

45[#]钢表面 Al-Cr 复合强化层的耐腐蚀性能

罗西希^{1,2}, 姚正军¹, 张平则¹, 周克印¹

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 211106)

(2. 西安航空学院, 陕西 西安 710077)

摘要: 针对海工装备中常用 45[#]钢表面耐腐蚀性不足的问题, 采用离子注入技术(PII)注 Al 和双辉等离子表面冶金技术(DGPSM)渗 Cr 复合处理, 在基体 45[#]钢表面制备 Al-Cr 复合强化层。利用 X 射线衍射(XRD)、光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)等对试样的元素分布、物相结构进行表征。并采用极化曲线和电化学阻抗谱, 对比分析 Al-Cr 复合涂层、注 Al 涂层和基体在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性, 研究其腐蚀机理。结果表明, 采用复合技术制备所得 Al-Cr 涂层的耐腐蚀性最佳, 其表面形成 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 复合钝化膜, 涂层内部形成具有优异耐腐蚀性 Fe₂AlCr 和 Al₈Cr₅ 相, 阻碍 Cl⁻ 的腐蚀作用; 注 Al 层耐腐蚀性次之, 其表面形成致密 Al₂O₃ 钝化膜, 延缓了 Cl⁻ 对基体的腐蚀作用; 基体耐腐蚀性最差。

关键词: 离子注入; 双辉等离子表面冶金技术; 复合强化层; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3127-07

为延长海洋工程装备(如远洋舰船、深海钻井平台等)的使用寿命, 着力研发耐蚀涂层成为未来海洋开发领域中的重要课题^[1]。事实表明, 在高盐雾、高冲蚀的恶劣海洋环境条件下, 海工装备中的众多关键钢材零部件, 如汽轮机轴承、阀座、挺杆等腐蚀情况严重, 以致带来严重的安全隐患^[2,3]。

目前, 表面工程技术蓬勃发展, 单一的表面改性技术已难以满足工件在海洋环境中长期服役的要求^[4-6]。而由英国伯明翰大学的 Tom Bell 教授提出的复合强化表面处理技术, 利用多种单一工艺间协同作用, 使复合强化涂层具有多种工艺技术的耦合效应, 能克服单一表面技术存在的局限性, 提升工件的耐腐蚀性能, 实现延长海工装备使用寿命的目的^[7,8]。

45[#]钢因具有强度高、塑性好、价格低廉等综合优势, 在海工装备中的应用广泛, 但耐腐蚀性不佳, 急需对其进行表面改性^[9-11]。离子注入技术(plasma ion implantation, PII)是一种成熟的表面改性方法, 其特点在于不受合金热力学条件、元素种类限制^[12]。梁成浩等^[13]研究了离子注 Al 对碳钢在海水中腐蚀行为的影响, 结果表明, Al 离子注入能降低碳钢的腐蚀速率。另一种表面技术是双层辉光等离子表面冶金技术(double glow plasma surface metallurgy, DGPSM), 其

原理是利用阴极和阳极间产生辉光电离惰性气体, 以此轰击靶材, 而在工件表面形成具有特殊物理、化学性质的表面合金层^[14,15]。黄俊等人^[16]采用 DGPSM 技术在 Q235 碳钢表面渗 Cr, 实验表明材料的耐蚀性得以提升。为进一步提高碳钢表面的耐腐蚀性能, 最大限度地发挥 Cr 和 Al 在碳钢表面形成涂层的耐腐蚀作用, 本研究将上述两种表面技术进行工艺耦合, 以在碳钢表面形成具有较强耐腐蚀性能的复合强化层。即首先在碳钢基体表面采用 PII 技术注入 Al, 确保基体外表面形成高硬的 Fe-Al 金属间化合物薄膜, 再在其表面进行双辉渗 Cr 处理, 形成 Al-Cr 复合强化层。该复合强化技术可实现涂层与基体间的冶金结合和成分梯度变化, 提高基体的耐腐蚀性。通过对涂层微观结构分析, 探讨复合强化层的耐蚀机理。

1 实验

本实验选用的基体为淬火态 45[#]钢, 其化学成分如表 1 所示, 试样尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm。在离子注入前需机械抛光至表面粗糙度 $R_a < 60$ nm, 继而使用无水乙醇超声清洗干燥, 以彻底去除试样表面的油污和杂质等。

收稿日期: 2017-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(51371097); 六大人才高峰项目(YPC16005-PT); 江苏省高校优势学科建设工程项目

作者简介: 罗西希, 女, 1989 年生, 博士, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 211106, 电话: 025-84891921, E-mail: luoxixi1989@hotmail.com

表 1 45#钢基体的化学成分

Table 1 Chemical composition of the substrate material 45# steel ($\omega/\%$)

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Fe
0.45	0.21	0.65	0.2	0.15	0.02	0.03	Bal.

将预先处理的 45#钢放入 Plasma Technology 公司生产的 HEMII-80 型离子注入机进行 Al³⁺离子注入。注入时靶室真空度为 2×10⁻³ Pa, 注入电压为 50 kV, 束流为 3 mA, 注入剂量为 5×10¹⁶ ions/cm², 时长 45 min。继而将注 Al 后的试样放入自制双辉等离子表面渗金属炉内进行渗 Cr, 源极材料为纯度为 99.9% Cr, 尺寸为 $\Phi 100$ mm × 5 mm。实验过程中通入 Ar 气保护, 选择优化工艺参数为: 气压 35 Pa, 源极电压 900 V, 阴极电压 450 V, 极间距 15 mm, 保温 3 h 随炉冷却。为叙述简化起见, 文中定义采用离子注 Al 和双辉渗 Cr 后所得复合强化层为 A, 采用单一离子注 Al 所得合金层为 B, 基体 45#钢为 C。

采用 FM-Nanoview 6800 原子力显微镜(AFM)对合金层 B 微观形貌进行采集, 并采用 PHI Quantera II 光电子能谱(XPS)对其表面元素价态进行分析, Al K α 为射线源, 工作电压 12 kV, 电流 12 mA, 功率 250 W。采用溅射刻蚀对试样进行元素深度分析, 剥蚀速度 12 nm/min。采用 JSM- 6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分别对 A 试样的表面和截面进行形貌

和元素成分分析。

采用 BrukerD8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪对试样 A 进行 XRD 分析。测试时采用 Cu 靶($\lambda=0.154$ 18 nm), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 连续扫描模式, 扫描速度为 5°/min。

采用 CHI660D 电化学工作站对 A、B、C 试样的耐腐蚀性进行表征, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为 Pt 电极。测试用溶液为 3.5%NaCl 溶液, pH 为 6.6~7.2, 溶液温度为 25 °C, 合金试样在测试溶液中浸泡 30 min, 待其自腐蚀电位稳定后再进行动电位极化曲线测试。极化曲线测试参数: 初始电位-2.0 V, 终止电位 2.0 V, 扫描速度 0.01 V/s; 交流阻抗测试参数: 频率 0.01~10000 Hz, 振幅 0.005 V, 并采用 V-view 软件拟合计算电化学阻抗曲线的等效电路。采用扫描电镜和 X 射线衍射仪对腐蚀后的试样表面形貌和物相进行分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌及成分分析

经离子注入 Al 所得试样 B 的表面形貌和组织成分如图 1a 所示。从图 1a 可看出, 采用离子注 Al 后, 45#钢基体表面粗糙, 形成大量孔径为 1~2 μ m 的注入孔。该注入孔由 Al 离子轰击基体表面所形成。因此, 可通过测量注入孔的深度近似推测 Al 离子注入的深

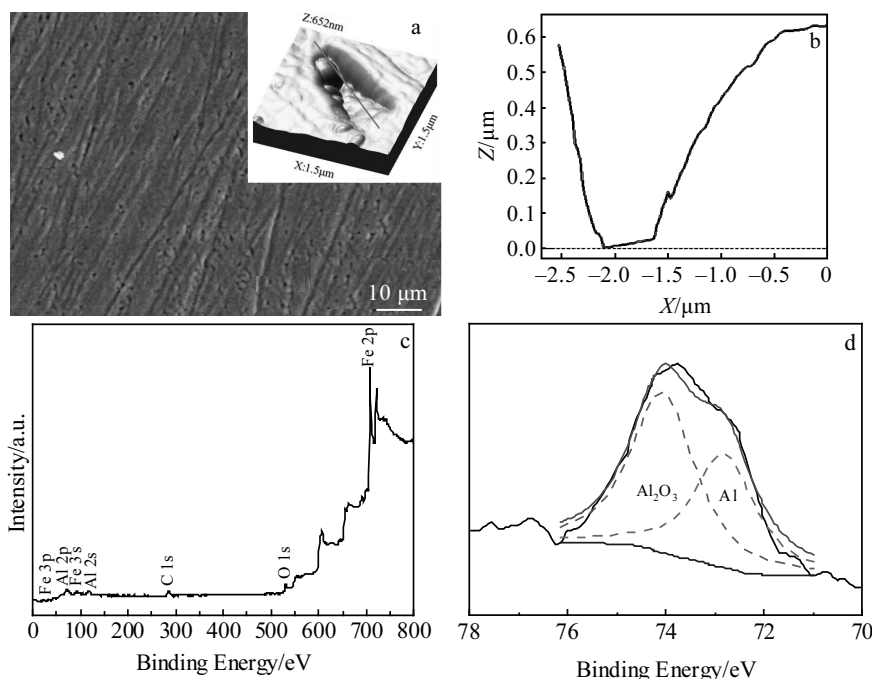


图 1 试样 B 表面形貌 (插图为三维原子力显微图); 插图绿色直线所对应的深度曲线; XPS 宽程扫描谱和 Al 的分谱图

Fig.1 Surface morphology of sample B with 3D AFM image in inset (a); the depth profile of the region marked with green line in inset (b); XPS wide scanning spectrum (c); XPS spectra of Al (d)

度^[17]。采用 AFM 技术对图 1a 中红色圆圈的注入孔进行局部放大, 该注入孔的三维形貌如图 1a 插图所示, 为倒锥形。结合图 1b 对应的深度分布曲线, 可知注入深度为 500~600 nm, 所得注入层具有良好的均匀性和致密性。为进一步研究离子注入 Al 所得涂层的组织成分, 对试样 B 表面做 XPS 宽程扫描和 Al 元素分谱扫描, 所得谱线如图 1c, 1d 所示。由图 1c 可知, 除基体 Fe 外, 还存在 Al、C、O 等元素。其中, Al 是离子注入引入元素; O 是注入过程中真空室中残留氧的反冲注入; C 是试样表面的微量污染和基体本身所含 0.45% C。由图 1d Al 的 XPS 分谱图可知, 在结合能为 71~76 eV 处出现 1 个不对称的 Al 峰, 表明 Al 在试样 B 中存在不同的化合价^[18]。该 Al 峰可分为 72.6 和 74.2 eV 2 个峰, 表明离子注入 Al 在 45#钢表面以单质 Al 和 Al_2O_3 2 种形态存在^[19]。

对试样 A 表面形貌和截面元素分布进行表征, 如图 2 所示。其表面形貌致密, 无裂纹、孔洞等缺陷, 由大量胞状颗粒积聚而成(图 2a)。从图 2b 可看出, 所得复合涂层厚度约为 10 μm , 可分为沉积层(区域 I, 厚度约为 6 μm)和过渡层(区域 II, 厚度约为 4 μm), 与基体间结合良好, 为冶金结合。根据图 2b 元素分布图可知, Cr 在沉积层区(I)含量最高(70 at%), 且趋于稳定, 但在距表面 6~10 μm 的过渡层(II)内逐步下降。

Al 元素较为特殊, 其沿截面方向元素分布呈先增大后减小的趋势。其原因在于, 当将已注入 Al 的试样放入双辉炉中后, 在高速粒子的轰击作用下, 试样表面产生晶格畸变和一定量的空位, 一方面这促使已注入的 Al 原子向基体深度方向进一步扩散; 另一方面也促使 Al 原子和后续逐渐沉积在试样表面的 Cr 原子互扩散。由于 Al 和 Cr 原子半径存在差异, 且高温下扩散能不同, 加之离子注入技术本身的特点, 致使 Al 离子注入影响区由传统的 500 nm, 增大至 4 μm , 并在过渡层内呈类高斯态分布。

试样 A 表面的 XRD 图谱如图 2f 所示。结合图 2b 中截面方向元素分布, 可推测涂层的沉积层中以 Cr(Al) 固溶体为主^[20], 其形成机制是注入 Al 原子在高温条件下向涂层外侧扩散, 置换部分 Cr 原子形成固溶体; 而在过渡层中以 Fe_2AlCr 相为主^[21], 其形成原因是在高能粒子轰击作用下, 部分 Cr 原子与涂层界面区域内的 Fe 原子、Al 原子交汇形成了 Fe_2AlCr 相以及少量的 Al_8Cr_5 和 Cr_{23}C_6 , 集中存在于过渡层与基体的交界处, 其对于提高涂层与基体间的结合力是有益的^[22,23]。

2.2 涂层耐腐蚀性能

2.2.1 阳极极化曲线和交流阻抗分析

图 3a 对比分析了基体 45#钢(试样 C)、离子注 Al

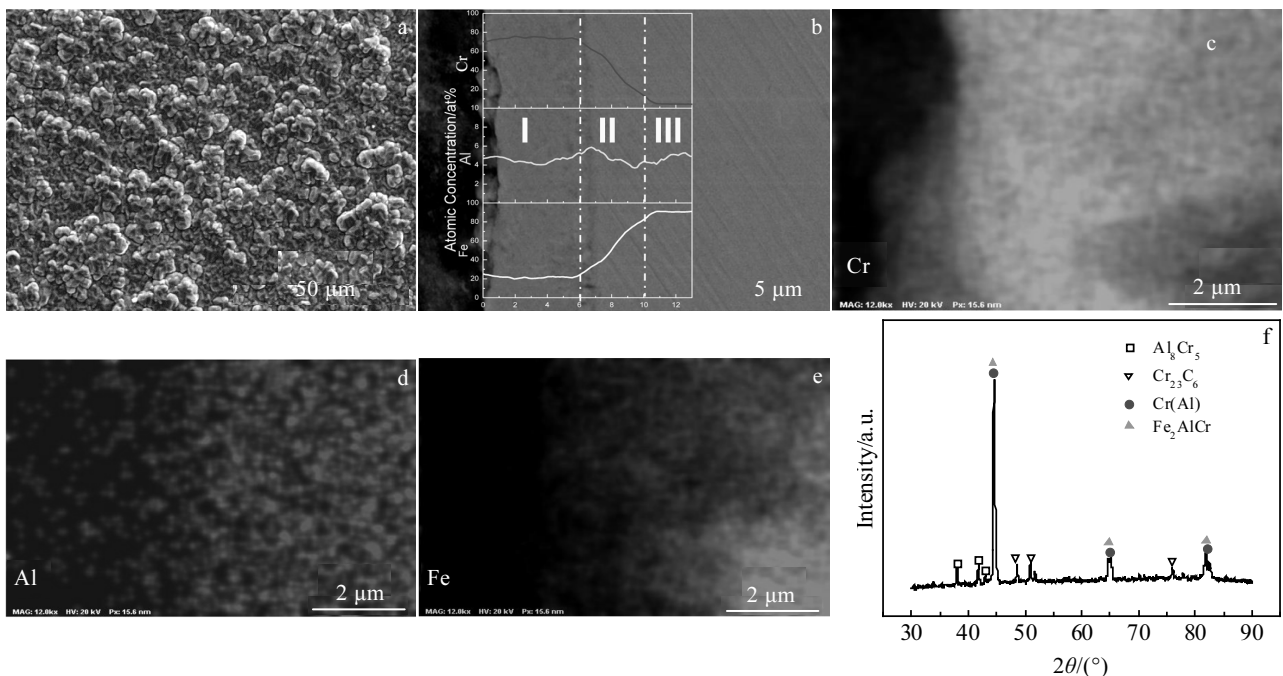


图 2 试样 A 表面形貌图; 截面形貌与元素分布 (其中 I, II 和 III 分别代表沉积层, 过渡层和基体); Cr、Al、Fe 元素面分布; 表面 XRD 图谱

Fig.2 Surface morphology (a), and cross-sectional morphology and element distribution of sample A (b) (I, II and III refer to the deposited layer, the transition layer and the substrate, respectively); EDS maps of Cr (c), Al (d) and Fe (e); surface XRD pattern (f)

处理(试样 B), 和离子注 Al 与双辉渗 Cr 复合处理(试样 A) 3 试样在 3.5%NaCl 溶液中的阳极极化曲线。在腐蚀液中, 经复合处理后的试样 A, 当电位升高至 -0.634 V 后进入金属的阳极溶解区, 电流随电压增大迅速增大。当电位升高至 -0.458 V 时, 其阳极极化曲线出现较大的平台区, 即材料进入钝化状态, 此时对应的维钝电流密度为 $1.446 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。当电压超过 1.134 V 后, 试样再次发生溶解, 进入过钝化状态, 这与复合涂层的沉积层中 Cr(Al), 以及扩散层中存在 Fe_2AlCr 和 Al_8Cr_5 等具有良好耐腐蚀性的物相密切相关^[24,25]。对于只经 PII 处理的试样 B 而言, 同样出现类似钝化现象, 但是其维钝电流密度为 $8.412 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 大于试样 A, 且在钝化区内出现多次钝化膜溶解再生成的过程, 这与 Al 原子在注入层中的分布

相关。对于试样 C (45#钢)而言, 在 3.5%NaCl 溶液中未出现钝化现象, 即表面未形成钝化膜。

根据图 3 电化学测试结果分别计算 3 试样的自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流密度 I_{corr} 、极化电阻 R_p 、维钝电流密度 I_p , 列于表 2 中。根据电化学腐蚀原理, E_{corr} 越正, I_{corr} 越小, 则说明腐蚀速率越慢, R_p 越大, I_p 越小, 则钝化膜越稳定, 材料耐腐蚀性越好。依据此, 可得到 3 试样的耐腐蚀性顺序: A>B>C。

图 3b~3d 为离子注 Al 与双辉渗 Cr 复合处理(试样 A)、离子注 Al 处理(试样 B) 和基体 45#钢(试样 C) 3 试样在 3.5%NaCl 溶液中的交流阻抗(EIS)图。从 Nyquist 图(图 3b)可看出, 3 试样的交流阻抗图都是经典的半圆弧, 可用图 3b 插图所示的等效电路拟合^[26]。由图 3b 可看出, 用该等效电路拟合所得的曲线与实验

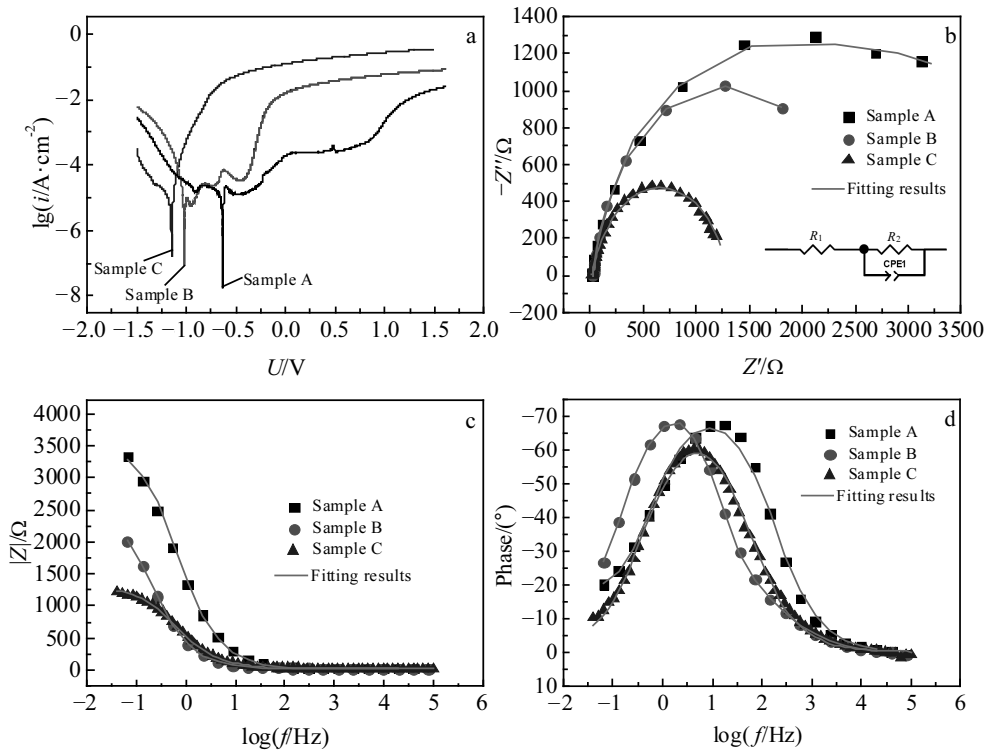


图 3 试样 A、B、C 在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线及交流阻抗曲线

Fig.3 Typical anodic polarization curves for sample A, B and C in 3.5% NaCl solution (a); EIS curves: Nyquist plots (inset: the equivalent circuit) (b); Bode plots (c, d)

表 2 3 试样在 3.5%NaCl 溶液中极化曲线及交流阻抗拟合电路计算结果

Table 2 Calculation results of the anodic polarization curves and the equivalent circuit of EIS for the three samples in 3.5% NaCl solution

Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$I_p/\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	R_1/Ω	R_2/Ω
A	-0.634	1.562	1.446	22.55	3382
B	-1.015	5.853	8.412	25.58	2068
C	-1.153	37.89	-	23.82	1284

所得曲线基本重合, 表明所选等效电路图正确。等效电路图中的 R_1 为溶液阻抗, R_2 为合金层或基体的阻抗。可以通过对比 R_2 的大小来定性分析试样在溶液中的耐腐蚀性能, 其拟合数值如表 2 所示。由表 2 可以看出, 3 个试样的 R_1 值差别不大, 表明 3 个试样做交流阻抗测试所用电解液的条件是一样的。因此, 3 个试样的 R_2 值主要受试样本身耐腐蚀性能的影响。试样

A、B、C 的 R_2 值分别为 3482, 2728 和 1284 Ω , 表明 3 试样的耐腐蚀性顺序为: A>B>C。这与极化曲线所得结果相一致。另外, 交流阻抗图也可用经典的 Bode 表示(图 3c, 3d)。从图 3c 可以看出, 在高频区间, 3 个试样的阻抗值($|Z|$)不随频率的变化而变化, 且曲线基本重合, 表明 3 个试样的电解液阻抗 R_1 相一致。而在低频区间, 试样 A、B、C 的 $|Z|$ 分别为 3335, 2021 和 1217 Ω , 为 3 个试样的 R_2 值, 这与图 3b 的拟合值相一致。从图 3d 可以看出, 在高频区间, 3 个试样的相位角都是零, 表明高频区的阻抗主要来源于电解液。随着频率的降低, 试样的相位角都发生负偏移, 表明合金层的极化阻抗起主导作用。其中试样 A 在频率 17.6 Hz 达到最低值 -68° , 试样 B 和 C 分别在 2.15 Hz 和 4.35 Hz 时达到最低值 -68° 和 -60° , 表明电解液易于扩散到基体引起腐蚀, 而合金层能有效阻挡电解液的扩散, 从而提高材料的耐腐蚀性能^[27]。另外, 从图 3d 可以看出, 试样 A 在中频区相位角的平台明显较试样 C 的宽, 表明其表面电极反应过程减慢, 耐腐蚀性能提高。值得注意的是, 虽然试样 A 和试样 B 的相位角峰值都为 -68° , 但是试样 B 的相位角峰值较试样 A 向低频区偏移, 表明试样 B 的表面钝化膜较试样 A 更容易遭到破坏, 其耐腐蚀性能较试样 A 差^[28]。

2.2.2 电化学腐蚀后形貌分析和物相分析

对经过电化学腐蚀后的 3 试样典型腐蚀区域的表面进行形貌、成分和物相分析, 如图 4 和图 5 所示, 其中图 4d~4f 为图 4a~4c 中白色方框部分所对应的 EDS 分析结果。其中, 试样 A 经电化学腐蚀后, 其表面钝化膜组成为 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 , 如图 4a 所示。其中 Cr_2O_3 主要分布在球状颗粒外表面, 与图 2a 试样 A 表面渗 Cr 层胞状形貌相一致。相对于凸起部位而言, 凹进部位以 Al_2O_3 为主, 其形成机制一方面来源于复合涂层外沉积层中固溶在 Cr 中的 Al; 另一方面来源于过渡层中 Fe_2AlCr 和 Al_8Cr_5 相, 可为表面钝化膜的形成提供 Al 原子。结合图 4a, 4d 和图 5a, 对试样 A(离子注 Al 和双辉渗 Cr 复合处理)的腐蚀机理进行分析。在电化学腐蚀的初期, 由于涂层中含有 Cr, 优先形成 Cr_2O_3 (或水合氧化物), 对腐蚀的发展起阻碍作用。随着电压进一步升高, 试样 A 表面由钝态转变为活性溶解, 腐蚀进一步发生。但是由于涂层的过渡层中含有耐腐蚀的 Fe_2AlCr 和 Al_8Cr_5 等化合物, 在一定程度上抑制了孔蚀的发展, 有效阻止阳离子向外流出, 阻止有害阴离子、氧化剂等从外部向内流入, 并及时修复自身表面钝化膜局部破裂区域, 因而试样 A 的阳极极化曲线(图 3a)中存在较长的一段钝化区。当电压过高而击穿钝化膜时, Cl⁻ 沿着涂层与基体界面处的 Cr_{23}C_6 发生严重晶间腐蚀, 故电流随电压迅速升高。

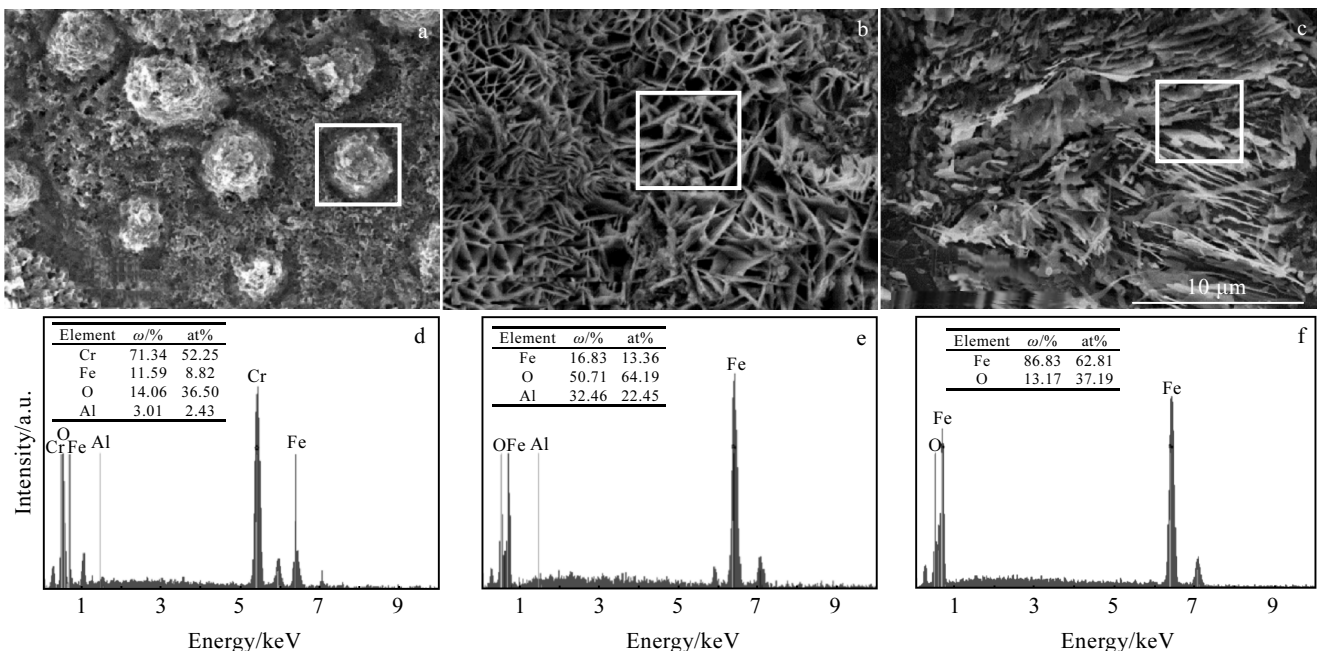


图 4 3 试样在 3.5%NaCl 溶液中经电化学腐蚀后的表面形貌和微区能谱分析

Fig.4 SEM images (a~c) and EDS spectra (d~f) of the corroded surface of the three samples after electrochemical corrosion in 3.5wt% NaCl solution: (a, d) sample A, (b, e) sample B, and (c, f) sample C

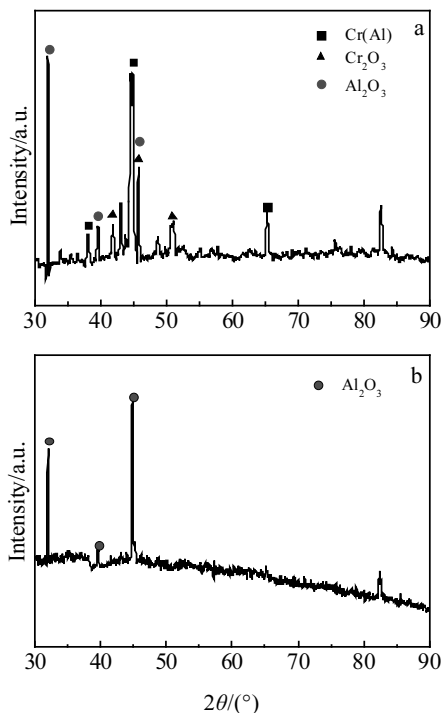


图 5 试样 A 和试样 B 经电化学腐蚀后表面的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of sample A (a) and sample B (b) after electrochemical corrosion

根据图 4b 的表面形貌, 结合微区能谱(图 4e)和 XRD 测试结果(图 5b)分析, 可知试样 B 经离子注 Al 处理后试样表面的钝化膜为 Al_2O_3 。其腐蚀机理是, 当溶液中的 Cl^- 离子向试样表面富集时, 在注 Al 层中类高斯态分布的 Al 原子首当其冲发生氧化反应, 形成 Al_2O_3 膜, 阻碍腐蚀发生。但由于离子注入原子数量有限, 其表面难以长时间维持致密钝化膜。故部分氧化膜破裂而呈活化状态的为阳极, 未受 Cl^- 离子破坏保持钝态的为阴极, 形成活化-钝化微区电池, 逐渐萌生为点蚀孔。随腐蚀进一步发生, Cl^- 离子随即向孔洞内迁移, 加速点蚀孔内金属的腐蚀。据 Feng 等人^[29]研究, 注入离子与基体原子的碰撞引入的辐照损伤, 会使注入层中晶体取向复杂, 且易形成纳米晶和非晶, 其可发挥一定的耐腐蚀功效; 加之注入层中还存在一定量的 Al_2O_3 (图 1d 中 XPS 表征所得), 可起封洞效应, 阻止腐蚀的进一步发生。由于以上两个原因的综合作用, 试样 B 的耐腐蚀性较基体而言有所提高, 且多次修复破损钝化膜, 这与图 3a 的阳极极化曲线中连续出现波折一致。当电压进一步升高至 -0.41 V 时, 注入层中 Al_2O_3 发生水解, 其反应方程式: $Al_2O_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 2e^-$, 造成试样 B 阳极极化电流密度迅速增大, 导致其钝化膜发生局部活性溶解, 造成 Cl^- 沿点蚀孔浸入基体, 最终使得试

样 B 发生全面腐蚀。

试样 C (基体 45#钢) 的腐蚀表面无致密钝化膜, 如图 4c, 4f 所示, 其腐蚀产物为疏松多孔的 Fe_2O_3 , 无法有效阻止 3.5%NaCl 腐蚀溶液的进一步渗入。因此, 在电化学腐蚀条件下, 对 45#钢造成严重腐蚀。

3 结 论

1) 采用 PII-DGPSM 复合技术制备 Al-Cr 涂层的结构可分为沉积层和过渡层, 沉积层以 $Cr(Al)$ 固溶体为主, 过渡层以 Fe_2AlCr 相为主, 外加少量的 Al_8Cr_5 和 $Cr_{23}C_6$ 相。

2) 采用复合技术制备 Al-Cr 涂层的耐腐蚀性最佳, 其耐腐蚀机理是: 外层渗 Cr 层形成致密 Cr_2O_3 钝化膜, 内部具有耐腐蚀性的 Fe_2AlCr 和 Al_8Cr_5 , 并提供 Al 源形成 Al_2O_3 钝化膜。

3) 采用 PII 技术制备注 Al 层的耐腐蚀性次之, 其耐腐蚀机理为: 涂层中含有少量的 Al_2O_3 以及呈正态分布的 Al, 在腐蚀液中形成具有一定自修复功能的 Al_2O_3 钝化膜, 起防腐蚀效果。

4) 对比分析 Al-Cr 复合层(试样 A)、单独注 Al 层(试样 B)和基体 45#钢(试样 C)在 3.5%NaCl 溶液中的耐电化学腐蚀性顺序为: $A > B > C$ 。

参考文献 References

[1] Li Shangyi(李尚诣). *Mining and Metallurgical Engineering* (矿冶工程)[J], 2006, 26(2): 1

[2] Zhu Xiangrong(朱相荣), Huang Guiqiao(黄桂桥), Lin Leyun(林乐耘) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报)[J], 2009, 25(3): 142

[3] Luo Xixi(罗西希), Yao Zhengjun(姚正军), Wei Dongbo(魏东博) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 676

[4] Xu Binshi(徐滨士), Liu Shican(刘世参). *New Technologies of Surface Engineering*(表面工程新技术)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 178

[5] Chan C W, Lee S, Smith G et al. *Applied Surface Science*[J], 2016, 367: 80

[6] Li X W, Zhang Q X, Guo Z et al. *RSC Advances*[J], 2015, 5(38): 29 639

[7] Gao Zhi(高志), Pan Hongliang(潘红良). *Surface Science and Engineering*(表面科学与工程)[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2006: 2

[8] Chen F, Zhou H, Yao B et al. *Surface & Coatings Technology* [J], 2007, 201(9-11): 4905

[9] Zhu X L, Yao Z J, Gu X D et al. *Transactions of Nonferrous*

- Metals Society of China*[J], 2009, 19(1): 143
- [10] Zhang Hanzhuo(张含卓), Li Jing(李晶), Ou Xuemei(欧雪梅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 2965
- [11] Cai W, Meng F N, Gao X Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 261: 411
- [12] Wang Kang(王康), Deng Aihong(邓爱红), Gong Min(龚敏) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(1): 70
- [13] Liang Chenghao(梁成浩), Wang Shuseng(王树森), Huang Naibao(黄乃宝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3045
- [14] Luo X, Yao Z, Zhang P *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 305: 259
- [15] Luo Xi, Yao Z, Zhang P *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(11): 3694
- [16] Huang Jun(黄俊), Wu Hongyan(吴红艳), Bi Qiang(毕强) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010(11): 79
- [17] Chico B, Martinez L, Pérez F J. *Applied Surface Science*[J], 2005, 243(1-4): 409
- [18] Ma Wei, Kim Jungeun, Otsuka Hideyuki *et al. Chemistry Letters*[J], 2011, 40(2): 159
- [19] Tao Xuwei(陶学伟), Wang Zhangzhong(王章忠), Zhang Xiaobo(章晓波) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016, 26(11): 2319
- [20] Luo X X, Yao Z J, Zhang P Z *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(9): 3938
- [21] Zhou L, Zhou W C, Su J B *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(7): 2691
- [22] Zhang M, Xu B J, Ling G. P. *Applied Surface Science*[J], 2015, 331: 1
- [23] Sancakoglu O, Ungan G, Celik E *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2015, 12(4): 830
- [24] Lachowicz M M, Haimann K, Lachowicz M B *et al. Materials Science-Poland*[J], 2012, 30(3): 217
- [25] Lu C E, Pu N W, Hou K H *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 282: 544
- [26] Ou Meiqiong(欧美琼), Liu Yang(刘扬), Zha Xiangdong(查向东) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(12): 1557
- [27] Huh J H, Kim S H, Chu J H *et al. Nanoscale*[J], 2014, 6(8): 4379
- [28] Wang S Q, Zhang D K, Hu N N *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(70): 66 087
- [29] Feng K, Cai X, Li Z G *et al. Materials Letters*[J], 2012, 68: 450

Corrosion Resistance of Al-Cr Composite Strengthening Layer on the Surface of 45[#] steel

Luo Xixi^{1,2}, Yao Zhengjun¹, Zhang Pingze¹, Zhou Keyin¹

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

(2. Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

Abstract: Aiming at improving the corrosion resistance of 45[#] steel used in maritime works, Al-Cr composite strengthening layer was deposited on the surface of 45[#] steel via a composite technique of plasma ion implantation (PII) and double glow plasma surface metallurgy (DGPSM). The element distribution and phase structure of the Al-Cr composite strengthening layer were investigated via X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the corrosion resistance and corrosion mechanisms of the Al-Cr composite strengthening layer, Al implanted layer and 45[#] steel in 3.5 wt% NaCl solution. The results show that the Al-Cr composite strengthening layer reveals the best corrosion resistance. Cr₂O₃ and Al₂O₃ form on the surface of the Al-Cr composite strengthening layer as a passive film, and they hinder the corrosion of Cl⁻ effectively together with the inner Fe₂AlCr and Al₈Cr₅ phases which have excellent corrosion resistance. The Al implanted layer exhibits moderate corrosion resistance due to the formation of Al₂O₃ passive film. The substrate of 45[#] steel shows the worst corrosion resistance.

Key words: plasma ion implantation; double glow plasma surface metallurgy; composite strengthening layer; corrosion resistance

Corresponding author: Yao Zhengjun, Ph. D., Professor, College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, P. R. China, Tel: 0086-25-84891921, E-mail: yaozj@nuaa.edu.cn