

镁合金的腐蚀与防护研究进展

李海燕¹, 李志生², 张世珍¹, 孙春龙¹, 王红¹

(1. 海洋化工研究院, 青岛 266071; 2. 海军 92323 部队, 青岛 266003)

摘要: 综述了镁合金的常见腐蚀类型, 简述了近年来镁合金表面防腐蚀处理的方法, 主要有化学转化法、阳极氧化、微弧氧化、有机涂层、金属涂层等; 并对镁合金表面处理的发展方向进行了探讨。

关键词: 镁合金; 腐蚀; 化学转化; 阳极氧化; 有机涂层

中图分类号: TG174.4; TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1005-748X(2010)11-0878-04

Corrosion and Protection Research of Magnesium Alloys

LI Hai-yan¹, LI Zhi-sheng², ZHANG Shi-zhen¹, SUN Chun-long¹, WANG Hong¹

(1. Marine Chemical Research Institute, Qingdao 266071, China; 2. Navy 92323 Unit, Qingdao 266003, China)

Abstract: Some common kinds of magnesium alloy corrosion are introduced. Methods for anti-corrosion of magnesium alloys are summarized, including chemical conversion, anodic oxidation, micro-arc oxidation, organic coating, metallic coating, etc. The research and development on the surface treatments of magnesium alloys are discussed.

Key words: magnesium alloy; corrosion; chemical conversion; anodic oxidation; organic coating

0 引言

镁合金作为工程应用中密度($1.76 \sim 1.84 \text{ g/cm}^3$)最低的金属结构材料^[1], 具有高比强度、高比模量、电磁屏蔽以及优异的铸造、切削加工性能和易回收等优点, 在汽车、电子、航空航天、国防等领域具有重要的应用价值和广阔的应用前景, 被誉为“21世纪绿色工程材料”^[2]。由于镁是一种电负性极强的金属, 标准电极电位为 -2.37 V , 在潮湿, CO_2 , SO_2 和 Cl^- 的环境里极易发生腐蚀。镁合金中杂质和合金元素的存在, 也容易产生电偶腐蚀、应力腐蚀开裂以及腐蚀疲劳, 大大限制了镁合金在工业、军工等领域的广泛应用, 使得镁合金作为结构材料的应用潜力与现实之间存在巨大反差。目前国内都加强了对镁合金腐蚀问题的研究, 希望通过有效的表面处理来提高镁合金表面的耐腐蚀能力, 使其能够在不同的领域得到更为广泛的应用^[3]。

1 镁合金的腐蚀

1.1 电化学腐蚀

收稿日期: 2010-02-16; 修訂日期: 2010-04-16

联系人: 李海燕, 工程师, haiyanlin78@163.com

镁合金很容易发生电偶腐蚀。常常可以看到与阴极相邻的镁合金出现严重的局部腐蚀, 阴极可能是外部与之相接触的其它金属, 也可能是镁合金内部第二相或杂质相, 它们与镁合金基体形成原电池, 诱发电极反应, 产生电化学腐蚀^[4]。

如果与氢的非平衡电位接近的金属(如 Fe、Ni 和 Cu 等)构成很大的阴极, 镁合金将发生严重的电偶腐蚀。而与那些具有较高的氢过电位的金属(如 Al、Zn 和 Cd 等)组成活化腐蚀电池, 镁合金的腐蚀相对小些。电化学腐蚀是镁合金腐蚀的主要方式。

1.2 应力腐蚀

镁合金的应力腐蚀开裂(Stress Corrosion Cracking 简称: SCC), 是拉应力与特定的介质联合作用引起的, 是较为普遍的现象。在一定的应力条件下, 镁合金在许多介质中都会发生 SCC。例如高纯镁与 Mg-2Mn 合金在 KHF_2 溶液中就会发生 SCC 而断裂; Mg-5Al 甚至在蒸馏水中都会发生 SCC。

发生应力腐蚀开裂的镁合金大部分表面一般未被腐蚀, 只能观察到一些细的裂纹穿入试样, 断口具有沿晶或穿晶开裂的脆断特征。从断口的形貌看, 穿晶断裂的裂纹扩展一般是不连续的, 有可能是机械开裂与电化学溶解交替主导着整个过程。而沿晶

断裂的裂纹扩展是连续的,其过程主要是电化学溶液过程,这与晶界上的微电偶电池有关,因为许多第二项主要分布于晶界上,它们很容易在晶界上与镁基体构成腐蚀微电偶。

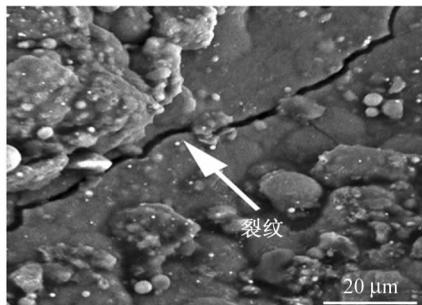


图 1 镁合金应力腐蚀开裂(SCC)

1.3 点蚀

镁是一种自然钝化的金属,当 Mg 在非氧化性介质中遇到 Cl^- 时,镁合金都有腐蚀开裂的倾向,在它的自腐蚀电位以上会发生点蚀。Mg 合金在中性或碱性盐溶液中会发生点蚀,重金属污染物也会加快镁合金的点蚀。点蚀的形成主要是由于晶界处的析氢及沿晶界处的基体优先腐蚀脱落。当 $\text{pH} > 10.2$ 时,镁合金表现出良好的抗应力腐蚀性能;在氟化物的溶液中,镁合金也有良好的抗应力腐蚀性能。在 Mg-Al 合金中点蚀坑是由沿 Mg-Al 网状结构选择性地腐蚀而形成的。典型的点腐蚀形貌如图 2 所示。

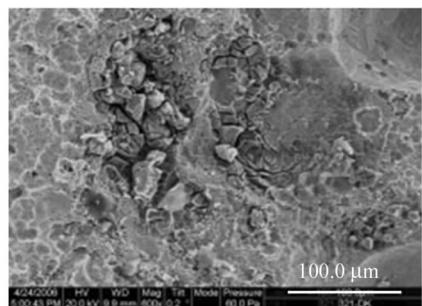


图 2 镁合金的点蚀形貌

1.4 丝状腐蚀

丝状腐蚀是由穿过晶界表面运动的活性腐蚀电池引起的,头部是阳极,尾部是阴极,丝状腐蚀一般发生在保护性涂层(如有机硅涂层)和阳极氧化层下面,没有涂层的纯 Mg 不会遭受丝状腐蚀,丝状腐蚀形貌如图 3 所示。

1.5 高温腐蚀

高温时镁在空气中极易氧化,纯镁的氧化动力学曲线由 440 °C 时的抛物线型变成 480 °C 时的直线

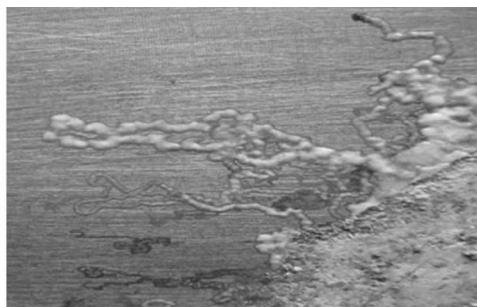


图 3 镁合金的丝状腐蚀

型,且在 500 °C 时直线斜率大,这说明氧化镁在高温下是无保护性的。对三元镁合金,随着温度增加,其腐蚀速率的增加要比纯镁相对静态的腐蚀速率高得多。这是由于三元合金中的少量杂质在高温下活性增加,但 Mg-RE 系具有较好的抗高温腐蚀能力。

2 镁合金腐蚀与防护现状

2.1 表面改性处理

2.1.1 化学表面处理

镁合金化学转化膜的防腐蚀效果优于自然氧化膜,且化学转化膜可提供较好的涂装基底^[5]。转化膜处理使镁合金表面更粗糙,有利于底漆与金属表面牢固结合。常用的几种化学表面处理方法如下:

(1) 铬酸盐处理 铬酸盐处理是一种比较成熟的化学表面处理方式。铬酸盐处理使金属表面转化成以铬酸盐为主的氧化膜,Cr 元素以 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 形式存在, Cr^{3+} 作为骨架,而 Cr^{6+} 具有自修复功能,所以该膜具有良好的耐腐蚀性能。铬酸盐膜防腐蚀的主要作用是:铬酸盐混合层在湿气和空气中起惰性的屏蔽作用;铬酸盐转化膜在受到磨损和机械破坏时能吸水膨胀,具有自身修复功能^[6]。

美国的 DOW 公司开发了一系列的镁合金铬转化处理工艺,对镁合金的表面耐蚀性有一定的提高。虽然含铬转化膜具有较好的防腐蚀效果,与涂层相结合后可在较高温度的环境中使用,但铬酸盐处理工艺中含有六价的铬离子,具有毒性,会污染环境,且废液的处理成本高,现已逐渐被其它的化学转化膜法所取代。

(2) 磷酸-高锰酸钾转化膜 磷酸-高锰酸钾处理方法主要是在镁合金表面形成以 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 为主,同时含有铝、锰等化合物的磷化膜。处理后所得的膜层为微孔结构且与基体结合牢固,并具有良好的吸附性、耐蚀性,可作为镁合金涂装中的底漆涂层使用。赵明^[7]等人对镁合金磷酸盐-高锰酸盐化学转化处理工艺进行了研究,发现 pH 值为 4、

K_2HPO_4 的浓度为 150 g/L、 $KMnO_4$ 的浓度为 40 g/L 的处理液能显著提高镁合金表面的耐腐蚀性能。但是磷酸盐处理的最大缺点是溶液消耗快,需要及时调整溶液的组成和酸度。对 AZ 系列镁合金磷酸盐转化处理的耐腐蚀性能和六价铬转换的效果相当,对纯镁的转化效果不理想。

(3) 其他化学转化膜 除了铬酸盐和磷酸盐转化膜外,还有稀土转化膜和锡酸盐转化膜等处理方法。爱尔兰学者在铈、镧、镨等稀土盐溶液中对 WE43 做钝化处理,发现在一定的阳极极化电位范围内,钝化处理过的试样比没处理试样的阳极溶解电流密度下降了 100 倍。但由于其转化膜具有微孔,随着浸泡时间的延长,耐蚀性会下降。霍宏伟采用碱性锡酸盐在 AZ91D 上得到了 Ni-P 转化膜,该膜层表面平整致密无缺陷,电化学测试结果表明 Ni-P 膜层具有良好的耐腐蚀性能。

镁合金的化学转化膜具有较好的耐腐蚀性,但膜薄对基体的保护作用较小,而且不具有装饰性,因此需要进行后续的涂装工艺。

2.1.2 阳极氧化处理

阳极氧化膜是一种特殊的化学转化膜,在一定的电压、电流作用下可以得到像陶瓷般硬的沉积膜,该膜具有一定程度的耐磨性和对镁基底的保护性,可以作为中等腐蚀气氛中的保护层^[8]。Dow 17 和 HAE 是镁合金常用的两种阳极氧化方法。阳极氧化膜多孔,内层是较薄的致密层,外层为较厚的多孔层,一般只作为涂装前处理,尚需要封闭处理^[9]。封孔材料可以用有机物如乙烯树脂、环氧树脂、环氧酚醛等,也可以用无机物如 Na_2SiO_3 、 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 、 NH_4HF_2 等。与其他膜层相比,阳极氧化膜耐磨及耐蚀性能好,滑动性、均匀性、粘附力、热性能及电性能优良,在汽车、航空、电气与电子工业使用量越来越多。

2.1.3 微弧氧化

微弧氧化是在阳极氧化的基础上,在金属表面原位生长陶瓷层的一种新型表面处理技术。微弧氧化是将铝、镁、钛等有色金属浸于一定的电解液中,进行高电压、大电流的阳极氧化处理,当极化电压超过某一临界值以后,表面生成的绝缘氧化膜被击穿,产生弧光放电,瞬间温度可达 2000 ℃,氧化膜在高温、高压作用下熔融,等离子弧消失以后,熔融物急速冷却形成陶瓷层。所形成的微弧氧化膜具有双层结构,内层为较薄的致密层,外层为较厚的多孔层。

微弧氧化装置较简单,电解液大多为碱性,对环境污染小,工艺流程简单且处理效率高,对材料的适用性宽。应用微弧氧化可以制备防腐蚀膜层、耐磨膜层、装饰膜层、电防护膜层、光学膜层、功能性膜层等^[10],在航空航天、汽车、机械、电子、纺织等领域得到了广泛应用。

2.1.4 电子束物理气相沉积(EB-PVD)

电子束气相沉积是以电子束为热源的涂层工艺,在真空状态下,利用具有高能量密度的电子束轰击靶材使之熔化、蒸发,并在基体上沉积形成涂层^[11]。表面沉积 MgO ,膜层厚度可达 1 mm,克服了自然氧化膜的多孔性缺陷,该结晶状低孔性膜具有较好的耐蚀性。通过控制离子束参数和添加其他合金元素可得到高结晶度、高强度的合金表面^[12]。

虽然 EB-PVD 技术对镁合金表面处理是一种较好的技术,但在实际应用上还存在一些问题。首先,该技术在真空状态进行,对设备要求极高;其次,对处理的镁合金基体部件形状有较大的限制,对于壳、凹面等形状零件处理困难;第三,该工艺难于大规模工业应用,生产的产品难于规模化^[13]。

2.2 表面涂层处理

2.2.1 有机涂层

大多数镁合金经过表面处理之后,都需要涂上一层有机物来加强保护,起到屏蔽、钝化缓蚀和电化学保护等作用。有关盐雾试验表明^[14],未加处理和分别经过铬化处理、阳极氧化处理的镁合金在涂覆树脂保护膜后,其耐蚀性得到了很大程度的提高,耐腐蚀时间可以达到 2000 h 以上。

有机涂层的种类有多种,镁合金可采用环氧树脂、聚氨酯以及橡胶等材料获得有机涂层防护膜,也可以通过把油、油脂、油漆、蜡和沥青涂覆在表面来获得一定程度的保护。其中环氧树脂涂层由于粘附力强、不浸润水、强度高而应用相对广泛。

有机涂层处理方法^[15]有液态涂料刷涂、喷涂、浸渍或电泳法涂装和粉末涂料、沸腾床法、喷粉法等。镁合金应用较多的是粉末静电喷涂法。澳大利亚的 Hilustre Coatings 有限公司开发的镁合金表面环氧树脂涂层工艺^[16],就是用静电喷涂法把环氧树脂粉末涂于镁合金工件表面,在 150~175 ℃温度范围内进行固化,形成有效的保护层。也可以在表面喷涂环氧树脂之后,再喷涂一层丙稀酸树脂,以进一步提高工件表面的耐蚀性和抗磨性。

有机涂层种类多,适应性广,工艺简单。但是所

得膜层比较薄(小于1 mm)、有孔隙、力学性能差,在强腐蚀介质、冲刷、冲击、高温下脱落,一般作为镁合金保护的辅助手段^[17]。因此,开发具有高强耐蚀性的涂层材料和相应的涂覆工艺,以使其与基体紧密结合也是有机涂层工艺一项重要的研究内容。

2.2.2 金属涂层

镁合金也可用金属涂层加以保护,通常采用化学镀的方法在其表面镀上金属。化学镀是将溶液中的金属阳离子还原为基态金属,并沉积于镀件表面形成保护层,反应中所需的电子由基体金属直接提供。化学镀最大的优点在于可以在形状复杂的样品,特别是在孔洞及深凹处可以获得厚度均匀的镀层。目前已应用于镁合金的化学镀层主要有Cu/Ni/Cr、Ni/Au和化学镀镍等^[18]。

化学镀镍是近年来应用广泛的一种化学镀方法,但是由于镁的电极电位较低,化学活性很高,过程中会大量析氢,镀层与基体结合力差,难于直接进行化学镀。镁合金化学镀镍后,再根据需要在其表面镀上耐蚀金属的方法已开始进入实际应用阶段,但是目前常使用的酸性镀液会腐蚀镁基体,并且镁与镀液中的阳离子发生反应减少了镀液的使用寿命^[19]。在大规模的工业生产中,化学镀镍溶液的稳定性不高,工艺条件不易控制,且镀耐蚀金属所使用的镀液中通常含有有害的氰化物。因此,研制一种非酸性、稳定性高、使用寿命长、无污染的化学镀技术是镁合金表面处理技术的一个重要发展方向^[20]。

另外,激光表面改性技术^[21]对基体的热影响小、适用材料较为广泛,可以细化表面晶粒、提高合金强度,也是一种重要的表面处理方法。表面渗层处理通过渗氮或渗铝处理,使合金强度大大提高,这种方法最大的优点在于对环境造成的污染小,因此具有重要的研究意义。

2.3 其他防护方法

2.3.1 高纯化

一般高纯的镁合金比纯度不高的镁合金具有更好的耐蚀性,提高镁合金的纯度是一种常用的提高镁合金耐腐蚀能力的手段。如果杂质含量不超过它们的容许极限时,镁合金的腐蚀速率很低,例如,AZ91和AM60在盐雾条件下的耐腐蚀性能比压力铸造的Al380(Al-4.5Cu2.5Si)和冷滚轧钢还要好。

2.3.2 添加合金元素

合金化是改变镁合金化学成分、相组成与微观结构的重要手段,是提高镁合金耐蚀性的重要途径。

从提高耐蚀性的角度看,合金化的目的是促进基相的耐蚀性和耐蚀阻挡相的生成与合理分布,以提高镁合金的耐蚀性^[22]。

2.3.3 快速凝固技术

快速凝固一般是将熔融的镁合金,在保护性气氛中,喷送到具有较高热容的低温金属模上,使熔融的镁合金急剧冷却凝固。当使用的低温金属模为一转轮时,可得到较薄的镁合金带,晶粒十分细小^[23];当镁合金的成分恰当时,甚至还能得到纳米晶或非晶;还可用高压的惰性气体将熔化的镁合金喷到低温金属腔内以得到块状的镁合金;此外,也可用溅射、气相沉积、激光处理等手段使熔融的镁合金急剧冷却来获得快速凝固的镁合金。快速凝固制成的镁合金,不仅可以提高材料的力学性能,而且也能增加其耐蚀性。

3 展望

随着科学的进步,现代工业化的发展,镁合金表面处理技术的先进和成熟程度、工艺的选择和搭配正确性、相关技术和化学品的研发及商品化等因素都将直接影响着镁合金产品的品质。此外,各种表面处理技术的研发还必须要考虑到技术的可操作性、涂层的性价比以及环保等因素。因此,加强镁合金表面处理技术的发展、深入研究保护膜形成的机理、进一步改善表面防护膜的性能以提高镁合金的耐蚀性,对推进镁合金材料的应用具有十分重要的现实意义和经济效益^[24]。

参考文献:

- [1] Angelini E, Grassini S, Plano S, et al. PECVD coatings for magnesium casting protection[J]. La Metallurgia Italiana, 2006;15—19.
- [2] 郑来苏. 铸造合金及其熔炼[M]. 西安:西北工业大学出版社,1994.
- [3] 王芬,康志新,李元元. 镁合金表面防腐蚀处理研究[J]. 钛工业进展,2007,24(1):21—24.
- [4] 霍宏伟,李瑛,王赫男,等. 镁合金的腐蚀与防护[J]. 材料导报,2001,15(7):25—27.
- [5] 侯彬. 镁合金防腐蚀表面处理研究进展[J]. 电子机械工程,2008,(24)4:42—44,60.
- [6] 钱建刚,李荻,郭宝兰. 镁合金化学转化膜[J]. 材料保护,2002,35(3):5—6.
- [7] 赵明,吴树森,罗吉荣,等. 镁合金磷酸盐-高锰酸盐化学转化处理工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2006,25(6):328—329.

(下转第895页)

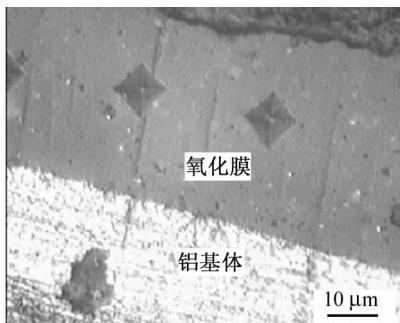


图2 添加n-SiC复合氧化膜截面扫描电镜形貌

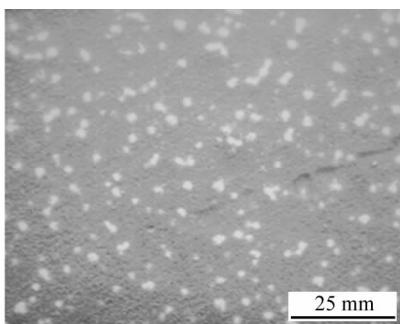


图3 添加n-SiC复合氧化膜表面扫描电镜形貌

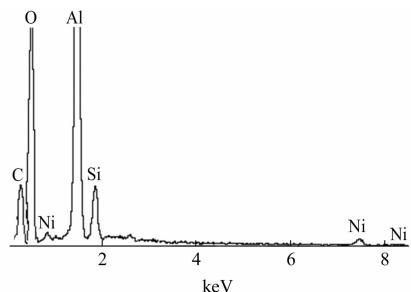


图4 添加n-SiC复合氧化膜的能谱图

3 结论

(1) 复合氧化膜表面均匀、平滑,死角部分也有氧化膜。n-SiC的加入可以获得耐磨、耐腐蚀的复合氧化膜。

(2) 采用正交试验对添加n-SiC的复合阳极氧化中具有代表性的四个因素进行了优化,得出的最佳工艺参数为:温度20℃,n-SiC粉末添加量20 mg/L,电流密度2 A/dm²,氧化总时间40 min。

(上接第881页)

- [8] 郭冠伟,苏铁健,谭成文,等.镁合金腐蚀与防护研究现状及进展[J].新技术新工艺,2007(9):69—72.
- [9] 张永君,廖景娱,段红萍,等.镁阳极氧化表面改性不同工艺及其成膜效果的比较[J].特种铸造及有色合金,2004(3):66—69.
- [10] Shigematsu M. Surface treatment of AZ91D magnesium alloy by aluminum diffusion coating[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000(190):473—475.
- [11] 张津,孙智富,叶宏.镁合金表面喷铝防腐蚀层的微观分析[J].材料保护,2003,36(6):17—18.
- [12] 梁永政,郝远,杨贵荣,等.镁合金AZ91D表面电弧喷涂铝工艺的研究[J].机械工程材料,2005,29(3):29—31.
- [13] 梁春林,刘宜汉,韩变华,等.镁合金表面处理研究现状及发展趋势[J].表面技术,2006,35(6):57—64.
- [14] 梁永政,郝远,张汉茹,等.镁合金表面技术的研究近况[J].铸造设备研究,2003(5):48—51.
- [15] 李宝东,申泽骥.镁合金铸件表面处理技术现状[J].材料保护,2002,35(4):1—3.
- [16] 郭洪飞,安茂忠.镁及镁合金电镀与化学镀[J].电镀与环保,2004,24(2):1—5.
- [17] Truong V T, Lai P K, Moore B T, et al. Corrosion

- protection of magnesium by electroactive polypyrrole/paint coatings[J]. Synthetic Metals, 2000(110):7—15.
- [18] 李肖丰,李全安,陈君,等.镁合金的腐蚀特性及耐蚀性研究[J].材料保护,2009,42(2):37—42.
- [19] 陈长军,张敏,张诗昌,等.镁合金表面耐磨涂层研究进展[J].材料导报,2009,23(11):493—495,516.
- [20] Yang G H, Lim C, Tan Y P, et al. Electroless deposition of nickel on fluoropolymers modified by surface graft copolymerization[J]. European Polymer Journal, 2002,38(2):2153—2160.
- [21] Dube D, Fiset M, Couture A. Characterization and performance of laser melted AZ91D and AM60B[J]. Materials Science and Engineering A, 2001,299:38—45.
- [22] 徐卫军,马颖,吕维玲,等.镁合金腐蚀的影响因素[J].腐蚀与防护,2007,28(4):163—166.
- [23] 黄海军,韩秋华,王瑞权,等.镁及镁合金研究动态与发展展望[J].中国铸造装备与技术,2010(1):1—5.
- [24] 蔡启舟,王立世,魏伯康.镁合金防蚀处理的研究现状及动向[J].特种铸造及有色合金,2003(3):33—35.