

实验室加速腐蚀环境下 35Cr2Ni4MoA 材料镀硬铬表面腐蚀行为研究

赵连红, 刘成臣, 金涛, 何卫平, 王浩伟

(中国特种飞行器研究所 结构腐蚀防护与控制航空科技重点实验室, 湖北 荆门 4480351)

摘要: 目的 研究 35Cr2Ni4MoA 材料镀硬铬表面的腐蚀行为特点。方法 开展 35Cr2Ni4MoA 材料在实验室湿热环境和盐雾环境的加速腐蚀环境试验,分析腐蚀环境对 35Cr2Ni4MoA 材料镀硬铬表面腐蚀行为的影响,加速腐蚀试验共 8 个周期,通过蚀坑深度、蚀坑面积、单面面积腐蚀数量描述材料表面腐蚀情况。结果 35Cr2Ni4MoA 在实验室腐蚀环境下蚀坑深度随时间变化满足幂函数关系,蚀坑半径随时间满足线性关系。实验前期单位面积内点蚀数量较多,腐蚀程度轻,在试验中后期点蚀扩展相连,腐蚀面积变大,腐蚀数量减少,腐蚀程度加重。结论 提高 35Cr2Ni4MoA 材料镀硬铬表面处理质量,减少材料表面处理孔隙,能有效提高 35Cr2Ni4MoA 材料的腐蚀防护能力。

关键词: 35Cr2Ni4MoA; 腐蚀环境; 点蚀; 蚀坑深度; 蚀坑面积

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.08.015

中图分类号: TJ04; TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)08-0078-05

Corrosion Behavior of 35Cr2Ni4MoA Hard Chrome Plating Surface in Accelerated Corrosion Environment in Laboratory

ZHAO Lian-hong, LIU Cheng-chen, JIN Tao, HE Wei-ping, WANG Hao-wei

(Structure Corrosion Protection and Control of Aviation Science and Technology Key Laboratory, China Special Vehicle Research Institute, Jingmen 448035, China)

ABSTRACT: Objective To study corrosion behavior of 35Cr2Ni4MoA hard chrome plating surface. **Methods** Accelerated corrosion test of 35Cr2Ni4MoA material was carried out in laboratory of hot and humid environment and salt spray environment to analyze influences of corrosive environment on surface corrosion of 35Cr2Ni4MoA hard chrome plating surface. Accelerated corrosion test had a total of eight cycles. The surface corrosion of 35Cr2Ni4MoA material was described from depth of corrosion pits, area of corrosion and number of corrosion per unit area. **Results** The corrosion depth of 35Cr2Ni4MoA satisfied the power function relationship with time in the laboratory corrosion environment. The corrosion radius r of the corrosion pits satisfied the linear relationship with time. Pitting corrosion quantity was more and corrosion degree was light in the early stage of the experiment. Late in the experiment; the pitting corrosion was extended; the corrosion area was enlarged; the amount of corrosion was reduced and Corrosion was increased. **Conclusion** Improving of quality of materials surface treatment and reducing surface porosity of material can effectively improve corrosion protection of 35Cr2Ni4MoA materials.

KEY WORDS: 35Cr2Ni4MoA; corrosive environment; pitting corrosion; pit depth; pit area

35Cr2Ni4MoA 作为一种超高强度中碳钢，在航空工业中有广泛应用^[1]。材料中含有 Ni, Cr, Mo 合金元素，使钢的过冷奥氏体相当稳定，淬透性很好。在调质处理状态，35Cr2Ni4MoA 材料有优良的强度及韧性、塑性的结合，经淬火及低温回火后，有很高的强度^[2-3]。其主要用于制造截面较大的承受疲劳载荷的关键件，如重要轴类、对接接头、螺栓及飞机起落架等^[4-5]。随着飞机在沿海服役机会逐渐增多，长期面临高盐雾、高湿热等严酷海洋环境易导致 35Cr2Ni4MoA 材料发生腐蚀，其腐蚀破坏直接影响结构安全和可靠性^[6-8]。因此，文中开展了 35Cr2Ni4MoA 材料的实验室加速腐蚀环境试验，研究其在腐蚀环境下的腐蚀行为特征和规律，提高耐腐蚀性能，为防腐方案提供依据。

1 实验室加速试验

1.1 试样

试验件的材料为 35Cr2Ni4MoA (航空工业哈尔滨飞机制造有限公司)，材料的名义化学成分见表 1。由于 35Cr2Ni4MoA 材料常用于飞机起落架结构，所以 35Cr2Ni4MoA 试验件采用圆筒状试验件。试验件数量为 2 件，尺寸一致，其长度为 270 mm，内径为 55 mm，外径为 65 mm，试验件表面处理为镀硬铬，其厚度为 0.03~0.04 mm。检测试验件腐蚀坑深度的设备为 KH-7700 三位体式显微镜，其放大倍数为 50~3500 倍，试验件如图 1 所示。

表 1 试验材料的化学成分 %

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	S	P	Fe
0.35	0.3	0.45	1.8	0.45	4	≤0.020	≤0.025	Bal

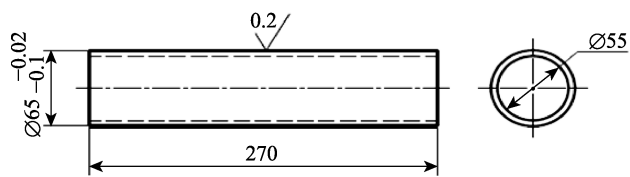


图 1 试验件(单位: mm)

1.2 实验环境

海洋环境中的高湿热、高盐雾腐蚀环境对 35Cr2Ni4MoA 材料的腐蚀影响最为严重，试验重点研究湿热和盐雾环境对材料的腐蚀影响。在刘成臣提出的海洋环境的试验环境谱^[9-10]的基础上裁剪紫外试验模块，形成 35Cr2Ni4MoA 材料的加速环境谱，其中每个周期的试验作用时间为 336 h，包括 168 h 湿热试验和 168 h 酸性盐雾试验，试验共 8 个周期。图 2 为试验的加速试验环境谱。

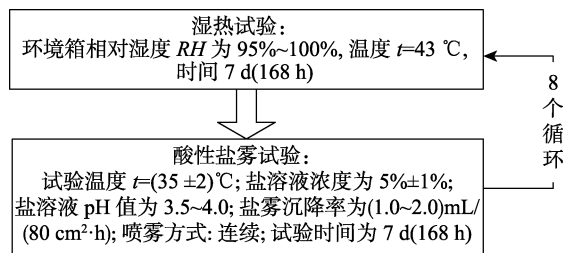


图 2 加速试验环境谱

1.3 实验方法

按照如图 2 所示的加速试验环境谱，开展 35Cr2Ni4MoA 试验件实验室加速腐蚀环境试验，试验周期为 8 个循环。严格按照试验程序开展环境试验，每个循环依次从试验件清洗、初始检测、周期性加速腐蚀试验、周期性取样检测分析等程序进行。在加速试验中，参照 GJB 150.9A—2009《军用装备实验室环境试验方法第 9 部分：湿热试验》的试验步骤和要求，按照湿热试验模块试验参数要求开展湿热试验。参照 GJB 150.11A—2009《军用装备实验室环境试验方法第 11 部分：盐雾试验》开展盐雾试验。每个周期试验结束后按照 GB/T 6461—2002《金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》的要求检测试验件腐蚀情况。在试验件检测前选择 3 处腐蚀严重的区域进行标记，标记方法为 2 cm×2 cm 的方格，方格同时用于检测单位面积腐蚀数量。按照 GB/T 18590—2001《金属和合金的腐蚀点蚀评定方法》所述的变焦显微测试法检测试验件腐蚀情况，采用 KH-7700 三位体式显微镜检测腐蚀坑深度、腐蚀面积、单位面积腐蚀数量等。尽量多地采集蚀坑深度数据，使检测的腐蚀数据能够体现每个实验循环后试验件的表面整体腐蚀情况。

2 结果与讨论

2.1 实验数据分析

对 35Cr2Ni4MoA 试验件开展 8 个周期的实验室加速腐蚀环境试验，每个周期试验结束后检测试验件表面腐蚀情况。35Cr2Ni4MoA 试验件试验初期出现点状腐蚀，零星分布在试验件表面。到试验中期，点蚀腐蚀数量增多，点蚀面积增大，腐蚀增长速率加快。到试验后期，腐蚀数量增多，腐蚀面积增大，腐蚀程度有所加重。在第 1—8 周期，试验件的蚀坑深度、腐蚀面积、单位面积内腐蚀数量见表 1、表 2 和表 3，表中记录的蚀坑深度、腐蚀面积、单位面积内腐蚀数量的数值为试验检测 5 组检测数据的均值。

根据文献^[11-12]可知，检测的蚀坑深度最大值随时间变化有两种形式： $D_{max}(t)=kt^n$ 和 $D_{max}(t)=D_{max}(0)+Clgt$ 。试验件蚀坑微观形貌如图 3 所示，其蚀坑深度值为 322 μm，蚀坑周围分布浅蚀坑，伴有黄褐色腐

表2 第1—8周期 35Cr2Ni4MoA 试验件表面蚀坑深度

μm

区域	第1周期	第2周期	第3周期	第4周期	第5周期	第6周期	第7周期	第8周期
1方格	4	10	35	67	91	123	189	315
2方格	3	15	28	55	86	118	209	335
3方格	5	18	23	61	92	109	225	322

表3 第1—8周期 35Cr2Ni4MoA 试验件表面腐蚀面积

μm²

区域	第1周期	第2周期	第3周期	第4周期	第5周期	第6周期	第7周期	第8周期
1方格	2499.5	2987.3	2995.1	7198.6	8996.4	15598.7	27212.9	40012.9
2方格	1599.1	1997.2	2988.7	8001.5	13201.8	21016.8	30615.7	37986.4
3方格	398.5	596.3	2397.5	7215.4	11001.2	22385.9	38013.5	38106.9

表4 第1—8周期 35Cr2Ni4MoA 试验件表面单位面积内腐蚀数量

区域	第1周期	第2周期	第3周期	第4周期	第5周期	第6周期	第7周期	第8周期
1方格	2	5	8	8	6	5	3	3
2方格	3	4	7	7	7	6	4	4
3方格	1	6	6	9	8	6	4	4

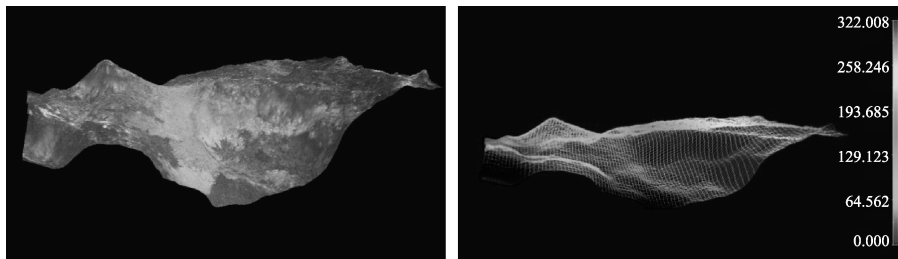


图3 35Cr2Ni4MoA 试验件蚀坑深度微观形貌

蚀产物。针对 35Cr2Ni4MoA 试验件表面蚀坑深度值的情况，表面蚀坑最大深度均值随时间满足幂函数关系。通过表 2 求取每个周期 35Cr2Ni4MoA 材料镀硬铬表面蚀坑深度的均值，通过 Origin 软件拟合 8 个周期的蚀坑值，得到 $k=0.632$ ， $n=3.003\ 01$ ，满足幂函数形式为： $D_{max}(t)=0.632t^{3.003\ 01}$ ，拟合函数的相关系数为 0.983 69，具有较好的符合性，如图 4 所示。

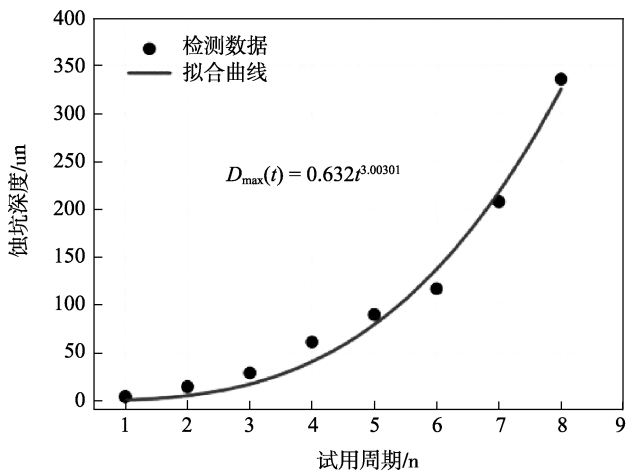


图4 35Cr2Ni4MoA 材料在蚀坑深度拟合函数曲线

唐子龙在孔蚀发展过程动力学分析中提出的半球形孔模型，在考虑蚀坑内沉积层的影响的情况下，得到了蚀坑半径随时间的变化关系，即蚀坑半径随时间成直线关系或平方根关系两种^[12]。试验件表面蚀坑微观形貌如图 5 所示，蚀坑为不规则多边形形状，多为大蚀坑与周围小蚀坑相连形成一个整体蚀坑的形貌。通过 Origin 程序拟合 35Cr2Ni4MoA 材料蚀坑面积曲线，得到在第 1—8 周期中，材料的腐蚀面积随试验时间满足函数 $E_{max}(t)=a+bt+ct^2$ 关系。函数各参数值大小分别为： $a=3\ 313.336$ ， $b=-2\ 774.567$ ， $c=923.459$ ，即满足函数关系为 $E_{max}(t)=3\ 313.336-2\ 774.567t+923.459t^2$ 。拟合函数的相关系数为 0.987 38，具有较好的符合性，详见图 6。蚀坑半径 r 随时间满足 $r=16.2t-18.6$ 的线性函数关系，因此得出，35Cr2Ni4MoA 材料蚀坑面积随时间的变化函数与唐子龙半球形孔模型中蚀坑半径随时间成直线关系结论相一致。

在试验初期，35Cr2Ni4MoA 试验件腐蚀速率相对较低，点蚀零星分布在试验件外表面，每个方格区域内的点蚀数量通常为 2~3 个。随着试验的开展，腐蚀速率增加，点蚀个数增加明显加快。在试验中期，每个方格区域内的点蚀数量通常为 7~8 个，同时腐蚀

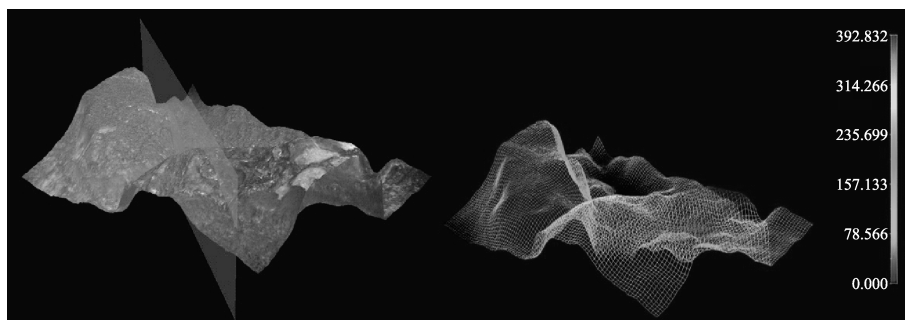


图 5 35Cr2Ni4MoA 试验件表面蚀坑分布微观形貌

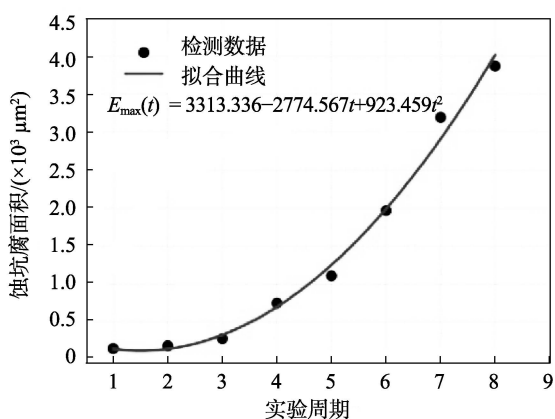


图 6 35Cr2Ni4MoA 材料在蚀坑腐蚀面积拟合函数曲线

面积大的点蚀周围出现微型裂纹，伴有向外扩展的趋势，呈现出一个大的腐蚀蚀坑周围有 1~2 个点蚀的状态。到试验后期，随着相对较大蚀坑的扩展，与周围点蚀已经相连形成更大的蚀坑，相较于试验中期，蚀坑数量明显较少，腐蚀产物明显增多。此时，每个方格区域内的点蚀数量通常为 3~4 个。35Cr2Ni4MoA 材料在单位面积蚀坑数量变化曲线如图 7 所示。

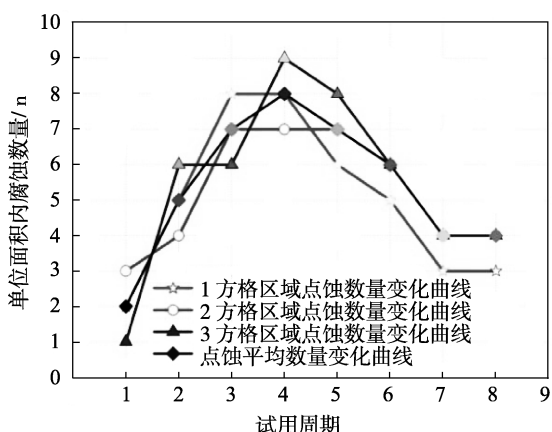


图 7 35Cr2Ni4MoA 材料在单位面积蚀坑数量变化曲线

2.2 实验结果分析

35Cr2Ni4MoA 试验件经过 8 个周期湿热和盐雾环境试验，通过对腐蚀深度、腐蚀面积、单位面积腐蚀数量的检测和数据分析可知，试验件表面在试验初

期有腐蚀，但腐蚀程度较轻，腐蚀深度和腐蚀面积较小。随着试验开展，试验件腐蚀速率明显加快，试验结束后腐蚀状况相对较为严重。综合分析试验件表面腐蚀的形成过程，在腐蚀环境下首先会在外表面微孔隙部位产生点蚀。随着试验的继续进行，更多腐蚀介质会穿过表面腐蚀产物进入蚀坑内部，与材料基材接触反应，使材料腐蚀速率不断增加，造成腐蚀部位产生大量腐蚀产物。腐蚀产物在腐蚀部位内部不断增多，对试验件表面产生张力作用，从而发生龟裂现象。在发生鼓包、龟裂过程中，试验件腐蚀部位周围表面原本存在的微裂纹进一步扩展，腐蚀介质会沿着裂纹不断腐蚀，导致腐蚀产物以更快的速度增长，使试验件表面腐蚀情况更加严重，同时腐蚀产物在裂纹处累积又促进裂纹的进一步扩展，从而导致腐蚀速率越来越快。在这样相互促进的作用下，试验件腐蚀速率加快。到了试验中后期，表面形成了足够多的腐蚀产物，阻隔了材料与外部腐蚀环境介质的作用，减少了腐蚀环境与基材接触的机会，从而降低了材料腐蚀速率，导致试验后期腐蚀速率有所降低。

针对 35Cr2Ni4MoA 材料腐蚀深度、腐蚀面积、单位面积内腐蚀数量的数据分析，了解 35Cr2Ni4MoA 材料镀硬铬表面腐蚀深度随时间呈幂函数关系增长，蚀坑半径 r 随时间线性关系增长，单位面积内腐蚀数量先小后多再少的特点。按照 35Cr2Ni4MoA 材料腐蚀发展特点，提高材料表面处理质量，减少材料表面处理孔隙，切断环境介质与基材的接触途径，是防腐的关键方法。

3 结论

通过 35Cr2Ni4MoA 材料的实验室加速腐蚀环境试验，得到以下结论。

1) 采用蚀坑深度、腐蚀面积、单位面积内腐蚀数量等腐蚀特征量描述 35Cr2Ni4MoA 材料的腐蚀程度，准确合理地反映了其腐蚀特点。

2) 35Cr2Ni4MoA 材料在实验室腐蚀环境下，其腐蚀深度随时间发展规律满足幂函数关系，蚀坑半径 r 随时间满足 $r=16.2t-18.6$ 的线性函数关系。

3) 提高 35Cr2Ni4MoA 材料镀硬铬表面处理质

量,减少材料镀硬铬表面处理孔隙,能有效降低腐蚀发生的概率,提高其腐蚀防护能力。

4)通过开展 35Cr2Ni4MoA 材料的实验室加速腐蚀环境试验,了解其腐蚀规律,为服役在海洋恶劣环境下飞机的腐蚀防护提供了依据。

参考文献:

- [1] 吴代斌,孙永恒. 航空用合金钢锻件的锻造[J]. 锻压机械, 1988(6): 34-35.
- [2] 万顺兴. 金属热处理原理与工艺[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2009.
- [3] 刘湘江, 骆鸿. 淬-回火温度对高强度钢 30NCD16 组织性能的影响[J]. 特殊钢, 2007, 28(2): 56-57.
- [4] 颜鸣皋, 吴学仁, 朱知寿. 航空材料技术的发展现状与展望[J]. 航空制造技术, 2003(12): 19-25.
- [5] 刘天琦. 飞机起落架用材发展[C]// 中国航空学会 2007 年学术年会论文集. 北京: 中国航空学会, 2007.
- [6] 赵炯, 邱日, 柴丰涛, 等. 船舶用低合金钢在模拟海水中的腐蚀行为研究[J]. 浙江理工大学学报, 2014, 31(4): 488-490.
- [7] 丰卫东. 海洋环境对金属材料的腐蚀及评价方法[J]. 装备环境工程, 2005, 2(5): 86-89.
- [8] 冯立超, 贺毅强, 乔斌, 等. 金属及合金在海洋环境中的腐蚀与防护[J]. 热加工工艺, 2013, 31(4): 14-17.
- [9] 刘成臣, 王浩伟, 杨晓华. 不同材料在海洋大气环境下的加速环境谱研究[J]. 装备环境工程, 2013, 7(2): 18-24.
- [10] 刘成臣, 王浩伟, 鲁国富. 2A12 铝合金当量加速腐蚀试验[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(5): 458-461.
- [11] SHEIKH A K, BOAH I K, HANSEN D A. Aprobability Model for the Growth of Corrosion Pits in Aluminum Alloys Induced by Constituent Particles [J]. Corrosion, 1990, 46(3): 190-205.
- [12] 唐子龙. 孔蚀发展过程动力学分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(4): 241-250.