

文章编号: 1001 - 893X(2012)06 - 1038 - 04

镁合金抗腐蚀复合表面处理工艺技术*

胡国高

(中国西南电子技术研究所, 成都 610036)

摘要: 镁合金由于具有优良的性能而广泛应用于航空、航天、兵器、汽车、电子等领域的结构件中, 是武器装备减重的理想材料, 但其较差的抗腐蚀性能又使其推广应用受到限制。根据镁合金的腐蚀类型及原理, 提出了阳极氧化与派拉纶(Parylene C)的表面处理复合工艺途径和方法, 并对工艺制备样品进行了测定。结果表明: 采用阳极氧化与派拉纶的复合工艺技术, 可提高其耐蚀性, 耐盐雾能力达到 48 h, 满足军用电子产品环境适应性要求。

关键词: 军用电子设备; 抗腐蚀; 镁合金; 表面处理; 派拉纶

中图分类号: TN05 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-893x.2012.06.043

Magnesium Alloy Surface Anti-corrosion Process Technology

HU Guo-gao

(Southwest China Institute of Electronic Technology, Chengdu 610036, China)

Abstract: Magnesium alloy has been widely used as an ideal structure candidate for its excellent properties in aviation, space flight, weaponry, automobile, electronics, etc. However, its application is restricted by its low resistance for corrosion. Based on the rusty type and mechanism, a new technology for Magnesium alloy protection is proposed. Firstly, the Magnesium alloy is anodized. Then, a Parylene C thin film is deposited on anodization layer. A series of experiments are conducted on the multiplex layer. The results show that the inoxidability of the alloy is obviously increased. The sample has passed 48 hours salt spray test, which implies the new process can be applied in military electronic equipment.

Key words: military electronic equipment; anti-corrosion; Magnesium alloy; surface treatment; Parylene C

1 引言

镁合金的密度仅为铝的三分之二, 具有高的比强度和比刚度、良好的阻尼减振降噪能力、良好的可再生性能和薄壁成型性能、良好的导电导热性能、良好的电磁屏蔽性能、易于回收等一系列符合绿色结构材料的特征, 是减轻设备重量的理想材料, 但镁具有很高的化学活泼性, 形成的氧化膜不致密, 导致其耐蚀性差, 其耐蚀性差的特性是制约镁合金广泛应用的瓶颈。目前, 主要是通过开发抗腐蚀性较强的高纯合金及对现有镁合金进行表面处理两种途径增

强镁合金抗腐蚀性^[1-2], 尽管对镁合金防护性能有所提高, 但与军用电子设备的环境适应性要求还有较大差距, 未到实际应用阶段。本文针对镁的腐蚀类型和镁合金的抗腐蚀问题, 重点讨论了镁合金复合表面处理工艺途径及方法, 通过实验测定, 从而获得了适用于军用电子设备高环境适应性要求的镁合金表面处理工艺方法。

2 镁的主要腐蚀类型

2.1 化学腐蚀

室温下, 当镁暴露在空气中时, 就会与空气中的

* 收稿日期: 2011 - 11 - 11; 修回日期: 2012 - 04 - 17

氧气发生反应,在其表面形成疏松的氧化膜。而在镁合金中,又必然存在少量的各种金属杂质,这些少量的杂质会影响其氧化膜的结构和形貌,随着镁合金所处环境温度的升高,合金中的杂质化学活泼性增加,导致其腐蚀速率不断增加,加速镁合金的腐蚀。同时,镁在低温下能和二氧化碳缓慢反应,生成碳化镁和一氧化碳,在加热的条件下,镁在二氧化碳中能剧烈燃烧,生成氧化镁和单质碳。当镁处在 450℃ 以下的干燥空气中时,镁合金与氧气充分接触,从而生成具有一定保护作用的金属氧化膜。而在 450℃ 以上干燥的氧气中,生成的金属氧化膜非常疏松,几乎没有保护作用。

2.2 孔隙腐蚀

镁具有很强自钝化性,但生成的钝化氧化膜是疏松多孔的。当镁及镁合金处于含有离子半径小、活性大的阴离子溶液中时,就会使吸附的阴离子进入晶格,代替氧化膜中的水分子、OH⁻等,从而影响电极反应的活性化学能,加速金属镁的溶解^[3]。用镁合金制作的零部件在使用过程中出现表面破损,在磨损的地方就会露出基体金属,露出的基体金属就会变成活化-钝化原电池的阳极,由于活化区(磨损)小而钝化区(表面氧化膜)大,构成一个小阳极(磨损区)、大阴极(钝化区)的活化-钝化原电池。在腐蚀坑的上部由于氧的浓度较大,使镁钝化,成为阴极,而腐蚀坑的下部则成为阳极,使得镁的腐蚀不断向深处发展,直至材料穿孔,发生孔隙腐蚀。

2.3 电偶腐蚀

电偶腐蚀是镁和镁合金最易发生的腐蚀,因为镁合金中含有大量的异种金属杂质,而金属镁的电位很负,其他金属杂质电位很正,从而形成镁基体(阳极)-其他金属杂质(阴极)的短路微观原电池,产生内电偶腐蚀;当镁合金制作成零部件,使用过程中长期与钢、铜合金、镍合金等电极电位很正的异种金属接触,构成宏观原电池,产生外电偶腐蚀。

3 表面处理工艺技术途径

镁合金的表面防护主要是为了改善其外观和耐腐蚀性,随产品使用环境条件、外观要求、合金成分及加工形式不同,对选择的表面处理和保护的的要求相差很大。本实验采用阳极氧化和阳极氧化加派拉纶气相沉积两种表面处理工艺方法。工艺试验从镁合金的表面处理技术途径进行探讨,通过选择镁合金

材料、设计工艺样件、制造加工、表面处理(分别采用阳极氧化、微弧氧化、化学镀镍)、工艺试验验证并分析结果,根据结果不断优化迭代表面处理方法,单一表面处理镁合金表面氧化膜致密性不够,不能满足导电耐蚀性要求。对镁合金样件采用阳极氧化后立即真空包装保护,利用派拉纶气相沉积封孔技术对镁合金表面阳极氧化处理形成的氧化膜进行封孔,并通过环境验证试验,得出镁合金抗腐蚀表面处理复合工艺技术途径和方法。

4 实验

4.1 试验条件

为了验证镁合金在盐雾、湿热试验环境下的氧化层质量及样件耐蚀性,根据 GJB150A 盐雾试验条件进行两周期盐雾试验,在满足该盐雾试验的前提下再依据 GJB150A 湿热试验条件的 10 天湿热试验。分别采用广泛应用的 Mg-Al 系镁合金牌号为 AZ31、AZ91 以及 ME20M 作为试件材料,通过铣削加工成 4.5 mm × 40 mm × 50 mm 大小不等的工艺样件。表面处理防护技术采用阳极氧化和阳极氧化加派拉纶气相涂覆两种工艺方法。

4.2 工艺流程

采用阳极氧化进行表面处理的工艺流程如图 1 所示。

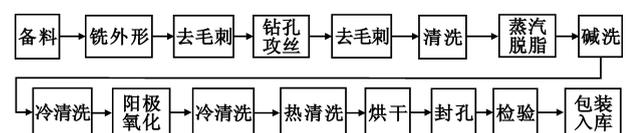


图 1 阳极氧化表面处理工艺流程

Fig.1 The process of anodization

采用阳极氧化后进行派拉纶气相沉积的表面处理工艺流程如图 2 所示。

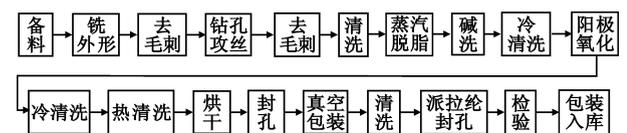


图 2 阳极氧化加派拉纶气相沉积的表面处理工艺流程

Fig.2 The multiplex process of anodization and Parylene C

4.3 参数测试

样件进行表面防护处理后,在 GJB150A 盐雾湿

热试验条件下进行耐蚀性工艺验证试验,试验后根据 GB/T6461《金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》对其腐蚀状态进行评级判断,对两种表面防护处理工艺进行耐腐蚀性能测试比对,阳极氧化与派拉纶气相沉积复合表面处理后的镁合金耐盐雾能力达到48 h。

5 结果与讨论

5.1 不同材料的抗腐蚀能力

本次试验样件采用镁合金中应用较广泛的变形镁合金 AZ91、AZ31 和 ME20M。采用标准分光光度法对 AZ91、AZ31 与 ME20M 镁合金化学组成成分分析,镁合金 AZ91 的铝含量质量百分比约为 9%,锰含量质量百分比约为 0.3%;AZ31 的铝含量质量百分比约为 3%,锰含量质量百分比约为 0.5%;ME20M 的铝含量质量百分比不大于 0.2%,锰含量质量百分比约为 1.7%。当 3 种镁合金暴露在空气中发生钝化,形成的钝化氧化膜致密度为 AZ91 > AZ31 > ME20M,判断其抗腐蚀能力依次为 AZ91 > AZ31 > ME20M。样件试验过程现象和结果表明 3 种不同材料的抗腐蚀能力也为 AZ91 > AZ31 > ME20M。

5.2 阳极氧化对镁合金表面防护作用

阳极氧化是在相应的电解液和特定的工艺条件下,以镁合金为阳极,通过外加电流在镁合金表面上形成一层氧化膜的过程。制备出的氧化膜层耐腐蚀性和耐磨性以及硬度比化学方法制备的膜层高,通过对膜层多孔进行化学封孔处理后,对复杂制件难以得到均匀膜层,膜的脆性也较大,相比铝合金的阳极氧化,氧化膜与基体的结合力也稍差。经测试阳极氧化处理膜中不仅包含了合金元素的氧化物,还包含了溶液中通过热分解并沉积到镁合金工件表面的其他氧化物,氧化物对其氧化膜孔隙进行填补,在一定程度上提高了镁合金润滑性、耐磨性和耐蚀性。

对 ME20M 镁合金阳极氧化后的表面盐雾试验前后的微观组织状态进行电镜扫描,镁合金表面微观组织扫描结果见图 3~5,该结构经过阳极氧化处理得到的氧化膜,氧化膜层绝缘、较为平整,但从电镜图上发现该膜层存在网络微裂纹,经 48 h 盐雾试验后出现斑点及腐蚀产物,是由于微裂纹的存在导致金属基体暴露容易与外界环境中各物质接触发生腐蚀。另外,对 AZ31、AZ91 等镁合金的氧化膜同样进行电镜扫描,发现经过阳极氧化生成的膜层仍具

有许多微孔洞,其防护能力也很有限。

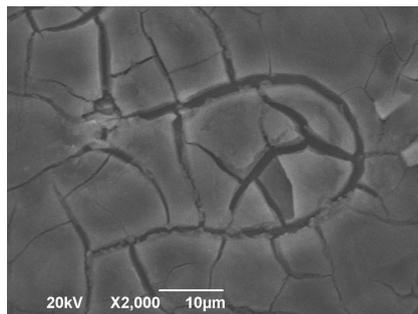


图 3 盐雾试验前

Fig.3 The anodization texture before salt spray test

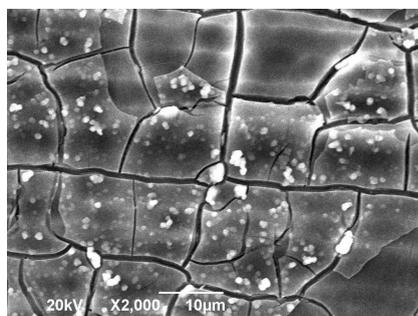


图 4 盐雾试验后

Fig.4 The anodization texture after salt spray test

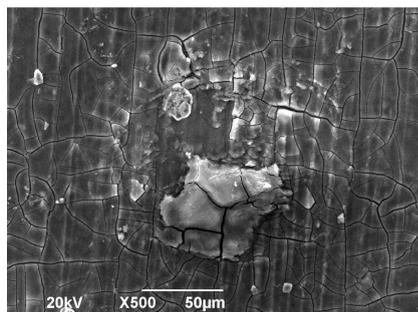


图 5 破坏后

Fig.5 The break texture of anodization

5.3 阳极氧化后派拉纶气相沉积封孔对镁合金表面防护作用

镁合金进行阳极氧化后对其进行派拉纶涂覆,在氧化膜孔隙处渗入聚合物,在镁合金表面形成更强的保护膜,使其更加耐蚀,以满足军用电子设备的环境适应性要求。派拉纶是一种对二甲苯的聚合物,采用独特的真空气相沉积工艺在基材表面“生长”出完全敷形的聚合物薄膜涂层,能涂覆到各种形状的表面,包括尖锐的棱边以及裂缝里和内表面。膜层致密均匀、无针孔、透明无应力、不含助剂、不损

伤工件、有优异的电绝缘性和防护性,是当代最有效的防潮湿、防霉菌和防盐雾的涂层材料之一。传统的喷涂或刷涂的液体涂层平均厚度是派拉纶涂层厚度的 10 倍左右,基材与涂层的热膨胀系数有所不同,导致在温度变化周期内产生机械应力,而派拉纶气相沉积涂覆用量非常少,涂层和基材之间的热膨胀系数差别不大,适合批量生产。传统涂覆需要单独处理零件,同时由于表面张力的作用,涂料不能进入氧化膜孔隙,不能形成封孔效应,水汽容易从氧化膜与涂层之间进入,造成腐蚀,要达到较好的防护效果,涂层要做得很厚。

5.4 试验样品性能比较

对比采用阳极氧化单一防护和阳极氧化加派拉纶封孔组合防护工艺技术的试验样品耐盐雾环境适应能力,结果见表 1。

表 1 镁合金样品表面处理试验情况
Table 1 The salt spray test results of processed Magnesium alloy samples

| 样件材料 | 表面处理防护工艺方法 | 试验情况 |
|-------|------------|-----------------------------|
| ME20M | 阳极氧化 | 氧化层有大量斑点,大面积颜色变暗;基材腐蚀约 7 级。 |
| ME20M | 阳极氧化 + 派拉纶 | 氧化层无变化;基材无腐蚀。 |
| AZ31 | 阳极氧化 | 氧化层有大量斑点,大面积颜色变暗;基材腐蚀约 4 级。 |
| AZ31 | 阳极氧化 + 派拉纶 | 氧化层无变化;基材无腐蚀。 |
| AZ91 | 阳极氧化 | 氧化层有轻度腐蚀产物;基材腐蚀约 6 级。 |
| AZ91 | 阳极氧化 + 派拉纶 | 氧化层无变化;基材无腐蚀。 |

由表 1 数据可以看出,两种表面防护工艺处理后的镁合金耐蚀性能不同,用阳极氧化后派拉纶封孔组合防护工艺的样件优于用阳极氧化单一防护处理的样件。这主要是由于阳极氧化后形成的氧化膜不够致密,存在微裂纹,微裂纹处基体金属暴露易与外界环境中的各种物质接触发生腐蚀,通过派拉纶封孔,气相沉积薄膜层将基体金属与外界环境中的各种物质隔绝,避免接触,使微裂纹处的基体金属得到有效保护,提高了耐蚀性。镁合金阳极氧化与派拉纶气相沉积涂覆复合表面处理技术已成功应用于

某新型直升飞机的电子设备中,满足该项目耐盐雾能力 48 h 的环境适应性要求,效果良好。

6 结束语

镁合金试验样件通过阳极氧化处理后经 48 h 盐雾试验后氧化层出现大量斑点,大面积颜色变暗,基材出现腐蚀,不满足环境使用要求。通过阳极氧化与派拉纶气相沉积封孔的表面处理复合工艺技术处理,其氧化层及基材在 GJB150A 的 48 h 盐雾试验中无腐蚀,镁合金表面形成致密保护膜,满足军用电子产品防盐雾 48 h 的基本环境要求,但镁合金零部件复合表面处理是绝缘的,仅适用于无导电要求的结构件。通过在镁合金表面保护层上热喷涂一层导电涂料,导电涂料特性需要进一步验证与技术攻关,以解决电子设备导电性要求。该表面处理复合技术成功应用于某新型直升飞机的电子设备研制中,但结构连接均采用通孔螺钉连接,避免在螺纹孔重复使用后其表面保护膜遭到破坏,产生电偶腐蚀,只有通过开发抗腐蚀性较强的高纯合金或新合金解决螺纹连接的电偶腐蚀问题。

参考文献:

- [1] 王祝堂. 变形镁合金在航空航天器中的应用[J]. 世界有色金属, 2010(3): 66 - 69.
WANG Zhu - tang. Aeronautical Application of Wrought Magnesium[J]. World Nonferrous Metals, 2010(3): 66 - 69. (in Chinese)
- [2] 沈远香, 黄晓霞. 镁合金表面处理新技术及发展方向[J]. 四川兵工学报, 2010, 31(5), 60 - 62.
SHEN Yuan - xiang, HUANG Xiao - xia. The Development and Surface Treatment Technique of Magnesium Alloy[J]. Journal of Sichuan Weapon Industry, 2010, 31(5): 60 - 62. (in Chinese)
- [3] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
SONG Guang - ling. Anti - corrosion of Magnesium Alloy [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2006. (in Chinese)

作者简介:

胡国高(1977—),男,四川德阳人,工程师,主要从事航空电子产品结构工艺设计方面的工作。

HU Guo - gao was born in Deyang, Sichuan Province, in 1977. He is now an engineer. His research concerns the structure and design technology of aviation electronic equipment.

Email: hugg - gczx@163.com