

热浸镀-微弧氧化复合处理对 20 钢表面性能影响

孙晓峰* 邱骥 宋巍 李占明 郝松松

陆军装甲兵学院, 装备保障与再制造系, 北京 100072

*通信作者, 13717859960, E-mail: sxfl19999@163.com

摘要 为提高舰船发动机排气管用 20 钢基体表面耐高温及耐腐蚀性能, 研究采用了热浸镀铝-微弧氧化复合技术, 即先利用热浸镀技术制备热浸镀铝层, 再利用微弧氧化技术处理形成氧化铝陶瓷层, 并采用显微硬度计、扫描电镜、多功能材料表面性能测试仪、电化学工作站等仪器研究表征复合层显微硬度、耐腐蚀和抗热震等表面性能。结果表明: 复合层至基体间组织结构分布由表及里依次为: 氧化铝陶瓷层-铝镀层-铁铝合金层-20 钢基体, 且显微硬度呈硬-软-硬-软的区域性分布特征。与未处理 20 钢表面性能相比, 热浸镀后形成铝镀层, 表面显微硬度降低了 55%, 耐磨性降低; 热浸镀-微弧氧化复合处理后试样形成铝-陶瓷复合层, 表面显微硬度增加 1 个数量级, 其耐磨性优于铝镀层和 20 钢基体; 与 20 钢基体相比, 铝镀层和陶瓷层的全浸泡腐蚀失重值下降, 腐蚀反应极化电阻增加, 腐蚀电压增大, 腐蚀电流密度减小, 尤其是复合陶瓷层的耐腐蚀性显著提高, 耐盐雾能力达 1000h; 陶瓷复合层在 600℃下热震次数可达 130 次, 且热震后, 陶瓷层厚度仍达 14.7μm, 表层大部分区域完整, 层间界面结合紧密。

关键词 20 钢; 铝-陶瓷复合层; 耐磨性能; 耐腐蚀性能; 抗热震性能

分类号 TG453

Study on Surface Performance of 20 Steel Processed by the methods of Hot Dip Aluminum and Micro-arc Oxidation

SUN Xiao-feng* QIU Ji SONG Wei Li Zhang-ming HAO Song-song

Department of Equipment Support and Remanufacture, Academy of Army Armored Force, Beijing 100072

Abstract: In order to improve the surface performance of the exhaust pipes made of 20 steel plates for marine engines, a composite layer was obtained by combined process of hot dip aluminum and micro-arc oxidation on its surface. The micro-hardness, morphology, wear-resistance, anti-corrosion and hot-shocking performance of the composite processed sample were investigated by HVS-1000 micro-hardness instrument, SEM, MFT-4000 surface performance instrument and etc. The results show that the surface structure of the combined processed sample is alumina ceramic layer, aluminum layer, iron and aluminum alloy layer, 20 steel base materials from surface to inner. And the micro-hardness of the sample combined processed appears the distribution characteristics of hard-soft-hard from surface to inner. For the sample combined processed, the wear-resistance and anti-corrosion performance are both improved compared to 20 steel substrate, and its salt mist resistance is 1000h, the effective hot-shocking times of the coating could achieve to 130 at 600℃, with thickness of 14.7μm and well interlayer binding.

Keywords: 20 steel; aluminum-ceramic composite layer; wear resistance; corrosion resistance; hot-shocking performance

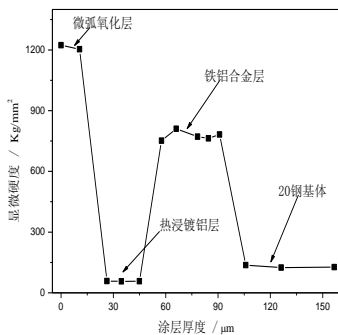


图 1 20 钢复合处理后剖面显微硬度分布

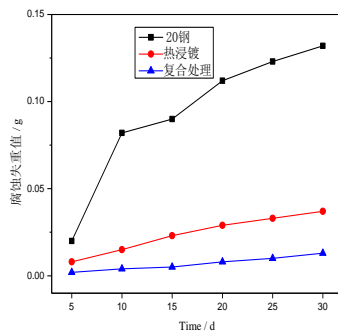


图 2 耐盐水产失重值随时间变化规律

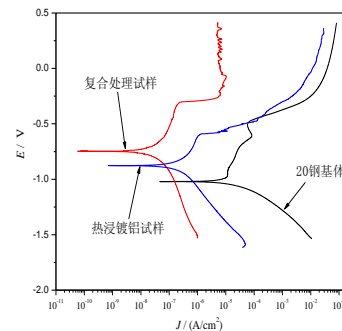


图 3 试样极化曲线变化规律

0 引言

大功率柴油发动机的传热损失和排气损失占发动机能量损伤的绝大部分，是影响发动机效率的主要因素。舰船发动机排气管长期在高温、高盐雾等恶劣环境下工作，不可避免的会出现损伤^[1-2]。如能采用有效的技术手段，使排气管本身的耐高温、耐盐雾腐蚀性能增强，隔热效果提升，将会避免因隔热层损伤而产生的不良后果，延长排气管的使用寿命。热浸镀铝是应用最广泛的技术之一。钢铁制件热浸镀铝后具有良好的抗腐蚀性能、抗高温氧化性能以及耐硫化物气体腐蚀的能力^[3,4]。微弧氧化技术是一种在铝、镁、钛等有色金属材料表面制备陶瓷层的技术，它是将基体浸于电解液中，通电后表面立即生成很薄的一层绝缘膜。当电压超过某一临界值时，绝缘膜上无数薄弱部位被击穿，发生微弧放电而快速生成一层陶瓷膜^[5,6]。该陶瓷膜具有优异的耐蚀、耐磨、耐热及电绝缘性能。如将热浸镀铝技术与微弧氧化技术以适当的顺序和方法相结合，在排气管内、外表面制备出复合层^[1]，充分发挥两种技术的优点，产生协同效应，可以显著改善钢铁基体的耐高温、耐腐蚀及隔热等性能。本研究拟在 20 钢基体表面制备热浸镀铝+微弧氧化复合层，即铝-陶瓷复合层，通过进一步研究获得其力学、耐磨、耐腐蚀和抗热震等表面性能，从而为该技术的推广应用提供科学参考依据。

1 试验

1.1 制备工艺

试样基体材料为 20 钢，加工成尺寸为 20mm×30mm×4mm 的试样，试样六个面经磨床或砂纸打磨至表面粗糙度 (Ra) 约为 0.1 μ m~0.2 μ m。热浸镀材料为 Al 工业纯铝锭 (≥ 99.5 , wt% Al)。热浸镀设备为自制井式电阻炉。微弧氧化实验采用自制的 XYMAO 100 型微弧氧化电源，不锈钢电解槽为阴极，试样为阳极。

首先采用溶剂法对 20 钢基体表面进行热浸镀铝处理，热浸镀铝温度为 740 $^{\circ}$ C，热浸时间为 7 min。铝液表面覆盖剂选用 42% KCl 和 4% Na₃AlF₆。再对热浸镀铝表面进行微弧氧化处理，采用三聚磷酸钠电解液作为基础电解液，采用 NaOH 调节溶液 pH 值，增加溶液电导率，降低反应时的起弧电压。微弧氧化工艺参数如表 1 所示。初始电压为 200 V。

表1 微弧氧化工艺参数

电流密度/A·dm ⁻²	脉冲频率/Hz	占空比/%	处理时间/min
15~40	200	20	40

1.2 测试分析

形貌观察：采用 Nova Nano-SEM 650 型场发射扫描电子显微镜。

硬度测量：采用 HVS-1000 显微硬度计。试验参数：铝层，F=25g，T=10s；合金层：F=100g，T=10s。

往复摩擦磨损试验：利用 MFT-4000 多功能材料表面性能测试仪，摩擦长度 5mm，试验时间 30min，摩擦速率 200 mm/min，载荷 20N，钢球 3mm。

盐雾试验方法及试验条件：依照 GB/T 10125-1997 《人造气氛腐蚀试验-盐雾试验》，氯化钠溶液配制浓度为 50g/L \pm 5g/L，溶液的 pH 值在 6.5~7.2 之间，盐雾箱内温度为 35 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C，盐雾时间 1000h。

全浸泡腐蚀试验方法及试验条件：试样全浸入 5% 的 NaCl 溶液中，试验温度为室温，腐蚀时间为 30d，每隔 5d 称重一次，将试样取出清洗后吹干，随后采用 AUY220 型分析天平称重，并计算试样的腐蚀失重情况。

电化学腐蚀试验：采用 CS-350 型电化学工作站三电极系统，在 NaCl 浓度为 3.5% 的工作液中，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极，裸露于电解液中的 20 钢层、热浸镀铝层、热浸镀铝/微弧氧化层为工作电极，工作面积 1cm²。开路电位-时间曲线的扫描速率为 1mV/s，扫描电位范围为 -1.5~0.5V，试验数据由 ZView2 软件测试分析。

热震试验：设备为自制井式电阻炉，设定目标温度为 600 $^{\circ}$ C。当温度上升到目标温度并保持恒定时，把样品放入炉体内，恒温保持 6min。取出样品在冷水中淬冷，吹干样品在显微镜下观察，若样品表面没有产生无掉色或剥落，将样品进入下一个循环。

2 结果与讨论

2.1 形貌观察

光镜照片显示铝镀层和铝-陶瓷复合层试样经放大 143 倍后表面形貌如图 1 所示。

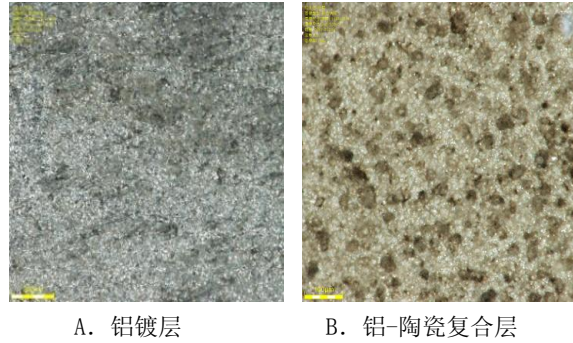


图 1 铝镀层和铝-陶瓷复合层表面形貌

图 1 可见，经热浸镀的铝镀层表面无针孔和漏镀现象，表面相对平整、致密；经热浸镀+微弧氧化处理后的铝-陶瓷复合层表面相对粗糙、有微孔。

2.2 显微硬度

20 钢基体表面经热浸镀+微弧氧化复合处理后从表面到基体剖面的显微硬度分布如图 2 所示。可知，表面复合层至基体间结构组成依次为陶瓷层-铝镀层-铁铝合金层-20 钢基体^[1]，其硬度分布呈硬软硬软的间断性区域性分布特点。与 20 钢基体显微硬度 (HV 126) 相比，热浸镀形成的铝镀层硬度 (HV 57) 下降了 55%，复合处理的陶瓷层硬度 (HV 1214) 提高了 1 个数量级。

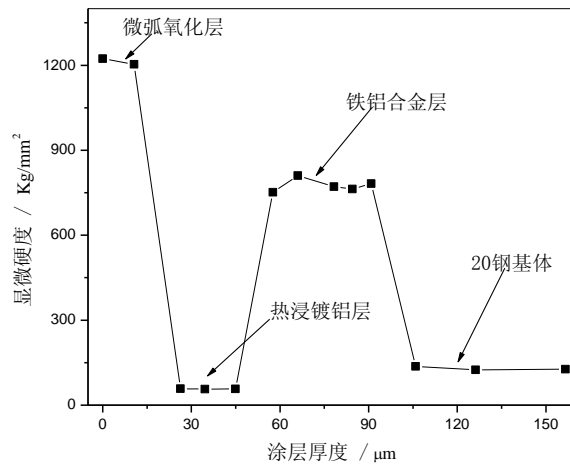
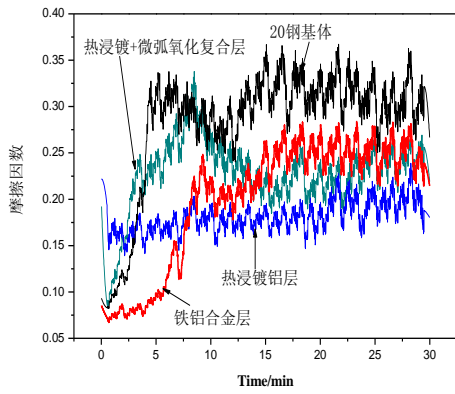


图 2 20 钢复合处理后剖面显微硬度分布

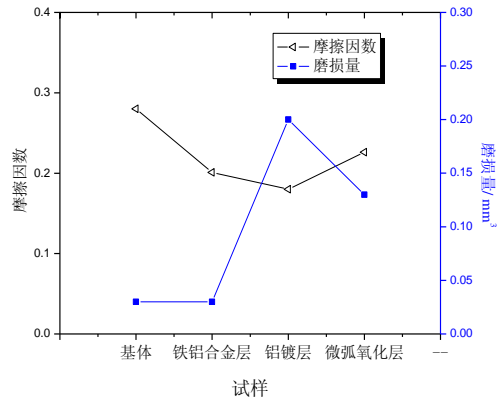
2.2 耐磨性能

采用往复摩擦磨损试验测试基体试样、热浸镀铝试样，热浸镀铝+微弧氧化复合处理试样的摩擦因数与时间的关系如图 3-A 所示，各试样的平均摩擦因数及磨损量的变化规律如图 3-B 所示。

图 3 中，热浸镀+微弧氧化处理后的表面陶瓷层的摩擦因数曲线波动最大，主要由于其表面有微孔，相对粗糙度较大（见图 1-B），平均摩擦因数为 0.23，磨损量为 0.13；铝镀层表面的摩擦因数曲线波动平缓，主要由于相对均匀平整，微孔较少，相对粗糙度小（见图 1-A），平均摩擦因数为 0.18，磨损量为 0.2；而铁铝合金层是位于铝镀层和基体之间的界面层，摩擦因数先是较小，趋于稳定在 0.07~0.1 区间，而后随着摩擦厚度的加深，急剧上升至 0.2~0.25 区间，呈现明显的阶段性特征，总体平均摩擦因数为 0.20，磨损量为 0.03；20 钢基体的平均摩擦因数最高，为 0.28，磨损量为 0.03。从图 3-B 平均摩擦因数变化规律可见，平均摩擦因数由高到低依次为：20 钢基体>陶瓷层>铁铝合金层>铝镀层，磨损量由高到低依次为：铝镀层>陶瓷层>铁铝合金层=20 钢基体。



A. 摩擦因数与时间的关系



B. 平均摩擦因数及磨损量的变化规律

图3 摩擦因数及磨损量变化规律

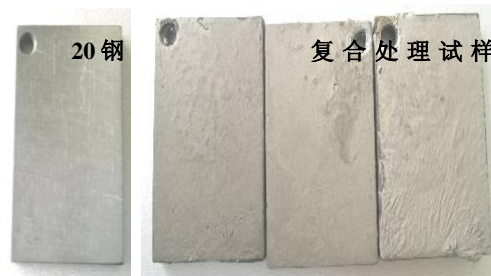
当材料表面平均摩擦因数越小，磨损量越小时，材料的耐磨性越好，因此通过平均摩擦因数和磨损量对比分析，铁铝合金最耐磨，其次是陶瓷层，再次是基体，而铝镀层耐磨性最差。

2.3 耐腐蚀性能

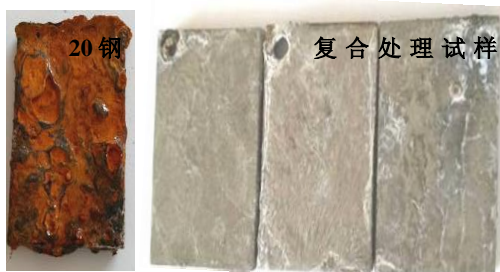
2.3.1 盐雾腐蚀试验

经热浸镀+微弧氧化复合处理的试样和 20 钢基体进行盐雾试验 1000h 前后的宏观形貌如图 4 所示。

未处理的 20 钢基体在盐雾 1000h 后表面发生严重腐蚀，锈红色明显，而经复合处理的试样盐雾 1000h 后表面呈银灰色，未见明显的锈蚀斑点，说明热浸镀+微弧氧化复合处理可显著提高 20 钢基体抗盐雾腐蚀能力。



A. 盐雾前



B. 盐雾 1000h

图4 盐雾试验 1000 h 前后试样宏观形貌

2.3.2 全浸泡腐蚀试验

图 5 为 20 钢、热浸镀铝试样及热浸镀铝+微弧氧化复合处理试样在 5 wt% NaCl 水溶液中全浸泡实验 30d 的结果。

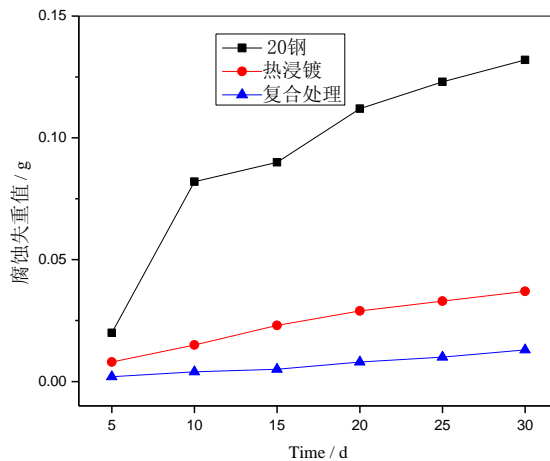


图 5 耐盐水失重值随时间变化规律

从图 5 中可看出，经全浸泡腐蚀 30d 后，20 钢基体的腐蚀失重值最大，为 0.13g，复合处理试样的腐蚀失重值最小，为 0.013g，20 钢基体的耐盐水腐蚀失重值约为复合处理试样的 10 倍。结果表明，20 钢基体经热浸镀处理或热浸镀+微弧氧化复合处理后材料表面耐腐蚀性明显提高。

2.3.3 极化曲线

20 钢及经热浸镀铝处理和经热浸镀+微弧氧化复合处理的试样腐蚀极化曲线如图 6 所示，表 2 为极化曲线试验数据。

腐蚀电流越大，腐蚀电压越小，腐蚀速率 (C_{Rate}) 越大，材料表面容易发生腐蚀。试样腐蚀电流密度由大到小顺序依次为：基体>热浸镀铝>热浸镀+微弧氧化；腐蚀电压由小到大顺序依次为：热浸镀铝>基体>热浸镀+微弧氧化，腐蚀速率由大到小顺序依次为：基体>热浸镀铝>热浸镀+微弧氧化，可见 20 钢经热浸镀+微弧氧化复合处理后，腐蚀电流密度最小，腐蚀电压最大，腐蚀速率最慢。观察经热浸镀铝+微弧氧化复合处理试样的电化学腐蚀后微观形貌，如图 7 所示，腐蚀区域可见明显的腐蚀点，试样表面腐蚀发生以点蚀为主。

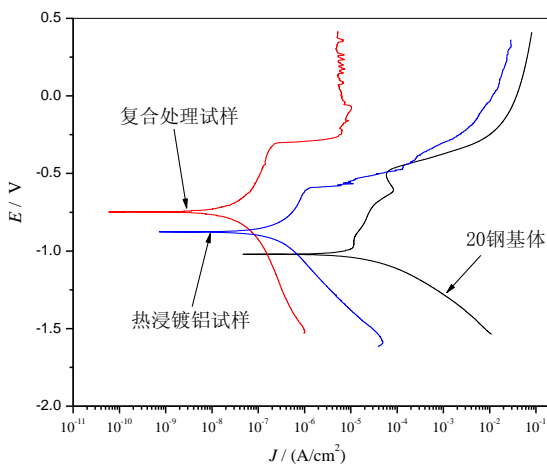


图 6 试样极化曲线变化规律

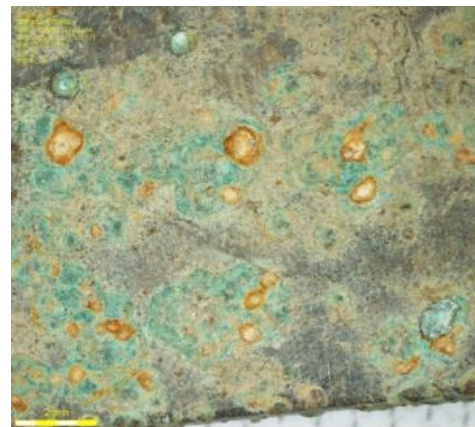


图 7 复合处理试样微观腐蚀形貌

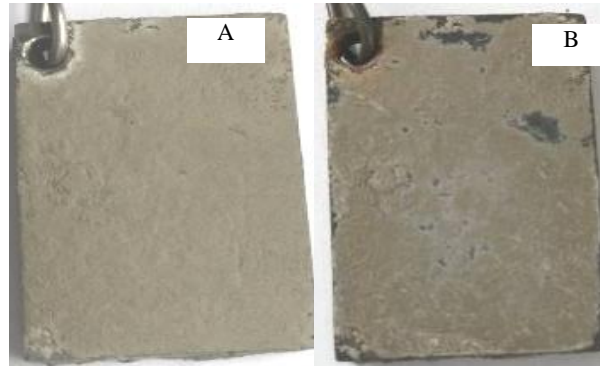
表 2 极化曲线试验数据

试样	$J / A/cm^2$	E / V	R_p / Ω	$C_{Rate} / mm/cm^2$
20 钢	1.2E-05	-1.02	7.97	0.14
热浸镀铝	0.17E-05	-0.87	1414	0.019
热浸镀+微弧氧化复合处理	1.32E-08	-0.75	12622	0.00016

2.4 抗热震性能

将经热浸镀铝+微弧氧化复合处理试样在 600℃下进行热震试验，热震 130 次前后的试样的表面宏观形貌和剖面形貌如图 8 和 9 所示。

由图 8-A 可见，20 钢经复合处理后，表面较平整，无针眼和漏镀现象，颜色呈深灰色。由图 8-B 可见，复合处理试样经过 130 次热震后，出现局部陶瓷层掉落现象，露出里层的铁铝合金层，颜色呈灰黑色；其它部位表面结构较完整，颜色基本未变。



(A) 原始形貌 (B) 热震 130 次后

图 8 复合处理试样热震处理前后宏观形貌

图 9-A 给出了复合处理试样经热震 130 次后表层未脱落区的剖面形貌典型 SEM 照片。可以看出，该试样经过 130 次热震后，大部分复合层中各层均较完好，陶瓷层厚度仍达 14.7μm，但铝层与铁铝合金之间及铁铝合金层内有少量裂纹。

图 9-B 给出了热震 130 次后脱落区剖面形貌 SEM 照片。可见，该部位，表层的微弧氧化陶瓷层已发生分离、剥落，只剩下铁铝合金层。

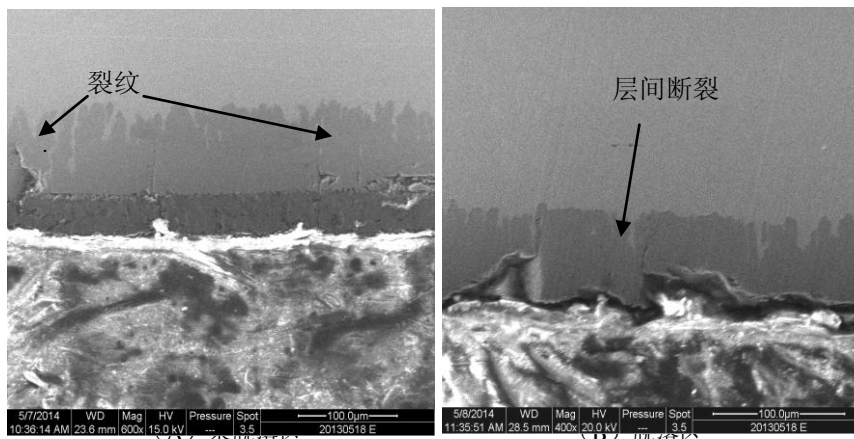


图 9 热震 130 次后试样剖面典型形貌

3 结论

(1) 与未处理 20 钢表面性能相比，热浸镀后形成铝镀层，表面显微硬度降低了 55%，耐磨性降低；热浸镀+微弧氧化复合处理后试样形成铝-陶瓷复合层，表面显微硬度增加 1 个数量级，耐磨性随硬度增加而有所提高，复合处理试样的显微硬度分布由表及里呈硬-软-硬-软间断区域性分布特征。

(2) 热浸镀+微弧氧化复合处理有效提高了 20 钢耐腐蚀性能，与 20 钢基体相比，铝镀层和陶瓷层的全浸泡失重值下降，腐蚀反应极化电阻呈数量级增加，腐蚀电压增大，腐蚀电流密度减小，尤其是复合陶瓷层的耐腐蚀性提高显著，其耐盐雾时间可达 1000h。

(3) 复合处理层在 600℃下抗热震次数可达 130 次，且热震后，陶瓷层厚度仍达 14.7μm，表层大部分区域完整，层间界面结合较好。

参考文献

- [1] 黄元林, 孙晓峰, 李占明等. 20 钢基体表面热浸镀铝+微弧氧化复合处理研究[J]. 装甲兵工程学院学报, 2015, 29 (3) : 105-107.
 - [2] 王虹斌, 李美栓, 韩忠. 舰船高温排烟管腐蚀机理分析及高温腐蚀研究[J]. 材料保护, 2002, 35(9):7-9.
 - [3] 孙伟, 蔡启舟, 罗强. RE 对热浸镀铝组织及其耐腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(6):24-29.
 - [4] 郑毅然, 李国喜, 谢鹏飞. 1Cr18Ni9Ti 热浸镀铝扩散层的抗氧化性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(4):210-213.
 - [5] 杨薇, 蒋百灵, 鲜林云, 时惠英. 溶质离子在铝合金微弧氧化陶瓷膜形成过程中的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2009.19(3):464-468.
 - [6] Xin Shigang, Sun Lixin, Zhou Ronggen. Influence of Cathodic Current on Composition, Structure and Properties of Al_2O_3 Coatings on Aluminium Alloy Prepared by Micro-arc Oxidation Process [J]. Thin Solid Films, 2006.515(9):326-332.
 - [7] 王红美, 尹艳丽, 帅刚等. 电流密度对 5083 铝合金微弧氧化过程与电化学腐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2016.37(3):161-165.
-

收稿日期:

作者简介: 孙晓峰 (1978-), 男, 副教授, 博士, 主要从事金属材料表面工程方面的研究, E-mail:sxfl19999@163.com