文章编号: 1003-1480(2022)06-0037-04

304不锈钢与玻璃封接壳体耐酸性盐雾性能研究

吴宏杰¹, 赵亮¹, 叶淑琴¹, 刘发², 李宁¹, 王敏¹

(1. 西安北方庆华机电有限公司, 陕西 西安, 710025; 2. 空装驻西安地区第三军事代表室, 陕西 西安, 710043)

摘要: 为提升304不锈钢与玻璃封接壳体的耐酸性盐雾性能, 采用涂覆电接触表面防护剂、真空渗锌、酸洗钝化及抛光3种方法对304不锈钢与玻璃封接壳体进行表面处理, 通过酸性盐雾试验和扫描电镜对其防护效果进行了对比研究, 并结合腐蚀机理分析探索最佳表面处理方法。结果表明: 涂覆电接触表面防护剂后壳体的耐酸性盐雾防护效果有限; 真空渗锌处理后壳体未出现锈蚀现象, 但渗锌层厚度一致性较难控制, 使其应用范围受限; 不锈钢酸洗钝化及抛光处理后产品表面无锈蚀, 能够满足酸性盐雾试验要求, 其耐酸性盐雾腐蚀性能最佳。

关键词: 304 不锈钢; 玻璃封接; 酸性盐雾; 晶间腐蚀; 酸洗钝化

中图分类号: TJ450.3⁺1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.06.008

Study on Acid Salt Spray Resistance of 304 Stainless Steel and Glass Sealed Shell

WU Hong-jie¹, ZHAO Liang¹, YE Shu-qin¹, LIU Fa², LI Ning¹, WANG Min¹

(1. Xi'an North Qinghua Electromechanical Co.Ltd., Xi'an, 710025; 2. The Third Representative Office of Air Force Equipment Department in Xi'an, Xi'an, 710043)

Abstract: In order to improve the acid resistance of 304 stainless steel and glass sealed shell to salt spray, the surface of 304 stainless steel and glass sealed shell was treated by three methods, which are coating electric contact surface protective agent, vacuum zinc infiltration and acid pickling passivation. The protective effect were compared by acid salt spray test and scanning electron microscope, and the best surface treatment method was explored based on the analysis of corrosion mechanism. The results show that the acid resistant salt spray protection effect of the product is limited after coating the electric contact lubricant. After vacuum zincification, there is no corrosion of the shell, while it is difficult to control the consistency of the thickness of zinc coating, which limits its application range; The surface of stainless steel after pickling, passivation and polishing has no rust, which can meet the requirements of acid salt spray test, and its acid salt spray corrosion resistance is the best.

Key words: 304 Stainless steel; Glass sealing; Acid salt spray; Intergranular corrosion; Acid pickling passivation

近年来, 海军武器装备得到飞速发展, 面对高温高湿、酸性盐雾和酸性大气等极其复杂严苛的海洋环境, 对与外界环境直接接触的金属材料的耐腐蚀性要求越来越高。某直升机外挂系统火工品采用304不锈钢与玻璃封接壳体结构, 局部暴露于外界环境中, 需满足复杂海洋环境的使用要求。未经处理的304不锈钢在高温环境及特定腐蚀介质中, 由于晶界合金元素

的贫化会在晶粒间产生腐蚀。晶间腐蚀是一种危害性极大的局部腐蚀^[1-2], 会显著减弱晶粒间结合力, 从而降低金属材料的机械强度; 且出现晶间腐蚀的不锈钢壳体对酸性环境敏感, 更容易出现表面锈蚀现象。因此, 为满足高温高湿、酸性盐雾和酸性大气环境的使用要求, 需对304不锈钢与玻璃封接壳体进行表面防护处理, 以提高其耐腐蚀性。但目前对其表面处理方

收稿日期: 2022-05-30

作者简介: 吴宏杰(1981-), 男, 高级工程师, 主要从事火工品设计技术研究。

法的研究还相当匮乏。

本文采用涂覆电接触表面防护剂、真空渗锌、酸洗钝化及抛光 3 种方法对 304 不锈钢与玻璃封接壳体进行表面处理, 通过酸性盐雾试验和扫描电镜对比研究了 3 种表面处理方法的防护效果, 并结合腐蚀机理分析, 探索出最佳表面处理方法, 为 304 不锈钢与玻璃封接壳体的设计及应用提供指导。

1 试验

1.1 封接工艺过程

304 不锈钢壳体的高温玻璃封接工艺过程为: 将 304 不锈钢壳体与玻璃毛坯置于真空烧结炉中, 在 30 min 内将炉温从室温升至 930°C 左右, 保持 30 min; 然后在 40 min 内降温至 500°C 左右, 保持 40 min; 最后随炉冷却约 2 h^[3], 得到一体化结构的 304 不锈钢与玻璃封接壳体。

1.2 表面处理方法

分别采用涂覆电接触表面防护剂、真空渗锌、酸洗钝化和抛光 3 种方法对 304 不锈钢与玻璃封接壳体进行表面处理。

1.2.1 涂覆电接触表面防护剂

电接触表面防护剂为液体, 其主要成分为生化类有机材料, 将金属材料浸润其中并烘干后, 可在金属表面形成钝化保护膜, 能有效将镀层表面及其金属后处理表面的微孔隙加以封塞, 防止有害气体及腐蚀性介质侵入。

1.2.2 真空渗锌

真空渗锌处理是利用锌的蒸汽形成渗层, 以锌粉为原料在转动的密闭真空容器中, 被加热的渗件在真空条件下与锌粉接触, 通过相当复杂的物理化学反应过程, 使锌浸入到金属材料表层, 在金属表面形成均匀的锌铁合金保护层^[4]。

1.2.3 酸洗钝化和抛光

酸洗钝化和抛光是将金属材料经酸洗钝化液浸泡后充分水洗, 并进行化学抛光处理和干燥, 去除表面极薄的贫铬层金属氧化皮, 重新使铬在金属表面富集, 形成氧化铬或玻璃态的钝化保护层。

1.3 酸性盐雾试验条件

对经表面处理后的 304 不锈钢与玻璃封接壳体进行酸性盐雾试验, 按照 GJB 150.11A-2009 军用装备实验室环境试验方法 第 11 部分: 盐雾试验 中的方法进行: 盐雾采用(5±1)%的 NaCl 溶液 (pH 值(3.5±0.5)); 单次循环周期为 48h (24h 连续喷雾和 24h 干燥); 敞开外露区的产品循环次数为 5 次, 共 10d (240h)^[5]; 3 种方法处理的壳体各测试 3 件, 共 9 件。

2 结果与讨论

2.1 酸性盐雾试验结果及分析

对采用不同表面处理方法进行表面处理的 304 不锈钢与玻璃封接壳体进行酸性盐雾试验, 试验后的 304 不锈钢与玻璃封接壳体的外观照片如图 1 所示。

(a) 涂覆电接触表面防护剂

(b) 真空渗锌

(c) 酸洗钝化及抛光

图 1 酸性盐雾试验后的 304 不锈钢与玻璃封接壳体
Fig.1 304 Stainless steel and glass sealed shell after acid salt spray test

由图 1(a) 可知, 采用涂覆电接触表面防护剂处理的壳体经酸性盐雾试验后, 其表面仍有极少的红色

锈蚀点、盐雾堆积和发黄现象。采用 TESCAN 公司的 VEGA II XMU 型扫描电镜对其表面形貌进行分析,如图 2 所示。

(a) 表面破坏形貌

(b) 红色锈蚀点形貌

(c) 表面腐蚀形貌

(d) 表面盐雾堆积形貌

图 2 涂覆电接触表面防护剂壳体酸性盐雾试验后表面形貌
Fig.2 Surface morphology of shell coated with electric contact surface protective agent after acid salt spray test

由图 2 (a) 可知,壳体表面已经被破坏;由图 2 (b)~(c) 可知,红色锈蚀点与发黄位置有明显腐蚀;由图 2 (d) 可知,产生晶间腐蚀的区域存在盐雾堆积现象。因此,该方法的防护效果受金属零件表面和工艺条件的影响较大,表明属于纯物理性质的表面防护方法无法从根本上提高壳体耐酸性盐雾性能。

由图 1 (b) 可知,采用真空渗锌处理后的壳体未

出现锈蚀现象,能够满足耐腐蚀性要求,但其工艺过程相对复杂,零件渗锌层厚度达到 80µm,且渗层厚度一致性和均匀性受工艺条件影响较大,难以保证壳体螺纹尺寸的合格率。由图 1 (c) 可知,采用不锈钢酸洗钝化及抛光处理后的壳体表面无锈蚀和盐渍附着现象,耐酸性盐雾和酸性大气性能良好,可以满足某直升机外挂系统的实际使用要求。

2.2 腐蚀机理及防护方法分析

对 304 不锈钢与玻璃封接壳体的腐蚀机理进行分析,以证实防护方法的合理性。采用扫描电镜对未经表面处理的 304 不锈钢与玻璃封接壳体的微观形貌进行分析,如图 3 所示。

(a) 腐蚀后微观形貌

(b) 贫铬区微观形貌

图 3 未经处理的 304 不锈钢与玻璃封接壳体微观形貌
Fig.3 Micromorphology of untreated 304 stainless steel and glass sealed shell

由图 3 可知,304 不锈钢在经过高温玻璃封接工艺过程后出现了明显的晶间腐蚀现象,晶界间铬的析出形成了氧化层和贫铬区域,壳体表面产生了腐蚀裂纹。已有文献表明经固溶处理的 304 不锈钢在 450~900°C 时,碳会从过饱和的奥氏体中析出分布在晶界上,在晶界附近形成贫铬区^[6]。而玻璃封接工艺过程温度与此温度范围相近,在封接过程中晶界及其附近区域与晶粒内部存在电化学腐蚀的不均匀性,使 304 不锈钢钝态受到破坏,呈现晶间腐蚀敏感性,导致晶

间腐蚀或者应力腐蚀开裂^[7-8],

出现晶间腐蚀的 304 不锈钢与玻璃封接壳体对酸性环境非常敏感, 酸性盐雾沉积在壳体表面后, 盐雾溶液中氯离子穿透壳体表面的氧化层和防护层, 与内部金属发生电化学反应引起腐蚀; 同时氯离子易被吸附在壳体表面的孔隙、裂缝处, 排挤并取代氧化层中的氧原子, 把不溶性的氧化物变成可溶性的氯化物, 使钝化态表面变成活泼表面, 对产品性能产生极大的影响。酸性盐雾环境一般不会改变同种金属的腐蚀机制, 但酸性离子 (H^+) 的存在增加了电解质中的离子浓度, 增加了整体反应的强度, 导致腐蚀现象加强^[9]。

综上所述, 304 不锈钢与玻璃封接壳体进行表面处理的目的是为了消除高温封接工艺过程中形成的贫铬区影响。涂覆电接触表面防护剂使壳体表面形成钝化保护膜, 对壳体耐酸性盐雾腐蚀性能有一定改善, 但防护效果有限。采用真空渗锌处理的 304 不锈钢与玻璃封接壳体能够满足酸性盐雾等环境要求, 但该方法对产品外形尺寸影响较大, 对表面处理工艺条件要求较高, 应用范围有限。而酸洗钝化及抛光处理去除了不锈钢壳体与玻璃封接高温工艺过程形成的贫铬层, 从根本上消除了贫铬区影响, 同时形成了完整且稳定的钝化保护膜层, 从而有效避免产生晶间腐蚀, 提高了 304 不锈钢与玻璃封接壳体的耐酸性盐雾性能和海洋环境适应能力。

3 结论

本文研究了 3 种不同表面处理方法处理后的 304 不锈钢与玻璃封接壳体的耐酸性盐雾性能, 并分析了腐蚀机理, 得到了以下结论:

(1) 304 不锈钢壳体与玻璃封接工艺过程应尽可能缩短在 450 ~ 900°C 温度范围的停留时间, 避免形成贫铬区, 以有效降低发生晶间腐蚀的几率。

(2) 涂覆电接触表面防护剂后壳体的耐酸性盐雾防护效果有限; 真空渗锌处理后的壳体未出现锈蚀现象, 但渗锌层厚度一致性较难控制, 使其应用范围受限; 不锈钢酸洗钝化及抛光处理后的壳体表面无锈蚀, 其耐酸性盐雾腐蚀性能最佳, 能够满足复杂海洋环境的使用要求。

参考文献:

- [1] 张胜寒, 等. 304 不锈钢晶间腐蚀的研究[J]. 汽轮机技术, 2011(3): 236-238.
- [2] 秦丽雁, 张寿禄, 等. 典型不锈钢晶间腐蚀敏化温度的研究[J]. 中国腐蚀与防护报, 2006(1): 1-2.
- [3] 刘星. 玻璃与金属封接研究进展[J]. 焊接技术, 2014, 43(5): 1-6.
- [4] 朱丹. 浅谈真空渗锌技术的应用[J]. 安徽电力职工大学学报, 2001, 6(3): 90-91.
- [5] GJB 150.11A-2009 军用装备实验室环境试验方法 第 11 部分: 盐雾试验[S]. 中国人民解放军总装备部, 2009.
- [6] 于晓飞, 等. 304、316 不锈钢晶间腐蚀的实验与理论研究[D]. 山东: 山东大学, 2010.
- [7] 李俊梅, 等. 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀及保护[J]. 磷肥与复肥, 1999(3): 73-74.
- [8] 黄一恒, 等. 奥氏体不锈钢晶间腐蚀机理及预防措施[J]. 中国科技信息, 2006(16): 88-89.
- [9] 范林, 等. 10CrNi3MoV 船用钢港口环境腐蚀行为对比研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(4): 15-16.