

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.10.003

## 紧固件真空镀铝层耐腐蚀性能评价

刘燕<sup>1\*</sup>, 许彦伟<sup>1</sup>, 殷小健<sup>2</sup>, 马艳云<sup>1</sup>, 徐昊<sup>1</sup>, 郭绕龙<sup>2</sup>

(1. 航天精工股份有限公司研究院, 天津 300300; 2. 河南航天精工制造有限公司, 河南 信阳 464000)

**摘要:** 铝镀层是航空航天紧固件腐蚀防护最常用的涂镀层之一, 用于防止紧固件与铝合金基体之间的接触腐蚀。本文通过中性盐雾试验(NSS)、醋酸盐雾试验、湿热试验、海洋大气暴晒试验等综合对比了带真空镀铝层紧固件的耐腐蚀性能。结果表明, 磁控溅射镀铝和离子蒸发镀铝的耐腐蚀性能大体相当, 但磁控溅射镀铝层黑斑相对较少, 中性盐雾试验 2000 h 无基体腐蚀, 耐腐蚀性能略优。

**关键词:** 铝镀层; 紧固件; 耐腐蚀性能; 磁控溅射; 蒸发镀

**中图分类号:** TB79      **文献标识码:** A

## Corrosion Resistance of Aluminum Coatings on Fastener

LIU Yan<sup>1\*</sup>, XU Yanwei<sup>1</sup>, YIN Xiaojian<sup>2</sup>, MA Yanyun<sup>1</sup>, XU Hao<sup>1</sup>, GUO Raolong<sup>2</sup>

(1. Aerospace Precision Production Co. Ltd., Tianjin 300300, China; 2. Henan Aerospace Precision Production Co. Ltd., Xinyang 464000, China)

**Abstract:** Aluminum is one of the most common protective coating used on aerospace fasteners preventing contact corrosion occurred in aluminum structure coupled with fasteners. Neutral salt spray test (NSS), acetic acid salt spray, damp heat test and marine atmospheric exposure test were adopted to characterize the corrosion resistance of fasteners with two types of aluminum coatings. The result showed that the corrosion resistance of fasteners with magnetic sputtering aluminum coating was equivalent to that with vapor deposition aluminum coating. Sputtering aluminum coating presented slightly better corrosion resistance with less black corrosion speckle, and no corrosion occurred on the substrate of the fastener after 2000 h NSS test.

**Keywords:** aluminum coatings; fastener; corrosion resistance; magnetic sputtering; vapor deposition

电镀铝具有良好耐蚀性、润滑性和低氢脆性, 广泛应用于航空航天装备配套紧固件的腐蚀防护。但由于铝有剧毒, 以及由于“铝脆”、“氢脆”问题在航空航天史上引起的多次严重事故, 国内外开展了很多代铝镀层研究工作<sup>[1-6]</sup>。真空镀铝技术出现后, 逐步替代铝镀层应用于飞机上。研制的离子镀铝

技术, 用于防止紧固件与铝合金基体的接触腐蚀。

随着真空镀膜技术和设备的发展, 真空离子镀铝也先后出现了蒸发镀和磁控溅射镀两代技术。目前离子蒸发镀铝和磁控溅射镀铝是国内紧固件离子镀铝采用的两种主要制备方法<sup>[7-10]</sup>。本论文考察对比了两种方法制备的铝镀层的耐腐蚀性能, 简

收稿日期: 2020-03-20

修回日期: 2020-05-07

通信作者: 刘燕, email: aliya0719@163.com

基金项目: 中国航天科工集团公司共性工艺项目

要对比了两种制备工艺性能,为紧固件离子镀铝技术的选用及发展方向提供实验基础。

## 1 试验

### 1.1 产品制备

紧固件产品为六角头螺栓,材料为17-4PH。离子镀铝模式分别采用离化蒸发滚镀和磁控溅射挂镀,后处理方法为阿罗丁处理,镀层厚度范围5~15  $\mu\text{m}$ ,镀层采用标准为MIL-DTL-83488。

### 1.2 试验方法

采用实际环境下的暴露试验和模拟自然环境的实验室加速试验两类方法考察紧固件产品的耐腐蚀性能。海洋大气暴晒试验在三亚海洋环境试验站大气暴晒场进行,三亚年平均气温27  $^{\circ}\text{C}$ ,年平均相对湿度为78%,日照时数2230 h,年降雨量1350 mm,总辐射量4860  $\text{MJ}/\text{m}^2$ ,属于典型的热带海洋环境。暴晒时间1年,试验结束后参照GB/T 6461对试样进行保护评级以及外观评级。实验室加速试验包括中性盐雾试验(NSS)、醋酸盐雾试验(ASS)和湿热试验。中性盐雾试验参照GJB715.1执行;交替醋酸盐雾试验结合GJB150.11和GB/T 6459执行;湿热试验参照GJB150.9执行。

每组3件样件,每间隔一段时间观察记录样件的腐蚀现象。样件2000 h仍未出现腐蚀,则终止试验。采用数码相机拍摄紧固件外观,由于无法严格控制拍摄条件,照片存在一定色差。

## 2 结果与分析

### 2.1 工艺简介

真空镀膜是一种在真空条件下,利用蒸发、辉光放电、弧光放电等物理方法,将被镀材料气化成原子、分子或离子,并迁移至产品表面形成薄膜的表面镀膜技术。主要的镀膜模式有蒸发镀、磁控溅射镀、电弧离子镀等。其中紧固件镀铝主要采用的模式有离化蒸发镀和磁控溅射镀。典型离化蒸发滚镀设备内腔结构和磁控溅射挂镀内腔结构见图1。紧固件离化蒸发镀最早多采用滚筒滚镀,蒸发源在炉腔底部,滚筒配置在炉门上。大规格紧固件产品(如M12以上)易出现磕碰伤问题,不宜采用滚镀。国内外开发了磁控溅射镀铝模式后,多采用内外磁控柱状对靶,通过设计特定夹具,实现了紧固件挂镀,解决了镀层的磕碰伤和厚度均匀性问题。同时由于磁控溅射模式制备的铝镀层更致密,镀层结合强度更高,制备铝镀层的质量得到提升。

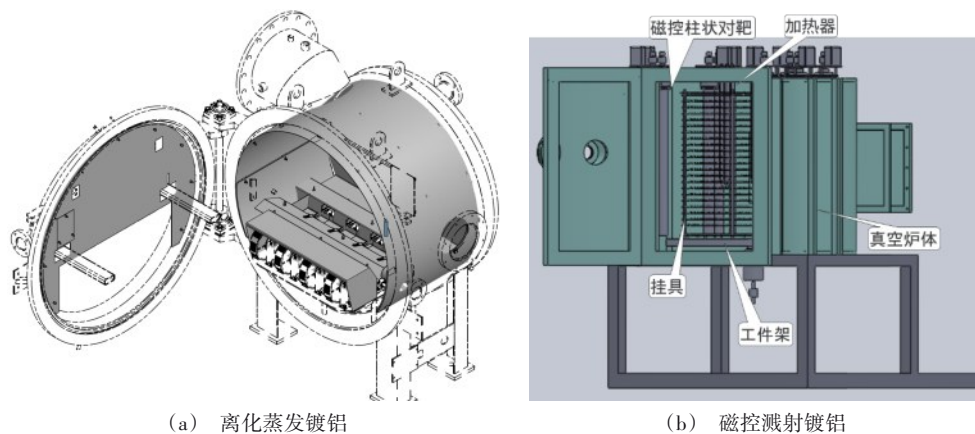


图1 典型紧固件镀铝设备内腔结构

Fig.1 Typical oven cavity structure of aluminum deposition of fastener

### 2.2 耐腐蚀性能

#### 2.2.1 NSS试验

两种镀铝的紧固件产品采用NSS试验镀层和基体开始腐蚀的时间和腐蚀现象,对应试验时间时紧固件产品的外观见图2。结果显示,两种模式的

镀铝层经NSS试验,都经历了出现黑斑和白锈、逐步褪色、白锈增多的腐蚀过程。试验96 h后两种膜层都仅出现轻微黑斑和白锈,即镀层轻微腐蚀;随试验时间增长,阿罗丁氧化膜被腐蚀,膜层褪去黄色,之后铝层逐步出现大量白色腐蚀产物。其中离

化蒸发镀铝层经 2000 h 后, 镀层局部腐蚀, 出现了轻微的红锈斑, 表明此时铝镀层局部腐蚀深度已经透至基体。而磁控溅射镀铝层经

2000 h 后未出现明显基体腐蚀现象。磁控溅射镀铝膜相比离子蒸发镀铝膜更致密, 因此耐中性盐雾试验时间略长。

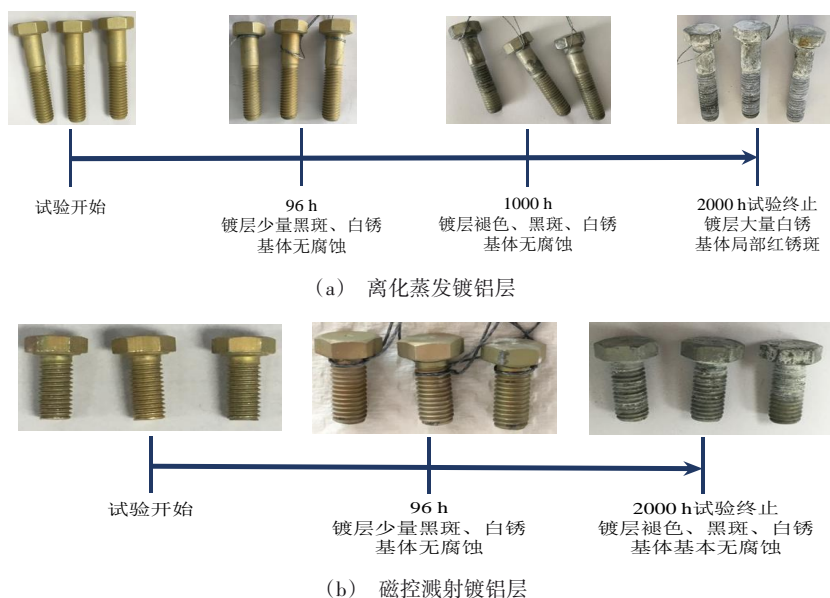


图2 铝镀层NSS试验腐蚀时间及腐蚀现象

Fig.2 The corrosion time and corrosion phenomena of the aluminum coating after NSS test

### 2.2.2 ASS 试验

两种镀铝层的紧固件产品经 2000 h ASS 试验后外观见图 3。结果显示, ASS 试验过程中铝镀层历的腐蚀形态与 NSS 试验类似, 先后出现白锈和黑斑、褪色、白锈增多, 出现红锈并逐步增多的过程; 不同的是出现腐蚀的时间更早, 腐蚀程度更严重。经 2000 h ASS 试验后, 铝镀层已经被完全腐蚀消耗, 紧固件基体出现了较大面积的红锈。铝是两性金属, 酸性条件下在化学反应的作用下铝镀层被加速腐蚀。因此, 酸性条件下, 铝镀层的腐蚀防护作用降低。

### 2.2.3 湿热试验

两种铝镀层的紧固件产品经 80 周期的湿热试验(2000 h)后外观见图 4。相对盐雾试验而言, 湿热试验条件腐蚀环境较温和。所有样件均未出现明显腐蚀现象, 涂镀层形貌与样品原始外观相比, 只出现轻微颜色变化。离子蒸发镀铝层颜色轻微变浅, 磁控溅射镀铝层颜色轻微偏红。颜色的变化与阿罗丁处理形成的氧化层的成分和致密程度存在关联。



图3 铝镀层经 2000 h ASS 试验后外观

Fig.3 Morphology of the aluminum coatings after 2000 h ASS test



(a) 离化蒸发镀铝层



(b) 磁控溅射镀铝层

图 4 铝镀层经 2000 h 湿热试验后外观

Fig.4 Morphology of the aluminum coating after 2000 h damp heat test

### 2.2.4 海洋大气暴晒试验

两种铝镀层的紧固件产品经三亚海洋大气暴晒试验 1 年腐蚀形态变化过程见图 5。离化蒸发镀铝层的最终性能评级(保护评级/外观评级)为 10/1xF, 0xC, 0xA, 磁控溅射镀铝层的性能评级为 10/1xF, 1xC, 0xA。镀铝层紧固件经三亚大气暴晒 1 年后保护评价达到 10 级, 基体未发生腐蚀, 铝镀层对产品起到了较好的保护作用。腐蚀形态都包含严重的起皮剥落(xF)、大面积的阳极性腐蚀产物(xC), 以及严重的颜色变化(xA)。两种铝镀层的保护作用大致相当, 不同的是离化蒸发镀铝层白色阳极性腐蚀产物评级为 0, 覆盖面积更大。腐蚀产物更多, 更容易导致紧固件咬死, 使得紧固件维护时难以拆卸。此外, 离化蒸发镀铝层黑斑现象较磁控溅射镀铝层更严重, 这可能是由于蒸发镀铝层的镀层夹杂物更多, 腐蚀过程中生成的夹杂成分氧化物导致黑斑产生。总体而言, 两种镀铝层防护作用大体相当, 磁控溅射镀铝腐蚀产物和黑斑略少, 耐腐蚀性能略优。

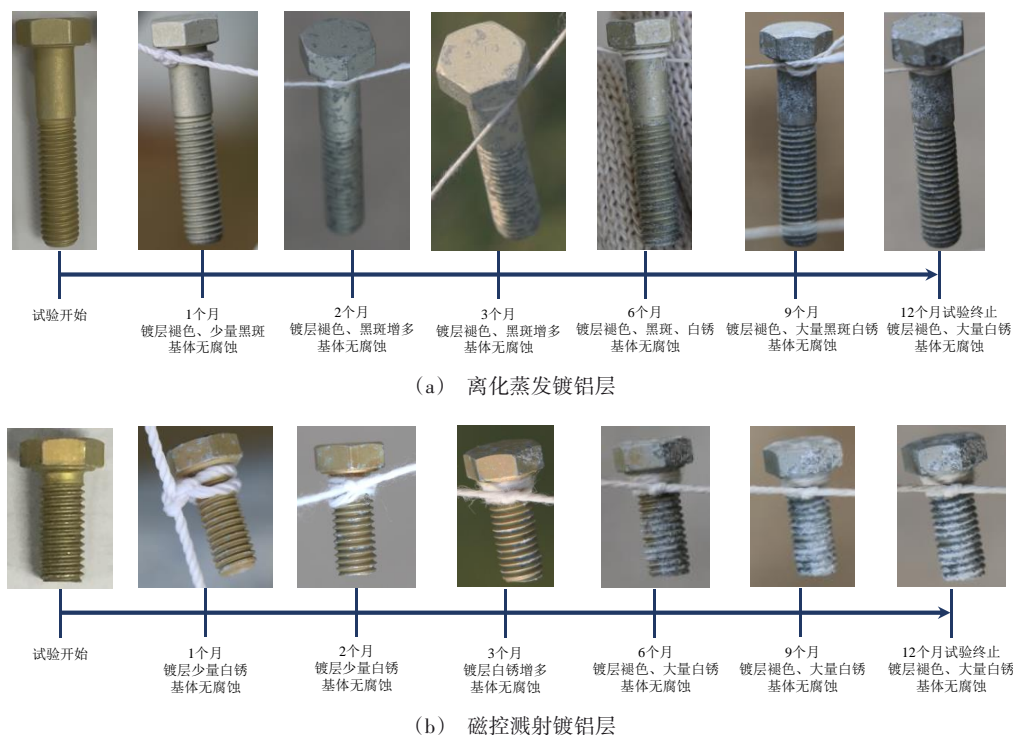


图 5 铝镀层 1 年海洋大气暴晒试验腐蚀时间及腐蚀现象

Fig.5 The corrosion time and corrosion phenomena of the aluminum coating after exposure to marine atmosphere for 1 year



### 3 结论与展望

综合两种镀铝层的工艺性、产品NSS试验、ASS试验、湿热试验及海洋大气暴晒试验结果表明:

(1)磁控溅射镀铝层分别经2000 h的NSS试验、湿热试验后无基体腐蚀,经1年三亚海洋大气暴晒试验后保护等级为10级;经2000 h的ASS试验后出现明显基体红锈。离子蒸发镀铝经2000 h湿热试验后无基体腐蚀,经1年三亚海洋大气暴晒试验后保护等级为10级;经2000 h的NSS试验和ASS试验出现基体红锈。

(2)铝镀层的腐蚀过程历经黑斑和白锈,逐步褪去黄色、白锈增多,最后基体产生红锈斑的腐蚀过程。铝镀层不适于酸性条件下紧固件的腐蚀防护。

总体而言,两种铝镀层的工艺性和耐腐蚀性能大体相当,磁控溅射镀铝层耐腐蚀性能略优于离子蒸发镀铝层。

随着型号装备性能的发展需求,表面处理技术迅速更新迭代。国内外已经探索了多代“代镉”技术,除离子镀铝外还包括电镀镍磷合金、离子液体镀铝、喷涂铝、电镀锌镍合金等,其中喷涂铝和电镀锌镍合金由于成本、性能、工艺性等方面的综合优势已经在特定零部件及应用环境上大量应用。因此,在同一技术种类下优选工艺模式的同时,更需关注不同表面处理技术种类之间综合对比和优选应用。

### 参考文献

- [1] Elizabeth B, Eric B. Investigation of chemical vapor deposited aluminum as a replacement coating for cadmium [C] //Joint Cadmium Alternatives Team Annual Meeting, 2007.
- [2] 赵创业. 军械零件的离子镀铝[J]. 表面技术, 1984, 4: 3-8.  
Zhao C Y. Ion vapor deposition aluminum on military instruments parts[J]. Surface Technology, 1984, 4: 3-8 (in Chinese).
- [3] 胡如南, 黄子勋. 离子气相沉积镀铝层的应用[J]. 航空工艺技术, 1981, 7: 24-27.
- Hu R N, Huang Z X. Application of ion vapor deposition aluminum coatings [J]. Aerospace Process Technology, 1981, 7: 24-27 (in Chinese).
- [4] 李月辉. 航空螺栓用钛合金材料及镀铝工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 26: 6.  
Li Y H. Investigation on titanium alloy material and aluminum deposition process on aerospace bolts [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996, 26: 6 (in Chinese).
- [5] 于家斗. 离子镀铝[J]. 稀有金属材料与工程, 1990, 3: 12-15.  
Yu J D. Aluminum ion vapor deposition [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1990, 3: 12-15 (in Chinese).
- [6] 陈宝清. 真空离子镀部分代替电镀技术研究及国内外现状[J]. 材料保护, 2011, 44(11): 80-86.  
Chen B Q. Investigation on technology and present situation of substitution of ion vapor deposition to partial electroplating [J]. Materials Protection, 2011, 44(11): 80-86 (in Chinese).
- [7] 廖富达, 侯惠君, 石倩, 等. 离子辅助蒸发沉积镀铝膜的结构及耐腐蚀性[J]. 金属热处理, 2017, 42(10): 149-154.  
Liao F D, Hou H J, Shi Q, et al. Microstructure and corrosion resistance of aluminum film deposited by ion assisted thermal evaporation [J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(10): 149-154 (in Chinese).
- [8] 谢发勤, 金石, 严密林, 等. 离子镀铝的钛合金紧固件的耐腐蚀性能研究[J]. 西北工业大学学报, 1995, 13(1): 147-150.  
Xie F Q, Jin S, Yan M L, et al. Corrosion resistance of titanium alloy fastener ion-plated with aluminum [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 1995, 13(1): 147-150 (in Chinese).
- [9] 胡芳, 代明江, 侯惠君, 等. 30CrMnSiNi2A 钢紧固件磁控溅射铝膜的腐蚀和氢脆性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 41-48.  
Hu F, Dai M J, Hou H J, et al. Corrosion resistance and hydrogen embrittlement performance of Al film deposited by magnetron sputtering on fasteners of 30CrMnSiNi2A steel [J]. China Surface Engineering, 2016, 29(5): 41-48 (in Chinese).
- [10] 杨专钊. 钛合金紧固件连接结构接触腐蚀行为及其控制技术研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2004.