

环境效应与防护

高强度钢代镉铝基涂层耐海洋环境腐蚀性能评价

孙志华, 刘明, 张晓云, 陆峰, 汤智慧, 詹中伟, 张骐

(中国航发北京航空材料研究院, 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 目的 评价高强度结构钢 300M 上电镀镉-钛、离子镀铝、无水电镀铝三种防护涂层的耐海洋环境腐蚀性能。方法 采用中性盐雾试验和海洋环境大气暴露试验进行评价, 并在试验后观察涂层宏观、微观形貌, 分析腐蚀产物成分。结果 离子镀铝涂层表面在盐雾试验 96 h 出现白色的腐蚀产物、336 h 出现红色的腐蚀产物; 电镀铝在 336 h 出现白色的腐蚀产物、500 h 出现红色的腐蚀产物。电镀镉-钛盐雾试验 1000 h 没有白色腐蚀产物。离子镀铝涂层和电镀铝涂层海洋环境大气暴露试验 0.5 a 出现了白色的腐蚀点、1 a 暴露试验后出现红色的腐蚀点, 且在划叉区域出现了红色的腐蚀产物, 而电镀镉-钛 5 a 户外暴露试验仅在划叉部分出现了少量的红色的腐蚀产物。离子镀铝涂层和电镀铝两种涂层均易发生铝涂层的点蚀, 随着腐蚀时间的延长, 点蚀深入, 发生基体的腐蚀出现红锈。结论 离子镀铝、无水电镀铝两种铝基涂层比电镀镉-钛的耐蚀性稍差, 镉-钛镀层对基体有良好的牺牲阳极的作用, 保护基体免受腐蚀, 而铝涂层对基体的保护作用较弱, 划叉部位出现红色的腐蚀。

关键词: 高强度钢; 海洋环境; 代镉; 铝涂层

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.12.014

中图分类号: TJ07

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)12-0071-06

Corrosion Property at Marine Atmosphere of Al Based Coatings Replacing Cd on High Strength Steels

SUN Zhi-hua, LIU Ming, ZHANG Xiao-yun, LU Feng, TANG Zhi-hui, ZHAN Zhong-wei, ZHANG Qi

(Aviation Key Laboratory of Science and Technology on advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the corrosion property at marine atmosphere of three kinds of protective coatings on high strength steels, including electroplating Cd-Ti (Ed Cd-Ti), ion vapour depositing aluminium (IVD Al) and electroplating Aluminium (Ed Al). **Methods** Neutral salt fog test, marine atmospheric outdoor exposure test, macroscopic and microscopic observation of the three coatings before and after corrosion tests were carried out to observe macroscopic and microscopic morphology of coating and analyze components of corrosion products. **Results** White corrosion products on IVD Al and Ed Al coatings appeared after 96h and 336h of test, and red corrosion products appeared after 336h and 500h of test, but there was no corrosion product after 1000h of test on Ed Cd coatings. The marine atmospheric outdoor exposure tests results showed that there were white corrosion pits on IVD Al and Ed Al after half a year test, and red corrosion pits appeared after one year of exposure test, and corrosion occurred to the cross-section after one year of test. While only little corrosion product appeared on cross-section after one year of exposure test on electroplating Cd-Ti. Both the two coatings were likely to suffer from corrosive pitting on aluminized coating. The corrosive pitting went deeper as time

收稿日期: 2017-06-26; 修订日期: 2017-07-21

作者简介: 孙志华 (1969—), 女, 河北人, 博士, 研究员, 主要研究方向为航空材料先进防护技术, 航空材料、涂层及结构件环境适应性评价及模拟加速方法, 腐蚀性能评价与表征技术等。

went by. Red rust appeared on the matrix of corrosion. **Conclusion** The anti-corrosion property of IVD Al and Ed Al are inferior to that of Ed Cd. Cd coating can provide anodic sacrificed effect on the steel substrate while the IVD Al and Ed Al has less sacrificed effect.

KEY WORDS: high strength steels; marine atmosphere; replacing Cd; Al based coatings

海洋服役环境下,飞机用高强度钢构件防护广泛采用镉镀层进行防护,如低氢脆镀镉、电镀镉-钛、氯化铵镀镉等^[1-3]。由于镉镀层有毒不利环保,而且不能应用于温度高于230℃或与钛合金接触的起落架高强度钢的防护,否则会引起高强度钢或钛合金的镉脆,因此发展绿色的环保代镉技术需求迫切。目前国内外主要采用铝基涂层,如离子镀铝、无水电镀铝等来代替镉涂层进行高强度钢的防护^[4-6]。

离子镀铝具有无氢脆、镀层耐蚀性好、使用温度可达496℃、与铝合金零件接触不会产生电偶腐蚀、与燃油接触安全、对基体材料机械性能不会产生不利影响、无毒和环保等优点,美国在AF-18和AV-8B等飞机起落架、波音767和DC-10发动机吊架等零件都采用离子镀铝防护。无水电镀铝层具有高强度、优良的耐蚀性且环保的特点,美军海航战略研究中心、西门子公司、德国Aluminal公司等进行了研究,该工艺的电解液温度低(<100℃),电解时不会造成镀件的热损伤,也不会有氢脆的危险,获得的镀层具有良好的耐蚀性。

目前上述各种涂层制备技术各有优缺点,各国均在广泛研究,我国各项技术的研究也刚刚起步,因此对其进行全面的性能评价与对比以及防护机理的研究,将为进一步筛选高强度钢代镉防护涂层提供依据。

文中在高强度结构钢300M上,进行电镀镉-钛、离子镀铝、无水电镀铝三种不同防护涂层的耐海洋

环境腐蚀性能的评价,包括耐盐雾、户外大气暴露试验等,为进一步筛选高强度钢代镉防护涂层提供数据。

1 研究方法

1.1 试验材料

基体材料为目前航空起落架用超高强度钢300M,其化学成分见表1。制备电镀镉-钛(Ed Cd-Ti)、离子镀铝(IVD Al)及无水电镀铝(Ed Al)的样品尺寸150 mm×85 mm×3 mm,涂层厚度为10~20 μm。

1.2 涂层表面、截面形貌及成份

采用显微镜及能谱对三种涂层的表面、截面形貌和成分进行了分析。

1.3 耐腐蚀

采用盐雾腐蚀试验和户外暴露试验进行腐蚀性能的测试,试样为划叉试样以考察涂层破坏后的保护作用;盐雾腐蚀试验按照ISO 9227进行中性盐雾试验,检查间隔为90, 180, 270, 336 h。如果试验结束后没有明显腐蚀,按照同样检查间隔继续试验直到1000 h。户外暴露试验按照ASTM G50进行,在团岛大气试验站进行暴露试验,取样周期为0.5, 1, 2, 3, 4, 5 a。团岛环境试验站属暖温带湿润区半工业海洋大气,团岛大气试验站环境参数见表2。

表1 300M钢化学成分 %

C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
0.37	1.66	0.81	0.0030	0.80	0.41	1.90	0.04	0.020
H	As	Cd	N	Pb	Sb	Ti	V	Fe
0.0030	0.0036	<0.005	0.0024	<0.0005	0.000 58	0.007	0.074	其余

表2 团岛大气试验站环境参数

经纬度	海拔/m	平均温度/℃	平均相对湿度/%	日照时数/(h·a ⁻¹)	辐射总量/(MJ·m ⁻² ·a ⁻¹)	降雨量/(mm·a ⁻¹)	雨水pH
东经120°16′	6.8	12.6	77	2161	3548	834	6.7
北纬36°03′							

2 试验结果与讨论

2.1 涂层表面、截面形貌及成份

电镀镉-钛、离子镀铝及无水电镀铝三种涂层的

表面、截面的宏观和形貌及成分分析结果分别见图1和图2。可以看出,三种涂层表面颜色均匀、涂层厚度均匀,电镀镉-钛层主要成分为镉,还有少量的Cr,主要是因为镀镉-钛后采用的铬酸盐钝化处理。而离子镀铝和无水电镀铝层均为纯铝。



图 1 电镀镉-钛、离子镀铝及无水电镀铝三种涂层表面宏观形貌

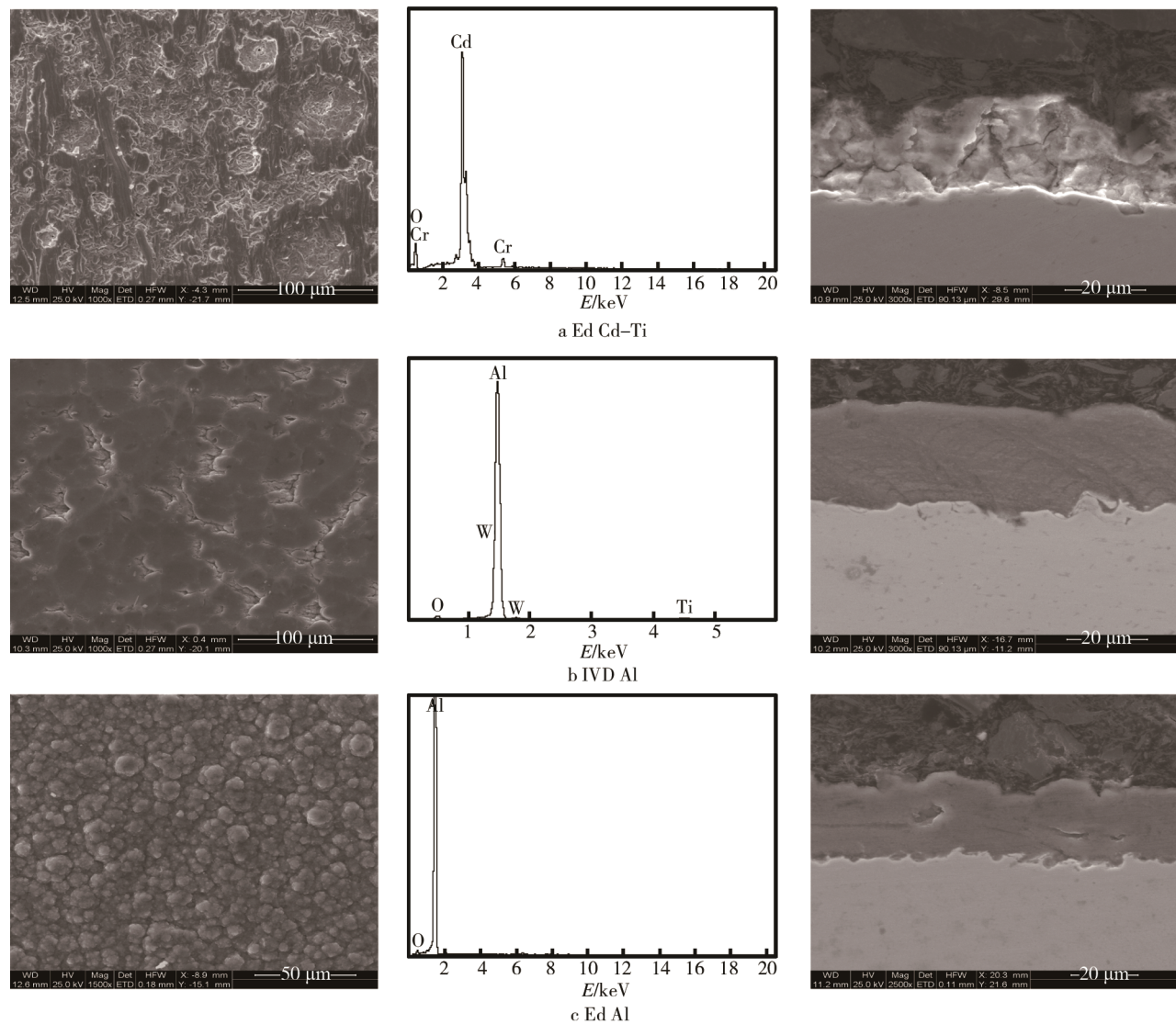


图 2 电镀镉-钛、离子镀铝及无水电镀铝三种涂层表面和断面微观和成分分析结果

2.2 中性盐雾腐蚀试验

电镀镉-钛、离子镀铝及无水电镀铝三种涂层中性盐雾腐蚀试验不同时间后的宏观形貌分别见图 3—图 5，100 h 盐雾试验后三种涂层的微观形貌、成分分析结果见图 6。可见，离子镀铝、无水电镀铝两种铝基

涂层比电镀镉-钛的耐蚀性稍差，离子镀铝涂层表面在盐雾试验 96 h 出现白色的腐蚀产物，336 h 出现红色的腐蚀产物；电镀铝在 96 h 出现白色的腐蚀产物，500 h 出现红色的腐蚀产物；而电镀镉-钛涂层经过 1000 h 的中性盐雾试验后，表面未发生腐蚀，划叉部分也未发生腐蚀，说明镉-钛镀层在盐雾腐蚀条件下为阳极性

涂层,对基体起到良好的牺牲阳极的作用。离子镀铝和电镀铝涂层表面在盐雾试验 96 h 后出现了白锈,划叉位置也逐渐发生了腐蚀,并出现红锈,说明 300M 钢基体发生了腐蚀,铝涂层对于钢基体来说是一种阴极性涂层,不能起到牺牲阳极的作用。

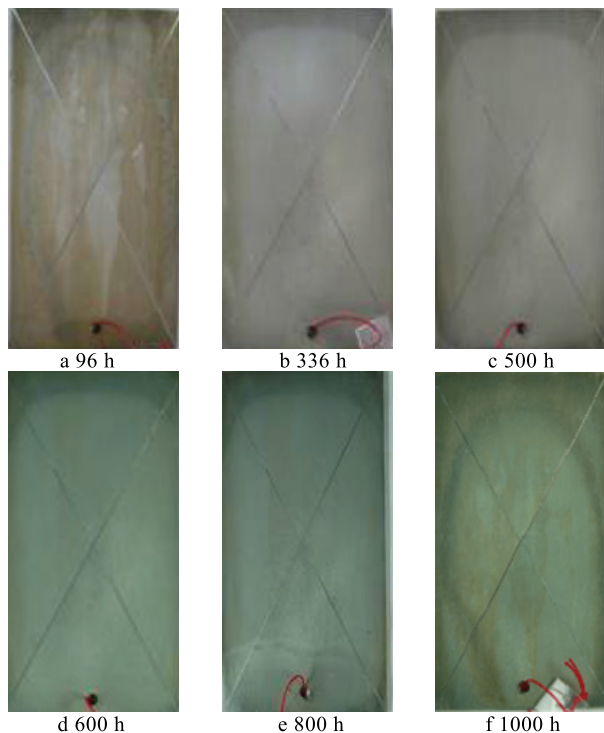


图3 电镀镉-钛涂层中性盐雾腐蚀试验不同时间后的宏观形貌

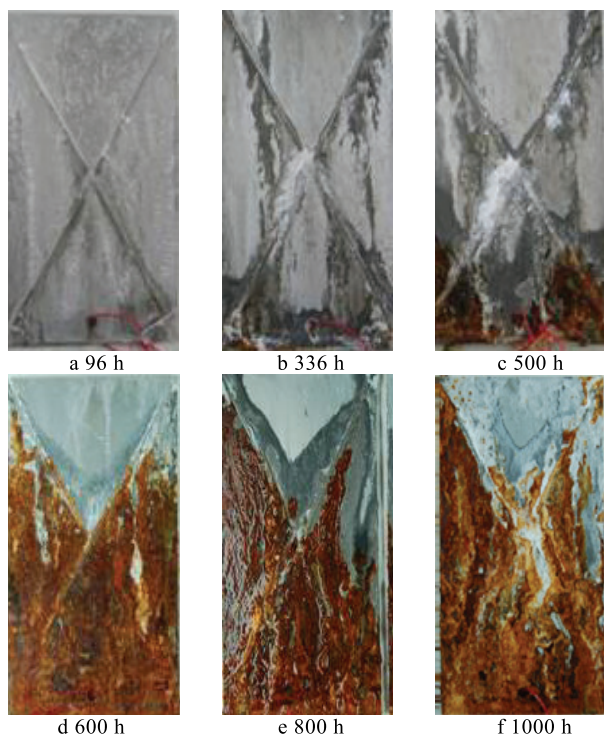


图4 离子镀铝涂层中性盐雾腐蚀试验不同时间后的宏观形貌

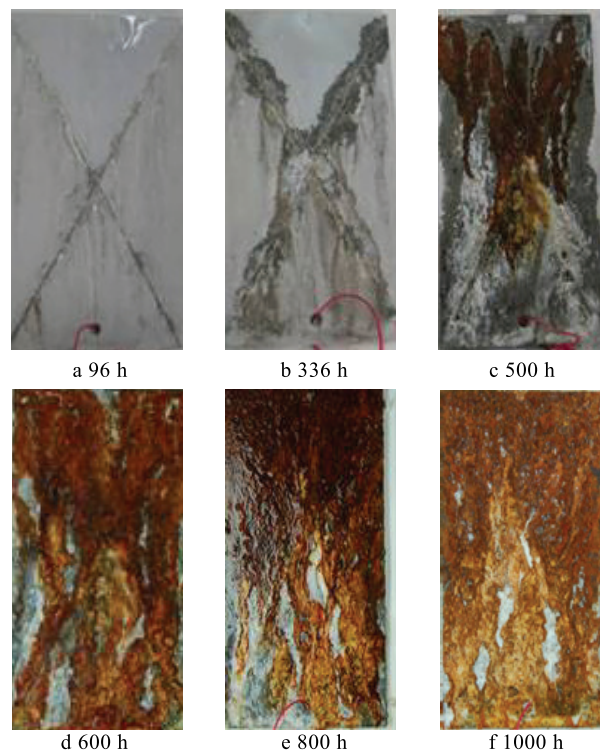


图5 无水电镀铝涂层中性盐雾腐蚀试验不同时间后的宏观形貌

2.3 户外暴露试验

三种涂层青岛(团岛)站户外暴露不同时间后的宏观形貌分别见图7—图9,电镀镉-钛、离子镀铝及无水电镀铝三种涂层在青岛(团岛)的暴露试验图片见图10。结果表明,离子镀铝涂层和电镀铝涂层户外暴露0.5 a出现了白色的腐蚀点,1 a暴露试验后出现红色的腐蚀点,且在划叉区域出现了红色的腐蚀产物,而电镀镉-钛镀层5 a户外暴露试验仅在划叉部分出现了少量的红色的腐蚀产物。两种铝涂层的腐蚀形貌主要是点蚀,这主要是由于这两种涂层均为铝涂层,表面形成铝的氧化膜,其在大气环境下主要是铝涂层发生了点蚀。同时随着腐蚀时间的延长,点蚀深入,发生基体的腐蚀出现红锈。镉-钛镀层对基体有良好的牺牲阳极的作用,保护基体免受腐蚀,而铝涂层对基体的保护作用较弱,划叉部位出现红色的腐蚀。

与盐雾腐蚀试验后的形貌进行对比,可以看出,在户外海洋大气环境条件下,离子镀铝和电镀铝两种涂层的点蚀形貌更明显,划叉部位的腐蚀随暴露时间的延长而逐渐加重。盐雾试验后的腐蚀形貌主要是划叉部分发生了较严重的腐蚀。同时比较离子镀铝和电镀铝两种涂层,电镀铝和离子镀铝的耐蚀性基本相当。

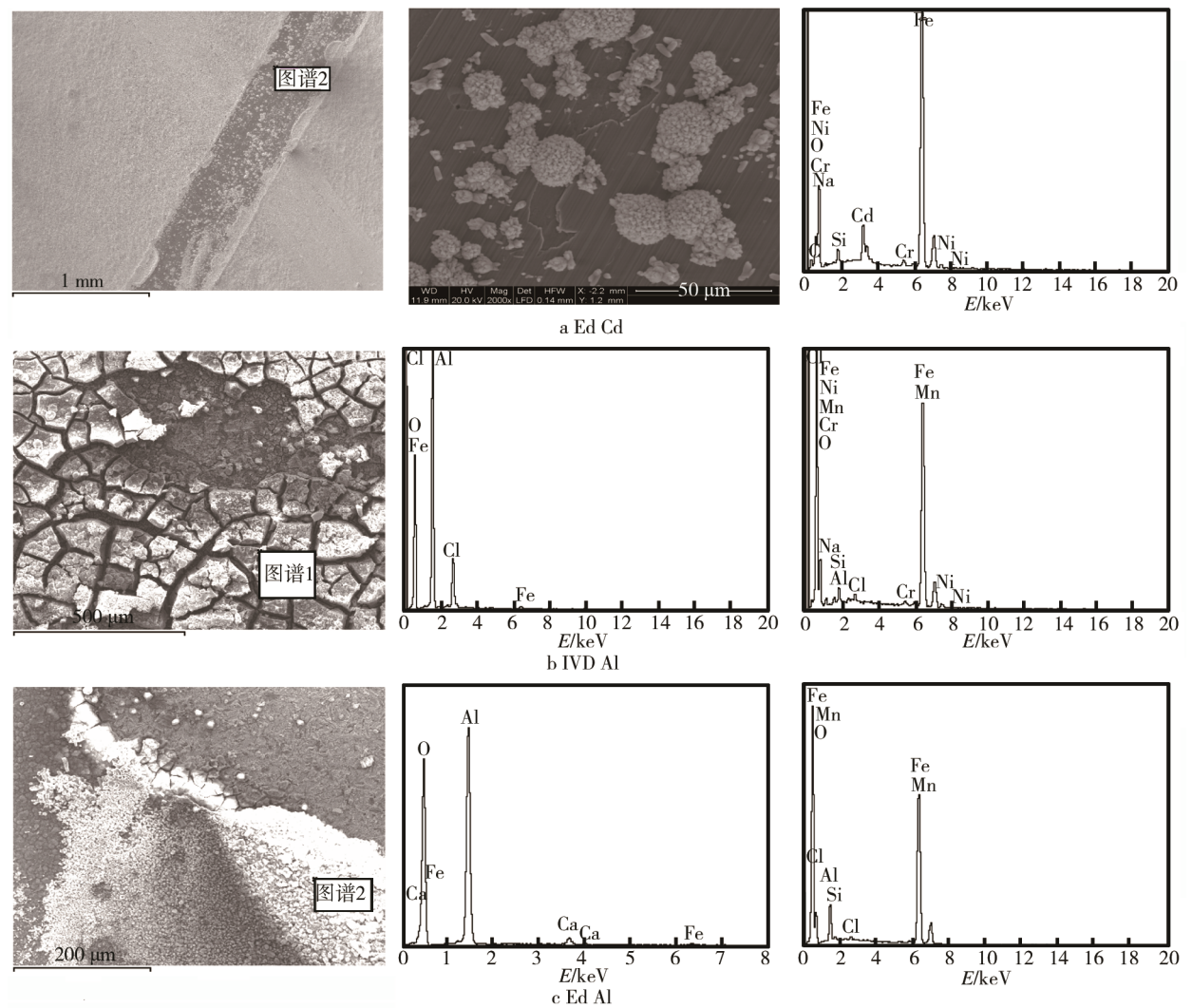


图 6 电镀镉-钛、离子镀铝及无水电镀铝三种涂层 1000 h 盐雾试验后微观形貌

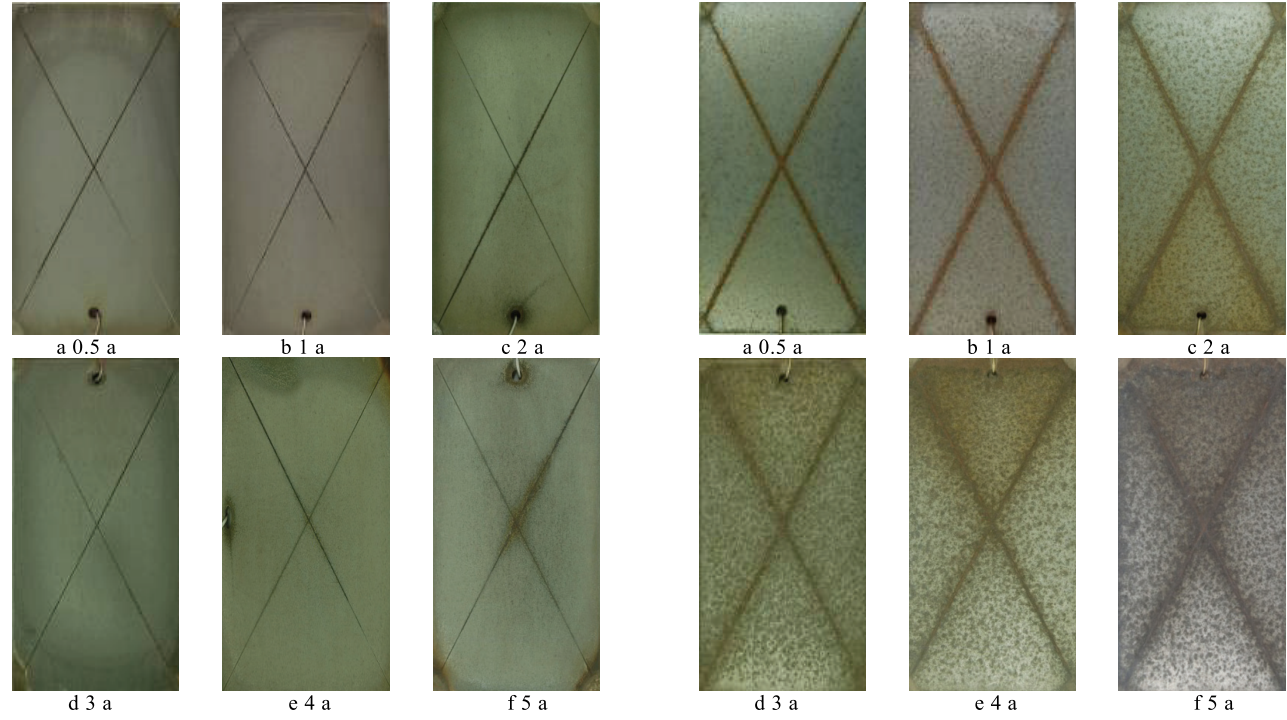


图 7 电镀镉-钛涂层青岛（团岛）站户外暴露不同时间后的宏观形貌

图 8 离子镀铝涂层青岛（团岛）站户外暴露不同时间后的宏观形貌

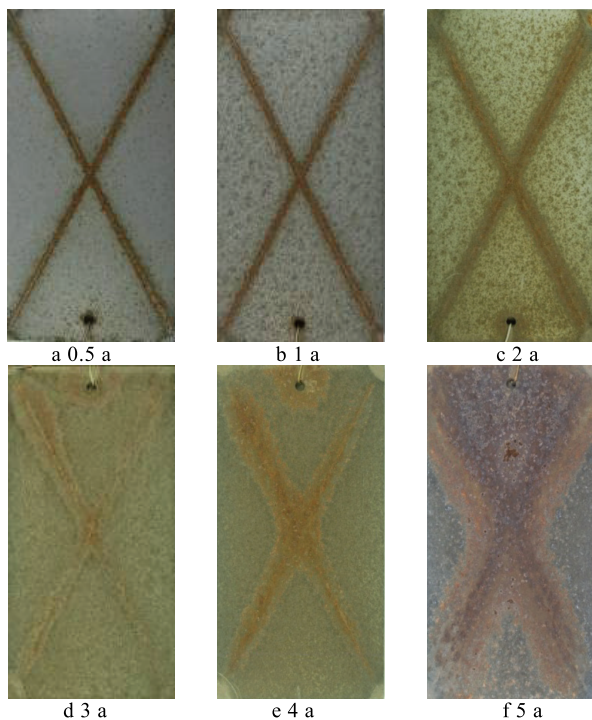


图9 电镀铝涂层青岛(团岛)站户外暴露不同时间后的宏观形貌



图10 电镀锡-钛、离子镀铝及无水电镀铝三种涂层青岛(团岛)站户外暴露试验

4 结论

1) 离子镀铝、无水电镀铝两种铝基涂层比电镀-钛的耐蚀性差,离子镀铝涂层表面在盐雾试验96 h出现白色的腐蚀产物,336 h出现红色的腐蚀产物;电镀铝在336 h出现白色的腐蚀产物,500 h出现红色的腐蚀产物;电镀锡-钛镀层盐雾试验1000 h没有白色腐蚀产物。

2) 离子镀铝涂层和电镀铝涂层海洋环境大气暴露试验0.5 a出现了白色的腐蚀点,1 a暴露试验后出现红色的腐蚀点,且在划叉区域出现了红色的腐蚀产物,而电镀锡-钛镀层5 a户外暴露试验仅在划叉部分出现了少量的红色的腐蚀产物。

3) 离子镀铝涂层和电镀铝两种涂层均易发生铝涂层的点蚀,随着腐蚀时间的延长,点蚀深入,发生基体的腐蚀出现红锈。

4) 锡-钛镀层对基体有良好的牺牲阳极的作用,保护基体免受腐蚀,而铝涂层对基体的保护作用较弱,划叉部位出现红色的腐蚀。

5) 离子镀铝和电镀铝两种涂层的耐蚀性基本相当。

参考文献:

- [1] 刘鹏,蔡健平,王旭东,等.飞机起落架材料防护技术现状及研究进展[J].装备环境工程,2011,8(2): 67-71.
- [2] 汤智慧,陆峰,张晓云,等.氯化铵镀锡与无氰镀锡-钛镀层性能对比研究[J].装备环境工程,2006,3(6): 22-25.
- [3] 宇波,汤智慧,彭超,等.无氰电镀锡-钛合金对钢基体氢脆性能的影响[J].电镀与精饰,2011,33(11): 1-4.
- [4] 汤智慧,宇波,高玉魁,等.后处理对离子镀铝涂层腐蚀性能的影响研究[J].装备环境工程,2007,4(2): 27-31.
- [5] 丁志敏,宋建敏,沈长斌,等.低温熔盐电镀铝阴极沉积动力学研究[J].稀有金属材料与工程,2010,39(s1): 422-424.
- [6] 詹中伟,孙志华,汤智慧,等.后处理对离子液体电镀铝合金涂层耐蚀性能的影响[J].电镀与精饰,2015,27(11): 1-6.