2A12 铝合金表面石墨烯富镁涂层 性能研究



丁永志,刘元海,慕仙莲,何卫平,金涛,赵连红,孙娜 中国特种飞行器研究所 结构腐蚀防护与控制航空科技重点实验室,湖北 荆门 448035

摘 要:石墨烯环氧富镁涂料以镁粉和石墨烯为关键用材,可对铝合金基材起到阴极保护作用。为揭示石墨烯富镁涂层腐 蚀环境下防腐机理与性能,通过涂层微观结构分析、盐雾试验、附着力测试和实验室加速腐蚀试验,综合评价涂层耐蚀性能。 试验结果表明,石墨烯富镁涂料与铝合金基材结合良好,涂层附着力>18MPa,耐中性盐雾>3000h,经过10个周期加速腐蚀 试验,涂层未起泡,基材无腐蚀。石墨烯富镁涂料能减缓海洋环境下2A12铝合金材料腐蚀进程,为铝合金提供至少10年有 效防护,为后期在飞机上应用提供参考。

关键词:石墨烯;环氧富镁涂层;阴极保护;防腐性能

中图分类号:TQ635.2

文献标识码:A

2Al2铝合金属于Al-Cu-Mg系铝合金,它因比强度高、 耐蚀性好和易于加工等优点广泛应用于航空航天、船舶、电 力传输、汽车、建材等领域[1-4]。尽管铝合金表面能形成一 层氧化膜,具有一定的抗大气腐蚀能力,但铝的电负性较 负,加之以合金形式存在,在海洋腐蚀环境中很容易发生电 化学腐蚀[5]。涂层是金属防护的主要方式,可以降低或延 缓金属的腐蚀。富镁涂层能对铝合金起到有效的阴极保护 作用,由于其抗蚀性能好、无毒、环保的特点已逐渐替代传 统含铬涂层及铬酸盐处理方法,成为铝合金表面防腐的最 佳替代者[6]。富镁涂层中镁粉的电位低于铝合金,可作为 活性金属牺牲阳极对铝合金基体金属提供阴极保护。但 是,该防腐涂层中的金属填料是纯镁粉,纯镁的化学活性较 高、自溶倾向大,使得涂层中化学腐蚀速率加快,导致富镁 涂层中镁粉利用率低,阴极防护时间缩短四。为提高涂层 中镁粉的利用率,往涂层中加入少量石墨烯替代部分镁粉, 形成导电网络,以提高镁粉的连通率,避免孤立镁粉的 存在。

石墨烯是由 sp2 杂化的单层碳原子排列而成的 2D 蜂窝 状晶体结构,具有高断裂强度、高杨氏模量和高导电率特 别^[8],在防腐涂料领域应用广泛。片状的石墨烯分散于涂

DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2021.09.008

料中,可以阻挡腐蚀介质的浸入,起到层层物理隔绝作用, 有着良好的阻隔效果。石墨烯巨大的比表面积能与金属表 面形成二元界面保护膜,在金属表面形成致密氧化物钝化 层^[9]。此外,石墨烯良好的导电性,将少量的石墨烯分散在 防腐涂层中,可以形成强大的导电网络,增强镁粉对金属基 材的保护效果。

目前,国内外有很多关于石墨烯防腐涂料的报道,对石 墨烯含量进行了探究,发现石墨烯含量为1%时防腐效果最 好^[10-13]。本文在石墨烯含量为1%条件下,以石墨烯富镁涂 层为研究对象,对涂层微观结构分析,揭示防腐机理。根据 某型飞机服役环境特点,编制加速腐蚀环境谱。通过附着 力测试、耐盐雾性能试验和实验室加速腐蚀试验评价涂层 性能,为制备飞机用铝合金长效防腐涂料奠定基础。

1 试验

1.1 原材料和试验件

试验材料:丙酮由国药集团化学试剂有限公司生产,化 学纯;石墨烯环氧富镁涂料为中国特种飞行器研究所自研 产品;聚氨酯航空面漆由 PPG涂料公司生产。

收稿日期:2021-05-26;退修日期:2021-06-28;录用日期:2021-07-20 基金项目:航空科学基金(2018ZF05015)

引用格式: Ding Yongzhi, Liu Yuanhai, Mu Xianlian, et al. Properties of graphene magnesium-rich coating on 2A12 aluminum alloy[J]. Aeronautical Science & Technology, 2021, 32(09):57-62. 丁永志, 刘元海, 慕仙莲, 等.2A12 铝合金表面石墨烯富镁涂层性能研究 [J]. 航空科学技术, 2021, 32(09):57-62.

2A12铝合金试验件:采用平板试样材料,其化学成分(质 量分数)见表1,尺寸大小为150mm×75mm×3mm(见图1)。石 墨烯富镁底漆厚度40μm,聚氨酯航空面漆40μm。

表1 2A12铝合金主要成分(%) Table 1 Main components of 2A12 aluminum alloy(%)



1.2 仪器设备

主要仪器有气动打磨机、膜层测厚仪、扫描电子显微 镜、三维体视显微镜、附着力测试仪、盐雾箱等。

1.3 样品的制备

将铝合金平板试验件用P240的砂纸进行气动打磨,以 除掉表面的氧化层,用丙酮擦拭干净,晾干,用喷气式喷枪 进行喷涂。室温下放置7天,测试相关性能。

1.4 性能测试

室温条件下,采用扫描电子显微镜(SEM)观察涂层微 观形貌;采用PosiTest AT-A全自动液压附着力检测仪测试 涂层附着力,按照GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附 着力试验》进行;采用盐雾试验箱对试验件进行盐雾性能测 试,按照GB/T 1771—2007进行,用KH-7700三维体式显微 镜观察试验件表面微观情况。实验室加速腐蚀试验按照图 2进行,每个周期的试验作用时间为506h,依次开展湿热 168h、紫外168h、热冲击2h、酸性盐雾试验168h,共10个周 期。在规定的试验周期结束后,用缓慢流水冲洗试验件(必 要时,用软毛刷或塑料刷轻轻刷去盐沉淀物),在温度(15~ 35℃)和相对湿度不高于50%的条件下干燥试验件24h,进 行周期性取样检测分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观结构及原理分析

石墨烯富镁涂层的微观形貌如图3(a)所示,从图可看出,环氧树脂与石墨烯、镁粉等固体填料间具有较好的相容



图2 实验室加速腐蚀环境谱







性。石墨烯和镁粉在树脂中均匀分布,有机树脂与无机填料呈交联状态,涂层未见明显的缺陷、孔洞、缝隙。石墨烯利用其纳米尺寸的优势填充在环氧树脂的空隙中,使涂层内部结构完整,提高了涂层的致密性,形成致密的防护膜层,能有效阻隔水、腐蚀介质、酸性气体等浸入。

环氧镁涂层对铝合金基材的阴极保护作用原理是富镁 涂层与铝合金表面紧密接触,在腐蚀介质的作用下,便形成 Mg-Al腐蚀电池,镁粉失去电子离子化而"自我牺牲",将电 子传输至铝合金表面,阻止铝合金的腐蚀。富镁涂层中需 大量的镁粉堆叠以确保涂层具有一定的导电性,有利于腐 蚀过程中电子的传输,发挥阴极保护作用。纯镁的化学活 性较高、自溶倾向大,随着腐蚀的进行,涂层中化学腐蚀速 率加快,与腐蚀介质发生反应的镁粉极易发生化学反应生 成镁盐,在涂层中形成缺陷,阻断电子在涂层中的传输路 径,限制其他位置镁粉发挥作用,阴极保护作用失效,造成 大量未发挥作用的金属镁浪费。采用高导电的二维石墨烯 材料替代富镁涂层中的部分镁粉,片状的石墨烯在涂层中 相互搭接,联通孤立的镁粉,提升涂层的电子传输能力,提 高涂层中镁粉的利用率。图3(b)为石墨烯富镁涂层结构示 意图,由于石墨烯的表面效应,使其具有防水性能,片状的 石墨烯在涂层中层层叠加,形成致密的隔绝层,延长腐蚀介 质浸入的路径,阻止水分子等腐蚀介质的渗入,减缓腐蚀介 质对铝合金的腐蚀,起到长效防腐作用。

2.2 盐雾试验

为评价石墨烯富镁涂层的防腐性能,对其开展不同时 长的中性盐雾试验。图4为石墨烯富镁涂层不同时间中性 盐雾试验后的照片,从图4(a)可看出,试样经1000h中性盐 雾试验,涂层表面完好。由于盐雾试验时间短,且铝合金自 身具有一定抗腐蚀能力,划痕处裸露的铝合金基材未出现



(a) 1000h



(**b**) 3000h



(c) 5000h





明显腐蚀。试样经3000h盐雾试验后,涂层表面无变化,划 痕处有少量白色腐蚀产物生成,但未出现起泡、脱落等现 象,如图4(b)所示,这是由于涂层中镁粉与腐蚀介质反应生 成了少量白色的镁盐。随盐雾时间增加至5000h,试样表面 开始出现少量起泡,划痕处生成了大量白色腐蚀产物,未出 现起泡、扩蚀现象,如图4(c)所示,表明石墨烯富镁涂层对 铝合金基材起到了较好的阴极保护作用。

2.3 附着力测试

附着力是两种物质分子间相互作用力的宏观表现,是 涂层与金属基材之间结合力的总和,与基材表面粗糙度、涂 层性能等因素有关。本研究采用气动打磨方式除去铝合金 表面氧化皮,使表面具有一定粗糙度。环氧树脂分子中有 环氧基和羟基两种活泼基团,对金属、陶瓷、混凝土等极性 基材有着良好的黏附力。在此,主要研究不同盐雾时间对 石墨烯富镁涂层附着力的影响,测试结果如图5所示。从 图可看出,未开展盐雾试验时,涂层附着力高达18.3MPa, 随着盐雾时间增加涂层附着力逐渐降低,盐雾时间5000h 时,涂层附着力为7.1MPa,对基材仍有较高的黏结强度。





涂层附着力测试后的照片如图6所示。不难看出,涂 层未经盐雾试验时,经附着力测试,破坏性质表现出胶黏剂 与试柱间胶结破坏,说明涂层与基材、涂层自身具有较好的 黏结性。1000h盐雾试验后,黏结剂与试柱间胶结破坏面积 减少。5000h盐雾试验后,破坏性质以涂层内聚破坏为主, 这说明经盐雾长时间作用后,涂层自身性质出现变化,导致 附着力降低。

2.4 加速腐蚀试验

结合某型飞机服役环境特点,设计石墨烯环氧富镁底



图6 不同盐雾时间涂层附着力测试 Fig.6 Adhesion test of coating at different salt spray time

漆+聚氨酯航空面漆配套防护涂层体系。在实验室模拟海 洋环境,开展加速腐蚀试验,依次按照湿热、紫外、热冲击、 酸性盐雾试验顺序进行,共试验10个周期。结合加速腐蚀 当量关系,可偏保守的认为,试验一个周期相当于海洋环境 地面停放一年。

试验件在加速腐蚀试验前,聚氨酯航空面漆表面呈浅 灰白色,表面平整、完好、无腐蚀现象。经10个周期加速腐 蚀试验后,涂层表面颜色仍为浅灰白色,不划叉的试验件表 面保持平整,涂层未出现起泡、剥落等现象,金属基材未腐



图 7 加速腐蚀试验划叉与不划叉试验件 Fig.7 Accelerated corrosion test cross and non cross test parts

蚀。划叉试验件划痕处经10个周期试验后,有微量白色腐 蚀产物生成,裸露的金属基材被轻微腐蚀,但未出现扩蚀现 象,非划痕处涂层没有表现出明显的腐蚀现象,如图7所 示,对应外场腐蚀环境可防护10年。该涂层体系可较好对 抗恶劣海洋腐蚀环境,能有效减缓或防止铝合金材料腐蚀, 可进一步性能表征,后期有望在飞机上应用。

3 结论

本文主要通过涂层微观结构分析、中性盐雾试验、附着 力测试和加速腐蚀试验对自行研制的石墨烯富镁防腐蚀涂 料性能进行研究,揭示其防腐机理,得到以下结论:

(1)石墨烯与镁粉协同作用,可对铝合金基材起到长效 防腐作用。

(2)通过盐雾试验和附着力测试,石墨烯富镁涂层与基 材结合良好,未经盐雾试验前,附着力高达18MPa,3000h中 性盐雾试验后,涂层不起泡、不脱落、划痕处无扩蚀。

(3)试验件经10个周期加速腐蚀试验,石墨烯富镁底 漆+聚氨酯航空面漆配套涂层未出现起泡、剥落等现象,金 属基材未腐蚀。该涂层体系可实现海洋环境至少10年有 效防护,后期有望在飞机上应用。

参考文献

[1] 曹景竹, 王祝堂. 铝合金在航空航天器中的应用[J]. 轻铝合 金加工技术, 2013, 41(3): 1-12.

Cao Jingzhu, Wang Zhutang. Application of aluminum alloy in aeronautics and aerospace vehicle[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2013, 41(3): 1-12. (in Chinese)

[2] 刘牧东. 航空铝合金材料低温疲劳研究进展[J]. 航空制造技术, 2019, 62(15): 93-100.

Liu Mudong. Research progress on cryogenic fatigue of aeronautic aluminum alloy[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(15): 93-100. (in Chinese)

[3] 于欣.轻量化车身用铝合金焊接工装夹具的应用[J].有色金 属材料与工程,2019,40(4):48-52.

Yu Xin. Application of welding fixture for lightweight car body used aluminum alloy[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2019, 40(4): 48-52. (in Chinese)

[4] 李航航, 阎勇, 尹航. 战斗机新结构应用与新材料需求分析[J]. 航空科学技术, 2020, 31(4): 8-13.

Li Hanghang, Yan Yong, Yin Hang. New structure application and new material requirement analysis for fighter aircraft[J]. Aeronautical Science & Technology, 2020, 31(4): 8-13. (in Chinese)

- [5] 刘冰洋, 左禹, 赵旭辉, 等. 富镁涂层对 LY12 铝合金点蚀的抑制作用[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(8): 648-652.
 Liu Bingyang, Zuo Yu, Zhao Xuhui, et al. Inhibiting effect of Mg-rich coating on pitting corrosion of LY12 aluminum alloy
 [J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(8): 648-652. (in Chinese)
- [6] 戈成岳,付文峰,凌建雄,等. 铝合金保护用富镁底漆的研制 及其性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(4): 23-29.
 Ge Chengyue, Fu Wenfeng, Ling Jianxiong, et al. Development and performance research of magnesium-rich primer for Aluminum alloy protection [J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(4): 23-29. (in Chinese)
- [7] 黄即,刘华龙,赵娟,等.环氧富美合金涂层的耐蚀性能[J]. 广州化工,2013,41(1):51-53.
 Huang Ji, Liu Hualong, Zhao Juan, et al. The corrosion resistance of the epoxy-rich magnesium alloy coating[J].
 Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(1): 51-53. (in Chinese)
- [8] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. Physical Review Letters, 2007, 100(1): 016602.
- [9] 黄轶凡.关联型氧化石墨烯的结构调控和应用[D]. 杭州: 浙 江大学, 2015.
 Huang Yifan. Structural control and applications of

crosslinking graphene oxide membrances[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015. (in Chinese)

- [10] 杨海冬, 王德志, 曲春艳, 等. 石墨烯对环氧树脂性能的影响 研究[J]. 航空科学技术, 2019, 30(8): 71-76.
 Yang Haidong, Wang Dezhi, Qu Chunyan, et al. Effects research of graphene on properties of expoxy resin[J]. Aeronautical Science & Technology, 2019, 30(8): 71-76. (in Chinese)
- [11] 曹景斌, 王松, 章强. 树脂基复合材料湿热压缩性能研究[J]. 航空科学技术, 2020,31(3):47-52.
 Cao Jingbin, Wang Song, Zhang Qiang. Research on resin composite hydrothermal compressive properties[J] Aeronautical Science & Technology, 2020, 31(3): 47-52. (in Chinese)
- [12] 沈海斌, 刘琼馨, 瞿研. 石墨烯在涂料领域的应用[J]. 涂料技

术与文摘, 2014, 35(8): 20-22.

Shen Haibin, Liu Qiongxin, Qu Yan. Application of graphene in coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2014, 35(8):20-22. (in Chinese)

[13] 王清海, 王秀娟, 方健君. 石墨烯在环氧富锌底漆中的应用

[J]. 涂料工业, 2016, 46(12): 42-47. Wang Qinghai, Wang Xiujuan, Fang Jianjun. Application of graphene in epoxy zinc rich primer[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(12): 42-47. (in Chinese)

Properties of Graphene Magnesium-rich Coating on 2A12 Aluminum Alloy

Ding Yongzhi, Liu Yuanhai, Mu Xianlian, He Weiping, Jin Tao, Zhao Lianhong, Sun Na Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Structural Corrosion Prevention and Control, China Special Vehical Research Institute, Jingmen 448035, China

Abstract: Graphene epoxy magnesium-rich coating, which uses magnesium powder and graphene as the key materials, can provide cathodic protection to aluminum alloy substrate. To reveal the corrosion mechanism and performance of graphene magnesium rich coating under corrosion environment, the corrosion resistance of the coating was comprehensively evaluated by microstructure analysis, salt spray test, adhesion test and accelerated corrosion test in laboratory. The experimental results show that the graphene rich magnesium coating combines well with the aluminum alloy substrate. The adhesion of the coating is more than 18MPa, and the neutral salt spray resistance is more than 3000h. After 10 cycles of accelerated corrosion tests, the coating has no foaming and the substrate has no corrosion. Graphene magnesium-rich coatings can slow down the corrosion process of 2A12 aluminum alloy materials in marine environments, provide effective protection for aluminum alloys for at least 10 years, and provide guidance for following application on aircraft.

Key Words: graphene; epoxy magnesium-rich coating; cathodic protection; anticorrosive performance