Universe Scientific Publishing
Modern Chemical Industry, 现代化工 (12)2022,4
ISSN: 2661-3670(Print) 2661-3689(Online)

金刚石纳米颗粒对铬涂层微观结构、硬度和耐蚀性的影响

弗拉基米尔·佩特科夫 *，拉多斯拉夫·瓦洛夫
保加利亚 索菲亚 保加利亚科学院金属科学、设备和技术研究所

摘　要：在钢上获得了铬和金刚石纳米颗粒的电沉积涂层。铬直接镀在钢基体上，没有任何中间层。研究了电沉积电流密度、电沉积时间和金刚石纳米颗粒在镀铬电解液中的浓度对镀铬层微观结构、相组成、显微硬度和耐蚀性的影响。使用 X 射线衍射（XRD）和扫描电子显微镜 - 能量分散 X 射线光谱（SEM-EDS）技术检查了复合涂层（铬和金刚石纳米颗粒）的相和化学成分。用金相显微镜和显微硬度计检查了显微组织和显微硬度。使用重量法研究了在 3.5wt%NaCl 溶液中的耐腐蚀性。铬涂层与钢基体之间的结合具有扩散特性。在金刚石纳米颗粒浓度为 25g/l 或更高时，出现单独的不规则形状形成的子层。这些结构的形成仅取决于金刚石纳米颗粒的浓度，而不受其他电沉积参数的影响。随着电解液中金刚石纳米颗粒浓度的增加，铬涂层沉积速率增加，涂层厚度也相应增加。这种增加是没有纳米金刚石的铬涂层厚度的两倍多。与未改性铬涂层相比，复合涂层的显微硬度也有所提高。随着金刚石纳米颗粒浓度的增加，与单铬涂层相比，显微硬度提高了 2 倍，耐蚀性提高了 5 倍。其他电镀参数的值是恒定的。

关键词：金刚石纳米颗粒；铬涂层；电沉积；硬度；腐蚀

Effects of Diamond Nanoparticles on the Microstructure, Hardness and Corrosion Resistance of Chromium Coatings

Vladimir Petkov*, Radoslav Valov
Institute of Metal Science, Equipment and Technologies, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

Abstract: Electrodeposited coatings of chromium and diamond nanoparticles on steel were obtained. The chromium is plated directly on the steel matrix without any intermediate layers. The influence of the electrodeposition current density, the electrodeposition time and the concentration of diamond nanoparticles in the chromium-plating electrolyte on the microstructure, the phase composition, the microhardness and the corrosion resistance of the chromium coatings were investigated. The phase and chemical compositions of the composite coating (chromium and diamond nanoparticles) were examined using X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy - Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) techniques. The microstructure and microhardness were examined with a metallographic microscope and a microhardness tester. The corrosion resistance was investigated in 3.5 wt % NaCl solution using the gravimetric method. The bond between the chromium coating and the steel matrix has diffusion character. A sublayer of separate irregular shape formations appears at concentration of diamond nanoparticles 25 g/l and more. The formation of these structures depends only on the concentration of diamond nanoparticles and is not influenced by the other electrodeposition parameters. With the increase of the concentration of diamond nanoparticles in the electrolyte the rate of chromium coating deposition increases and respectively the thickness of the coating increases also. This increase is more than twice the thickness of chromium coating without nanodiamonds. The microhardness of the composite coatings rises also compared to unmodified chromium coating. With the increase of the concentration of the diamond nanoparticles 2 times greater microhardness is achieved and up to 5 times greater corrosion resistance compared to monochromium coating. The values of the other electroplating parameters are constant.

Keywords: Diamond nanoparticles; Chromium coating; Electrodeposition; Hardness; Corrosion

1. 引言

含 Cr、Ni 和其他过渡金属（如 Mo、Ti、W 和 V）的合金钢可提高其化学和机械财产，如硬度和腐蚀性环境中的耐蚀性。然而，合金钢的生产与许多技术难题相关——高温（1600℃ – 1700℃）、特殊熔炉等。为了寻找更便宜的替代品，需要使用涂层。通过溶胶 – 凝胶技术获得的一些涂层提供了增强的耐腐蚀性 [1]。但它们非常薄，小于 1μm，不能用于暴露在磨损和磨损条件下的物品。用硬质和耐腐蚀金属对普通非合金钢进行表面处理在经济上是有利的，并且具有很高的技术效果。用于此目的的一种技术是电化学金属电镀，包括电化学镀铬。对于表面财产来说，更重要的是在非合金低碳钢和中碳钢上应用铬和金刚石纳米颗粒（ND）复合涂层。通过爆轰合成法生产的金刚石纳米颗粒的财产和产率因不同的方法而不同 – 湿法和干法 [2]。湿式合成更有效。研究了在不同电化学条件下用金刚石纳米颗粒镀铬 [3]。科学文献中公布的关于纳米金刚石改性镀铬涂层及其财产的数据不完整，且存在争议 [4–9]。已经发现，与未改性铬涂层相比，它们提高了显微硬度，并提高了在恶劣环境中的耐腐蚀性。V.P.Isakov 等人 [4] 研究了涂层的表面形态和化学成分。根据 V.Y.Dolmatov 等人的研究，复合涂层的耐磨性提高了 13%[5]。另一方面，K.L.Tikhonov 等人使用不同的金刚石原料，耐磨性提高 1.4 至 1.8 倍 [8]。关于涂覆有纳米颗粒改性涂层的各种类型的基底材料的主题有许多研究。烧结钢件上镀有 ND 的铬涂层显著提高了其硬度、耐磨性和耐腐蚀性 [10]。研究了 ND 对铬复合涂层结构和摩擦财产的影响 [11]。涂层的机械和化学财产得到了改善。在铝合金上沉积具有 TiO_2 纳米颗粒的镍涂层可提高其硬度和耐腐蚀性 [12]。用金刚石纳米颗粒对铝合金表面镀铬进行了改性，提高了铝合金表面的机械和化学财产 [13，14]。

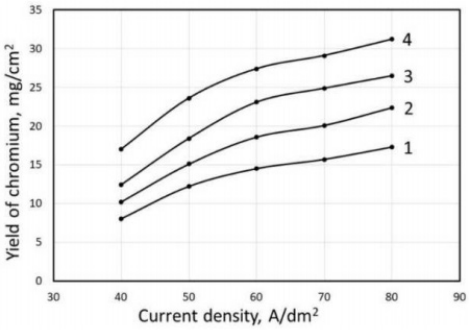
本研究的目的是在非合金中碳钢上获得化学和机械财产提高的铬和 ND 复合镀层，并研究电化学参数和镀铬电解液中金刚石纳米粒子（C_{ND}）浓度对复合镀层特性和财产的影响。

2. 实验

使用由中碳钢 C45 制成的高 60mm、直径 6mm 的圆柱形试样。用二氯乙烷和乙醇对样品进行预脱脂，干燥并在 50° C 温度下在 20 vol.% 的 H_2SO_4 水溶液中浸泡 5 至 10 分钟，然后用水彻底清洗并干燥。准备好的样品在分析天平上称重，准确度为 ± 1.10–4 g。使用组成为 220 g/l CrO_3 和 2.2 g/l H_2SO_4 的电解质进行电化学染色。沉积电流密度的值在 40 至 80 A/dm^2 之间变化，沉积时间的值在 15 至 45 分钟之间变化。电解质的温度在 50° C 至 55° C 之间。阳极是铅做的。将尺寸为 4nm 至 20nm 的 ND 以水悬浮液的形式添加到电解质中。ND 通过爆轰合成获得。它们是从石墨和富含碳的有机化合物中提取出来的，在特殊的室内，不加热，在高压下，然后彻底清洗 [15]。加入 ND 的电解质在超声波浴中镀锌之前被活化。电解质中金刚石纳米颗粒（C_{ND}）的浓度值在 10 至 40g/l 之间变化。在镀锌过程中，用磁力搅拌器以 150rpm 搅拌电解质悬浮液，以分散 ND 并防止其沉淀。通过重量分析（重量变化）和金相分析确定了镀铬样品的以下特征：铬产量（沉积在阴极上的铬量）和镀层厚度、显微结构和显微硬度。使用西门子 D500 衍射仪和 Bragg Brentano（B–B）技术以及扫描电子显微镜 – 能量分散 X 射线光谱（SEM–EDS）技术，通过 X 射线衍射（XRD）分析，检查了复合涂层（铬与金刚石纳米颗粒）的相和化学组成。使用 Polywar–Met 金相显微镜和 Micro–Duromat 4000 显微硬度计在 50 g 载荷、10 s 加载时间和最大载荷 10 s 保持时间下对金相试样的微观结构和显微硬度进行了检查。研究了涂层财产随电流密度、工艺持续时间和 C_{ND} 的变化。分别使用能量色散光谱（EDS）和 X 射线衍射分析（XRD）研究了铬沿层厚的分布及其相组成。使用重量法在 3.5wt% 的 NaCl 水溶液中研究耐腐蚀性。

3. 结果和讨论

图 1 显示了恒时间值下铬产量与电流密度和 C_{ND} 的关系。从图中可以看出，铬产量随着电流密度和 C_{ND} 的增加而增加。当电流密度在 40 至 80A/dm^2 的范围内时，产率达到最佳值，这是我们研究的范围。



1 – C_{ND}=0 g/l; 2 – C_{ND}=10 g/l; 3 – C_{ND}=25 g/l; 4 – C_{ND}=40 g/l

图 1. 在恒值时间 –45 分钟时，C_{ND} 上的铬产量（阴极上）与电流密度的关系。

铬产量通过重量法测定，作为镀锌前和镀锌后每单位表面积样品重量的差值。恒定电流密度为 40A/dm^2 时，其在不同 C_{ND} 值下的时间关系如图 2 所示。

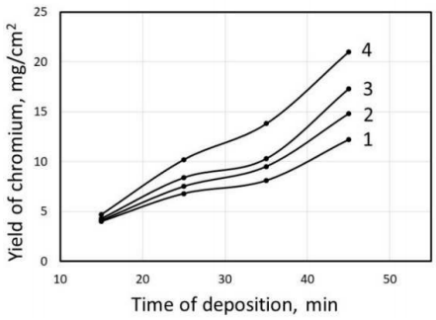
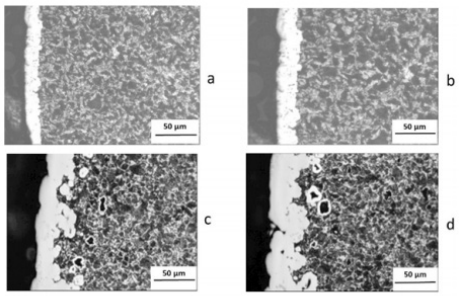


图 2. 在恒电流密度 40A/dm^2 下，C_{ND} 上的铬产量（在阴极上）

与沉积时间的关系。

从图中可以看出，在恒定的 C_{ND} 条件下，铬的产率随着沉积时间的增加而增加，并且在恒定的温度和电流密度值下，随着 C_{ND} 的增加而提高。通过金相分析确定了镀层的厚度、显微组织和显微硬度。从电镀试件上切下金相试样，进行抛光和酸洗，以显示其结构。用 Polywar 金相显微镜检查微观结构。使用奥林巴斯显微图像定量分析系统测量镀层的厚度。图 3 显示了在恒定的电流密度和沉积时间值下，从具有不同 C_{ND} 的电解质获得的纳米金刚石改性铬涂层的电沉积层的微观结构。图 3a 显示了单铬涂层样品的微观结构（C_{ND}=0 g/l）。图 3b、3c 和 3d 显示了使用 C_{ND} 值分别为 10、25 和 40 g/l 的电解质电沉积的复合涂层的微观结构。



a) C_{ND}=0 g/l; b) C_{ND}=10 g/l; c) C_{ND}=25 g/l; d) C_{ND}=40 g/l;

图 3. 在电流密度为 40A/dm^2 和沉积时间为 45min 时，由不同 CND 值的电解质电沉积获得的复合铬涂层的微观结构。

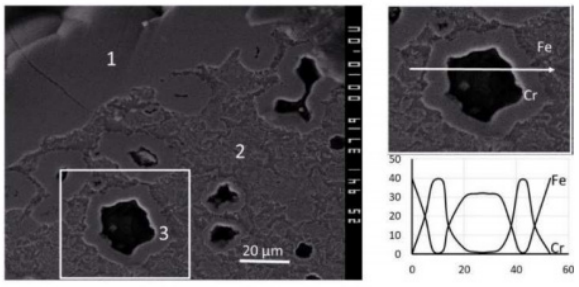


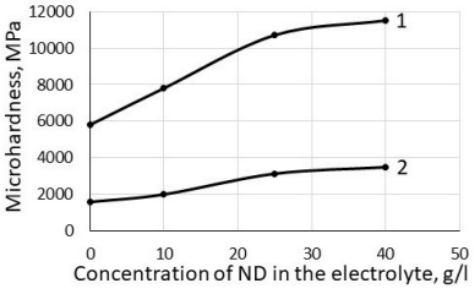
图 4. 复合铬涂层，在电流密度为 40A/dm^2、沉积时间为 45 分钟的条件下，从 C_{ND} = 25g/l 的电解液中电沉积。

a）SEM 图像：1 – ND 铬涂层；2– 钢基体；3– 小截面

b）穿过“小截面”结构的 Fe 和 Cr 的 K α 线强度。

“小截面”部分或完全覆盖有不同厚度的明亮外壳，只有完全覆盖的“小截面部分”是主要复合涂层的一部分（图 4a）。图 4b 显示了用 X 射线微分析仪研究的“小截面”内和周围不同点处 Fe 和 Cr 的 K α 线强度的变化。可以看出，在基体区域（钢）中，Fe 的 K α 线强度很高，而 Cr 的强度为零。在该点，位于与亮壳层的基体区域边界处，Fe 的 K α 线强度降低，而 Cr 的 K β 线强度增加。在壳层，Cr 的 K α 线强度最高，Fe 的 K。这表明“小截面”的明亮外壳仅由铬组成。另一个证据是，“小截面”外壳的显微硬度为 9125 MPa，与主复合涂层的显微硬度相当——9613 MPa（图 4a）。

图 5 显示了在相同电镀参数值下电镀的复合涂层的显微硬度随 CND 的变化。还显示了涂层正下方区域钢基体的显微硬度。



1 – chromium coating; 2 – steel matrix

图 5. 在电流密度 40A/dm^2 和沉积时间 45min 时，复合铬涂层的显微硬度 H 随 CND 的变化。

可以看出，复合涂层的显微硬度随着 C_{ND} 的增加而增加。当 C_{ND}=40g/l 时，显微硬度为 11600MPa，是未改性铬涂层的两倍。与铬涂层相比，涂层正下方区域的钢基体显微硬度也增加了约两倍。很明显，在 C_{ND} 值增加时形成包含“小截面”的子层是由于镀铬电解液中存在 ND。通过爆轰合成获得的 ND（如本研究中使用的 ND）具有表面电子构型，具有 sp2 电子发射率 [15]。获得后，通过一系列技术对其进行彻底清洁，包括用氧化酸处理、在空气和氩气气氛中加热、硬化、清洗和去团聚。在这些过程中，粒子表面的离子和整个官能团都被吸附，并随之移动。部分 sp2 电子形成 sp3 杂化电子构型，这是碳原子的正常电子构型 [16]。作者假设，存在于电解质中的金刚石纳米颗粒吸附铬酸盐和其他离子 CrO_4^{2-}、$Cr_2O_7^{2-}$、Cr^{3+}、Cr^{2+}、H^+、SO_4^{2-}。吸附在 ND 表面的具有不同化学成分和电极电势的离子之间发生电子交换和氧还原过程。这些过程的结果是，铬的中性原子形成了“小截面”。这条推理线允许在涂层结构中存在金刚石纳米颗粒。使用 X 射线衍射（XRD）和扫描电子显微镜 – 能量分散 X 射线光谱（SEM–EDS）技术对层的相和元素组成进行了研究。获得的结果如图 6 和图 7 所示。

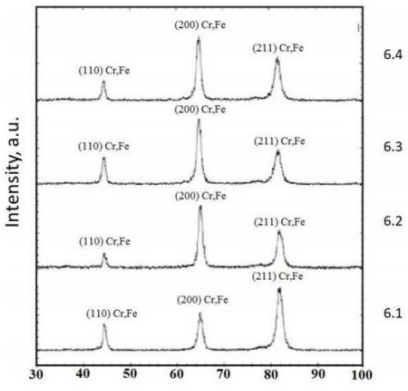


图 6. 沉积时间 45 分钟时电沉积的铬涂层的衍射图。

6.1 和 6.2 分别由电流密度为 40A/dm^2 和 60A/dm^2 的 C_{ND} = 0 的镀铬电解液获得；

6.3 和 6.4 分别从电流密度为 40A/dm2 和 60A/dm2 的 C_{ND} = 10g/l 的镀铬电解液中获得

图 6 显示了从不含金刚石纳米颗粒（6.1 和 6.2）且 C_{ND}=10 g/l（6.3 和 6.4）的镀铬电解液中获得的钢上铬涂层的衍射图。两种涂层的电流密度和沉积时间值相同：分别为 40 和 60 A/dm^2 以及 45 分钟。图 6 中的 X 射线衍射图采用 Bragg Brentano（B–B）技术拍摄。他们确定了层中铬的存在。在该层中未发现 ND 的衍射效应。X 射线衍射分析确定，未改性铬涂层（6.1 和 6.2）和复合涂层（6.3 和 6.4）在 2 θ =44° 、2 θ =64° 和 2 θ =82° 对应于衍射平面（110）、（200）和（211）的明确峰相同，用 SEM–EDS 技术研究了沿层厚的 Fe 和 C。获得的结果如图 7 所示。

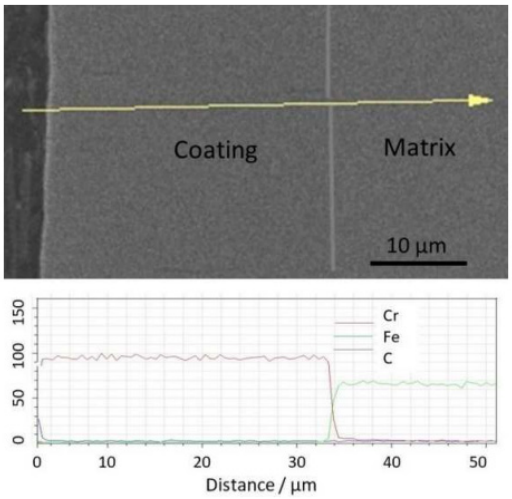


图 7.C_{ND}=40g/l 电解液电沉积铬涂层的元素分布

图 7 显示了从涂层上切下的金相样品的微观结构。在电流密度为 60A/dm^2、沉积时间为 45min 的条件下，使用 C_{ND}=40g/l 的电解液进行电解过程。Cr、Fe 和 C 的浓度（以质量 % 表示）沿涂层中的线分布。可以看出，铬含量沿整个涂层是高且恒定的。与基体相邻的区域中铬含量减少，而 Fe 含量增加。Cr 含量降低和 Fe 含量增加这两条曲线相交。在描绘涂层和基体之间边界的区域中，铬和铁含量的变化并不剧烈，这表明了两种金属之间键的扩散特性。涂层中的碳含量为零，在过渡区和钢中碳含量升高。没有证据表明 ND 参与铬涂层。

使用重量法研究了铬涂层在 3.5wt.%NaCl 水溶液和 35° C 温度下的耐蚀性。在盐溶液中的停留时间为 88 小时和 200 小时。通过质量损失（腐蚀试验前后的重量差异）确定耐腐蚀性。按样品的单位面积计算（mg/cm^2）。图 8 显示了根据质量损失法获得的结果。在相同的电镀参数值下制备铬涂层：电流密度 40 A/dm^2，电解过程持续时间 45 分钟，电解液温度 55℃。C_{ND} 值分别为 0、10、25 和 40g/l。

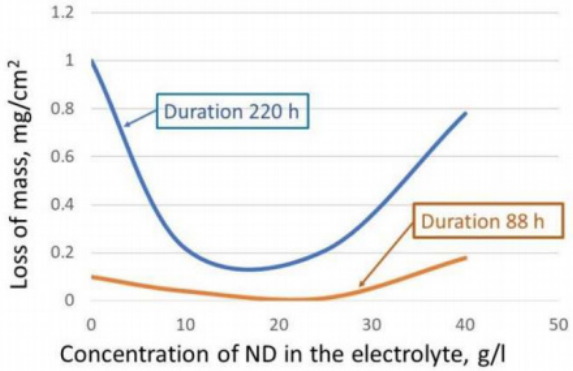


图 8. 铬涂层在 3.5wt%NaCl 水溶液中的耐腐蚀性与 C_{ND} 的关系。

耐腐蚀性随腐蚀溶液中持续时间的增加而降低。在 88h 的腐蚀溶液中，由 C_{ND} 高于 10g/l 的电解质获得的铬涂层在持续时间内的腐蚀几乎为零，在 CND 为 40g/l 时几乎没有增加。在 200 小时的腐蚀溶液中，由 CND 为 10 至 25g/l 的电解质获得的涂层的耐腐蚀性是未改性铬涂层的 4–5 倍。

4. 结论

1）获得了沉积在非合金中碳钢 45 上的经金刚石纳米颗粒修饰的电化学镀铬涂层。

2）铬涂层直接沉积在钢基体上，没有任何中间层。

3）在电化学浴的恒定组成和温度下，随着电镀电流密度、镀锌时间和电解液中金刚石纳米颗粒的浓度的增加，铬产量（沉积在阴极上的金属量）和 ND 铬涂层的厚度分别增加。

4）含 ND 的铬镀层的机械和化学财产随着电解液 C_{ND} 中金刚石纳米粒子浓度的增加而增加，其他镀锌参数的值保持不变。当 C_{ND}=40g/l 时，复合涂层的显微硬度是未改性铬涂层的 2 倍。与未改性的铬涂层相比，在 3.5wt.%NaCl 溶液中在腐蚀溶液中持续 200 小时的耐腐蚀性是从具有 10 至 25g/l C_{ND} 的电解质获得的铬涂层的 4 至 5 倍。

5）在一定浓度阈值以上，金刚石纳米颗粒会影响复合涂层的形成机制。当电解液中 ND 的浓度超过 25g/l 时，形成一个子层，该子层以目前未知的方式参与涂层的结构形成。

6）用金刚石纳米颗粒修饰钢上的铬涂层的效果是显著的，并揭示了金属和合金表面处理技术的新可能性。

参考文献

[1] Yordanov S., Stambolova I., Lakov L., Blaskov V., Jivov B., Alexandrova M., Valkanov S., Eliyas A., Sol–gel SiO_2 coatings doped with Nd_2O_3, Bulgarian Chemical Communications, Special Issue A, vol. 49, (2017), 29–32.

[2] Shenderova O., Dieter M., Nanocrystalline Diamonds, Willian Andrew Publishing, Norwich, N.Y., USA, (2006), 335–342.

[3] Dolmatov V., Burkat G., Myllymäki V. and Vehanen

A.,Electrochemical chromium-diamond coating, Journal of Superhard Materials, vol. 37, (2015), 82 - 100.

[4] Isakov V. P., Lyamkin A. I., Nikitin D. N., Salimova A. S. and Solntcev A. V., Structure and properties of chromium composite electrochemical coatings, Physical Chemistry of Surfaces and Protection of Materials (Fizikohimia Poverchnosti i Zaschtita Materialov), vol.46, No 5, (2010), 506- 509.

[5] Dolmatov V. Y., Fujimura T., Barkat G. K. and Veretennikova M. V., Preparation of wear-resistant chromium coatings using different types on nanodiamonds, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, vol. 42, No 11-12, (2003), 587-591.

[6] Mandlich N. V. and Dennis J. K., Codeposition of nanodiamonds with chromium, Metal Finishing, June, (2001), 117-121.

[7] Vityas P. A., Zhornik V. I., Shtemplyak R. G. and Kovaleva S. A., Influence of nanosized carbon additives on the structure, formation and tribological behavior of galvanic chrome coatings, Friction and Wear (Trenie i Iznos), vol. 30, No 2, (2009), 132-139.

[8] Tikhonov K. L., Barkat G. K., Dolmatov V. Y. and Orlova E. A., Use of diamond stock in chromium plating, Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 80, No 7, (2007), 1082- 1086.

[9] Barkat G. K., Dolmatov V. Y, Osawa E. and Orlova E. A., A study of properties of chromium diamonds coatings using nanodiamonds from various producers, Super Hard Materials (Sverkhtverdye Materialy), vol. 32, No 2, (2010), 43-59.

[10] Petkov V., Valov R., Witkowska M., Madej M., Cempura G., Sułowski M., Sintered steels coated with a chromium layer doped with diamond nanoparticles, Arch. Metall. Mater. vol.64, No 4, (2019), 1633-1638.

[11] Nguyen V. H., Hoang T. N., NguyenN. T., Kwon S. C., Joo M. K. and Lee Y., Cr/nanodiamonds composite plating with cobalt cation additive, Metals Society of China, 19, (2009), 975-978.

[12] Wang L., Gao Y., Xue Q., Liu H. and Xu T., Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings, Materials Science and Engineering, A 390 (2005), 313- 318.

[13] Addel A., Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy, Materials Science and Engineering, A, 474 (2008), 181-187.

[14] Gidikova N., Sulowski M., Madej M., Valov R., Petkov V., Mechanical properties of composite coatings of chromium and nanodiamonds on aluminum, MATEC Web of Conferences, 145, 05012, (2018), 1-2.

[15] Krueger A., The structure and reactivity of nanoscale diamonds, Journal of Materials Chemistry, 18, (2008), 1485-1492.

[16] Raty J. Y., Galli G., Bosted C., van Bauren T. W. and Terminello L. Y., Quantum confinement and fullerene like surface reconstruction in nanodiamonds, Phys.Rev.Lett., 90. 037401, (2003).