

电镀-高温氧化制备 Cr₂O₃ 阻氯涂层

狄 娇, 汪 亚, 张 航, 薛丽红, 严有为

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用电镀-高温氧化技术在321不锈钢基材表面制备出了Cr₂O₃涂层, 研究了氧化时间及氧化温度对涂层组织结构和表面形貌的影响。利用XRD、SEM、EDS等分析测试手段对涂层的组织结构、元素分布及形貌进行了表征, 并对涂层的抗腐蚀性能和阻氯性能进行了测试。结果表明, 电流密度为0.3 A/cm²、氧化温度为700 ℃、氧化时间为4 h下获得的Cr₂O₃涂层, 晶粒尺寸均匀, 约为1 μm, 晶粒之间结合紧密, 孔隙少; Cr₂O₃涂层与基材之间存在Cr-O的过渡层, 使Cr₂O₃涂层与基材结合紧密, 界面处无空洞、裂纹等缺陷; 且该涂层具有良好的抗腐蚀性能(自腐蚀电流密度仅为0.98×10⁻⁴ μA/cm²)和抗热冲击性能(300次), 阻氯渗透性能比基材提高了10.5倍。

关键词: 电镀-高温氧化; Cr₂O₃涂层; 阻氯性能

中图法分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0656-06

核聚变反应中, 在不锈钢基材表面涂覆一层致密的陶瓷层(即阻氯渗透涂层)是解决氯在结构材料中渗透的有效方法^[1-3]。Cr₂O₃涂层具有优异的高温热稳定性、良好的抗氧化性和较高的阻氯渗透因子(permeation reduction factor, PRF), 且与基材结合力强, 是阻氯渗透涂层的主要候选材料之一。Terai等^[4]利用化学密实法(chemical densified coating, CDC)在316L不锈钢表面制备了厚度约为60 μm的SiO₂-Cr₂O₃复合陶瓷层, 其中SiO₂含量为30%。该涂层的PRF达到100, 但该涂层表面存在孔洞, 稳定性较差, 在600 ℃时容易发生剥落。随后Kulsartov^[5]、Nakachiwa^[6]等采用密实化方法, 用CrPO₄对SiO₂-Cr₂O₃涂层表面进行封孔处理, 提高了涂层的致密性, 封孔后的涂层在600 ℃下的PRF达到了1000以上。S. Li等^[7]利用金属有机气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)法在500 ℃制备出了厚度为336 nm的均匀无裂纹的Cr₂O₃涂层, 在550~700 ℃氯气氛中的PRF为24~117。Y. Y. W等^[8-10]利用金属有机气相沉积法制备出了Er₂O₃/Cr₂O₃复合涂层和Y₂O₃/Cr₂O₃复合涂层, 复合涂层在550~700 ℃氯气氛中的PRF值分别为206~463和167~477。从相关文献报道发现, 目前Cr₂O₃涂层的制备技术主要采用化学密实法、气相沉积法、包埋法+热氧化处理及微弧氧化处理等方法, 前两者是直接在基体表面沉积Cr₂O₃涂层, 由于Cr₂O₃与

基材的热膨胀系数差异较大, 容易在界面处产生大的残余应力, 导致界面处产生裂纹, 甚至发生涂层剥落现象。另外, MOCVD技术沉积的Cr₂O₃, 结晶度不高, 涂层的组织结构和性能受到较多工艺参数的影响, 如沉积温度、反应气体组分、沉积时间等。而包埋法+热氧化处理以及微弧氧化处理等^[11,12]方法制备的Cr₂O₃涂层致密性差, 难以满足使用要求。

电镀是一种简单、便捷的涂层制备方法, 能在复杂几何形状的基材上形成镀层, 且容易实现涂层的厚度和成分的控制。在不锈钢基材上电镀一层Cr或Cr合金涂层从而提高基材的硬度、耐磨性及抗腐蚀性能已有大量文献报道^[13-17]。另外, Cr易于被氧化成Cr₂O₃, 因此, 本实验拟将电镀技术和高温氧化技术结合起来在不锈钢基材上制备Cr₂O₃涂层, 研究氧化温度和氧化时间对涂层组织结构、形貌及性能的影响。

1 实验

以直径为29 mm、厚度为0.5 mm的321不锈钢片为基材, 经400#砂纸打磨后用乙醇超声清洗15 min。然后以不锈钢基材和高纯Pt片分别为阴极和阳极, 以250 g/L CrO₃和2.5 g/L的浓硫酸组成电解液, 采用恒电流方式进行电镀, 电流密度为0.2~0.4 A/cm², 电镀温度为72 ℃, 时间为80 min。电镀后取出样品, 用去离子水冲洗干净, 置于烘箱内烘干。随后将试样移

收稿日期: 2018-02-28

基金项目: 国家磁约束聚变能研究专项(2013GB110005); 国家自然科学基金(51272079, 51002054)

作者简介: 狄 娇, 女, 1992年生, 硕士, 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074, 电话: 027-87558290, E-mail: di_jiao@126.com

入马弗炉中在大气环境下进行氧化处理, 氧化温度分别为 500、600、700、800 °C, 升温速率为 4 °C/min, 氧化时间为 2~6 h, 再随炉冷却至室温。

采用荷兰帕纳科公司的 X'Per PRO 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成及结构; 用荷兰 FEI 公司的 Nova NanoSEM 450 型扫描电子显微镜来观察试样的表面和截面的微观组织形貌; 用 GENESIS 能谱仪 (energy-dispersive spectrum, EDS) 确定元素的成分和含量等信息; 将试样放入 600 °C 马弗炉保温 5 min, 随后取出迅速落入 20 °C 的清水中冷却, 重复上述实验过程直至表面出现 10% 面积的涂层脱落以表征涂层的抗热冲击性能; 使用 CHI660b 型电化学分析仪测试样品的极化曲线以表征涂层的耐腐蚀性能; 氢渗透性能通过电化学法采用 Devanathan 电化学装置进行测试^[18]。

2 结果与讨论

2.1 组织结构

图 1 为不同电流密度下制备的 Cr 涂层的表面 SEM 照片。由图可知, 当电流密度为 0.2 A/cm² 时, 涂层表面可以看到明显的划痕; 当电流密度增加至 0.3 A/cm² 时, Cr 涂层表面光滑致密, 未见到明显划痕, 晶粒结合紧密, 大小均匀; 随着电流密度继续增至 0.4 A/cm² 时, 涂层表面出现一些凹坑, 这是由于电镀过程中阴极表面产生 H₂ 造成的。

图 2 是不同电流密度和不同氧化温度 (氧化时间为 4 h) 下制得的 Cr₂O₃ 涂层表面的 SEM 照片。由图可知, 当氧化温度为 600 °C 时, 3 个不同电流密度下制备的涂层, 颗粒团聚严重, 存在大量的孔隙; 当氧化温度升高到 700 °C 时, Cr₂O₃ 晶粒长大, 尤其是 0.3 和 0.4 A/cm² 电流密度下制备的样品, 晶粒长大明显, 晶粒结合紧密, 孔隙减少; 当氧化温度继续升高到 800 °C 时, Cr₂O₃ 晶粒继续长大, 个别晶粒出现异常长大现象。不同电流密度下制备的样品在不同的氧化温度下,

晶粒尺寸不同, 图 3 是不同电流密度下制备的样品的 Cr₂O₃ 晶粒尺寸和氧化温度的关系图。由图可知, 随着氧化温度的升高和电流密度的增大, Cr₂O₃ 平均晶粒尺寸不断增大。可见, 电流密度为 0.3 A/cm², 氧化温度为 700 °C 时, 可获得晶粒尺寸均匀、致密的 Cr₂O₃ 涂层。

图 4 是在 0.3 A/cm² 下电镀的 Cr 镀层经过不同温度氧化处理的 XRD 图谱。从图中可知, 在 500 °C 时, 样品中出现的衍射峰主要是 Cr 的衍射峰, 而 Cr₂O₃ 的衍射峰强度很弱, 说明在此温度下生成的 Cr₂O₃ 较少; 随着氧化温度的升高, Cr₂O₃ 的衍射峰强度逐渐增强, Cr 的衍射峰强度逐渐减弱, 表明原位生成的 Cr₂O₃ 的结晶性和完整性提高了。当氧化温度继续提高到 800 °C 时, Cr₂O₃ 的(012)、(104) 和(110) 衍射峰强度相对于(202) 衍射峰强度明显增强, 这表明随着氧化温度的继续升高, 晶粒的取向度发生了改变。

图 5 为在 700 °C 下不同氧化时间的 Cr₂O₃ 涂层的表面 SEM 照片。氧化时间为 2 h 时涂层表面可观察到明显的颗粒团聚, Cr₂O₃ 晶粒尺寸较小, 约为 0.5 μm; 当氧化 4 h 时, Cr₂O₃ 晶粒长大, 尺寸均匀, 约为 1 μm, 颗粒团聚现象消失; 随着氧化时间增加至 6 h, Cr₂O₃ 晶粒继续长大, 平均晶粒尺寸约为 1.2 μm, 涂层表面出现孔隙, 表明晶粒长大会产生内应力, 导致晶粒之间出现孔隙。

图 6 是在最佳参数条件下 (电流密度 0.3 A/cm²、氧化温度 700 °C、氧化时间 4 h) 所制备的 Cr 及 Cr₂O₃ 涂层的截面 SEM 图。从涂层截面照片可以看出, 获得的 Cr 涂层与基材结合良好, 未见到明显的裂纹和孔隙, 而且涂层的厚度均匀, 约为 15.2 μm。氧化后, 涂层厚度增加, 约为 22 μm, 涂层与基材的结合仍然良好。另外, 通过 EDS 对涂层中 Fe、Cr、O 进行元素分析, 可以看出, O 含量在涂层表面的含量要高于涂层内部, 说明在基材和涂层之间存在着 Cr-O 的梯度层, 这是因为 Cr 的氧化是由外而内, 外层 Cr₂O₃ 氧化

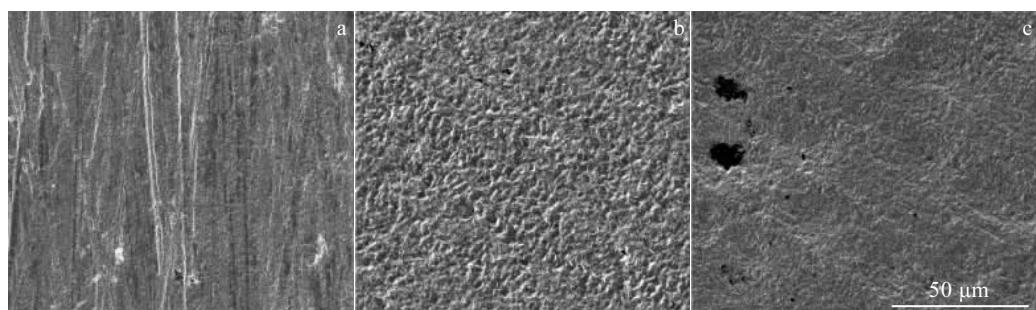


图 1 不同电流密度下制备的 Cr 涂层表面 SEM 照片

Fig.1 SEM images of surfaces of Cr coating prepared at different current densities: (a) 0.2 A/cm², (b) 0.3 A/cm², and (c) 0.4 A/cm²

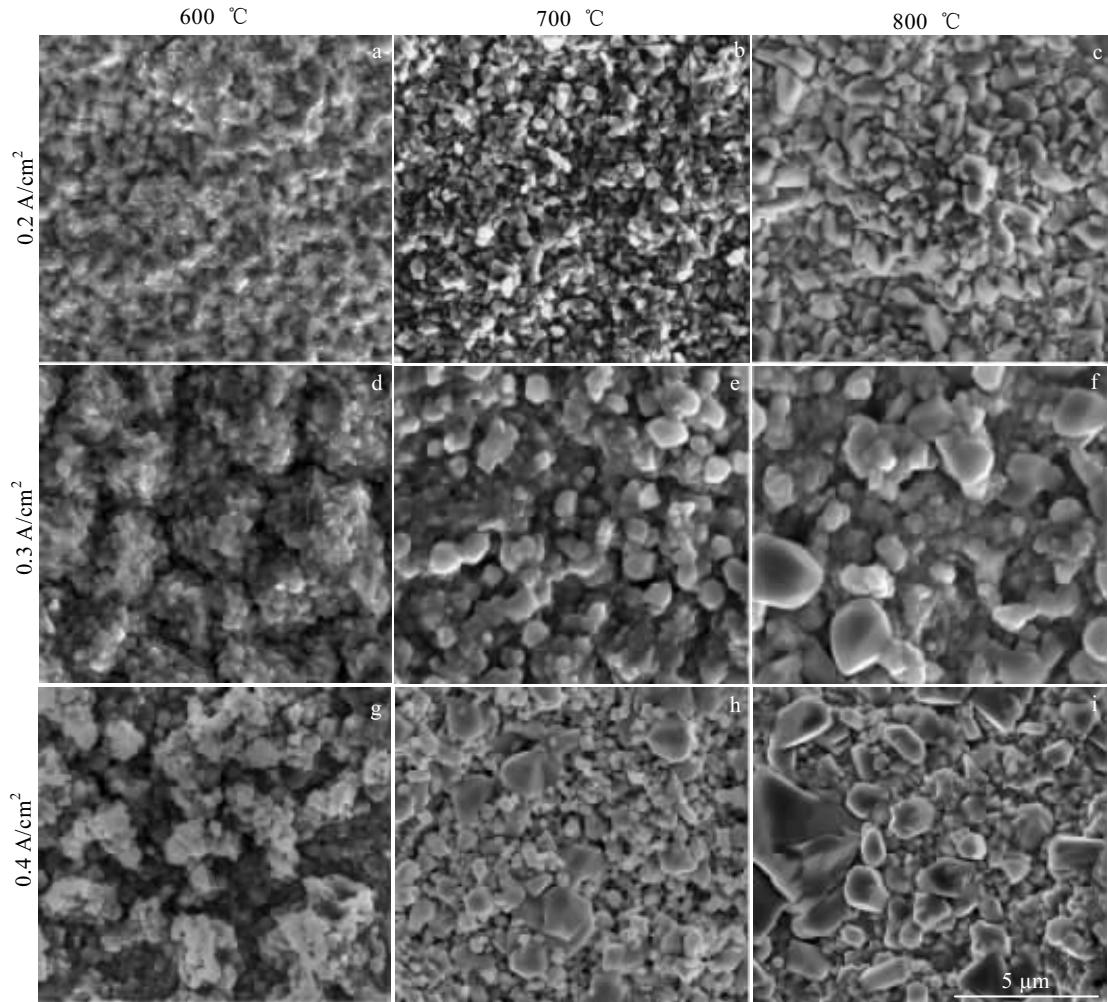


图 2 不同电流密度和氧化温度下制备的 Cr_2O_3 涂层表面的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of surfaces of Cr_2O_3 coating fabricated at different current densities and oxidation temperatures

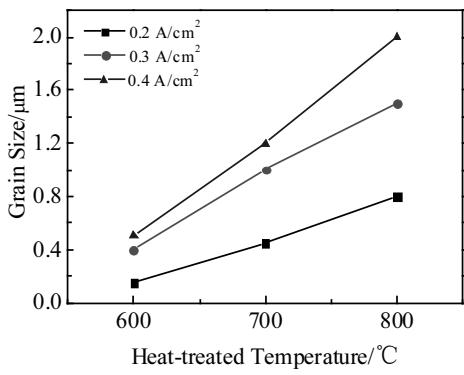


图 3 不同电流密度下制备的样品的 Cr_2O_3 晶粒尺寸和氧化温度的关系图

Fig.3 Relation between grain sizes of Cr_2O_3 and heat-treated temperature for the samples prepared at different current densities

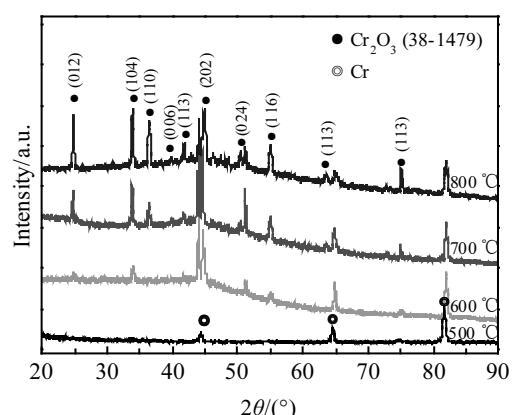


图 4 不同氧化温度处理的样品表面的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Cr_2O_3 coatings oxidized at different Temperatures

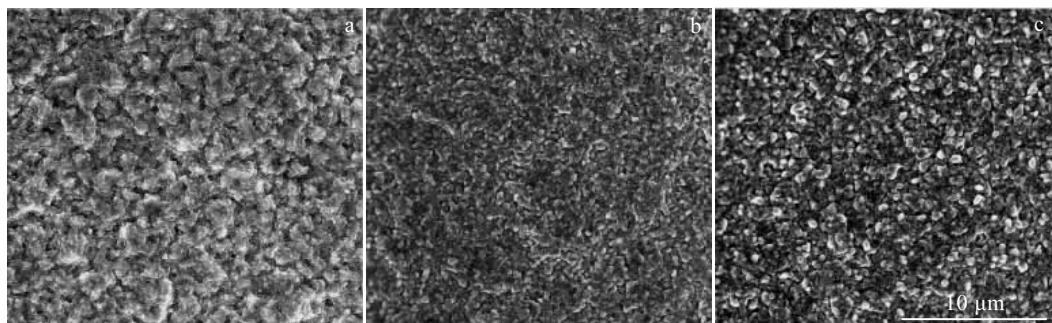
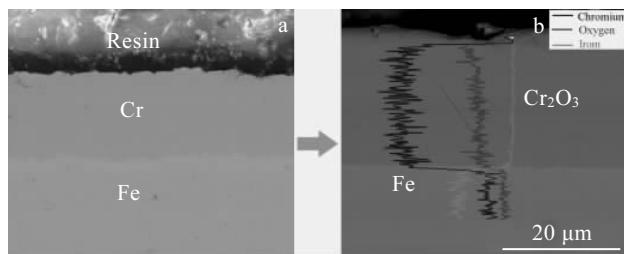
图 5 700 °C 不同氧化时间下 Cr₂O₃ 涂层表面的 SEM 照片Fig.5 SEM images of surfaces of Cr₂O₃ coating oxidized at 700 °C for different time: (a) 2 h, (b) 4 h, and (c) 6 h

图 6 涂层截面的 SEM 照片和 EDS 线扫描

Fig.6 SEM images of Cr coating cross section (a) and EDS line scanning of Cr₂O₃ coating cross section (b)

膜的形成对内层 Cr 的氧化起到了一定的阻碍作用。Cr 与 Fe 的兼容性较好, Cr-O 梯度层的存在使涂层与基底结合紧密, 且能使涂层在受热膨胀时起到良好的缓冲作用。

2.2 性能表征

对不同氧化温度下制备的 Cr₂O₃ 涂层进行抗热冲击性能测试, 实验结果列于表 1。Cr₂O₃ 涂层的抗热冲击性能随着涂层氧化温度的升高出现先变强后减弱的趋势。600 °C 氧化处理的涂层经 76 次抗热冲击后, 涂层表面边缘出现裂纹; 700 °C 氧化处理的涂层经 150 次抗热冲击后, 涂层边缘出现起皮现象, 涂层表面依旧完整, 未出现明显的剥落现象, 到达 300 次后, 涂层表面开始出现剥落; 800 °C 氧化处理的涂层在抗热冲击次数为 58 次后, 涂层出现裂纹。以上结果表明, 700 °C 氧化处理的涂层具有良好的抗热冲击性能。这是因为在较低温度 600 °C 进行氧化处理的样品, Cr₂O₃ 晶粒发育不完全, 未见到明显的晶界, 晶粒之间结合不紧密, 有较多的孔隙(见图 2d), 易发生剥落; 而 700 °C 氧化处理的样品中, Cr₂O₃ 晶粒得到了充分的发育, 晶粒之间

表 1 不同氧化温度下制备的 Cr₂O₃ 涂层的抗热冲击次数
Table 1 Times of heat impact resistance of Cr₂O₃ coatings prepared at different oxidation temperatures

Oxidation temperature/°C	Cracks beginning to appear/times	Coating peeling off more than 10%/times
600	76	178
700	150	>300
800	58	234

结合紧密, 较 600 °C 热处理的样品的孔隙大大减小(图 2e)。另外, Cr₂O₃ 涂层与基材的结合处 Cr 含量较高, 形成了一个 Cr-O 缓冲层, 缓解了热冲击循环中产生的热应力, 以上两个方面的原因有效提高了涂层的抗热冲击性能; 而 800 °C 氧化处理的样品中, Cr₂O₃ 晶粒进一步长大, 甚至个别 Cr₂O₃ 晶粒异常长大(图 2f), 导致晶粒内部应力较大, 热冲击性能降低。

图 7 是基材与不同氧化温度下制备的 Cr₂O₃ 涂层的极化曲线。涂层的致密性可由涂层试样与基材的自腐蚀电流比值来反映。根据图 7 可获得自腐蚀电位、腐蚀电流等数值, 列于表 2。可以看出, 随着氧化温度的升高, 涂层的自腐蚀电位出现先增大后减小, 而自腐蚀电流先减小后增大的现象。这表明涂层的抗腐蚀能力随着氧化温度的升高先增大后减小, 当氧化温度为 700 °C 时, 涂层的抗腐蚀能力最好, 自腐蚀电位达到最大(-0.331 V), 自腐蚀电流最小($0.98 \times 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 孔隙率最低, 为 0.1%。

图 8 为 321 不锈钢基材和在 700 °C 氧化处理的 Cr₂O₃ 涂层的氢渗透测试曲线。基材的稳态渗透最大电流密度为 $3.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 涂覆有 Cr₂O₃ 涂层的样品的稳态渗透最大电流密度为 $0.31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Cr₂O₃ 涂层使基材稳态渗透时的最大电流密度降低了 10.5 倍。可见,

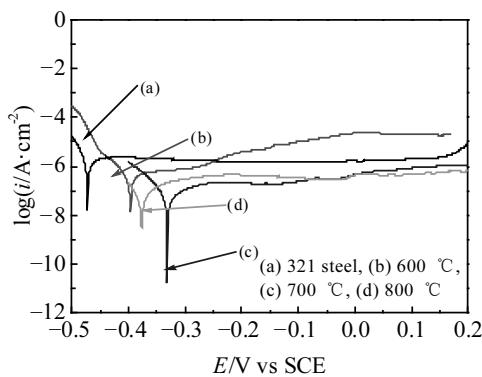
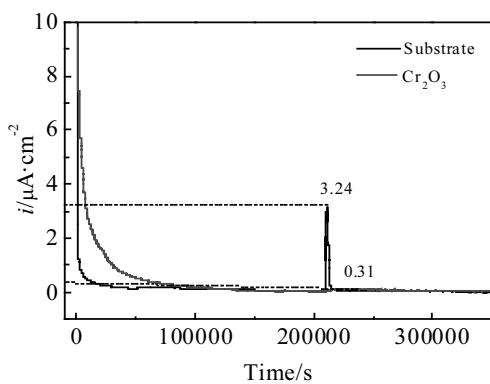
图 7 基材与不同氧化温度下制备的 Cr_2O_3 涂层的极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curve of specimens at different oxidation temperatures

表 2 基材与不同氧化温度下制备的涂层的极化参数

Table 2 Potentiodynamic polarization parameters of 321 steel and Cr_2O_3 coating samples oxidized at different temperatures

Parameter	Substrate	Cr_2O_3 coating		
		600 °C	700 °C	800 °C
Corrosion potential/ V_{SCE}	-0.472	-0.396	-0.331	-0.376
Corrosion current density/ $\times 10^{-4} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	997.2	125.8	0.98	138.0
Porosity/%	-	12.6	0.1	13.8

图 8 基材与 Cr_2O_3 涂层的氢渗透曲线Fig.8 Hydrogen permeation curves of substrate and Cr_2O_3 coating

表面 Cr_2O_3 涂层使 321 不锈钢材料的阻氢能力得到明显的提升。

综上所述, 涂层的完整性和致密性对其性能影响较大^[19]。700 °C 氧化处理的样品中, Cr_2O_3 晶粒得到了充分的发育, 晶界明显, 晶粒之间结合紧密, 孔隙

率低, 可以有效降低氢的渗透率。

3 结 论

1) 在电流密度为 0.3 A/cm^2 、氧化温度为 700 °C, 氧化时间为 4 h 下制备的 Cr_2O_3 涂层, 晶粒尺寸均匀, 约为 1 μm, 晶粒之间结合紧密, 孔隙率只有 0.1%; Cr_2O_3 涂层与基材之间存在 Cr-O 过渡层, 使 Cr_2O_3 涂层与基材结合紧密, 界面处无空洞、裂纹等缺陷。

2) 该涂层具有良好的抗腐蚀性能, 自腐蚀电流密度仅为 $0.98 \times 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 抗热冲击性能可达 300 次, 涂层的稳态渗透电流为 $0.31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 相较于基材降低了 10.5 倍。

参 考 文 献 References

- [1] Aoello A, Ciampichetti A, Benamati G. *J Nucl Mater*[J], 2004, 329-333: 1398
- [2] Konys J, Aiello A, Benamati G et al. *Fusion Sci Technol*[J], 2005, 47(4): 844
- [3] Causey R A, Karnesky R A, Marchi C S. *Compr Nucl Mater*[J], 2012, 4: 511
- [4] Terai T, Yoneoka T, Tanaka H et al. *J Nucl Mater*[J], 1994, 212: 976
- [5] Kulsartov T V, Hayashi K, Nakamichi M et al. *Fusion Eng Des*[J], 2006, 81(1): 701
- [6] Nakamichi M, Kawamura H, Teratani T. *J Nucl Sci Technol*[J], 2001, 38(11): 1007
- [7] He D, Li S, Jiang L J et al. *Fusion Eng Des*[J], 2014, 89: 35
- [8] Wu Y Y, Wang S M, Li S et al. *Fusion Eng Des*[J], 2016, 113: 205
- [9] Wu Y Y, He D, Li S et al. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(18): 7425
- [10] Wu Y Y, Jiang L J, He D et al. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(36): 16101
- [11] Wang D, Lin J, Wei Y. *Thin Solid Films*[J], 1998, 332(1-2): 295
- [12] Ji Ailing(纪爱玲), Wang Wei(汪伟), Song Guihong(宋贵宏) et al. *Acta Metall Sin* (金属学报)[J], 2003, 39(9): 979
- [13] Cheng Q, He Y D. *Surf Coat Technol*[J], 2015, 269: 319
- [14] Leisner P, Bech-Nielsen G, Moller P. *J Applied Electrochemistry*[J], 1993, 23: 1232
- [15] Wang D Q, Shi Z Y, Kou T S. *Surf Coat Technol*[J], 2005, 191: 324
- [16] Yang S W, Ryu H J, Lee C B et al. *J Nucl Mater*[J], 2010, 401: 98
- [17] Quan C, He Y.D. *Surf Coat Technol*[J], 2015, 269: 319

- [18] Wang Y, Liu D.W, Suo J P et al. *Surf Coat Technol*[J], 2016, 307: 271
[19] Pisarev A, Tsvetkov I, Yarko S et al. *Fusion Eng Des*[J], 2007, 82(15-24): 2120

Cr₂O₃ Coating as Tritium Permeation Barrier Prepared by Electroplating-High Temperature Oxidation

Di Jiao, Wang Ya, Zhang Hang, Xue Lihong, Yan Youwei

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die and Mould Technology,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Cr₂O₃ coating was prepared on the surface of 321 steel substrate by an electroplating-high temperature oxidation technique. The influences of oxidation temperature and oxidation time on the microstructure and surface morphology of the coating were investigated. The microstructures, elemental distribution and morphology of the coating were characterized by XRD, SEM and EDS. The corrosion resistance and hydrogen permeation resistance of the coating were also tested. The results show that the obtained Cr₂O₃ coating has tightly combined grains, uniform grain size of about 1 μm and low porosity when the current density is 0.3 A/cm², the oxidation temperature is 700 °C, and the oxidation time is 4 h. The existence of a Cr-O transition layer between the Cr₂O₃ coating and the substrate enables the interfaces to bond tightly. And no holes, cracks and other defects are found in the interfaces. The coating exhibits good corrosion resistance ($i=0.98\times10^{-4}$ μA/cm²) and heat impact resistance (300 times), and the hydrogen permeation resistance increases by 10.5 times compared to the substrate.

Key words: electroplating-high temperature oxidation; Cr₂O₃ coating; hydrogen permeation resistance

Corresponding author: Di Jiao, Master, College of Material Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 0086-27-87558290, E-mail: di_jiao@126.com