

应用技术

微弧氧化技术在铝、镁及其合金海洋环境防腐蚀中的应用

房爱存, 解光胜

(哈尔滨工程大学 船舶装备科技有限公司, 上海 201615)

[摘要] 分析了海洋腐蚀的特点,对比了微弧氧化膜与几种常用防护膜层的形貌和耐蚀性,研究了微弧氧化膜的绝缘性能及其经喷漆、电泳后的耐蚀性能。结果表明:通过微弧氧化在铝、镁及其合金表面生成具有陶瓷组织的氧化膜,然后进行喷涂或电泳处理,可有效防止点蚀、缝隙腐蚀及电偶腐蚀的发生,是海洋环境中铝、镁合金防腐蚀的一条新途径。

[关键词] 防腐蚀;微弧氧化;封孔;复合膜

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0054-04

Application of Micro-arc Oxidation Technology in Aluminum, Magnesium and Its Alloys against Corrosion in the Marine Environment

FANG Ai-cun, XIE Guang-sheng

(Ship Equipment Technology Co., LTD, Haerbin Engineering University, Shanghai 201615, China)

[Abstract] The characteristics of marine corrosion were analyzed, the morphology and corrosion resistance of micro-arc oxidation film and several common protective film were compared, the insulation property of micro-arc oxidation film and corrosion resistance after painting and electrophoresis were studied. The results show that: the oxide film with ceramic is formed on the surface of aluminum, magnesium and its alloys by micro-arc oxidation and then it is treated by spraying or electrophoresis process, which can effectively prevent pitting, crevice corrosion and galvanic corrosion occurs. It is a new way to prevent the corrosion of aluminum and magnesium alloy in the marine environment.

[Key words] anti-corrosion; micro-arc oxidation; sealing; composite membrane

铝、镁及其合金等轻金属具有质轻、比强度和比刚度高、塑性良好的优点,在机械、航空航天、舰船等国防领域占有重要地位,是轻量化武器装备的必选材料。铝、镁的化学性质活泼,在潮湿的陆地及海洋盐雾环境中常发生严重腐蚀。国内外传统的腐蚀防护方法有化学氧化、阳极氧化、喷涂、电镀、电泳等。采用这些方法进行防护的铝、镁合金,在我国北方陆地干燥的气候条件下尚能满足服役要求,但在我国南方潮湿的陆地和海洋环境中常常发生腐蚀破坏。

进入 21 世纪以来,轻金属的加工利用获得了飞速发展,铝、镁及其合金在机械、汽车、军工等领域的应用日益增加。作为一种新兴的结构材料,铝、镁及其合金在潮湿的陆地及海洋“三高”(高湿、高热、高盐雾)环境

中的腐蚀防护成为业界工程技术人员亟待解决的课题。

1 海洋腐蚀的特点

在海洋环境中,铝、镁及其合金最常见的腐蚀为点蚀、缝隙腐蚀和电偶腐蚀。

盐雾、大气污染物,金属表面的钝化膜或涂层破损,加工过程中的材料偏析、砂眼、气孔等,都是引起点蚀(见图 1)的因素。点蚀虽然造成的失重不大,但由于阳极面积很小,所以腐蚀速率很快,严重时可能造成设备穿孔,危险性很大。此外,点蚀还会使晶间腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳等加剧,在很多情况下,点蚀是这些类型腐蚀的根源。

[收稿日期] 2011-10-21; **[修回日期]** 2011-11-10

[基金项目] 国家科技支撑计划(2011BAE22B05)

[作者简介] 房爱存(1956—),男,山东人,教授,主要研究方向为轻金属的腐蚀防护及工程设计。

缝隙腐蚀主要发生在金属与金属或金属与非金属之间的螺接、搭接、铆接等接触狭缝中,当缝隙内积存液体,形成了浓差电池,局部腐蚀就产生(见图 2)。产生缝隙腐蚀的主要原因是设计不合理,其次,海洋污损生物(如藤壶或软体动物)栖居等也会导致缝隙腐蚀。丝状腐蚀是缝隙腐蚀的特殊情况,常发生在非金属涂层下面的金属表面,是海洋环境中经常发生的一种腐蚀现象。其主要原因是在潮湿的大气或海洋盐雾环境中,涂层表面会凝结水分,并渗透过涂层,与基体接触,从而构成腐蚀电池,形成丝状腐蚀(见图 3)。

电偶腐蚀是两种不同金属相连接发生的腐蚀,如螺栓、铆钉(见图 4)等,其腐蚀的程度主要取决于两种金属在海水中的电极电位差及相对面积比。

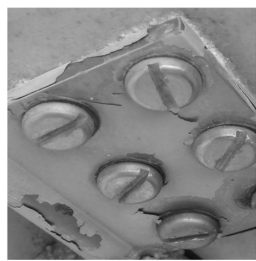
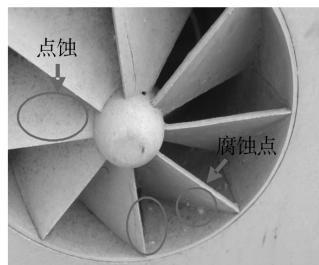


图 1 滤清器的点蚀

图 2 缝隙腐蚀

Fig. 1 Pitting corrosion of filter

Fig. 2 Crevice corrosion

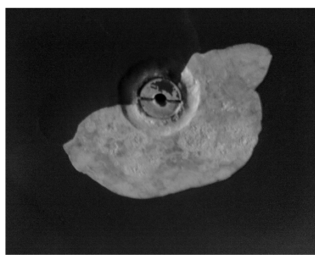
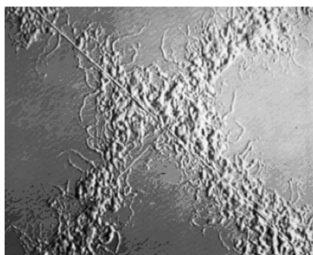


图 3 飞机蒙皮的丝状腐蚀
Fig. 3 Filiform corrosion
of aircraft skin

图 4 铝合金船体的电偶腐蚀
Fig. 4 The galvanic corrosion
of aluminum hull

2 常见的腐蚀防护方法

发生腐蚀有内在和外在两种因素。解决腐蚀的通常方法是,内在改善金属材料的耐蚀性能,如提高镁的纯度,外在改变金属材料的表面状态或使用环境。一般来讲,金属材料要考虑综合机械性能,相互兼顾的难度大、成本高,改变使用环境也较困难,而涂层防护是最有效、最经济、应用最普遍的方法。目前,铝及其合金的海洋腐蚀防护普遍使用非金属保护层,即先预置一层很薄的阳极氧化和铬酸盐转化膜层^[1],然后涂覆底漆和面漆。镁合金由于未有有效的腐蚀防护方法,在海洋环境中少有使用。

然而在海洋三高条件下,传统的腐蚀防护方法已

捉襟见肘。原因是:涂层总有一定的透气性和渗透性^[2],不可能使金属与环境绝对隔绝,盐雾形成的液滴附着在涂层表面,在高湿、高热的条件下,渗透过涂层与基体接触,进而发生腐蚀;此外,涂层不仅能渗透水分,还能吸收水分而肿胀、软化,附着力下降,甚至起泡脱落。因此,探求与基体金属结合力强、耐老化、绝缘、无渗透性且制备工艺绿色、环保的阻隔膜,是解决腐蚀的根本途经。

3 微弧氧化复合涂层

微弧氧化复合涂层是指在铝、镁及其合金表面先生成一种陶瓷质氧化膜,再进行喷涂、电泳等处理。

3.1 微弧氧化膜的特性

3.1.1 膜层形貌对比

由图 5 和 6 可以看出:微弧氧化膜表面有大量圆形堆积物,有明显的烧结熔融痕迹,残留着大量类似火山口的约 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 的微孔^[3],且就微孔数量而言,镁合金多于铝合金;从截面看,微弧氧化膜与基体绵延起伏,渗透基体内部,氧化膜和基体之间没有明显的分界线,未见通孔。表面凹凸不平及多孔结构,有利于油漆等涂层的附着。从图 7 可以看出:阳极氧化膜表面较

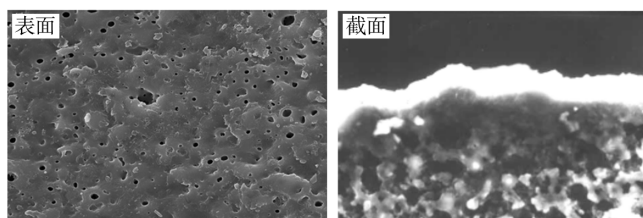


图 5 铝合金微弧氧化膜形貌

Fig. 5 Aluminum micro-arc oxidation film morphology

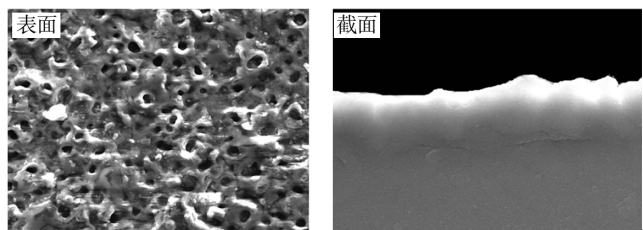


图 6 镁合金微弧氧化膜形貌

Fig. 6 magnesium alloy micro-arc oxidation film morphology

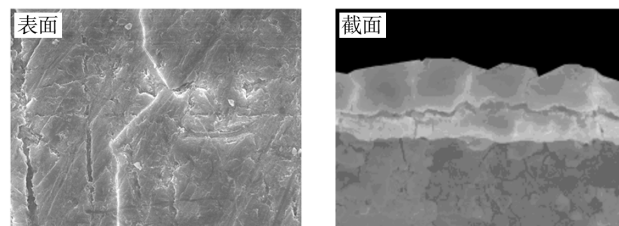


图 7 铝合金阳极氧化膜形貌

Fig. 7 Morphology of aluminum anodic oxide film

平整,存在裂纹,有等距离微孔且与基体相通,膜层与基体结合处清晰、平整,对油漆等涂层的附着力弱。

3.1.2 耐蚀性

1) 铝合金微弧氧化膜的耐蚀性

对比了阳极氧化试件和微弧氧化试件的耐盐雾性能,见表1。所用铝合金牌号为 ZL204A,氧化膜厚度为 20 μm,盐雾试验按 GB/T 10125 进行。盐雾试验结果表明,微弧氧化膜耐盐雾性能良好,而阳极氧化膜 8 h 内未发现腐蚀,24 h 后腐蚀逐渐加重,72 h 全面腐蚀。

表 1 盐雾试验结果对比

Tab.1 Salt spray test compared results

时间/h	阳极氧化试件	微弧氧化试件
4	无变化	无变化
6	无变化	无变化
8	无变化	无变化
24	白色锈迹,锈斑面积 30%~40%	无变化
48	白色小锈泡,锈斑面积 90%	无变化
72	白色锈泡,锈层面积 100%	无变化
96		无变化
144		无变化
168		无变化

按照 GB/T 15748,对 ZL204A/40Cr、热喷涂陶瓷 ZL204A/40Cr、硬质氧化 ZL204A/40Cr、微弧氧化 ZL204A/40Cr、微弧氧化 ZL204A/热喷涂陶瓷 40Cr、微弧氧化 ZL204A (35 μm)/1Cr17Ni2、微弧氧化 ZL204A(16 μm)/1Cr17Ni2 七组偶对进行电偶腐蚀试验,所得电流密度-时间曲线见图 8。

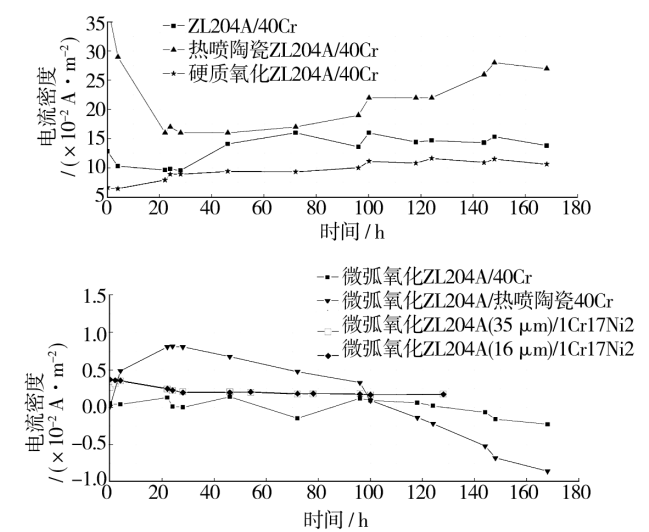


图 8 偶对的电流密度-时间曲线

Fig. 8 Even on the current density-time curve

由图 8 可见,ZL204A/40Cr、热喷陶瓷 ZL204A/40Cr、硬质氧化 ZL204A/40Cr 的电流密度曲线基本呈递增趋势,且电流密度较大;而其余四组偶对的电流密度曲线呈递减趋势,且电流密度很小。该试验结果表

明,微弧氧化层和热喷陶瓷层的绝缘性能良好,耐电偶腐蚀性能较好;硬质阳极氧化层的腐蚀电流较大,耐电偶腐蚀的性能也较差^[4]。

2) 镁合金微弧氧化膜的耐蚀性

在 ZM5 镁合金上制备不同厚度的微弧氧化膜,并进行中性盐雾试验,试验时间 864 h,结果见表 2。表 2 数据表明,864 h 后,各试件表面都出现了点蚀现象,膜层越厚,腐蚀点越少。

表 2 不同厚度膜层的耐蚀性结果

Tab.2 The results of corrosion resistance of film with different thickness

膜层厚度/μm	表面腐蚀点个数	腐蚀等级
6	37	9
10	30	9
15	14	9
20	9	9

3) 封孔对耐蚀性的影响

对封孔前后的微弧氧化镁合金试样进行盐雾试验,微弧氧化膜厚约 16 μm,结果见表 3。表 3 数据表明,鉴于微弧氧化膜的多孔性,封孔能大大提高其耐蚀性,这一点对于镁合金上的微弧氧化膜尤为重要。

表 3 微弧氧化膜封孔对耐蚀性的影响

Tab.3 The effect of the sealing of micro-arc oxidation film on the corrosion resistance

材料	表面处理	耐盐雾试验时间/h	腐蚀情况
AZ91D	微弧氧化	440	8 级
	微弧氧化+封孔	440	未出现腐蚀点
AM50A	微弧氧化	264	8 级
	微弧氧化+封孔	440	未出现腐蚀点
AM60B	微弧氧化	440	8 级
	微弧氧化+封孔	440	未出现腐蚀点

3.1.3 绝缘性能

用高阻计测量了 LY12 铝合金表面不同厚度膜层的表面电阻 R_s ,结果见表 4。可见,微弧氧化膜绝缘性能良好,随着膜层厚度的增加,表面电阻也有所增大。

表 4 绝缘电阻测量结果

Tab.4 Insulation resistance measurements

膜层厚度/μm	表面电阻 $R_s/(\times 10^{10} \Omega)$
5	1.3
10	2.3
15	3.4
20	9.0

3.1.4 综上分析结果

1) 微弧氧化陶瓷膜属原位生长,与基体的结合强度高。

2) 膜层表面存在凹凸不平及多微孔结构,可使涂

料渗透到微孔中,形成“抛锚效应”,增加涂层附着力。

3) 微弧氧化膜的耐蚀性远高于阳极氧化膜,且封孔后其耐蚀性能还会大大提高。

4) 微弧氧化膜有较高的绝缘性,使腐蚀原电池难以形成,可大大减缓涂层的腐蚀速率^[5]。

3.2 微弧氧化复合膜的制备方法

虽然微弧氧化膜具有良好的耐蚀性,但自身存在着较多的放电微孔,在海洋三高恶劣环境下,这些放电微孔会导致点蚀发生,因此氧化后的封孔对预防点蚀十分重要,采用喷涂、电泳或浸渍等方法可有效封闭这些放电微孔。

3.2.1 微弧氧化后喷漆

通过盐雾试验对比了微弧氧化+喷漆与化学氧化+喷漆的耐蚀性,基材为 ZM5 镁合金,喷漆均采用 H06-076 底漆+H04-140 磁漆。试样经盐雾试验 552 h 后的表面状态见图 9、图 10。



图 9 微弧氧化+喷漆
Fig. 9 Micro-arc oxidation + spray paint

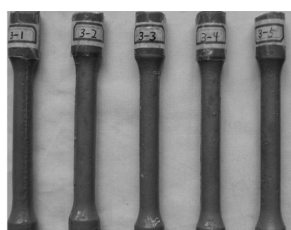


图 10 化学氧化+喷漆
Fig. 10 Chemical oxidation + spray paint

观察发现,采用微弧氧化+喷漆表面防护体系的试件,仅涂层色泽变暗,未发现任何腐蚀现象;化学氧化+喷漆的试件,涂层颜色变暗,表面出现点蚀,局部漆层剥落,腐蚀情况严重。结果表明:微弧氧化+喷漆防护体系的耐蚀性优于化学氧化+喷漆。

3.2.2 微弧氧化后电泳

试验表明,铝合金微弧氧化膜在 10 μm 以下适合电泳,镁合金则膜厚不受限制。

图 11 为直接电泳和微弧氧化+电泳所得膜层的截面形貌。可见,单一电泳层表面高低不平,与基体间的

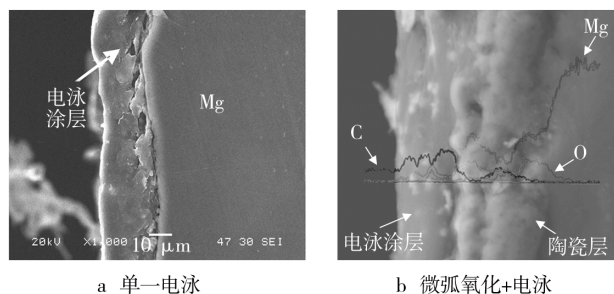


图 11 不同工艺所得膜层的截面形貌
Fig. 11 The cross-section morphology of the film formed by different process

界线分明,界面处有大量气孔,且电泳层与镁合金基体间存在较大缝隙^[6]。微弧氧化后进行电泳,陶瓷层微孔处的电绝缘性较差,电场强度大,电泳涂层优先在微孔处沉积。电泳层嵌入陶瓷层的微孔内,有效封闭了微孔,且使二者的结合力增大;而直接电泳时,基体不能提供与电泳层嵌合的多孔结构,膜层间的结合力较弱。

对镁合金微弧氧化层及微弧氧化+电泳涂层进行中性盐雾试验对比,结果见图 12。可见,单一微弧氧化层试验 100 h 后,表面出现了明显的腐蚀,300 h 后完全破坏;而微弧氧化+电泳复合处理的试样,800 h 后无明显失重,表明耐蚀性良好。

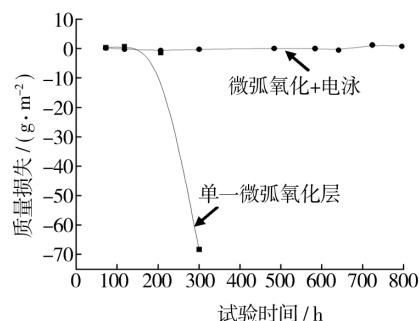


图 12 盐雾试验结果

Fig. 12 Results of salt spray test

4 结论

1) 微弧氧化+涂层复合膜,内层氧化膜原位生长,与基体呈冶金结合,外层有机涂层渗透至氧化膜的微孔中并与之相互嵌合,因此与基体的结合强度高。而且,内层氧化膜能阻隔表层腐蚀性液体的渗透,可有效防止点蚀、缝隙腐蚀的发生。此外,复合膜绝缘性能高,可有效阻止电偶腐蚀的发生。

2) 微弧氧化+涂层复合膜制备无需酸性、碱洗,绿色环保,工艺简单,综合成本低,是海洋三高条件下镁、铝及其合金防护的一条新途径。

[参 考 文 献]

- [1] 夏成宝. 飞机蒙皮表面铬盐氧化工艺研究[J]. 材料保护, 2000, 33(10): 49-50.
- [2] 郭清泉, 陈焕钦. 金属腐蚀与涂层防护[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(4): 36-39.
- [3] 魏同波. LY12 微弧氧化陶瓷膜的结构和性能[J]. 材料研究学报, 2004, 18(2): 12-15.
- [4] 马永明, 金涛, 冀相安. 船用离合器摩擦靴腐蚀故障分析与防护对策[J]. 船舶工程, 2006(1): 4-5.
- [5] 庄光山, 李丽. 金属表面涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [6] 杨巍, 蒋百灵. 镁合金微弧电泳复合膜层的微观结构和抗腐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2009(4): 423-425.