

初始镀铬层微裂纹形貌的基体化学腐蚀法研究*

张国祥^{1,2,3}, 李怀学^{1,3}, 张 坤¹, 陈光南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. 山东理工大学, 山东 淄博 255000; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100080)

摘 要: 通过基体化学腐蚀法去掉钢基体, 利用高分辨扫描电镜 (HRSEM) 就钢基体激光离散淬火对初始镀铬层界面微裂纹形貌影响进行研究。结果表明: 激光处理的裂纹宽度近似是原始基体的一半; 在离散处理的钢基体上镀铬可以在原始基体上形成一条与激光扫描方向相一致的宽裂纹。

关键词: 镀铬层; 激光淬火; 基体化学腐蚀法; 微裂纹

中图分类号: TN249; TG156.99

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)04-0008-05

The Study of the Micro-crack Morphologies on the Initial Electroplated Chromium Layer by Substrate-chemically Etching Method

ZHANG Guo-xiang^{1,2,3}, LI Huai-xue^{1,3}, CHEN Guang-nan¹, ZHANG Kun¹, LUO Geng-xing¹

(1. Surface Modification Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080; 2. ShanDong University of Technology, Zibo Shandong 255000 China; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080 China)

Abstract: The effect of laser-discrete-quenched steel substrate on micro-crack morphologies of initial electroplated chromium layer was investigated with high resolution scanning electron microscope (HRSEM) by substrate-chemically etching method. The results showed that the crack width after laser treatment is approximately one half of the original substrate. Chromium plating on the laser-discrete-quenched steel substrate can induce a wide crack on the substrate along the direction of laser scanning.

Key words: chromium plating; laser quenching; substrate-chemically etching method; micro-crack

0 引 言

由于铬具有耐磨性好、硬度高, 摩擦因数低、熔点高等优点, 在工业中得到广泛应用, 但它往往是在钢基体上利用电镀方法得到的, 其镀层对机械零部件的表面起到了具有上述优点的防护作用。特别是在高温、高压、强腐蚀极其复杂的工况下, 铬层在服役过程中的开裂和沿界面剥落成为影响工件寿命的关键问题^[1,2], 然而铬层剥落或铬层本身机械性能也都与铬层初始裂纹形貌密切相关^[1~4]。为了提高在上述复杂工况下工作的镀铬身管的寿命, 在原有均匀基体上镀多裂纹铬的基础上, 提出了少裂纹或无裂纹铬的电镀工艺^[5,6]。为了控制裂纹形貌, 提出了在激光离散预处理基

体表面上镀铬的复合技术, 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^[7,8]。经过靶场试验和靶场样品解剖分析表明: 激光预处理可以控制铬层主裂纹形貌并且对身管延寿起到了主要作用^[8]。在利用靶场试验探讨提高寿命机理的同时, 无论从厚度方向^[9]还是背面^[10]研究原始态的初始镀铬层形貌都表明: 基体激光淬火预处理基体可以改变初始镀铬层的组织形貌。

为了进一步分析基体激光离散预处理对初始镀铬层的影响, 文中就激光离散处理对初始镀铬层的微裂纹形貌的影响进行试验研究。目前研究铬层裂纹形貌的方法有: 直接研究表面微裂纹形貌^[3,4,11,12]和利用化学腐蚀^[11,13]研究厚度方向的微裂纹形貌。由于初始镀铬层和表层所受到的电镀影响因素不同^[14], 势必带来初始微裂纹形貌也不同, 这一点已通过厚度方向的裂纹不能贯通整个

收稿日期: 2006-03-27; 修回日期: 2006-05-24

基金项目: *国家自然科学基金项目(50471087, 50531060)

作者简介: 张国祥(1963-), 男(汉), 山东淄博人, 博士生。

铬层得到了证实^[11,13]，因此不能用表面微裂纹形貌直接代替初始镀铬层的裂纹形貌。为此文中提出基体化学腐蚀法，利用高分辨扫描电镜，就激光离散淬火对初始镀铬层的微裂纹形貌影响进行研究。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料与试件制备

基料为 35CrNi₃MoVA 钢，激光淬火试样的规格为：40 mm×40 mm×15 mm，采用额定功率为 500 W 的 YAG 固体激光器，对试样激光离散淬火，其淬火工艺参数为：功率 400 W，扫描速度 410 mm/min，光斑 ϕ 1 mm，扫描间距 0.8 mm，试样用线切割机切制成 20 mm×20 mm×15 mm 小试样，然后对这些小试样的被镀表面进行研磨和抛光。采用商用镀铬工艺，铬层厚度为 100 μ m。离散基体镀铬层结构如图 1 所示。

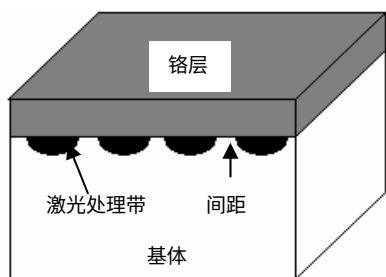


图1 基体离散处理镀铬层结构示意图

Fig.1 Scheme of the structure of chromium electroplating layer on substrate treated by laser-discrete-quenching

1.2 基体化学腐蚀法与观察设备

基体化学腐蚀法的原理是选用对铬组织没有影响、能够腐蚀掉相应钢基体的化学试剂，去掉钢基体，保留铬层。具体操作方法如图 2 所示。利用线切割机在距离铬层表面 1 mm 处切下尺寸为 15 mm×15 mm×1 mm (长×宽×厚) 的薄片试样。然后将薄片试件放置装有 50 % 硝酸酒精溶液 (体积比为 1:1) 烧杯内，把钢基体腐蚀掉。最后对试样清洗时，应避免用力过大导致初始微裂纹形貌发生变化。这样就得到了用于观察初始镀铬层微裂纹形貌的试件。

利用型号为 S-750 高分辨扫描电镜观察去掉基体后的镀铬层界面(即与基体相连的镀铬层表

面)就可以得到初始镀铬层的微裂纹形貌。

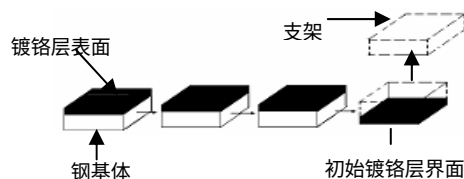


图2 基体化学腐蚀法示意图

Fig.2 Scheme of the substrate-chemically etching method

2 试验结果与分析

2.1 试验结果

2.1.1 初始镀铬层界面与基体离散对应关系

利用扫描电镜可以得到如图 3 所示的与基体表面离散化相对应的结构，这一点同利用 YAG 激光器处理 30CrNi₂MoVA 钢的现象完全一致，并且其原因已在文献^[10]作了详细描述。图 3 中的 A、B 分别对应基体表面的淬火区和原始区。

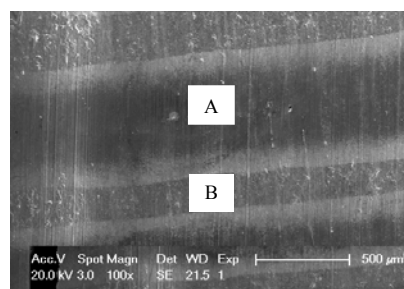


图3 与基体对应的初始镀铬层界面形貌

Fig.3 The interface morphologies of initial electroplated chromium layer

2.1.2 微裂纹形貌比较

为了研究激光淬火区和原始基体上初始镀铬层微裂纹形貌的区别，在分析之前，在光学显微镜下选择各自的中间部分做好标记，再在扫描电镜下对裂纹形貌进行拍摄照片，得到图 4，图 4 和以后图片中的 A、B 分别对应图 3 中的激光淬火区(A)和原始基体区(B)。图 4 表明：激光淬火区上的初始镀铬层形成裂纹宽度均匀的网状裂纹，而在原始区域存在一条宽得多的“主裂纹”，并且该裂纹与激光扫描方向相一致，在这主裂纹周围存在一些网状裂纹。

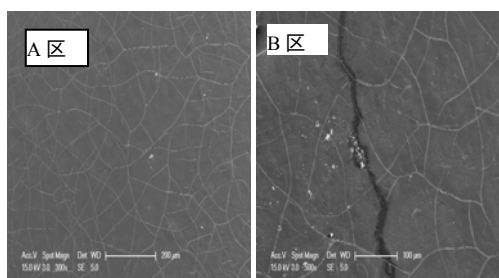


图4 A、B二区微裂纹全貌比较

Fig.4 The comparison of overall micro-crack morphologies of A, B regions

2.1.3 微裂纹宽度比较

上述对微裂纹的全貌进行了试验研究,为了进一步分析激光淬火处理对微裂纹形貌的影响,对裂纹的宽度进行测量统计分析,在各自的中心区域,选取 10 条最宽的裂纹(不选上述提到的“主裂纹”),在每条裂纹上选取 5~10 个测量点进行平均统计。典型的裂纹宽度测量数据如图 5 所示。其统计结果为:激光处理区上的初始镀铬层宽度 $W_L=67.53 \text{ nm}$;原始的 $W_N=116.67 \text{ nm}$ 。测量结果说明原始基体上的初始电镀层的裂纹宽度将近是激光区上的 2 倍。

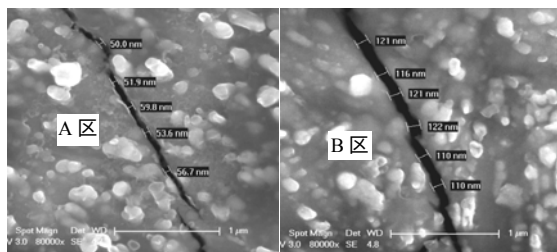


图5 微裂纹宽度比较

Fig.5 The comparison of micro-crack width

2.2 分析

2.2.1 其它试验方法结论

为了消除在化学腐蚀基体和测量微裂纹过程中,由于可能的变形造成对测量精度的影响,利用离子束技术^[9]同时刻蚀铬层和基体,对激光处理区和原始基体上微裂纹宽度进行定性比较,得到图 6。

比较图 6 中的 A 区与 B 区发现:原始基体和铬层中间存在一个过渡层,而激光处理区上的铬层是从基体表面连续生长的,没有明显的过渡层存

在^[8,9];原始基体的微裂纹宽度明显要比激光处理区的宽和长,为此进一步证实了上述统计数据的差别正确性。

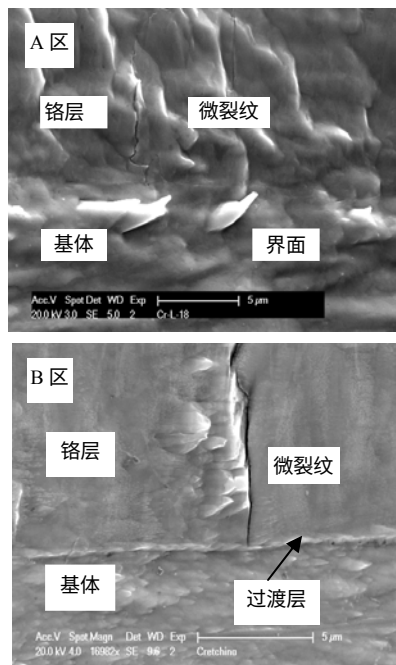


图6 A、B区铬层厚度方向微裂纹宽度比较

Fig.6 The comparison of micro-crack width along Cr coatings thickness of A, B regions

通过化学腐蚀方法观察激光离散处理基体初始裂纹形貌,也表明存在与基体离散处理相对应的周期性微裂纹形貌,在原始基体上出现较长和宽的裂纹,而在激光处理区上仅存在细小的微裂纹^[13],这也进一步证明上述结论。通过靶场试验解剖分析,对寿终身管解剖分析表明也都存在与基体离散处理的相对应的周期性主裂纹形貌^[8],该裂纹也出现在原始基体的镀铬层上,这也再次说明激光处理基体对初始裂纹形貌的影响。

2.2.2 影响因素分析

(1) 由于激光淬火基体表面可以得到晶粒细化的初始镀铬层^[10]。在晶粒细化的同时,随之增加的晶界面积导致形成晶界能量也增加。在同样的电镀条件下,用于形成裂纹和裂纹扩展的能量相应地减少,为此形成较细的微裂纹。

(2) 根据电镀理论^[14],在金属基体上电沉积的开始阶段,电结晶层有按基体晶格生长并维持原有取向的趋势。这就说明由于初始镀铬层界面

(电结晶第一层)的铬和钢基体存在晶格常数的不匹配,形成了错配界面。由于钢基体厚度远远大于铬层的厚度,则在界面的错配系数 f 和沿界面的错配应力 σ 可分别用如下公式表示^[15]:

$$f = \frac{a_1 - a_2}{a_2} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{2G_2}{1-\nu_2} f \quad (2)$$

式中 a 、 G 、 ν 分别表示晶格常数、剪切弹性模量和泊松比。下标1、2分别表示基体和铬层。由于激光处理产生残余压应力导致处理区区域的材料受压,造成晶格常数减小,则由公式(1)和(2)可知:错配系数 f 和初始镀铬层界面上的错配应力 σ 也随之减少,起到对初始镀铬层界面受力缓解作用,则减小了微裂纹的扩展宽度。

(3) 由于所用激光束呈高斯分布,因此在激光处理区基体表面上形成的残余应力沿激光带宽度方向分布规律可以近似用正弦函数来表示,那么晶格常数从激光处理区中心向两边也呈正弦函数变化的递减规律。根据讨论(2)中的公式可进一步了解到,与原始基体的界面错配应力相比,界面错配应力减小值也相应地呈正弦函数分布。在不考虑其它因素(例如:氢气的释放对涂层内应力的影响)对微裂纹影响的前提下,则形成了如图7所示的垂直激光扫描方向的周期性受力分析示意图。图7中的 σ 、 σ_r 、 σ_s 分别表示初始镀层界面上产生的错配应力、错配应力最大减小值和激光处理区中心部分对应的镀层界面受到的复合应力,图中波浪线表示初始镀铬层界面应力 σ_s 的变化规律。

利用应力的线性叠加原理,各力之间的关系可由式(3)给出:

$$\sigma_s = \sigma - \sigma_r \quad (3)$$

通过分析受力图7可知:由于基体表面残余压应力存在导致晶格常数的变化,使得初始镀铬层界面受到的力也呈周期性分布,与激光处理区相对应的初始镀铬层界面所受的拉应力要小于原始基体的在与激光处理区中心对应的初始镀铬层界面受到的拉应力最小。原始基体上受到的力就

是镀铬过程中本征应力。当激光带之间距离具有适当的宽度时,由于在垂直激光带方向上,初始镀铬层受力不均匀,因此导致在这个方向上变形受到抑制,当达到一定程度时,受力大的部位必须通过断裂或裂纹扩展释放受控的变形量,则产生了一条沿激光扫描方向较宽的裂纹。

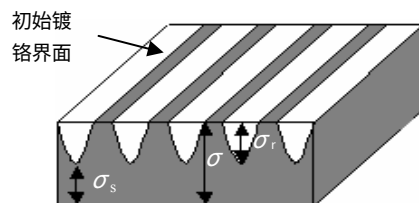


图7 初始镀铬层界面受力示意图

Fig.7 Scheme of stress state at the interface of initial Cr-plated layer

文中只是给出一个定性分析模型对试验现象进行解释。结合电镀理论,利用界面断裂力学方法进行精确的理论分析将是下一步要开展的工作。

3 结 论

(1) 利用基体化学腐蚀法可以研究钢基体初始镀铬层微裂纹形貌。

(2) 激光淬火预处理钢基体和原始基体的初始镀铬层界面上都出现网状裂纹形貌,但在原始基体上形成一条沿激光扫描方向的较宽裂纹。

(3) 激光淬火处理钢基体可以明显地减少初始镀铬层的微裂纹的宽度。

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. Thermal-chemical-mechanical gun bore erosion of an advanced artillery system part two: modeling and predictions [J]. Wear, 2005, 258: 671-683.
- [3] Wang L, Kim D S, Nam K S, et al. Microstructure of electroplated hard chromium coatings after plasma nitrocarburizing [J]. Surface & Coatings

- Technology. 2005, 190: 151-154.
- [4] Hadavi M M, Abdollah-Zadeh A, Jamshidi M S. The effect of thermal fatigue on the hardness of hard chromium electroplatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 147: 385-388.
- [5] Cote P J, Kendall G, Todaro M E. Laser pulse heating of gun bore coatings [J]. Surface and Coatings Technology. 2001, 146-147: 65-697.
- [6] Paul J. Cote, Christopher Rickard. Gas-metal reaction products in the erosion chromium-plated gun bores [J]. Wear, 2000, 241: 17-25.
- [7] 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]. 中国专利. ZL99116728.7.
- [8] 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.
- [9] Xu Xiang-yang, Zhang Kun, Han Jian-min, et al. Metallographic sample prepared by ion beam etching [J]. Trans. Nonferrous, met. Soc. (China), 2004, 14(2): 282-285.
- [10] 李怀学, 陈光南, 张国祥, 等. 初始镀铬层的基体溶解法研究 [J]. 材料热处理学报, 2006, 27(2): 94-97.
- [11] Pina J, Dias A, Francois M, et al. Residual stresses and crystallographic texture in hard-chromium electroplated coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 96: 148-162.
- [12] Fedrizzi L, Ossi S R, Bellei F, et al. Wear-corrosion mechanism of hard chromium coatings [J]. Wear, 2002, 253: 1173-1181.
- [13] 胡莹, 张坤, 陈光南, 等. Matlab 在 Cr 涂层微裂纹组态分析中的应用 [J]. 金属热处理, 2005, 30 (增刊): 161-163.
- [14] 黄子勋, 吴纯素. 电镀理论 [M]. 北京: 中国农业机械出版社, 1982: 76, 26.
- [15] Romanov A E, Wagner T. On the universal misfit parameter at mismatched interfaces [J]. Scripta Materials, 2001, 45: 325-331.
- (上接第 7 页)
- 北京科技大学学报, 2002(2): 44-46.
- [37] 史雅琴, 高玉周, 刘莎. 低合金钢渗镀复合处理层的摩擦学性能 [J]. 大连海事大学学报, 2004(2): 86-89.
- [38] 高原, 徐晋勇, 刘燕萍, 等. 碳钢表面氮化钛陶瓷化研究 [J]. 材料热处理学报, 2005(6): 61-64.
- [39] 刘燕萍, 徐晋勇, 隗小云, 等. 等离子体辉光溅射反应复合渗镀合成 TiN 的研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2005(4): 271-274.
- [40] 刘燕萍, 徐晋勇, 高原, 等. 辉光等离子体形成 TiN/Ti 复合渗镀层的研究 [J]. 材料导报, 2005(2): 112-114.
- [41] 高原, 张夏平, 丁纪纲, 等. 等离子表面复合渗合金层碳化物相的研究 [J]. 材料热处理学报, 2004(6): 78-82.
- [42] 高原, 刘小萍, 贺志勇, 等. 双辉离子渗钨钼层渗碳组织的电镜分析 [J]. 中国有色金属学报, 2000(2): 55-58.
- [43] 秦林, 唐宾, 刘道新, 等. 钛合金 Ti6Al4V 表面 Mo-N 改性层的摩擦性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005(9): 1465-1468.
- [44] 徐江, 谢锡善, 徐重. 双辉多元共参与电刷镀复合表面耐蚀渗镀层的研究 [J]. 金属学报, 2002(10): 1074-1078.
- [45] 徐重, 王从曾, 苏永安, 等. 表面冶金高速钢用手锯条 [J]. 工具技术, 2003(11): 42-44.
- [46] 高原, 贺志勇, 赵晋香, 等. 表面冶金高速钢机用锯条的研制 [J]. 工具技术, 2003(4): 17-20.
- [47] 范本惠, 郑位能. A3 钢板等离子镍铬共渗 [J]. 金属热处理, 1988, 13(9): 37-40.
- [48] 徐重, 张高会, 张平则, 等. 双辉等离子表面冶金技术的新进展 [J]. 中国工程科学, 2005, (6): 73-78.
- [49] 徐重. 等离子表面冶金技术的现状与发展 [J]. 中国工程科学, 2002(2): 37-42.

作者地址: 北京市中关村北四环西路 15 号 100080

Tel: (010) 62547527 转*86;

E-mail: zgx20021@sina.com

作者地址: 广西桂林市金鸡路 1 号

541004

桂林电子工业学院信息材料科学与工程系

Tel: (0773) 5832025; 13457659702

E-mail: gaoyuan50@126.com; gaoyuan@gliet.edu.cn