



氯化物体系熔盐电沉积铬涂层工艺

王淑祥, 白书欣, 朱利安, 王震, 叶益聪, 万红, 李顺, 唐宇

(国防科技大学 空天科学学院, 长沙 410073)

摘要: 福岛核事故后, 核燃料包壳Zr合金的Cr涂层表面改性成为研究热点, 熔盐电沉积技术因能有效解决Cr层沉积时的析氢问题而受到关注, 鉴于Zr合金在熔盐中易受腐蚀的特点, 采用Ni作为过渡层解决Zr合金表面高质量Cr涂层的制备难题。为了系统研究Ni表面Cr涂层的熔盐电沉积工艺, 本文在研究Cr涂层生长过程的基础上, 研究电流密度、温度及Cr离子浓度对Cr涂层组织结构的影响, 优选制备工艺并开展涂层性能测试。结果表明: 增大电流密度、降低熔盐温度或减小Cr离子浓度可以细化涂层晶粒, 提高涂层致密性和连续性, 但同时易引发浓差极化, 造成涂层质量恶化。在优选工艺下制得的Cr涂层由〈211〉取向的细等轴晶构成, 硬度为 (2.47 ± 0.24) GPa, 与Ni基体的结合力约为85 N, 表面粗糙度为 $2.6 \mu\text{m}$ 。

关键词: 熔盐电沉积; Cr涂层; Ni基体; 工艺研究

文章编号: 1004-0609(2022)-11-3419-15

中图分类号: TB31

文献标志码: A

引文格式: 王淑祥, 白书欣, 朱利安, 等. 氯化物体系熔盐电沉积铬涂层工艺[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(11): 3419–3433. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42450

WANG Shu-xiang, BAI Shu-xin, ZHU Li-an, et al. Process of electrodepositing chromium coating in molten salt of chloride system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(11): 3419–3433. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42450

福岛核事故后, 耐事故燃料(Accident tolerant fuel, ATF)包壳锆(Zr)合金材料的概念被提出, Zr合金表面涂层改性被认为是短期内最有可能投入使用的一项技术^[1]。金属铬(Cr)凭借其优异的抗氧化腐蚀性能及与Zr合金基体良好的热匹配性成为最有希望实现Zr合金表面涂层强化改性的材料^[2-3]。受限于现有制备方法^[4], 寻求一种经济高效的Cr涂层制备技术成为ATF包壳Zr合金材料的研究重点。通常电沉积Cr涂层在水溶液中进行, 但由于析氢现象的存在, 制得涂层表面存在无法避免的裂纹, 难以满足在反应堆堆芯的复杂服役环境下的需求。与之相比, 熔盐电沉积(Molten salt electrodeposition, MSED)技术采用非水体系, 可有

效避免析氢现象的产生, 同时兼具沉积速度快、形状适应性强、涂层质量好等优点, 适合大面积、规模化生产, 有望解决包壳Zr合金表面高质量Cr涂层的高效、低成本制备难题。由于Zr合金在氯化物熔盐中易遭受腐蚀^[5], 因此目前尚无在Zr合金基体表面直接熔盐电沉积Cr涂层的报道。有研究表明, Ni具有优异的耐熔盐腐蚀性, 且与Zr合金基体具有良好的兼容性, 因此, 有望作为Cr涂层与Zr合金基体间的过渡层^[6-8], 解决熔盐电沉积法在Zr合金基体表面制备高质量Cr的难题。

熔盐电沉积Cr涂层的研究通常在碱金属氯化物体系中进行, 以LiCl-KCl-CrCl₂体系最具代表性。INMAN等^[9]在LiCl-KCl-CrCl₂体系中对Cr涂层

基金项目: 湖南省创新型省份建设专项资助项目(2020RC3034)

收稿日期: 2021-09-29; 修订日期: 2022-03-13

通信作者: 朱利安, 副教授, 博士; 电话: 0731-87007210; E-mail: mr_zla@163.com

的沉积过程研究后发现, Cr 属于三维形核, 其沉积初期的晶核长大主要受扩散控制, 需要采用高过电位来增大晶核密度, 提高涂层覆盖率; 形核过程一旦结束, 则应在低过电位下使晶体长大, 否则将发生浓差极化, 形成枝晶或粉末状沉积物。基于此, 他们选用双脉冲恒电位工艺, 在不锈钢表面制备出了致密连续的 Cr 涂层^[10]。顾学范等^[11]在 LiCl-KCl 熔盐中采用 HCl 气体直接氯化金属 Cr 粉, 制得电沉积用熔盐, 并采用恒电位沉积得到了覆盖率好、结合力强的 Cr 涂层, 验证了原位氯化法制备电沉积熔盐的可行性。COTARTA 等^[12]则研究了异质基体的种类对 Cr 沉积层微观形貌的影响, 并尝试使用工业生产中常采用的恒电流模式沉积 Cr 涂层。鉴于氯化物熔盐体系中 Ni 基体表面恒电流法沉积 Cr 涂层工艺研究的报道较少, 因此, 本文采用熔盐电沉积工艺, 研究金属 Ni 基体表面上恒电流模式下沉积工艺条件对 Cr 涂层组织结构的影响, 结合 XRD、SEM、EDS 等分析手段揭示工艺参数对涂层组织结构的调控机制; 在此基础上, 优化涂层制备工艺, 并测试其基本性能。

1 实验

1.1 电极及熔盐体系

选用尺寸为 30 mm×15 mm×1.5 mm 的纯镍(Ni)作为阴极, 电解前采用 1000#砂纸对其进行打磨抛光, 然后分别在乙醇和去离子水中各超声清洗 5 min, 冷风吹干待用。选用带有热解碳涂层的石墨坩埚(d 50 mm)作为阳极, 使用前对其进行烘干处理, 在 200 °C 保温 24 h 以上。熔盐组成为 LiCl-KCl-CrCl₂, 其中 LiCl-KCl 共晶熔盐为支持电解质, 两者摩尔比为 58.5:41.5; CrCl₂ 为活性盐。实验中所采用的化学试剂均为分析纯。

1.2 电沉积过程

熔盐电沉积 Cr 涂层的制备主要由以下步骤组成: 1) 电极装配, 在手套箱中将预先制备的 LiCl-KCl 共晶熔盐与 CrCl₂ 均匀混合, 随后取出放入石墨坩埚中, 置于石英套筒底部, 坩埚侧壁与石墨杆及 Ni 丝相连, 引出装置外, Ni 片固定在石墨夹具上, 并与 Ni 杆相连; 2) 系统清洗, 利用气路系统对石英套筒内部气氛进行清洗, 而后充入氩气并保

持微正压(约 2.0 Pa); 3) 加热保温, 开启石英筒法兰盘附近的水冷系统, 在流动的氩气气氛中启动马弗炉开始加热, 待熔盐完全熔化后, 将配有刚玉保护套的热电偶插入熔盐中测温, 待熔盐逐步升温至设定温度后保温 30 min; 4) 电沉积, 对熔盐进行 Ar 气鼓泡 3 min 后, 将待沉积样品浸入熔盐中并保温, 设置电沉积参数, 启动电源, 开始沉积。5) 样品清洗, 电沉积至预设时间, 关闭电源, 将阴极提出液面, 自然冷却至室温后取出, 热水清洗干燥后装袋保存。实验中所采用的熔盐电沉积装置如图 1 所示, 所采用的工艺条件见表 1。

1.3 涂层组织结构表征

采用 X 射线衍射(XRD, 德国 Bruker 公司 D8 Advance 型)分析电沉积产物的物相组成; 采用扫描电子显微镜(SEM, 捷克 TESCAN 公司 MIRA4 LMH 型)及能谱仪(EDS, 英国 Oxford Instruments 公司 Ultim Max 40 型)分析试样表面、截面形貌及微区成分。

1.4 涂层结合力、硬度及表面粗糙度测试

采用涂层附着力自动划痕仪(兰州中科凯华公司 WS-2005 型)测试涂层与基体之间的结合力。测量方式为动载荷加声发射。所谓动载荷是指测试过程中, 加载载荷从 0 N 均匀增大至设定值, 因此可以借助显微观察涂层破损位置, 对应计算出涂层的结合力(见式(1)); 所谓声发射是指通过测定划头划过涂层时的声信号变化(涂层破损时声信号会发生突变)来判断涂层破损时对应的载荷, 由此得到涂层的结合力。

$$F_b = \frac{l_0}{l_1} \cdot F_1 \quad (1)$$

式中: F_b 为涂层与基体之间的结合力, N; F_1 为加载载荷, N; l_0 为涂层破损处距划痕起始位置的距离, mm; l_1 为划痕的实际长度, mm。

采用纳米力学性能测试系统(英国 Micro Materials 公司 Nano Test Vantage 型)进行涂层的纳米压痕测试。测试过程中使用梯形载荷曲线, 最大载荷 50 mN。通过载荷-压深曲线, 借助式(2)和(3)可计算得到涂层纳米硬度(H)和当量弹性模量(E_r):

$$H = \frac{F_{\max}}{A} \quad (2)$$

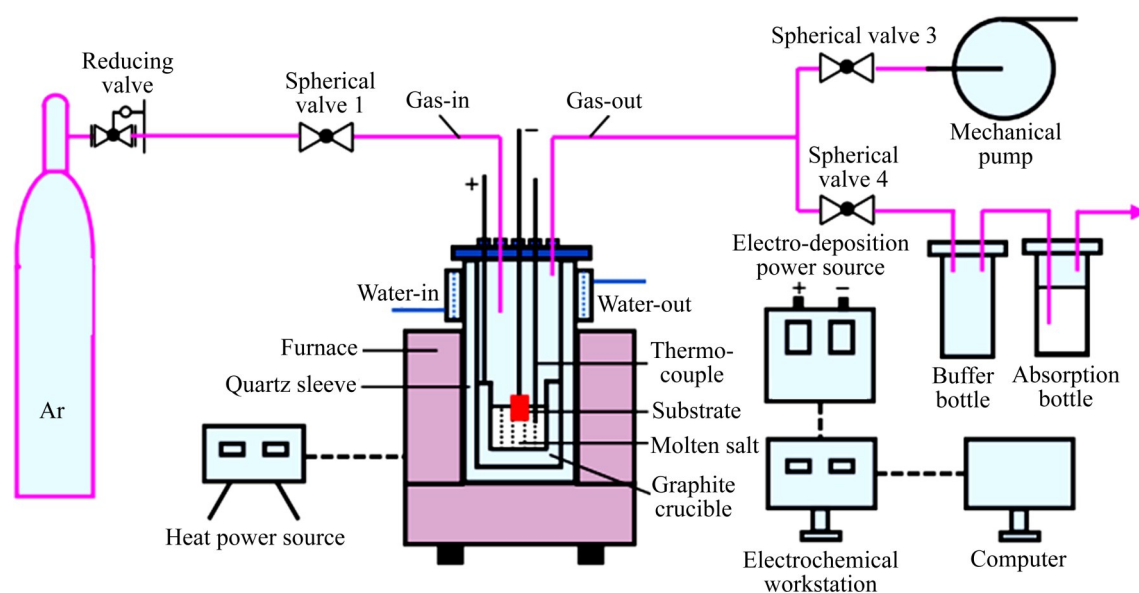


图 1 熔盐电沉积装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molten salt electrodeposition device

表 1 熔盐电沉积工艺条件

Table 1 Process conditions of molten salt electrodeposition

Sample No.	Current density/ (mA·cm ⁻²)	Deposition time/s	Temperature/ °C	Cr(II) content/ %
1 [#]	20	150	450	3.0
2 [#]	20	300	450	3.0
3 [#]	20	900	450	3.0
4 [#]	20	1800	450	3.0
5 [#]	20	3600	450	3.0
6 [#]	10	1800	450	3.0
7 [#]	25	1800	450	3.0
8 [#]	30	1800	450	3.0
9 [#]	40	1800	450	3.0
10 [#]	20	1800	420	4.0
11 [#]	20	1800	450	4.0
12 [#]	20	1800	480	4.0
13 [#]	20	1800	510	4.0
14 [#]	20	1800	540	4.0
15 [#]	20	1800	450	2.0
16 [#]	20	1800	450	1.0
17 [#]	20	1800	450	0.5

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2E_r \sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \quad (3)$$

式中: $F_{\max}$ 为最大压入载荷; A 为压痕投影面积; S

为卸载曲线上端斜率; E_r 为当量弹性模量。通过式(4)进一步计算得到材料的弹性模量(E):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

式中: ν 为被测材料的泊松比; E_i 和 ν_i 分别为金刚石压头材料的弹性模量和泊松比。

采用三维光学表面轮廓仪(德国 Bruker 公司 Countor GT-K 型)测量涂层的表面粗糙度, 被测样品尺寸为 10 mm×10 mm×1.5 mm, 任意选取涂层表面三个位置进行粗糙度测量, 测试结束后取三者的平均值作为涂层的表面粗糙度。

2 结果和讨论

2.1 铬涂层生长过程研究

图 2 所示为 Ni 基体表面沉积不同时间后制备的 Cr 涂层的表面微观形貌(见表 1 中样品 1[#]~5[#])。其中, 图 2(a)所示为 Ni 基体表面机械抛光后的微观形貌, 可看出其表面存在明显的划痕和少量孔洞。沉积 150 s 后, 基体表面被不规则尖棱状颗粒聚集而成的麻花状组织所覆盖; 进一步观察发现, 麻花状组织间的区域被大量亚微米级颗粒覆盖(见图 2(b)中插图), 怀疑其可能为 Cr 涂层电结晶晶核。沉积 300 s 后, 麻花状组织增多, 所覆盖基体表面的面积也显著增加, 组织间原有的亚微米级颗粒亦长大

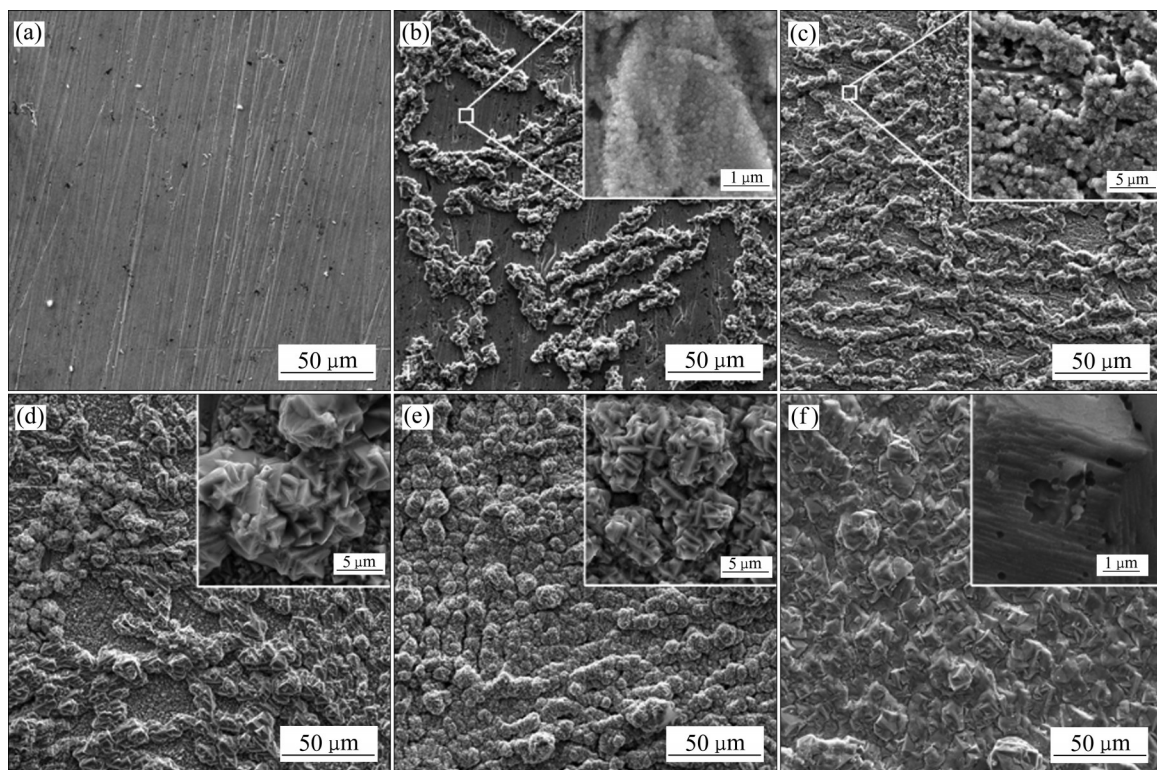


图2 不同沉积时间制备的Cr涂层的表面SEM像

Fig. 2 Surface SEM images of Cr coatings prepared at different deposition time: (a) 0 s; (b) 150 s; (c) 300 s; (d) 900 s; (e) 1800 s; (f) 3600 s

成尖棱状(见图2(c)中插图)。沉积900 s后,涂层的覆盖面积和致密度进一步增加,结晶颗粒的外形逐渐规则化。沉积1800 s后,基体表面完全被粗大的球状Cr颗粒覆盖,部分颗粒间存在缝隙。沉积3600 s后,Cr涂层表面变得平滑致密,由平均直径约15 μm的山丘状颗粒构成;高倍形貌显示,颗粒表面存在高密度的台阶状形貌,暗示涂层的电结晶生长过程为层状生长模式。

图3所示为电沉积不同时间制备的Cr涂层的截面微观形貌,其与涂层表面形貌存在较好的对应关系。沉积150 s后,涂层不连续,在基体表面仅零散分布。沉积300 s后,涂层基本连续,但涂层厚度不均匀,部分区域厚度仅约为0.3 μm(见图3(b)白框区域),该区域应位于麻花状组织间。沉积900 s后,涂层完全连续,但涂层厚度均匀性仍较差。继续延长沉积时间,涂层不断增厚且表面趋于平整。沉积时间超过900 s后,涂层与基体之间结合紧密,界面处无空洞和裂纹(见图3(e))。

图4所示为电沉积不同时间制备的Cr涂层的

XRD谱。Ni基体在扫描范围内存在3个衍射峰,依次位于44.51°、51.85°和76.37°,分别对应FCC-Ni的(111)、(200)和(220)晶面;而电沉积制得的Cr涂层同样存在3个衍射峰,依次位于44.37°、65.55°和81.69°,分别对应BCC-Cr的(110)、(200)和(211)晶面。可以看出,随沉积时间的延长,Cr涂层的衍射峰逐渐增强,基体的衍射峰逐渐减弱,直至完全消失,表明涂层的厚度和连续性随沉积时间的延长逐步增加。

随着沉积时间的延长,Cr涂层中各晶面衍射峰的相对强度发生了变化,表明涂层的择优取向可能发生改变。为定量描述涂层的择优生长情况,引入织构系数(Texture coefficient, T_c),如式(5)所示:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I'_{(hkl)}}{1/N \left[\sum I_{(hkl)}/I'_{(hkl)} \right]} \quad (5)$$

式中: $T_{c(hkl)}$ 为(hkl)晶面的织构系数; $I_{(hkl)}$ 和 $I'_{(hkl)}$ 分别为涂层和标准粉末试样(hkl)晶面的衍射强度; N 为衍射峰的数目。当涂层中某一晶面的 T_c 值大于1时,表明涂层存在沿该晶面法线方向的择优取向,

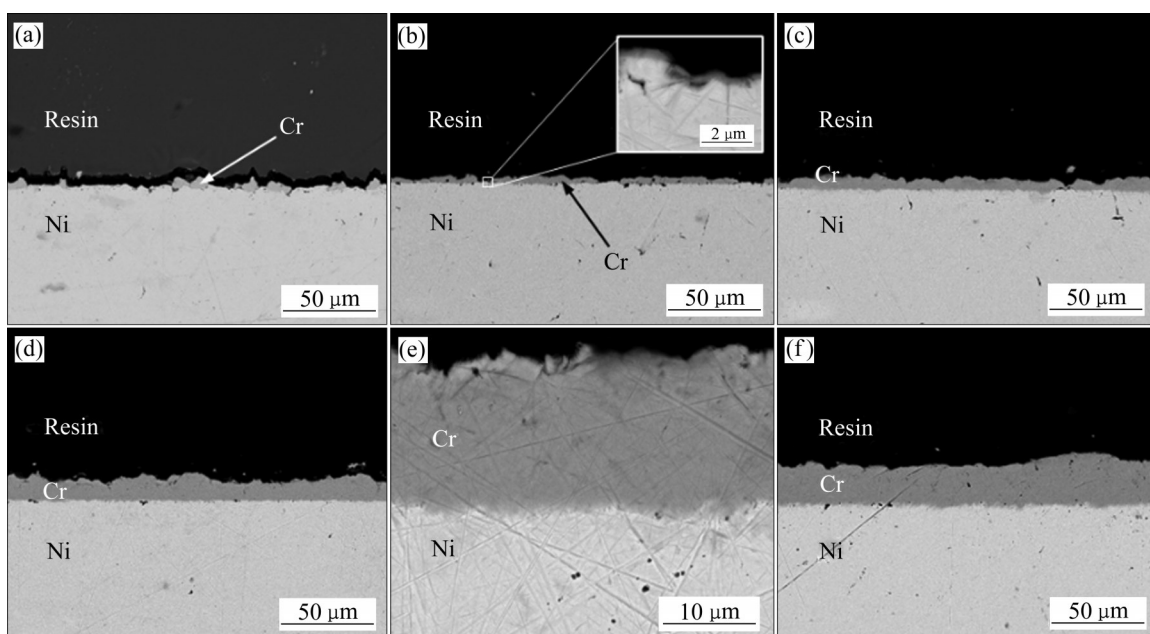


图3 不同沉积时间制备的Cr涂层的截面SEM像

Fig. 3 Section SEM images of Cr coatings prepared at different deposition time: (a) 150 s; (b) 300 s; (c) 900 s; (d), (e) 1800 s; (f) 3600 s

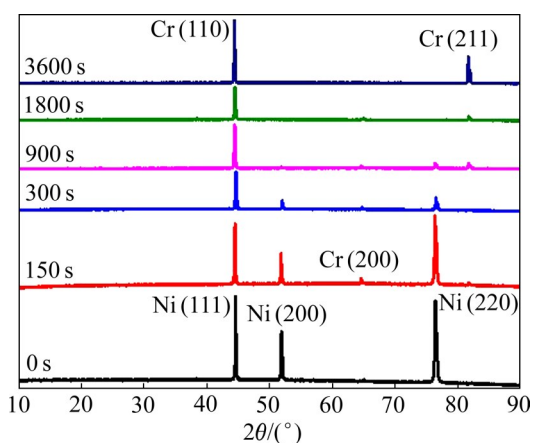


图4 不同沉积时间制备的Cr涂层的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of Cr coatings prepared at different deposition time

表2 不同沉积时间制备的Cr涂层的各晶面织构系数

Table 2 Crystal plane texture coefficients of Cr coatings prepared at different deposition time

Deposition time/s	$T_{c(110)}$	$T_{c(200)}$	$T_{c(211)}$
300	1.78	0.97	0.25
900	1.29	0.62	1.08
1800	1.45	0.45	1.10
3600	0.82	0.13	2.05

其值越大, 择优程度越大。表2汇总了电沉积不同时间制备的Cr涂层各晶面的织构系数。结果显示,

沉积初期制得的涂层具有 $\langle 110 \rangle$ 择优取向, 这是由于 $\{110\}_{Cr}$ 和 $\{111\}_{Ni}$ 的晶面间距较为接近(分别为 $2.04\text{\AA}$ 和 $2.03\text{\AA}$), 晶格失配度较低(约 0.49%)^[6], 因此涂层沿该取向生长所需能量最低。但随着电沉积的进行, 涂层逐渐增厚, 受基体的影响逐渐减弱, 而受电沉积工艺的影响逐渐增强, 因此, $\langle 110 \rangle$ 择优取向度逐渐减弱, $\langle 211 \rangle$ 方向的择优取向度逐渐增强。

2.2 工艺参数对铬涂层组织结构的影响

2.2.1 阴极电流密度影响

图5为不同阴极电流密度下制备的Cr涂层的微观形貌图(见表1中样品4[#]和6[#]~9[#])。随着电流密度的增加, 涂层微观形貌发生明显变化。电流密度为 10 mA/cm^2 时, 涂层由直径约为 $15\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 的块状颗粒彼此堆砌而成, 连续性较差, 呈孤岛状分布(见图5(a))。电流密度增大到 20 mA/cm^2 时, 涂层由直径约为 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 的刺球状颗粒堆积而成, 基本连续(见图5(b))。电流密度升至 25 mA/cm^2 及以上时, 涂层均匀致密连续, 但在颗粒形貌和表面平整度上有所不同。 25 mA/cm^2 时, 晶粒之间彼此黏结生长, 晶粒表面存在高密度台阶(见图5(c))。 30 mA/cm^2 时, 颗粒表面趋于平滑, 棱边枝晶化程度降低

(见图 5(d))。40 mA/cm² 时, 颗粒直径变小(3~5 μm), 且在基体表面部分区域出现了平行于电场方向的粗大树枝晶(见图 5(e)和(f))。而随着电流密度的增大, 涂层表面平整度逐渐降低, 尤其当电流密度达到 40 mA/cm² 时, 枝晶的形成使得涂层表面粗糙度急剧增大。阴极电流密度对涂层微观组织结构的影响可以用过电位理论加以解释。根据 ZHU 等^[13]的研究结果, 电结晶形核时阴极电流密度与阴

极过电位间存在正相关关系。因此, 随着电流密度的增加, 沉积过电位升高, 而高电位使得形核过程占优, 形核率显著增加, 涂层的连续性增强, 且晶粒直径变小。但当阴极电流密度过高时, 易引起浓差极化, 此时, 涂层将沿电场线方向长成粗大的枝晶组织, 导致涂层质量显著恶化。

图 6(a)所示为不同阴极电流密度下制备的 Cr 涂层的 XRD 谱。当电流密度为 10 mA/cm² 时, 由于涂

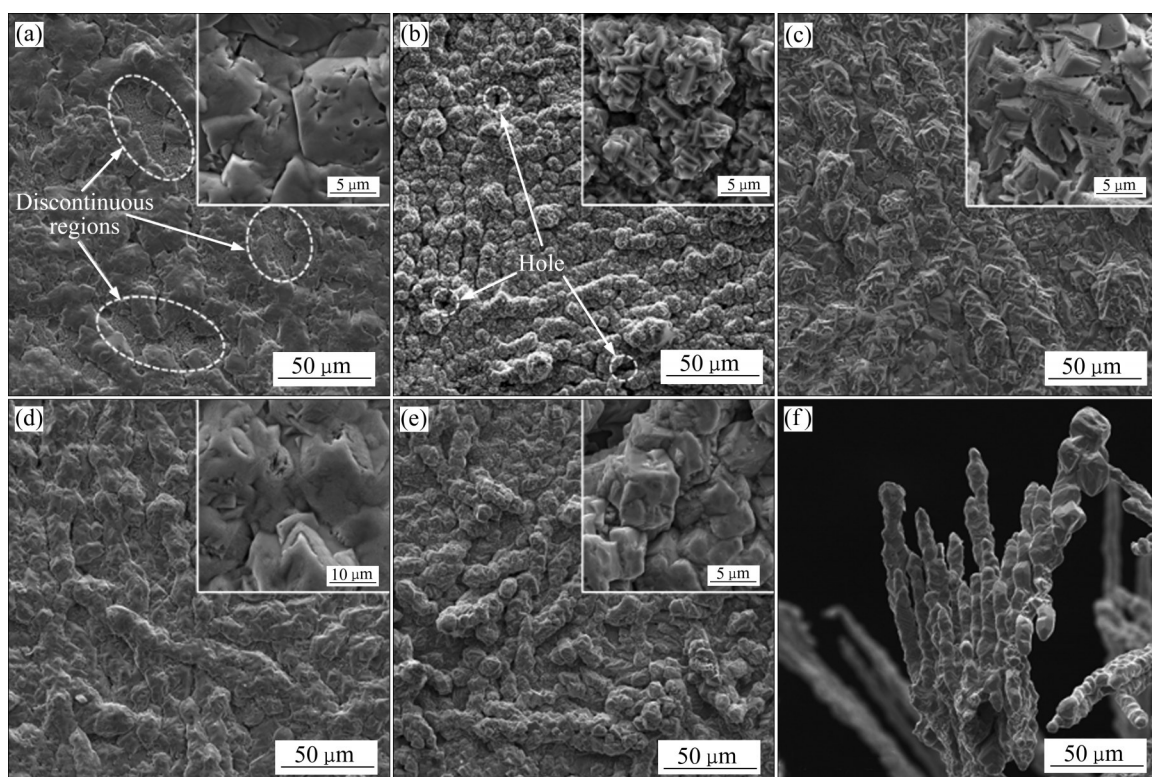


图 5 不同电流密度下制备的 Cr 涂层的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of Cr coatings prepared at different current densities: (a) 10 mA/cm²; (b) 20 mA/cm²; (c) 25 mA/cm²; (d) 30 mA/cm²; (e) and (f) 40 mA/cm²

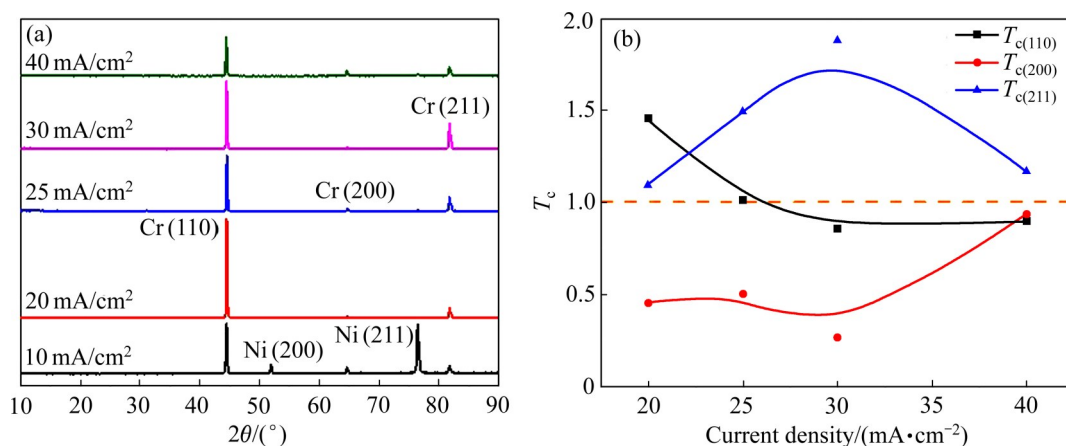


图 6 不同电流密度下制备的 Cr 涂层的 XRD 谱和 T_c 值变化曲线

Fig. 6 XRD patterns (a) and T_c value change curves (b) of Cr coatings prepared at different current densities

层较薄且连续性较差,因此XRD谱中同时存在基体FCC-Ni相和涂层BCC-Cr相;当电流密度在20~40 mA/cm²之间时,仅检出单一的BCC-Cr相。图6(b)所示为涂层各晶面的 T_c 值随电流密度的变化曲线,可以看出,随着电流密度的增大, $T_{c(110)}$ 值呈现下降趋势,并最终小于1; $T_{c(200)}$ 值呈上升趋势,但仍小于1; $T_{c(211)}$ 值则先增大后减小,且始终大于1。由此可见,随电流密度的增加,Cr涂层的择优生长方向按照 $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 211 \rangle$ 的顺序变化,工艺对涂层取向的影响逐渐超过基体对涂层取向的影响。

2.2.2 熔盐温度影响

图7所示为不同熔盐温度下制备的Cr涂层的表面微观形貌(见表1中样品10[#]~14[#])。随熔盐温度的变化,涂层微观形貌同样发生显著改变。温度为420℃时,涂层由细小(粒径约5 μm)的无规则颗粒松散堆积而成,连续性较好,但表面粗糙度较高,致密性较差(见图6(a))。当熔盐温度升至450℃时,涂层由平滑的块状颗粒紧密堆积而成,晶粒尺寸较420℃时明显增大(约15 μm),同时连续性较好,表面平整度和致密度明显提高(见图6(b))。当温度高于480℃时,涂层在宏观上变得不连续,出现基体

裸露缺陷。可见,较低的熔盐温度有助于涂层连续性的提高,这与VARGAS等^[14]和CONTARTA等^[12]的研究结论一致。对涂层在宏观上的连续区域进行观察发现,温度为480℃时,涂层由规则的侧棱突出的多棱颗粒(20~25 μm)紧密堆积而成(见图6(c))。升高至510℃时,组成涂层的颗粒逐渐圆润化,并且观察到涂层表面在微观上也存在不连续区域(见图6(d))。温度达到540℃时,涂层颗粒变得更加粗大,平均尺寸约100 μm左右,同时涂层的微观连续性显著降低,存在大面积的基体裸露区域(见图6(e))。熔盐温度对于涂层微观组织结构的影响也可通过过电位理论加以解释^[15]。在其他条件不变时,熔盐温度与阴极过电位之间为负相关关系。因此,随着温度的升高,沉积过电位降低,形核过程受限,形核率下降,使得涂层连续性变差,同时晶粒长大过程占优,涂层颗粒尺寸明显增大。

图8(a)所示为不同熔盐温度下制备的Cr涂层的XRD谱。熔盐温度为540℃时,由于基体漏镀严重,因此物相测定结果中出现FCC-Ni和BCC-Cr共存的情况,其余温度下XRD谱显示仅存在BCC-Cr相。图8(b)所示为涂层各晶面的 T_c 值随熔盐温度的

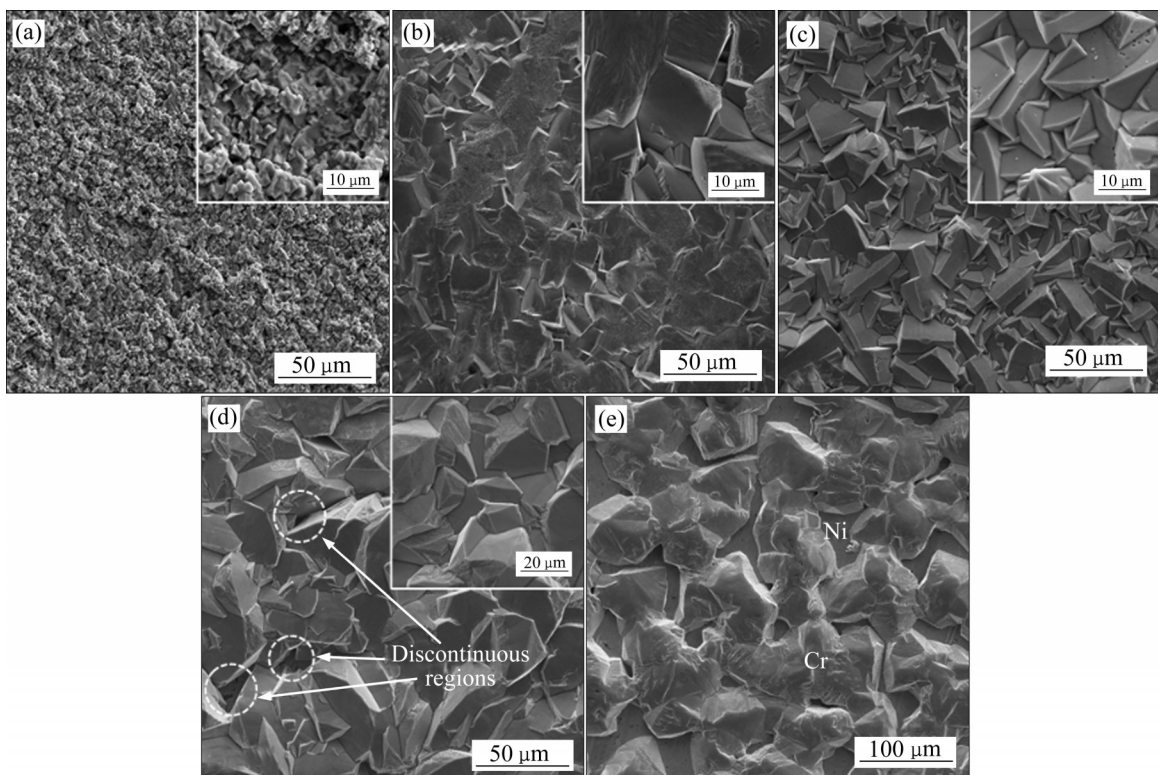


图7 不同熔盐温度下制备的Cr涂层的SEM像

Fig. 7 SEM images of Cr coatings prepared at different molten salt temperatures: (a) 420 °C; (b) 450 °C; (c) 480 °C; (d) 510 °C; (e) 540 °C

变化曲线,可以看出,随着熔盐温度的升高, $T_{c(110)}$ 值呈现下降趋势,但始终大于1; $T_{c(200)}$ 值和 $T_{c(211)}$ 值均呈现出先增大后减小的变化趋势,最大值略高于1。由此可见,Cr涂层的择优生长方向随温度变化始终保持 $\langle 110 \rangle$ 方向,但择优取向度随温度升高而降低。

2.2.3 铬离子浓度影响

图9所示为不同Cr(II)离子浓度下制备的Cr涂

层的表面微观形貌(见表1中样品4#、11#和15#~17#)。随着熔盐中Cr(II)离子浓度的升高,Cr涂层表面微观形貌出现显著变化。当Cr离子浓度为0.5%(质量分数)时,基体表面无法获得连续涂层,仅观察到零星分布的多棱颗粒(见图9(a)),脱落的粉末颗粒则呈粗大树枝状晶(见图9(b))。当Cr离子浓度升至1.0%~2.0%时,基体表面由近立方状颗粒(3~5 μm)松散堆积形成涂层,但其连续性、致密性

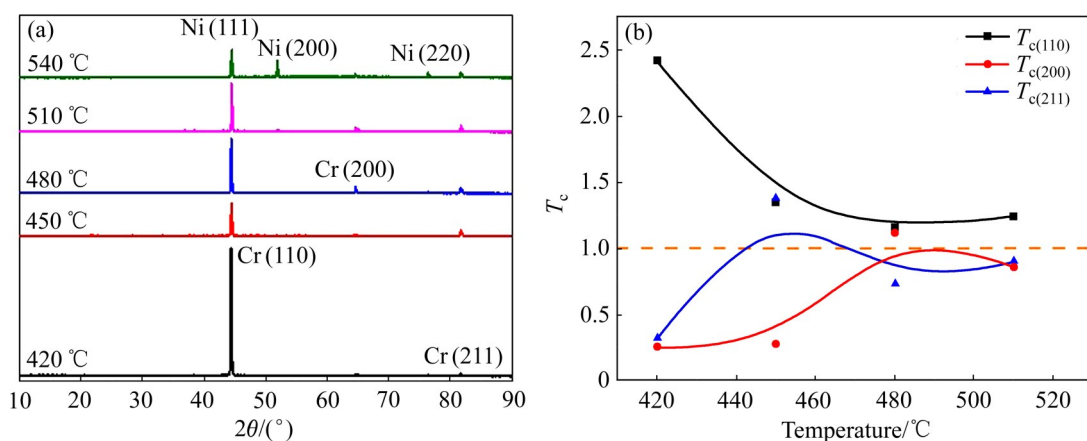


图8 不同熔盐温度下制备的Cr涂层的XRD谱和 T_c 值变化曲线

Fig. 8 XRD patterns (a) and T_c value change curves (b) of Cr coatings prepared at different molten salt temperatures

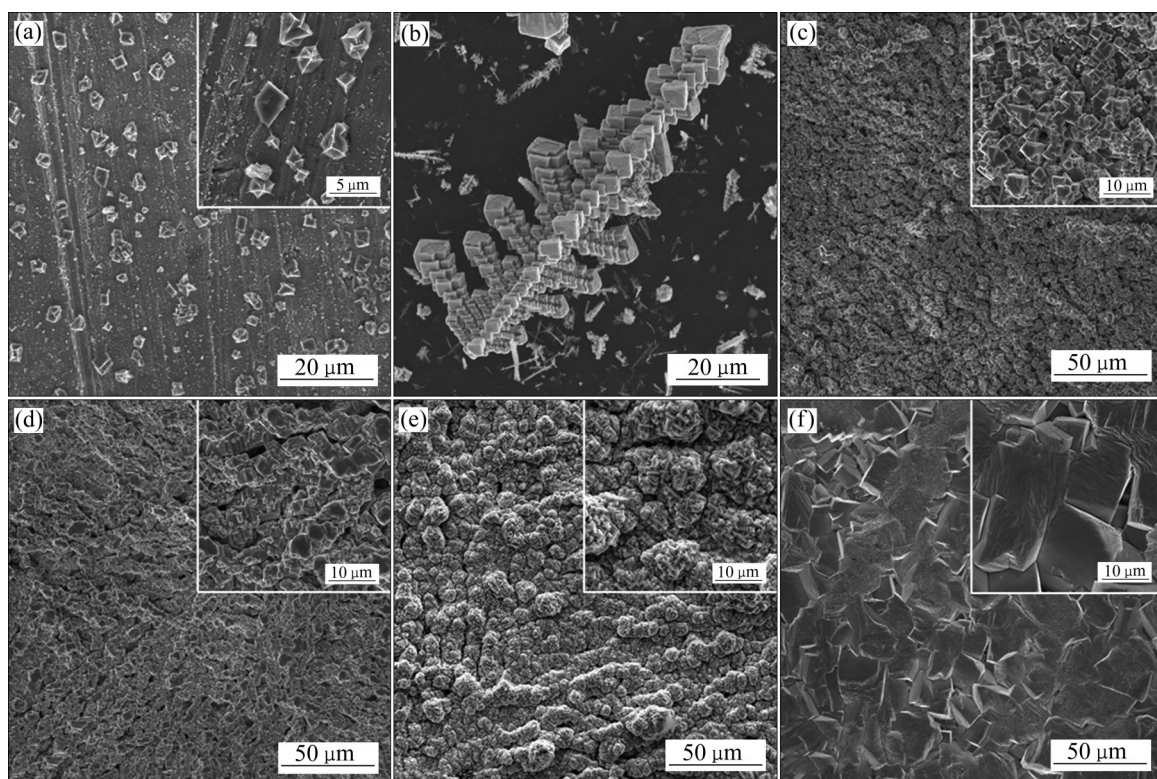


图9 不同Cr(II)浓度下制备的Cr涂层的SEM像

Fig. 9 SEM images of Cr coatings prepared at different Cr(II) contents: (a) 0.5%; (b) Powder shedding (0.5%); (c) 1.0%; (d) 2.0%; (e) 3.0%; (f) 4.0%

和平整度较差(见图 9(c)和(d))。当 Cr 离子浓度为 3.0% 时, 涂层由刺球状颗粒(约 10 μm)堆积而成, 连续性、致密性和表面平整度有所提升(见图 9(e))。当 Cr 离子浓度继续升至 4.0% 时, Cr 涂层由块状颗粒紧密堆积得到, 涂层连续性、致密性和表面平整度均较优(见图 9(f))。随着熔盐中 Cr(II)离子浓度的升高, 涂层质量逐渐提高的现象同样可以用过电位理论解释。通常情况下, 活性离子浓度与阴极过电位之间为负相关关系^[16]。因此, 高离子浓度时, 涂层晶粒较为粗大圆滑; 而低离子浓度时, 则晶粒细小粗糙。同时, 由于电沉积过程主要受离子扩散控制, 体系的极限电流密度与体系中活性离子的浓度呈正比^[17]。随活性离子浓度降低, 体系的极限电流密度逐渐接近所使用的阴极电流密度, 导致浓差极化发生, 从而获得由枝晶组织构成的粉末状沉积物。

图 10(a)所示为不同 Cr(II)离子浓度下制备的 Cr 涂层的 XRD 谱。当 Cr 离子浓度为 0.5% 时, 物相测定结果为基体 FCC-Ni 相, 再次证实该条件下无法形成连续 Cr 涂层; 而当 Cr 离子浓度为 1.0%~4.0% 时, 由于基体表面形成了连续完整的涂层, 因此测定结果为单一 BCC-Cr 相。图 10(b)所示为涂层各晶面的 T_c 值随 Cr(II)离子浓度的变化曲线。随

着 Cr(II)离子浓度的升高, $T_{c(110)}$ 先增大后减小, 但始终大于 1; $T_{c(200)}$ 呈下降趋势, 并最终小于 1; $T_{c(211)}$ 则逐渐升高, 最终大于 1。由此可见, Cr 涂层的择优生长方向按照 $\langle 200 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 211 \rangle$ 的顺序变化。

2.3 熔盐电沉积 Cr 涂层工艺优化及性能测试

2.3.1 优化工艺选择

电沉积工艺研究结果表明, 增大阴极电流密度、降低熔盐温度和减小 Cr(II)离子浓度会导致 Cr 涂层的沉积过电位增大, 形核过程占优, 初始形核率增大; 同时, 抑制晶粒的长大, 最终达到细化涂层晶粒、提高涂层致密性和连续性的效果。但这些易引起浓差极化, 造成涂层粗化及粉化, 导致涂层粗糙度和致密性严重恶化。综合考虑涂层的致密性和粗糙度, 优选各工艺参数, 即熔盐温度为 450 $^{\circ}\text{C}$, Cr(II)离子浓度为 4.0%; 对于阴极电流密度的选择, 鉴于采用单一恒电流模式沉积制备的涂层难以兼具致密连续与平整光滑的特点, 采用阶梯式沉积工艺进行涂层沉积, 即沉积初期采用短时(300 s)高电流密度(50 mA/cm^2), 实现基体表面的高密度均匀形核, 以确保涂层的连续性; 而后换用长时低电流密度(20 mA/cm^2), 确保涂层的表面平整

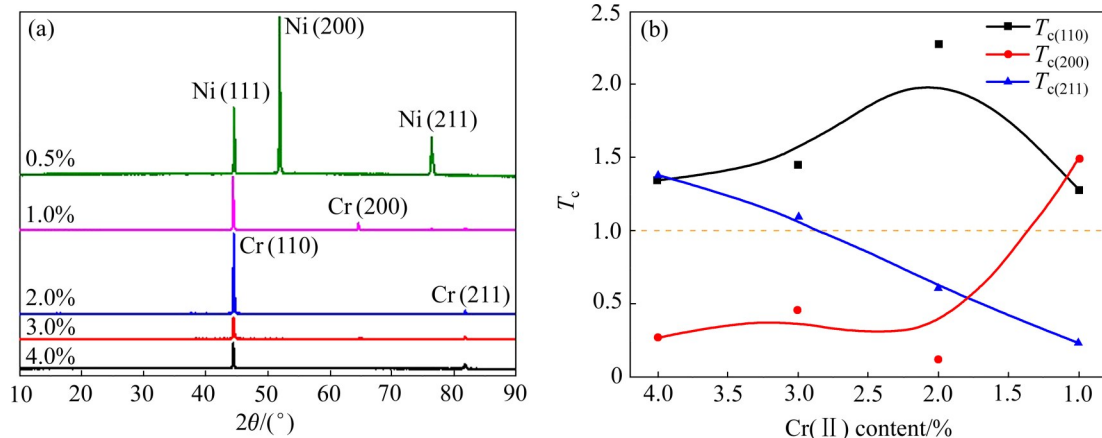


图 10 不同 Cr(II)浓度下电沉积制备的 Cr 涂层的 XRD 谱和 T_c 值变化曲线

Fig. 10 XRD patterns (a) and T_c value change curves (b) of Cr coatings prepared at different Cr(II) contents

表 3 阶梯式电流模式电沉积 Cr 涂层的工艺参数

Table 3 Process parameters of stepped current mode electrodeposition of Cr coating

Step	Current density/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Deposition time/s	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Cr(II) content/%
1	50	300	450	4.0
2	20	1800	450	4.0

度。具体工艺参数见表3。

图 11 所示为采用优化工艺沉积制备的 Cr 涂层在两个阶段沉积后的表面微观形貌与成分。经过 50 mA/cm^2 高电流密度沉积 300 s 后, 基体表面已形成致密连续的 Cr 涂层(见图 11(a))。仔细观察发现, 涂层表面存在较多生长台阶, 晶粒棱边突出, 初显枝晶化倾向, 表面粗糙度较高(见图 11(b))。涂层表面微区(区域 1)EDS 分析检测到 Cr(99.18%, 摩尔分数)和 Ni(0.82%, 摩尔分数)两种元素(见图 11(c))。继续经过 20 mA/cm^2 低电流密度沉积 1800 s 后, 涂层表面形貌发生较大改变, 涂层更加致密连续, 同时晶粒长大为块状, 呈现出良好的均匀性和平整度(见图 11(d)和(e))。对涂层表面微区(区域 2)进行 EDS 分析, 结果如(见图 11(f))所示, 仅检测到 Cr 元素(100.00%, 摩尔分数)。

图 12 所示为采用优化工艺制备的 Cr 涂层的截面微观组织形貌和成分分布。从背散射电子(Back scattered electron, BSE)图像可看出, 涂层与基体之间界面较为清晰, 涂层表面较为平整, 平均厚度约

$13.8 \mu\text{m}$ (见图 12(a))。通过称量沉积前后的试样质量^[18], 计算得到涂层沉积的电流效率达 87.9%, 沉积速度约为 $23.7 \mu\text{m/h}$, 远高于目前主流采用的 PVD 技术^[19~21]。二次电子(Secondary electron, SE)图像观察再次表明, 涂层与基体间结合紧密, 界面处无夹杂和裂纹, 涂层具有较好的致密性, 内部无空洞和裂纹等缺陷(见图 12(b))。经震动抛光和腐蚀后, 可清晰观察到涂层的细等轴晶晶粒构型(见图 12(c)), 有别于 PVD 技术制备的柱状晶 Cr 涂层。EDS 微区(区域 1)半定量分析结果显示, 涂层纯度较高, Cr 元素含量达 99.16%(摩尔分数); 线扫描结果显示, 涂层与基体之间存在成分过渡区, 过渡层厚约 $3 \mu\text{m}$; 面扫描结果进一步证实了上述结论(见图 12(d)~(f))。

图 13 所示为优化工艺制备的 Cr 涂层的 XRD 谱。经物相检索, 衍射图谱与标准卡片 PDF 85-1336 相匹配, 表明涂层主要成分为单相 BCC-Cr。衍射峰峰型尖锐, 表明 Cr 的结晶度较高^[22]。同时, 晶面织构系数计算结果显示, $T_{c(211)}$ (1.73)远高于

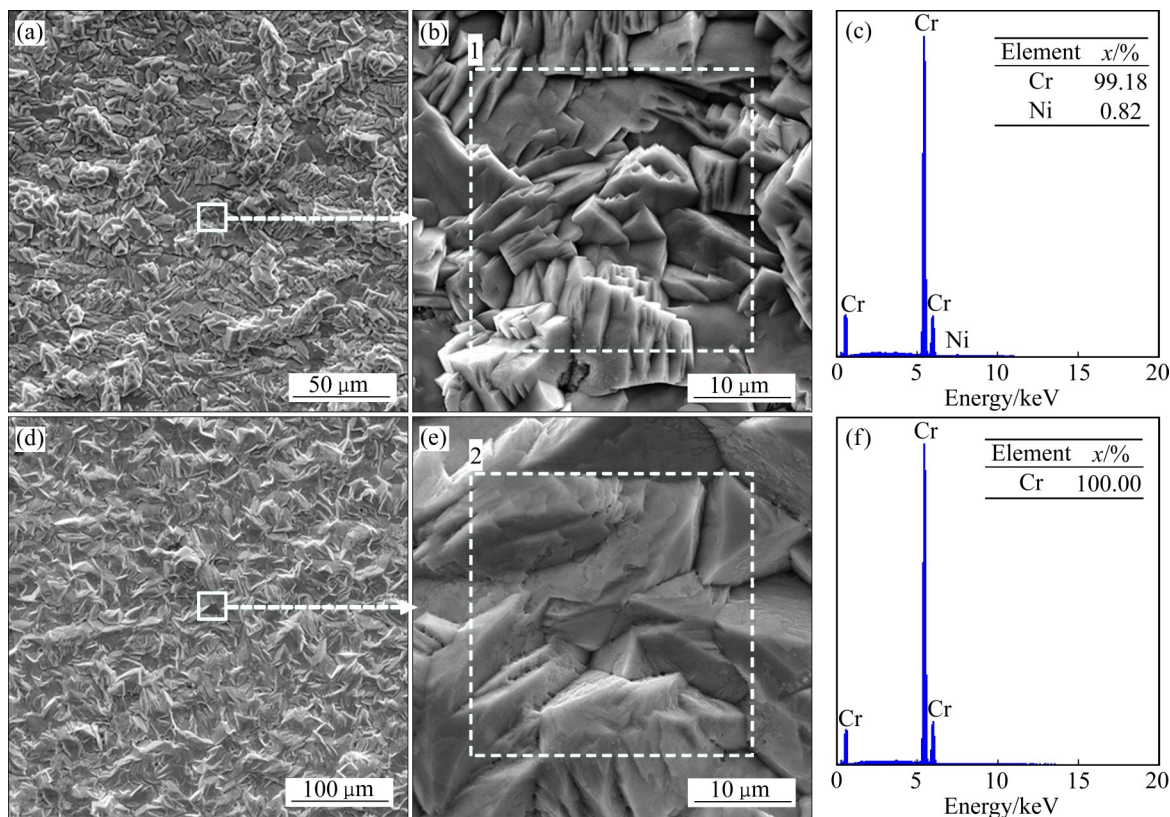


图 11 优化工艺制备的 Cr 涂层的表面 SEM 像及 EDS 结果

Fig. 11 Surface SEM images and EDS results of Cr coating produced by optimized process: (a), (b) After first step of electrodeposition; (c) EDS result of area 1; (d), (e) After second step of electrodeposition; (f) EDS result of area 2

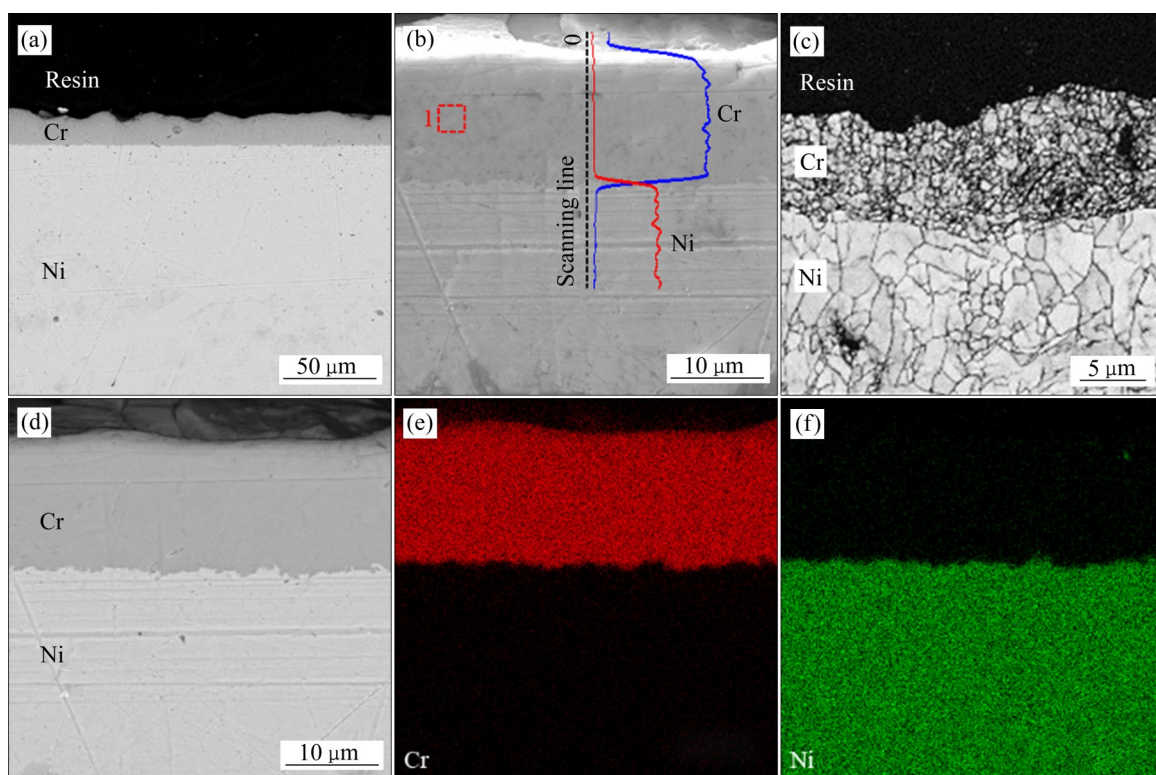


图 12 优化工艺制备的 Cr 涂层的截面 SEM 像及 EDS 结果

Fig. 12 Section SEM images and EDS results of Cr coating produced by optimized process: (a) BSE image; (b) SE image with EDS line scan; (c) SEM image after vibration polishing; (d) BSE image for EDS map scan; (e) Cr; (f) Ni

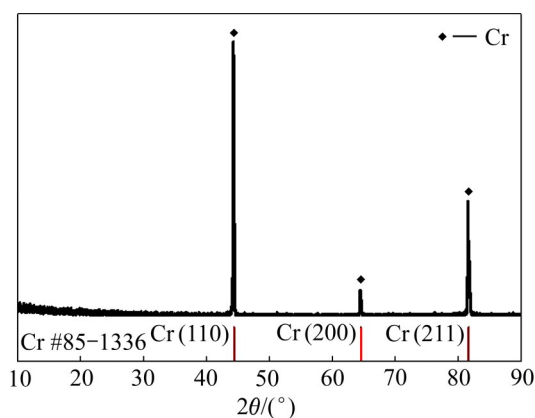


图 13 优化工艺制备的 Cr 涂层的 XRD 谱

Fig. 13 XRD pattern of Cr coating produced by optimized process

$T_{c(110)}$ (0.72)和 $T_{c(200)}$ (0.56), 表明 Cr 涂层具有明显的 $\langle 211 \rangle$ 择优取向。

2.3.2 涂层性能测试

图 14 所示为沉积 Cr 涂层 Ni 片试样(Ni/Cr)的纳米压痕显微照片以及硬度和弹性模量的测试结果。由图 14(a)可以看出, 除去部分异常数据点(红圈处)

外, 各区域中压痕形状和大小基本一致, 表明测量数据的分散性较低, 可信度高。测量结果显示(见图 14(b)), Cr 涂层(I 区)的硬度为 (2.47 ± 0.24) GPa, 处于文献报道值 $(1.30 \sim 4.50 \text{ GPa})^{[11-12, 14]}$ 的范围内。Ni 基体(IV区)的硬度高于涂层, 为 (3.14 ± 0.05) GPa。但两者在靠近涂层/基体界面的区域(II 区和 III 区)硬度却基本一致, 分别为 (2.66 ± 0.25) GPa 和 (2.66 ± 0.14) GPa。同样的现象在两者的弹性模量上亦有体现(见图 14(c)), 推测是涂层与基体界面处存在一定程度的互扩散所致。该扩散层的存在有利于涂层与基体的物性过渡和良好结合。

图 15 所示为不同测试参数下 Ni/Cr 试样结合力的表面划痕法测试结果。需要指出的是, 由于制备的 Cr 涂层硬度偏低, 所以测试过程中未观察到声发射信号突变现象(见图 15(c)、(f)和(i))。此种情况在 HU 等^[19]和 CHEN 等^[20]的报道中同样存在。因此, 涂层结合力采用观察涂层破损位置进而进行换算的方式获得。观察发现, 当加载载荷为 50 N 时, SE 图中划痕轨道内部较为光滑, 涂层未发生破裂

(见图 15(a)); 而 BSE 图中, 划轨内外颜色均匀一致, 基体未出现裸露(见图 15(b))。当加载载荷为 80 N 时, SE 图中划轨中段(红框处)经放大后观察到涂层表面出现裂纹(见图 15(d)), 而 BSE 图中划轨后段出现零星的白色点迹, 但未发生基体大面积裸露(见图 15(e)), 计算得到涂层发生破裂时所对应的临界载荷约为 44 N。当加载载荷达到 100 N 时, 划轨中后段出现涂层内部和边缘的破裂, 划痕末端涂层破损严重(见图 15(g)); 相应地, BSE 图中划轨中

后段出现零星的白色点迹, 而末端则出现成片的白色印记(见图 15(h)), 表明此时基体已发生大面积裸露, 经计算此时对应的临界载荷约为 85 N。综上所述, Cr 涂层与 Ni 基体之间的结合力约为 85 N。

图 16 所示为采用优化工艺制备的 Cr 涂层的二维高差图和三维轮廓图。由图 16 可以看出, 涂层表面三处取样点的测量结果较为接近, 表明涂层的表面粗糙度在宏观尺度上具有较好的一致性。通过对单个取样点的测量结果进行分析发现, 涂层表面

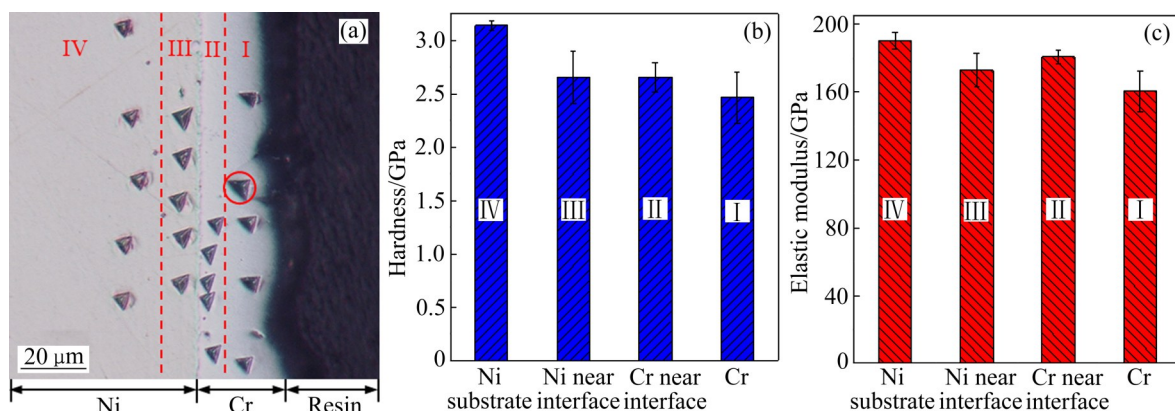


图 14 优化工艺制得 Ni/Cr 试样的纳米压痕测试结果

Fig. 14 Nano-indentation test results of Ni/Cr sample prepared by optimized process: (a) Indentation image; (b) Hardness; (c) Elastic modulus

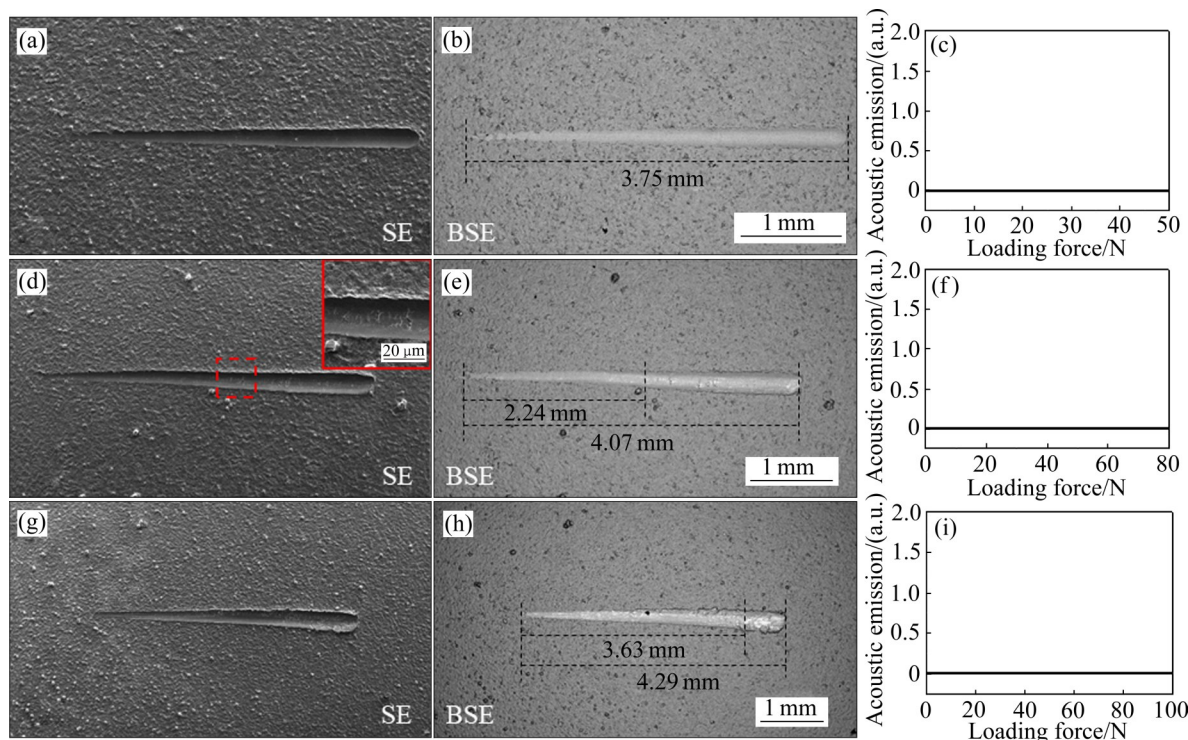


图 15 优化工艺制备的 Ni/Cr 试样的划痕测试结果

Fig. 15 Scratch test results of Ni/Cr samples prepared by optimized process under different loads: (a)–(c) 50 N; (d)–(f) 80 N; (g)–(i) 100 N

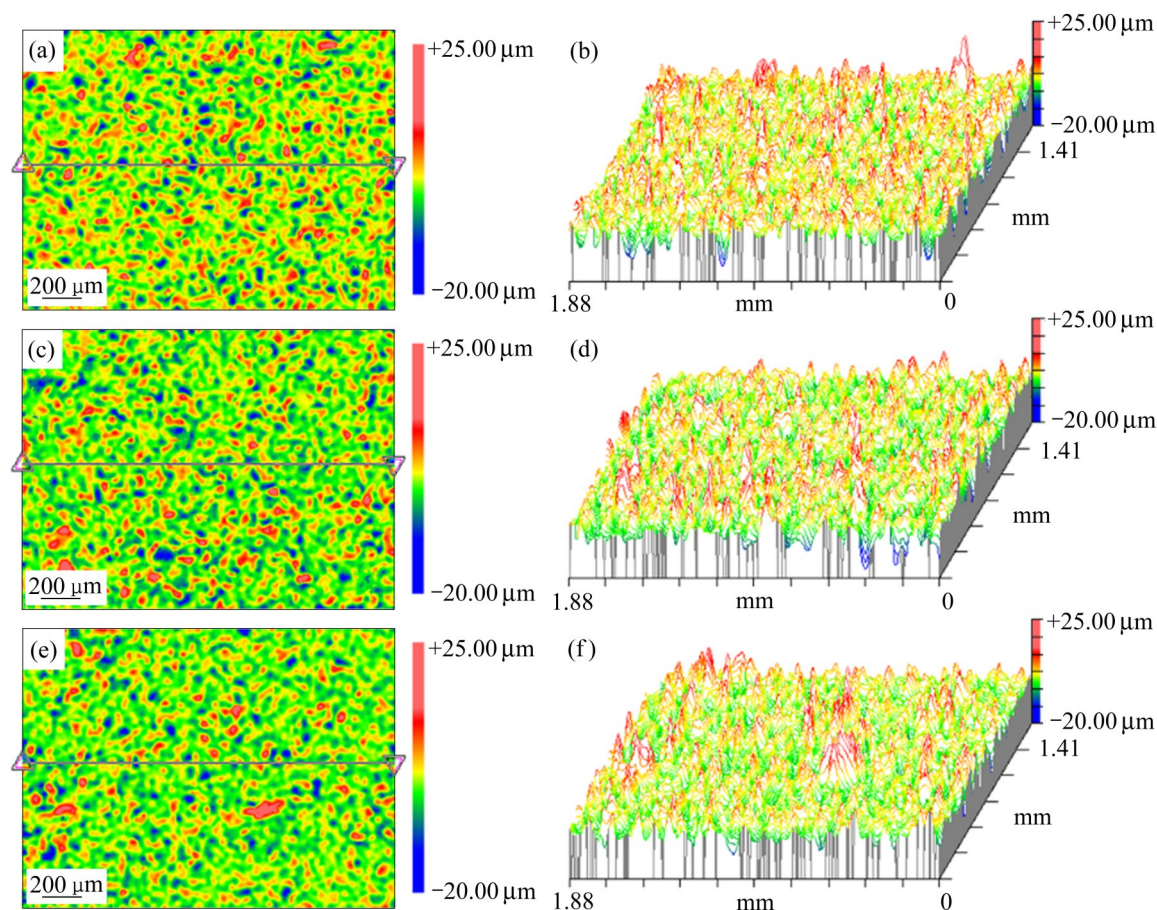


图 16 优化工艺制得的 Cr 涂层的表面高差图和轮廓图

Fig. 16 Surface elevation and contour maps of Cr coating prepared by optimized process: (a), (b) Point 1; (c), (d) Point 2; (e), (f) Point 3

高低分布较为均匀, 表明涂层表面粗糙度在微观上同样具有较好的一致性。三处取样点的表面粗糙度值(R_a)依次为 $2.7 \mu\text{m}$ 、 $2.7 \mu\text{m}$ 和 $2.3 \mu\text{m}$, 因此涂层的表面粗糙度约为 $2.6 \mu\text{m}$ 。

3 结论

1) 恒电流模式下, 熔盐电沉积 Cr 涂层的生长包含形核和晶粒长大两个步骤: 沉积初期 Cr 在基体表面形成弥散分布的纳米级粒状晶核, 随后部分晶核优先长大, 并横向扩展生长, 直至覆盖整个基体表面, 形成连续涂层; 而后表层晶粒以二维台阶生长方式长大, 与此同时, 涂层的表面平整度和致密度逐步提高。沉积初期受基体影响, 涂层表现出 $\langle 110 \rangle$ 择优取向; 随着电沉积的进行, 涂层取向受工艺参数的影响逐渐增强, 表现出 $\langle 211 \rangle$ 择优取向。

2) 阴极电流密度、熔盐温度和 Cr(II) 离子浓度

对 Cr 涂层的组织结构均有着显著影响。通常情况下, 阴极电流密度增大、熔盐温度降低和 Cr(II) 离子浓度减小会导致沉积过电位增大, 使形核过程占主导, 增大初始形核率的同时抑制晶粒的长大, 细化晶粒的同时提高涂层的致密性和连续性, 但这些易导致浓差极化, 造成涂层表面平整度和致密性严重恶化。

3) 优化的熔盐电沉积 Cr 涂层工艺条件为: 熔盐温度 450°C , Cr(II) 离子浓度 4.0% , 阶梯式阴极电流密度 (50 mA/cm^2 , 300 s) + (20 mA/cm^2 , 1800 s)。采用该优化工艺进行电沉积时, 涂层沉积电流效率达 87.9% , 沉积速度为 $23.7 \mu\text{m/h}$ 。制备的 Cr 涂层厚度约为 $13.8 \mu\text{m}$, 具有单相 BCC 结构, $\langle 211 \rangle$ 择优取向, 细等轴晶组织。涂层的硬度为 $(2.47 \pm 0.24) \text{ GPa}$, 与 Ni 基体的结合力约 85 N , 表面粗糙度为 $2.6 \mu\text{m}$ 。

REFERENCES

- [1] TANG C C, STUEBER M, SEIFERT H J, et al. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings[J]. *Corrosion Reviews*, 2017, 35(3): 141–165.
- [2] KIM H G, KIM I H, JUNG Y I, et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 465: 531–539.
- [3] BRACHET J C, IDARRAGA-TRUJILLO I, LE FLEM M, et al. Early studies on Cr-coated zircaloy-4 as enhanced accident tolerant nuclear fuel claddings for light water reactors[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 517: 268–285.
- [4] 王淑祥, 白书欣, 朱利安, 等. 核燃料包壳锆合金表面铬涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(1): 221–231, 241.
WANG Shu-xiang, BAI Shu-xin, ZHU Li-an, et al. Research progress of chromium coating on zirconium alloy for nuclear fuel cladding[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(1): 221–231, 241.
- [5] 王淑祥. 锆合金表面铬涂层的熔盐电沉积制备及其性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2021: 50–53.
WANG Shu-xiang. Preparation and performance of a chromium coating on zirconium alloys by molten salt electrodeposition[D]. Changsha: National University of Defense and Technology, 2021: 50–53.
- [6] HUANG M J, LI Y P, RAN G, et al. Cr-coated Zr-4 alloy prepared by electroplating and its in situ He⁺ irradiation behavior[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 538: 152240.
- [7] 白志勇, 王志斌, 朱振平. 锆合金管表面镀镍技术探索[J]. *产业与科技论坛*, 2017, 16(17): 75–76.
BAI Zhi-yong, WANG Zhi-bing, ZHU Zhen-ping. Exploration of nickel electrodeposition technology on the surface of zirconium alloy tube[J]. *Industrial & Science Tribune*, 2017, 16(17): 75–76.
- [8] 白宪璐, 杨洪广. 镀镍 Zr-4 合金微压吸氢特性研究[J]. *世界有色金属*, 2019(10): 246–248.
BAI Xian-lu, YANG Hong-guang. Study on micro-pressure hydrogen absorption characteristics of nickel-plated Zr-4 alloy[J]. *World Nonferrous Metals*, 2019(10): 246–248.
- [9] INMAN D, VARGAS T, DUAN S, et al. The electrocrystallisation of chromium from molten LiCl-KCl at 450 °C[J]. *ECS Proceedings Volumes*, 1984, 2(1): 545–558.
- [10] HILL M P, INMAN D, VARGAS T. Electrolytic production of chromium surface coatings: UK, GB2134545B[P]. 1984–08–15.
- [11] 顾学范, 段淑珍, INMAN D. 熔盐电镀铬的研究[J]. *上海金属*, 1987, 8(5): 15–19.
GU Xue-fan, DUAN Shu-zhen, INMAN D. The electroplating of chromium in molten LiCl-KCl-CrCl₂[J]. *Shanghai Metals*, 1987, 8(5): 15–19.
- [12] COTARTA A, BOUTEILLON J, POIGNET J C, et al. Preparation and characterization of chromium deposits obtained from molten salts using pulsed currents[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31(9): 987–995.
- [13] ZHU L A, BAI S X, ZHANG H, et al. Effects of cathodic current density and temperature on morphology and microstructure of iridium coating prepared by electrodeposition in molten salt under the air atmosphere[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265: 537–545.
- [14] VARGAS T, INMAN D. Controlled nucleation and growth in chromium electroplating from molten LiCl-KCl[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1987, 17(2): 270–282.
- [15] HUANG Y L, BAI S X, ZHANG H, et al. Growth mechanism and mechanical property of laminar iridium coating by electrodeposition[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 50: 204–209.
- [16] CONWAY B E, BOCKRIS J O M. On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition[J]. *Electrochimica Acta*, 1961, 3(4): 340–366.
- [17] WANG J F, BAI S X, YE Y C, et al. Microstructure and mechanical properties of rhenium prepared by electroforming in NaCl-KCl-CsCl-K₂ReCl₆ molten salts[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 72: 263–269.
- [18] 洪标, 王友彬, 李锋, 等. 酸性溶液中铼的电沉积行为[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(3): 748–755.
HONG Biao, WANG You-bin, LI Feng, et al. Electrodeposition of rhenium from acidic solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(3): 748–755.
- [19] HU X G, DONG C, WANG Q, et al. High-temperature oxidation of thick Cr coating prepared by arc deposition for accident tolerant fuel claddings[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 519: 145–156.
- [20] CHEN Q S, LIU C H, ZHANG R Q, et al. Microstructure and high-temperature steam oxidation properties of thick Cr coatings prepared by magnetron sputtering for accident tolerant fuel claddings: The role of bias in the deposition process[J]. *Corrosion Science*, 2020, 165: 108378.
- [21] WEI T G, ZHANG R Q, YANG H Y, et al. Microstructure,

- corrosion resistance and oxidation behavior of Cr-coatings on zircaloy-4 prepared by vacuum arc plasma deposition[J]. Corrosion Science, 2019, 158: 108077.
- [22] 吕钊钊, 沙建军, 祖宇飞, 等. 碳纤维表面超声振荡辅助电镀锌涂层工艺及其参数的影响规律[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(3): 571–579.
- LÜ Zhao-zhao, SHA Jian-jun, ZU Yu-fei, et al. Influences of electroplating parameters on deposition of Ni coatings on carbon fibers by electroplating technique assisted with ultrasonic vibration[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(3): 571–579.

Process of electrodepositing chromium coating in molten salt of chloride system

WANG Shu-xiang, BAI Shu-xin, ZHU Li-an, WANG Zhen, YE Yi-cong, WAN Hong, LI Shun, TANG Yu

(Collage of Aerospace Science and Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: After the Fukushima nuclear accident, the surface modification with Cr coating on nuclear fuel cladding Zr alloys becomes a research hotspot. Molten salt electrodeposition technology has attracted much attention because it can solve the problem of hydrogen evolution during Cr coating deposition effectively. In view of the corrosion characteristics of Zr alloy in molten salt, Ni is used as the transition layer to solve the preparation problem of high-quality Cr coating on the surface of Zr alloy. In order to research the effect of molten salt electrodeposition process of Cr coating on Ni surface systematically, the growth process of Cr coating was studied firstly. On this basis, the effects of current density, temperature and Cr(II) ion concentration on the microstructure of Cr coating were characterized. Meanwhile, the preparation parameters of Cr coating were optimized, and the properties were tested in this paper. The results show that increasing the cathode current density, lowering the molten salt temperature and reducing the Cr(II) ion concentration will lead to refine the grain size of the coating, and improve the compactness and continuity within the scope of the study. But at the same time, these changes are easy to induce concentration polarization, causing serious deterioration of the roughness and compactness of the coating. The Cr coating is composed of fine equiaxed crystals with $\langle 211 \rangle$ orientation under the optimized process conditions, and the hardness is (2.47 ± 0.24) GPa, the binding force is about 85 N and the surface roughness is $2.6 \mu\text{m}$.

Key words: molten salt electrodeposition; chromium coating; nickel substrate; process study

Foundation item: Project(2020RC3034) supported by the Special Fund for Innovative Building (Young Talents of Hunan) of Hunan Province, China

Received date: 2021-09-29; **Accepted date:** 2022-03-13

Corresponding author: ZHU Li-an; Tel: +86-731-87007210; E-mail: mr_zla@163.com

(编辑 何学锋)