

doi:10.11933/j.issn.1007-9289.20181213002

机械能助渗锌铝渗层的防腐耐磨性能分析

梁义¹, 周云龙^{2,3}, 盛忠起², 邢伟⁴, 魏世丞¹

(1. 陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 2. 东北大学 机械工程与自动化学院, 沈阳 110819; 3. 苏州汇川技术有限公司, 苏州 518101; 4. 北京特种工程设计研究院, 北京 100028)

摘要: 高温高湿高盐雾苛刻环境中螺栓件的腐蚀问题备受广大学者关注。结合紧固件装配需求, 采用机械能助渗技术在 450 °C 温度下制备 Zn-Al 功能渗层。通过扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、显微硬度计、X 射线衍射仪 (XRD) 等对锌铝渗层的厚度、物相、硬度和形貌进行表征, 采用电化学工作站和摩擦磨损试验机对锌铝渗层的防腐耐磨性能进行研究。结果表明: 机械能助渗制备的锌铝渗层有利于提高基体的防腐耐磨性能。当锌粉的质量分数为 35%、铝粉为 15%, 保温时间为 4.5 h, 渗炉转速为 7 r/min 时, 涂层呈现出最佳的防腐耐磨性能。此渗层主要由 Al_2O_3 、 Γ_1 相 ($\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$) 和 δ_1 相 ($\text{FeZn}_{6.67}$ 、 $\text{FeZn}_{8.87}$ 、 $\text{FeZn}_{10.98}$) 组成, 其厚度为 91.12 μm , 表面硬度为 413.2 $\text{HV}_{0.05}$, 腐蚀电位为 -0.9286 V, 腐蚀电流密度为 2.2493 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 低频区阻抗模值为 2284 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 平均摩擦系数为 0.3887, 磨痕宽度为 734.66 μm , 磨痕深度为 21.7 μm , 磨损体积为 16.75 $\times 10^{-3}$ mm^3 。

关键词: Zn-Al 渗层; 机械能助渗; 耐蚀性能; 电化学分析; 耐磨性能

中图分类号: TG174.445

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)02-0065-10

Anticorrosion and Wear Properties of Mechanical Energy Assisted Zn-Al Coating

LIANG Yi¹, ZHOU Yunlong^{2,3}, SHENG Zhongqi², XING Wei⁴, WEI Shicheng¹

(1. National Key Laboratory for Equipment Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China; 2. College of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. Suzhou Inovance Technology Co., Ltd., Suzhou 518101, China; 4. Beijing Special Engineering and Design Institute, Beijing 100028, China)

Abstract: Corrosion of bolts in the harsh environments including high temperature, high humidity and salt fog is a crucial problem. The Zn-Al infiltrated layer was fabricated by the mechanical energy assisted technology at 450°C. The thickness, microstructure, phases, hardness, anti-corrosion and wear properties of the layer were investigated by SEM, EDS, XRD, microhardness tester, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and friction and wear tester. Results show that the anti-corrosion and wear resistance are improved after using the mechanical energy assisted technology. The optimum parameters to fabricate the layer are using 35% zinc powder, 15% aluminum powder for 4.5 h in the infiltration furnace at a rotation speed of 7 r/min. The main phase of Zn-Al layer is composed of Al_2O_3 , Γ_1 ($\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$) and δ_1 ($\text{FeZn}_{6.67}$, $\text{FeZn}_{8.87}$, $\text{FeZn}_{10.98}$). The thickness, hardness, corrosion potential and current density, and impedance modulus of the Zn-Al infiltrated layer are 91.12 μm , 413.2 $\text{HV}_{0.05}$, -0.9286 V, 2.2493 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and 2284 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectively. The average friction coefficient is 0.3887, wear scar width is 734.66 μm , wear scar depth is 21.7 μm and wear volume is 16.75 $\times 10^{-3}$ mm.

Keywords: Zn-Al infiltrated layer; mechanical energy aided; corrosion resistance; electrochemical analysis; wear resistance

收稿日期: 2019-12-13; 修回日期: 2020-03-13

通信作者: 魏世丞(1974—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 装备腐蚀防护; E-mail: wsc33333@163.com

基金项目: “十三五”装备预研共用技术项目(404010205)

Fund: Supported by Equipment Pre-research Sharing Technology Project of "13th Five-Year" (404010205)

引用格式: 梁义, 周云龙, 盛忠起, 等. 机械能助渗锌铝渗层的防腐耐磨性能分析[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 65-74.

LIANG Y, ZHOU Y L, SHENG Z Q, et al. Anticorrosion and wear properties of mechanical energy assisted Zn-Al coating[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(2): 65-74.

0 引言

近年来,随着“一带一路”重大战略部署,和海洋经济及南海开发的大力推进,对作为装备设施主要连接部件的螺栓紧固件提出了更高要求,在苛刻环境中因螺栓件腐蚀、磨损导致重大事故的案例在世界范围内频频发生,造成了巨大的人员伤亡和财产损失^[1-4]。因此,在不影响螺栓紧固件装配尺寸要求的前提下,制备厚度恰当的表面防护涂层,尽量提升螺栓紧固件的耐腐、耐磨蚀性能成为当今螺栓紧固件设计、研究的一个热点方向。目前国内外螺栓件表面防腐蚀处理技术种类较多,但各种表面处理技术均存在一些不足^[5-9],例如,热浸镀锌易出现锌瘤,导致螺栓旋合困难;电镀锌污染严重、存在氢脆问题;达克罗的 Cr^{6+} 对人体和环境有害;表面磷化处理耐蚀性能一般、油脂易污染设备的表面;有机涂料耐磨性能差,螺栓旋合时易破损;复合涂层制备工艺复杂、成本较高。

传统的粉末渗锌技术在紧固件防护方面应用已十分广泛,机械能助渗是在传统粉末渗锌技术的基础上引入了机械能作用,通过助渗剂中粒子运动造成的机械能激活基体表面点阵原子形成空位,从而降低原子扩散所需的阈值能量,将点阵扩散变为点阵缺陷扩散,大大降低了渗层生长时间和温度要求,提高了制备效率^[10-12]。国内学者庄光山等^[13]通过机械能助渗技术成功在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下制备出了Zn-Al渗层,达到了Zn-Al共渗的目的,但渗层形成速率较为缓慢, $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温温度下渗层厚度仅有 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。此外,何祖新等^[14]通过引入Cr元素,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温条件下发现了Cr元素具有提高Zn-Al渗层形成速率的作用。但两位学者的研究并未深入,缺少对Zn-Al渗层性能的进一步研究。为了在低温情况下,提高Zn-Al渗层的形成速率和防腐能力,进行新型Zn-Al渗剂的组成成分研究。而稀土元素在渗锌领域具有显著提高渗层防腐速率和防腐能力的

作用^[15]。因此,有必要进行稀土、Zn、Al共渗的研究。

目前,东南沿海苛刻环境中重型装备使用的大直径螺栓件(直径 $\phi 16\text{ mm}$ 以上)主要采用45钢为基材。考虑电化学和摩擦磨损试验要求,文中研究选取45钢板材作为基体材料,进行表面机械能助渗Zn-Al处理;考虑螺栓件装配尺寸和旋紧配合要求,期望渗层厚度控制在 $90\text{ }\mu\text{m}$ 附近,且以渗层厚度和表面硬度为基础指标,通过优化设计Zn、Al渗剂组成及制备工艺,表征Zn-Al渗层的微观形貌及组成成分,并研究其防腐、耐磨性能与机理,为提升紧固件在苛刻环境中的服役性能提供了参考依据。

1 试验

1.1 材料及试样制备

试验材料:试验采用尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的45钢作为基体材料,具体成分如表1所示。

制备流程:渗层的制备过程主要分为前处理—机械助渗—后处理3个部分。试样的前处理包括:磨样、除油、除锈、抛丸(0.2 mm 钢丸);试样的机械助渗过程包括:备料、装炉、加热、保温和冷却;试样的后处理包括:滚灰、洗灰、酒精擦拭并吹干、检测。

锌铝渗剂成分优化(质量分数):保持工艺参数不变(保温温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温时间为 4 h ,渗炉转速为 5 r/min), $0.02\%\text{ NH}_4\text{Cl}$ 、 0.05% 稀土、 $49.93\%\text{ Al}_2\text{O}_3$ 、 $30\%\sim 50\%$ 锌粉、 $0\sim 20\%$ 铝粉。具体参数见表2。

锌铝渗剂工艺参数优化(质量分数):保持渗剂成分不变($0.02\%\text{ NH}_4\text{Cl}$ 、 $49.93\%\text{ Al}_2\text{O}_3$ 、 0.05% 稀土、 35% 锌粉、 15% 铝粉),保温温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $3.5\sim 5.5\text{ h}$,渗炉转速为 $5\sim 13\text{ r/min}$ 。具体参数见表3。

渗层制备过程中为保证产生活性金属原子(Zn、Al原子)的供渗剂总量不变。因此,预处理

表1 45钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of 45 steel

(w%)

Element	C	Mn	Si	Cu	P	S	Cr	Ni	Fe
Content	0.42-0.50	0.5-0.8	0.17-0.37	≤ 0.25	≤ 0.035	≤ 0.035	≤ 0.25	≤ 0.3	Bal.

表2 Zn-Al 渗剂中各组分的含量

Table 2 Composition contents of Zn-Al infiltrated layers

(w/%)

No.	Al content	Zn content	NH ₄ Cl content	Rare earth content	Al ₂ O ₃ content
1#	0	50	0.02	0.05	49.93
2#	5	45	0.02	0.05	49.93
3#	10	40	0.02	0.05	49.93
4#	15	35	0.02	0.05	49.93
5#	20	30	0.02	0.05	49.93

表3 Zn-Al 渗层试验工艺参数

Table 3 Process parameters of Zn-Al infiltrated layers

Number	Holding temperature/°C	Holding time/h	Furnace rotation speed/(r·min ⁻¹)
4#	450	4	5
6#	450	4	7
7#	450	4	9
8#	450	4	11
9#	450	4	13
10#	450	3.5	5
11#	450	4.5	5
12#	450	5	5
13#	450	5.5	5

样品与渗剂体积比为 1:3, 预处理样品和渗剂共占渗炉空间与渗炉预留空间比为 1:1, 渗炉内空间的半径 r 为 200 mm, 长为 600 mm。在增加 Al 含量同时, 随之减少 Zn 含量, 反之亦然。

1.2 试验方法

采用美国 FEI 公司的 Nova Nano SEM50 场发射扫描电镜和配套的能谱分析仪对渗层的表面、截面组织形貌、元素分布及渗层厚度(选取 5 处渗层截面位置测量并取平均值)进行分析;

采用日本理学公司的 Smartlab 型 X 射线衍射仪(XRD)分析机械助渗层的物相组成。具体的测试条件为: Cu 靶(9 kW), 加速电压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速率为 5°/min, 测试角度 10°~90°, 扫描步长为 0.02°。

采用美国 Wilson Hardness 的 Buehler micromet 6030 型显微硬度计, 对渗层的表面硬度(渗层表面选取 5 点测量并取平均值)进行测量。

采用德国 Zahner 公司的 IM6 电化学工作站对渗层进行了电化学阻抗谱(幅值 5 mV, 扫描频率的范围为 10 mHz~100 kHz)和动电位极化曲线(扫描速度为 1 mV/s, 扫描范围为电极电位的 ± 250 mV)测试。

采用日本 OLYMPUS LEXT OLS4100 3D 测量激光显微镜获得摩擦磨损试验后的试样表面二维及三维形貌, 并通过磨损体积测量, 计算磨损量。

2 结果与讨论

2.1 锌铝含量对渗层厚度及表面硬度的影响

保持渗层制备的工艺参数(保温温度 450 °C、渗炉转速 5 r/min、保温时间 4 h)不变, 改变不同 Zn、Al 含量(试验参数见表 2)获得的渗层厚度和表面硬度变化曲线如图 1 所示。从图 1 中可以发现, 随着渗剂中 Al 含量的增加, 渗层的表面硬度随之增加, 从 315.3 HV_{0.05} 上升到 470.1 HV_{0.05}。但渗层的厚度不仅没有因 Al 含量的增加而变厚反而不断减薄。其中 50% Zn 渗层的厚度最大, 为 129.8 μm , 20% Al-30% Zn 渗层的厚度最小, 仅为 46.4 μm 。

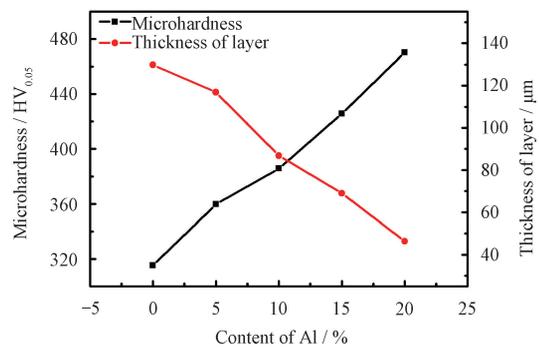


图1 不同 Zn、Al 含量渗层表面硬度及厚度变化曲线

Fig. 1 Variation curves of infiltrated layers hardness and surface thickness with different Zn and Al contents

研究发现, 虽然 20% Al-30% Zn 的渗层具有最高的表面硬度 470 HV_{0.05}, 但其厚度仅为 46.4 μm , 渗层过薄将不能满足紧固件在实际服役环境中的耐蚀防护需求, 但要增加渗层厚度必须成倍延长保温时间也与实际生产效率要求不符。综合考虑, 研究选取渗剂为 15% Al-35% Zn

时获得渗层为后续研究基础,其厚度为 $68.95\ \mu\text{m}$,表面硬度为 $425.8\ \text{HV}_{0.05}$ 。

2.2 渗炉转速对渗层厚度及表面硬度的影响

选取渗剂配比为 15% Al-35% Zn 的组份为研究基础,开展机械助渗过程中渗炉转速工艺研究。图 2 为保持保温温度 $450\ ^\circ\text{C}$ 、保温时间 4 h 不变时不同渗炉转速的渗层厚度和表面硬度变化曲线。

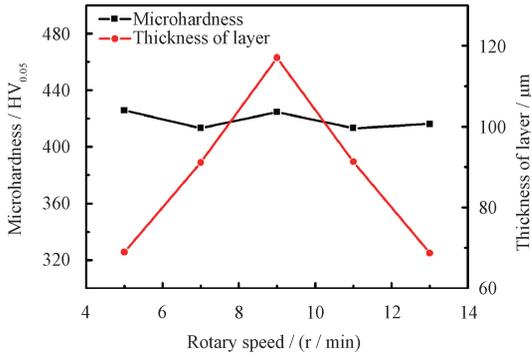


图 2 渗层表面硬度及厚度随渗炉转速变化曲线

Fig. 2 Variation curves of the infiltrated layers hardness and surface thickness with the rotation speed of the infiltration furnace

经研究发现,随着渗炉转速的提高,渗层硬度并无明显变化趋势,在 $413.2\sim 425.8\ \text{HV}_{0.05}$ 之间波动。但渗层厚度随着渗炉转速的增加呈现先增后减的趋势,并在 $9\ \text{r/min}$ 时达到了最大值。这是由于随着渗炉转速的加快,渗剂材料与基体材料间产生的机械摩擦能增大,渗层生长需要的扩散激活能降低,有利于渗剂元素与基体元素间的相互扩散,因而渗层厚度增加。随着转速进一步提高渗层厚度反而变薄,是因为转速太快导致摩擦力过大,使活性 Zn、Al 原子不能在基体表面稳定吸附,影响了渗层的生长^[16]。因此,机械能助渗 Zn-Al 的渗炉转速控制在 $7\ \text{r/min}$ 为最佳,并且厚度可达到 $91.12\ \mu\text{m}$ 。

2.3 保温时间对渗层厚度及表面硬度的影响

基于前面研究基础,采用渗剂组份为 15% Al-35% Zn 的材料配比,保持保温温度 $450\ ^\circ\text{C}$ 、渗炉转速 $7\ \text{r/min}$ 不变,研究保温时间对渗层厚度及表面硬度的影响。

结果如图 3 所示,发现渗层表面硬度随保温

时间延长的变化趋势与随渗炉转速增加的变化趋势一致,没有随着保温时间的延长而发生显著变化,在 $418.6\sim 430.3\ \text{HV}_{0.05}$ 之间波动。而渗层的厚度却随着保温时间的延长逐渐增加,由保温 3.5 h 的 $56.8\ \mu\text{m}$,增长到 5.5 h 的 $122.35\ \mu\text{m}$,其中在 3.5~5 h 时,渗层厚度增速较快,而保温 5 h 后增速减缓。渗层厚度增速先快后慢的原因^[17]是:保温初始阶段,渗剂中产生的活性 Zn、Al 原子数量逐步增加,活性原子总体浓度不断上升,有利于渗层生长过程中原子扩散速度增加,因此渗层厚度增速较快。但随着保温时间的延长,基体表面渗层逐渐增厚,试样表面游离的 Zn、Al 浓度逐渐接近该条件下的饱和值,导致渗层厚度增速降缓。

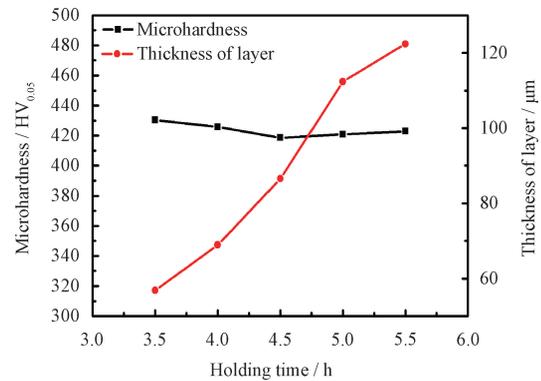


图 3 渗层表面硬度及厚度随保温时间变化曲线

Fig. 3 Variation curves of infiltrated layers hardness and surface thickness with the holding time

2.4 Zn-Al 渗层微观形貌及组织成分分析

采用机械能助渗技术制备不同 Zn、Al 含量渗层(1#~5#)的 SEM 形貌如图 4 所示。表 4 为利用 ImageJ 软件对不同渗层表面形貌进行孔隙率分析结果。

研究发现,随着 Al 含量的增加,渗层表面的致密性有所增加,其中 50% Zn 渗层表面存在大量微裂纹,并且表面疏松区由片状的金属物质堆积镶嵌而成,致密性较差,孔隙率达到 5.9%,这是由于渗层生长过快,导致不均匀产生开裂。5% Al-45% Zn 渗层缺陷也十分明显,其孔隙率达到 3.1%。当 Al 含量(质量分数,下同)超过 10%时,渗层的表面致密性明显改善,孔隙率均在 1%以下,结合硬度测试发现,致密性较好的渗层表面也具有较高的表面硬度。其中 5%

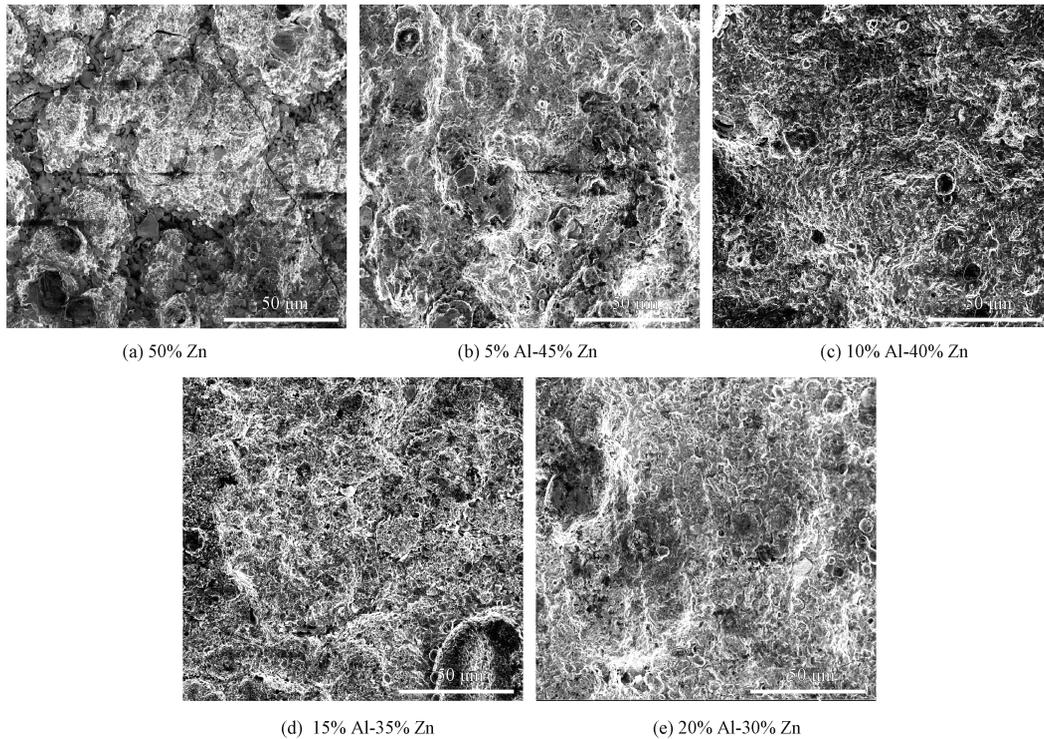


图4 不同 Zn、Al 含量渗层表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of permeation layer with different Zn and Al contents

表4 不同 Zn、Al 含量渗层表面孔隙率分析

Table 4 Surface porosity analysis of permeation layer with different Zn and Al contents

Sample	Area fraction/%
50% Zn	5.9
5% Al-45% Zn	3.1
10% Al-40% Zn	0.9
15% Al-35% Zn	0.6
20% Al-30% Zn	0.5

Al-35% Zn、20% Al-30% Zn 的渗层孔隙率相对较低,具有较好的表面质量。

图5为不同 Zn、Al 含量渗层(1#~5#)的截面形貌。从图5(a)可以看出渗层与基体之间存在明显的分界线。观察图5(b)可发现该渗层中存在较多孔洞,分布于渗层各处,但靠近基体的渗层部分无明显孔洞,较渗层其他位置相比致密性较好。此外,分析50% Zn 渗层和10% Al-40% Zn 渗层的截面形貌图,可以发现渗层存在少量的微裂纹,这是由于机械能助渗的过程中产生的内应力造成的。其中50% Zn 渗层除了存在贯穿整个渗层的微裂纹外,在该条微裂纹上还衍生出了一些细小的微裂纹,这些微裂纹的存在使得渗层

致密性变差,外部的腐蚀介质会沿着裂纹扩散到基体上,使得渗层的防腐蚀效果变差。并且螺栓、螺母旋合时,微裂纹的存在也会使得螺栓、螺母表面的渗层容易被破坏。而15% Al-35% Zn 渗层和20% Al-30% Zn 渗层的组织连续、均匀、致密、无明显缺陷,相较于其他 Zn、Al 配比的渗层会具有更好的防腐蚀效果。

图6为50% Zn、15% Al-35% Zn 的渗层 XRD 图谱,试验发现,50% Zn 配比的渗层物相主要为 ζ 相(FeZn_{15})、 Γ_1 相($\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$)和 δ_1 相($\text{FeZn}_{6.67}$ 、 $\text{FeZn}_{8.87}$ 、 $\text{FeZn}_{10.98}$) Zn-Fe 合金,15% Al-35% Zn 配比的渗层物相为 Al_2O_3 、 Γ_1 相($\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$)和 δ_1 相($\text{FeZn}_{6.67}$ 、 $\text{FeZn}_{8.87}$ 、 $\text{FeZn}_{10.98}$) Zn-Fe 合金。

其中15% Al-35% Zn 渗层中的 Al_2O_3 是50% Zn 渗层所没有的,这是由于50% Zn 的渗剂中没有加入 Al 粉,而助渗剂中的 Al_2O_3 性能稳定,熔点高达2054 °C,在450 °C 的温度下不能被熔化,只能附着在渗层表面,经超声清洗后,从渗层表面脱落,而15% Al-35% Zn 配比的渗层中由于 Zn(熔点419 °C)在450 °C 下被熔化,形成 Zn 蒸汽,从而一定程度上降低了 Al 的熔点(660 °C),并在高温作用下被渗炉中的空气

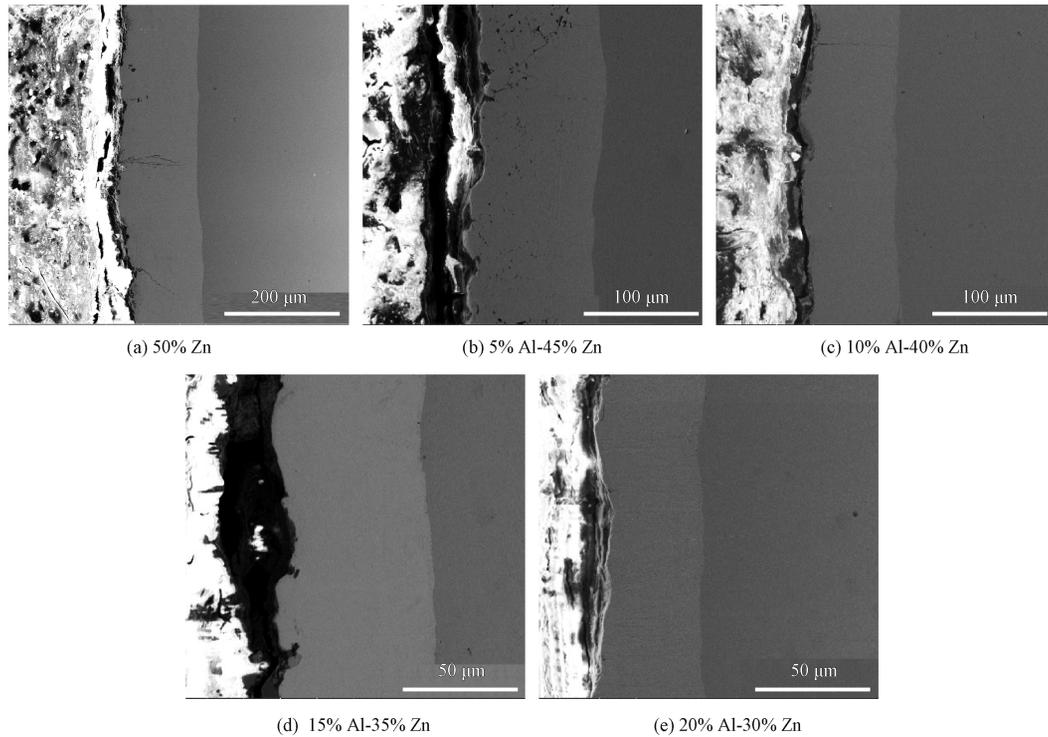


图5 不同 Zn、Al 含量渗层截面形貌

Fig. 5 Cross-sectional morphologies of infiltrated layers with different Zn and Al contents

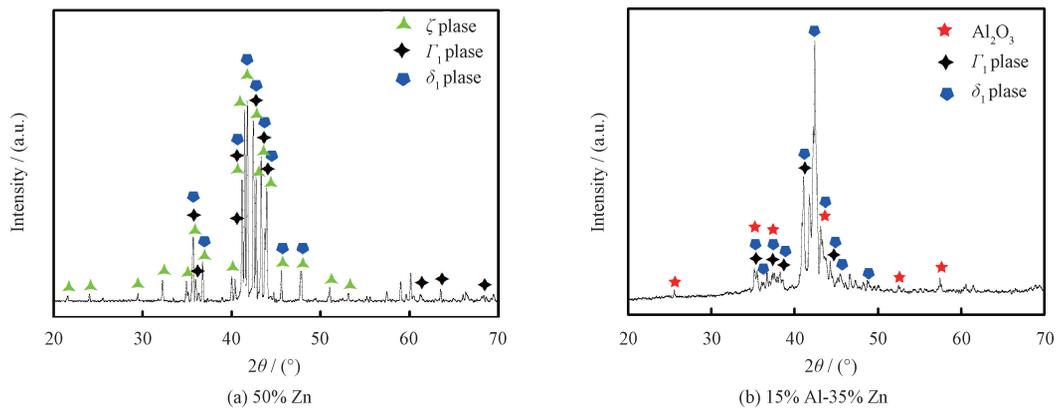


图6 不同渗层 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of different infiltrated layers

氧化形成 Al_2O_3 , 该 Al_2O_3 生长在渗层中形成硬质相, 不会因超声清洗而脱落。15% Al-35% Zn 渗层比 50% Zn 渗层少了 ζ 相 (FeZn_{15}), 这是由于 Zn 的总量较高时, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下保温 4 h, 渗层表层 Zn 浓度也更高, 更趋于饱和, 进而在渗层中形成了 ζ 相 (FeZn_{15})。 δ_1 相为密堆六方结构, 其组织致密、塑性好、硬度较高, 是渗层中的有益相。而 ζ 相 (FeZn_{15}) 属于脆性的单斜晶系结构, 塑性差, 通常为提高渗层质量应尽量抑制 ζ 相的生长。

2.5 Zn-Al 渗层电化学性能分析

紧固件在腐蚀氛围中 Zn-Al 渗层能发挥屏蔽腐蚀介质、阴极保护的作用。图 7 为不同 Zn、Al 含量渗层的极化曲线, 表 5 为与图 7 相对应的各极化曲线的腐蚀电位和腐蚀电流密度。

通过电化学实验发现, 不同中 Zn、Al 含量渗层的腐蚀电位和腐蚀电流密度各不相同, 随 Al 含量增加, 渗层的腐蚀电位出现不同程度的负移和正移, 但腐蚀电流密度始终处于同一数量级。结合渗层的表面形貌图 (如图 4 所示) 可

以发现 5% Al-45% Zn 渗层表面的孔隙率最高, 因此该渗层的腐蚀电位最低, 为 -0.9825 V, 腐蚀电流密度最大, 达到 $4.5881 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

当渗剂中加入的 Al 含量超过 5% 时, 渗层的耐蚀性与 50% Zn 渗层相比其耐蚀性能得到了一定程度的提高, 其中 15% Al-35% Zn 渗层腐蚀电位最高为 -0.9285 V、腐蚀电流密度最小, 仅为 $2.2493 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。并且渗层的阳极塔菲尔斜 β_a 小于阴极塔菲尔斜 β_c , 这说明在自腐蚀电位下, 渗层的电极反应主要受阴极反应控制。

此外 15% Al-35% Zn 渗层的极化电阻 R_p 增加至 $11409 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 高于其他渗层的极化电阻。

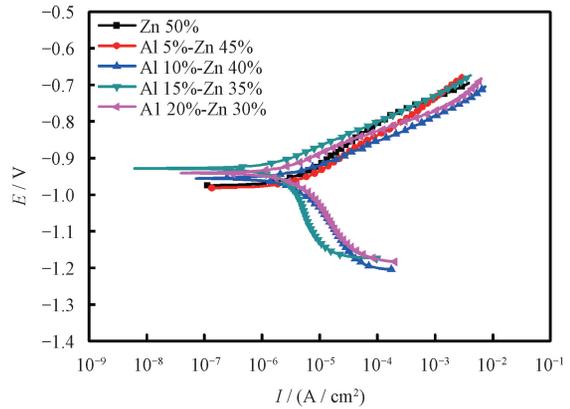


图 7 不同 Zn, Al 含量渗层的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of infiltrated layers with different Zn and Al contents

表 5 不同 Zn, Al 含量渗层对应腐蚀电流密度和腐蚀电位

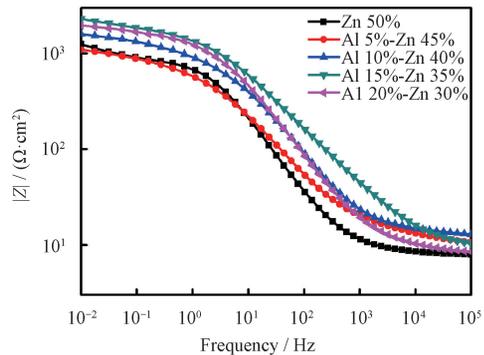
Table 5 Corrosion current density and corrosion potential of permeation layer with different Zn and Al contents

Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a/mV	β_c/mV	$R_p/(\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2)$
50% Zn	-0.9762	4.1194	129.58	187.35	6595.9
5% Al-45% Zn	-0.9825	4.5881	111.38	223.84	6392.7
10% Al-40% Zn	-0.9556	3.5749	69.465	190.77	7698
15% Al-35% Zn	-0.9285	2.2493	80.164	298.02	11409
20% Al-30% Zn	-0.9407	2.8904	77.603	172.78	9156.7

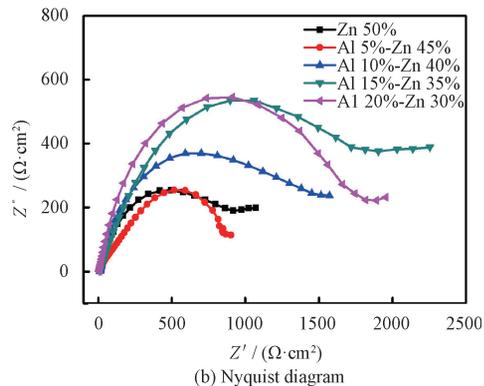
综合上述分析, 15% Al-35% Zn 渗层具有最佳防腐性能。

图 8 为不同 Zn, Al 含量渗层的阻抗模值图和 Nyquist 图。其中 Bode 图中低频区阻抗模值和 Nyquist 图中容抗弧半径的大小能够衡量渗层的耐蚀能力的高低, 低频区阻抗模值越大、容抗弧半径越大, 耐腐蚀性能越好, 反之则相反^[18-19]。

由图 8 可知, 5% Al-45% Zn 渗层低频区阻抗模值最小, 约为 $1091 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 相对应的容抗弧半径也最小。渗剂中加入的 Al 含量大于 5% 时, 较 50% Zn 渗层相比, 其低频区阻抗模值和容抗弧半径明显增加, 当渗剂含量为 15% Al-35% Zn 时, 渗层试样的低频区阻抗模值达到最高, 约为 $2284 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 这说明当渗剂中 Al 含量大于 5% 时, 有利于提高渗层的耐腐蚀性能。但 20% Al-30% Zn 渗层的电化性能略逊色于 15% Al-35% Zn 渗层是因为 20% Al-30% Zn 渗层的硬度更高, 厚度较薄, 在制备电化学试样时, 渗层表面易破碎, 产生微裂纹, 进而影响渗层的耐蚀性能。



(a) Impedance modulus value of Bode diagram



(b) Nyquist diagram

图 8 不同 Zn, Al 含量渗层的 EIS 曲线

Fig. 8 EIS curves of the infiltrated layers with different Zn and Al contents

2.6 Zn-Al 渗层的中性盐雾试验

选取表 2、表 3 中所列的 50% Zn 渗层(1#)和不同工艺制备的 15% Al-35% Zn 渗层(4#、6#、11#)进行 720 h 中性盐雾试验,渗层表面宏观形貌和试验结果分别如图 9 和表 6 所示。未施加渗层的 45 钢基体表面在试验开始 24 h 后,表面已出现较多红锈。经 30 d 的连续盐雾试验后,基体表面布满很厚的一层红锈,腐蚀非常严重,如图 9(e) 所示。其余渗层的表面腐蚀程度不同。1# 渗层(渗层最厚)出现白锈较

早,腐蚀面积达到 27.61%,如图 9(a) 所示。4#、11# 渗层连续盐雾试验 2 d 后开始出现白锈,如图 9(b)(d) 所示,腐蚀面积分别为 19.54%、9.88%,4# 渗层红锈面积较大是因为其渗层厚度与其他渗层相比较薄。6# 渗层出现白锈时间最晚,腐蚀面积仅有 4.61%。上述结果表明,经过 720 h 的连续中性盐雾试验测试后,6# 渗层出现白锈与红锈的时间最晚,最终的腐蚀面积最小,腐蚀程度最低,具有较为理想的耐蚀效果。

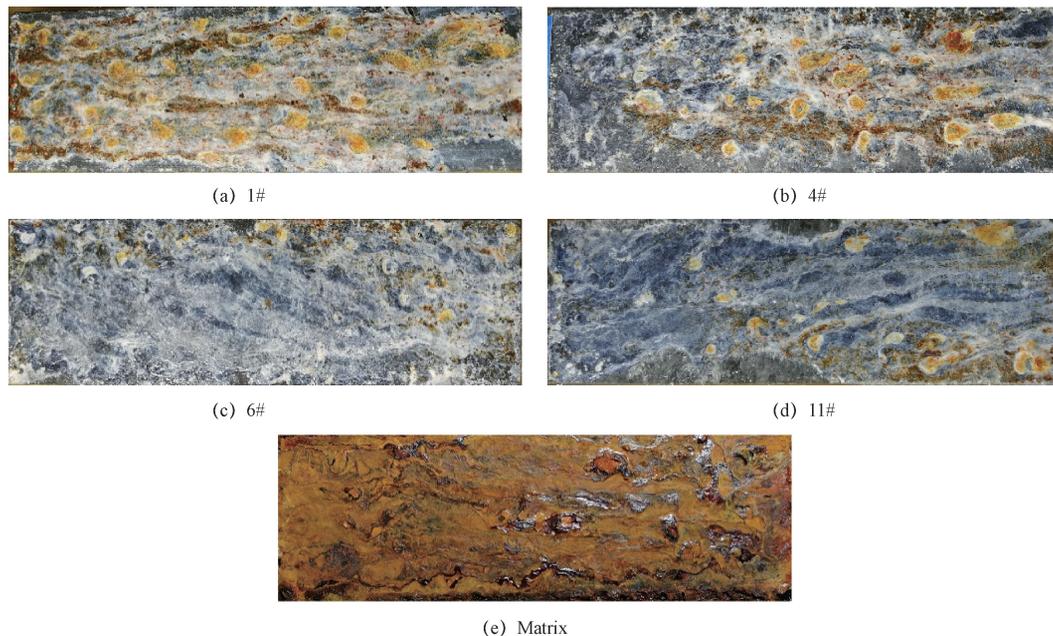


图 9 盐雾试验 720 h 渗层及基体表面宏观形貌

Fig. 9 Macroscopic morphologies of the infiltrated layers and matrix after salt spray test for 720 h

表 6 渗层盐雾试验测试结果

Table 6 Salt spray test results of infiltrated layers

Sample	Starting time of white rust/h	Starting time of red rust/h	Corrosion area of red rust/%
1#	24	288	27.61
4#	48	312	19.54
6#	72	360	4.61
11#	48	336	9.88
Matrix	无	24	100

2.7 Zn-Al 渗层摩擦磨损性能分析

由于渗剂中 Zn、Al 含量的不同,使渗层的微观组织结构产生明显差异,从而在摩擦学性能上出现较大变化。摩擦学性能研究选取的试验对象与盐雾试验一致。图 10 为 45 钢基体、1# 渗层

及 4# 渗层在载荷 3 N、频率 2 Hz 条件下干摩擦 10 min 的摩擦曲线。分析图表数据发现,其平均摩擦因数分别为 0.5951、0.4225、0.4045。45# 钢基体材料的摩擦因数最高,在摩擦进行到 2~3 min 时出现下降,随后又迅速上升,并稳定在 0.6 附近。4# 渗层的摩擦因数前 8 min 呈现缓步上升趋势,当摩擦时间超过 8 min 后略有下降。1# 渗层的摩擦因数从试验进行 1 min 后开始出现缓步下降,并在摩擦 2 min 后趋于稳定。两者间摩擦因数的区别在于 1# 渗层在摩擦初始的 2 min 内要高于 4# 渗层,这是由于 4# 渗层的致密性要高于 1# 渗层。摩擦磨损测试结果分析表明,与 45 钢基体相比,1#、4# 渗层均具有较好的耐磨损性能。

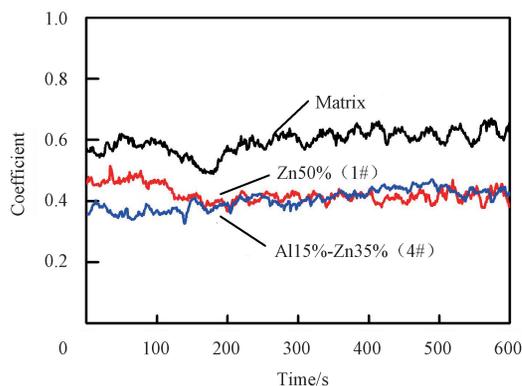


图10 干摩擦3 N载荷条件下不同渗剂成分渗层的摩擦因数

Fig. 10 Friction coefficient of different infiltrated layers and substrate with 3 N load under dry wear

图11为4#、6#及11#渗层在载荷3 N、频率2 Hz条件下干摩擦10 min的摩擦曲线。从图中能够发现,3种渗层的摩擦因数曲线变化趋势相仿。并且其平均摩擦因数相近,分别为0.4045、0.3703、0.3887。结果表明,4#、6#及11#渗层的耐磨性能相当,这与前文中3种渗层表面硬度的变化规律保持一致。

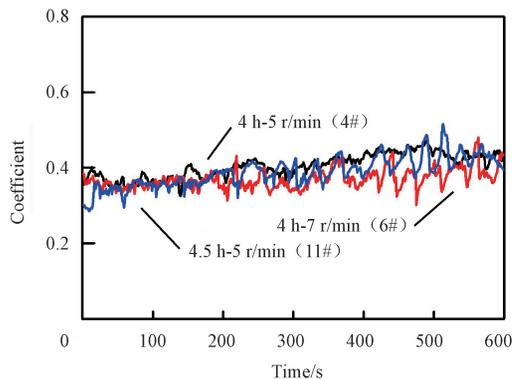


图11 干摩擦3 N载荷条件下不同工艺参数渗层的摩擦因数

Fig. 11 Friction coefficient curve of infiltrated layers with different process parameters with 3 N load under dry wear

摩擦因数在一定程度上反映了渗层的耐磨性能,此外,磨痕宽度、深度及体积也是衡量渗层耐磨性能的3个重要指标。表7为基体及渗层的磨痕宽度、深度及磨损体积测量值。分析图表数据发现,渗层的耐磨性均优于基体。其中4#、6#、11#渗层的耐磨性能均优于1#渗层,但是不同工艺参数制备的15%Al-35%Zn渗层的耐磨性无明显差别。

表7 磨痕宽度、深度及体积测量值

	Width/ μm	Depth/ μm	Volume/ (10^{-3}mm^3)
Matrix	876.25	29.8	28.84
1#	831.34	25.6	21.43
4#	795.63	22.3	17.35
7#	757.83	20.2	14.58
10#	734.66	21.7	16.75

3 结论

(1) Zn-Al 渗层硬度和厚度试验表明:渗剂中随 Al 含量的增加,渗层厚度变薄,表面硬度增加;随保温时间的延长,渗层厚度增加,其增速先快后慢,渗层表面硬度基本维持在 $420\text{HV}_{0.05}$;当渗炉转速增加时,渗层厚度先增加后减小,表面硬度没有明显改变。

(2) 在保温温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下机械能助渗制备的 Zn-Al 渗层。最佳组分为:15% Al-35% Zn;最佳工艺参数为:保温时间为 4 h,渗炉转速为 7 r/min。

(3) 渗层的 XRD 分析结果表明:50% Zn 渗层的物相主要为 ζ 相 (FeZn_{15})、 Γ_1 相 ($\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$) 和 δ_1 相 ($\text{FeZn}_{6.67}$ 、 $\text{FeZn}_{8.87}$ 、 $\text{FeZn}_{10.98}$) Zn-Fe 合金,15% Al-35% Zn 渗层的物相为 Al_2O_3 、 Γ_1 相 ($\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$) 和 δ 相 ($\text{FeZn}_{6.67}$ 、 $\text{FeZn}_{8.87}$ 、 $\text{FeZn}_{10.98}$) Zn-Fe 合金。

(4) Zn-Al 渗层电化学分析表明:渗剂中 Al 元素的加入有利于渗层耐腐蚀能力提高,其中 15%A-35% Zn 渗层耐蚀性能最佳,腐蚀电位为 -0.9286 V ,腐蚀电流密度为 $2.2493\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,低频区阻抗模值为 $2284\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

(5) Zn-Al 渗层的摩擦磨损分析表明:制备的 15% Al-35% Zn 渗层有利于提高 45 钢基体的耐磨性能,此外,保温温度及渗炉转速的制备工艺变化对渗层的耐磨性无明显影响。

参考文献

- [1] 郑少华. 表面复合处理工艺对合金钢紧固件力学性能和抗腐蚀性能的影响[D]. 成都:西南交通大学,2014.
ZHENG S H. Effects of surface complex treatment processing on mechanical properties and corrosion resistance of Alloy Steel Fastener [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2014 (in Chinese).
- [2] 姜亚飞. 我国紧固件行业现状及发展趋势[J]. 金属制品, 2005, 31(1): 25-26.

- JIANG Y F. Current situation and development trend of fastener industry in China[J]. Metal Products, 2015, 31(1): 25-26 (in Chinese).
- [3] 张先鸣. 汽车紧固件热处理技术的新发展[J]. 金属加工(热加工), 2017(9): 4-7 (in Chinese).
- ZHANG X M. New development of heat treatment technology for automobile fasteners[J]. Metal Working (Thermal processing), 2015, 31(1): 25-26 (in Chinese).
- [4] 王贵琴, 黄晓群. 常用紧固件的耐蚀性研究[J]. 北华航天工业学院学报, 2008, 18(6): 7-8.
- WANG G Q, HUANG X Q. Study on corrosion resistance of commonly used fasteners[J]. Journal of North China Institute of Aerospace Engineering, 2008, 18(6): 7-8 (in Chinese).
- [5] ZHANG H, LI X, DU C, et al. Raman and IR spectroscopy study of corrosion products on the surface of the hot - dip galvanized steel with alkaline mud adhesion[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2009, 40(6): 656-660 (in Chinese).
- [6] 周学杰, 张三平, 郑鹏华, 等. 渗锌和达克罗涂层在我国水环境中耐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2007(4): 10-13.
- ZHOU X J, ZHANG S P, ZHENG P H, et al. Study on corrosion resistance of zinc-plating and dacromet coatings in china's water environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2007(4): 10-13 (in Chinese).
- [7] 余直霞, 齐江涛, 张国庆, 等. 海上油气田紧固件的防腐设计及应用现状[J]. 涂料技术与文摘, 2013, 34(3): 23-25.
- YU Z X, QI J T, ZHANG G Q, et al. Anti-corrosion design and application status of fasteners in offshore oil and gas fields[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2013, 34(3): 23-25 (in Chinese).
- [8] 郁春娟, 黄桂桥. 常用金属紧固件在水环境中的腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2010(5): 4-7.
- YU C J, HUANG G Q. Corrosion behavior of usual metallic fastener in water environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010(5): 4-7.
- [9] CHOI Y O, HAN J W, HONG H S, et al. Study on the corrosion resistance of high strength bolt, nut and washer set (S10T) related to the surface treatment conditions[J]. Journal of Welding and Joining, 2018, 36(2): 34-39.
- [10] 张跃, 姚长文, 张灵宇, 等. 采用机械能助渗法制备渗锌层的显微组织与性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(11): 60-65.
- ZHANG Y, YAO C W, ZHANG L Y, et al. Microstructure and properties of zinc-plating coatings prepared by mechano-assisted percolation method [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38(11): 60-65 (in Chinese).
- [11] 黄建洪. 影响化学热处理中原子扩散的因素—物理因素(1) [J]. 热处理, 2012, 27(5): 74-77.
- HUANG J H. Factors influencing atomic diffusion in chemical heat treatment - physical factors (1) [J]. Heat Treatment, 2012, 27(5): 74-77 (in Chinese).
- [12] 马青华, 付大海, 董作敬. 机械能助渗锌及其海洋环境防腐蚀效果[J]. 中国表面工程, 2009, 22(6): 61-63.
- MA Q H, FU D H, DONG Z J, et al. Mechanical energy assisted zinc penetration and its anti-corrosion effect in the marine environment[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(6): 61-63 (in Chinese).
- [13] 庄光山, 马勇, 徐英, 等. 机械能助 Zn-Al 共渗[J]. 金属热处理, 2000(12): 25-27 (in Chinese).
- ZHUANG G S, MA Y, XU Y, et al. Study on mechanical energy aided zinc aluminizing[J]. Heat Treatment of Metals, 2000(12): 25-27 (in Chinese).
- [14] 何祖新, 苏旭平, 彭浩平, 等. 机械能助 Al-Zn-Cr 共渗工艺及渗层组织[J]. 中国表面工程, 2016(6): 44-51 (in Chinese).
- HE Z X, SU X P, PENG H P, et al. Al-Zn-Cr diffusion process aided by mechanical energy and microstructure of alloying layer[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(6): 44-51 (in Chinese).
- [15] 东晓林, 黄燕滨, 时小军, 等. 采用稀土化学活化处理的锌粉制备渗锌层及其耐蚀性[J]. 电镀与涂饰, 2016(11): 571-574 (in Chinese).
- DONG X L, HUANG Y B, SHI X J, et al. Preparation and corrosion resistance of sherardized coating using zinc powder chemically activated by rare earth salt [J]. Electroplating & Finishing, 2016(11): 571-574 (in Chinese).
- [16] 朱望伟, 王向东, 陈小平, 等. 沉淀硬化不锈钢机械能助渗铝工艺研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(24): 192-194.
- ZHU W W, WANG X D, CHEN X P, et al. Study on process of mechanical energy aided aluminizing for precipitation hardening stainless steel[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(24): 192-194 (in Chinese).
- [17] 马志康, 张焱, 王成磊, 等. 0Cr18Ni9Ti 不锈钢表面等离子渗铝合金层的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(11): 1133-1138.
- MA Z K, ZHANG M, WANG C L, et al. Surface modification of 0Cr18Ni9Ti stainless steel by Zr-alloying[J]. Chinese Journal of Vacuum Science & Technology, 2013, 33(11): 1133-1138 (in Chinese).
- [18] 郑利云. 锌及碳钢镀锌层在模拟大气环境中失效过程的电化学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- ZHENG L Y. Electrochemical study on failure process of zinc and carbon steel zinc plating in simulated atmospheric environment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011 (in Chinese).
- [19] 王俊. 热烧结锌铝涂层及其复合涂层失效过程的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- WANG J. Study on failure process of heat sintered zinc-aluminum coating and its composite coating [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009 (in Chinese).