

超声喷丸对钢基体表面发黑膜耐蚀性的影响

吴桐, 张留艳, 蒋俊杰, 刁铮亮, 李浩博, 黎颖

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: **目的** 通过对低碳钢基体进行超声喷丸前处理来提高其表面高温碱性发黑膜的耐蚀性。**方法** 采用超声喷丸的方法在低碳钢表面获得剧烈变形层, 达到组织细化的效果, 并分别在超声喷丸处理前后的钢表面制备高温碱性发黑膜。通过微观观察、电化学极化曲线、电化学阻抗谱测试及全浸泡腐蚀试验, 研究喷丸处理对转化膜形貌和耐蚀性的影响。**结果** 超声喷丸处理后, 钢基体表层组织显著细化、均匀化, 喷丸表面形成的发黑膜结晶颗粒细小、均匀、致密。该膜层与未喷丸表面的发黑膜相比, 自腐蚀电位提高了 170 mV, 自腐蚀电流密度降低了 85%, 膜层电阻增大 1 倍以上, 并且耐盐水浸泡能力增强。**结论** 超声喷丸的方法可以用于低碳钢表面的前处理, 以提高其后续发黑膜的耐蚀性。

关键词: 低碳钢; 表面超声喷丸; 组织细化; 发黑膜; 氯化钠溶液; 耐蚀性

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0191-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.031

Effect of Ultrasonic Shot Peening on Corrosion Resistance of Steel Substrate Surface Blackening Film

WU Tong, ZHANG Liu-yan, JIANG Jun-jie, DIAO Zheng-liang, LI Hao-bo, LI Ying

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of high temperature alkaline black film on low-carbon steel substrate processed by ultrasonic shot peening. The severe deformation layer was obtained by ultrasonic shot peening on the surface of low-carbon steel to achieve grain refined structure. The alkaline black films were prepared on the shot-peened and un-shot-peened samples. The effects of shot peening on the morphology and corrosion resistance of the coatings were studied through microscopic observation, electrochemical polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy and immersion test. The microstructure of the surface of low-carbon steel was significantly refined and more uniform after the ultrasonic shot peening. The ultrasonic shot peening promoted the formation of fine, uniform and compact microstructure of the black film. Compared with the black film on unshot-peened samples, after ultrasonic shot peening, the free corrosion potential of the film increased by 170 mV, the corrosion current density reduced by 85%, film resistance increased by 1 time and the ability of resistance to salt water was improved. The ultrasonic shot peening can be used in the surface pretreatment of the low-carbon steel to improve the corrosion resistance of the subsequent black film.

KEY WORDS: low-carbon steel; surface ultrasonic shot peening; microstructure refinement; blackening film; sodium chloride

收稿日期: 2017-10-20; 修订日期: 2017-11-30

Received: 2017-10-20; Revised: 2017-11-30

基金项目: 广东省自然科学基金 (2015A030310162); 广东省科技计划项目 (2016A010103034); 国家自然科学基金 (51709049)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province China (2015A030310162), the Science and Technology Plan of Guangdong Province China (2016A010103034), the Natural Science Foundation of China (51709049)

通讯作者: 张留艳 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要从事材料加工及腐蚀机理研究。

Corresponding author: ZHANG Liu-yan (1983—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: the material processing and corrosion mechanism.

solution; corrosion resistance

碳钢因力学性能优良、储备丰富、价格低廉等优势被广泛应用于生活生产中。然而,其耐腐蚀性较差。在改善钢铁耐腐蚀性的方法中,发黑处理是一种简便快捷的手段,且应用广泛^[1,2]。发黑膜通过将金属表面与环境隔绝起到防护作用,但发黑膜与金属基体的附着力较差,致密性较低,尚不能满足生活生产中对耐腐蚀的要求^[3,4]。

近年来,纳米材料的兴起展示出了纳米材料特殊的理化特性^[5],尤其是其高密度晶体缺陷结构带来的表面高化学活性和大量原子扩散通道^[6],这种特性可被用来提高表面涂层性能。多种处理方法已被证实可以实现材料表面纳米化,如喷丸技术(超声喷丸、高能喷丸等)^[7-10]和表面机械研磨技术^[11]等。目前,在一些传统涂层技术中,纳米结构的特性已经初步发挥效果。如对金属基体进行表面纳米化后,镀层的附着性得到了提高^[12];钢基体表面纳米化后,渗氮过程得到了促进,且渗氮层的厚度、耐磨性和耐蚀性也得到了提高^[13-14];钢基体的表面纳米化还可以提高 Ti 元素的注入浓度^[15]。前期研究中也发现,钢基体表面的喷丸细化加工促进了常温化学转化膜的形成及其耐腐蚀性的提高^[16]。然而,传统的高温碱性发黑技术,在实际生产中仍有一定的应用,设法提高其性能具有一定意义。

本文以低碳钢为研究对象,通过表面塑性变形加工方法之一的超声喷丸技术对低碳钢工件进行表面处理,以期细化其表层组织,并在其表面采用高温碱性发黑工艺制备一层发黑膜,研究超声喷丸得到的晶粒细化效果对高温碱性发黑膜耐腐蚀性的影响。

1 实验

1.1 碳钢前处理

以普通低碳钢 Q235B 为研究材料,其化学成分(质量分数)为: C 0.10%~0.13%、Si 0.11%~0.15%、Mn 0.38%~0.45%、S 0.027%、P 0.024%~0.028%、Cr 0.01%、Ni 0.01%、Cu 0.02%。采用线切割技术将其加工成尺寸为 15 mm×10 mm×4 mm 的试件。

分别采用两种方法对低碳钢表面进行加工: 1) 未经超声喷丸处理——采用由粗到细的砂纸逐级打磨后进行机械抛光,使表面粗糙度 R_a 达到 0.8 μm ; 2) 经超声喷丸处理——采用砂纸由粗到细逐级打磨至 1500 目,之后使用 HI-TOO 超声波喷丸机进行超声喷丸处理,最后机械抛光至表面粗糙度 R_a 为 0.8 μm 。其中,超声喷丸加工时,振动频率设定为 20 kHz,先

用 $\phi 4$ mm 的不锈钢弹丸喷丸加工 20 min,再用 $\phi 3$ mm 的不锈钢弹丸进行喷丸加工 40 min。

1.2 高温碱性发黑膜制备

高温碱性发黑的工艺为: 75 $^{\circ}\text{C}$ 化学除油 10 min→清水漂洗→25 $^{\circ}\text{C}$ 酸洗活化 5 s→清水漂洗→130~150 $^{\circ}\text{C}$ 碱性发黑 30~50 min→清水漂洗→吹干→检验。其中,发黑剂的配方为: 氢氧化钠 600~700 g/L,亚硝酸钠 180~220 g/L,硝酸钠 50~70 g/L。除油配方为: 氢氧化钠 15 g/L,碳酸钠 10 g/L,硅酸钠 10 g/L。酸洗活化配方为: 硫酸 150 mL/L,盐酸 300 mL/L,硝酸 50 mL/L。

1.3 测试方法

采用金相显微镜观察超声喷丸处理前后试样的显微组织,采用 OLYMPUS-SZX7 高倍显微镜观察浸泡腐蚀前后喷丸与未喷丸发黑膜的表面宏观形貌,采用 S-3400N 型扫描电镜(SEM)分析发黑膜的微观形貌特征。

发黑膜的全浸泡腐蚀试验在 3.5%NaCl 溶液中进行,在美国 CH Instruments Ins 化学工作站上测试发黑膜的极化曲线和电化学阻抗谱(EIS),分析钢基体超声喷丸处理对膜层腐蚀行为的影响。电化学测试采用三电极电解池,测试试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学测试试样露出的工作面积为 1.5 cm^2 ,其他面密封处理,并用聚丙烯密封试样边缘。极化曲线的测试电位范围为从低于开路电位的 500 mV 正向扫描至 800 mV,扫描速度为 0.8 mV/s。EIS 测试在开路电位下进行,测试振幅 5 mV,频率范围 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz,用 ZsimpWin 分析结果。

2 结果与分析

图 1 为低碳钢基体表面未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后的显微组织。对比发现,低碳钢表面经超声喷丸处理后,显微组织发生了较大改变。未喷丸的原始碳钢组织由铁素体(白色区域)和珠光体(黑色区域)组成。其中,珠光体的体积分数约为 30%,铁素体和珠光体的尺寸接近。而超声喷丸处理后,低碳钢发生了显著的大塑性变形,铁素体的晶界和珠光体的相界均变模糊、难以分辨,说明铁素体晶粒和珠光体组织均发生了剧烈细化。钢基体组织发生大塑性变形后,组织被细化的同时,晶体缺陷如晶界、相界和位错等会随之增加。这势必会影响钢基体表面后续

膜层的形成及性质。

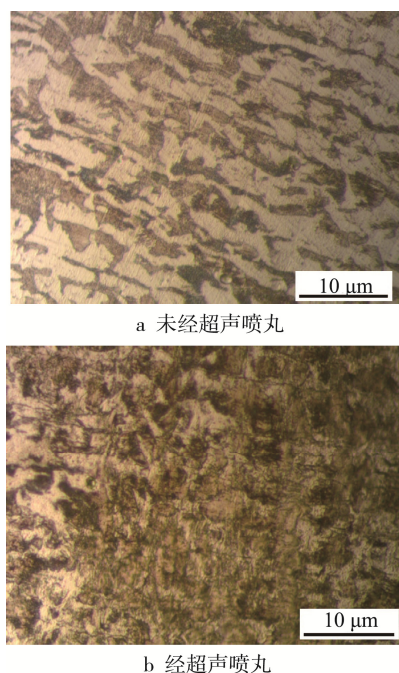


图 1 未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后低碳钢表面微观组织

Fig.1 Microstructure of low carbon steel surface: a) unshot-peened, b) shot-peened

图 2 为未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢基体上发黑膜的宏观形貌。从图中可见,不同表面处理后的钢基体表面均覆盖一层均匀的黑膜。其中,研磨处理的钢表面覆盖发黑膜后,依然可观察到单方向的研磨痕迹;而超声喷丸处理的钢表面覆盖发黑膜后,宏观上显示为均匀分布的撞击坑特征。这说明覆盖膜的表面特征与原始钢基体的表面状态有关。

图 3 为未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢基体上发黑膜的微观形貌。由图可见,发黑膜是由形状不规则的一个个晶粒相互接触组成。其中,未喷丸处理钢表面的发黑膜结晶颗粒状特征较差,其连续性在基体研磨划痕处遭到破坏,这些棱角处可能为发黑膜的薄弱位置,影响其保护作用。其结晶颗粒的尺寸较大,平均直径约为 $30\ \mu\text{m}$ 。而超声喷丸处理钢表面的发黑膜结晶更加细密均匀,缺陷更少。其结晶颗粒尺寸较小,平均直径约为 $15\ \mu\text{m}$ 。这是因为在超声喷丸过程中,钢基体表面发生了剧烈塑性变形,带来组织细化的同时产生大量位错和晶界等晶体缺陷,这些高能缺陷位置形成大量促进转化膜形核的“活化中心”,加速结晶,大量快速的结晶过程抑制了晶核的长大,从而提高了膜层的致密度,并减小了结晶颗粒尺寸。因此,对钢基体进行超声喷丸处理能够促进其表面发黑膜的形成,膜层更加连续、均匀、致密,结晶颗粒尺寸减小 50%。

图 4 为未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢表面发黑膜在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。由图

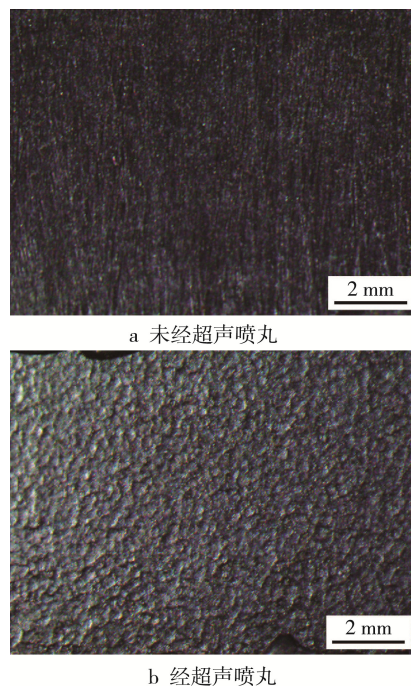


图 2 未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢表面发黑膜宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphology of black film on low-carbon steel surface: a) unshot-peened, b) shot-peened

可见,在 3.5%NaCl 溶液中,相比起未喷丸前处理钢表面的发黑膜,超声喷丸处理后钢基体表面发黑膜的极化曲线位置明显向左上方移动,即自腐蚀电位正移,自腐蚀电流密度减小。数据拟合得出未喷丸处理钢表面发黑膜的自腐蚀电位为 $-0.86\ \text{V}$,自腐蚀电流密度为 $2.455 \times 10^{-5}\ \text{A}/\text{cm}^2$;喷丸处理钢表面发黑膜的自腐蚀电位为 $-0.69\ \text{V}$,自腐蚀电流密度为 $3.98 \times 10^{-6}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 。这说明钢基体的喷丸处理使其表面发黑膜的自腐蚀电位正移了 $170\ \text{mV}$,自腐蚀电流密度减小了约 85%。由极化曲线分析的结果可知,超声喷丸处理提高了钢基体后续表面发黑膜的耐蚀性。

图 5 为未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢表面发黑膜在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱及其等效电路。由图可见,在 3.5%NaCl 溶液中,超声喷丸处理前后两种钢基体表面发黑膜的电化学阻抗谱均由单容抗弧组成,其可以用图 5 中的等效电路 $R_s(QR_t)$ 进行模拟。其中, R_s 为溶液电阻, R_t 为发黑膜电阻, Q 为常相位角元件。容抗弧的大小表征了发黑膜对腐蚀阻力的大小,即 R_t 的大小可以表明发黑膜耐蚀性高低。阻抗谱模拟后得到,超声喷丸前后钢表面发黑膜的电阻分别为 1147 、 $2469\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,经过超声喷丸处理后,钢基体表面发黑膜的电阻增大了 1 倍以上。超声喷丸处理钢表面的发黑膜具有更大的电阻,表明其抵抗腐蚀性介质入侵的能力更强。这与膜的微观结构有关,喷丸钢上细小致密的发黑膜有利于减缓腐蚀介质的渗透侵蚀过程,从而提高耐蚀性。

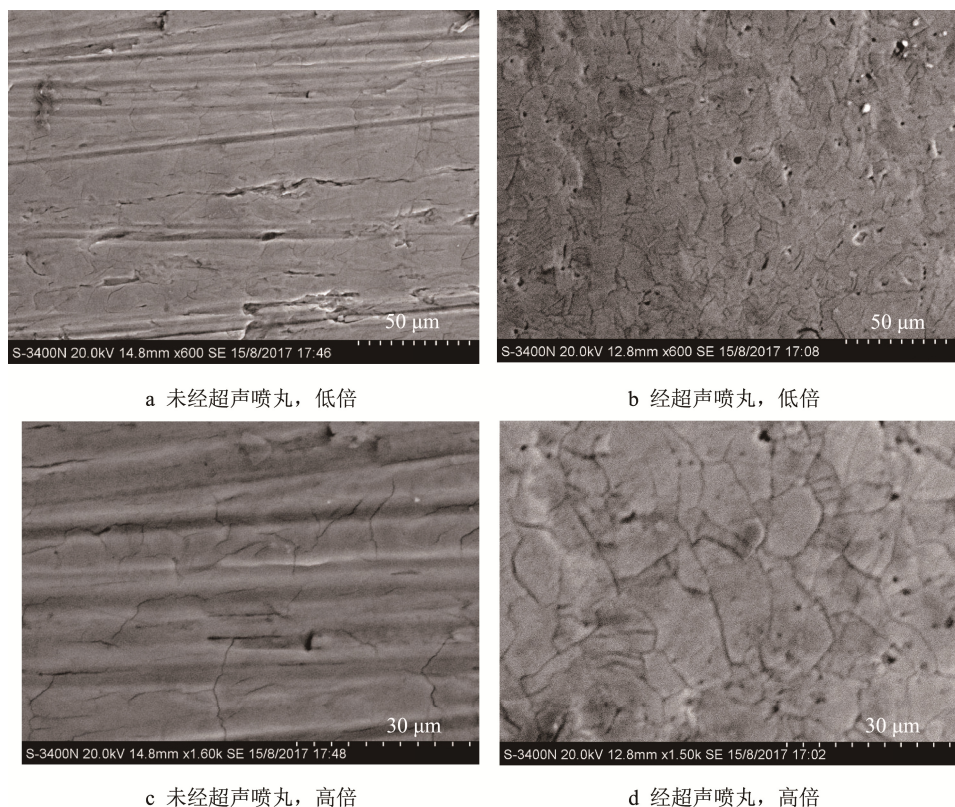


图3 未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢表面发黑膜微观形貌

Fig.3 Micro-morphology of black film: a) unshot-peened, low magnification, b) shot-peened, low magnification, c) unshot-peened, high magnification, d) shot-peened, high magnification

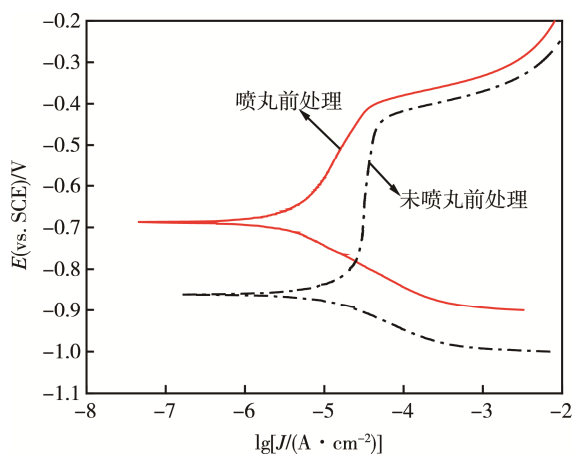


图4 未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢表面发黑膜在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of black film without ultrasonic blasting and shot peening in 3.5% NaCl solution before and after ultrasonic shot peening

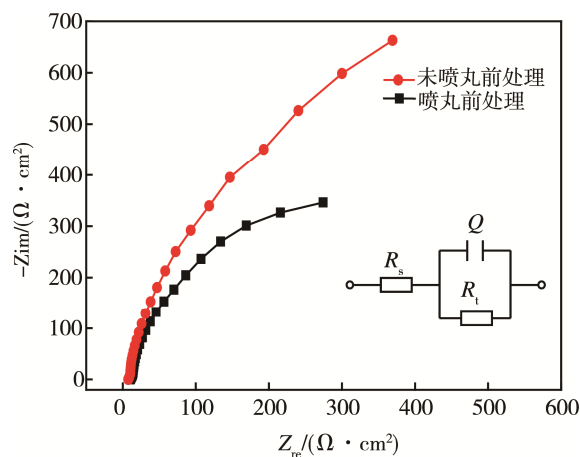


图5 未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢表面发黑膜在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectra of black film without ultrasonic blasting and shot peening in 3.5% NaCl solution before and after ultrasonic shot peening

图6 为未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢表面发黑膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的腐蚀形貌。从图中可见, 未喷丸试件的表面腐蚀严重, 表面较多位置有明显锈蚀; 而超声喷丸处理试件的表面锈蚀程度较低, 局部存在蚀点。该实验结果与电化学

实验结果一致, 进一步表明超声喷丸钢表面形成的连续、细小、致密发黑膜具有更强抵抗氯离子侵蚀的能力, 从而体现出更优异的耐蚀性, 即钢基体的超声喷丸前处理可以提高其表面发黑膜的耐蚀性。

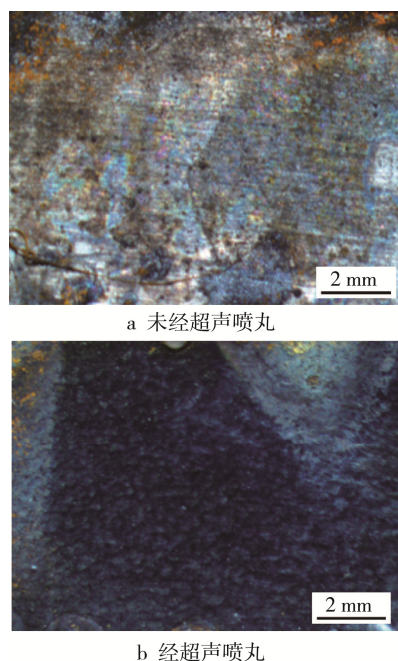


图 6 未经超声喷丸处理和经超声喷丸处理后钢表面发黑膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphology of black surface in 3.5% NaCl solution for 48 h: a) unshot-peened, b) shot-peene

3 结论

1) 超声喷丸处理使低碳钢表层组织细化和均匀化, 促进其表面形成更加连续、细小、致密的高温碱性发黑膜, 膜层结晶颗粒尺寸减小了 50%。

2) 超声喷丸处理提高了低碳钢表面发黑膜的耐蚀性, 表现为自腐蚀电位提高 170 mV, 自腐蚀电流密度降低 85%, 膜层电阻增大超过 1 倍, 耐盐水侵蚀能力增强, 因此表面超声喷丸处理方法可以用来提高低碳钢表面高温碱性发黑膜的耐蚀性能。

参考文献:

- [1] 王树成, 王英兰. 我国钢铁发黑技术的应用和发展[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 112-114.
WANG Shu-cheng, WANG Ying-lan. The Application and Development of Blackening Technology of Steel and Iron in China[J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 112-114.
- [2] 宋晓虹, 裴爽, 张银玲. 钢铁表面处理工艺选择与研究[J]. 机械工程师, 2015(4): 158-160.
SONG Xiao-hong, PEI Shuang, ZHANG Yin-ling. Selection and Research of Steel Surface Treatment Process[J]. Mechanical Engineer, 2015(4): 158-160.
- [3] 奚兵. 钢铁件化学氧化故障处理[J]. 电镀与环保, 2007, 27(5): 43-45.
XI Bing. Study on Chemical Oxidation Failure of Iron and Steel Parts[J]. Electroplating and Environmental Protection, 2007, 27(5): 43-45.
- [4] 林自华. 提高钢铁常温发黑结合力与耐蚀性的探讨[J]. 表面技术, 2000, 29(3): 18-19.
LIN Zi-hua. Study on Improving Adhesion and Corro-

- sion Resistance of Iron and Steel at Room Temperature[J]. Surface Technology, 2000, 29(3): 18-19.
- [5] KOCH C C. Structural Nanocrystalline Materials: An Overview[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(5): 1403-1414.
- [6] XU J, LIU J B, LI S N, et al. Self-healing Properties of Nanocrystalline Materials: A First-principles Analysis of the Role of Grain Boundaries[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(27): 17930.
- [7] ZHU L, GUAN Y, WANG Y, et al. Influence of Process Parameters of Ultrasonic Shot Peening on Surface Nanocrystallization and Hardness of Pure Titanium[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 89(5-8): 1-18.
- [8] YIN F, HU S, HUA L, et al. Surface Nanocrystallization and Numerical Modeling of Low Carbon Steel by Means of Ultrasonic Shot Peening[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2015, 46(3): 1253-1261.
- [9] YIN B D, ZHANG S F, YANG J Y, et al. Prepare and Properties of Titanium with Surface Nanostructure by High Energy Shot Peening[J]. Advanced Materials Research, 2014, 842(842): 267-270.
- [10] 温爱玲. 高能喷丸表面纳米化对工业纯钛组织性能的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 16-18.
WEN Ai-ling. Effects of Surface Nanocrystallization Induced by High Energy Shot Peening on Commercial Pure Titanium[J]. Surface Technology, 2003, 32(3): 16-18.
- [11] LIU Y, JIN B, LI D J, et al. Wear Behavior of Nanocrystalline Structured Magnesium Alloy Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 261: 219-226.
- [12] 张琼. 纯铜表面纳米化后沉积镍磷合金镀层的研究[J]. 山东工业技术, 2017(14): 3-4.
ZHANG Qiong. Study on the Deposition of Nickel-Phosphorus Alloy after Nanocrystallization of Pure Copper Surface[J]. Shandong Industrial Technology, 2017(14): 3-4.
- [13] 向文华, 王守忠. 表面纳米化预处理对 316L 不锈钢渗氮层摩擦学性能的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(7): 23-28.
XIANG Wen-hua, WANG Shou-zhong. Effect of Surface Nanocrystallization Pretreatment on Tribological Properties of Nitrogen Layers of 316L Stainless Steel[J]. Material Protection, 2017, 50(7): 23-28.
- [14] 孙振铜. 表面纳米化渗氮对低合金钢耐 CO₂ 腐蚀性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011.
SUN Zhen-tong. Study on CO₂ Corrosion Resistance of Low Alloy Steel after Surface Nanocrystallization Nitriding[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2011.
- [15] 张亨金. Q235 低碳钢表面纳米化及离子注入的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2006.
ZHANG Heng-jin. Investigation on Surface Nanocrystallization and Ion Implantation of Q235 Low Carbon Steel [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2006.
- [16] 吴惠舒, 揭晓华, 张留艳, 等. 高能喷丸处理对 15CrMo 低合金钢常温黑色转化膜特性的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 96-101.
WU Hui-shu, JIE Xiao-hua, ZHANG Liu-yan, et al. Effect of High-energy Shot Peening on Characters of Normal-temperature Black Conversion Film of 15CrMo Low-alloy Carbon Steel[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 96-101.