

## 高分子涂层表面镀层的耐蚀性实验研究

刘际伟, 古忠云

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

**[摘要]** 对 2 种磁控溅射膜层的耐酸碱腐蚀性、耐盐雾腐蚀性进行了实验研究。结果表明,磁控溅射铝镀层不耐酸碱腐蚀,不耐盐雾腐蚀,磁控溅射锆镀层具有优异的耐酸碱腐蚀性能,耐盐雾性能良好。盐雾腐蚀实验后,锆镀层表面仅出现了轻微的发花现象,但镀层没有失效。

**[关键词]** 高分子涂层; 磁控溅射; 铝镀层; 锆镀层; 盐雾试验

**[中图分类号]** TG174.42

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)02-0031-03

## The Study on Corrosion Resistance of Metal Coating on High Molecular Coating Matrix

LIU Ji-wei, GU Zhong-yun

(Institute of Chemical Material of CAEP, Mianyang 621900, China)

**[Abstract]** The abilities of anti-acid and anti-alkaline of two magnetic control-sputtering coatings were investigated, one coating is Aluminum, the other is Zirconium. The result demonstrates that magnetic-control sputtering aluminum coating can neither withstand acid and alkali nor salt spray. Zirconium coating reveals excellent anti-acid and anti-alkaline abilities. Though the specularly reflected coating surface turns blur after salt spray test, the coating still work in terms of its adhesion.

**[Key words]** high molecular coating; magnetic-control sputtering; aluminum coating; zirconium coating; salt spray test

利用直流磁控溅射沉积方式沉积的金属镀层,在粒子的堆砌方面与其相应的块状材料存在很大差异。当金属膜层沉积在高分子这类不耐高温材料表面时,这种差异更大。通常块状金属材料具有典型的晶格结构,通过直流磁控溅射沉积在高分子材料表面后,XRD 分析结果表明膜层呈完全的非晶态结构。电子显微镜扫描结果表明,高分子材料表面的金属镀层,在放大 2 万倍时,仍然呈沙丘状,堆积松散。镀层的堆积状态、镀层中的缺陷是导致镀层被腐蚀的主要因素<sup>[1]</sup>。本研究通过对高分子涂层上以直流磁控溅射沉积的铝镀层、锆镀层抗酸碱、抗盐雾性能以及腐蚀前后镀层附着力等方面的考查,提出在高分子产品表面以金属锆镀层代替金属铝镀层具有较大优越性。

### 1 实验

#### 1.1 镀膜基片制备及镀膜参数

在 40 mm×70 mm×3 mm 不锈钢样片表面,使

用双组分聚氨酯清漆(西安惠安涂料制造有限公司,清漆 S01-20,固化剂 G-1),涂层厚度控制在 0.08~0.12 mm 之间。涂层自然固化 48 h 后用于磁控溅射镀铝膜和锆膜。

用 MM-850 镀膜机(成都同创表面技术工程公司)对上述基片进行磁控溅射镀膜。

镀铝膜参数:本底  $4.7 \times 10^{-3}$  Pa,工作气压 0.16~0.20 Pa,放电电压 380~420 V,放电电流 15~25 A,沉积时间 8.0 min,靶基距 25~35 cm,工件转速 10 r/min。

镀锆膜参数:本底  $4.7 \times 10^{-3}$  Pa,工作气压 0.16~0.20 Pa,放电电压 370~400 V,放电电流 15~25 A,沉积时间 8.0 min,靶基距 25~35 cm,工件转速 10 r/min。

#### 1.2 腐蚀实验

酸碱腐蚀实验:分别配制 10%(质量分数,后同)盐酸和 10%氢氧化钠水溶液。将铝镀层、锆镀层分别浸渍于配制好的溶液中,观察 2 种镀层外观变化。

盐雾实验:按照 GB/T 10125-1997 标准,采用新的铝膜、锆膜样片,对其进行常温盐雾实验。48 h 后观察试样表面状况。

腐蚀前、后镀层附着力测试:使用市售 AB 胶(丙烯酸系)将哑铃形铝柱粘接到新镀膜试样表面,常温固化 24 h 后以正拉法测试镀层的附着力,测试标准 ASTM D4541-95。

## 2 结果与分析

### 2.1 镀层在酸碱液体中的腐蚀

2 种镀层在酸碱腐蚀液中随时间的变化情况见表 1,腐蚀液体都为常温状态,且密闭于玻璃烧杯内。

表 1 的结果表明,在 10% 盐酸和 10% 氢氧化钠水

表 1 镀层在酸碱溶液中的腐蚀

Tab.1 Vacuum coatings corrosion in acid and alkaline solutions

时间	10%盐酸溶液		0%氢氧化钠水溶液	
	铝镀层	锆镀层	铝镀层	锆镀层
初始时刻	镜面反射	镜面反射	镜面反射	镜面反射
5 min	镀层周边轻微腐蚀、失光	镜面反射	镀层全部消失	镜面反射
3 h	镀层明显腐蚀、失光	镜面反射	镀层全部消失	镜面反射
24 h	镀层全部消失	镜面反射	镀层全部消失	镜面反射
5 d	镀层全部消失	镜面反射	镀层全部消失	镜面反射
30 d	镀层全部消失	镜面反射	镀层全部消失	镜面反射
60 d	镀层全部消失	镀层表面出现细麻点,镀层仍有光泽	镀层全部消失	镜面反射
70 d	镀层全部消失	镀层表面出现分布密集的细麻点,镀层仍有光泽,镀层没有缺损	镀层全部消失	镀层表面出现小气泡,腐蚀液体变淡绿色,镀层仍有光泽,镀层没有缺损
90 d	镀层全部消失	密集的细麻点略微涨大,镀层仍有光泽,镀层没有缺损	镀层全部消失	小气泡逐渐变大,腐蚀液体颜色逐渐加深,镀层仍有光泽,镀层没有缺损
130 d	镀层全部消失	密集的麻点变成密集的小气泡,镀层仍有光泽,镀层没有缺损	镀层全部消失	小气泡变成数毫米量级的大气泡,腐蚀性液体变成深绿色,镀层仍有光泽,镀层没有缺损

溶液中,金属铝镀层几乎瞬间失去金属光泽,且在 24 h 内被全部腐蚀。金属锆镀层则在 60~70 d 后,表面出现缺陷。

铝镀层被腐蚀,是因为金属铝本身是一种较活泼两性金属,遇酸、碱都会发生化学反应。

从锆镀层在酸、碱腐蚀性液体中的变化情况看,镀层最终都产生了缺陷,见图 1 和图 2。从图中发现,镀层尽管产生了大小不同的气泡,但镀层并没有出现破损、缺失和被腐蚀现象,其金属光泽依然存在。根据金属锆的化学特性可知,锆镀层在酸性、碱性液体中是非常稳定的,只在王水和氢氟酸中才被腐蚀,因此其膜层耐腐蚀性较好。2 种腐蚀性液体中锆镀层不同程度都产生了气泡,可能是因为镀层和镀层下面的聚氨酯涂层出现疏松、针孔,或者聚氨酯涂层被溶胀等,腐蚀液体与不锈钢基材产生了接触,释放出气体,由此导致镀层出现了大小不同的气泡。

上述实验结果表明,在酸、碱腐蚀性液体中,金属铝镀层耐腐蚀性较差,而金属锆镀层则具有非常不错的耐蚀性。

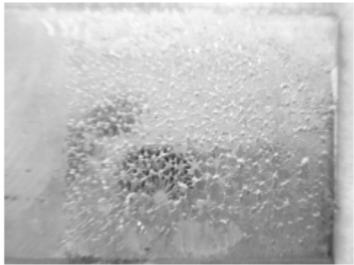


图 1 在 10% 盐酸溶液中浸泡 130 d  
Fig.1 Appearance of Zr coating after 130d immersing in 10% HCl solution

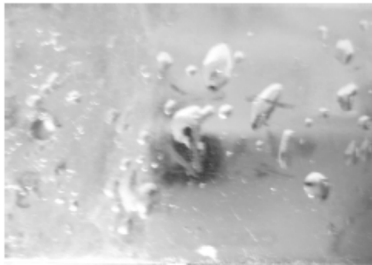


图 2 在 10% 氢氧化钠溶液中浸泡 130 d  
Fig.2 Appearance of Zr coating after 130d immersing in 10% NaOH solution

2.2 镀层的抗盐雾性能

镀层的抗盐雾性能试验见图 3。其中图 3a 和 b 是铝镀层盐雾实验前后的表面状况,图 3c 和 d 是铅镀层盐雾实验前后的表面状况。从图 3 可看出,经过 48 h 盐雾实验后,铝镀层大约有 70%被盐雾液滴彻底冲刷流走(在盐雾实验时,铝镀层、铅镀层试样都是斜靠在工件架上,试样表面与铅垂线的夹角为 25°),剩下 30%出现盐白;而铅镀层经过 48 h 盐雾试验后,其表面出现了发花现象,失去了镜面反射特性(图 3d 中,镀层表面的圈点是腐蚀实验前用标记笔作的特殊记号,不是盐雾实验后产生的缺陷);电化学测试结果表明盐雾实验后铅镀层表面仍呈电导通状态。

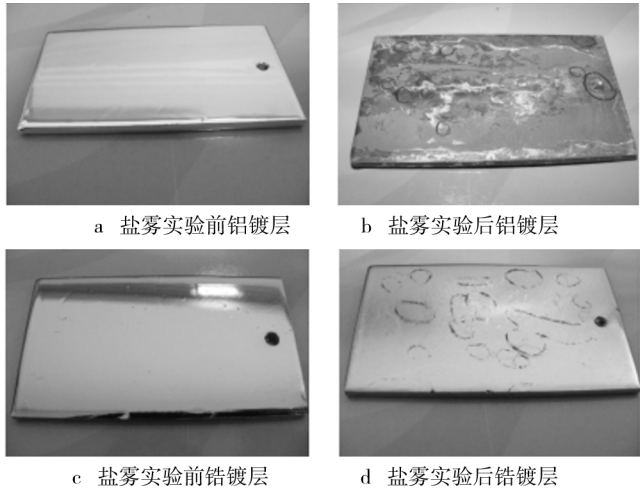


图 3 铝、铅镀层盐雾实验前后试样表面状况  
Fig. 3 The appearance comparison of Al&Zr coating before and after salt spray test

通过对盐雾实验前后试样表面状况的比较,说明铅镀层的抗盐雾能力明显强于铝镀层。从 2 种膜层的成份,可以解释为何铝镀层抗盐雾性能差,而铅镀层相对较好。在盐雾腐蚀过程中,膜材的被腐蚀主要是因为膜层中出现了原电池化学反应所致。经化学成份分析,发现金属铝膜中存在部分杂质(7%~8%),主要是铜、镁、锌。由于标准电极电势的差异,在 NaCl 盐雾气氛中产生了原电池化学反应。铝膜中的杂质金属来源于金属铝靶。由于必须考虑严格的密封和形稳性,溅射用的铝靶必须使用硬铝材质,硬铝合金中其他添加金属主要是铜、镁、锌等,其含量近 10%。而铅膜中存在的杂质极少,不大于 0.2%,杂质的主要成分为 Mn,Al,Fe 和 Pb 等,在 NaCl 盐雾气氛中也会形成原电池反应,但因含量极低,所以最终只导致了铅镀层表面轻微发花。

盐雾试验前后镀层附着强度测试结果见表 2,从表 2 中的数据看出,铅镀层附着力比铝镀层的更高,高附着强度使镀层具有更加优异的抗盐雾性能。

表 2 盐雾腐蚀实验前后各镀层附着力测试结果  
Tab.2 Adhesive force test results of two coatings before and after salt spray test

盐雾腐蚀前镀层附着力			
铝镀层/ MPa	均值/ MPa	铅镀层/ MPa	均值/MPa
17.2	18.2±2.7	24.0	23.7±2.8
18.2		22.6	
19.3		24.7	
18.2		23.5	
盐雾腐蚀后镀层附着力			
铝镀层/ MPa	均值/ MPa	铅镀层/ MPa	均值/MPa
铝镀层已	无	12.4	13.9±8.6
腐蚀脱落,		17.8	
此项无值		11.9	
		13.6	

表 2 的数据不仅仅说明初始的铅镀层在基材上的附着性能优于铝镀层,而且经过盐雾腐蚀实验后,铅镀层仍然具有不错的附着强度,均值在 13.9 MPa 附近,该值大小已经超过了聚氨酯涂层在硬质聚氨酯泡沫上的附着强度(不大于 10 MPa<sup>[3]</sup>)。因此,用铅镀层代替高分子表面的铝镀层可以提高其使用性能。

3 结论

采用直流磁控溅射方式镀制的铝镀层,在稀酸、稀碱溶液中非常不稳定;在 GB/T 10125—1997 标准盐雾环境中 48 h 后失效。以相同方式沉积的铅镀层,在稀酸、稀碱溶液中呈现稳定状态,在 GB/T 10125—1997 标准盐雾环境中,48 h 后不失效,且膜层仍具有实用的附着强度。

[参 考 文 献]

[1] 黄代会. 不同镀层结构的金属外壳盐雾试验分析[J]. 微电子学,2007,37(5):685—688.  
[2] 吕学超,鲜晓斌,汪小琳,等. 离子轰击对镀层附着力的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2003,23(5): 299—303.  
[3] 刘际伟. 硬质聚氨酯泡沫塑料表面等离子体改性研究[J]. 表面技术,2001,30(3):45—47.