

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.09.006

油缸活塞杆镀铬层热带海洋大气环境耐腐蚀性能分析

郭强*

(北京机械设备研究所, 北京 100854)

摘要: 针对电镀硬铬微裂纹多、耐腐蚀性差的特点,为了解决油缸活塞杆长效使用的问题,采用封闭技术对单层电镀硬铬、乳白铬/硬铬双层电镀铬进行后处理以提高镀铬层耐蚀性。采用目视、扫描电镜、光学显微镜等方法观察宏观腐蚀形貌、微观表面形貌、截面形貌,对比分析了封闭处理前后的单层和双层镀铬层户外暴露实验和盐雾实验的耐腐蚀性能。结果表明:相对于封闭处理前,封闭处理后的单层和双层镀铬的耐蚀性较好,封闭处理双层电镀铬耐蚀性远优于封闭处理单层电镀硬铬。经过封闭处理双层电镀铬层能够显著阻碍腐蚀向点蚀孔四周扩展,其耐蚀性得到了显著改善,能够满足在热带海洋大气环境中长期使用的要求。

关键词: 热带海洋大气;耐蚀性;封闭技术;镀铬层;活塞杆

中图分类号: TQ172.5 **文献标识码:** A

Analysis of corrosion resistance of chromium-electroplating coating on cylinder piston rod in tropical marine atmospheric environment

Guo Qiang*

(Beijing Institute of Machinery and Equipment, Beijing 100854, China)

Abstract: In view of abundant micro-crack and low corrosion resistance of chromium-electroplating coating, a method was introduced to solve the long service of the cylinder piston rod. The post-treatment of sealing technique was employed to improve the corrosion resistance of the single and double layer of chromium-electroplating coating. The corrosion resistance of the single layer and double layer of Cr coatings with and without the sealing treatment after outdoor exposure test and salt spray test was compared and analyzed by macro, micro-morphology and section morphology, using visual observation, scanning electron microscope (SEM) and optical microscope (OM). It showed that the corrosion resistance of the single and double layer of Cr coatings was improved after the sealing treatment, and the corrosion resistance of the double layer of Cr duplex coating was much better than that of the single layer after the treatment. The double layer of Cr coating after sealing treatment can restrain the corrosion diffusion around the pitting hole. The corrosion resistance of the double layer of Cr coating after sealing treatment was improved remarkably, which can survive a long term in the tropical marine environment.

Keywords: tropical marine atmosphere; corrosion resistance; sealing technique; chromium-electroplating coating; cylinder piston rod

我国热带海域受到纬度、季风和台风等地理和气候因素影响,其大气环境具有高温、高湿、高盐雾、

多降水和强辐射等极值气候特点,金属及其镀层腐蚀速率很快,大气腐蚀等级达到 ISO 9223 规定的 C5

收稿日期: 2022-09-04

修回日期: 2022-10-22

*通信作者: 郭强(1983—),男,博士, email: guoqiang832003@163.com

或CX等级^[1-6]。电镀硬铬层中含有网络状微裂纹^[7-8],镀层致密度和耐蚀性较低^[9-12]。在热带海域大气环境中,电镀硬铬层易产生点蚀孔^[12-15],且腐蚀扩展很快,导致油缸活塞杆因镀层腐蚀失效而报废,造成较大的保障和维修难题^[14-15]。

由于电镀硬铬具有高耐磨性、低摩擦系数、经济性好和技术成熟等优点,经常作为油缸活塞杆表面镀层^[14-16]。电镀乳白铬采用低电流,镀速慢、镀层硬度低,但镀层致密且无裂纹,耐蚀性更好。油缸活塞杆电镀铬工艺常采用单层电镀硬铬^[17],但耐腐蚀性能相对较低。在一般腐蚀性环境中,为改善镀硬铬层的耐蚀性能,常采用电镀乳白铬/硬铬双层铬替代单层电镀硬铬^[17-20]。

电镀硬铬层网络状微裂纹能够润湿和储存油、树脂等液态填充物,人们经常采用封闭处理改进镀层耐蚀性和密封性,其中主要的封闭方法包括渗蜡及浸润油脂、树脂等。相对于石蜡、油脂等,固化的树脂能够在微裂纹形成长期稳定的填充物,所以,树脂基封闭胶对硬铬层能够产生长效的、稳定的封闭效果,显著提高了电镀硬铬层的耐蚀性^[21-24]。

针对热带海洋严酷的腐蚀环境,本文对单层铬和双层铬采用树脂类封闭剂进行封闭处理,通过户外暴露实验、盐雾实验等方法对比分析两种镀铬层封闭前后的耐蚀性能。

1 实验

1.1 材料及表面处理工艺

采用45°钢作为基体材料,试片尺寸150 mm×70 mm×3 mm。经过喷砂、酸洗后,采用电镀单层硬铬、电镀乳白铬/硬铬镀层进行表面处理。其中,单层电镀硬铬层厚度为60 μm,双层电镀铬层中乳白铬、硬铬层厚度各为30 μm。

采用树脂基封孔剂进行封孔处理,封孔处理工艺流程:除油,加热120~150℃,浸涂封闭液,室温固化6 h,高温120~150℃固化2 h。试片共分为4组,分别为未封闭处理和封闭处理后的单层电镀硬铬、电镀乳白铬/硬铬镀层。

1.2 腐蚀实验

户外暴露实验参考GB 8893.2—2017《军用装备自然环境试验方法 第2部分:户外大气自然环境试验》,地点选在万宁大气实验站海上平台,实验周期最长660 d。

实验室加速实验采用间歇式中性盐雾实验,参考GB150.11A—2009《军用装备实验室环境试验方法 第11部分:盐雾试验》进行实验,腐蚀面积超过50%以上终止实验。

1.3 形貌观察

采用扫描电子显微镜(Apollo 300, CamScan, 英国)对镀层在封闭前后的表面形貌进行观察。从试片上采用线切割截取10 mm×10 mm试样,将试样采用环氧树脂镶嵌,经砂纸400#、800#、1000#、2000#打磨,抛光膏精抛光后,采用金相显微镜(LeiCa, DM4000 M, 德国)对镀层的截面形貌进行观察。

2 结果与分析

2.1 微观表面形貌

图1(a)~(d)是单层和双层铬镀层在封闭前后的表面形貌。电镀态单层铬和双层铬镀层表面呈颗粒状电沉积形貌,电镀硬铬层中含有龟裂状微裂纹,这些裂纹相连接,形成网络状裂纹,如图1(a)和1(b)所示。经封闭处理后,树脂胶渗透进镀层微裂纹中,对微裂纹起到了填充的效果。封闭处理的单层铬和双层铬呈现均匀的表面形貌,如图1(c)和1(d)所示。

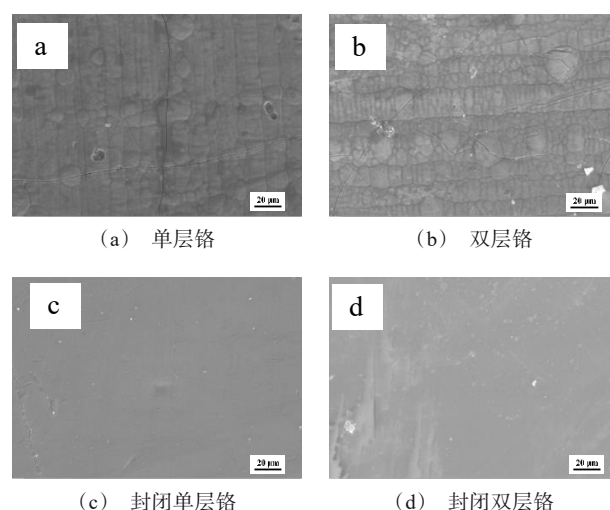


图1 单层和双层电镀铬封闭前后的微观表面形貌

Fig.1 The microscopic surface morphology of the single layer and double layer of chromium coating before and after sealing treatment

2.2 截面形貌

图2是单层和双层铬镀层的截面形貌,单层铬中微裂纹随机分布^[25],有的微裂纹连接后贯穿整个

镀层,双层铬中电镀硬铬微裂纹与底部的乳白铬连接,未与钢铁基体接触,底部乳白铬无明显裂纹等缺陷。

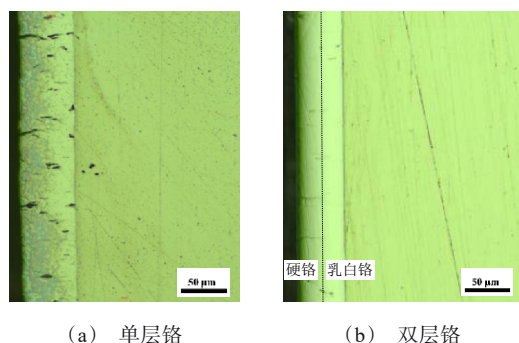


图 2 单层和双层电镀铬的截面形貌

Fig.2 The section morphology of the single layer and double layer of chromium coating

2.3 盐雾实验

未封闭双层铬和单层铬试片在 72 h 内出现点蚀,96 h 内镀层大部分面积被腐蚀产物覆盖,两种镀层的腐蚀形貌如图 3(a)和 3(b)所示。封闭处理后单层电镀铬 880 h 出现点蚀,大量的腐蚀产物产生,将试片镀层覆盖,见图 3(c)。封闭处理双层铬 1200 h 无腐蚀,镀层表面仍然保持光洁的表面,如图 3(d)所示。实验表明,封闭处理后电镀铬比封闭处理前的镀层致密度得到了显著改善,且封闭后的双层铬耐腐蚀性能要远优于封闭后单层硬铬。

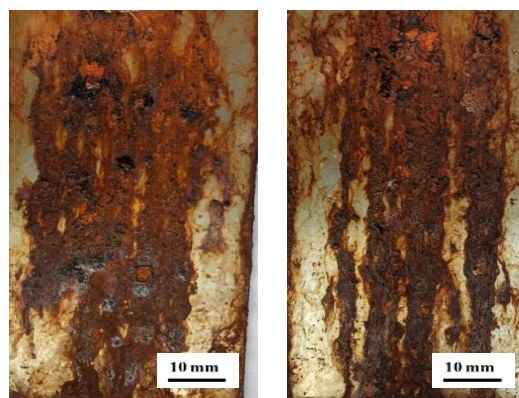
镀层表面形成大量腐蚀产物说明,腐蚀初期萌生的点蚀孔已经向四周不断扩展,腐蚀面积已扩大,基体被大面积腐蚀。腐蚀产物覆盖镀层后,由于微裂纹的存在,基体与腐蚀产物、腐蚀性离子之间会发生电化学腐蚀,腐蚀产物促进了腐蚀进一步发展。

2.4 户外暴露实验

未封闭单层铬和双层铬试片在户外暴露 10 d 左右时出现少量的点蚀,点蚀孔不断发展,形成大量的腐蚀产物,腐蚀产物及腐蚀性离子在微裂纹中渗透,腐蚀面积迅速扩展,大量点蚀孔开始出现,30 d 腐蚀面积已经超过了 50%,90 d 两种镀层已经被腐蚀产物覆盖。未封闭单层铬和双层铬 30 d 腐蚀形貌如图 4(a)~(b)所示。

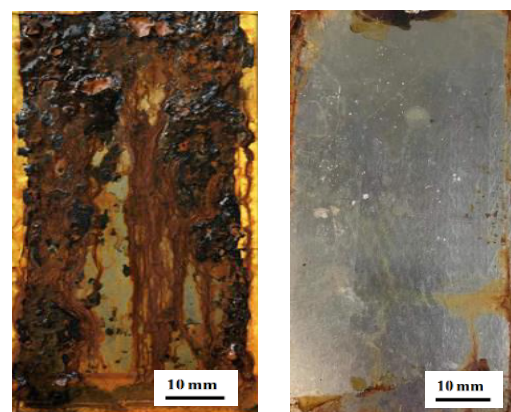
封闭处理的单层铬 120 d 时已出现较多的点蚀

孔,随着暴露时间延长,点蚀孔不断地增加,在 210 d 时腐蚀面积已经超过 50%,如图 4(c)所示。双层铬封闭处理后 360 d 时出现了 2~3 个点蚀孔,660 d 时点蚀孔数量未增加,点蚀孔形成致密和结合力良好的腐蚀产物,说明在 300~660 d 内腐蚀速率很小,点蚀孔未扩展,腐蚀面积未增加,如图 4(d)和 4(e)所示,说明双层铬的封闭处理耐蚀性较好。双层铬出现点蚀的原因与封闭剂封闭效果有关。



(a) 电镀态单层铬 96 h

(b) 电镀态双层铬 96 h



(c) 封闭单层铬 880 h

(d) 封闭双层铬 1200 h

图 3 镀铬试片盐雾实验宏观腐蚀形貌

Fig.3 The macroscopic corrosion morphology of chromium coating on the plate specimens after salt spray test

结合户外暴露实验和盐雾实验结果发现,在热带海洋大气环境中,单层铬和双层铬耐蚀性较低,封闭处理镀铬耐腐蚀性能明显提升,双层铬比单层铬在封闭处理后耐腐蚀性能得到大幅提升。

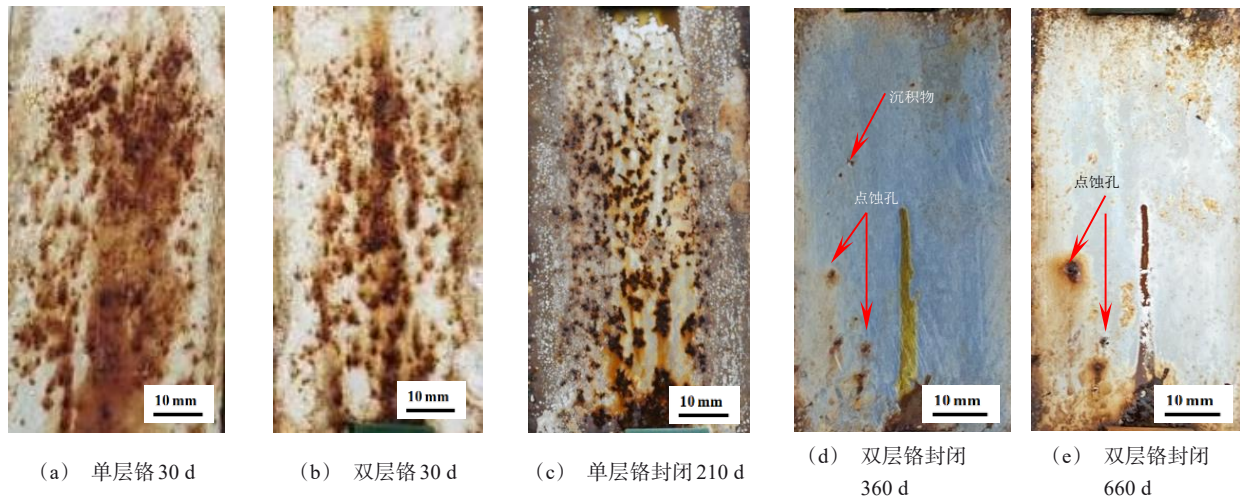


图4 镀铬试片户外暴露宏观腐蚀形貌

Fig.4 The macroscopic corrosion morphology of chromium coating without sealing after outdoor exposure test

2.5 封闭前后耐蚀性分析

单层铬和双层铬在封闭前后的结构示意图如图5(a)~(d)所示。电镀硬铬层含有网络状的微裂纹,经过封闭处理后,网络状微裂纹被填充。氯离子通过微裂纹与钢铁基体接触,钢铁基体发生腐蚀,所以单层腐蚀速率较快。双层铬中虽有乳白铬将微裂纹和钢铁基体隔离开,但是乳白铬含有一定数量的孔隙。双层铬很快会发生大量点蚀,钢铁腐蚀后镀层被破坏,腐蚀面积不断扩展。所以,在热带海洋大气环境中,双层铬和单层铬的耐蚀性相近。

封闭技术主要利用树脂表面张力向微裂纹渗透扩散,达到对镀层微裂纹封闭填充的目的。封闭处理后的单层铬和双层铬比封闭前耐蚀性得到显著提高,且双层铬封闭处理后耐蚀性要远优于单层镀铬层。由于树脂渗入镀层微裂纹的深度约 $30\text{ }\mu\text{m}$ ^[21],

而双层铬、单层铬的镀层厚度为 $60\text{ }\mu\text{m}$,其中双层铬中乳白铬和硬铬镀层厚度分别为 $30\text{ }\mu\text{m}$,双层铬中硬铬层微裂纹可以完全渗透填充,但单层铬镀层微裂纹由于深度超过 $30\text{ }\mu\text{m}$ 不能完全填充,如图5(c)所示。在单层铬镀层中,与钢铁基体相连接镀层微裂纹网络并没有被填充封闭,在经过一段时间腐蚀后,单层铬镀层出现了点蚀,腐蚀性离子沿着与基体接触的微裂纹网络快速扩展,造成更大面积的腐蚀。而双层铬表面贯穿的网络状微裂纹被树脂填充,氯离子在微裂纹渗透至乳白铬层后,乳白铬起到了一定的隔离作用,腐蚀性离子沿着微裂纹向四周扩散的通道被封闭。即使钢铁基体出现点蚀后,点蚀只能向深度发展,腐蚀也不会扩散,基体无大面积腐蚀,镀层未受到腐蚀破坏。所以,封闭处理后的双层铬耐蚀性要远优于封闭处理后的单层铬。

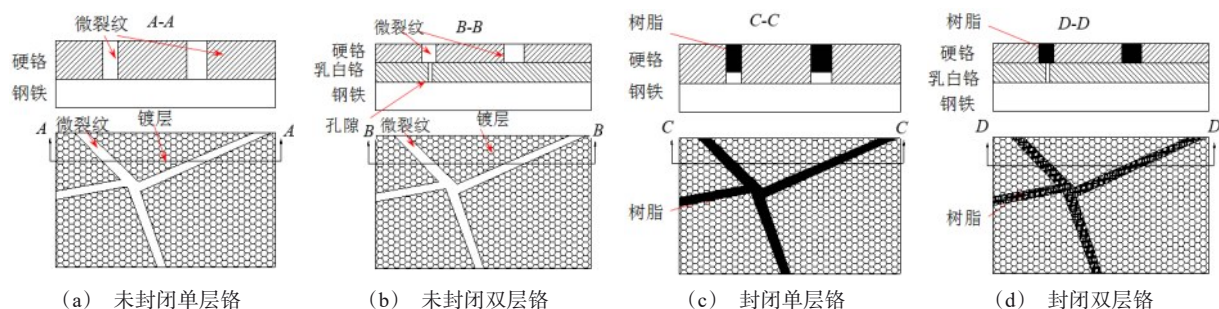


图5 电镀铬封闭前后结构示意图

Fig.5 Structural diagrams of the chromium coating before and after sealing treatment

2.6 封闭效果影响因素分析

封闭效果因镀层质量不同而发生变化。钢铁基体粗糙度、电镀前处理质量、工件外形等都会导致镀层出现各种缺陷^[25]。电镀硬铬层越均匀,封闭液在镀层当中渗透和填充的效果越好,其致密性和耐蚀性越优异。相反,镀层缺陷越多,镀层封闭效果越差。试片边缘镀层厚度较中间厚,直角边缘前处理效果差,镀层缺陷率高,所以,直角边及其附近区域封闭效果差,腐蚀往往首先发生在边缘;而中间区域镀层质量相对较好,封闭效果好,耐蚀性更好。所以,提高镀层封闭效果,必须提高镀层质量,提高镀层均匀性,减少镀层缺陷。

3 结论

(1) 经盐雾实验和户外暴露实验验证,未封闭处理的单层电镀铬和乳白铬/电镀硬铬双层铬不满足在热带海域大气环境中长期使用的要求。

(2) 相对于未封闭镀铬层,封闭的单层电镀铬和双层乳白铬/电镀硬铬的耐蚀性能够得到大幅度提升,而且封闭处理的双层电镀铬耐蚀性远优于封闭处理单层电镀铬。在双层镀铬层中,树脂填充微裂纹后显著阻碍点蚀向四周扩展。

(3) 封闭效果与镀层质量有关,镀层越均匀,缺陷率越少,封闭效果越好。

(4) 电镀铬封闭技术能够显著提升铬镀层的耐腐蚀性能,满足油缸活塞杆长效服役的要求。

参考文献

- [1] 刘雨薇,赵洪涛,王振尧. 碳钢和耐候钢在南沙海洋大气环境中的初期腐蚀行为[J]. 金属学报, 2020, 56(9): 1247-1254.
- [2] 丁康康,刘亚强,顾良华,等. E420 在南海岛礁海水环境腐蚀行为规律研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(10): 1-7.
- [3] 李惠心,李大朋,王毛毛,等. 316L 不锈钢在南海环境中的缝隙腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(1): 98-103.
- [4] 郭强,李海峰. 底盘发动机排烟管高温涂料耐腐蚀性能对比分析与应用[J]. 装备环境工程, 2023, 20(6): 83-91.
- [5] 唐其环,李军念,代红. 万宁滨海与西沙群岛大气腐蚀

- 性对比研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 1-12.
- [6] 郭强. 低纬度热带岛礁大气环境中高强度不锈钢螺栓断裂分析[J]. 失效分析与预防, 2022, 17(6): 416-420.
- [7] 李曼,邹松华,王帅东,等. 脉冲镀铬镀层性能的研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(6): 43-46.
- [8] 张理,郭震,蒋晓明,等. 电镀硬铬工艺原理及铬层组织与性能浅析[J]. 材料保护, 2019, 52(4): 142-152.
- [9] 廖国栋,苏少燕. 20#钢板镀铬在海洋环境条件下的腐蚀行为分析[J]. 环境技术, 2008, 10(5): 38-41.
- [10] 李秀军,韦晓,薛彦鹏. 镀铬板表面初始腐蚀机制的研究[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(5): 369-376.
- [11] 刘佑厚,苏育龙,王宇. 镀铬层气密性研究[J]. 材料保护, 2002, 35(1): 19-20.
- [12] 李兰英,张秀明,吴秋敏. 电镀硬铬层的气密性的探讨[J]. 现代制造技术与装备, 2018, 12: 123-124.
- [13] 钱建国,张群,李秀娟,等. 雷达液压缸活塞杆的防腐蚀技术研究[J]. 雷达与对抗, 2021, 41(2): 10-14.
- [14] 廖腾勇,郑寿庆. 电镀硬铬在特殊螺旋结构中的应用[J]. 舰船电子工程, 2017, 37(5): 139-140.
- [15] 高文,张津,黄进峰,等. 身管内腔镀铬层-钢基体界面损伤退化行为研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(7): 90-98.
- [16] 刘觉非,王利栋,樊宇,等. 液压支架立柱绿色再制造技术研究与应用[J]. 热加工工艺, 2022, 51(20): 90-94.
- [17] 冯秋元,郭佳林,李蒙,等. 钛合金电镀铬研究现状及应用[J]. 材料保护, 2018, 51(10): 109-113.
- [18] 李新利,毛志平. 双层铬电镀自动生产线的日常维护[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(16): 704-707.
- [19] 巨根利. 提高硬铬镀层耐蚀性的双层镀铬工艺[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(7): 5-7.
- [20] 邵绪分,胡成江,骆豫蜀,等. 电镀铬对 300M 钢疲劳性能影响研究[J]. 失效分析与预防, 2012, 7(4): 213-216.
- [21] 汤智慧,王长亮,王力强,等. 一种提高硬铬镀层气密性的方法[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 71-73.
- [22] 李博. 提高硬铬镀层气密性和耐蚀性的方法[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(1): 26-28.
- [23] 王浩军,詹中伟,周雁文,等. 新型镀铬封孔技术的性能及其在某型飞机起落架上的应用[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(11): 816-825.
- [24] 于亮,姜苏洋,邓季贤,等. 油缸活塞杆各层耐蚀性研究[J]. 液压气动与密封, 2022, 5: 84-88.
- [25] 肖俊钧,周卫东,周健峰,等. 液压支架立柱表面处理工艺[J]. 煤矿机械, 2018, 39(10): 92-94.