

# 15CrMnMoVA 钢磁控溅射镀铝防护层耐腐蚀性能

孟亚丽<sup>1,2</sup>, 代明江<sup>2</sup>, 侯惠君<sup>2</sup>, 林松盛<sup>2</sup>, 韦春贝<sup>2</sup>, 胡 芳<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510081; 2. 广东省工业技术研究院 新材料研究所, 广州 510650)

**摘 要:** 采用磁控溅射技术, 在 15CrMnMoVA 钢上镀覆一层纯铝防腐薄膜。利用盐雾机、电化学测量仪、扫描电镜和能谱仪对比基体和铝涂层样品的耐腐蚀性能, 同时分析偏压、靶电流、沉积时间等因素对涂层耐腐蚀性能的影响。结果表明, 铝膜厚度为  $8.2\ \mu\text{m}$  的样品, 铝膜层晶粒均匀, 大小为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 、膜/基界面平整、结合良好, 其中基体与膜层界面处致密的过渡层对提高样品的耐腐蚀性作用显著; 在中性盐雾气氛中, 516 h 出现红锈; Al 膜沉积时间为 1 h 的样品, 其自腐蚀电流比基体低 2 个数量级, 达到  $i_{\text{corr}} = -6.53 \times 10^{-8}\ \text{A}$ , 能有效提高基体的耐腐蚀性, 膜层在中性盐雾腐蚀气氛下失效方式为逐层失效; 薄膜沉积过程中, 提高负偏压、靶电流和镀膜时间, 均能提高膜层的质量。

**关键词:** 15CrMnMoVA 钢; 磁控溅射; 铝薄膜; 耐腐蚀

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)03-0028-05

## Corrosion Resistance of Aluminum Film on 15CrMnMoVA Steel by Magnetron Sputtering

MENG Ya-li<sup>1,2</sup>, DAI Ming-jiang<sup>2</sup>, HOU Hui-jun<sup>2</sup>, LIN Song-sheng<sup>2</sup>, WEI Chun-bei<sup>2</sup>, HU Fang<sup>2</sup>

(1. Faculty of Materials and Energy of Guangdong University of Technology, Guangzhou 510081; 2. Institute of Surface Engineering of Guangdong General Research Institutes of Industrial Technology, Guangzhou 510650)

**Abstract:** Aluminum film was prepared by magnetron sputtering technology on 15CrMnMoVA steel surface. Surface and cross-section images of aluminum film were observed with a scanning electron microscope (SEM). The corrosion behaviour of the 15CrMnMoVA substrate and Al-coated specimens was investigated and compared by potentiodynamic polarisation, a neutral salt spray (NSS) test and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The variety of corrosion resistance of aluminum film under different bias voltages, target currents and depositional times was analyzed. The results indicate that for the specimen with aluminum film of  $8.2\ \mu\text{m}$ , fine crystals sized  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  uniformly deposit on the surface of the substrate, strong adhesion exists on the interface, and the compact transition layer existing in the interfacial zone between the film and the substrate plays an effective role in resistance to corrosion. At neutral salt spray atmosphere, red rusty corrosion products appeared after 516 h. For the specimens with the depositional time of one h, the corrosion current densities were approximately two orders smaller than that of the bare 15CrMnMoVA steel, to  $-6.53 \times 10^{-8}\ \text{A}$ , which effectively improved the corrosion resistance, and the style of the invalidation of the film is layer by layer. During the process of deposition, the quality of the film can be improved by properly improving the bias voltage, target current and depositional time.

**Key words:** 15CrMnMoVA steel; aluminum film; corrosion resistance

收稿日期: 2012-01-09; 修回日期: 2012-05-02

作者简介: 孟亚丽(1985-), 女(汉), 河南南阳人, 硕士生; 研究方向: 材料表面处理

网络出版日期: 2012-05-23 11:14; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120523.1114.004.html>

引文格式: 孟亚丽, 代明江, 侯惠君, 等. 15CrMnMoVA 钢磁控溅射镀铝防护层耐蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 28-32.

0 引 言

15CrMnMoVA 钢是一种低碳低合金贝氏体钢,该钢种有二次硬化现象,淬火加高温回火后具有强度高、塑性和韧性好、焊接性能优良等特点,经调质处理后,可焊接成复杂的工作件,焊后无需进行热处理;因此,在许多行业尤其是航空工业领域得到广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。但是,使用过程中,该钢极易遭受环境腐蚀尤其是海洋环境的腐蚀而使其性能退化。国内对其研究主要是力学性能方面<sup>[3-4]</sup>,在腐蚀性方面很少有深入的研究或报导。该钢种的表面防护方法常用的有磷化、涂漆和喷镀等。在金属材料表面涂覆一层相对较薄的牺牲性保护薄膜,例如 Al、Zn、Mg、Mn 及其合金<sup>[5]</sup>,可以有效延长其使用寿命。随着一些先进的薄膜沉积技术(如蒸镀、磁控溅射镀等)的发展,许多高质量的耐蚀薄膜得以制备<sup>[6-7]</sup>。在这些方法中,纯铝薄膜由于其较低的价格、良好的耐腐蚀性以及相对简单的工艺常被用作耐蚀性薄膜<sup>[7-8]</sup>。一些学者采用磁控溅射技术在镁合金和 NdFeB 基体上制备了 Al 薄膜<sup>[9-10]</sup>,研究发现 Al 薄膜的沉积使基体材料的腐蚀电流降低;在保持原有塑性和韧性的同时,硬度和弹性模量较基体均有所提升。因此,文中采用磁控溅射技术在 15CrMnMoVA 钢基体上制备 Al 薄膜具有积极的意义。

1 试 验

1.1 薄膜制备

用电火花线切割机把 15CrMnMoVA 钢制成 25 mm×20 mm×5 mm 的样品。镀膜前样品经砂纸与金刚石研磨膏依次打磨抛光至镜面,然后用酒精超声清洗。所用镀膜设备为 J-1250 型直流脉冲磁控溅射镀膜机,该镀膜机采用柱形靶。实验过程中,本底真空度为  $1.2\times10^{-2}$  Pa,偏压为 50~350 V,靶电流为 20~25 A,沉积过程所通氩气纯度为 99.99%。沉积前,用 Ar<sup>+</sup>束从-800 V 偏压开始轰击清洗基体,每 3 min 降低 100 V 直至工艺设定负偏压时开始计时镀膜,同时,偏压为-400 V 时开始起磁控电流,对基体清洗共约 20 min。试验采用 6 种工艺镀膜,镀铝工艺参数如表 1 所示。

表 1 15CrMnMoVA 钢铝膜沉积工艺参数  
Table 1 Parameters of the deposition of aluminium coating

| Sample              | 1  | 2   | 3   | 4   | 5  | 6   |
|---------------------|----|-----|-----|-----|----|-----|
| Bias voltage /V     | 50 | 150 | 250 | 350 | 50 | 250 |
| Target current/A    | 25 | 25  | 25  | 25  | 20 | 25  |
| Depositional time/h | 1  | 1   | 1   | 1   | 1  | 4   |

1.2 性能表征

采用 JSM-5910 型扫描电镜(SEM)观察膜厚、镀层表面和截面形貌,膜厚的测量利用 6JA 光干涉显微镜。采用 SH-90 盐雾腐蚀试验箱(上海昱新仪器有限公司)按照盐雾腐蚀标准(GB/T2423.17-93)进行中性盐雾实验,实验室温度为(35±2)℃,压力为 0.8~1.2 Pa。使用 PARSTAT2273 恒电位仪(美国 AMETEM 公司)对基体和铝镀层样品进行极化曲线测试,采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。测试溶液为质量浓度为 3.5%的氯化钠(NaCl)溶液,扫描速度为 0.5 mV/s,扫描范围为-0.2~1 V。

2 结果与讨论

2.1 镀层形貌

铝薄膜(4 号样品)的 SEM 照片如图 1 所示。由图 1(a)可见,铝膜表面晶粒均匀,晶粒大小 1~2 μm,没有裂纹等缺陷。由图 1(b)可见,膜层以柱状晶方式生长,膜/基界面平整没明显的孔洞;同时,二者之间有一层明显的过渡层,其致密度大大超过表层,对提高膜层的耐腐蚀性有积极意义。过渡层形成的原因是,在溅射开始阶段,采用的偏压较高,载能离子轰击转移给基体和沉积原子的能量较高,增加了原子的扩散速率,并使基体的温度升高,膜层出现再结晶趋势,使致密程度有所增加<sup>[11]</sup>。膜层越靠近基体晶粒越致密(图 1(b)),这与先生长的晶粒扩散时间充足、被载能粒子轰击时间长等原因密不可分。

2.2 膜厚和耐盐雾性能

将 1~6 号样品放在中性盐雾机中连续喷雾,样品的整体耐盐雾时间与单位厚度膜层耐盐雾时间(以出现红锈的时间为准)详见表 2。未进行镀铝处理的基体样品,盐雾 6 h 后就开始出

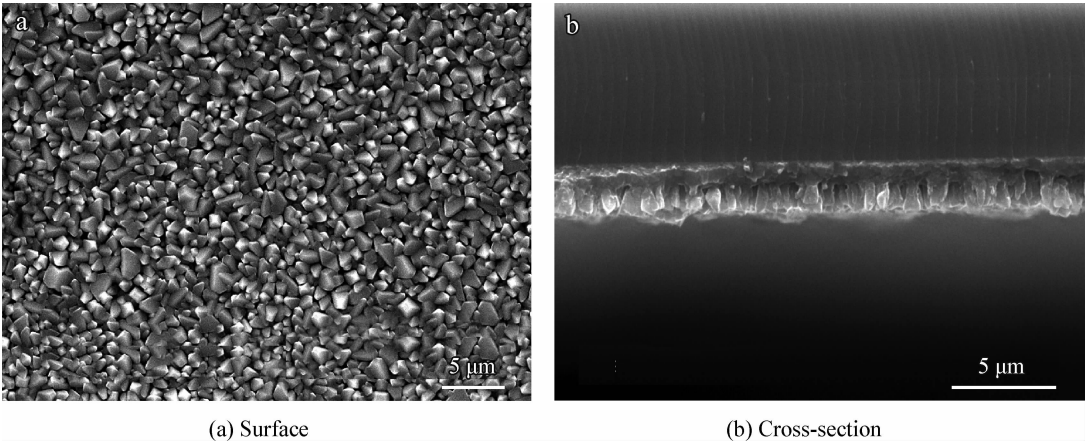


图 1 4 号镀铝样品扫描电子显微形貌  
Fig. 1 SEM topography images of the Al film

表 2 镀层耐盐雾性能

Table 2 Anticorrosive properties of Al film

| Sample                                          | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|-------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Time of appear red rust/h                       | 91   | 132  | 125  | 186  | 42   | 516  |
| Time of anti-salt spray/(h · μm <sup>-1</sup> ) | 22.5 | 44.4 | 51.4 | 59.0 | 15.6 | 62.9 |

现红锈;而镀铝样品中出现红锈的时间最高可达 516 h。由表 2 可知,镀膜时间为 1 h 的样品,最长的耐盐雾时间为 186 h,为基体的 31 倍,最短耐盐雾时间为 42 h;单位厚度的耐盐雾时间可达 59 h。4 号工艺性能最优。铝镀层防腐蚀的主要机理是其表面生成一层致密的氧化物膜,阻隔了腐蚀物质(如 Cl<sup>-</sup>)的渗透。图 2 是 4 号样品在中性盐雾中腐蚀过程的照片。从图 2(a)可以看出,腐蚀 15 h 后,样品表面已有大面积的白锈和膜层剥落的斑

驳现象。腐蚀的初始阶段,铝膜颜色先变暗,然后随着腐蚀的继续,生成大量白锈,甚至有大块的膜层剥落露出明亮的底层(图 2(b))。但实验过程中发现,当盐雾 53 h 膜层剥落后,基体并未直接被腐蚀成红锈,而是在 186 h 之后才出现红锈(图 2(c))。对图 2(b)剥落处和图 2(c)红锈处分别进行能谱分析(EDS),结果见图 3。由图 3 可知,盐雾腐蚀 53 h 试样腐蚀部位主要是 Al 的氧化物(49%),而 186 h 后试样腐蚀部位 Fe 的含量大幅增加(79.83%);进一步用体式显微镜观察发现,图 2(b)中剥落处仍为铝膜层,并非基体,所以,盐雾 53 h 后基体没有立即出现红锈。结合图 1 扫描照片分析颜色明亮的原因,可能是膜层表面疏松部分在盐雾条件下首先剥落,留下致密的过渡层,从而显现出铝金属的明亮色泽。由以上分析可知,铝膜层对基体主要起阻隔保护作用,在中性盐雾条件下,膜层逐层失效;膜层越致密,防腐蚀效果越好。

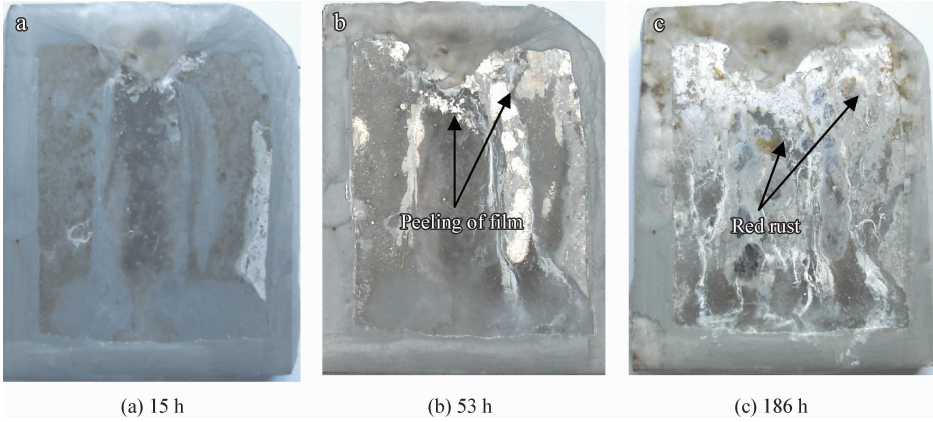


图 2 4 号样品盐雾照片  
Fig. 2 Salt-mist images of sample 4 after salt spraying of different time

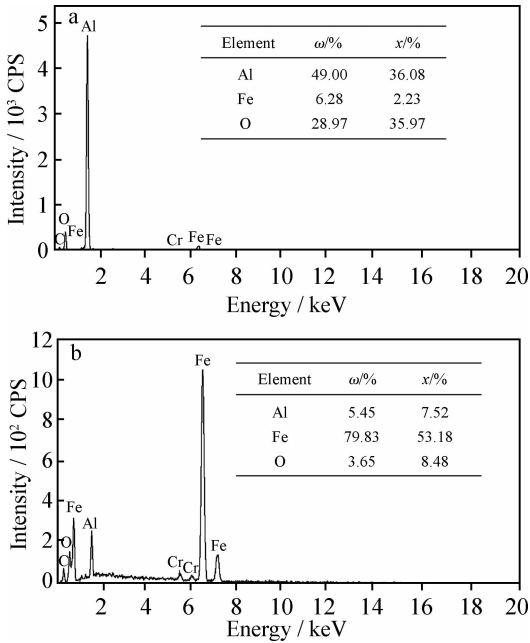


图 3 铝膜盐雾过程能谱分析 (a)53 h (b)186 h  
Fig. 3 EDS analysys of Al-film in corrosion atmosphere (a)53 h (b)186 h

2.3 电化学性能

对铝膜沉积时间均为 1 h 的 1~5 号样品分别进行电化学测试,其平衡电位( $E_0$ )和自腐蚀电流( $i_{\text{corr}}$ )的结果如表 3 所示。

表 3 1~5 号样品和基体的电化学性能  
Table 3 Electrochemical performance comparison of samples 1 to 5 and substrate

| Sample    | $E_0$ / V | $i_{\text{corr}}$ / A  |
|-----------|-----------|------------------------|
| Substrate | -0.647 77 | $-5.79 \times 10^{-6}$ |
| No. 1     | -0.835 66 | $-4.88 \times 10^{-6}$ |
| No. 2     | -0.938 18 | $-3.29 \times 10^{-7}$ |
| No. 3     | -0.744 15 | $-6.53 \times 10^{-8}$ |
| No. 4     | -0.655 40 | $-2.45 \times 10^{-7}$ |
| No. 5     | -0.929 02 | $-6.90 \times 10^{-6}$ |

由表 3 可知,铝镀层样平衡电位值均小于基体,对基体起到阴极保护作用,其中 4 号样品最优;自腐蚀电流的结果与中性盐雾单位厚度耐盐雾腐蚀结果一致,3 号和 4 号样品除外(3 号优于 4 号)。这里将腐蚀速率最小的 3 号样品和基体的极化曲线示于图 4 中。从图 4 可以直观的看出铝膜层样品对基体的阴极保护作用,腐蚀速率

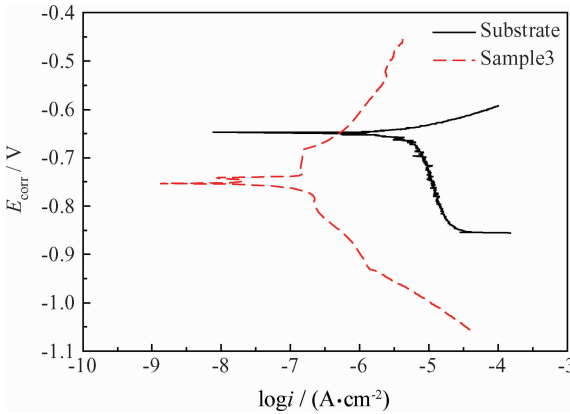


图 4 基体与 3 号样品的极化曲线  
Fig. 4 Potentiodynamic polarisation curves of substrate and sample 3

明显降低,从而使基体的耐腐蚀性得到了提高。

2.4 镀膜工艺条件对腐蚀性能的影响

试验中,1~4 号样品对比了靶电流一致的情况下,偏压对铝膜层耐盐雾腐蚀性能的影响;而 1 号和 5 号样品对比了靶电流对耐盐雾性的影响;3 号和 6 号样品则显示了沉积时间的影响效果。综上结果(表 1 和表 2)可知,当磁控靶电流一定时,随着偏压的增加,单位厚度膜层的耐盐雾时间(以出现红锈为准)增加,这是由于载能离子轰击转移给基体和沉积原子的能量较高,增加了原子的扩散速率与基体的温度,膜层出现再结晶趋势,致密程度有所增加,从而提高了膜层的耐腐蚀性<sup>[11]</sup>。而当偏压一定,增加靶电流时,单位厚度膜层的耐盐雾时间也增加,在一定范围内,靶电流增加时,氩离子电场强度增大,通过动量传递溅射原子获得更大的动能,最终增加了迁移能力,使膜层更加致密<sup>[10,12-13]</sup>。对比 3 号和 6 号样品发现,耐腐蚀时间与厚度几乎成正比,原因是铝膜层对基体起阻隔腐蚀物质的作用,所以,膜层越厚阻隔作用越好,耐腐蚀性越强,同时,增加沉积时间,可以为先生长的晶粒提供充足的扩散和被轰击时间,从而提高膜层致密度。

3 结 论

- (1) 磁控溅射镀铝膜晶粒均匀,晶粒大小 1~2  $\mu\text{m}$ ,膜层以柱状晶方式生长,膜与基体结合良好,膜/基界面平整没明显的孔洞等缺陷,界面处有一明显的过渡层,其致密度远高于表层。
- (2) 铝膜可有效提高基体的耐腐蚀性。沉积

4 h 的膜层,耐盐雾时间可达 516 h,而基体 6 h 已出现红锈,Al 膜失效方式为逐层失效,晶粒越致密失效时间越长;沉积 Al 膜前,基体自腐蚀电流为  $5.79 \times 10^{-6}$  A,沉积之后,可降低两个数量级,达  $-6.53 \times 10^{-8}$  A,耐腐蚀性能明显提高。

(3) 镀膜工艺对 Al 镀层的耐腐蚀性影响很大,实验表明,随着偏压、电流和膜层沉积时间的增加,膜层耐腐蚀性提高。偏压从 50 V 升高到 350 V 时,膜层单位时间耐盐雾时间从 22.5 h/ $\mu\text{m}$  提高到 59 h/ $\mu\text{m}$ ;电流在 20~25 A 之间变动时,单位厚度耐盐雾时间从 15.6 h 提高到 22.5 h;增加沉积时间,由于其厚度和致密度增加,膜层的防腐能力增强。

参考文献

[1] 文忠朴,高良,林风,等. 中国航空材料手册 [M]. 北京: 中国标准出版社,1987.

[2] 瞿新辉,肖文萍,程德斌,等. 直升机自然环境试验研究 [J]. 装备环境工程,2010,7(6): 39-41.

[3] 金淑荃,赵宗鼎. 15CrMnMoVA 钢疲劳裂纹扩展特性 [J]. 物理测试,1996,(1): 12-14.

[4] 李鸿标. 15CrMnMoVA 钢马氏体温度变形流变行为及其组织与性能 [D]. 秦皇岛: 燕山大学材料科学与工程学院,2010.

[5] 从善海,侯强. 环氧富 Zn-Al-Mg-Ce 合金膜层耐腐蚀性能 [J]. 中国表面工程,2010,23(1): 57-62.

[6] Wu G S, Zeng X Q, Ding W B, et al. Characterization of ceramic PVD thin films on AZ31 magnesium alloys [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(20): 7422-7429.

[7] 李潇,施雯,张健,等. 非平衡磁控溅射 CrTiAlN 涂层的耐腐蚀性能 [J]. 中国表面工程,2010,23(3): 33-37.

[8] Ensinger W, Wolf G K. Ion-beam-assisted coatings for corrosion protection studies [J]. Materials Science and Engineering: A, 1989, 116: 1-14.

[9] 王振林,杨惠,杨栋华,等. 镁合金磁控溅射镀铝耐蚀防护层研究 [J]. 中国机械工程,2008,19(8): 993-997.

[10] Mao S D, Yang H X, Li J L, et al. Corrosion properties of aluminium coatings deposited on sintered NdFeB by ion-beam-assisted deposition [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(13): 5581-5585.

[11] 吕学超,鲜晓斌,汪小琳,等. 离子轰击镀对钛上铝镀层组织及防腐性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报,2003,23(5): 299-303.

[12] 刘衡平,徐均琪,严一心,等. 靶电流对非平衡磁控溅射制备无氢碳膜结构与性能的影响 [J]. 表面技术,2009,38(1): 8-10.

[13] 谈淑咏,张旭海. 基底负偏压对直流磁控溅射 CrN 薄膜择优取向及表面形貌的影响 [J]. 功能材料,2010,41(1): 1015-1018.

作者地址: 广州市长兴路 363 号 510650  
广州有色金属研究院 新材料研究所  
Tel: (020) 3723 8263 (代明江)  
E-mail: daimingjiang@tsinghua.org.cn

\*\*\*\*\*  
• 本刊理事单位介绍(续) •

上海僖舜莱机电设备制造有限公司

上海僖舜莱机电设备制造有限公司专业从事辊类堆焊修复和预保护,以及喷涂、纳米刷镀等表面处理工作,生产过程节能环保,广泛服务于钢铁冶金、水泥、电力等行业,产品修复后使用寿命比新品提高数倍。在钢铁行业,主要针对冷热支承轧辊、工作辊、矫直辊、连铸辊、开坯辊、型钢辊等数十种轧辊进行修复。在水泥行业,开展对辊压机挤压辊的修复,修复后使用寿命达 8 000 小时以上;同时对立磨辊/盘瓦、耐磨板均可实现在线、离线堆焊修复。在电力行业,主要对煤磨辊/盘瓦进行修复。针对实际工作条件,可采用不同的耐磨药芯焊丝及硬面堆焊修复工艺。公司不仅对耐磨、耐腐蚀、耐高温、耐冲击等方面产品进行堆焊修复,其喷涂还广泛应用于防腐领域。公司同全军装备维修表面工程研究中心开展技术合作,成立“材料表面工程示范应用基地”。