样的,二者差异是微坑深度 D 的不同。如图 5 所示,波谷距离铬层表面最远、距离基体底部最近,为此,以波谷为尺寸基准,进行激光预处理和未处理的微坑深度比较。这样就可以将(3)式改写成:

$$\varphi_x \approx \varphi_g + \frac{xI}{K} \quad (5)$$

式中, φ_x 是基体几何曲面上距离波谷 x 处的电位。

为了比较分析,由图 5 所示, h_1, h_2 及 D 之间的关系是:

$$h_1 = h_2 - D \quad (6)$$

将(4)式、(6)式代入(5)式后整理得:

$$\varphi_x \approx \varphi_g + \frac{xI}{1 + \frac{1}{\frac{h_2}{D} - 1}} \quad (7)$$

(7)式表明:由于激光预处理和未处理的基体界面的电镀工艺参量一样,则 I 和 φ_g 也是相同的,则若在 x 相同的情况下,则随着微坑深度 D 的增加, x 处的电位 φ_x 则随之减小。

过电位 η 是指阴极电位偏离平均电位的偏离值^[6]。设电镀液中平均电位为 φ_0 ,则根据过电位定义和(7)式, x 处的过电位可表示为:

$$\eta_x = \varphi_x - \varphi_0 \approx \varphi_g + \frac{xI}{1 + \frac{1}{\frac{h_2}{D} - 1}} - \varphi_0 \quad (8)$$

由于铬层制备的电镀工艺参量是完全一样的,则 φ_g 和 φ_0 也是一样的。则(8)式表明:基体界面距离波谷 x 处的过电位 η_x 随着 D 的增加而减小,反之亦然,即 η_x 与 D 成减函数关系。

由于激光预处理的微坑深度 D 远小于未处理的 η_x ,根据 η_x 与 D 的减函数关系,则激光预处理的 η_x 相反要大于未处理的。再根据(1)式、(2)式所表示的晶粒尺寸与过电位的减函数关系,则有激光预处理基体上的铬层界面晶粒要小于未处理的。

图 1 的椭圆形激光处理区表明,在激光光斑内的温度呈正态形状分布,中心处温度最高,边缘温度最低,通过对铬层界面晶粒分布上看:晶粒细化程度也是从边缘向中心部位呈梯度逐渐增加的^[8],这说明了随着激光对基体的淬火程度的增加,铬层界面晶粒细化程度也增加。激光淬火预处理基体对铬层界面结合强度影响机制分析也说明,随着激光对基体淬火硬化程度降低,界面结合强度也随之降低^[9],这也进一步证明了激光对基体的淬火程度与铬层界面晶粒细化成正比关系。

3 结 论

(1)激光淬火预处理基体得到晶粒细化的马氏

体。

(2)在电镀铬层之前的化学预处理过程中,由于马氏体的耐腐蚀性,导致基体界面的粗糙度明显小于未处理基体的。

(3)粗糙度的变小使得过电位过大,则细化了铬层界面的晶粒。

(4)铬层界面晶粒细化程度随着激光对基体淬火硬化程度增加而增加。

参 考 文 献

- [1] ZHANG G X, YAO D W. Effect of laser-quenching substrate on interfacial shear strength of chromium plated coatings[J]. Laser Technology, 2012, 36(4): 527-531 (in Chinese).
- [2] XU X Y, ZHANG K, CHEN G N, et al. Influence of laser hardening substrate on microstructure and bonding of electroplating chromium coating[J]. Chinese Journal of Lasers, 2006, 33(3): 413-416 (in Chinese).
- [3] ZHANG G X. Effect of a laser quenched substrate on the surface morphology of Cr-plating coatings[J]. Laser Technology, 2011, 35(6): 752-755 (in Chinese).
- [4] CHEN G N, LUO G X, ZHANG K, et al. A new method for improving service life of chrome-plated gun barrels by laser strengthening[J]. Acta Armamentaria, 2003, 24(s1): 6-10 (in Chinese).
- [5] LI H X, CHEN G N, ZHANG G X, et al. Study of the initial electroplated chromium layer by substrate dissolving-away[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(2): 94-97 (in Chinese).
- [6] HUANG Z X, WU Ch S. The plating theory [M]. Beijing: Chinese Agricultural Machinery Press, 1982: 19, 25, 163 (in Chinese).
- [7] FENG Y, ZHANG L S. Plating theory and techniques [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 10, 31 (in Chinese).
- [8] LI H X, CHEN G N, GONG Sh L. Functionally graded interface effects of chromium electrodeposits with a laser-discretely treated steel substrate[J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(3): 1-5 (in Chinese).
- [9] ZHANG G X, YAO D W. Evaluation of interfacial bonding strength of electroplate chromium coating to substrate by ion etching method[J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(6): 63-65 (in Chinese).