

热处理对电沉积纳米晶铬镀层 微观结构及耐蚀性的影响

王心悦, 王吉会, 高志明, 夏大海, 胡文彬

(天津大学 材料科学与工程学院 天津市材料复合与功能化重点实验室, 天津 300350)

摘要: **目的** 改善 H13 钢表面纳米晶 Cr 镀层的微观结构和耐腐蚀性能。**方法** 利用电沉积技术在 H13 钢表面制备纳米晶 Cr 镀层, 并通过调整热处理工艺调控 Cr 镀层的结构和性能。通过扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 和 X 射线衍射仪 (XRD)、维氏显微硬度计和中性盐雾试验 (NSS) 研究了不同热处理工艺下 Cr 镀层的表面形貌、粗糙度、相结构、硬度及耐蚀性。**结果** 采用电沉积技术成功在 H13 钢表面制备出体心立方结构的纳米晶铬镀层, 其晶粒和微裂纹尺寸随着热处理温度 (200~600 °C) 和保温时间 (1~2 h) 的增加而增大。当热处理温度达到 400 °C 时, 镀层表面检测到 Cr₂O₃ 氧化层, 并随着热处理温度和保温时间的增加, 氧化程度逐渐增大。此外, Cr 镀层硬度随着热处理温度和保温时间的增加而逐渐降低。在 600 °C 下保温 2 h 后, 镀层硬度为 (499.8±9.3)HV_{0.2}, 与镀态 ((749.0±13.2)HV_{0.2}) 相比, 大约下降了 33%。然而, 经 500 °C 和 600 °C 热处理的镀层具有最好的耐蚀性能, 盐雾试验后, 镀层表面未见明显腐蚀缺陷, 保护评级为 10 级。**结论** 随着热处理温度和保温时间的增加, 镀层晶粒变大, 表面氧化程度加剧, 耐蚀性能显著增强。

关键词: Cr 镀层; 电沉积; 热处理; 组织结构; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0059-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.007

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Corrosion Resistance of Electrodeposited Nanocrystalline Chromium Coating

WANG Xin-yue, WANG Ji-hui, GAO Zhi-ming, XIA Da-hai, HU Wen-bin

(Tianjin Key Laboratory of Composite & Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the microstructure and corrosion resistance of nanocrystalline chromium coating on H13 steel. Nanocrystalline chromium coating was prepared on H13 steel by electrodeposition technique. Heat treatment was applied to control the microstructure and corrosion resistance of coating. The surface morphology, roughness, phase structure,

收稿日期: 2019-08-13; 修订日期: 2019-11-02

Received: 2019-08-13; Revised: 2019-11-02

基金项目: 天津市支撑计划项目 (16YFZCGX00100); 天津市科技计划项目 (18YFZCGX00050); 国家自然科学基金 (51671144, 51871164); 山东省泰山产业领军人才工程项目 (SF1503302301)

Fund: Supported by the Supporting Plan Project of Tianjin City (16YFZCGX00100), Science and Technology Plan Project of Tianjin City (18YFZCGX00050), National Natural Science Foundation of China (51671144, 51871164), Shandong Taishan Industry Leading Talents Project (SF1503302301)

作者简介: 王心悦 (1989—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WANG Xin-yue (1989—), Male, Doctor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 高志明 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀电化学。邮箱: gaozhiming@tju.edu.cn

Corresponding author: GAO Zhi-ming (1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion electrochemistry. E-mail: gaozhiming@tju.edu.cn

microhardness and corrosion resistance of the chromium coating were investigated by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscope (AFM), X-ray diffractometer (XRD), Vickers microhardness tester and neutral salt spray test (NSS), respectively. Nanocrystalline chromium coating with body-centered cubic structure was successfully prepared on the surface of H13 steel by electrodeposition technique. The size of grains and microcracks increased with the increase of heat treatment temperature (200~600 °C) and duration (1~2 h). When the heat treatment temperature reached 400 °C, Cr₂O₃ oxide layer was detected on the surface of Cr coating, and the degree of oxidation increased with the increase of the heat treatment temperature and duration. In addition, the hardness of Cr coating decreased with the increase of heat treatment temperature and duration. After the heat treatment at 600 °C for 2 h, the microhardness of the coating was about (499.8±9.3)HV_{0.2}, which decreased by 33% compared with that of the as-plated coating ((749.0±13.2)HV_{0.2}). However, the coatings with the best corrosion resistance were obtained after heat treatment at 500 °C and 600 °C and no obvious corrosion defects were found on the coating after salt spray test, and the protection rating was 10. With the increase of heat treatment temperature and duration, the grain size and the degree of the surface oxidation increase, thereby enhancing the corrosion resistance of the coating.

KEY WORDS: Cr coating; electrodeposition; heat treatment; microstructure; corrosion resistance

H13 钢因具有较高的强度、韧性、耐磨性等常被用于轧辊、芯棒等模具的制造。这些模具在服役过程中容易产生严重的磨损和腐蚀等损伤,故在其表面沉积高硬度、耐磨、耐蚀的金属或合金层,得到了研究者的广泛关注。Cr 镀层表面美观,且具有较高的硬度及优异的耐磨性、耐热性和耐蚀性,被广泛应用于模具制造、汽车、航空、航海等领域。Mello 等^[1]在轧辊材料表面电沉积硬铬镀层,其耐磨性得到显著提高。Bayramoglu 等^[2]为提高黄铜材料的耐蚀性和耐磨性,采用直流电镀技术在黄铜表面制备了 Cr 镀层,并利用响应面-中心复合设计法,研究了镀液组成和工艺参数对镀层厚度和光亮度的影响。Imaz 等^[3]比较了直流电镀和脉冲电镀技术对 AISI 1010 碳钢表面 Cr 镀层在氯离子溶液中耐蚀性的影响,结果表明,采用脉冲电镀技术得到的 Cr 镀层耐蚀性更好。

然而,传统镀铬液中含有毒性较大的六价铬,长时间接触,对环境和人体危害严重,这一直是国内外研究者迫切需要解决的问题。目前有些研究者已经在尝试代六价铬镀层的制备,例如三价铬电镀^[4-6]、合金镀层^[7-8]、金属或合金基复合镀层^[9-12]等,但结果并不乐观。这些制备方法不仅导致了生产成本的增加,而且得到的镀层的使用性能也在一定程度上低于六价铬镀层。所以,尽管六价铬镀液对环境的污染较大,但因其优异的性能,取代六价铬电镀将是一个漫长的过程。

在六价铬电镀过程中,阴极表面副反应严重,使得阴极电流效率极低^[13]。副反应产生的氢一部分以氢气的形式逸出镀层表面,另一部分以氢原子的形式“渗入”基体和镀层内部,增大基体和镀层的内应力,镀层的脆性增加,进而降低了 Cr 镀层的使用寿命。研究指出^[14],热处理能够使“渗入”基体和镀层内部的氢原子和内应力得到释放,改变镀层的组织结构和力学性能。当热处理温度低于 700 °C 时,镀层内应力释放,表面微裂纹尺寸增加,硬度和耐磨性随热处理

温度的增加而降低。当热处理温度高于 700 °C 时,由于镀层表面晶粒长大,微裂纹尺寸减小,提高了镀层的硬度和耐磨性,但过高的热处理温度对基体金属的性能产生了不利的影响,故 Cr 镀层热处理温度不宜过高。在服役过程中,Cr 镀层不仅需要较高的硬度、耐磨性和较低的脆性,还需要具备优异的耐蚀性。热处理工艺调控了 Cr 镀层的力学性能,但对耐蚀性的影响还未解释清楚。本文采用直流电镀技术在 H13 钢表面制备硬 Cr 镀层,研究不同热处理工艺对镀层微观结构、硬度及耐蚀性的影响。

1 试验

1.1 镀层制备及热处理工艺

本研究以 20 mm×15 mm×3 mm 的 H13 钢作阴极,具体成分如表 1 所示。阳极为含 7% 铈的铅铈合金。阴极前处理工艺流程:砂纸打磨(400#、800#、1200#、1500#、2000#依次进行)→蒸馏水洗→除油(10% NaOH 浸泡 10 min)→蒸馏水洗→酸洗(15% 盐酸浸泡 30 s)→蒸馏水洗→无水乙醇脱水→干燥备用。阳极前处理工艺流程:砂纸打磨(400#、800#、1200#依次进行)→蒸馏水洗→除油及氧化层(10% NaOH 浸泡 20 min)→蒸馏水洗→无水乙醇脱水→干燥备用。

表 1 H13 钢化学成分
Tab.1 Chemical composition of H13 steel

									%
C	Si	Mn	Cr	Mo	V	P	S	Fe	
0.32	0.87	0.32	5.32	1.32	0.88	0.016	<0.001	Bal.	

采用 SMD-60P 型多组换向脉冲电镀电源进行双阳极镀铬,镀液组成及工艺条件为:250 g/L CrO₃, 10 g/L K₂SiF₆, 1 g/L SrSO₄, 电流密度 90 A/dm², 镀

液温度 65 °C, 电镀时间 30 min, 阴阳面积比 1 : 2, 阴阳极距离 2 cm。制备的 Cr 镀层厚度大约为 46.89 μm , 阴极电流效率大约为 22.36%。然后试样随炉升温至 200、300、400、500、600 °C, 分别保温 1 h 和 2 h, 升温速率为 10 °C/min, 空冷后用无水乙醇清洗表面, 干燥备用。

1.2 测试方法

采用 S-4800 型场发射扫描电镜 (SEM) 和 SU1510 型钨灯丝扫描电镜分析镀层的表面形貌。采用 Agilent 5500 型原子力显微镜 (AFM) 表征 Cr 镀层表面粗糙度。采用 Brook D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征镀层的相结构, Cu K α 辐射, $\lambda=0.1542\text{ nm}$, 扫描速率为 0.02 (°)/s。采用接触角测量仪研究不同热处理条件下, 镀层与 5% NaCl 溶液的接触角。利用 MH-6L 型维氏显微硬度计研究 Cr 镀层的显微硬度, 200 g 加载 15 s。参照 GB/T 10125—1997《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》标准, 在 MNFS-1 型模拟加速腐蚀试验箱中进行腐蚀性能测试, 腐蚀介质为 5% NaCl 溶液, pH 为 6.5~7.2, 连续喷雾, 每 80 cm² 的喷雾量为 1~2 mL/h, 温度为 (35±2) °C。试样有效面积为 15 mm×15 mm, 其他部位用热熔胶进行封闭。试验 96 h 后, 按 GB/T 6461—2002《金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》, 对腐蚀后试样表面进行保护评级, 并分析其腐蚀产物结构及组成。

2 结果及分析

2.1 镀态 Cr 层的微观结构

图 1 为镀态 Cr 层的表面形貌、粗糙度和物相结构。从图 1 可以看出, 此电镀工艺下得到的 Cr 镀层表面细致平整, 平均粗糙度仅为 222.5 nm。同时表面均匀分布着氢气逸出导致的微孔结构以及镀层内部拉应力过大引起的微裂纹。这有利于轧辊或芯棒等模具服役过程中润滑介质的储存, 提高模具表面镀层的耐磨性。从 XRD 谱可以看出, 在 $2\theta=44.4^\circ$ 、 64.6° 、 81.7° 位置上出现了三个明显的衍射峰, 分别对应 (110)、(200) 和 (211) 晶面, 表明 Cr 镀层由体心立方结构的纯铬组成, 对应 PDF 卡片 06-0694。此外, XRD 谱中三个衍射峰的宽度较大、强度较小, 这可能是由于晶粒尺寸较小造成的^[15]。根据 Scherrer 方程^[16]计算晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中, D 为晶粒尺寸 (nm); K 为 Scherrer 常数 (0.89); λ 为 X 射线的波长 (0.154 06 nm); β 为衍射峰的半高宽 (rad); θ 为衍射角 (°)。Cr 镀层的晶粒尺寸与 β 成反比。经计算, 衍射峰强度最高的 (200) 晶面所对应的晶粒尺寸仅为 13.1 nm。故镀态 Cr 层由体心立方结构的纳米晶组成。

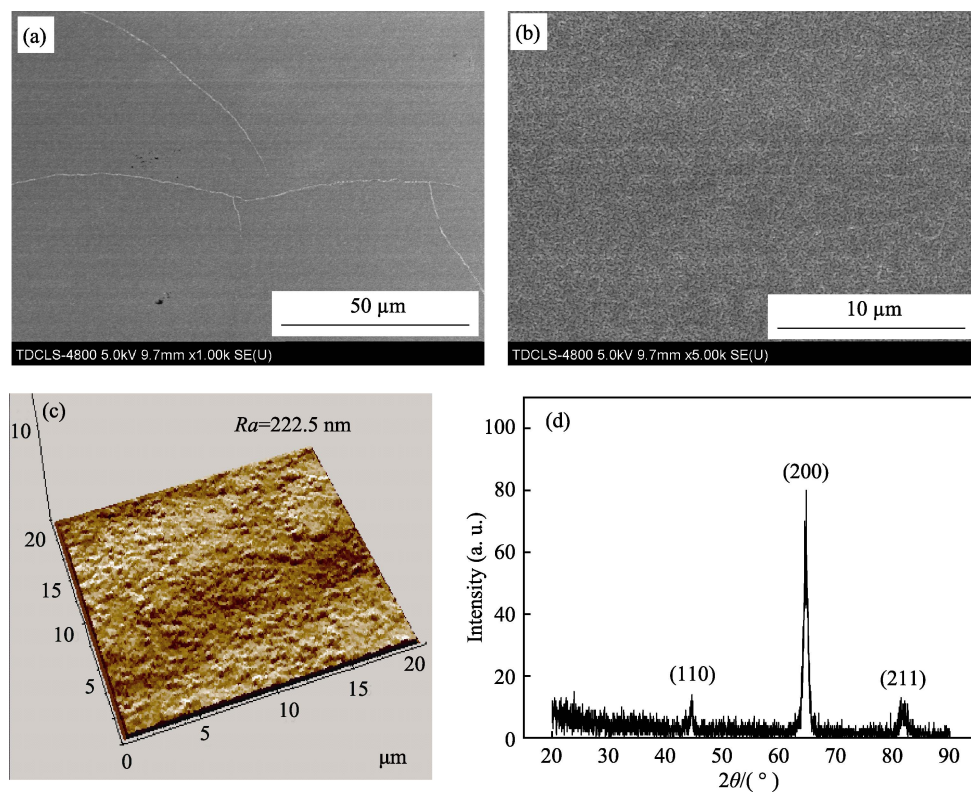


图 1 镀态 Cr 层的表面形貌、粗糙度和物相结构

Fig.1 Surface morphologies (a,b), roughness (c) and phase structure (d) of as-plated Cr coating

2.2 热处理对 Cr 镀层微观结构的影响

图 2 为经不同热处理工艺后 Cr 镀层的表面形貌。由图 2 可知,与镀态 Cr 层相比,随着热处理温度 and 时间的增加,镀层表面变得粗糙。这可能是因为升高热处理温度或延长保温时间,镀层中的氢逐渐被排出,内应力得以释放,引起镀层开裂并扩展,镀层表面微裂纹尺寸增加,从而导致镀层表面粗糙度增加。此外,镀层的晶粒尺寸随着热处理温度 and 时间的增加

而逐渐增大也是镀层表面粗化的一个主要原因。XRD 分析(图 3)结果显示,热处理温度为 200~300 °C 时,XRD 谱中只在 $2\theta=44.4^\circ$ 、 64.6° 、 81.7° 位置上出现衍射峰,分别对应(110)、(200)、(211)晶面,与镀态 Cr 层的结构一致,仅由体心立方结构的纳米晶组成。但是,随着热处理温度 and 时间的增加,衍射峰宽度减小,强度增加,这可能是 Cr 晶粒长大的结果^[16]。不同热处理工艺下镀层在(200)晶面上的晶粒尺寸如表 2 所示。

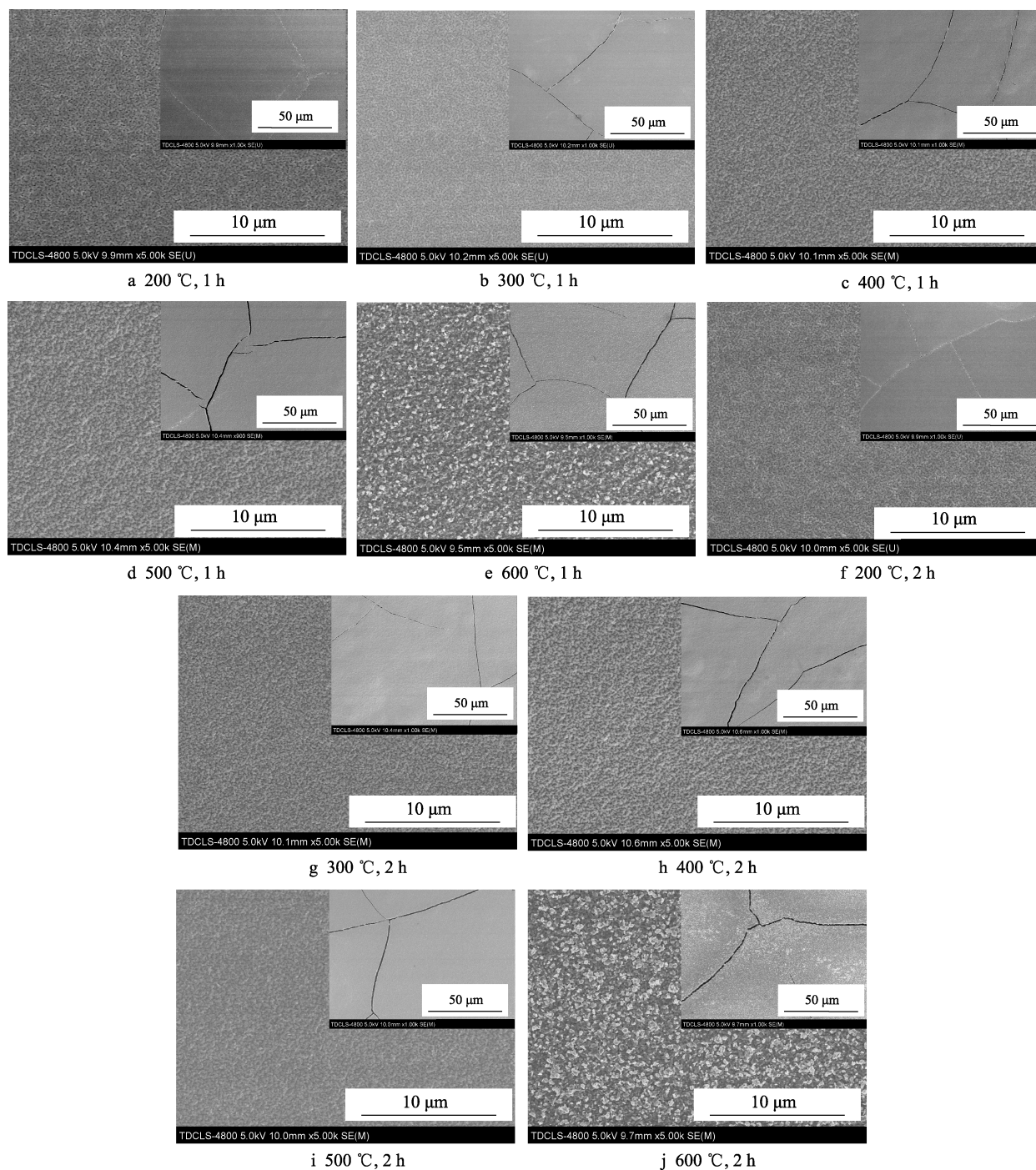


图 2 不同热处理工艺下 Cr 镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Cr coatings under different heat treatment conditions

除此之外，从图 2 还可以看出，当热处理温度增加到 400~600 ℃时，镀层表面观察到不同含量的白色颗粒状物质（红色圈内），并随着热处理温度和时间的增加而增多。根据 EDS 分析结果显示，白色颗粒的氧含量较高（图 4），推测这些白色颗粒可能是铬的某种氧化物。从 XRD 衍射谱（图 3）可以看出，当温度升高到 400 ℃并保温 1 h 时，XRD 谱

中除了出现上述三个纯铬衍射峰外，在 $2\theta=33.6^\circ$ 位置出现了 Cr_2O_3 相的衍射峰，对应(104)晶面（PDF#38-1479）。继续增加热处理温度和保温时间， Cr_2O_3 相对应的衍射峰增多，并随着热处理时间的延长，衍射峰强增大，表明 Cr_2O_3 相含量增加。综上所述，400~600 ℃热处理后，镀层表面的白色颗粒状物质是 Cr_2O_3 。

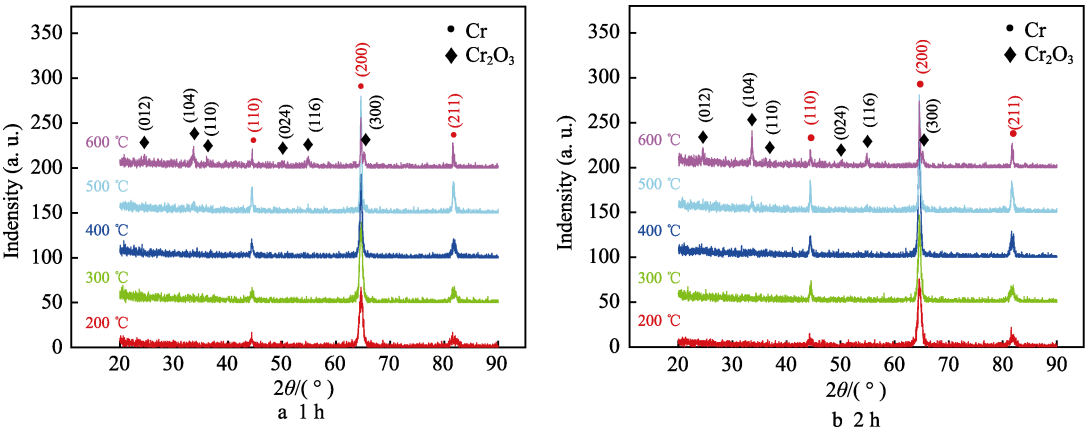


图 3 不同热处理工艺下 Cr 镀层的 XRD 谱
Fig.3 XRD spectra of Cr coatings under different heat treatment conditions

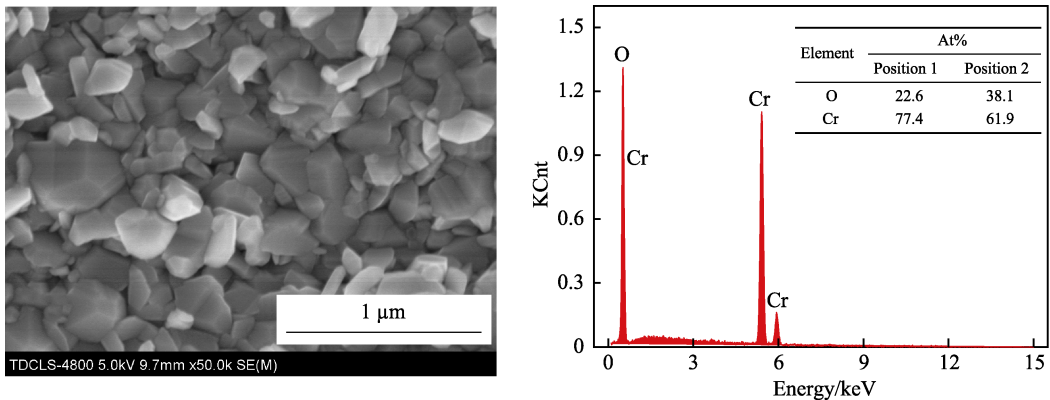


图 4 600 ℃热处理 1 h 后 Cr 镀层的 EDS 分析
Fig.4 EDS analysis of Cr coating after heat treatment at 600 ℃ for 1 h

表 2 不同热处理工艺下镀层在(200)晶面上的晶粒尺寸
Tab.2 Grain sizes of coatings on (200) crystal face under different heat treatment conditions

Duration/h	Grain size/nm				
	200 ℃	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃
1	15.1	21.4	25.7	32.3	54.3
2	16.2	23.2	26.9	33.8	55.7

2.3 热处理对 Cr 镀层显微硬度的影响

不同热工艺处理后 Cr 镀层的显微硬度值如图 5 所示。从图 5 可以看出，镀态 Cr 层的硬度大约为 (749.0 ± 13.2) $\text{HV}_{0.2}$ 。热处理后，镀层的显微硬度随温度和保温时间的增而显著降低。在 650 ℃保温 2 h

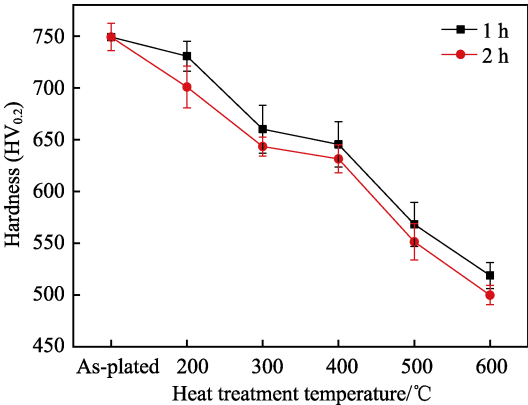


图 5 不同热处理工艺下 Cr 镀层的硬度
Fig.5 Microhardness of Cr coatings under different heat treatment conditions

后, 镀层的硬度最小, 约为 $(499.8 \pm 9.3) \text{HV}_{0.2}$, 与镀态相比, 大约下降了 33%。由图 1 可知, 镀态铬层由体心立方结构的纳米晶组成, 但实际上在六价铬镀层中夹杂着少量的氢, 这些氢引起的晶格畸变使得 Cr 镀层具有较高的硬度^[17]。随着热处理温度和时间增加, 电镀过程中“渗入”镀层表面和内部的氢会很快析出, 内应力得到释放, 引起镀层开裂并扩展, 导致了镀层整体硬度下降^[18]。除此之外, 随着热处理温度和保温时间的增加, 镀层晶粒尺寸持续增加, 晶界逐渐减少, 对晶体位错运动的阻碍减弱, 进一步导致了镀层硬度的降低^[19-20]。

2.4 热处理对 Cr 镀层耐蚀性的影响

2.4.1 中性盐雾 (NSS) 试验结果

采用中性盐雾试验研究了 Cr 镀层的耐蚀性, 腐蚀前后镀层外观如表 3 所示。由表 3 可知, 热处理温度在 300 °C 以下时, 镀层外观与镀态时基本一致, 表现出很好的耐热性。当温度升高到 400 °C 时, 镀层表面略有变黄, 升高热处理温度或延长保温时间, 表面黄色逐渐加深。600 °C 热处理后, 镀层表面由黄色变为暗绿色。由图 3 和图 4 可知, 当热处理温度在 400 °C 以上时, 镀层表面氧含量增加, 生成 Cr_2O_3 保护膜。热处理后 Cr 镀层表面颜色变化, 可能是由于热处理温度和保温时间的增加, 导致了镀层表面氧化程度加剧引起的。

经盐雾腐蚀 96 h 后, 热处理温度在 300 °C 及以下的镀层, 表面出现明显的锈迹。400 °C 时, 锈迹明显减少。而热处理温度超过 400 °C 时, 镀层腐蚀前后外观未发现明显变化, 表现出更高的耐蚀性。参照 GB/T 6461—2002 《金属基体上金属和其他无机覆盖

层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》, 估算腐蚀的面积 (A), 并对镀层进行保护评级 (R_p), 结果如表 4 所示。热处理温度为 200~300 °C 时, 镀层表面锈层覆盖面积较镀态 Cr 层显著增加, 这是因为热处理使电镀过程中“渗入”镀层中的氢被排出, 内应力释放, 引起镀层开裂并扩展, 使得镀层表面微裂纹尺寸和数量增加, 腐蚀介质通过微裂纹与基体接触, 导致腐蚀加重, 镀层对基体的保护作用减弱^[21], 保护评级 ≤ 1 级。400 °C 保温 1 h 和 2 h 后, 保护评级增加到 6 级和 7 级。进一步升高温度或延长保温时间, 镀层表面未见明显腐蚀缺陷, 保护评级为 10 级, 表现出优异的耐蚀性。首先, 随着热处理温度和保温时间的增加, 镀层晶粒尺寸显著增加, 晶界等缺陷减少, 有利于镀层耐蚀性的提高。其次, 镀层表面氧化程度随热处理温度和保温时间的增加而增加, 进一步增强了对基体的保护^[13]。除此之外, 有研究指出镀层与腐蚀介质之间的接触角大小也在很大程度上决定了镀层的耐蚀性, 接触角越大, 材料的润湿性越差, 则耐蚀性越好^[22]。图 6 分析了不同热处理条件下, Cr 镀层在 5% NaCl 溶液中的润湿性。由图 6 可知, 热处理后, 镀层的接触角较镀态下显著增加, 表明热处理增强了镀层的耐蚀性能。在 200~400 °C 保温 1 h 后, 由于镀层表面晶粒长大、裂纹扩展, 导致粗糙度增加, 进而引起镀层接触角增加 ($66.6^\circ \sim 104.6^\circ$)。继续升高温度, 镀层接触角显著降低 ($104.6^\circ \sim 85.9^\circ$), 这可能是因为腐蚀介质中的氯离子可以不同程度地吸附在镀层缺陷处, 改变界面双电层静电场的强度, 增强镀层的润湿性^[23]。然而, 镀层在相同的热处理温度范围内保温 2 h, 其接触角表现出不同的变化规律。当热处理温度增加到 300 °C 时, 接触角随镀层表面粗

表 3 中性盐雾腐蚀前后 Cr 镀层外观
Tab.3 Appearance of Cr coatings before and after NSS testing























	As-plated	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	Duration/h
Before NSS testing							1
							2
After NSS testing							1
							2

表 4 中性盐雾腐蚀后 Cr 镀层腐蚀面积及保护评级
Tab.4 Corrosion area and protection rating of Cr coatings after NSS testing

	As-plated	200 ℃	300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	Duration/h
$A/\%$	40	60	85	1	0	0	1
		55	40	0.5	0	0	2
R_p	1	0	0	6	10	10	1
		0	1	7	10	10	2

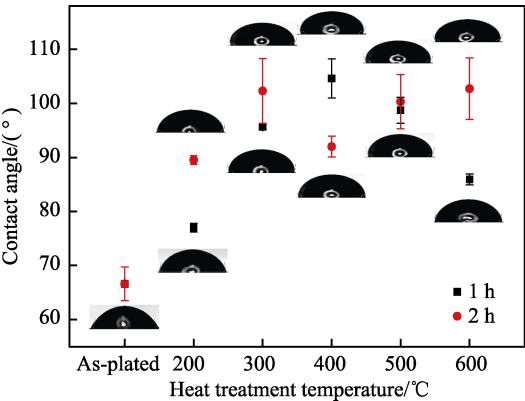


图 6 不同热处理工艺下 Cr 镀层的接触角
Fig.6 Contact angles of Cr coatings under different heat treatment conditions

糙度的增加而增加 (66.6°~102.3°)。但在 400 ℃时, 由于镀层表面缺陷增加, 缺陷处氯离子吸附增多, 接触角出现一个极低值(92.0°)。继续升高热处理温度, 镀层接触角又呈现增加趋势(92.0°~102.7°)。这可

能是因为温度升高增加了镀层表面的氧化程度, 从而降低了镀层的润湿性, 有利于耐蚀性的提高^[3]。总之, 在本研究中, 镀层的耐蚀性与接触角并不呈正相关关系。这是因为影响镀层耐蚀性的因素除了接触角外, 还有晶粒尺寸、微裂纹尺寸以及表面氧化程度等。

2.4.2 腐蚀产物及形貌分析

由 96 h 中性盐雾试验后镀层腐蚀情况可知, 热处理温度为 200~300 ℃的 Cr 镀层腐蚀严重, 而在 400 ℃热处理的镀层腐蚀程度显著下降。继续升高温度 (500 ℃和 600 ℃), 镀层表面未发现腐蚀缺陷。图 7 分析了不同热处理工艺下, Cr 镀层腐蚀表面的相组成。从图 7 可以看出, 在 200~400 ℃热处理 1 h 和 200~300 ℃热处理 2 h 后, 镀层表面检测到 Cr 相和 Fe₂O₃ 相 (PDF#16-0653), 表现出明显的腐蚀, 且腐蚀产物主要由 Fe₂O₃ 组成。热处理温度升高到 500~600 ℃或在 400 ℃热处理 2 h 后, 镀层由金属铬及其氧化物 Cr₂O₃ 组成, 与腐蚀前的相组成一致。

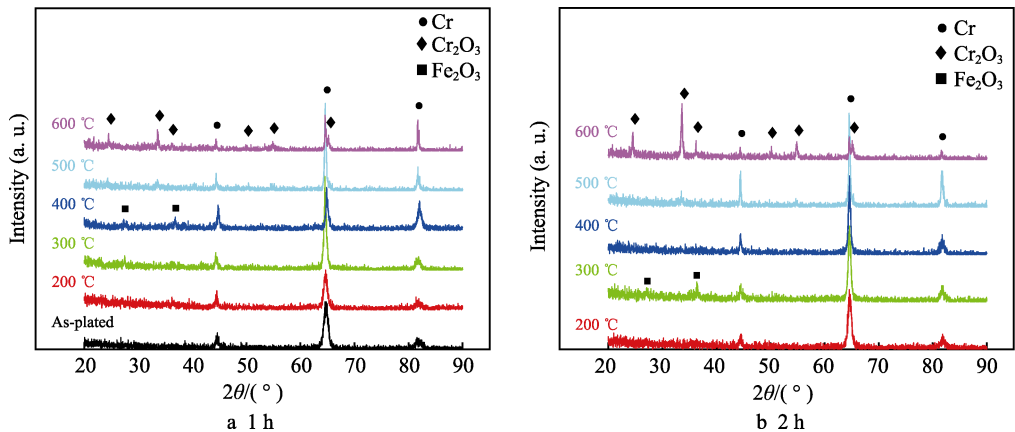


图 7 不同热处理工艺下 Cr 镀层腐蚀表面的 XRD 谱
Fig.7 XRD spectra of corroded Cr coatings under different heat treatment conditions

镀态及 200、400、500 ℃下热处理 1 h 的镀层腐蚀后的微观形貌如图 8 所示。由图 8 可知, 腐蚀产物主要出现在镀层微裂纹及其附近位置, 并且随着热处理温度的升高, 腐蚀程度减小。图 9 分析了 200 ℃热处理 1 h 后, 镀层表面裂纹处及裂纹附近的腐蚀产物形貌及成分。由图 9 可知, 裂纹处腐蚀产物呈絮状分布, 裂纹边缘腐蚀产物为毛化球状。远离裂纹的区域腐蚀程度最小, 腐蚀产物为尺寸较小的毛球状和大

部分的针状。EDS 分析表明, 三个位置的腐蚀产物均由 O、Cr、Fe 元素组成, 但在不同的位置所含元素含量不同。裂纹中心及远离裂纹的区域铬元素偏高一些, 但在裂纹边缘处的毛化球状腐蚀产物中铁元素偏多。因此, 盐雾试验后腐蚀产物中除了包含上述分析的 Fe₂O₃, 还有新生成的 Cr₂O₃。综上所述, 经 5% NaCl 盐雾腐蚀 96 h 后, Cr 镀层表面腐蚀产物主要由 Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃ 组成。

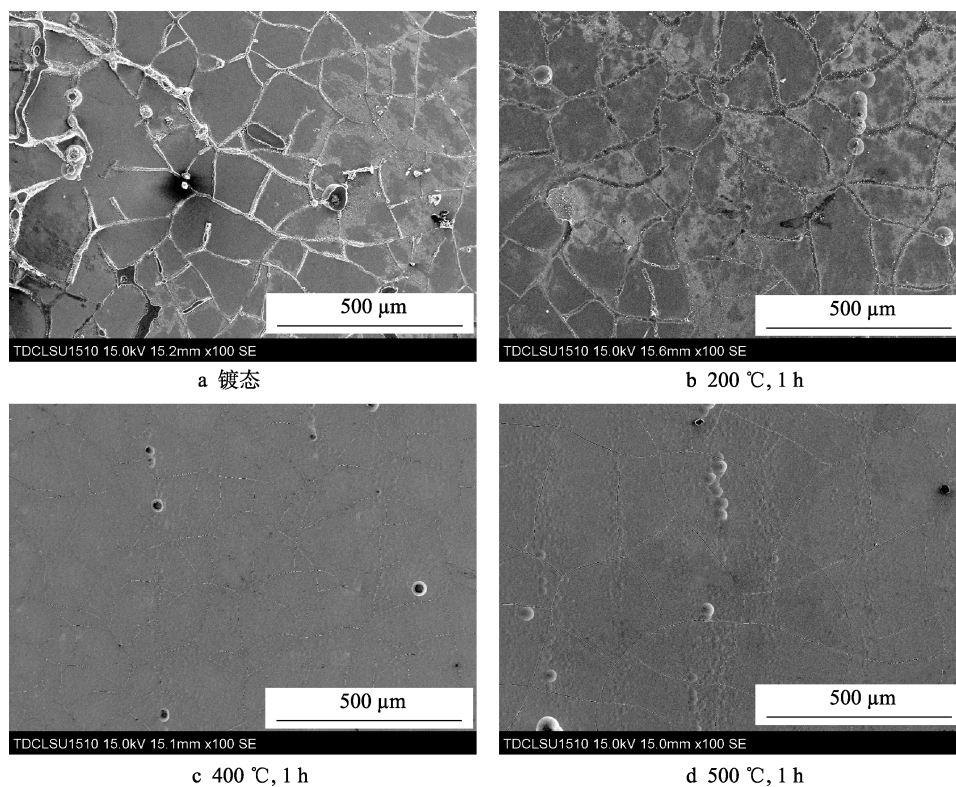


图8 镀态以及 200、400、500 °C 下热处理 1 h 的镀层腐蚀后的微观形貌

Fig.8 Microtopographies of corroded Cr coatings in (a) as-plated condition and heat treatment at 200 °C, 400 °C and 500 °C for 1 h

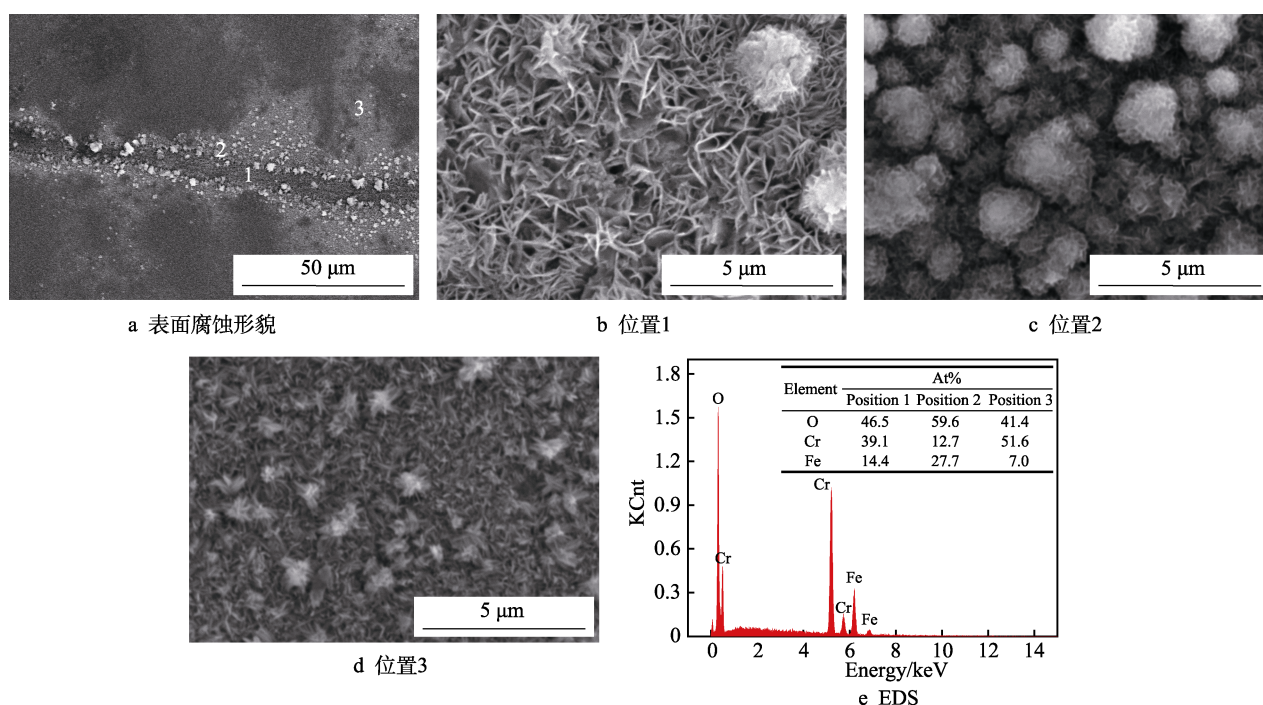


图9 200 °C 热处理 1 h 后镀层表面腐蚀产物形貌及成分

Fig.9 Morphologies (a—d) and composition (e) of corrosion products of Cr coating after heat treatment at 200 °C for 1 h

3 结论

1) 随着热处理温度 (200~600 °C) 和保温时间 (1~2 h) 的增加, 纳米晶 Cr 镀层晶粒和微裂纹尺寸逐渐增大。热处理温度达到 400 °C 时, 镀层表面出现 Cr_2O_3

氧化层, 并随着温度的升高, 氧化程度加剧, 镀层表面呈现不同的颜色。

2) 热处理后, Cr 镀层晶粒和微裂纹尺寸的增加使得镀层硬度显著降低, 由镀态下的 $(749.0 \pm 13.2) \text{HV}_{0.2}$ 降低到 $(499.8 \pm 9.3) \text{HV}_{0.2}$ (600 °C、保温 2 h)。

3) 热处理温度为 200 ~ 300 °C 时, 由于镀层中的应力降低, 微裂纹尺寸增加, 腐蚀介质中氯离子透过裂纹与 H13 钢基体接触, 降低了镀层的耐蚀性, 保护评级 ≤ 1 级。然而当温度达到 400 °C 时, Cr_2O_3 氧化层的形成提高了镀层的耐蚀性, 保护评级为 6~7 级。进一步升高温度或延长保温时间, Cr_2O_3 氧化层增厚, 镀层表面未见明显腐蚀缺陷, 保护评级为 10 级, 表现出优异的耐蚀性。

4) 中性盐雾试验后的腐蚀产物由 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 组成, 主要分布在镀层微裂纹及其附近位置, 且随着裂纹尺寸的增加, 腐蚀程度增加。其中, 裂纹中心及远离裂纹的区域铬元素偏高, 在裂纹边缘处的毛化球状腐蚀产物中铁元素偏多。

参考文献:

- [1] DE MELLO J D B, GONÇALVES JR J L, COSTA H L. Influence of surface texturing and hard chromium coating on the wear of steels used in cold rolling mill rolls[J]. *Wear*, 2013, 302(1/2): 1295-1309.
- [2] BAYRAMOGLU M, ONAT B, GEREN N. Statistical optimization of process parameters to obtain maximum thickness and brightness in chromium plating[J]. *Journal of materials processing technology*, 2008, 203(1/3): 277-286.
- [3] IMAZ N, OSTRA M, VIDAL M, et al. Corrosion behaviour of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution[J]. *Corrosion science*, 2014, 78: 251-259.
- [4] PROTSENKO V S, DANILOV F I. Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: Comparative study on advantages and disadvantages[J]. *Clean technologies and environmental policy*, 2014, 16(6): 1201-1206.
- [5] LIANG A M, LI Y W, LIANG H Y, et al. A favorable chromium coating electrodeposited from Cr (III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium[J]. *Materials letters*, 2017, 189: 221-224.
- [6] LIN J L, DAHAN I. Nanostructured chromium coatings with enhanced mechanical properties and corrosion resistance[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 265: 154-159.
- [7] WESTON D P, SHIPWAY P H, HARRIS S J, et al. Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt-tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium[J]. *Wear*, 2009, 267(5/8): 934-943.
- [8] MAHDAVI S, ALLAHKARAM S R. Composition, characteristics and tribological behavior of Cr, Co-Cr and Co-Cr/ TiO_2 nano-composite coatings electrodeposited from trivalent chromium based baths[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 635: 150-157.
- [9] ZHOU Q Y, LU Z X, LING Y H, et al. Characteristic and behavior of an electrodeposited chromium (III) oxide/silicon carbide composite coating under hydrogen plasma environment[J]. *Fusion engineering and design*, 2019, 143: 137-146.
- [10] WILLIAMSON E H, GEE M, ROBERTSON D, et al. Wear performance and characterisation of coatings for nuclear applications: WC-(W,Cr)₂C-Ni and hard chromium plate[J]. *Wear*, 2019, 430: 169-182.
- [11] REZAEI-SAMETI M, NADALI S, RAJABI J, et al. The effects of pulse electrodeposition parameters on morphology, hardness and wear behavior of nano-structure Cr-WC composite coatings[J]. *Journal of molecular structure*, 2012, 1020: 23-27.
- [12] POLYAKOV N A, POLUKAROV Y M, KUDRYAVTSEV V N. Electrodeposition of composite chromium coatings from Cr (III) sulfate-oxalate solution suspensions containing Al_2O_3 , SiC, Nb_2N , and Ta_2N particles[J]. *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2010, 46(1): 75-81.
- [13] DENNIS J K, SUCH T E. Nickel and chromium plating[M]. London: Woodhead Publishing, 1993.
- [14] HU J J, JIANG J, LI H, et al. Effect of annealing treatment on microstructure and properties of Cr-coatings deposited on AISI 5140 steel by brush-plating[J]. *Coatings*, 2018, 8(5): 193.
- [15] SHAW L L, GOBERMAN D, REN R, et al. The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions[J]. *Surface and coatings technology*, 2000, 130(1): 1-8.
- [16] WANG F F, ZHANG F X, ZHENG L J, et al. Structure and corrosion properties of Cr coating deposited on aerospace bearing steel[J]. *Applied surface science*, 2017, 423: 695-703.
- [17] 曾志翔, 梁爱民, 张俊彦. 三价铬电镀硬铬工艺的中试研究[J]. *电镀与环保*, 2008, 28(2): 17-20.
ZENG Z X, LIANG A M, ZHANG J Y. Pilot scale production of hard chromium coating from Cr(III) bath[J]. *Electroplating & pollution control*, 2008, 28(2): 17-20.
- [18] 张琦, 关山, 胡如南. 热处理温度对硬铬镀层性能的影响[J]. *北京航空航天大学学报*, 2002, 28(4): 399-401.
ZHANG Q, GUAN S, HU R N. Effects of heat treatment temperature on properties of hard chromium coating[J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2002, 28(4): 399-401.
- [19] 曾志翔, 王立平, 陈丽, 等. 热处理温度和三价铬电镀硬铬镀层性能的关系[C]// 第六届全国表面工程学术会议暨首届青年表面工程学术论坛论文集. 兰州: 中国机械工程学会表面工程分会, 2006: 261-264.
ZENG Z X, WANG L P, CHEN L, et al. The relationship between annealing temperature and properties of chromium coatings electrodeposited in Cr^{3+} bath[C]// The sixth national surface engineering academic conference and the first youth surface engineering academic forum. Lanzhou: Chinese Mechanical Engineering Society Surface Engineering Branch, 2006: 261-264.
- [20] BRITTAI C P, SMITH G C. The influence of annealing on the structure and hardness of electrodeposited chromium[J]. *Transactions of the IMF*, 1954, 31(1): 146-152.
- [21] JENSEN O M, HANSEN P F, COATS A M, et al. Chloride ingress in cement paste and mortar[J]. *Cement and concrete research*, 1999, 29(9): 1497-1504.
- [22] TESCHKE O, KLEINKE M U, GALEMBECK F. Wettability effect on the corrosion kinetics of iron anodes in sulfuric acid solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135(9): 2188-2193.
- [23] WANG R. Wettability of sodium chloride aqueous solutions on SUS304 stainless steel with current flow[J]. *Materials transactions*, 2010, 51(2): 359-365.