

高能喷丸处理对 15CrMo 低合金钢常温黑色 转化膜特性的影响 *

吴惠舒, 揭晓华, 张留艳, 余海彬

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 采用高能喷丸的方法在 15CrMo 低合金钢表面获得剧烈变形层达到组织细化的效果, 在喷丸处理前后试样表面分别制备常温黑色转化膜。利用扫描电子显微镜及能谱仪分析转化膜的形貌及组成, 采用全浸泡、动电位极化和电化学阻抗谱方法测试转化膜在 3.5% NaCl 溶液中耐蚀性。结果表明, 高能喷丸处理后 15CrMo 低合金钢表层组织显著细化, 组织更加均匀, 促进了结晶颗粒细小、致密的黑色转化膜的形成。与未经喷丸处理试样表面的转化膜相比, 高能喷丸处理提高了 15CrMo 钢表面黑色转化膜的耐蚀性, 表现为自腐蚀电位提高 90 mV, 自腐蚀电流密度降低 60%, 耐盐水浸泡时间延长。

关键词: 喷丸; 15CrMo 钢; 常温发黑; 转化膜; 耐蚀性

中图分类号: TG668

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)03-0096-06

Effects of High-energy Shot Peening on Characters of Normal-temperature Black Conversion Film of 15CrMo Low-alloy Carbon Steel

WU Hui-shu, JIE Xiao-hua, ZHANG Liu-yan, YU Hai-bin

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guang Zhou 510006)

Abstract: A severely deformed layer with refined grains was fabricated on 15CrMo low-alloy carbon steel by high-energy shot peening. A conversion film was prepared on the surface of 15CrMo steel before and after peening by normal temperature blackening. The morphology and composition of the film was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), and their corrosion properties were studied using immersion, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods in a 3.5% NaCl solution. Results show that after high-energy shot peening, the microstructures of the deformed layer in 15CrMo steel are remarkably refined and well homogenized. The high-energy shot peening can promote the formation of a denser and finer conversion film. Compared with that of the conversion film on the untreated steel, the corrosion resistance of the conversion film on the 15CrMo steel is enhanced by high-energy shot peening of the steel, as the free corrosion potential is improved by 90 mV, the free corrosion current density is reduced by 60%, and the time of tolerance to salt water submersion is increased.

Keywords: shot peening; 15CrMo steel; normal temperature blackening; conversion film; corrosion resistance

0 引 言

作为金属防腐前处理技术之一的化学转化膜的主要形成机理是利用基体金属与介质中的

阴离子相互反应, 在金属表面生成附着力良好的隔离层。因此, 金属基体的化学成分、表面状态、溶液的成分、反应条件等因素对化学转化膜的形

收稿日期: 2014-12-11; **修回日期:** 2015-05-08; **基金项目:** * 中国博士后科学基金 (2014M562149)

通讯作者: 张留艳 (1983—), 女 (汉), 博士; **研究方向:** 材料腐蚀与防护; **Tel:** (020) 3932 2570; **E-mail:** zlyjust@gdut.edu.cn

网络出版日期: 2015-05-13 10:53; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150513.1053.001.html>

引文格式: 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 H S, Jie X H, Zhang L Y, et al. Effects 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.

成及其性能都有较大的影响^[1-3]。

国内外对化学转化膜技术的研究一直以来主要集中在高性能配方的研制上,如表面活性剂的使用、有效氧化剂、成膜促进剂的寻找等^[4-5]。然而金属基体组织结构特征对转化膜的影响研究相对匮乏,Phuong 等人^[6]通过热处理减少 AZ91D 镁合金中 β 相的含量后增强了磷化膜的耐蚀性。超细/纳米晶材料因具有特殊结构和性能而引起人们关注,高密度晶体缺陷的特殊结构使其表面产生高的化学活性并形成大量的原子扩散通道^[7]。超细/纳米晶的特性已被用于一些表面处理技术中,改善表面层的性能,如将纳米化用于提高镀层与基体间结合力^[8],用表面纳米化来缩短渗氮时间、降低渗氮温度、提高渗氮层的厚度、硬度、耐磨和耐蚀性^[9-10],采用表面纳米化提高了 Ti 元素的注入浓度^[11]。但是在化学转化膜中的应用未见报道。

常温发黑作为一种重要的化学转化膜制备技术因其发黑速度快、能耗低、不需加热等优点而得到广泛应用。然而常规金属表面的常温发黑膜存在疏松多孔,结合力、耐磨和耐蚀性能均较差的缺点。喷丸作为一种表面强化技术被用来改善机械的疲劳强度、耐磨性和粗糙度等^[12-13]。据文献报道高能喷丸可以显著细化金属的表面组织,甚至实现金属的表面纳米化^[14-15]。

在钢铁材料中添加特定的合金元素如 Cr、Cu、Ni 等是提高耐蚀性的一种重要途径,通过合理的成分组织控制获得的耐蚀性能、力学性能、焊接性能良好的低合金钢广泛应用于工业、海洋工程中。但是低合金钢尚不能达到不锈钢的钝化效果形成致密均匀的钝化膜,又比碳钢容易形成钝化膜。合金钢由于含有多种合金元素使膜层黑度不够,结合力和耐磨性差等,严重影响了实际应用。因此具有高密度晶体缺陷表面的低合金钢的黑化行为具有特殊性。

文中以典型的低碳低合金钢 15CrMo 为研究对象,采用高能喷丸处理钢基体表面,获得具有高密度晶体缺陷的表面,并在处理前后的表面制备常温黑色转化膜;采用扫描电镜、电化学工作站、浸泡实验等方法研究高能喷丸对黑色转化膜的形貌和耐蚀性的影响。

1 材料与方法

原材料为 15CrMo 低合金钢,化学成分(质量

分数/%)为 0.13 C, 0.22 Si, 0.56 Mn, 0.005 S, 0.014 P, 0.92 Cr, 0.13 Mo, 0.04 Cu, 0.04 Ni, 0.01 V, 0.03 Al, 其余为 Fe。高能喷丸处理前原材料加工成 15 mm×10 mm×5 mm 的试块,表面经过砂纸逐级打磨至光滑镜面。高能喷丸工艺采用 0.05 mm 不锈钢弹丸,喷射距离为 4.5 cm,在 0.4 MPa 压力下在钢样表面处理 20 min。转化膜制备前对喷丸表面用细砂纸打磨并进行抛光。

常温黑色转化膜的制备工艺为:80 ℃脱脂处理 10 min→水洗→常温活化处理 20 s→水洗→常温黑色转化液处理 10 min→水洗→干燥。其中,脱脂处理液的配方为:15 g/L NaOH、10 g/L Na_2CO_3 和 10 g/L NaSiO_3 ;活化液的配方为:300 mL/L HCl、50 mL/L HNO_3 和 150 mL/L H_2SO_4 ;黑色转化液配方为^[16]:4 g/L 硫酸铜、6 g/L 硫代硫酸铵、3 g/L 钼酸铵、6 g/L 磷酸二氢锌、2 g/L 硫酸镍和 4 g/L 柠檬酸。

采用金相显微镜观察高能喷丸处理前后试样的显微组织,并用 D/max-Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析喷丸处理前后试样的相结构。采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)及其自带的能谱仪(EDS)分析转化膜的微观形貌特征和成分。

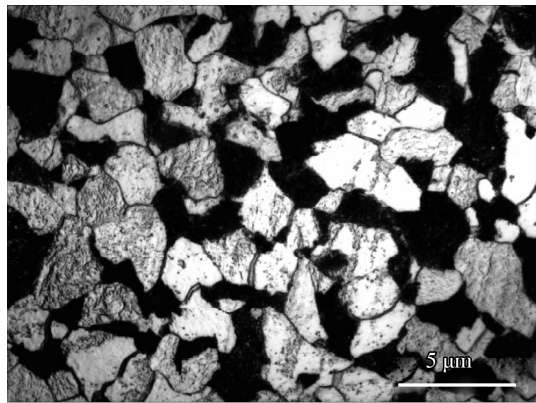
转化膜的全浸泡腐蚀试验在 3.5% NaCl 溶液中进行,以出现锈蚀的时间评价膜层耐蚀性,并测试膜层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)分析钢基体高能喷丸处理对膜层腐蚀行为的影响。极化曲线和 EIS 测试在德国 Zahner 光电化学工作站上进行,采用经典的三电极电解池,测试试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。电化学测试试样露出工作面积 1.5 cm²,其它面进行密封处理,极化曲线测试的电位扫描范围为开路电位的 ±300 mV,扫描速度为 0.5 mV/s;EIS 测试的频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz,幅值为 5 mV。

2 结果与分析

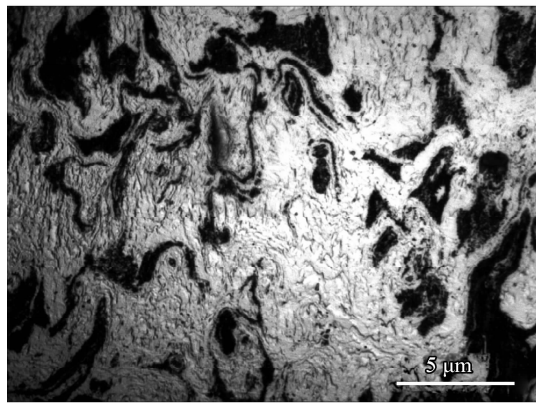
图 1 为 15CrMo 低合金钢的原始显微组织及高能喷丸后的金相组织,由图可见高能喷丸前后 15CrMo 钢的显微组织发生较大改变。

图 1(a)可见 15CrMo 钢的组织由晶界清晰的铁素体(白色区域)和珠光体(黑色区域)组成,其中珠光体体积分数约占 20%,铁素体和珠光体

的尺寸接近,平均直径约为 $2.5\ \mu\text{m}$ 。从图 1(b) 可见 15CrMo 钢表面经过高能喷丸处理后,发生显著的大塑性变形,铁素体的晶界变得模糊、难以分辨,说明铁素体晶粒发生剧烈细化;珠光体变形流纹清晰,发生弯曲、扭转、破碎和尺寸减小。



(a) Before high-energy shot peening



(b) After high-energy shot peening

图 1 15CrMo 钢表面经过高能喷丸处理前后的显微组织

Fig.1 Microstructures of the 15CrMo steel before and after high-energy shot peening

图 2 为高能喷丸前后 15CrMo 钢 (110), (200) 和 (211) 的 3 个晶面 X 射线衍射峰, 可见经过高能喷丸后钢试样的 X 射线衍射峰发生宽化。由于测量时仪器宽度已经扣除, 从而喷丸后衍射峰宽化来自晶粒细化和微观应力增加。文献也表明喷丸过程的非均匀塑性变形会导致试样表层引入残余压应力^[13]。微观残余应力的本质是塑性变形过程中位错滑移、增殖, 在晶界、相界和第二相等障碍物处运动受阻发生塞积, 位错密度增大, 发生微观应变。因此 15CrMo 钢表面经过高能喷丸加工后, 表层晶粒

细化形成含有高位错密度的组织。高能喷丸处理增加了 15CrMo 钢表层组织的晶体缺陷数量, 提高了表面原子活性, 这对钢基体上化学转化膜的形成过程产生影响。

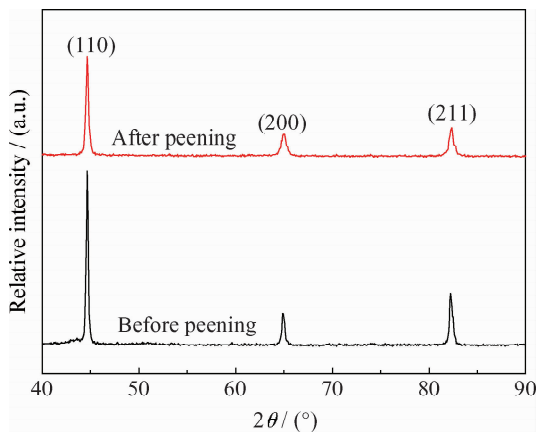


图 2 高能喷丸前后 15CrMo 钢基体的 X 射线衍射图谱
Fig.2 XRD patterns for the 15CrMo steel before and after high-energy shot peening

采用常温黑色转化膜工艺, 分别在高能喷丸处理前后的 15CrMo 钢表面制备黑色转化膜, 对转化膜干燥后的表面形貌进行 SEM 观察, 结果如图 3 所示。

从图 3(a) 可见, 未经高能喷丸处理的 15CrMo 钢表面生成的转化膜结晶不均匀, 局部区域观察不到完整的结晶颗粒, 测量得出结晶区域的颗粒平均尺寸约为 $5\ \mu\text{m}$ 。

从图 3(b) 可见, 经过高能喷丸处理后的 15CrMo 钢表面生成的转化膜结晶均匀致密, 观察不到明显的未结晶区域, 膜层结晶颗粒尺寸细小, 平均尺寸约为 $1.5\ \mu\text{m}$ 。膜层结晶颗粒尺寸的减小表明转化膜生成过程中形核率提高, 结晶数量显著增加。这是由于强力喷丸使得金属表面强烈变形, 组织细化的同时产生大量的晶体缺陷如晶界和位错, 形成“活化中心”。这些活化中心成为晶核, 加速结晶, 在结晶的同时晶核来不及长大, 又开始新结晶, 结晶致密度提高, 因而具有高密度晶体缺陷的钢基体可以提供更多的成膜晶核, 促进完整致密膜层的形成。

采用扫描电镜自带的能谱仪在较低倍数下对高能喷丸处理前后的 15CrMo 钢表面的转化膜元素种类和含量进行分析, 能谱分析区域及结果如图 4 所示。

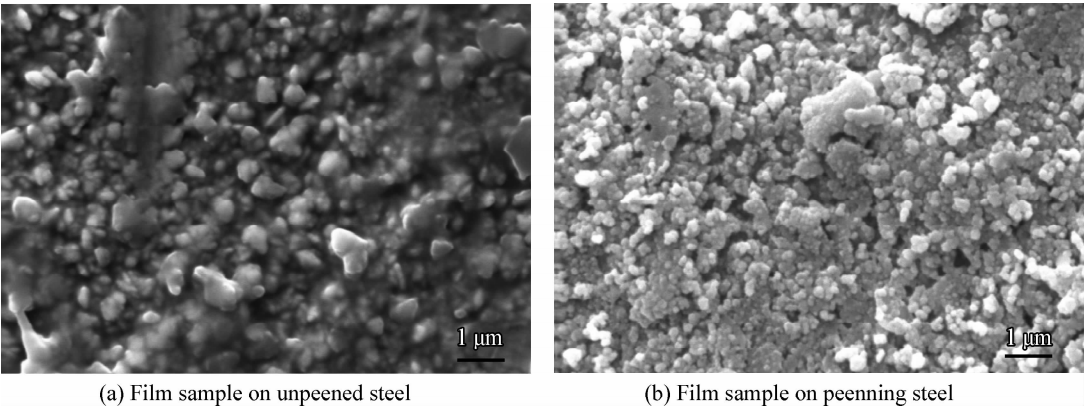


图 3 经高能喷丸处理前后 15CrMo 钢的表面转化膜试样的形貌

Fig. 3 Morphologies of the conversion film samples on the surface of the unpeened and peening 15CrMo steels

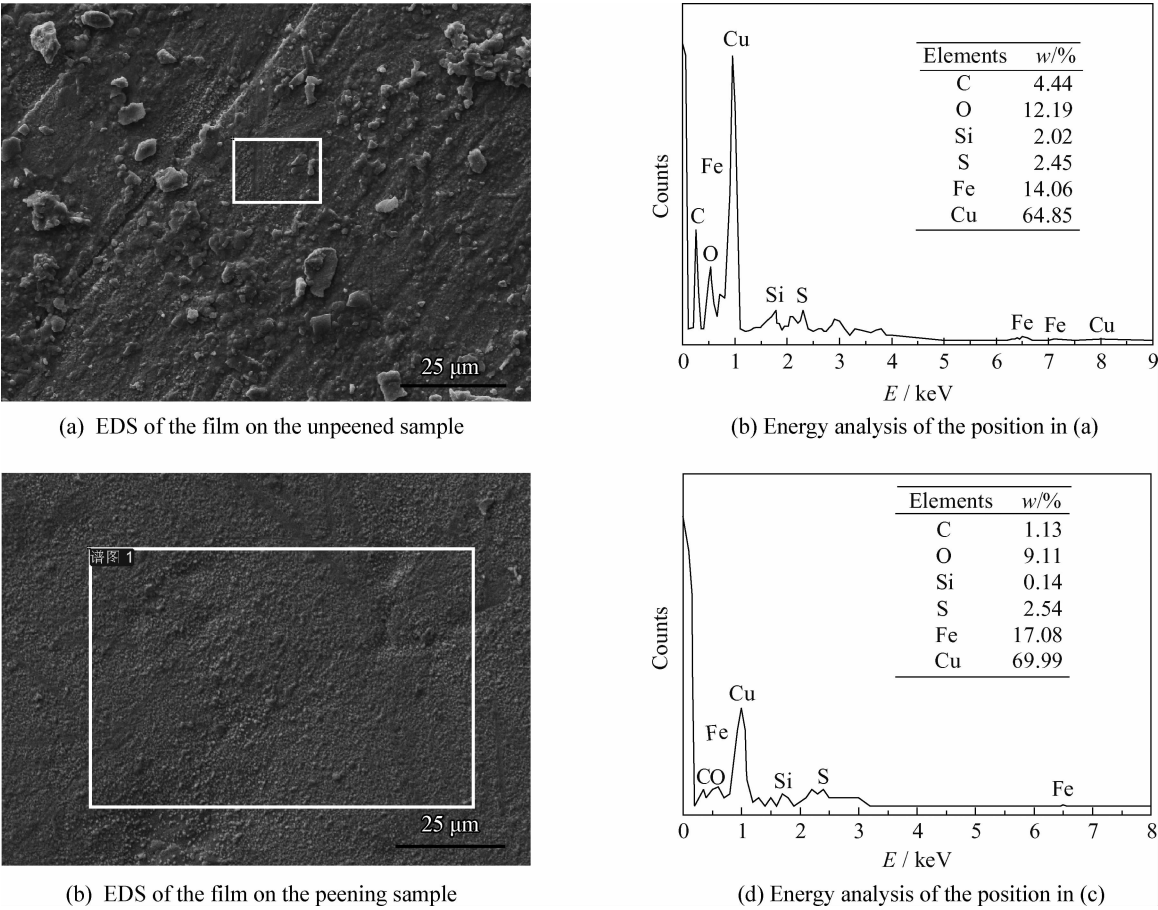


图 4 经高能喷丸处理前后 15CrMo 钢的表面转化膜试样的能谱分析

Fig. 4 Energy spectra analysis of the conversion filmsamples on the surface of the unpeened and peening 15CrMo steels

从图中可见高能喷丸处理前后试样的转化膜都含有 Cu、Fe、S、O、C 等,只是喷丸后 Cu、Fe、S 的含量有少许增加。这是因为,喷丸前后试样的转化膜处理程序完全一样,成膜原理相同^[16],

对膜的元素种类不会有太大影响,而高能喷丸后,金属表面组织细化,元素活性增大且“活性中心”增多,在含有氧化剂的酸性转化液中,铁加速氧化与溶液中的 S²⁻生成 FeS 黑膜,并与溶液中

Cu²⁺ 的氧化还原产物共同沉积在金属表面,沉积物以这些活化中心为晶核加速结晶,在结晶的同时晶核来不及长大,又开始新结晶,从而结晶致密度提高,导致膜的主要组成元素 Cu、Fe、S 的含量有所增加。

表 1 为高能喷丸处理前后 15CrMo 钢表面转化膜在 3.5% NaCl 溶液中全浸泡腐蚀试验结果,可见高能喷丸处理后 15CrMo 钢表面转化膜的耐盐水浸泡性能明显高于未喷丸处理试样。转化膜在盐溶液中浸泡腐蚀时,是氧离子穿透转化膜向基体扩散,基体腐蚀的过程。喷丸处理试样因具有完整致密转化膜,增强了对侵蚀离子的阻挡作用,从而提高了膜层的耐蚀性。

表 1 经高能喷丸处理前后 15CrMo 钢的表面转化膜试样的耐盐水浸泡时间

Table 1 Anti-corrosion time of the conversion film samples on the surface of the unpeened and peening 15CrMo steels immersed in the salt solution (h)

Sample	Unpeened	Peening
Anti-corrosion time	5	>12

图 5 为高能喷丸处理前后 15CrMo 钢表面转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线,可以观察到高能喷丸处理后 15CrMo 钢表面转化膜的极化曲线向左上方移动,即自腐蚀电位升高,对图 5 中极化曲线进行拟合,得到膜层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度,结果表 2 所示。从表 2 可见经过高能喷丸处理后,15CrMo 钢表面转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位从喷丸前的 -0.82 V_{SCE} 升高到 -0.73 V_{SCE},自腐蚀电位正移了 90 mV,说明高能喷丸处理后钢样表面形成的致密转化膜的热力学稳定性提高,腐蚀倾向下降;另外,经过高能喷丸处理后,15CrMo 钢表面转化膜的自腐蚀电流密度发生明显下降,从喷丸前试样的 1.32 × 10⁵ A · cm⁻² 降低至 0.41 × 10⁵ A · cm⁻²,下降了约 70%。表明高能喷丸处理提高了 15CrMo 钢转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性。

图 6 为高能喷丸处理前后 15CrMo 钢表面转化膜在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。

从图 6 可见 2 种试样膜层的阻抗图谱均由单容抗弧组成,且高能喷丸处理后钢表面膜层的容抗弧明显高于未经喷丸处理的钢基体表面的转化

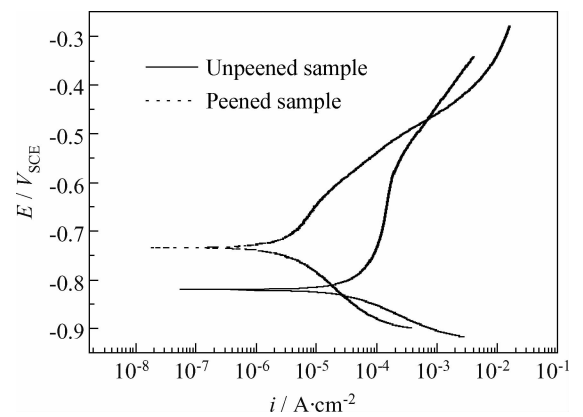


图 5 经高能喷丸处理前后 15CrMo 钢的表面转化膜试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of the conversion filmsamples on the surface of the unpeened and peening 15CrMo steels immersed in the salt solution

表 2 经高能喷丸处理前后 15CrMo 钢表面转化膜试样在 3.5% NaCl 溶液中自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion potential and current density of the conversion film samples on the surface of the unpeened and peening 15CrMo steels in 3.5% NaCl solution

Sample	E_{corr}/V_{SCE}	$I_{corr}/(10^5 A \cdot cm^{-2})$
Before	-0.82	1.32
After	-0.73	0.41

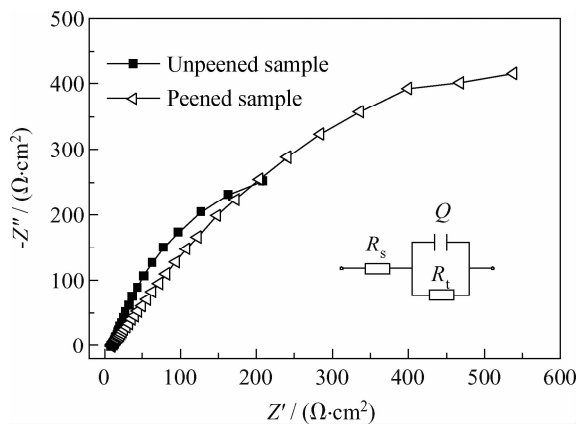


图 6 经高能喷丸处理前后 15CrMo 钢的表面转化膜试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱
Fig. 6 EIS plots of the conversion film samples on the surface of the unpeened and peening 15CrMo steels in 3.5% NaCl solution

膜。单容抗弧的电化学腐蚀过程可以采用图 6 中所示的等效电路 $R_s(QR_t)$ 进行模拟,其中 R_s 为溶液电阻, Q 为常相位角元件, R_t 为膜层电阻。

模拟后得到高能喷丸前后钢表面转化膜的电阻分别为 $365 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $2330 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 可得出 15CrMo 钢经过高能喷丸处理后, 表面生成的转化膜的电阻增大了 6 倍多, 因此高能喷丸处理钢样表面的转化膜具有更好的耐蚀性。

3 结 论

(1) 经高能喷丸处理后的 15CrMo 低合金钢表面铁素体组织得到显著细化, 珠光体发生变形碎化。

(2) 高能喷丸处理后 15CrMo 钢表面生成的黑色转化膜结晶颗粒更加细小, 膜层均匀致密。

(3) 高能喷丸处理提高了 15CrMo 钢表面黑色转化膜的耐蚀性, 表现为自腐蚀电位提高 90 mV、自腐蚀电流密度降低 60%、膜层电阻增大超过 6 倍、耐盐水浸泡时间延长。

参考文献

- [1] 周游, 姚颖悟, 张新, 等. 钢铁黑色化学转化膜技术的现状及展望 [J]. 电镀与涂饰, 2012, 34(12): 28-31.
Zhou Y, Yao Y W, Zhang X, et al. Status and prospect of the technology of black conversion coating on steel [J]. Planting and Finishing, 2012, 34(12): 28-31 (in Chinese).
- [2] 王宗雄, 储荣邦. 钢铁件常温快速发黑工艺及其维护 [J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(12): 45-47.
Wang Z X, Chu R B. Rapid blackening process at room temperature for steel and iron workpiece and its maintenance [J]. Planting and Finishing, 2011, 30(12): 45-47 (in Chinese).
- [3] Ramanauskas R, Giriciene O, Gudaviciute L, et al. The interaction of phosphate coatings on a carbon steel surface with a sodium nitrite and silicate solution [J]. Applied Surface Science, 2015, 327: 131-139.
- [4] 林宣益. 成膜助剂的助成膜机理、性能和发展趋势 [J]. 化学建材, 2004, 20(4): 14-19.
Lin X Y. The film-forming mechanism, property, development trend of coalescing [J]. Chemical Materials for Construction, 2004, 20(4): 14-19 (in Chinese).
- [5] 黄晓梅, 章磊斌, 冯慧娟. 6 种促进剂对钢板常温磷化的影响 [J]. 材料保护, 2010, 43(3): 56-58.
Huang X M, Zhang L B, Feng H Q. 6 kinds of promoter's impact on steel at room temperature phosphating [J]. Materials Protection, 2010, 43(3): 56-58 (in Chinese).
- [6] Phuong N V, Moon S, Chang D, et al. Effect of micro-structure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91 [J]. Applied Surface Science,

2013, 264: 70-78.

- [7] Palumbo G, Thorpe S, Aust K. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials [J]. Scripta Metallurgica Materialia, 1990, 24(7): 1347-1350.
- [8] 刘刚, 雍兴平, 卢柯. 金属材料表面纳米化的研究现状 [J]. 中国表面工程, 2001, 14(3): 1-5.
Liu G, Yong X P, Lu K. The current situation of researches of surface-nanocrystallization on metallic materials [J]. China Surface Engineering, 2001, 14(3): 1-5 (in Chinese).
- [9] 卑多慧, 吕坚, 顾剑锋, 等. 表面纳米化预处理对低碳钢气体渗氮行为的影响 [J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 19-24.
Bei D H, Lu J, Gu J F, et al. Effects of surface nanocrystallization pre-treatment on gas nitriding behavior of mild steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2002, 23(1): 19-24 (in Chinese).
- [10] 佟伟平, 陶乃镭, 王镇波, 等. 纳米结构纯铁的气体渗氮 [J]. 热处理, 2007, 22(2): 11-14.
Tong W P, Tao N R, Wang Z B, et al. Gas nitriding of nanocrystalline iron [J]. Heat Treatment, 2007, 22(2): 11-14 (in Chinese).
- [11] 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 H J. Investigation on surface nanocrystallization and iron implantation of Q235 low carbon steel [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2006 (in Chinese).
- [12] 薛雯娟, 刘林森, 王开阳, 等. 喷丸处理技术的应用及其发展 [J]. 材料保护, 2014, 47(5): 46-49.
Xue W J, Liu L S, Wang K Y, et al. Application and development trend of shot peening treatment technologies [J]. Materials Protection, 2014, 47(5): 46-49 (in Chinese).
- [13] 王仁智. 金属材料的喷丸强化原理及其强化机理综述 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 1-9.
Wang R Z. Overview of the shot peening principle and its strengthening mechanisms of metallic materials [J]. China Surface Engineering, 2012, 25(6): 1-9 (in Chinese).
- [14] Liu G, Wang S C, Lou X F, et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening [J]. Scripta Materialia, 2001, 44(8/9): 1791-5.
- [15] Liu J L, Umemoto M, Todaka Y, et al. Formation of a nanocrystalline surface layer on steels by air blast shot peening [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(18): 7716-20.
- [16] 周游, 姚颖悟, 谭超龙, 等. 钢铁常温环保型黑色转化膜的研究 [J]. 电镀与精饰, 2012, 34(8): 37-40.
Zhou Y, Yao Y W, Tan C L, et al. Environmental-friendly black conversion coating for steel at room temperature [J]. Plating and Finishing, 2012, 34(8): 37-40 (in Chinese).