

环境试验与评价

超高强度钢无氰镀镉-钛层在循环湿热试验条件下的腐蚀变化规律研究

潘娇, 刘明, 汤智慧, 孙志华, 骆晨, 高蒙, 闫巍, 高建

(中国航发北京航空材料研究院 中国航空发动机集团航空材料先进腐蚀与防护重点实验室, 北京 100095)

摘要: **目的** 研究超高强度钢表面无氰镀镉-钛层在循环湿热条件下的腐蚀变化规律。**方法** 对超高强度钢表面无氰镀镉-钛层试样进行循环湿热试验, 对各个加速时间段的试样进行宏观照片及微观照片的拍摄, 并运用电化学测试分析的方法研究试样在加速试验各时间段的腐蚀变化规律。**结果** 超高强度钢表面无氰镀镉-钛层经历 384 h 的循环湿热试验后, 镀层首先开始出现腐蚀现象。试样的腐蚀失质量损失随试验时间的延长逐渐增加, 且呈现出在试验初期 (≤ 384 h) 的增量相对较小, 试验中后期 (> 384 h) 的增量相对较大的特征, 腐蚀动力学方程和曲线的特征也表明, 试样在循环湿热试验后期的腐蚀速率相对较大。经历 1536 h 循环湿热试验的试样在 0.01 Hz 处的阻抗模值下降为 $10^2 \Omega$ 。**结论** 循环湿热条件下, 在加速试验初期, 超高强度钢表面无氰镀镉-钛层试样表面镀层开始发生腐蚀, 中期腐蚀现象减缓, 后期腐蚀现象明显。质量损失数据与试验时间关系的幂函数拟合方程为 $D(t)=0.013t^{1.2095}$, 相关指数 $R^2=0.9879$ 。

关键词: A-100 钢; 镉-钛镀层; 循环湿热; 腐蚀

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.05.006

中图分类号: TJ04; TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)05-0025-04

Corrosion Behaviors of Ultrahigh-strength Steel Covered with Cd-Ti Coating Plated from Non-cyanide Bath by Thermal-humidity Cycling Test

PAN Qiao, LIU Ming, TANG Zhi-hui, SUN Zhi-hua, LUO Chen, GAO Meng, YAN Wei, GAO Jian
(Key Laboratory of Science and Technology on advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, Aero Engine Corporation of China Aviation, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: Objective To research corrosion behaviors of ultrahigh-strength steel coated with Cd-Ti layer which is plated from non-cyanide bath during thermal-humidity cycling tests. **Methods** Thermal-humidity cycling test was applied to the samples of ultrahigh-strength steel. Macro and micro images of the samples were taken after each acceleration period. Corrosion behaviors in each acceleration period were researched by electrochemical tests. **Results** Local corrosion areas distributed on the coating surface of the samples after 384h of thermal-humidity cycling tests; the weight-loss of the samples increased with the increase of test time. However, it increased relatively slowly in the first several testing cycles (≤ 384 h), while increased faster in the further test (> 384 h). The corrosion kinetics equation and curves revealed that the corrosion rate increased dramatically during the later cycling periods. In addition, the impedance magnitude at 0.01 Hz of the sample experiencing thermal-humidity cycling tests over 1536 h was tested to be $10^2 \Omega$. **Conclusion** The coating is corroded in the early cycling periods. It spreads

收稿日期: 2018-02-07; 修订日期: 2018-03-16

基金项目: “十三五”技术基础科研项目 (JSHS2016207A002-2)

作者简介: 潘娇 (1988—), 男, 湖北人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为腐蚀与防护、材料学。

slowly during the middle cycling periods, but get serious in the later cycling periods. The power function fitting equation of the weight loss related to the time is found to be $D(t)=0.013t^{1.2095}$, while the correlation coefficient is $R^2=0.9879$.

KEY WORDS: A-100 steel; Cd-Ti layer; thermal-humidity cycling test; corrosion

电镀镉-钛是目前国内外对高强度钢防护所采用的比较理想的一种防护方法。1962年日本学者首先发明了电镀镉-钛工艺,美国一些航空公司很快对其进行了评定,并用于航空工业。据报道,美国波音公司已将电镀镉-钛合金电镀工艺用于波音707,727,737等飞机的起落架防护,并编制成工艺标准BAC 5084和航宇材料标准AMS2419。洛克希德公司也采用了此工艺,并制订了STP 58005标准。1970年,国内相关单位共同研制成功了无氰镉-钛电镀液,采用此工艺使我国飞机起落架第一次可以达到与飞机同寿,无氰电镀镉-钛工艺的研制成功为解决高强度结构材料的防护问题开辟了新途径^[1]。

A-100超高强度钢是制备飞机起落架的重要材料,其在严酷环境条件下的适应能力受到广泛关注^[2]。镉-钛镀层能够降低氢脆发生的机率,并且可在一定程度上防止基体材料与外界腐蚀介质直接接触^[3-6]。在潮湿的热带地区(如岛礁环境),材料表面会处于循环湿热的环境条件中^[7-8]。在实验室条件下通过控温控湿的方式模拟循环湿热的自然环境条件,并对经过无氰电镀镉-钛处理的A-100钢进行模拟加速试验,可在一定程度上反映出A-100钢在真实环境条件下的腐蚀失效状况。从而能够检验相关材料及其工艺的可靠性,为相关表面处理工艺参数的修正作出指导,同时可为类似加速试验方法的建立提供数据参考。

1 试验

1.1 试验材料和试样

试样基材(A-100钢)的主要化学成分见表1。A-100钢表面无氰电镀镉-钛层按生产标准Q/6SZ-2292制备,厚度为12 μm。

表1 A-100钢的主要化学成分 %

牌号	C	Ni	Cr	Mo	Fe
A-100钢	0.2~0.3	11.00~12.00	2.5~3.3	1.0~1.3	余量

1.2 主要仪器和设备

试验及分析检测过程中使用的主要仪器和设备见表2。

1.3 试验方法

选用的加速试验方法为循环湿热试验,采用的标准为HB 5194—81。试验步骤和条件见表3。

表2 主要仪器和设备

仪器、设备和化学药品	厂家
GSL-10KA调温调湿箱	广州爱斯派克
Quanta 600型扫描电子显微镜	美国FEI公司
PAR Potentiostat/Galvanostat M273A恒电位仪	美国Ametek公司

表3 循环湿热试验步骤与试验条件

序号	步骤	试验条件	时间
1	参照ASTM G60的溶液浸泡	1%NaCl+1%CaCl ₂ +0.1%H ₂ SO ₄	5 min
2	升温	30 °C→60 °C, RH为95%	2 h
3	高温高湿	60 °C, RH为95%	6 h
4	降温	60 °C→30 °C, RH>85%	8 h
5	低温高湿	30 °C, RH为95%	8 h
6	返回		<1 h

加速试验过程中取出试样后,观察试样表面腐蚀产物情况,并用数码相机NikonD50拍照,然后用Quanta 600型扫描电子显微镜观察取出试样的表面形貌。

试样取出后,按照HB 5257—83《腐蚀试验结果的质量损伤测定和腐蚀产物的清除》清除腐蚀产物,用酒精清洗、吹干,然后干燥器中静置24 h。随后称量,记录试样腐蚀前后的质量变化。

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,A-100钢基材为工作电极,测试面积为1 cm²。测试激励信号为幅值5 mV的正弦波,频率范围为10 mHz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌变化

A-100钢表面无氰电镀镉-钛层在循环湿热试验中的宏观形貌如图1所示。由宏观照片可知,A-100钢无氰电镀镉-钛层原始试样表面为结晶平滑均匀细致的光亮镀层,并具有完整的彩色钝化膜(见图1a)。经历192 h的循环湿热试验后,试样表面颜色发生了较为明显的变化,钝化膜由光亮逐渐变暗(见图1b,c)。经历384 h循环湿热试验后,试样表面的钝化膜逐渐褪去,露出灰白色的电镀镉-钛层(见图1d)。经历768 h循环湿热试验后,试样表面颜色转变为浅灰色(见图

1e)。经历 1536 h 循环湿热试验后，试样表面局部区域镀层脱落，导致基体材料露出，并观察到少量红褐色的腐蚀产物（见图 1f）。由宏观形貌的变化特征可推断，经过 1536 h 的循环湿热试验后，无氰镀镉-钛层已经被破坏，失去了原有的阻隔效果。

2.2 微观形貌变化

图 2 为 A-100 钢表面无氰镀镉-钛层经历循环湿热试验后的去腐蚀产物微观形貌。由图 2 可见，经历循环湿热试验 96 h 后，镀层表面完整，并存在一层致密的钝化膜层，局部孔隙处镀层已经开始发生腐蚀（见图 2a）。经历 192 h 的循环湿热试验后，表面局部区域的钝化膜被破坏，镉-钛镀层中的孔隙数量增多，孔径也逐渐变大（见图 2b）。经历 384 h 的循环湿热试验后，表面孔隙数量进一步增多，孔径进一步变大，成为水和氧气等介质进入镀层内部并与基材直接接触的潜在途径（见图 2c）。经历 768 h 的循环湿热试验后，可观察到孔隙数量有所减少，推断是由于镀层发生腐蚀所生成的腐蚀产物堆积在孔隙处，堵塞了部分孔隙，腐蚀产物的堆积可对腐蚀反应的进行起到一定的延缓作用（见图 2d）。经历 1536 h 的循环湿热试验后，表面局部区域镀层在持续积累的腐蚀产物的挤压下出现脱落，在局部区域露出了基材的腐蚀坑。随着基体暴露面积的逐渐增大，腐蚀速率逐渐加大。

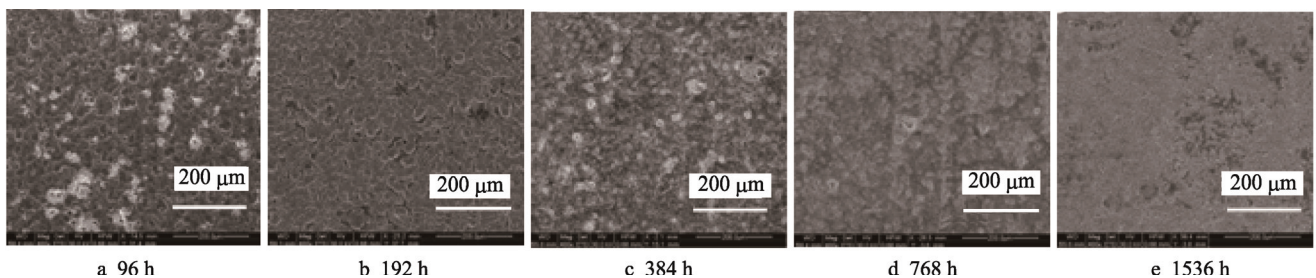


图 2 A-100 钢表面无氰镀镉-钛层经过循环湿热腐蚀试验后微观腐蚀形貌

镀镉-钛层属于阳极性镀层，化学电位约为 -0.4 V ，低于不锈钢（约为 $+0.04\text{ V}$ ）^[10]。水和氧气等介质通过镀层表面的孔隙进入，能够与基体直接接触，形成大阳极小阴极的电偶腐蚀反应，导致镀层首先发生腐蚀并在局部区域发生小面积脱落，使得介质更加容易到达基材表面，并引起基材发生点蚀。由微观图片所反映的规律可知，随着循环湿热试验的进行，A-100 钢无氰镀镉-钛层表面钝化膜在试验初期即被破坏，随后镀层中出现明显的孔隙，最后出现了基体的腐蚀现象。

2.3 腐蚀动力学曲线

A-100 钢表面无氰镀镉-钛层在循环湿热试验中的腐蚀失重曲线如图 3 所示。由图 3 可知，试样的腐蚀质量损失量随试验时间的延长逐渐升高，并且呈现出在

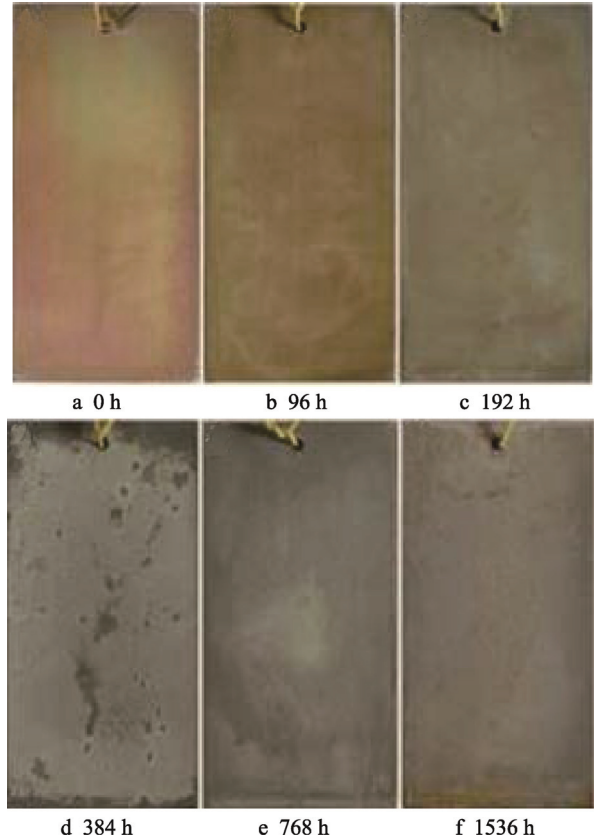


图 1 A-100 钢表面无氰镀镉-钛层在循环湿热试验中的宏观形貌

试验初期（ $\leq 384\text{ h}$ ）变化相对平缓，试验中后期

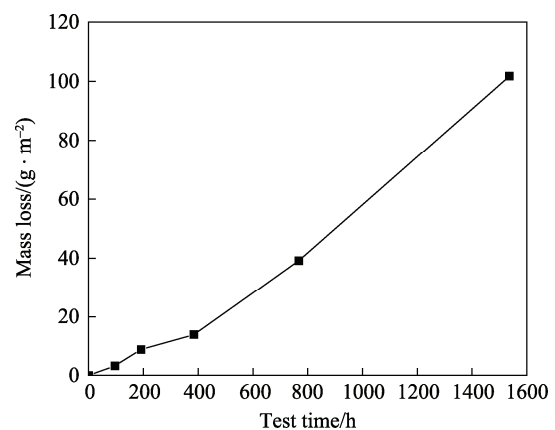


图 3 A-100 钢表面无氰镀镉-钛层在循环湿热试验中的腐蚀质量损失曲线

(>384 h) 变化相对明显的特征。经历循环湿热试验 1536 h 后, 质量损失量约为 100 g/m^2 。

采用幂函数 $D(t)=At^b$ 拟合质量损失数据与试验时间的关系, 得到拟合方程为 $D(t)=0.013t^{1.2095}$, 相关指数 $R^2=0.9879$ 。用相关指数 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。由拟合方程可以看出, 其质量损失曲线符合 $b>1$ 的幂函数规律, 即腐蚀速率总体上随时间的延长呈逐渐增加的趋势。表明在循环湿热试验后期, A-100 钢表面无氰镀镉-钛层试样的腐蚀速率相对较大。

2.4 电化学交流阻抗谱分析

A-100 钢表面无氰镀镉-钛层在经历循环湿热试验后的 EIS 测试结果如图 4 所示。由 Nyquist 图的曲线变化可知 (见图 4a), 原始试样在低频段出现了明显的容抗弧, 这与镀层本身具有较好的导电性能相符。与原始试样相比, 经历循环湿热试验后试样所对应的各条曲线中, 容抗弧的出现位置均在相对较高的频率处, 且阻抗实部和虚部的数值均相对较低。这说明经历循环湿热试验后, 试样被检测区域的防护效果减弱, 测试所用的电解液相对更加容易地通过镀层表面的缺陷进入内部, 并与基体材料直接接触, 并形成电流通路。另外, 经历 384 h 循环湿热试验后的试样所对应的曲线在低频段出现了 Warburg 阻抗, 表现为

一条阻抗随测试频率降低而逐渐升高的曲线。Warburg 阻抗的出现, 很可能是由于镀层腐蚀产物堆积, 并堵塞了部分孔隙通道导致。经历 768 h 循环湿热试验后的试样所对应的曲线在低频段的 Warburg 阻抗更加明显。

由 Bode 图曲线特征可知 (见图 4b), 与原始试样相比, 随着试验时间的增加, 试样在 0.01 Hz 处的阻抗模值均有所降低。由于 Warburg 阻抗的影响, 经历 364 h 和 768 h 循环湿热试验的试样在 0.01 Hz 处的阻抗模值有所回升, 但经历更长试验时间后 (1536 h) 的试样在 0.01 Hz 处的阻抗模值降低为 $10^2 \Omega$ 。低于原始试样在 0.01 Hz 处的阻抗模值 $10^5 \Omega$, 由此可推断此时镀层已经完全失去了对基体材料的保护作用。

3 结论

1) 超高强度钢表面无氰镀镉-钛层在循环湿热条件下的腐蚀变化规律为: 初期 (<384 h) 试样表面镀层出现腐蚀现象; 中期 (384~768 h) 腐蚀现象减缓; 后期 (768~1536 h) 腐蚀现象明显。

2) 得到质量损失数据与试验时间关系的幂函数拟合方程为 $D(t)=0.013t^{1.2095}$, 相关指数 $R^2=0.9879$ 。

参考文献:

- [1] 无氰镀镉-钛合金工艺组. 无氰电镀镉-钛合金工艺[J]. 航空工艺技术, 1980(9): 29-34.
- [2] 李志, 赵振业. AerMet 100 钢的研究与发展[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 275-280.
- [3] 秦月文, 刘佑厚. 高强度钢无氰镀镉-钛的研究[J]. 航空材料, 1980, 15(3): 12-39.
- [4] CHA S C, WOLPERT P. Corrosion of Coating Materials in Oxidizing and Hydrogen Chloride Containing Atmospheres[J]. Werkstoffe and Korrosion, 2002(12): 886-892.
- [5] 宇波, 汤智慧, 彭超. 无氰电镀镉-钛合金对钢基体氢脆性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(11): 1-4.
- [6] LI S J, AKIYAMA E. Hydrogen Embrittlement Property of a 1700-MPa-class Ultrahigh-strength Tempered Martensitic Steel[J]. Sci Technol Adv Mater, 2010, 11(2): 025005.
- [7] ROKURO N, DAISUKE S, YASUAKI M. Hydrogen Permeation and Corrosion Behavior of High Strength Steel MCM 430 in Cyclic Wet-Dry SO_2 Environment[J]. Corrosion Science, 2004, 46(1): 225-243.
- [8] WU W, HAO W K, LIU Z Y, et al. Corrosion Behavior of E690 High-Strength Steel in Alternating Wet-Dry Marine Environment with Different pH Values[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2015, 24(12): 4636-4646.
- [9] GUO Qiang, LIU Jian-Hua, YU Mei. Influence of Rust Layers on the Corrosion Behavior of Ultra-high Strength Steel 300M Subjected to Wet-Dry Cyclic Environment with Chloride and Low Humidity[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 28(2): 139-146.
- [10] BIJEN J. Durability of Engineering Structure[M]. New York: CRC Press LLC, 2000.

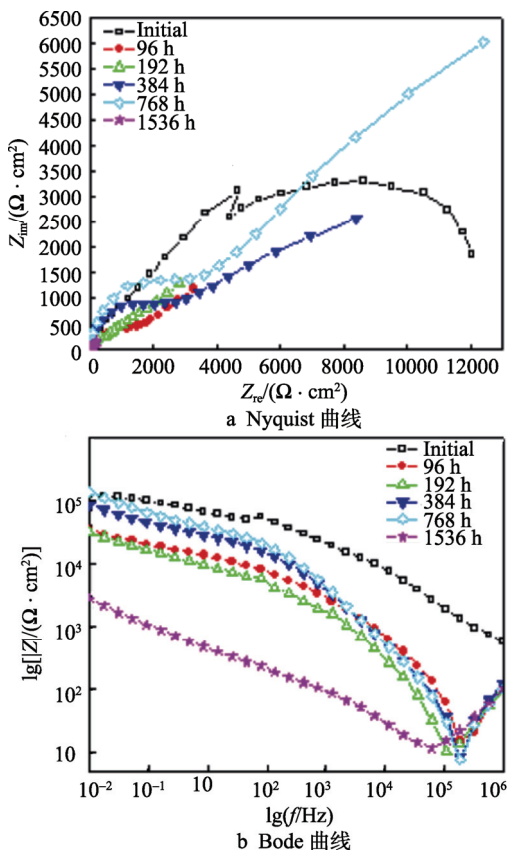


图4 A-100 钢表面无氰镀镉-钛层在循环湿热试验中的 EIS 测试结果