

Mg合金的防蚀处理

刘新宽 向阳辉 王渠东 丁文江

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 上海 200030)

摘要 综述了Mg合金的防蚀处理方法,重点论述了涂层处理的研究进展.

关键词 Mg合金 腐蚀防护 涂层

中图分类号 TG174.44 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)04-0211-03

CORROSION CONTROL TECHNOLOGIES FOR MAGNESIUM ALLOYS

LIU Xinkuan, XIANG Yanghui, WANG Qudong, DING Wenjiang

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

ABSTRACT The progress in corrosion control measures for magnesium alloys is reviewed in this paper. These technologies include purification, coatings, rapidly solidification and surface modification. The characteristics of each technology, especially coatings, is analyzed.

KEY WORDS magnesium alloys, corrosion control, coating

Mg合金是实际应用中最轻的金属结构材料,具有比重轻,比强度和比刚度高,阻尼性、切削性、铸造性能好等优点,在汽车工业、航天航空工业、电子器件等领域正得到日益广泛的应用,近年来其使用量以20%的速度增长.Mg在地球资源中处于第八位,但作为结构材料,其耐蚀性差是制约其大量使用的主要原因^[1].随着近年来冶金技术、焊接技术的进步以及表面处理技术的发展,Mg的腐蚀防护问题已取得很大的进展.

1 提高纯度

冶金因素影响Mg合金的耐蚀性,主要表现在杂质元素对Mg合金的耐蚀性的影响.可分为三类^[1,2]:一类是在含量不超过5%时,对Mg合金的耐蚀性影响不大,如Na、Al、Si、Pb、Sn、Mn等;另一类使Mg合金的耐蚀性稍差,这类元素主要有Zn、Ca、Ag、Cd等;第三类即使合金中含量极少(<0.02%),也会使Mg合金的腐蚀速度极大的增加,主要有Fe、Ni、Cu、Co等.因此,为提高Mg合金的耐蚀性,可以提高Mg合金的纯度,主要是将Mg合金中的Fe、Ni、Cu、Co的含量降低到临界值以下^[3].现在的电解法已经能生产高纯度的Mg,如高纯度

的AZ91E用盐雾实验得到的耐蚀性好于Al合金SAE380以及冷轧钢^[4].

2 Mg合金的表面涂覆处理

由于Mg合金的化学活性很高,单从提高纯度来提高Mg合金耐蚀性作用有限,更为常用和有效的方法是用表面涂覆处理方法.常用的Mg合金表面处理涂层有:化学转化膜,阳极氧化膜,有机物涂层,金属涂层以及其它不常用的表面处理膜.

2.1 化学转化膜

Mg合金的化学转化膜被广泛的用做涂漆的底层,主要对于装运和储存时起保护作用.这些涂层很薄,加热温度<260℃.对化学转化膜的耐蚀性研究表明,化学转化膜只能减缓腐蚀速度,并不能有效防止腐蚀.表1列出了Mg合金两种典型的铬酸盐膜和磷酸盐膜的处理工艺.

Mg合金的化学转化膜处理工艺,已成为国家标准,现在研究主要在两个方向,一是开发新的化学转化膜^[6-8],如近来报道的Mn型化学转化膜^[6],无Cr型化学转化膜^[7]以及用于Mg-Li合金的化学转化膜^[8].另一个方向是生成机理研究^[9].尽管化学转化膜在工业上已大量使用,但很多是凭经验办事,因而需要进行如膜的生长机制、显微结构以及表面组成等基础研究.

2.2 阳极氧化膜

收到初稿:2000-01-15;收到修改稿:2000-03-29

作者简介:刘新宽,男,1970年生,博士.

Tel:021-62932549 E-mail:xinkuanliu@yahoo.com

Table 1 Compositions and procedures for conversion coatings

Name	Composition	Procedures
Ammonium phosphate	120g/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 30g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15g/L 30% NH_3	Immerse 1.5 ~ 2 min at 20°C. Neutralize by immersing in 120g/L NaOH at 70°C ~ 90°C for 1 ~ 2 min.
Chrome pickle	180g/L $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 190ml/L 65% HNO_3	Immerse 0.5 ~ 2 min at 20 ~ 40°C, Hold parts 5 sec above tank before cold - water rinsing.

Table 2 Baths and procedures for anodic coatings

Name	Composition	Procedures
HAE	165 g/L KOH 35 g/L Na_3PO_4 35 g/L KF 35 g/L $\text{Al}(\text{OH})_3$ 20 g/L K_2MnO_4	Use alternating current with a current density of 1.5 ~ 2.5 A/dm^2 . Maintain bath temperature below 20°C. For the thin coating, run for 7 ~ 10 min at 65 ~ 70 volts, for the thick coating, run for 60 ~ 90 min at 80 ~ 90 volts.
Dow17	225 ~ 450 g/L NH_4HF_2 50 ~ 125 g/L $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50 ~ 110 ml/L 85% H_3PO_4	Use alternating current with a current density of 0.5 ~ 5 A/dm^2 . Maintain bath temperature below 70 ~ 80°C. For the thin coating, run for 4 ~ 5 min at 65 ~ 70 volts, for the thick coating, run for 25 min at 90 ~ 100 volts.

在一定的电压电流作用下进行阳极氧化处理后可得到比化学转化膜厚而坚固的涂层, 可以作为中等腐蚀气氛中的保护层. 阳极氧化膜多孔, 一般只作为涂装前处理, 尚需要封闭处理.

Mg 合金阳极氧化处理按照氧化液的成分可分为酸性溶液和碱性溶液两种. 酸性溶液以 Dow17 氧化液为代表, 处理温度高, 约为 80°C. 而碱性溶液以 HAE 氧化液为代表, 其处理温度低, 约为 30°C, 克服了酸性液的缺点, 溶液稳定. 表 2 列出了两种典型阳极氧化处理工艺^[5].

Mg 合金阳极氧化研究主要集中在氧化液的改进与开发^[10~17], 膜的组成和结构及其耐蚀性^[18~22].

氧化液的改进是在 Dow17 和 HAE 基础上进行. 千正明^[10]研究了 Dow17 氧化液中 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的作用, 发现它使氧化膜显著变厚, 并使氧化膜中形成了 Cr_2O_3 及 MgCr_2O_4 复合氧化物; 佐藤文博^[11]在此基础上, 研究了添加 $\text{Al}_2(\text{SO})_3$ 的作用, 发现添加 $\text{Al}_2(\text{SO})_3$, 使得阳极氧化处理后腐蚀速度降低, 而且, 还大大抑制了电偶腐蚀的发生; 高谷松文^[12]研究了 HAE 氧化液中各成分的作用, 发现只要 KOH 单独存在就能得到完整的阳极氧化膜, Al

$(\text{OH})_3$ 和 Na_3PO_4 添加后, 其氧化特性与 KOH 氧化液的氧化特性相似, KF 的作用是显著减小氧化膜的钝化电流; Barton^[13]研究了电解质对阳极氧化膜的影响, 发现 Al 酸盐, 四硼酸盐主要影响阳极氧化膜的膜厚和结构, 其它的电解质如 F^- 、 PO_4^{3-} 影响膜的颜色, 透明度以及均匀性等. 荷见昭夫^[14]用 Na_2AlO_4 溶液作氧化液, 发现经阳极氧化处理后, 表面形成了结晶 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膜, 煮沸后转变为勃姆石, 体积膨胀, 膜的气孔率下降, 有效地起到了封闭作用; Bartak^[15]则开发了一种全新的工艺, 使 Mg 合金表面沉积了一层致密的 SiO_2 层, 效果优于普通阳极氧化膜. Sharma^[16]开发了一种用于 Mg - Li 合金的黑色氧化膜, 不但有保护作用, 也可作为太阳能选择膜. 我国的薛文斌等^[17]开发了 Mg 合金的微弧氧化工艺, 使得多孔的阳极氧化膜变为致密的陶瓷膜.

处理工艺对阳极氧化膜的构成影响很大. HAE 工艺形成的氧化膜主要是 MgO 、 MgAlO_4 和尖晶石混合膜, 而 Dow17 工艺形成的膜主要是 Cr_2O_3 、 MgCr_2O_4 及 MgFPO_4 构成的复合膜.

阳极氧化膜的耐蚀性研究主要集中在环境如腐蚀介质、温度、湿度、沉淀、阳光、紫外线、离子浓度等以及封孔处理对膜耐蚀性的影响^[18~22], 研究表明, 阳极氧化膜的耐蚀性优于化学转化膜的耐蚀性, 但如不进行封闭处理, 其耐蚀性还不如 Mg 合金化学转化膜.

2.3 有机物涂层^[23]

有机物涂层有很多种, 如油或油脂就可短时间保护 Mg 合金, 油漆和蜡也是常用的防蚀涂层. 环氧树脂涂层由于粘附力强, 不浸润水, 强度高而获得了广泛的应用. 使用乙烯树脂、聚氨脂等的效果也令人满意.

2.4 金属涂层及其它特殊涂层

Mg 合金也可用金属涂层加以保护. 金属涂层可使用电镀、化学镀或热喷涂方法获得. 电镀涂层可选用 Cu、Ni - Cr - Cu 涂层. 化学镀膜通常是 Ni - P 涂层.

Mg 合金表面电镀或化学镀是很困难的, 其原因是: (1) Mg 合金十分活泼, MgO 会在合金表面迅速形成, 妨碍了沉积的金属与基底形成金属 - 金属键; (2) Mg 在普通的溶液中与其它金属离子置换反应十分强烈, 而这一置换层通常是松散无结合力的; (3) 第二相如稀土相、 γ 相有不同的电化学特性, 可能导致沉积不均匀; (4) 难以得到满意的铸件, 基底表面的孔隙和夹杂可能成为镀层孔隙的来源; (5) 由于镀层的标准电位远大于 Mg 合金基体, 所以镀层

必须保证无孔, 否则任何一处通孔都会由于大的腐蚀电流而产生严重的电化学腐蚀, 这可能比不镀的情况更糟。

关于 Mg 合金表面电镀或化学镀, 目前有 ASTM 的推荐方法^[24], 标准为 Dow 公司开发的浸 Zn 法工艺. 主要流程为: 表面处理、活化、浸 Zn、镀 Cu、电镀或化学镀, 其特点是预处理采用了浸 Zn 和氰化镀 Cu. 在此基础上, 已不断的进行了改进, 如 Olsen^[25]提出的 N-H 工艺, Dennis^[26]提出的 WCM 工艺. 但这些工艺存在着很多缺点, 如工艺复杂, 氰化物的处理麻烦等, 为克服这些缺点, 开发出了直接化学镀 Ni 方法^[27], 研究认为无浸 Zn 工艺得到的镀层优于 Dow 工艺得到的镀层, 但对此结果, 也有人持谨慎态度^[28]. 我国的戴长松等也设计了新的工艺化学镀 Ni, 得到了耐蚀性很好的 Ni-P 合金涂层, 盐雾实验时首次出现腐蚀的时间在 500h 以上^[29].

还有人用电沉积方法在 Mg 合金上沉积 Au^[30]、Ag^[31]膜. 三野正人采用 HIP 方法^[32], 在 Mg 合金上包覆上一层 Al, 再进行 HIP 处理, 得到无空洞且结合牢固的涂层, 解决了 Mg 合金的耐蚀性, 已用于卫星搭载件的防护.

Mg 合金特殊涂层包括橡胶和陶瓷涂层. 如 Reiners^[33]采用 PVD 方法在 Mg 合金表面沉积 TiN 膜, 达到耐蚀耐磨的目的.

3 快速凝固和表面改性

快速凝固技术可有效的提高 Mg 合金的耐蚀性. 快速凝固法提高 Mg 合金的耐蚀性的原因主要有两个方面: 一个是快速凝固法提高了合金的固溶度, 使得新相形成和合金成分范围扩大成为可能, 原来有害元素可在无害或少害位置存在, 从而减缓腐蚀, 另一方面, 快速凝固使得成分均匀, 从而抑制了局部腐蚀. 对快速凝固两元系 Mg 合金, Al 元素可减缓腐蚀速度, 其它元素如 Li、Zn 等则没有防蚀效果. Hehmann^[34]测得了快速凝固 Mg 合金的腐蚀速度, 其腐蚀速度降低了至少两个数量级, 点蚀电位也大大提高. 在经受应力腐蚀时, 快速凝固的 Mg 合金的再钝化速度和钝化膜的完整性也大大高于普通铸造 Mg 合金. 最近, Miller^[35]采用了磁控溅射沉积法也得到了非平衡组织, 对 Mg 合金的耐蚀性作用与快速凝固处理相似.

为提高 Mg 合金的耐蚀性, 曾尝试用离子注入、激光退火等表面改性的方法. 离子注入法是一种较新的表面改性方法, 通过往金属表面注入耐蚀性好

的 Al、Cr、Cu 等元素, 可大幅度提高合金的耐蚀性. Akavipats^[36]研究了 Mg 合金表面注入 Fe⁺ 后的腐蚀特性, 发现表面改性后 Mg 合金的腐蚀电位大幅度正移, 如注入剂量为 10^{17} Fe⁺/cm² 时, AZ91C 开路电位正移 0.6 V, 而且腐蚀电流至少减少一个数量级. Nakatsugawa^[37]研究了离子注入 N⁺ 对 Mg 合金耐蚀性的影响, 在注入剂量为 10^{16} N⁺/cm² 时才能起到耐蚀作用, 注入剂量为 5×10^{16} N⁺/cm² 时, 腐蚀速度最小. 但离子注入方式只能是直线, 处理工件形状受到很大限制. 另外, 还需在工艺经济性上开展研究以降低成本.

激光退火法是利用激光的能量快速加热工件并快速冷却来达到表面改性的目的, 实质上也是一种快速凝固处理方式. 激光处理能在表面得到很细小的组织, 且使成分很均匀, 是改善 Mg 合金的耐蚀性的有效方法^[38]. 但缺点是由于处理维数限制, 因而必须与其它加工过程相结合.

4 小结

不同的表面处理方法, 对提高 Mg 合金的耐蚀性的作用不同, 而 Mg 合金应用的场合不同, 对 Mg 合金耐蚀性的要求也不同. 因此应根据不同的耐蚀性要求, 采取相应的处理方法.

参考文献:

- [1] 美国金属学会. 金属手册. 第九版, 第二卷. 北京: 机械工业出版社, 1994
- [2] 朱祖芳. 有色金属的耐蚀性及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1995
- [3] Hillis J E, Reichel K N. High purity magnesium AM60 alloy: the critical contaminant limits and the salt water corrosion performance. In SAE Seriece, 1985
- [4] Lyon P. Developments in magnesium - based materials and processes. Trans ASME J Eng Gas Power, 1993, 115(1): 193
- [5] Busk R S. Magnesium products design. N Y: Marcel Dekker Inc. 1987
- [6] 高谷松文. 轻金属, 1995, 45(12): 713
- [7] Gonzalez - Nunez M A, Nunez - Lopez C A, Skeldon P, et al. Corrosion Science, 1995, 37(11): 1763
- [8] Sharma A K. Metal Finishing, 1989, 87(2): 73
- [9] One S, Osaka T, Asami K, et al. Corrosion Reviews, 1998, 16(1-2): 175
- [10] 千正男, 高谷松文, 松永正久. 轻金属, 1989, 39(4): 300
- [11] 佐藤文博, 浅川义彦. 轻金属, 1994, 44(2): 104
- [12] 高谷松文. 轻金属, 1987, 37(9): 581
- [13] Barton T F, Johnson C B. Plating Surface Finishing, 1995, 82(5): 138
- [14] 荷见昭夫, 系井康彦, 佐藤荣一. 轻金属, 1980, 30(8): 437
- [15] Bartak D E, Schleisman T D, Woosey E R. Electrodeposition and characteristics of a silicon - oxide coating for magnesium alloys. In 48th world magnesium conf, 1991, 55

(上接 213 页)

- [16] Sharma A K, Uma Rani R, Malek A, et al. *Metal Finishing*, 1996, 94(4):26
- [17] 薛文斌. *材料科学与工艺*, 1997, 52(3):89
- [18] Umehara H, Takaya M, Itoh T, et al. *Light Metal*, 1995, 45(5):267
- [19] Zozulin A J, Bartak D E. *Metal Finishing*, 1994, 92(3):39
- [20] Sato F, Asakawa Y, Nakayama T, et al. *Light Metal(Jap)*, 1992, 42(12):752
- [21] Takaya M, Itoh T, Umehara H. *Light Metal(Jap)*, 1992, 42(12):784
- [22] 佐藤文博, 浅川义彦, 中山武典. *轻金属*, 1993, 43(2):65
- [23] Makar G L, Kruger J. . *Inter Mater Rew*, 1993, 38(3):138
- [24] ASTM B480-88
- [25] Olsen A L. Euro Patent, 0030305
- [26] Dennis J K, Wan M K, Wake S. *Transaction of Institute of Metal Finishing*, 1985, 63(2)74
- [27] 柴田光男. *表面技术*, 1997, 48(4):413
- [28] Crotty D, Staineaker C, Durkin B. *Products Fin*, 1996, 1:44
- [29] 戴长松, 吴宜勇, 王殿龙. *兵器材料科学与工程*, 1997, 20(4):35
- [30] Sharma A K, Narayanamurthy H, Bhojaraj H, et al. *Metal Finishing*, 1993, 91(3):34
- [31] Craft W H, Helmke G E. *Metal Fin.*, 1965, 3:50
- [32] 三野正人. *表面技术*, 1991, 42(8):811
- [33] Reiners G, Griepentrog M. *Surface & Coating Technology*, 1995, 76-77(1-3):809
- [34] Hehmann F, Sommer F, Jones H, et al. *J. Mater. Sci*, 1989, 24(7):2369
- [35] Miller P L. *Corrosion*, 1993, 49(12):947
- [36] Akavipat S, Hale E B, Habermann, C E. *Mater. Sci. Eng*, 1985, 69(2):311
- [37] Nakatsugawa I, Martin R, Knystautas E J. *Corrosion*, 1996, 52(12):921
- [38] Shibaev V V. *Protection of Metal*, 1991, 26(5):606