

A100 钢低氢脆刷镀镉镀层海洋环境腐蚀行为研究

Corrosion Behaviour of Low Hydrogen Brittleness Brush Plating Cadmium on A100 Steel in Marine Environment

刘 鹏^{1,2}, 王旭东¹, 蔡健平², 汤智慧²

(1 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083;

2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

LIU Peng^{1,2}, WANG Xu-dong¹, CAI Jian-ping², TANG Zhi-hui²

(1 Center for Corrosion and Protection, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 通过海洋环境下的户外暴露实验研究了 A100 钢表面低氢脆刷镀镉的腐蚀行为及腐蚀对力学性能的影响。通过腐蚀动力学曲线反映了镀层腐蚀失重的变化, 并利用交流阻抗技术表征了镀层在不同腐蚀阶段的特征。结果表明: 镀层具有很好的耐腐蚀性能, 但随着实验的进行腐蚀速率逐渐加快; 腐蚀对镀层力学试样的力学性能影响很大, 导致抗拉强度降低, 断口呈氢脆断裂。

关键词: 低氢脆刷镀镉; 超高强度钢; 环境适应性; 交流阻抗; 力学性能

中图分类号: TM207 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)06-0054-05

Abstract: The corrosion behaviour of low hydrogen brittleness brush plating cadmium on A100 steel was investigated under the outdoor exposure environments in Hainan. The corrosion dynamics curve reflects the change of the coating corrosion weightlessness. The features for the various corrosion stages were characterized by the electrochemical impedance spectroscopy, and the effect of corrosion on the mechanical properties was also discussed. The results indicate that the brush plating cadmium has a good corrosion resistance, corrosion rate increase with exposure time. The mechanical properties are obviously effected by corrosion and the corrosion leads to tensile strength decrease. The microstructure of test specimens presents a brittle fracture characteristic.

Key words: low hydrogen brittleness brush plating cadmium; high strength steel; environmental worthiness; AC impedance; mechanical property

超高强度钢因其具有高的比强度、良好的疲劳性能和工艺性能在航空产品中得到广泛应用^[1,2], 军用飞机起落架目前大多数采用 300M 钢制造, 但其断裂韧性不高且抗应力腐蚀能力差, 不能完全满足现代航空航天材料的要求^[3]。A100 钢是国内新研制的一种新型超高强度钢, 它具有高的强度、硬度和疲劳性能并兼有高的断裂韧性和延展性^[4], 比 300M 钢不仅具有更好的强韧性, 并且具有更好的抗应力腐蚀断裂能力和抗疲劳强度^[5], A100 钢可以用来制造更小、更轻、更韧的零部件而不必牺牲强度, 成为替代 300M 钢的候选材料。

海洋环境十分恶劣, 当飞机在海洋环境服役时, 飞

机起落架材料会遭受严重的腐蚀, 对飞机安全飞行造成极大的威胁, 因此研究飞机起落架在海洋环境中的防护涂层具有重要意义。海洋环境防护涂层的评价一般采用两类实验方法, 一类是现场暴露实验, 另一类是实验室加速腐蚀实验^[6]。实验室加速实验时间周期短, 但相关性差; 现场暴露实验时间较长, 但却能够准确地反映涂镀层在相应环境下的环境适应性, 实验结果与实际情况较为接近。

电刷镀技术属于特种电镀技术, 是电镀技术的新发展^[7]。目前国内外都已经采用了低氢脆(LHE)刷镀镉工艺来对形状复杂的零件进行补镀和现场的修复^[8]。刷镀工艺在飞机起落架涂层的现场修复具

有很重要的应用,颜华等^[9]研究了刷镀镉技术在飞机高强度钢结构件表面损伤修复中的应用,实验结果表明该工艺操作简单,质量稳定,盐雾实验大于750h,镀层结合力良好,其性能满足使用要求,适应于飞机零件现场维修。本工作利用低氢脆刷镀镉技术在超高强度钢 A100 表面电镀,将镀层在海洋大气环境进行挂片实验来研究镀层在海洋环境下的环境适应性,对其宏观形貌、腐蚀动力学以及力学性能变化进行了分析。

表 1 A100 钢的化学成分(质量分数/%)

Table 1 The chemical composition of A100 steel (mass fraction/%)

C	Ni	Cr	Mo	Co	Mn	P	S	Si	Fe
0.21-0.27	11.00-12.00	2.5-3.3	1.0-1.3	13.3-13.5	≤0.10	≤0.003	≤0.002	≤0.10	Bal

1.2 大气环境暴露实验

镀层试样在海南万宁大气环境中暴露,暴露地点位于北纬 18°22′,东经 110°22′,海拔高度 8.3m,距海 4km,年平均气温 24.7℃,相对湿度 86%,日照 2300h,年降雨量 2100mm,年平均风速 2.8m/s,大气中主要污染物成分 Cl⁻, SO₂, H₂S 和 NH₃。

首先对原始试样进行宏观照相,测试原始电化学性能和力学性能。然后试样按照 GB/T 14165—2008 金属和合金大气腐蚀实验现场实验的一般要求进行户外暴露实验。试样安装在试样架上,朝南暴露,与地面成 45°。暴露试样取样分为 4 个周期,每 3 个月 1 个周期,每个周期平行样为 3 个。最后对按周期取回的试样进行形貌观察和性能测试。

1.3 腐蚀实验后的形貌观察和性能测试

试样经过户外暴露实验取样后,用 NikonD50 数码相机拍照,观察其表面腐蚀和产物情况。

腐蚀实验结果的重量损失测定和腐蚀产物的清除按照 HB5257—83 进行。

电化学阻抗测试系统由 PAR Potentiostat/Galvanostat M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器组成,采用三电极体系,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。测试面积为 20cm²,测试前试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 10~20min,待电位稳定后开始测量。测试激励信号为幅值 5mV 的正弦波,频率范围为 10mHz~100kHz。

室温拉伸实验按 HB5143 进行,测试经过不同腐蚀实验不同时间的拉伸力学性能,测试在电子万能实验机上进行,拉伸速率为 1.5mm/min,每组拉伸平行样为 3 根,实验结果为 3 根试样的平均值。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料和试样

试样基材采用超高强度 A100 钢,化学成分见表 1,实验采用两种试样,一种是用来进行宏观观察及其形貌分析,尺寸 100mm×50mm×3mm,另一种力学试样,按照 HB5143 标准进行加工,按照北京航空材料研究院标准 Q/6SZ2291—2009 进行刷镀,镀层厚度 15μm 左右。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌变化

图 1 为 A100 钢表面刷镀层经过海南户外暴露实验后的宏观形貌。比较不同实验时间的试样宏观照片可以看出,A100 钢原始表面刷镀层为结晶平滑均匀细致的光亮镀层,并具有完整的金黄色钝化膜(见图 1(a))。在海南户外暴露实验中镀层表面腐蚀均匀,并伴有致密白色粉末状腐蚀产物,在整个实验过程中没有出现红锈,基体未发生腐蚀(见图 1)。户外暴露 3 个月后,试样表面颜色发生变化,由金黄色全部变为暗灰色,表面钝化膜发生腐蚀(见图 1(b))。随着实验的进行,户外暴露实验 6 个月后表面颜色变成灰暗色并有少许白色的颗粒状腐蚀产物附着在试样表面,镀层发生腐蚀产生白锈(见图 1(c)),实验 9 个月到 12 个月后,试样表面白色颗粒状腐蚀产物增多并聚集,均匀地分布在实验表面,实验 12 个月内试样只有镀层发生腐蚀,未见基体出现红锈,镀层很好地保护了基体(见图 1(d),(e))。

2.2 腐蚀动力学曲线

图 2 所示为 A100 钢表面刷镀层在海南户外暴露腐蚀实验中的腐蚀失重曲线。由图 2 可以看到其腐蚀失重量随实验时间的延长逐渐升高,户外暴露实验 12 个月后失重量最终达到 12g/m²。采用幂函数 $D(t)=At^b$ 拟合失重数据与实验时间的关系,得到拟合方程为 $D(t)=4E-09t^{2.3955}$,相关系数 $R^2=0.9708$,用相关系数 R^2 来说明函数对曲线拟合效果的优劣, R^2 越接近于 1,函数对曲线的拟合性越好。由拟合方程看到其失重曲线符合 $b>1$ 的幂函数规律,即腐蚀速率总

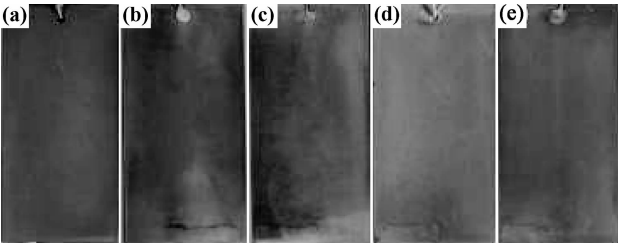


图 1 A100 钢表面刷镀层在海南户外暴露实验中的宏观形貌
(a)实验前;(b)3 个月;(c)6 个月;(d)9 个月;(e)12 个月
Fig. 1 Photos of A100 steel surface Cd brush coatings
in Hainan outdoor exposure test
(a) initial; (b) 3 months; (c) 6 months; (d) 9 months; (e) 12 months

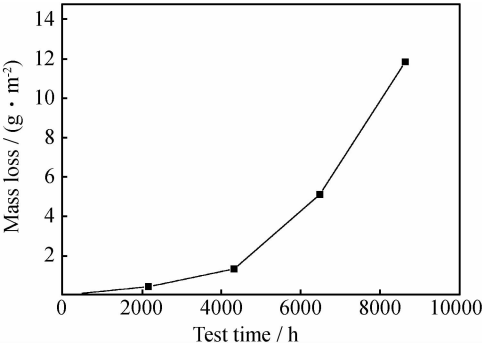


图 2 A100 钢表面刷镀层在海南户外
暴露腐蚀实验中的腐蚀失重曲线
Fig. 2 Corrosion weightlessness of A100 steel surface
Cd brush coatings in Hainan outdoor exposure test

体上是随时间的延长逐渐增加的,说明随实验时间的

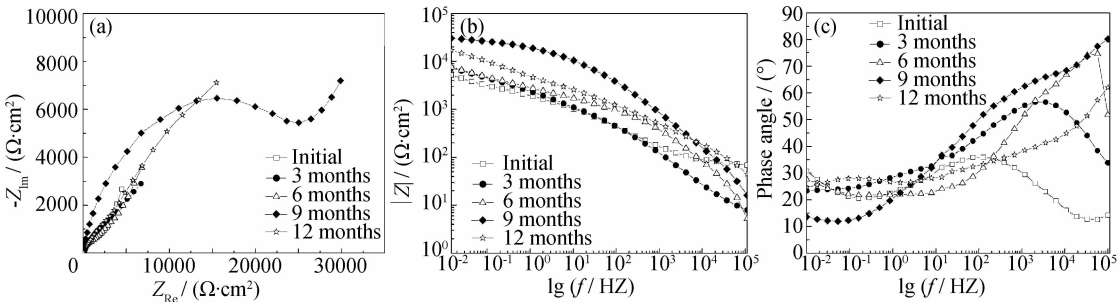


图 3 A100 钢表面刷镀层在海南户外暴露实验中的 EIS 测试结果
(a)Nyquist 图;(b),(c)Bode 图
Fig. 3 EIS test results of A100 steel surface Cd brush coatings in Hainan outdoor exposure test
(a) Nyquist figure; (b), (c) Bode figure

2.4 环境腐蚀对力学性能的影响

图 4 为 A100 钢表面刷镀层在海南户外暴露实验
中力学性能曲线。比较不同实验时间力学试样的抗拉
强度、伸长率和断面收缩率的变化可以看出,在海南户
外暴露实验中,随着腐蚀时间的延长,材料的抗拉强

延长腐蚀失重率有明显增加。镀镉层腐蚀电位比基体
钢要低,属于阳极性镀层,在腐蚀环境下,镀层优先腐
蚀而起到保护基体的作用。当环境中的腐蚀介质渗入
镀层孔隙中时由于镀层与基体形成了大阳极小阴极的
腐蚀原电池而引起阳极镀层的腐蚀,随着腐蚀的进行,
阴极面积逐渐增大,腐蚀速率越来越快。

2.3 电化学交流阻抗谱分析

图 3 为 A100 钢表面刷镀层在海南户外暴露实
验中的 EIS 测试结果,由图 3 可以看到,原始试样的阻
抗谱中由中高频区的一个容抗弧组成和低频区扩散弧
组成,阻抗谱在低频出现了扩散阻抗尾-Warburg 阻
抗,在相角图中能看到对应斜率为-1 的直线段,War-
burg 阻抗的出现由于腐蚀产物的存在使溶液中腐蚀
性离子的扩散受阻。这是由于镀层原始表面存在一层
致密的钝化膜,导致了扩散现象。大气暴露 3 个月后
扩散弧消失,表面钝化膜发生腐蚀。大气暴露 6 个月
至 9 个月后的阻抗谱中由高频区的一个容抗弧和低频
区扩散弧组成,说明镀层发生腐蚀,形成的腐蚀产物致
密,腐蚀介质离子受阻,导致了扩散现象。大气暴露
12 个月后,阻抗谱由高频区和低频区双容抗弧组成。
由图中的 Nyquist 图可以看到,容抗弧的半径随实验
时间先增大后减小,这是由于试样表面发生点蚀,镀镉
钛层发生孔隙腐蚀形成的腐蚀产物致密,腐蚀初期形
成的腐蚀产物对材料起到了一定的保护作用抑制了镀
层的腐蚀速率,实验后期,镀层腐蚀导致金属基体暴露
区域变大,加速了腐蚀。

度、伸长率和断面收缩率逐渐下降,户外暴露 12 个月
后材料的抗拉强度变化约为 2.5%、伸长率变化约为
5%、断面收缩率变化约为原始试样的 10%左右,说明
腐蚀环境对材料的抗拉强度、伸长率和断口面积收缩
率变化影响很大,材料的塑性降低,脆性增加。

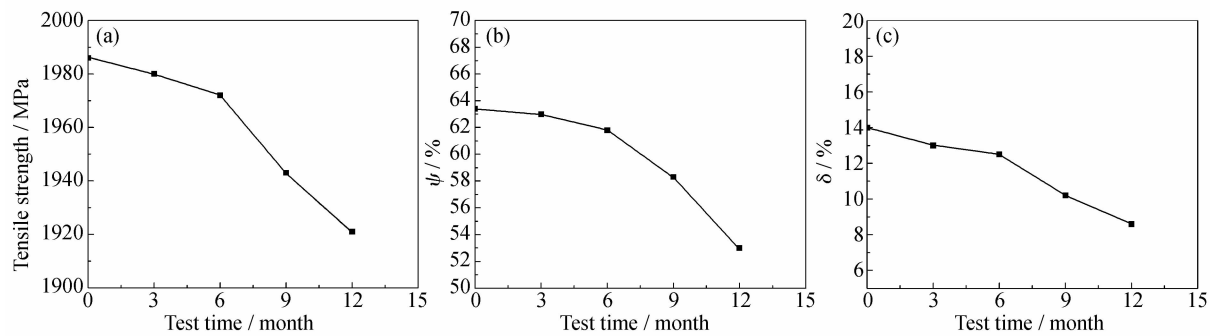


图 4 A100 钢表面刷镀层在海南户外暴露实验中力学性能曲线
(a)抗拉强度;(b)断面收缩率;(c)伸长率

Fig. 4 Mechanical properties of A100 steel surface Cd brush coatings in Hainan outdoor exposure test
(a)tensile strength;(b)percentage reduction of area;(c)elongation

图 5和图 6为 A100 钢表面刷镀 Cd 层在海南户外暴露实验中的拉伸断口形貌和组织变化。由断口形貌可以看出,镀 Cd 层的原始试样断口断裂源在心部,然后向放射区扩展,最外圈为瞬断区,组织形貌为韧窝组织,断口颈缩严重,为典型的韧性断裂特征(见图 5(a),6(a))。户外暴露实验 3 个月,断口形貌发生重大变化,断裂源在试样表面点蚀发生的位置,能看见明

显的腐蚀痕迹和腐蚀坑,放射区呈灯泡状,源区组织主要仍是韧窝组织(见图 5(b));户外暴露 6 个月,拉伸断口形貌与暴露 3 个月断口形貌没有太大变化(见图 5(b));户外暴露 9 个月至 12 个月,断口表面出现多个断裂源,断口主要区域都是瞬断区,发生脆性断裂(见图 5(c),(d))。由断口源区形貌组织可以看出,组织形貌韧窝很少,出现了大量的穿晶断裂(见图 6(b))。

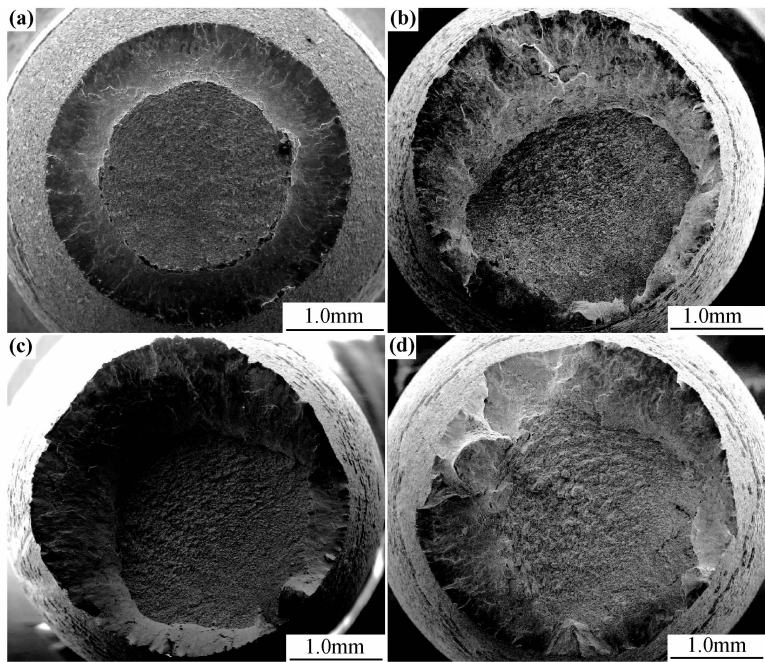


图 5 A100 钢表面刷镀层在海南户外暴露实验中力学断口形貌
(a)实验前;(b)3 个月;(c)9 个月;(d)12 个月

Fig. 5 Tensile fracture morphology of A100 steel surface Cd brush coatings in Hainan outdoor exposure test
(a)initial;(b)3 months;(c)9 months;(d)12 months

断口断裂组织形貌属于典型的氢脆断裂中的“后脆”现象,这是由于镉镀层是一种阳极性镀层,镀层本身存在一些微孔,在遭到大气腐蚀时,在微孔附近形成

腐蚀原电池,钢基体上发生阴极析氢反应,析出的氢渗入钢基体内,在与应力的共同作用下导致高强度钢的氢脆断裂,这种由于镀层腐蚀而导致的环境氢脆现象

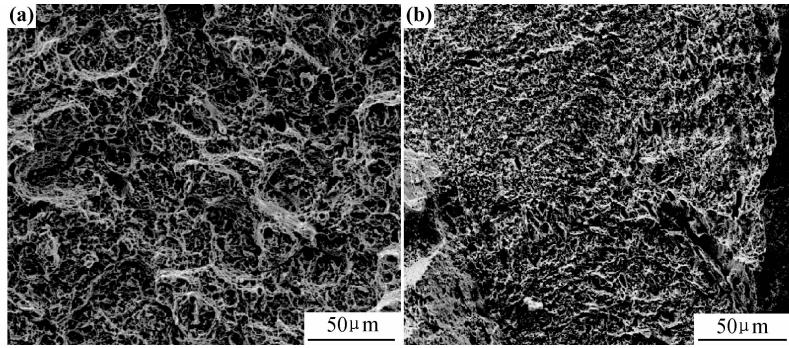


图 6 A100 钢表面刷镀层在海南户外暴露实验中力学断口组织形貌

(a)原始断口组织;(b)9 个月后断口组织

Fig. 6 Tensile fracture organization of A100 steel surface Cd brush coatings in Hainan outdoor exposure test

(a)initial fracture structure;(b)9 months fracture structure

称之为“后脆”^[10]。由力学曲线和断口形貌说明腐蚀对刷镀 Cd 层的力学性能具有重要影响,镀层的腐蚀行为影响了基体材料所受应力的分布状态,导致氢脆断裂倾向^[11]。这在使用过程中特别是飞机起落架等受力零件中是不容忽视的。

3 结论

(1)低氢脆刷镀镉层具有很强的耐蚀性能,镀层属于阳极性镀层,在腐蚀环境中镀层牺牲自己而保护基体金属。

(2)镀镉层腐蚀动力学曲线表明,随着镀层的腐蚀,腐蚀速率逐渐增加。

(3)电化学交流阻抗测试表明,原始试样镀层有较强的阻挡作用,随后镀层发生腐蚀,并出现扩散现象,在户外暴露的末期,阻抗谱由高频区和低频区双容抗弧组成,镀层防护性能下降。

(4)环境腐蚀对材料和镀层的力学性能影响很大,导致抗拉强度降低,断口呈现“后脆”断裂。

参考文献

- [1] 汤智慧,陆峰,张晓云,等. 航空高强度结构钢及不锈钢防护研究与发展[J]. 航空材料学报,2003,23(S1):261—266.
- [2] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册:结构钢,不锈钢[M]. 北京:中国标准出版社,1988.
- [3] 王六定. 超高强度钢 AerMet100 力学性能及连续转变理论研究[D]. 西安:西北工业大学,2000.
- [4] 李志,赵振业. AerMet100 钢的研究与发展[J]. 航空材料学报,2006,26(3):265—270.
- [5] 柳木桐,刘建华,钟平,等. 超高强度钢耐腐蚀性能研究进展[J]. 科技导报,2010,28(9):112—115.
- [6] 张三平,萧以德,朱华,等. 涂层户外暴露与室内加速腐蚀试验相关性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2000,12(3):157—159.
- [7] 孙米强. 电刷镀技术的研究及应用进展[J]. 内蒙古石油化工,2006,(6):11—12.
- [8] 刘佑厚,井玉兰. 低氢脆(LHE)刷镀镉工艺[J]. 材料保护,1994,(5):14—18.
- [9] 颜华,文庆杰. 高强度钢刷镀镉工艺研究[J]. 涂装与电镀,2007(2):31—32.
- [10] 秦月文,熊家锦,吴再思,等. 镉-钛镀层导致 30CrMnSiNi2A 钢后脆的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,1983,3(2):98—103.
- [11] 缪建红,丁锦坤. 金属拉伸试样断口分析方法[J]. 物理测试,2000,8(3):35—40.

基金项目:北京市科技新星计划(2008A029);北京市教委共建项目(SYS100080419)

收稿日期:2011-02-20;修订日期:2011-09-10

作者简介:刘鹏(1987—),男,硕士研究生,从事高强度钢防护工艺研究及其性能评价,联系地址:北京科技大学材料与工程学院材研 095 班(100083),E-mail: liupeng107209@sina.com

通讯作者:王旭东,男,副教授,联系地址:北京市海淀区学院路 30 号,北京科技大学腐蚀与防护中心(100083),E-mail: xdwang@ustb.edu.cn