

初始镀铬层的基体溶解法研究

李怀学^{1,2}, 陈光南¹, 张国祥^{1,2}, 张坤¹, 罗耕星¹

(1. 中国科学院力学研究所表面改性实验室, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:利用基体溶解法通过高分辨扫描电镜(HRSEM)研究了钢基体激光淬火对初始镀铬层组织结构及形貌的影响。结果表明:初始镀铬层的形貌遗传了激光离散淬火基体的周期表面形貌,即激光完全相变硬化区、过渡区和原始基体;基体激光淬火不仅细化淬火区的晶粒、提高其硬度和耐蚀性,而且使激光淬火区上的初始镀铬层晶粒大大细化且排列非常致密。

关键词:镀铬层; 激光淬火; 基体溶解法

中图分类号: TG11.5; TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1009-6264(2006)02-0094-04



电镀铬涂层具有耐磨性好、硬度高,摩擦系数低、熔点高等优异的性能。但在高温、高压、强腐蚀及复杂的机械载荷工况下,镀铬层在服役过程中沿界面及其附近的区域过早的开裂或局部剥落的失效问题长期以来未能有效的解决^[1-5]。随着各种机械及武器等零部件对表面性能的要求越来越高,工况越来越苛刻,镀铬涂层的沿界面过早的开裂和局部剥落的问题更加突出。

为提高镀铬层在高温、高压、强腐蚀以及复杂的机械载荷工况下的抗剥落能力,钢基体激光淬火后镀铬复合技术被提出并成功地解决我国某型号镀铬身管寿命的长期不达标的关键技术难题,实验初步分析证实钢基体激光淬火使镀铬层的抗剥落能力大幅度地提高^[6,7]。

众所周知,初始镀层的微观组织结构及形貌对镀层的使用性能往往起着关键性作用;而初始镀层的组织结构主要由基体的表层组织结构及电镀工艺参数所决定^[8]。为揭示钢基体激光淬火提高镀铬层抵抗剥落的能力的机理,本文利用基体溶解法研究了激光离散淬火(激光光斑不搭接)基体对镀铬初始层的微观组织结构及形貌的影响。

1 实验材料及方法

基体材料为调质状态的 30CrNi2MoVA 钢。激光

淬火试样的规格为:40mm×40mm×15mm,采用额定功率为 500W 的 YAG 固体激光器,对试样激光离散淬火,其淬火工艺参数为:激光光斑大小约 0.5mm,功率密度为 10^{4-6} W/cm²,扫描速度为 2.7mm/s;试样切成 20mm×20mm×15mm 尺寸,然后去应力回火并进行被镀表面研磨和抛光。镀铬层采用商用的电镀铬工艺制备,它由底层的软铬和顶层的硬铬组成,其厚度大约分别为 20μm 和 150μm。激光淬火方式及镀铬涂层制备示意图见图 1。镀铬试样在 200℃ 保温 2h 进行去氢的处理。利用 2% (体积比)硝酸酒精腐蚀激光离散淬火钢基体表面,并研究其表层微观组织结构特征。

基体溶解法试样制备原理及方法:试样制备原理是根据镀铬层和钢基体不同的化学性质,利用化学试剂溶解去掉钢基体。利用线切割沿平行于试样镀铬表面的方向切下规格为 15mm×5mm×0.5mm 的薄片,并利用丙酮清洗掉薄片试样上的油脂;然后利用充足硝酸酒精溶液(体积比为 1:3)溶解去除薄片试样的钢基体,并利用超声波和酒精清洗试样;最后采用带用能谱分析仪的 S-750 高分辨扫描电镜观察去掉基体后的镀铬层背面(即与基体相连的镀铬层表面)的组织结构及形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 激光离散淬火基体的表面组织特征

图 2 显示了利用 2% (体积比)硝酸酒精腐蚀后激光离散淬火基体表面的微观组织特征;图 2(a)中标有 A、B 和 C 条带区域分别为基体激光完全相变硬化区、两条激光硬化间隔区和激光相变硬化带的过渡

收稿日期: 2005-07-27; 修订日期: 2005-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471087)

作者简介: 李怀学, (1977—), 男, 中国科学院力学研究所博士生, 主要从事材料表面改性研究, 电话: 010-62547527, E-mail: lhx1022@126.com。

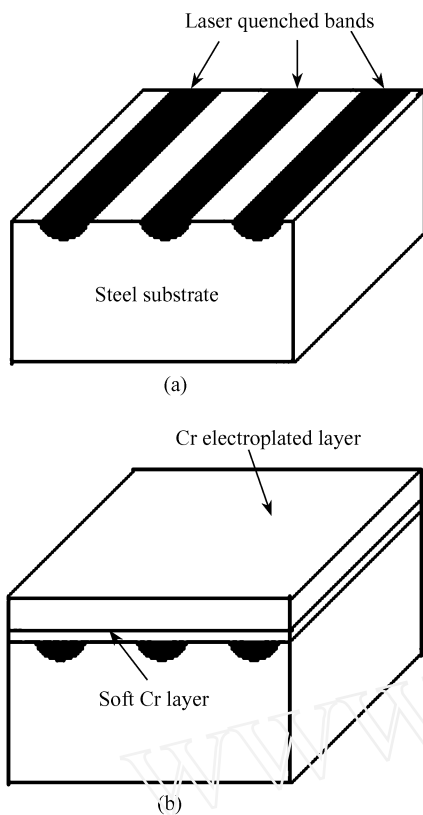


图 1 激光处理基体 (a) 及涂层制备 (b) 示意图
Fig. 1 Processing schematic of laser quenching (a) and chromium electroplating (b)

区;图 2(b)、(c)和(d) 分别为图 2(a)中 A、B 和 C 区的高放大倍数下典型的微观组织图片。从图 2(b)、(c)和(d)可知:由于激光光束的能量密度分布是高斯分布,基体激光相变硬化带的表层微观组织结构具有梯度分布,而且激光完全相变硬化带的晶粒比原始基体的晶粒细小的多;基体激光硬化过渡区的晶粒极不均匀;基体激光相变硬化带不同区域的微观组织的这种不均匀性,导致其不同区域具有不同的物理化学性质。激光离散淬火的基体表层将形成由激光完全相变硬化区、过渡区和原始基体组成的周期性微观组织及形貌。由图 2(b)和(c)可知基体激光完全相变硬化区是主要由极细小的碳化物和晶粒细小的板条马氏体组成;原始调质状态的钢基体主要由块状的回火索氏体和少量的贝氏体组成。

2.2 激光淬火基体/镀铬层横截面特点

图 3 显示镀铬层/激光离散淬火基体横截面的低倍 SEM 金相图片,其中月牙状的区域为钢基体的激光淬火带。由于激光光束的能量密度分布是高斯分布,月牙状的激光相变硬化区微观组织结构呈现梯度分布。另外图 3 中的 A、B 和 C 三个区域分别与图 2(a)中 A、B 和 C 三个区域相同,即基体激光完全相变硬化区、原始基体和过渡区。

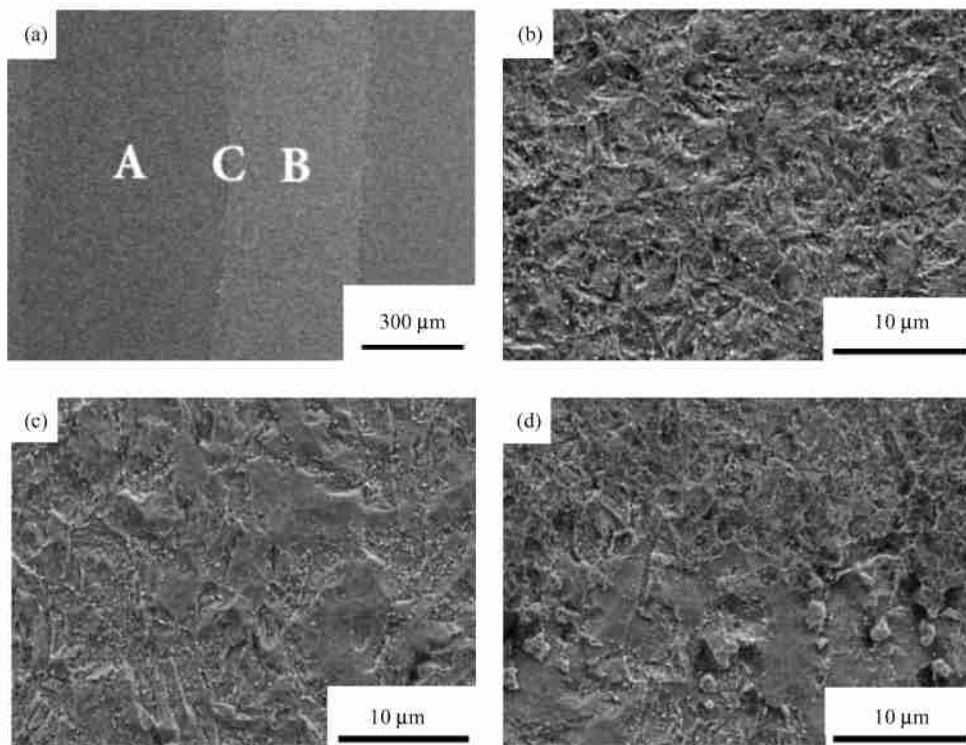


图 2 激光淬火基体的表层微观组织 (a) 低倍下;(b) - (d) 分别为图(a)中 A、B 和 C 区的高倍下微观组织
Fig. 2 SEM micrographs of surface microstructures of laser quenched steel substrate by chemical etching
(a) morphology of surface microstructure at low magnification;
(b) - (d) microstructures of A, B and C zone in (a) at higher magnification, respectively

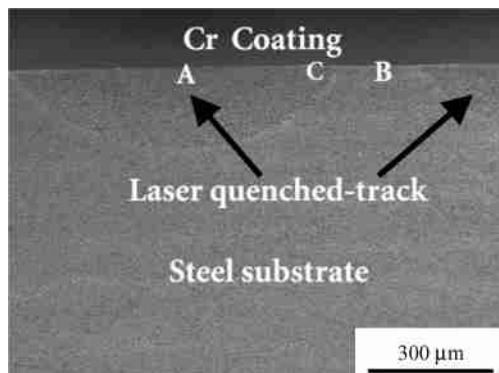


图 3 激光淬火基体/镀铬层的横截面

Fig. 3 SEM micrograph showing the cross sectional morphology of laser-quenched substrate and chromium plating layer

2.3 初始镀铬层的组织结构及形貌

图 4(a) 显示了去掉基体后镀铬层的背面形貌 (即初始镀铬层的形貌) 低放大倍数下 SEM 金相图片, 其中该图中的 A 条带区域和 B 条带区域分别与图 2(a) 和图 3 中的基体上激光完全相变硬化区 A 和

两条激光相变硬化带间隔区 B 相对应。另外, 图 4 中三条亮带与基体激光硬化带的过渡区相对应, 其中 C 亮带与在基体上激光完全相变硬化区 A 和两条激光相变硬化带间隔区 B 之间的过渡区 C 相对应。利用扫描电镜附带的能谱仪对图 4 中的选区进行能谱分析, 结果表明: Cr 的质量分数在 95% 以上, 这证明镀铬层上的钢基体几乎全部溶解掉, 因为镀铬层中含有如 C 等其他少量杂质元素。根据加工示意图 1 和激光离散淬火基体表面的微观组织图 2, 从图 4 中可以得出: 初始镀铬层的形貌遗传了激光淬火基体所形成的周期性表面形貌, 而且可以得出基体表面的微观组织结构及形貌对镀铬初始层微观组织结构及形貌产生决定性的影响, 这是因为镀铬层在相同的电镀工艺条件下制备的。另外, 初始镀铬层的三个区域比化学腐蚀法观察到的激光离散淬火基体表面的三个区域更明显, 这是由于在镀铬前对激光离散淬火基体表面进行阳极活化处理所导致的。因为激光离散淬火的基体表层由激光完全相变硬化区、过渡区和原始基体

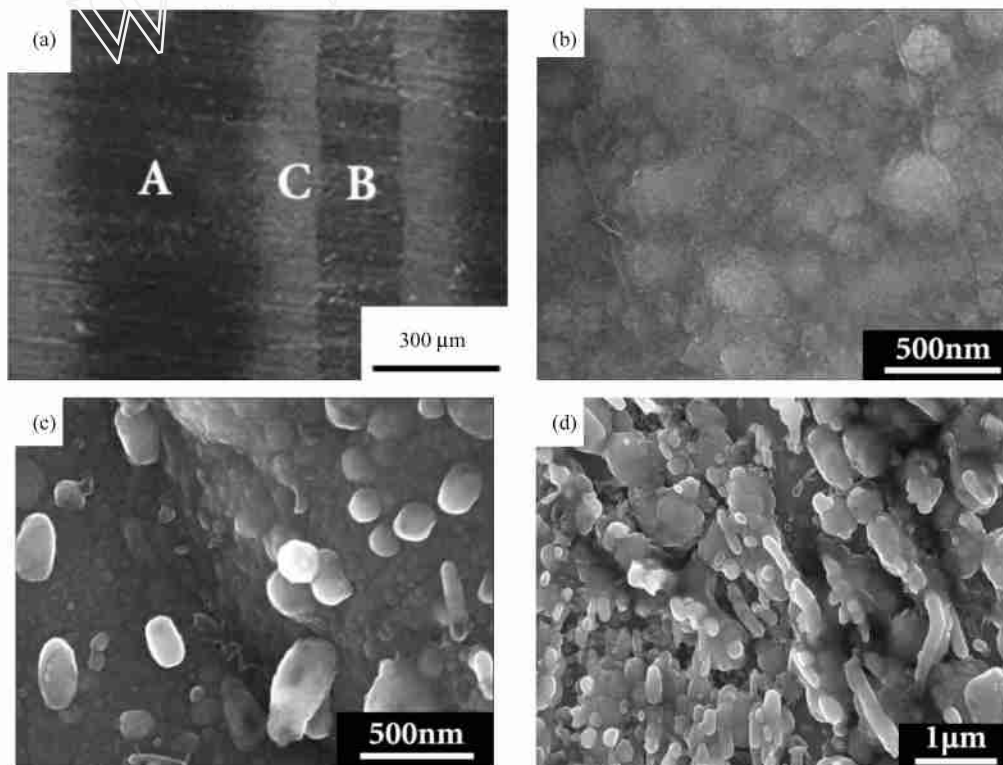


图 4 去掉基体后镀铬层的背面形貌 SEM 图片

(a) 低倍下; (b), (c) 和 (d) 分别为图 (a) 中 A, B 和 C 区的高倍下微观组织形貌

Fig. 4 SEM micrographs showing the surface morphologies of the chromium electroplated layer after dissolving substrate away

(a) macrographic surface morphologies of the chromium electroplated layer;

(b), (c) and (d) HRSEM photographs the of strip-like zone marked with A, B and C in (a), respectively

组成,这三个区域的微观组织结构具有极大的差异,其物理化学性质差别极大,当镀铬前对基体表面进行酸洗和阳极活化处理时,基体表层的激光完全相变硬化区、过渡区和原始基体三个区域充分显露出来,从而初始镀铬层就形成明显不同的三个区域。

为进一步区分基体不同微观组织结构对镀铬层微观组织结构的影响,分别对图 4 中 A、B 和 C 三个典型的区域利用高分辨扫描电镜进行了研究,图 4 (b)、(c) 和 (d) 为图 4(a) 中 A、B 和 C 区典型的高放大倍数镀铬初始层的微观组织结构及形貌图片。

图 4 (b) 显示基体激光完全淬火区上的初始镀铬层晶粒极其细小且排列致密,经统计其晶粒平均大小在 8 - 12nm 范围内,而且镀铬初始层的表面非常平整。这是因为激光淬火不仅细化基体激光淬火区的晶粒,提高其硬度和耐腐蚀性,而且使激光淬火区形成大量的微观缺陷如位错。由于基体激光淬火区的耐腐蚀性好,在镀铬前的预处理如酸洗以及阳极处理等,基体激光淬火区不易被腐蚀,其表面在预处理后仍非常平整,从而导致镀铬初始层的表面非常平整;基体激光淬火区的大量的微观缺陷如位错等不仅对激光相变硬化区起强化作用,而且可为后来的铬原子的电结晶提供大量的形核核心,大大细化了镀铬初始层的晶粒。由这种类型的微观组织结构组成的初始镀铬层将具有较高的界面结合强度,从而提高镀铬层的抗剥落能力。

图 4(c) 显示两条激光淬火带间隔区的中间上镀铬初始层(图 4(a) 中的 B 区)的高放大倍数下微观组织结构及形貌图,经统计该区的初始镀铬层的晶粒平均大小在 30 - 50nm 范围内,而且该初始镀铬层具有许多微坑。这是因为原始基体的耐腐蚀性比激光完

全相变硬化区的耐腐蚀性较差,原始基体的晶粒比激光完全相变硬化区的晶粒粗大(见图 2(b) - (c)),镀铬前的预处理如酸洗和阳极处理等使得该区基体的表层形成许多微坑,当铬原子在其表面沉积后,铬原子将逐渐填满基体上的这些微坑,这样在基体/镀铬层界面处形成由铬原子和铁原子组成的过渡层。由于铬原子和铁原子不同的物理化学性能,在离子刻蚀时将会显示出来,从而形成所谓“过渡层”^[7]。

图 4(d) 显示了基体激光相变硬化过渡区上的初始镀铬层的微观组织结构及形貌特征。从图 4(d) 中可以看出:基体激光相变硬化过渡区上的初始镀铬层的晶粒大小极不均匀,晶粒排列较稀疏。这是因为基体激光相变硬化过渡区的微观组织结构极不均匀(见图 2(d)),导致各处的材料物理化学性质差别较大,镀铬前的预处理如酸洗和阳极处理在基体激光相变硬化过渡区形成大小不一的许多微坑,当铬原子在其表面上沉积后,镀铬初始层的颗粒尺寸大小不一,晶粒排列不致密。

3 结论

1) 基体表面微观组织结构及状态对初始镀铬层的组织结构及形貌影响极大,根据基体和镀层的不同化学性质,基体溶解法可有效揭示基体表面不同微观组织结构对初始镀层的微观组织及形貌的影响;

2) 基体激光淬火不仅细化淬火区的晶粒、提高其硬度和耐蚀性,而且可使激光淬火区上的初始镀铬层晶粒得到细化且排列非常致密;初始镀铬层的结构形貌遗传了基体表面由激光离散淬火所导致的周期性结构形貌(即激光完全相变硬化区、过渡区和原始基体)。

参 考 文 献

- [1] Sopok S, Rickard C, Dunn S. Thermal-chemical-mechanical gun bore erosion of an advanced artillery system part one: theories and mechanisms[J]. Wear, 2005, 258: 659 - 670.
- [2] Sopok S, Rickard C, Dunn S. Thermal-chemical-mechanical gun bore erosion of an advanced artillery system part two: modeling and predictions[J]. Wear, 2005, 258: 671 - 683.
- [3] Lawton B. Thermo-chemical erosion in gun barrel[J]. Wear, 2001, 251: 827 - 828.
- [4] Paul J Cote, Christopher Richard. Gas-metal reaction products in the erosion of chromium-plated gun bores[J]. Wear, 2001, 24: 17 - 25.
- [5] Turley D M. Erosion of a chromium-plated tank gun barrel[J]. Wear, 189, 131: 135 - 150.
- [6] 陈光南, 武晓雷, 罗耕星, 等. 管状工件内表面激光强化方法与装置[P]. 中国. ZL99116728. 7.
- [7] 陈光南, 罗耕星, 张 坤, 等. 提高镀铬身管寿命的激光强化新方法[J]. 兵工学报(增刊), 2003, 12: 6 - 10.
Chen Guang-nan, Luo Geng-xing, Zhang Kun, et al. A new laser strengthening method to improve the service life of electroplated chromium tubes[J]. Acta Armamentaria (supplement), 2003, 12: 6 - 10.
- [8] 黄子勋, 吴纯素. 电镀理论[M]. 北京: 中国农业机械出版社, 1982: 76.

Abstract: The influence of thermal shock on bending strength, fracture toughness and hardness of 3540 and 3475 cemented carbide was investigated. The results show that, with increasing of the number of thermal shock, flexural strength and fracture toughness of the cemented carbides increase firstly and then decrease, and their hardness decrease. This is ascribed to the combined effects of the restraint of fcc hcp phase transformation due to quenching, solid solution strengthening of bonding phases, increasing of mean free path of phase, and thermal stress of thermal shock. After thermal shock the roughness of fracture surface of 3540 and 3475 cemented carbides decrease, and their pores and intergranular crack increase. Oxidation occurs on the surface of alloys after thermal shock, resulting in the formation of loose oxidation layer. The oxidation resistance of 3540 cemented carbide is better than that of 3475 alloy. It is observed that the carbon in carbon gathering regions diffused resulting in the formation of pores and small cracks at WC/Co interface.

Key words: cemented carbide; thermal shock; flexural strength; fracture toughness

Structural and property studies on multilayer Ti/TiB₂ coatings

Panich Nurot¹, SUN Yong² (1. School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798; 2. School of Engineering and Technology, Faculty of Computer Science and Engineering, De Montfort University, UK)

Trans Mater Heat Treat, 2006, 27(2): 88~93, figs 7, tabs 2, refs 12.

Abstract: This study addresses the development of multilayer Ti/TiB₂ coatings on high speed steel substrate with the aim to improve the mechanical integrity of the coating-substrate system. Multilayer Ti/TiB₂ coatings were deposited on high speed steel (HSS) substrate by magnetron sputtering. The multilayer coating systems were evaluated with respect to the properties of the coatings such as structure, fractured cross-section, surface roughness, hardness, modulus and coating adhesion. It is found that these properties are significantly affected by the number of alternate Ti/TiB₂ layers of the coatings. With increasing number of layers from 2 to 12, the texture of the TiB₂ coating changes from (001) to random orientation, the coating surface roughness increases, and the coating hardness remains relatively constant until the number of layers reaches 12, which leads to a significant reduction in coating hardness. More importantly, the adhesion strength of TiB₂ coating to HSS substrate can be significantly enhanced in the multilayer system, and by a proper combination of alternate Ti and TiB₂ layers, an optimal enhancement in adhesion can be achieved. The effects of alternate layers on other structural and property features of the resultant coatings are also discussed.

Key words: titanium diboride coating; multilayer; magnetron

sputtering; hardness; adhesion

Study of the initial electroplated chromium layer by substrate dissolving away

LI Huai-xue^{1,2}, CHEN Guang-nan¹, ZHANG Guo-xiang^{1,2}, ZHANG Kun¹, LUO Geng-xing¹ (1. Surface Modification Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Trans Mater Heat Treat, 2006, 27(2): 94~97, figs 4, tabs 0, refs 8.

Abstract: The microstructure and morphology of the initial chromium layer deposited on laser discrete-quenched steel substrate were investigated with a high resolution scanning electron microscope (HRSEM) by substrate-dissolving-away method. The results show that the morphology of the initial electroplated chromium layer inherits the surface morphology of laser discrete-quenched steel substrate, which consists of laser hardened zone, transition zone and original steel substrate. Laser-quenching not only refines the crystal grains of quenched region in substrate and improves its hardness and corrosion resistance, but also makes the initial crystal grains of chromium layer electroplated on laser-quenched zone of the substrate get extremely finer and arrange more compact.

Key words: chromium plating; laser quenching; substrate-dissolving-away

Study on corrosion resistance of bright annealing treated 304 stainless steel in NaCl solutions

QIN Li-yan^{1,3}, SONG Shi-zhe^{1,2}, ZHANG Shou-lu³ (1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Shenyang 110016, China; 3. Technology Center of Taiyuan Iron and Steel Group Co Ltd, Taiyuan 030001, China)

Trans Mater Heat Treat, 2006, 27(2): 98~102, figs 8, tabs 1, refs 11.

Abstract: The corrosion resistance of 304 bright-annealing stainless steels in NaCl solutions of 0.01~0.6mol/L was investigated by means of different electrochemical measurement methods, such as stable polarization curves, potentiostatic open-circuit relaxation curves and electrochemical noise. The results show that the pitting breakdown potential E_p of stainless steel exhibits a linear relation with logarithm of Cl⁻ concentrations. In the solutions with same Cl⁻ concentration, E_p of bright-annealing stainless steel is about 400~600mV more positive than that of abraded one. It can be also concluded from the results of potentiostatic open-circuit relaxation test and electrochemical noise measurement that bright-annealing treatment can distinctly improve stability of passive film hence ameliorate the pitting performance of 304 stainless steel in NaCl solutions.