

海洋工程用结构铝合金无铬化学转化膜 耐腐蚀及涂装配套性能

刘 斌

(海军装备研究院, 北京 100161)

摘 要: 为改善服役于海洋环境下的结构铝合金的耐腐蚀性及其与底漆的配套性能, 在两种典型海洋工程用结构铝合金(5083-H116 和 6061-T6)基体上制备了一种无铬钛/锆基化学转化膜——Alum-nanoceramic coating。采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对膜层形貌及组成进行了表征, 通过动电位极化曲线和电化学阻抗谱研究了膜层的电化学性能, 利用中性盐雾试验及胶带剥离试验分别对膜层耐蚀性及其与环氧厚浆底漆的配套性进行了考察。结果表明: 5083 和 6061 铝合金 Alum-nanoceramic 无铬化学转化膜中性盐雾试验白锈面积达到 5% 所需时间分别为 240 h 和 168 h; 5083 铝合金 Alum-nanoceramic 膜层比后者显示出更好的与环氧厚浆底漆的配套性能。

关键词: 无铬化学转化; 铝合金; 海洋工程; 耐腐蚀; 涂装配套

中图分类号: TG174.44; TG172.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)02-0038-08

Corrosion Resistant and Paint Match Performance of Non-chromium Chemical Conversion Coating for Structural Aluminum Alloys Served in Marine Engineering

LIU Bin

(Naval Academy of Armament, Beijing 100161)

Abstract: The alum-nanoceramic coating, a novel Ti/Zr-based non-chromium/phosphate chemical conversion coating, was made on two typical structural aluminum alloys used in marine environment: 5083-H116 and 6061-T6, to improve the corrosion resistance and paint match abilities of structural aluminum alloys served in the marine engineering. The scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to characterize coating morphologies and components. The electrochemical characterization was carried out by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Neutral salt spray test and crosshatch tape test were used to evaluate the corrosion resistance and paint match ability combined with the high build epoxy primer. The test results show that the appearance time of the white rust less than 5% of the total area is more than 240 h for the AA 5083 alloy after alum-nanoceramic treatment, and 168 h for AA 6061 alloy, respectively. Meanwhile, the primer match ability of AA 5083 alloy on the alum-nanoceramic coating reveals better than that of AA 6061 alloy.

Key words: non-chromium chemical conversion; aluminum alloy; marine engineering; corrosion resistance; paint match

0 引 言

由于其良好的强度、耐蚀性及可焊性, 5083

和 6061 铝合金作为两种常用结构铝合金目前已在海洋工程中获得广泛应用^[1-2]。然而, 由于恶劣

收稿日期: 2013-08-06; 修回日期: 2014-03-19

作者简介: 刘斌(1973—), 男(汉), 吉林长春人, 高级工程师, 博士; 研究方向: 海洋腐蚀与防护

网络出版日期: 2014-03-18 16:39; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140318.1639.003.html>

引文格式: 刘斌. 海洋工程用结构铝合金无铬化学转化膜耐腐蚀及涂装配套性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(2): 38-45.

海洋环境下腐蚀介质的破坏作用,上述两种合金本身的钝化膜会很快失效,从而使其直接应用受到限制,目前通常采用磷化或铬酸盐钝化并涂装的方法来对服役于海洋环境下的铝合金进行腐蚀防护。随着国际范围内环保法规的日益严苛,常规铝合金表面处理技术的应用由于其高毒性或高污染性而受到了限制^[3-5]。从目前研究进展看,尚未有可全面取代常规处理工艺的新型环保无铬处理技术出现。因此,在表面处理领域此课题已成为世界范围内亟待解决的一个问题,也是目前铝合金表面处理的前沿趋势所在^[6]。

为改善服役于海洋环境下铝合金的耐蚀性及其与有机涂层的配套性,文中在 5083-H116 和 6061-T6 基体上分别制备了一种新型 Alum-nanoceramic 钛/锆基无铬纳米陶瓷膜,主要组成为 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等纳米级多相复合氧化物。膜层随成膜时间延长可呈现无色至浅蓝色变化,该膜层施工后无需冲洗(Dry-in-place)便可直接作为化学转化膜提高基体防护性能,也可作为增强有机涂层附着力的底层使用。通过 SEM 和 EDS 分析研究了膜层微观形貌及其主要组成,利用电化学性能测试研究了无铬化学转化处理前后两种铝合金的自腐蚀电流变化趋势;通过中性盐雾试验及涂层附着力测试,对膜层及其与环氧厚浆底漆的耐腐蚀性和涂装配套性进行了考察,期望大幅提高海洋工程用结构铝合金的使役性能,作为替代磷化或含铬涂装前处理技术的备选方案^[7-9]。

1 材料与方法

1.1 无铬化学转化膜制备

试样为 AA 5083-H116 和 AA 6061-T6 铝合金(成分如表 1 和 2 所示),尺寸均为 127 mm×76 mm×3 mm。试样经 800 号砂纸打磨后,进行除油(Na_2CO_3 25.0 g/L, Na_3PO_4 15.0 g/L, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10.0 g/L, OP-10 1.5 g/L, 60~75 ℃/3 min)及去氧化处理(HF (质量分数 40%) 30 mL/L, HNO_3 (65%) 50 mL/L, RT/1 min)。试样经清水及纯水漂洗干净后,再进行 Alum-nanoceramic 无铬化学转化处理(H_2TiF_6 (60%) 4.0 g/L, H_2ZrF_6 (45%) 5.0 g/L, HF (40%) 0.5 g/L, 加速剂 0.75 g/L, pH 值 3.0~4.0, 25~35 ℃/120 s)。

1.2 性能测试

1.2.1 微观形貌与成分分析

采用 FEI Quanta 600(20 kV)场发射扫描电子显微镜(FEG-SEM)对 Alum-nanoceramic 处理前后两种铝合金的表面微观形貌进行观察,并使用 Oxford INCA X-MAX 20 X 射线能量色散光谱仪(EDS)对两种铝合金的 Alum-nanoceramic 膜层进行元素分析。

表 1 5083 铝合金化学成分/(质量分数/%)						
Table 1 Chemical composition of AA 5083 (w/%)						
Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr
Content	0.40	0.40	0.10	0.4-1.0	4.0-4.9	0.05-0.25

Element	Zn	Ti	Others (each)	Others (total)	Al
Content	0.25	0.15	0.05	0.15	Bal.

表 2 AA 6061 铝合金化学成分/(质量分数/%)						
Table 2 Chemical composition of AA 6061 (w/%)						
Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr
Content	0.4-0.8	0.7	0.15-0.40	0.15	0.8-1.2	0.04-0.35

Element	Zn	Ti	Others (each)	Others (total)	Al
Content	0.25	0.15	0.05	0.15	Bal.

1.2.2 电化学性能表征

使用 PARSTAT M2273 型电化学工作站对 Alum-nanoceramic 处理前后两种铝合金进行动电位极化及电化学阻抗谱(EIS)分析。所采用的三电极体系中,待测试样为工作电极(测试面积为 0.5 cm²),辅助电极为大面积铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极,介质均为 5%中性 NaCl 溶液。动电位极化扫描速率为 0.5 mV/s,电位测量范围为-250~750 mV(Vs. OCP);电化学阻抗谱测试频率 10⁻²~10⁵ Hz,激励信号幅值为±5 mV,测试结果分别用 CorrView 和 ZView 软件分析。

1.2.3 中性盐雾试验(NSS)

按照 ASTM B117-2009 标准,对 Alum-nanoceramic 处理前后的两种铝合金及转化处理

并涂装环氧厚浆底漆的试样进行中性盐雾试验。其中,未涂装试样尺寸为 244 mm×76 mm×3 mm,涂装后试样尺寸为 127 mm×76 mm×3 mm,底漆厚度均约 300 μm。平行试样为 5 块,评价方法采用 ASTM D1654 Method B。未涂装试样直接放入盐雾试验箱进行测试,涂装后试样按照 ASTM D1654 进行交叉划线后再进行测试。

1.2.4 涂装附着力试验

涂装附着力试验采用干态和湿态胶带附着力两种方法。干态胶带附着力测试采用 ASTM D3359 标准进行胶带剥离测试。湿态胶带附着

力测试前先将涂装试样置于去离子水中,室温下浸泡 24 h、49 ℃下浸泡 96 h、66 ℃下浸泡 168 h 后再进行胶带剥离进行测试。评价方法采用 ASTM D3359 Method A 和 B。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 1 为 Alum-nanoceramic 处理前后两种铝合金的微观形貌。由此看出,Alum-nanoceramic 膜层结构均匀致密,表面无微裂纹出现,膜层颗粒尺度均在 100 nm 以下。

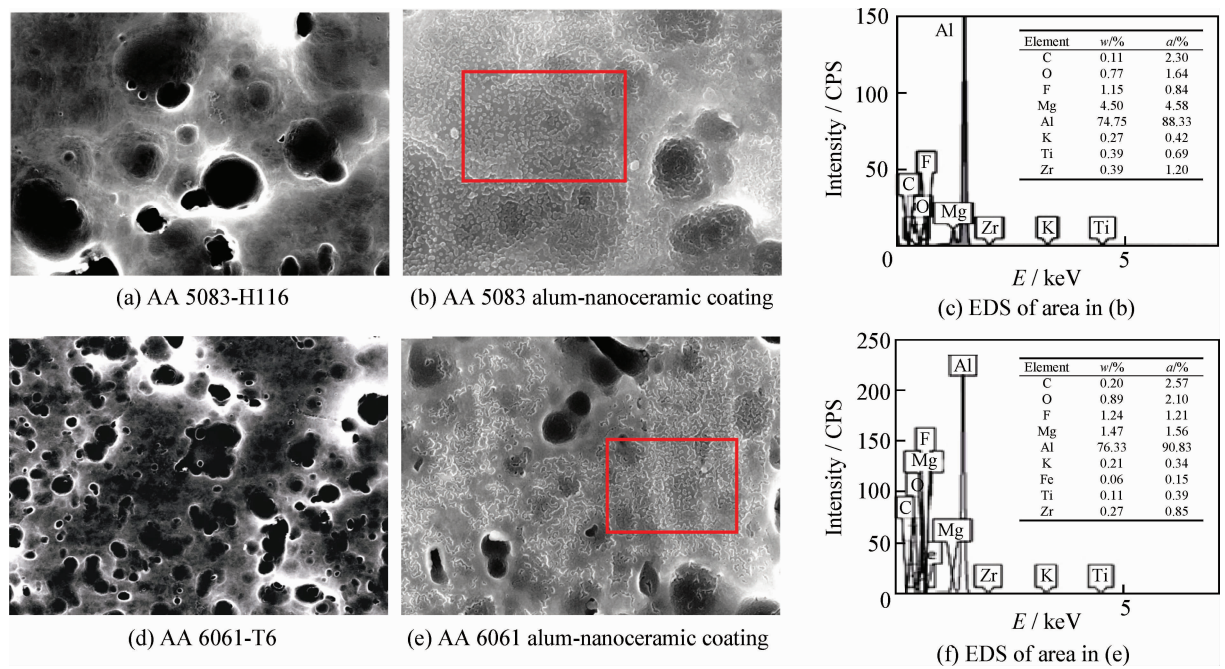


图 1 Alum-nanoceramic 处理前后 AA 5083 和 AA 6061 铝合金的微观形貌和 EDS 分析
Fig.1 SEM morphologies and EDS analysis of AA 5083 and AA 6061 before and after alum-nanoceramic treatment

2.2 膜层成分分析

两种铝合金 Alum-nanoceramic 膜层的 EDS 分析结果如图 1(c)(f)所示。由此看出,AA 5083-H116 Alum-nanoceramic 膜层主要由 Al、Mg、Zr、Ti、O、F 等元素组成,而 AA 6061-T6 Alum-nanoceramic 膜层则由 Al、Mg、Zr、Ti、Fe、O、F 等元素组成,这主要由两种合金基体成分差异造成。其中,图中出现的碳元素峰可能来自于表面污染物。上述结果表明,两种铝合金的 Alum-nanoceramic 膜层应主要由 Al、Mg、Zr、Ti、F 等复杂金属氧化物或其水合物组成。

2.3 电化学性能表征

由图 2 所示动电位极化曲线可以看出,经

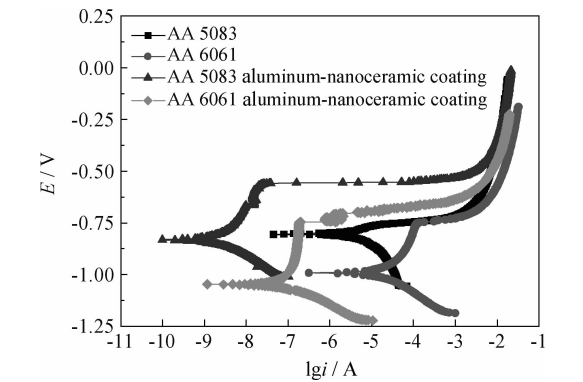


图 2 Alum-nanoceramic 处理前后两种铝合金在 5% 中性 NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of different aluminum alloys in neutral 5% NaCl solution before and after alum-nanoceramic treatment

Alum-nanoceramic 处理后,两种铝合金极化曲线的阳极分枝和阴极分枝均向低电流密度区移动。同时,两种铝合金的极化曲线阳极分枝均呈现一定程度的扩散控制趋势,这表明 Alum-nanoceramic 膜层倾向于抑制阳极腐蚀^[10]。

动电位极化曲线拟合结果如表 3 所示。由此看出,经 Alum-nanoceramic 处理后,两种铝合金的腐蚀速率均大幅降低,AA 5083 Alum-nanoceramic 膜层的自腐蚀电流(I_{corr})比基体降低了约 3 个数量级,AA 6063 Alum-nanoceramic 膜层则比基体降低了约 2 个数量级。

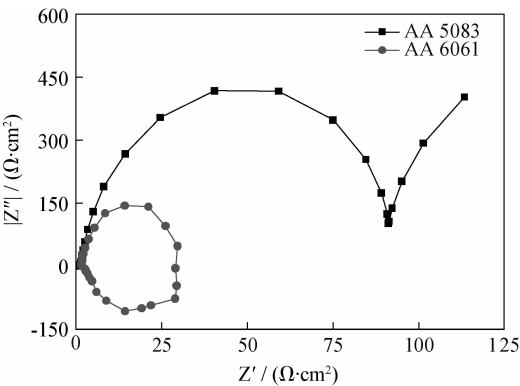
图 3 为两种铝合金及其 Alum-nanoceramic 膜层的 EIS 图谱,拟合等效电路及拟合结果分别如图 4 和表 4 所示。由图 3 可以看出,经 Alum-

nanoceramic 处理后,AA 5083 铝合金的阻抗谱由两个容抗弧转变为单个容抗弧,并且膜层总阻抗值 $|Z|$ 比处理前提高了约 3 个量级,表明 AA 5083 Alum-nanoceramic 膜层对于腐蚀介质具有良好的阻挡性能。与之相比,未处理 AA 6061 铝合金的阻抗谱由高频区容抗弧和低频区感抗弧组成,表明铝合金自身氧化膜已破裂;处理后低频区则转变为 Warburg 扩散尾,膜层总阻抗值 $|Z|$ 比处理前提高了约 2 个量级,表明 AA 6061 Alum-nanoceramic 膜层可大大降低腐蚀介质中的离子扩散迁移速率。上述结果均表明,均匀致密的两种铝合金 Alum-nanoceramic 膜层均可有效阻挡腐蚀介质向基体的扩散迁移,从而大幅降低基体的腐蚀速率,与前述分析结果呈现出良好的一致性^[12-13]。

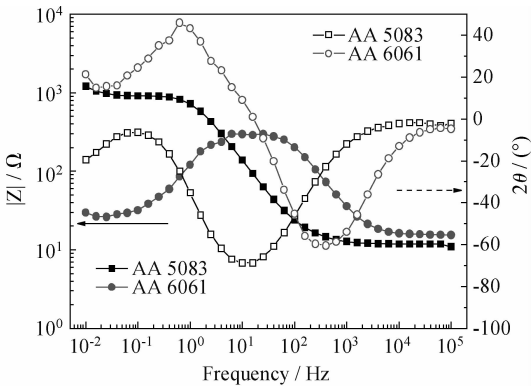
表 3 动电位极化分析结果

Table 3 Fitting results of potentiodynamic polarization

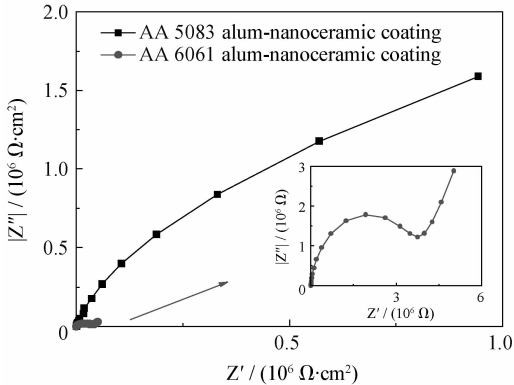
	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
AA 5083	5.426×10^{-6}	-0.804 7	4.808×10^3
AA 6061	9.622×10^{-6}	-0.992 2	2.711×10^3
AA 5083 alum-nanoceramic coating	2.224×10^{-9}	-0.831 8	1.173×10^7
AA 6061 alum-nanoceramic coating	1.017×10^{-7}	-1.047 0	2.565×10^5



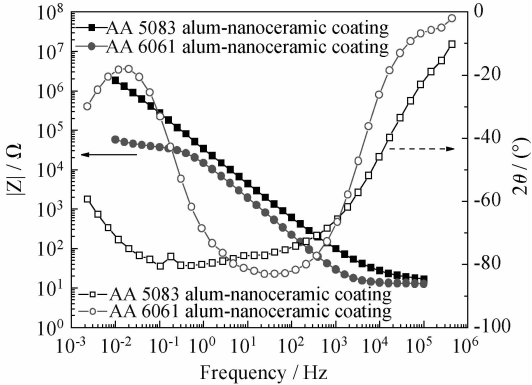
(a) Nyquist before alum-nanoceramic treatment



(b) Bode before alum-nanoceramic treatment



(c) Nyquist after alum-nanoceramic treatment



(d) Bode after alum-nanoceramic treatment

图 3 Alum-nanoceramic 处理前后两种铝合金在 5% 中性 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 3 EIS plots of different aluminum alloys in neutral 5% NaCl solution before and after alum-nanoceramic treatment

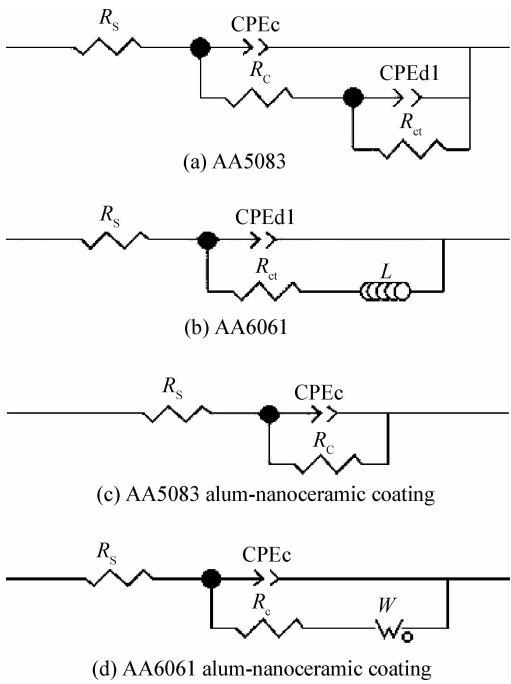


图 4 电化学阻抗谱等效电路图
Fig. 4 Equivalent circuits of the EIS plots

2.4 NSS 试验

两种铝合金经 Alum-nanocermic 处理的中性盐雾试验前后结果见图 5。经 168 h NSS 试验后,AA 5083 铝合金试样表面仅出现少许黑斑,而 AA 6061 铝合金试样表面黑斑则相对较多。经 240 h NSS 试验后,AA 5083 铝合金试样表面点蚀面积小于总面积的 5%,而 AA 6061 试样表面却出现较多点蚀造成的白斑。

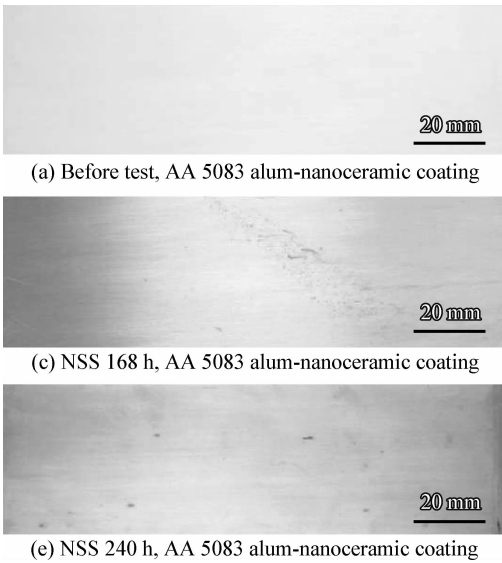


图 5 不同铝合金经 Alum-nanoceramic 处理前后的 NSS 试验结果

图 6 为两种铝合金经 Alum-nanoceramic 处理并涂装环氧厚浆底漆后 NSS 前后对比照片。经过 3 000 h NSS 试验后,AA 5083 铝合金试样表面仅划线处出现少量鼓泡现象,而 AA 6061 试样划线处却发现有许多白色腐蚀产物堆积。由此看出,相对 AA 6061 铝合金而言,Alum-nanoceramic 无铬化学转化处理更能有效提高 AA 5083 铝合金的耐腐蚀性能。

表 4 电化学阻抗谱拟合结果
Table 4 Fitting results of the EIS plots

Parameter	AA5083	AA 5083 coating	AA 6061 coating
$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	11.980	18.750	13.140
$\text{CPE}_c\text{-T}/(10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	169.960	5.778	10.325
$\text{CPE}_c\text{-P}$	0.897	0.866	0.944
$R_c/(10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.960	6231.3	37.714
$\text{CPE}_{dl}\text{-T}/(10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	62.290		
$\text{CPE}_{dl}\text{-P}$	1.214		
$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	574		
$W_o\text{-R}/(10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2)$		1.972	
$W_o\text{-T}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$		239.8	
$W_o\text{-P}$		0.699	

Fig. 5 Images of alum-nanoceramic coating of different aluminum alloys before and after NSS test

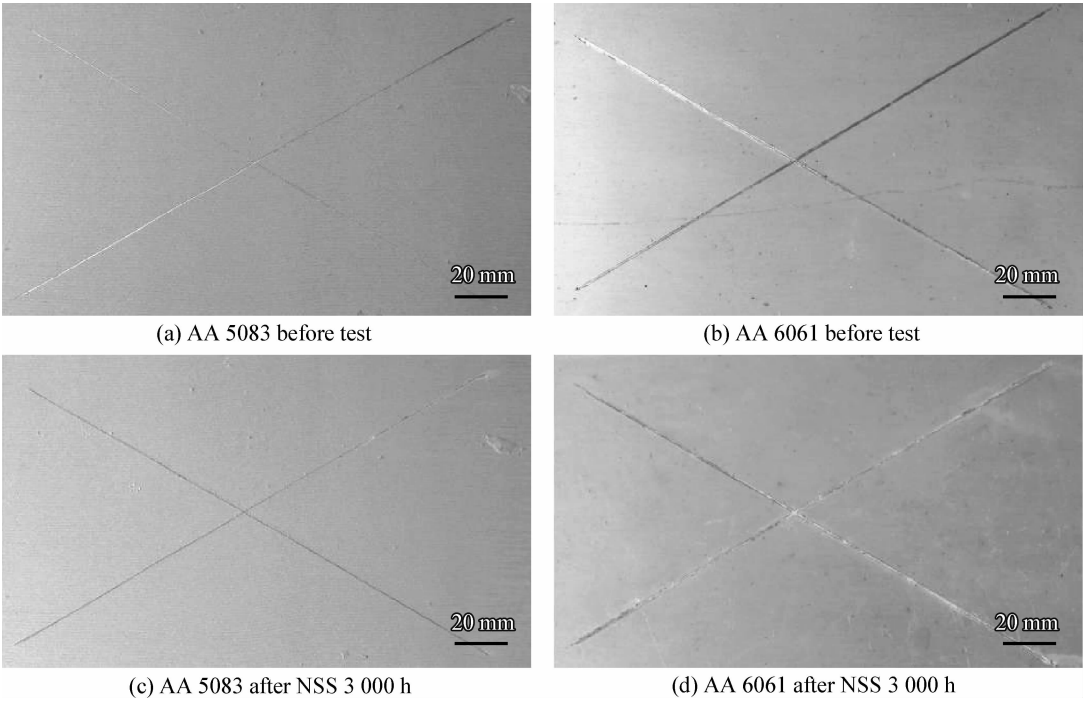


图 6 不同铝合金经 Alum-nanoceramic 处理并涂装环氧厚浆底漆后 NSS 前后对比结果

Fig. 6 Images of alum-nanoceramic coating of different aluminum alloys painted with high build epoxy primer before and after NSS test

2.5 涂装附着力测试

图 7 和图 8 分别为两种铝合金经 Alum -

nanoceramic 处理并涂装环氧厚浆底漆后的干态和湿态胶带附着力测试结果。由图 8 看出,干态胶带

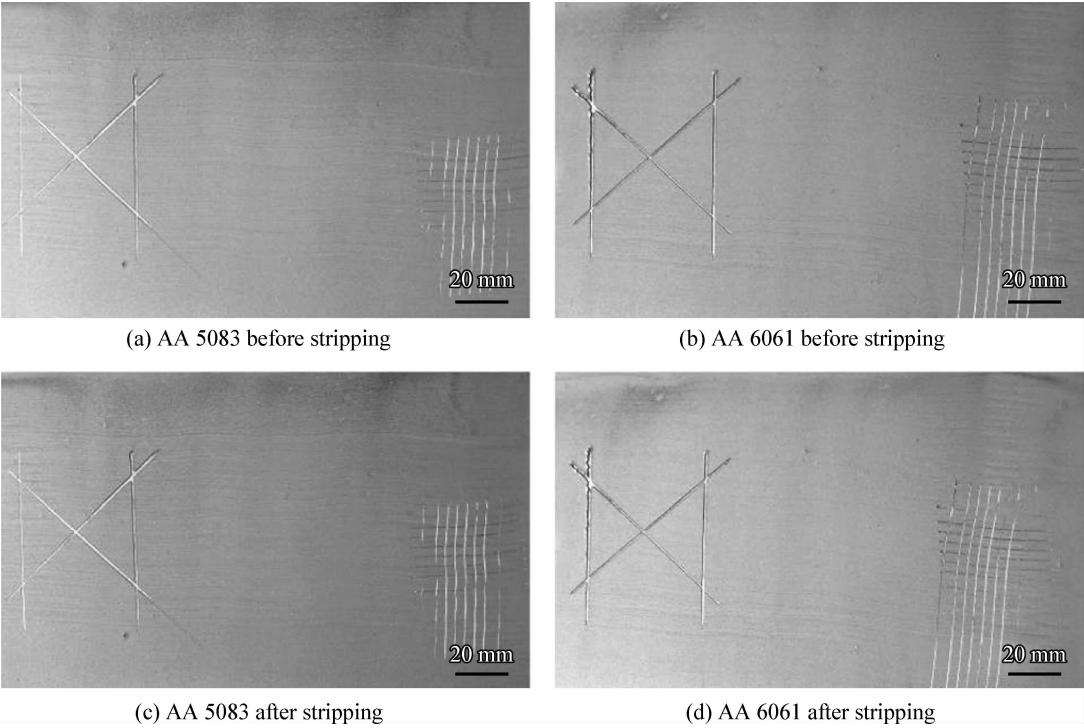


图 7 两种铝合金经 Alum-nanoceramic 处理并涂装环氧厚浆底漆后干态胶带附着力测试结果

Fig. 7 Images of alum-nanoceramic coating of different aluminum alloys painted with high build epoxy primer before and after dry tape adhesion test

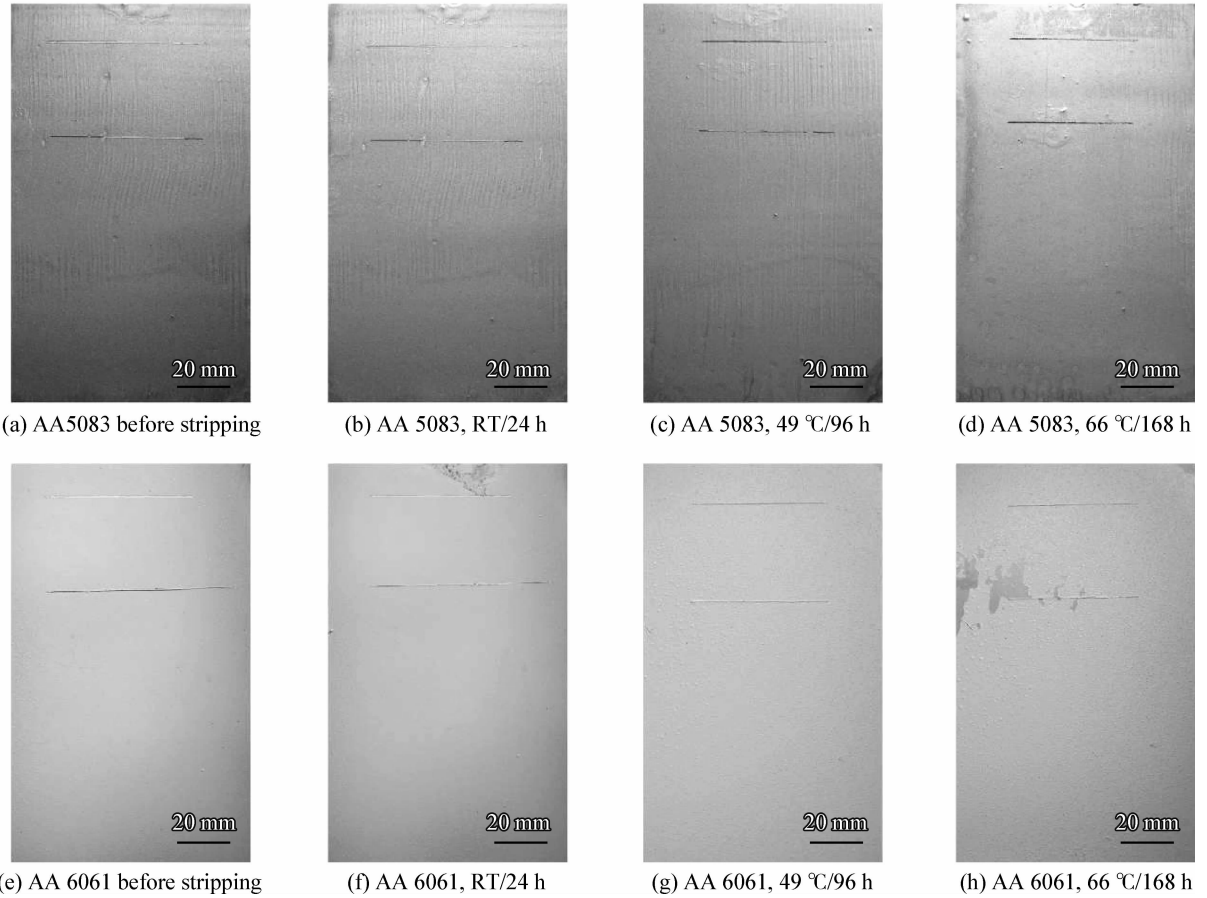


图 8 两种铝合金经 Alum-nanoceramic 处理并涂装环氧厚浆底漆后湿态胶带附着力测试结果

Fig. 8 Images of alum-nanoceramic coating of different aluminum alloys painted with high build epoxy primer before and after wet tape adhesion test

附着力测试前后,两种试样均无涂层剥落现象。由图 8 可知,经湿态胶带附着力测试后,AA 5083 试样在 3 种状况下仍涂层完好,而 AA 5083 试样在 66 °C 下浸泡 168 h 后却出现涂层剥落现象。

上述结果表明,相对 AA 6061 铝合金而言,Alum-nanoceramic 无铬化学转化处理更能有效提高 AA 5083 铝合金与环氧厚浆底漆的涂装配套性能。

3 结 论

(1) 在 AA 5083-H116 和 AA 6061-T6 铝合金基体上获得的 Alum-nanoceramic 无铬化学转化膜均呈现出良好的均匀致密性,膜层表面均无微裂纹出现,表现出潜在良好的阻滞腐蚀介质中离子扩散迁移的性能。

(2) 中性盐雾试验结果表明,经 Alum-nanoceramic 无铬化学转化处理后,AA 5083 和 AA 6061 铝合金白锈面积达到试样总面积 5% 所

需时间分别为约 240 h 和 168 h。

(3) 相对 AA 6061 铝合金而言,Alum-nanoceramic 无铬化学转化处理更能有效提高 AA 5083 铝合金的耐腐蚀性及其与环氧厚浆底漆的涂装配套性能。

参考文献

[1] Shifter D A, Tsuru T, Natishan P M, et al. Corrosion in marine and saltwater environments II, proceedings of the international symposium [C]. Pennington, USA: The Electrochemical Society, Inc., 2004: 386-388.

[2] Christian Vargel. Corrosion of aluminium [M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Ltd, 2004: 101-108.

[3] Serna L M, Johnson C M, Wall F D, et al. Effect of implanted Cl⁻ and deposited oxides on pitting behavior of aluminum [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(7): B244-B249.

[4] Bibber John W. An Overview of Non-hexavalent chromium conversion coatings - part I: aluminum and its alloys [J]. Journal of Metal Finishing, 2001, 99(12): 15-22.

[5] Bibber John W. Chromate free conversion coatings for aluminium [J]. Journal of Plating and Surface Finishing, 2003, 90(3): 40-43.

[6] Bibber John W. Chromate-free conversion coatings for aluminum [C]. Orlando, USA; Electroplaters & Surface Finishers Scoeity, Proceeding of the AESF annual technical conference, 2002: 425-433.

[7] Roland W A. Conversion processes for aluminum: How can chromium be substitute? [J]. Acta Technica Belgians, 1998, 38(4): 51-55.

[8] Wan Nik W B, Sulaiman O, Fadhli A, et al. Corrosion behaviour of aluminum alloy in seawater [R]. Proceedings of martec 2010, The International Conference on Marine Technology: 175-180.

[9] Guan Y, Liu J G, Yan C W. Novel Ti/Zr based non-Chromium chemical conversion coating for the corrosion protection of electrogalvanized steel [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2011(6): 4853-67.

[10] 胡启章. 电化学原理与方法 [M]. 台北: 五南图书出版公司, 2002: 257.

[11] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 54-55.

[12] Goeminne G, Terryn H, Vereecken J. EIS study of the influence of aluminium etching on the growth of chromium phosphate conversion layers [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43: 1829-38.

[13] Szklarska - Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum [J]. Corrosion Science, 1999, 41: 1743-67.

作者地址：北京市 1303 信箱 14 分箱 100161
海军装备研究院
Tel: (010) 6695 2526
E-mail: liubindr@163.com

(责任编辑：常青)

• 学术动态 •

第十届全国表面工程大会暨第六届全国青年表面工程论坛将于武汉召开

第十届全国表面工程大会暨第六届全国青年表面工程论坛将于 2014 年 10 月在武汉举行,会议由中国机械工程学会表面工程分会主办,武汉材料保护研究所承办,主题是“表面工程技术的新发展和新应用及中部崛起中的表面工程”。全国表面工程大会已举行了九届,会议规模逐届扩大,吸引和凝聚了一大批国内从事表面工程科研、教学和装备制造方面的专家和学者,对于促进表面工程学科的发展起到了十分积极的作用。

全国表面工程大会汇集了我国从事表面工程事业的各界代表,推进了表面工程科研、教学与产业相结合,促进了表面工程技术的应用和产业的发展。会议除邀请表面工程相关领域的知名院士和专家做大会主旨报告外,将组织第六届全国青年表面工程论坛、液相表面工程技术论坛、热喷涂技术论坛、涂料涂装技术论坛、摩擦学表面工程论坛、生物材料表面工程论坛、海洋工程材料表面防护技术论坛、航空航天及能源表面工程论坛、轨道交通表面防护工程论坛、汽车表面防护工程论坛、表面工程技术装备论坛等分论坛。

湖北武汉是我国中部崛起的中心,是我国汽车、桥梁、钢铁、石化、舰船等工业发展的核心。金秋十月的武汉,丹桂飘香,层林尽染,欢迎全国表面工程领域的专家、学者和企业技术人员踊跃参会,交流表面工程研究和工程技术的最新进展,检阅表面工程领域的最新成果,共叙表面工程发展的美好未来。

(摘自中国机械工程学会表面工程分会 网)