

薄型铝涂层的制备及其对 TC4/LC52 接触腐蚀的防护作用

赵方超^{1,2*}, 刘伟^{1,2}, 钱建才^{1,2}, 许斌¹,
钟勇¹, 蒲亚博^{1,2}, 方敏¹, 郭赞洪¹

(1.中国兵器装备集团西南技术工程研究所, 重庆 400039;
2.装备环境效应与防护重庆市重点实验室, 重庆 400039)

摘要: **目的** 评估薄型 (厚度小于 15 μm) 铝涂层对 Ti/Al 异种金属连接构件的腐蚀防护效能, 并研究其协同防护机理, 支撑高性能薄型铝涂层设计制备, 推动其在电偶腐蚀、缝隙腐蚀等严酷环境下的应用。**方法** 通过颜填料优化设计及喷涂工艺改进等方法, 制备了膜厚均匀、一致性良好的薄型长效耐蚀铝涂层, 并分别涂装于钛合金 TC4、铝合金 LC52 试板, 组装成 TC4/LC52 连接试验件; 采用中性盐雾试验方法对连接试验件进行加速试验考核, 对比不同工艺组合连接件的腐蚀情况; 采用 SEM 法分析试验前后试验件的微观形貌变化情况, 采用电化学交流阻抗法对涂层耐蚀性能进行分析。**结果** 未处理 TC4/LC52 硬质阳极氧化连接结构中, 铝合金接触面腐蚀最严重, 出现了大量的白色腐蚀产物及涂层脱落现象; 将铝涂层涂覆于 TC4 钛合金表面, 相比于未涂装铝涂层, 构件电偶电流下降 1 个数量级, 有效抑制了钛合金电位太正而产生的电偶腐蚀, 但依然存在小范围涂层脱落现象; 将铝涂层涂覆于 LC52 硬质阳极氧化表面, 能有效抑制接触面硬质阳极氧化涂层脱落, 白色腐蚀产物面积由原来的 50% 下降到 5%; 将铝涂层同时涂覆于连接结构的 2 个接触面, 即形成 TC4+铝涂层/LC52 硬质阳极氧化+铝涂层, 无腐蚀产物生成, 接触面铝涂层仅出现变色。SEM 分析表明, 所涂覆的铝涂层表面仅发生点状腐蚀, 铝微粒与环境介质形成氧化物及铝盐; 交流阻抗分析表明, 硬质阳极氧化的 LC52 在涂装铝涂层后低频阻抗模值比涂装前高出 3 个数量级, 展示出良好的介质屏蔽性。**结论** 通过合理设计铝涂层功能填料含量及涂装工艺制备的高性能铝涂层, 基于铝粉的电化学活性、片状结构的迷宫效应、氧化后的增强致密阻隔等三重协同作用, 对连接构件具有优异的防护效能, 在满足装配精度的同时能显著改善钛/铝接触腐蚀。

关键词: 接触腐蚀; 钛合金; 铝合金; 硬质阳极氧化; 铝涂层

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)10-0151-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.10.012

Preparation of Thin Aluminum Coating and Its Protective Effect on TC4/LC52 Contact Corrosion

ZHAO Fangchao^{1,2*}, LIU Wei^{1,2}, QIAN Jiancai^{1,2}, XU Bin¹,
ZHONG Yong¹, PU Yabo^{1,2}, FANG Min¹, GUO Zanhong¹

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute of China South Industries Group Corporation, Chongqing 400039,

收稿日期: 2024-08-24; 修订日期: 2025-03-21

Received: 2024-08-24; Revised: 2025-03-21

引文格式: 赵方超, 刘伟, 钱建才, 等. 薄型铝涂层的制备及其对 TC4/LC52 接触腐蚀的防护作用[J]. 表面技术, 2025, 54(10): 151-163.
ZHAO Fangchao, LIU Wei, QIAN Jiancai, et al. Preparation of Thin Aluminum Coating and Its Protective Effect on TC4/LC52 Contact Corrosion[J]. Surface Technology, 2025, 54(10): 151-163.

*通信作者 (Corresponding author)

China; 2. Chongqing Key Laboratory of Environmental Effects and Protection, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to assess the corrosion protection effectiveness of thin (less than 15 μm) Al coatings on Ti/Al dissimilar metal connection components and explore their synergistic protection mechanisms, so as to support the design and preparation of high-performance thin Al coatings, and promote their applications in harsh environments such as galvanic corrosion and crevice corrosion. A thin Al coating with uniform film thickness and long-term corrosion resistance was prepared by optimizing the design of pigments and fillers and improving the spraying process. The results showed that after a 928 h of 5% neutral salt spray test, bubbles covered a small area of the surface of the (4-6 μm) Al coating, and no obvious bubbling, rusting, discoloration were found on the surface of the (12-15 μm) Al coating. To study the effects of different protective coatings on the contact corrosion behavior of TC4 Ti alloy and LC52 Al alloy, different TC4/LC52 connection test pieces were assembled by applying the different protective coatings on TC4 and LC52 test plates with M8 bolts. Two kinds of TC4 samples were prepared, one with no surface treatment and the other with Al coating (12-15 μm). Two types of LC52 samples were also prepared, one with hard anodizing (30-35 μm) + boiling water sealing, and the other with hard anodizing (12-15 μm) + Al coating (12-15 μm). The corrosion situations of different combinations of connection samples were assessed and compared by the neutral salt spray test. The microstructure changes of the samples before and after the test were analyzed with SEM, and the corrosion resistance of the coatings was characterized with electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that for the untreated TC4/LC52 hard anodized connection components, the contact surface of Al alloy suffered the most severe corrosion, with a large amount of white corrosion products and coating peeling off. After the TC4 alloy was coated with Al, the galvanic current of the component decreased by an order of magnitude compared to that of the uncoated component, effectively suppressing the galvanic corrosion induced by the positive potential of the TC4 alloy, whereas small-scale coating peeling off could still be observed. By applying the Al coating on the hard anodized surface of LC52, peeling of the anodized coating from the contact surface was effectively suppressed, with the white corrosion products decreased from 50% to 5%. By applying Al coating to both contact surfaces of the connecting components (TC4+Al coating/LC52 hard anodized+Al coating), no corrosion product was observed, and only discoloration occurred on the Al coating. The SEM analysis showed that only pitting corrosion occurred on the surface of the Al coating, and oxides and Al salts were formed. The EIS analysis indicated that the low-frequency impedance modulus of anodized and Al-coated LC52 was 3 orders of magnitude higher than that of the uncoated component, demonstrating its good dielectric shielding performance. Lastly, Ti alloy did not exhibit corrosion in all connection structures, and the hard anodizing treatment of the Al alloy had little effect on the corrosion protection of the Ti plate and the Al alloy, probably because the hard anodizing film of Al alloy was not dense enough to effectively prevent galvanic corrosion of the Ti/Al connection structure. The Al coating can effectively improve Ti/Al contact corrosion resistance while meeting the assembly accuracy, based on the synergistic effects of Al powder electrochemical activity, the maze effect of sheet-like structure, and the enhanced dense barrier after oxidation.

KEY WORDS: contact corrosion; titanium alloy; aluminum alloy; hard anodizing; aluminum coating

随着装备轻量化和高机动性要求不断提高,装备中大量连杆、法兰盘、密封盖等连接结构采用轻质材料装配,其中钛合金材料具有密度小、抗拉伸强度高、比强度高、耐腐蚀等特点;铝合金具有质轻、比强度高、加工性能优良等特点,成为连接结构轻量化的首选^[1-6]。而钛/铝两类金属材料搭接过程中,因为电位差容易产生电偶腐蚀,同时由于搭接面形成的缝隙与直角容易积累污染物介质,形成缝隙腐蚀;两者共同作用,使钛/铝连接构件面临严重的接触腐蚀问题^[7-13]。因此,钛/铝连接结构的防护,不同于传统单一表面的防护,要求所施加的涂层要防止电偶腐蚀、缝隙腐蚀的发生,有效降低钛/铝间的电位差;同时,涂层要满足 2 个连接材料的接触装配需要,涂层厚度

不能超过缝隙的装配精度。

目前,国内外对钛/铝合金接触腐蚀防护方法的研究,主要为对接触面进行表面处理,形成保护膜阻隔电偶腐蚀过程中电子的传导,或者形成屏蔽层防止腐蚀在表面扩展^[14-16]。钛合金表面处理的主要方法有离子镀铝、阳极化、微弧氧化、有机涂层等方式^[17-23];铝合金表面处理的主要方法有阳极氧化、硬质阳极氧化、微弧氧化以及有机涂层等方式^[24-33]。虽然阳极氧化作为一种成熟的技术被广泛应用,但其形成的多孔结构反而成为腐蚀介质的容器,容易引发点蚀;另外,由于金属涂/镀层具有一定的孔隙率,使其在金属接触面对电偶腐蚀的防护作用受到了限制。同时,2 个金属表面可能存在的微动磨损对涂层质量提出了更

高的要求。因此, 有机涂层与金属粉末的组合成为较优的选择。

在有机涂层与金属粉末形成的涂层中, 富锌涂层通过在有机环氧树脂中添加鳞片状锌粉具有较广泛的应用, 得到较多研究, 然而富锌涂层对钛合金防护的副作用较大, 在牺牲阳极的防护过程中生成氢原子, 容易引发氢脆; 另外, 因为锌粉的分散难, 涂膜一般较厚, 难以用于对装配精度有较高要求的接触表面; 同时锌电位过低, 与钛合金电位差较大, 导致锌粉快速腐蚀从而引发涂层失效。

鳞片状铝粉作为一种过渡金属, 形成的铝涂层研究非常少, 其防护机理有待深入研究。铝粉在有机树脂中优秀的分散特性可以形成薄涂层, 有效减缓连接结构接触面的阻隔防护问题; 同时由于其合适的电负性, 与钛等金属接触时电位差较合适, 不会导致涂层快速失效。因此, 铝涂层是一种新型的、防止异种金属接触腐蚀, 较为有效的防护工艺。针对涂铝技术的技术现状, 本文通过优化涂料配方及涂层制备工艺, 设计制备了一种厚度均匀可控的薄型铝涂层(涂层厚度 $\leq 15\text{ }\mu\text{m}$, 对精密装配不产生干涉)。

另外, 大多数涂层防护都在单层金属样板上进行, 研究其理想样品的腐蚀过程。要贴近工程实际就需要开展构件级别的研究, 开展长周期盐雾试验实测。本文首次针对连接构件, 探索新型高性能铝涂层的多重防护机制, 并指导其制备工艺优化。通过电偶电流测量、电化学交流阻抗 EIS 等技术, 量化评估了铝涂层对 TC4 钛合金/LC52 铝合金构件的防护效果, 记录了 1 440 h 盐雾试验过程中连接构件样品不同涂装方法的腐蚀形貌。文章介绍的薄型铝涂层不仅能够满足连接构件的高精度装配问题, 而且能有效提高钛/铝连接件耐电偶腐蚀、缝隙腐蚀的能力, 为装备严酷环境条件下连接结构防护工艺的优化设计提供参考, 对新型高性能铝涂层设计制备具有重要意义。

1 试验

1.1 薄型铝涂层的设计与制备

目前, 涂铝处理技术研究较多的主要有离子镀、PVD 镀铝以及有机涂料等方面, 其中离子镀、PVD 镀铝存在工艺繁复、应用受限等问题^[34-35], 而有机涂料涂铝则存在涂层厚度不均匀、工艺性不好等问题。特别是在需要精密配合的工况条件下, 如紧固件表面防护领域, 有机涂铝层的厚度不均匀经常引起装配干涉、装配损伤等问题, 降低了生产效率及涂层防护效果。本文提出一种薄型铝涂层的制备方案, 该涂层具有较好的流平性、涂膜均匀且远远低于传统金属填料填充的有机涂层厚度。

薄型铝涂层设计: 为满足精密装配及耐蚀性需求, 铝涂层厚度范围应 $\leq 15\text{ }\mu\text{m}$ 。因此, 薄型铝涂层

主要由片状铝微粒及黏接剂构成, 其中片状铝微粒应呈现面与面相接触的鱼鳞状重叠结构, 而片状铝微粒之间以及片状铝微粒与基体之间则通过黏接剂黏合。薄型铝涂层制备及结构设计见图 1。

薄型铝涂层制备: 将改性环氧树脂 E-44 和混合溶剂(质量分数计, 甲苯 55%, 环己酮 25%、丙酮 10%、正丁醇 8%、邻苯二甲酸二丁酯 2%) 按照质量比 1:2.5 混合, 通过磁力搅拌器均匀搅拌 15 min, 然后向混合树脂中添加质量分别占树脂 150%、5%和 1%~3%的片状铝粉(粒径为 10~25 μm , 厚度为 0.5~2 μm)、PEG4000 以及流平剂等助剂, 再继续搅拌 10 min, 得到铝涂料 A 组分; 向铝涂料 A 组分中添加质量占树脂 20%的 T31 固化剂(铝涂料 B 组分), 再继续搅拌 10 min, 得到可喷涂用铝涂料; 调整涂料固体份含量在 20%~45%, 调整喷枪喷涂压力在 0.5~0.6 MPa, 按照单次 50~150 mg/dm^2 的喷涂量在基材表面均匀喷涂铝涂料, 将单次喷涂铝涂料的试板在室温下静置 15 min 后, 继续喷涂, 如此, 经过多次重复喷涂后可以在金属表面形成不同厚度的薄型铝涂层。

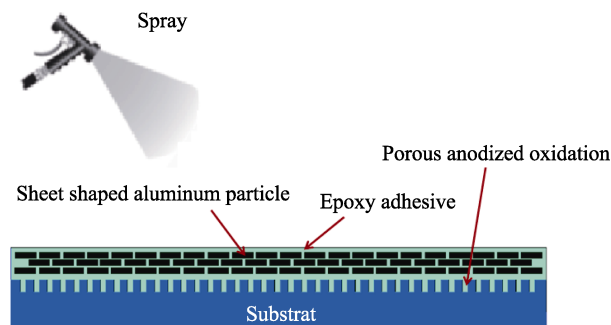


图 1 涂铝层制备与结构设计示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation and structure design of aluminum coating

从图 1 可以看出, 重叠结构的片状铝微粒增加了铝涂层的物理阻隔效应, 片状填料像迷宫一样分布在膜层中, 延长了外界介质侵蚀的通道。同时片状铝微粒与黏接剂协同作用, 提高了铝涂层致密性。另外, 由于铝微粒的阳极保护作用, 使其在腐蚀介质存在的条件下, 优先腐蚀涂层中的铝微粒, 从而保护基体材料, 使其在较薄的涂层下具有良好的防护效果。

1.2 试验样品

样品种类: 本文共包括 3 类试验样品, 第一类用于薄型铝涂层防腐性能研究, 材料是 35 钢, 规格为 100 mm×50 mm×3 mm; 第二类 and 第三类材料分别是 TC4 和 LC52, 其中第二类用于电偶腐蚀试验研究, 规格为 110 mm×25 mm×3 mm, 符合 HB5374 要求; 第三类用于 TC4/LC52 接触腐蚀性能研究, 试样具体尺寸及连接形式如图 2 所示。

试验材料如下:

35 钢化学成分(质量分数): C 0.32%~0.39%,

Si 0.17%~0.37%, Mn 0.50%~0.80%, S≤0.035%, P≤0.035%, Fe 余量。

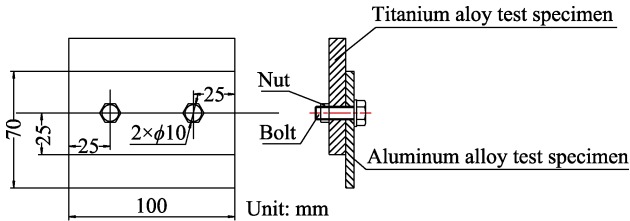


图 2 TC4/LC52 连接试样结构示意图
Fig.2 Schematic diagram of structure of TC4/LC52 connection sample

TC4 化学成分（质量分数）：Fe≤0.30%，C≤0.10%，N≤0.05%，H≤0.015%，O≤0.20%，Al 5.5%~6.8%，V 3.5%~4.5%，Ti 余量。

LC52 化学成分（质量分数）：Fe≤0.30%，Si≤0.25%，Mn 0.2%~0.5%，Cr 0.15%~0.25%，Cu 0.05%~0.2%，Ti 0.05%~0.18%，Zr 0.05%~0.15%，Zr 0.05%~0.15%，Zn 4%~4.8%，Mg 2%~2.8%，其他≤0.15%，Al 余量。

表面处理：第一类样品采用锌系中温磷化+薄型铝涂层进行处理；第二类、第三类样品用于分析同一种连接结构的不同性能，因此采用相同表面处理工艺及样品编号，其中钛合金的表面处理方式包括不进行表面处理、薄型铝涂层（12~15 μm）；铝合金的表面处理方式包括硬质阳极氧化（30~35 μm）+沸水封闭，硬质阳极氧化（12~15 μm）+薄型铝涂层（12~15 μm）。样品表面处理及连接情况见表 1。

连接结构组装：采用 M8×30 mm 钢质紧固件（35 钢，化学镀处理）对钛合金和铝合金试板进行连接（紧固件表面处理及腐蚀情况本文不做讨论），试板中间不采用隔离材料，安装时采用的扭力值为 15~25 N·m。

1.3 测试分析

1) 采用 Quanta200 型环境扫描电镜对铝涂层

微观形貌及试样的腐蚀形貌进行了表征，采用 LinK ISIS 型能谱仪对试样腐蚀区域的物相成分进行分析。

2) 采用德国 EPK 公司的 MiniTest600 测厚仪对 B-1、B-2、WL-1 及 WL-2 连接结构的膜层厚度进行无损检测、采用 Observe.Alm 型金相显微镜对 A-1、A-2 试样膜层厚度进行破坏性检测。

3) 按照 HB5374-87 规定的试验方法，分别将 110 mm×25 mm×3 mm 的钛板、铝板按 B-1、B-2、WL-1 连接结构的防护工艺进行表面处理，并组装相应的电偶对；试验前按标准规定对每个试件预留 (25±3) cm² 的工作面积，其他区域用环氧树脂进行固封。封闭后用卡尺对每组偶对试件的工作面积进行准确测量计算，确保每组偶对中阴阳极面积差不大于 0.5 cm²；采用 ZRA-2 型电偶腐蚀计，连续测量试样的电偶腐蚀电流 20 h，然后求平均值，对连接结构的电偶腐蚀性能进行评价。

4) 采用 M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器的 PAR 电化学系统测量电化学阻抗谱，测试采用三电极体系：样品为工作电极，其有效面积为 3.14 cm²，大面积铂片为辅助电极，SCE（饱和甘汞电极）为参比电极，测试溶液为 3.5%（质量分数）氯化钠溶液，测试温度为室温。在电化学性能测试前，先将试样浸泡于 NaCl 溶液中 3 d，测试扰动信号的幅度为 5 mV，测量频率为 10⁻²~10⁵ Hz，测得的数据采用 ZsimpWin 软件进行拟合处理。

5) 采用 FY-10E 盐雾试验机，按照 GJB150.11A-2009 规定的盐雾试验方法对试验件耐中性盐雾性能进行考核，样品放置于与垂线呈 25 度角的样架上，连续喷雾 24 h，然后在温度 23.0~24.0 °C、相对湿度 48%~50%的条件下干燥 24 h，NaCl 溶液的浓度：5.0%~5.1%，pH 值：6.75~6.88，沉降量：1.6~1.7 mL/80 cm²·h，试验箱内温度：35~36 °C；试验完成后，样品按 GB/T6461 对试样外观性能进行检测。

表 1 不同试验样品的表面处理及连接情况
Tab.1 Surface treatment and connection of different test samples

Sample		Surface treatment process
A-1	35 steel	Phosphating + thin aluminum coating (4-6 μm)
	35 steel	Phosphating + thin aluminum coating (12-15 μm)
B-1	TC4	Untreated
	LC52	Hard anodizing and sealing (30-35 μm)
B-2	TC4	untreated
	LC52	Hard anodizing (30-35 μm)+ thin aluminum coating (12-15 μm)
WL-1	TC4	Thin aluminom coating (12-15 μm)
	LC52	Hard anodizing and sealing (30-35 μm)
WL-2	TC4	Thin aluminum coating (12-15 μm)
	LC52	Hard anodizing (30-35 μm)+ thin aluminum coating (12-15 μm)

2 结果与分析

2.1 铝涂层的防腐性能

厚度是薄型铝涂层(以下简称铝涂层)影响防护性能的一个重要因素,因此分别对 A-1 及 A-2 铝涂层的耐蚀性能进行了考核分析。图 3 分别为 2 种涂层的截面金相图,可以看出,2 种涂层均致密、均匀,没有孔隙、气泡、裂纹等缺陷存在,其中 A-1、A-2 铝涂层平均厚度分别为 4.62、14.06 μm。

图 4a 为 A-1 铝涂层经 928 h 5% (质量分数 5% 的 NaCl 溶液) 中性盐雾试验后的外观形貌图,可以看出,经 928 h 试验后,试样表面仅产生了小面积的起泡、锈蚀现象,表明 4~6 μm 的铝涂层具有良好的

耐蚀性能;同时可以看出,A-1 试样铝涂层产生了较大面积的褪色现象(图中红色线条标示区域)。这是因为铝微粒具有较高的电化学活性,在包覆黏接剂的阻隔作用下,铝微粒能够产生逐层优先腐蚀的效果,避免腐蚀向基材扩展。因此,A-1 试样并没有产生较大面积的腐蚀问题。图 4b 为 A-2 铝涂层经 928 h 5% 中性盐雾试验后的外观形貌图,可以看出,随着涂层厚度的增加,铝涂层的物理阻隔效应明显提高,经 928 h 试验后,试样表面没有产生明显的起泡、锈蚀、开裂等现象,表明该厚度条件下制备的铝涂层具有优异的耐蚀性能。

表 2 分别是 2 种涂层试验前后的腐蚀失重情况,可以看出,2 种铝涂层试样在中性盐雾条件下腐蚀速率分别为 0.077 7 mg/h 和 0.062 8 mg/h,其中 A-1 铝

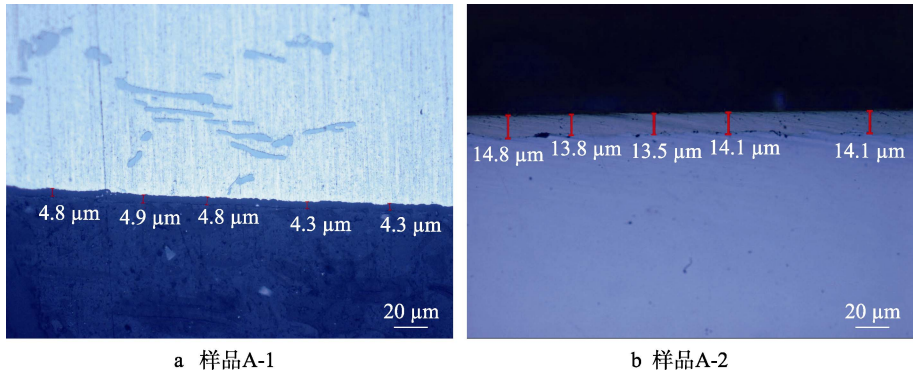


图 3 不同厚度薄型铝涂层试样横截面金相图

Fig.3 Metallographic diagram of thin aluminium coating with different thicknesses: a) sample A-1; b) sample A-2

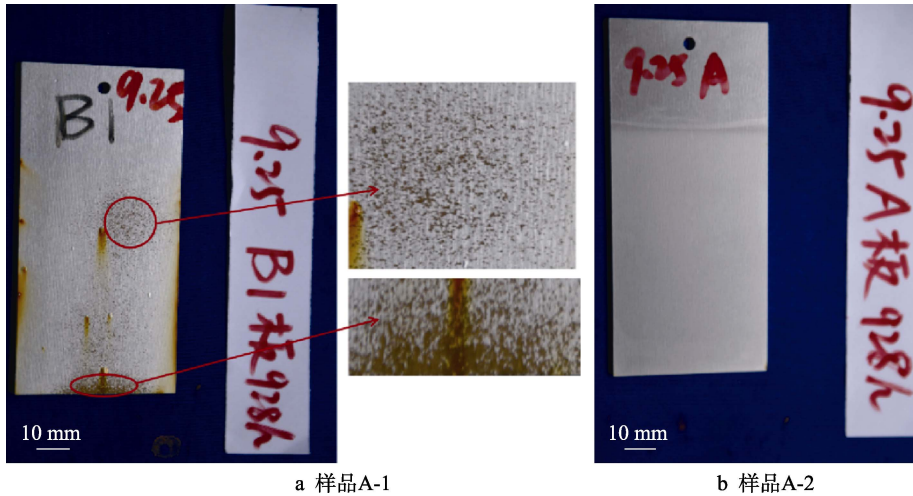


图 4 不同厚度铝涂层经 928 h 5%中性盐雾试验后的外观形貌图

Fig.4 Appearance morphology of aluminum coatings with different thicknesses after 928 h 5% neutral salt spray test: a) sample A-1; b) sample A-2

表 2 2 种厚度铝涂层 928 h 盐雾试验后的腐蚀失重情况

Tab.2 Corrosion weight loss of aluminum coatings of two different thicknesses after 928 h salt spray test

Sample	Original weight/g	Weight after cleaned/g	Weight loss/g	Average corrosion rate/ (mg·h ⁻¹)
A-1	119.656 8	119.584 7	0.072 1	0.077 7
A-2	112.046 3	111.988 0	0.058 3	0.062 8

涂层腐蚀速度较快。结合 A-1、A-2 铝涂层试验结果、腐蚀现象及腐蚀速率,可知 12~15 μm 的铝涂层应具有≥2 000 h 耐中性盐雾试验的性能,因此本文主要选择对 12~15 μm 铝涂层的防 TC4/LC52 接触腐蚀性能进行分析研究。

2.2 铝涂层对 TC4/LC52 电偶腐蚀行为的影响

由于 WL-2 中 TC4 和 LC52 均采用了铝涂层材料,没有电偶腐蚀倾向。图 5 为表 1 中 TC4/LC52 不同工艺组合的连接结构电偶腐蚀电流随时间变化的趋势,从图 5 可知, B-1、B-2 与 WL-1 试样工艺组合对应的电偶腐蚀电流值 I_g 分别是 0.324、0.27 和 0.022 μA/cm²。由 B-1 可知, TC4 和 LC52 具有较强的电偶腐蚀倾向; B-2 中铝涂层涂覆于铝合金 LC52 表面, TC4 试板只能与铝涂层中的小部分活性铝微粒作用,因此电偶腐蚀电流稍小;而在 WL-1 试样中,铝涂层涂覆于钛合金 TC4,铝涂层与铝合金 LC52 直接接触代替钛合金与铝合金接触,腐蚀电流密度下降 1 个数量级。

2.3 铝涂层对 TC4/LC52 盐雾环境试验中接触腐蚀行为的影响

表 3 是 B-1、B-2、WL-1、WL-2 试样经 1 440 h 中性盐雾试验考核的检查结果,图 6~9 分别是表 3 中连接结构试验过程中的腐蚀外观情况。从表 3 试验结果及图 6~7 可以看出, B-1 试样和 B-2 试样分别经过 288 h、576 h 中性盐雾试验后,钛/铝样板接触部位开始出现腐蚀现象,并随着试验时间的增加,腐蚀产物增多。从表 3 试验结果及图 8~9 可以看出, WL-1 试样经过 288 h 中性盐雾试验后,钛板出现变色情况,经 1 440 h 试验后,接触部位出现轻微腐蚀现象;

WL-2 试样经 288 h 中性盐雾试验,钛板、铝板出现变色现象,随着试验时间的增加,变色面积增大但未见腐蚀。从连接件接触部位出现腐蚀的时间和严重程度来看,4 种连接件防护性能从高到低依次是 WL-2>WL-1>B-2>B-1,该结果与电偶电流分析结果具有一致性。

图 10 是 B-1、B-2 试样经 1 440 h 中性盐雾试验后接触部位的腐蚀情况。从图 10 可以看出, B-1 试样拆开钛板接触面 38%沾染白色腐蚀产物及黑斑,铝板接触面 90%白色腐蚀产物及黑斑并脱落; B-2 试样拆开钛板接触面 70%沾染锈蚀(红锈是沾染的钢质紧固件锈蚀产物)、白色腐蚀产物及黑斑,铝板接触面 48%锈蚀,30%白色腐蚀产物及黑斑。分别对 B-1、B-2 试样中 TC4 试板进行清洗并观察,发现 B-1、B-2 试样中 TC4 试板表面平整光洁,没有腐蚀缺陷产生,表明这 2 组试样中主要是 LC52 试板产生了腐蚀现象。

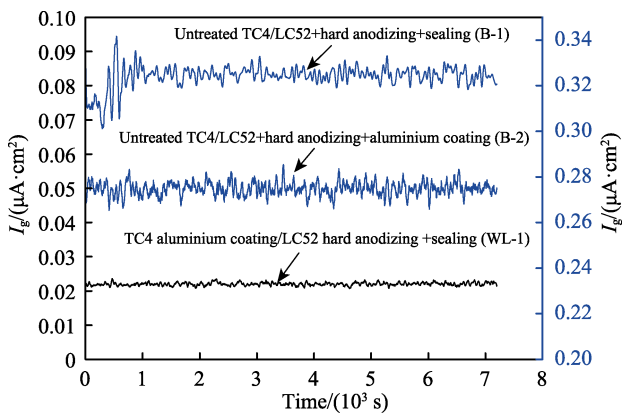


图 5 不同工艺组合的电偶腐蚀电流变化情况
Fig.5 Changes in galvanic corrosion current under different process combinations

表 3 不同表面处理工艺组合的 TC4/LC52 接触腐蚀试验结果
Tab.3 Contact corrosion test results of TC4/LC52 with different surface treatment processes

Sample	Test time/h				
	96	288	576	1 008	1 440
B-1	No corrosion	18% White corrosion on LC52	25% White corrosion on LC52	45% White products and black spots on LC52	52% White products and black spots on LC52
B-2	No corrosion	Discoloration on LC52	Discoloration and 10% white corrosion on LC52	Discoloration and 22% white corrosion on LC52	Discoloration and 30% white corrosion on LC52
WL-1	No corrosion	15% Discoloration on TC4	94% Discoloration on TC4	100% Discoloration on TC4	100% discoloration on TC4, 5% white products and black spots on LC52
WL-2	No corrosion	55% Discoloration on both side	95% Discoloration on both side	100% Discoloration on both side	100% Discoloration on both side

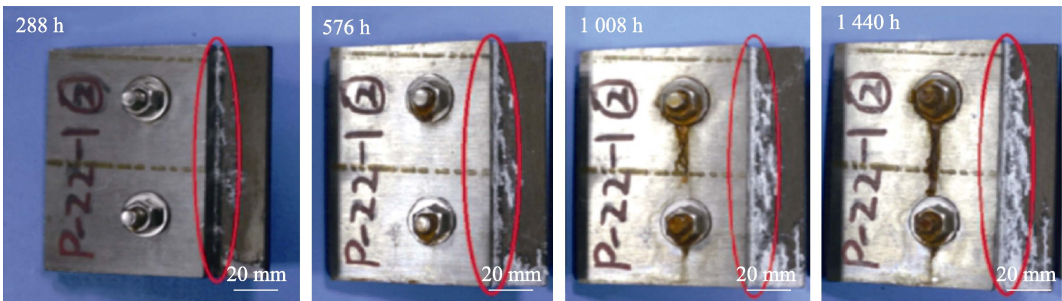


图 6 B-1 试样外观形貌图情况
Fig.6 Appearance and morphology of sample B-1

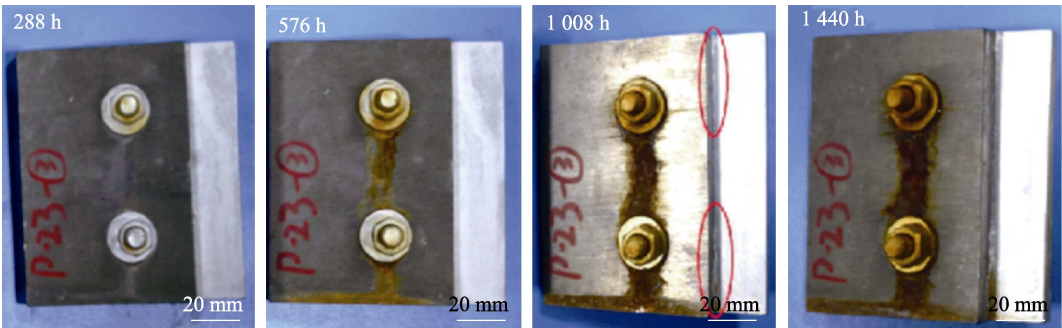


图 7 B-2 试样外观形貌图情况
Fig.7 Appearance and morphology of sample B-2

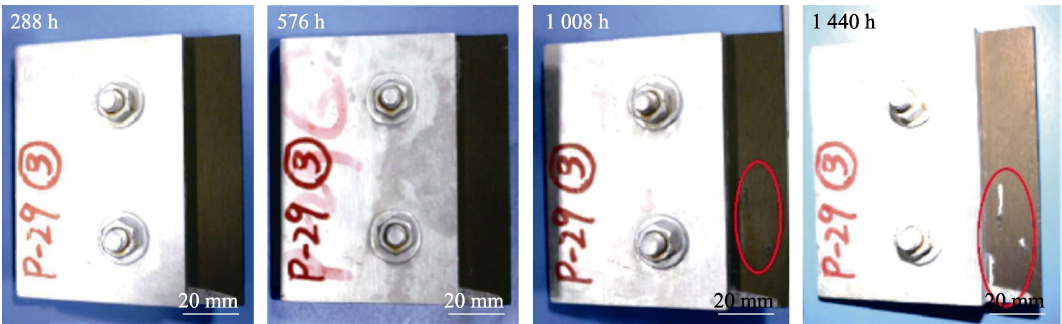


图 8 WL-1 试样外观形貌图情况
Fig.8 Appearance and morphology of sample WL-1



图 9 WL-2 试样外观形貌图情况
Fig.9 Appearance and morphology of sample WL-2

B-1 试样中铝合金基体发生了严重的腐蚀现象, 这是因为铝合金硬质阳极氧化膜是自生长膜层, 在制备过程中由于电解液气泡、杂质以及铝合金表面材料

缺陷等原因, 微观结构上不可避免地存在纳米级甚至微米级的结构或成分缺陷^[36]; 较厚的多孔层在封闭过程中同样存在封闭不完全的问题, 腐蚀介质很容易通过膜层缺陷渗入基体产生腐蚀现象, 而缝隙腐蚀的发生, 导致了硬质阳极氧化膜物理阻隔效应的失效, 又促进了 TC4/LC52 电偶腐蚀的发生, 之后二者相互促进, 最终导致了铝合金接触面的严重腐蚀。

从接触面腐蚀情况来看, B-2 试样中铝板在钛/铝交界处 (见图 10 标注区域) 产生了明显的蚀点状区域, 铝板的其他区域产生了明显的变色, 没有明显的起泡、开裂、剥落等缺陷产生。可以看出, B-2 试样腐蚀主要发生在铝涂层, 铝基体没有产生腐蚀现象, B-2 连接结构具有更好的防护性能。这是因为 B-2 中铝涂层与 TC4 的缝隙腐蚀、电偶腐蚀主要发生在涂层中部分具有活性的铝微粒上。当具有活性的铝微粒完全腐蚀后, 周边的黏接剂则会起到一定的阻隔作

用,因此,铝涂层不仅能很好地阻隔腐蚀介质向基体侵入,同时能够很好地抑制电偶腐蚀及缝隙腐蚀等在涂层自身上的发展速度。

图 11 是 WL-1、WL-2 试样经 1 440 h 中性盐雾试验后接触部位的腐蚀情况。从图 11 可以看出, WL-1、WL-2 试样中涂敷铝涂层的 TC4 试板及 LC52 试板表面产生了明显的变色,没有明显的锈蚀、起泡、开裂、剥落等缺陷产生。与 B-2 试样相比, WL-1、WL-2 试样中铝涂层均没有产生蚀点状区域,表明铝涂层有效阻隔了钛合金对铝合金的电化学效应,电偶腐蚀得到了明显的抑制。

比较 B-1 和 WL-1 试样 LC52 试板接触部位腐蚀情况可以看出, WL-1 试样中边缘部位的硬质阳极氧化膜产生了一定的脱落现象,但与 B-1 试样相比,涂层脱落面积较小、腐蚀产物较少。这是因为 WL-1 试样钛合金表面涂敷铝涂层后,由于涂铝层的隔离及过渡作用,降低了钛/铝合金的电化学效应,显著改善了接触部位的电偶腐蚀作用,然而,由于接触部位依然存在缝隙腐蚀作用,而硬质阳极氧化膜层的耐蚀性并不能完全满足缝隙腐蚀的防护要求,因此,与非接触部位相比, WL-1 试样中接触部位铝合金的腐蚀程度仍稍显严重。

2.4 涂层的电化学性能

图 12a~d 分别为 WL-1 中 LC52 试板、WL-2 中 LC52 试板和 TC4 试板在 3.5% (质量分数) NaCl 溶

液中浸泡 3 d 后所测得的交流阻抗 Nyquist 图和 Bode 图,以及分别按照图 13 所示等效电路进行拟合的结果,表 4 为采用 ZSimpWin 软件对 3 种涂层拟合曲线进行解析获得的主要参数。在图 13 所示的等效电路中, R_s 为溶液电阻, R_p 为硬质阳极氧化膜多孔层孔内电阻, R_b 为阻挡层电阻, R_{ct} 为铝涂层中部分具有活性的片状铝微粒反应的电荷传递电阻, R_{cy} 为发生反应活性铝微粒下层的其余未反应铝涂层的电阻, Q_{pw} 、 Q_p 、 Q_b 、 Q_c 、 Q_d 、 Q_{cy} 分别为硬质阳极氧化膜多孔层孔壁、多孔层、阻挡层及铝涂层中未发生腐蚀反应的铝涂层、活性铝微粒表面和活性铝微粒下层其余未反应铝涂层的常相位角元件 (常相位角元件 $Q=Y^{-1} \cdot (j\omega)^{-n}$, 是描述非理想体系中电容参数发生偏离时的物理量; Y 为参数, $\Omega/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$; n 为弥散系数。当 $n=1$ 时, Q 相当于一个纯电容; 当 $n=0$ 时, Q 相当于一个纯电阻)。

图 12a 中的高频段容抗弧对应于 LC52 硬质阳极氧化膜的多孔层,低频段容抗弧对应于阻挡层,从图 12d 可以看出,硬质阳极氧化膜在低频段相角为 $-40^\circ \sim -10^\circ$,表明多孔层不够致密,电解质溶液渗入多孔层后导致其电容值性能较差,从表 3 拟合结果可以看出,多孔层的 n_p 值为 0.17,与理想电容性能偏差较大;而阻挡层的结构非常致密,能较好地隔绝电解质溶液渗入,其 n_b 值为 1,电容性能较好,对应的相角大部分在 -80° 以下。

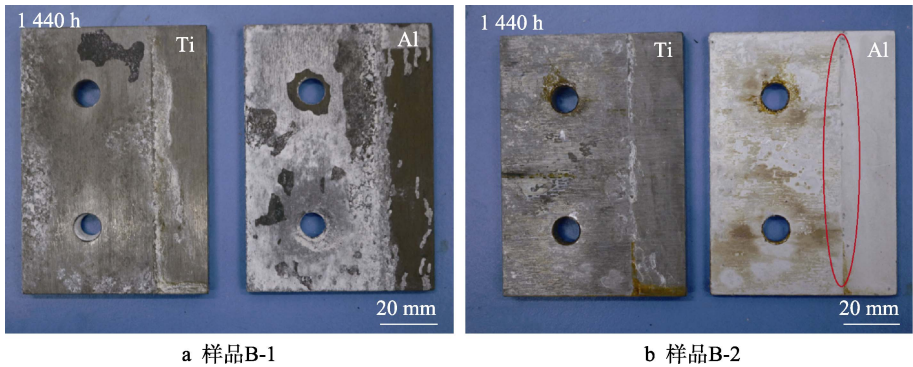


图 10 试样拆解后接触部位外观形貌图
Fig.10 Appearance and morphology of contact parts of disassembled samples: a) sample B-1; b) sample B-2

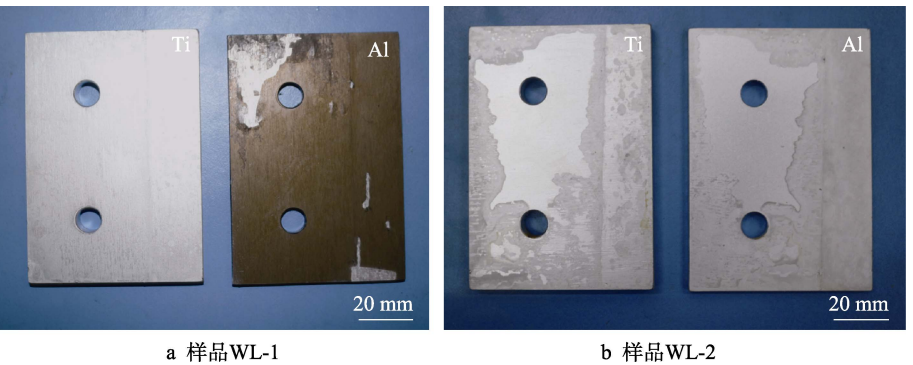


图 11 WL-1、WL-2 试样拆解后接触部分外观形貌图
Fig.11 Appearance and morphology of contact parts of disassembled samples WL-1 and WL-2: a) sample WL-1; b) sample WL-2

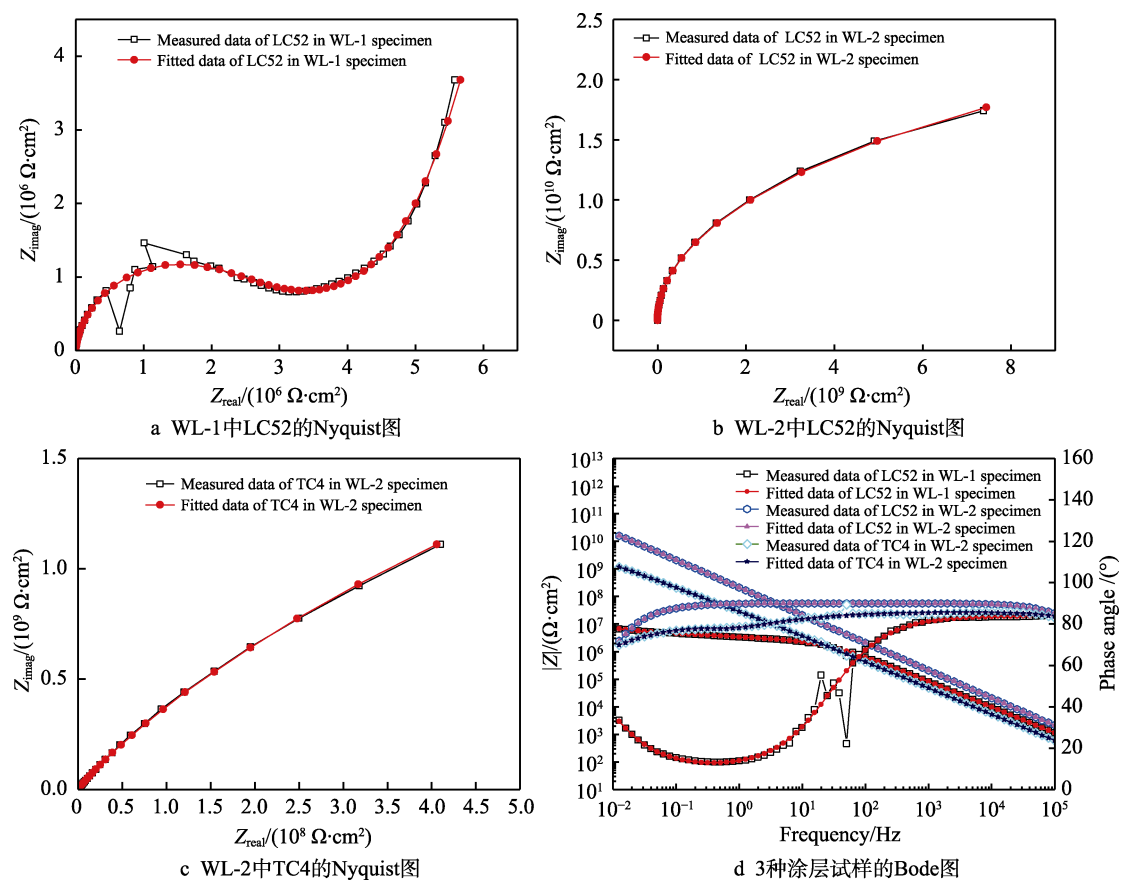


图 12 对比 3 种涂层试样的电化学阻抗谱
Fig.12 EIS of 3 kinds of coating samples: a) Nyquist of LC52 in WL-1; b) Nyquist of LC52 in WL-2; c) Nyquist of TC4 in WL-2; d) Bode of 3 coating samples

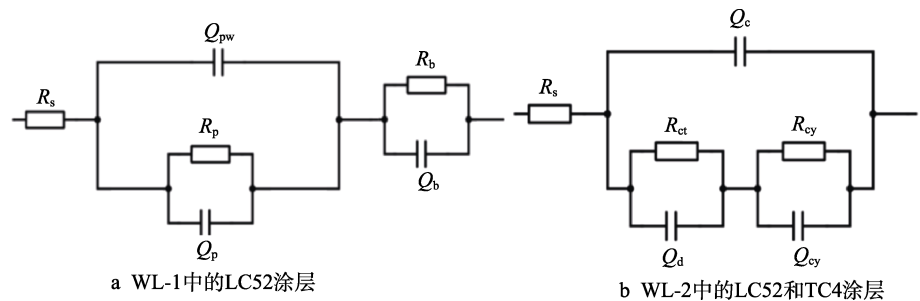


图 13 3 种涂层试样的等效电路图
Fig.13 Equivalent circuit diagrams of 3 kinds of coating samples: a) LC52 in WL-1; b) LC52 and TC4 in WL-2

表 4 电化学交流阻抗谱解析的参数
Tab.4 Fitted data of equivalent circuits derived from EIS diagram

Sample	$YQ_{pw}(YQ_c)/(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$nQ_{pw}(Q_c)$	$R_p(R_{ct})/(\Omega \cdot cm^2)$	$YQ_p(YQ_d)/(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$nQ_p(Q_d)$	$R_b(R_{cy})/(\Omega \cdot cm^2)$	$YQ_b(YQ_{cy})/(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$nQ_b(Q_{cy})$
LC52 in WL-1	3.40×10^{-9}	0.93	1.34×10^6	3.49×10^{-7}	0.17	3.74×10^{10}	5.14×10^{-6}	1.00
LC52 in WL-2	6.22×10^{-14}	1.00	3.51×10^6	4.34×10^{-6}	0.93	4.99×10^{10}	7.65×10^{-10}	0.99
TC4 in WL-2	3.69×10^{-9}	0.97	9.37×10^5	4.07×10^{-7}	0.62	1.92×10^{10}	3.51×10^{-9}	0.74

从图 12b 可以看出, 硬质阳极氧化膜+铝涂层的 Nyquist 阻抗谱为一段圆弧, 其对应的 Bode 图上相角基本小于 -80° , 没有呈现出图 12a 中的多孔层阻抗特征, 这主要是因为硬质阳极氧化膜表面制备铝涂层后, 由于铝涂层中环氧树脂能够对片状铝微粒进行良

好的包覆, 同时涂层中的片状铝微粒能形成一致、有序的排列, 从而使铝涂层具有较大的阻抗值以及良好的致密性, 能够有效阻止电解质溶液渗入硬质阳极氧化膜多孔层中。

从图 12c 可以看出, TC4+铝涂层与硬质阳极氧

化膜+铝涂层的 Nyquist 阻抗谱较为相似, 均为一段容抗弧, 对应的 Bode 图上相角也主要表现为电容特性, 比较 2 种涂层的阻抗幅值随频率变化的对数关系可以看出, 与单一的铝涂层相比, 硬质阳极氧化膜+铝涂层的复合膜层对电解质溶液的隔绝性能及防护性能更好, 从拟合结果同样可以看出, 2 种涂层中硬质阳极氧化膜+铝涂层组成的复合涂层的 Q_c 值更小。

从图 12a 可以看出, 测得的 LC52 硬质阳极氧化膜阻抗谱明显呈现出 2 个时间常数, 与图 13a 的等效电路特征相一致, 而另外 2 种涂层测得的阻抗谱均表现为 1 个时间常数, 这是因为铝涂层中铝微粒被环氧树脂包覆, 同时呈规则的层状分布, 因此铝涂层中同时具有活性的铝微粒较少, 铝微粒界面腐蚀反应区域很小, 所以代表活性铝微粒腐蚀反应信息的时间常数与代表铝涂层的时间常数相差太小, 而使 2 个反应过程难以分开, 因此测量的阻抗谱表现为 1 个时间常数。从 2 种涂层 Q_c 与 Q_{cy} 的 n 值可以看出, 涂层中铝微粒发生腐蚀后, 铝微粒下面的涂层仍能保持较好的电容特性, 表明涂层中树脂材料能够对铝微粒形成较好的包覆和保护, 使其基本呈逐层点状腐蚀的模式。

2.5 铝涂层防护机理分析

通过 SEM 观察铝合金试板的腐蚀表面, 以及铝涂层防护过程中鳞片状铝微粒形貌结构变化, 推断铝涂层的防护机理。图 14 是 1 440 h 试验后 B-1 连接件中 LC52 试板清洗前与清洗后表面腐蚀处的微观形貌图, 从图 14a 可以看出, 清洗前 LC52 试板表面被腐蚀产物均匀覆盖, 腐蚀产物呈疏松的粉末状结构, 对图 14a 所示区域进行能谱分析, 结果表明 LC52 试板腐蚀区域表面主要为 Al 及其氧化物或氢氧化物, 同时可以看出腐蚀区域存在较多的 Cl 元素 (见表 5)。从图 14b 可以看出, 清洗后试板表面呈均匀的全面腐蚀形貌。形貌分析表明, 接触部位硬质阳极氧化膜大面积脱落的主要原因是阳极氧化膜层整体防护性能不足, 当缝隙腐蚀诱发接触面多点发生腐蚀问题后, 在电偶腐蚀加速的作用下, 腐蚀快速发展, 在较短时间内产生了全面性腐蚀。

图 15 是铝涂层试验前后的微观形貌图, 其中图 15a 是铝涂层试验前的微观形貌图, 可以看出, 片状铝微粒呈现面与面相接触的鱼鳞状重叠结构。图 15b 是 B-2 连接件中 LC52 试板 1 440 h 中性盐雾试验后变色区域的微观形貌图, 图 15c 是 B-2 连接件中 LC52 试板 1 440 h 中性盐雾试验后铝/钛交界处 (见图 10) 蚀点状区域的微观形貌图, 从图 15b 可以看出变色区域涂铝层中沿片状铝微粒边缘产生了部分孔洞型缺陷, 这主要是由于片状铝微粒腐蚀造成的, 对铝微粒形态进行观察可知, 铝微粒未产生显著改变, 仍然较好地维持了薄片形态, 表明该区域涂铝层产生的腐蚀较

轻微; 蚀点状区域涂铝层表面疏松、有空洞型缺陷存在, 同时表面生成了较多的颗粒状腐蚀产物, 且铝微粒形貌产生了显著改变, 表明该区域腐蚀情况较严重。

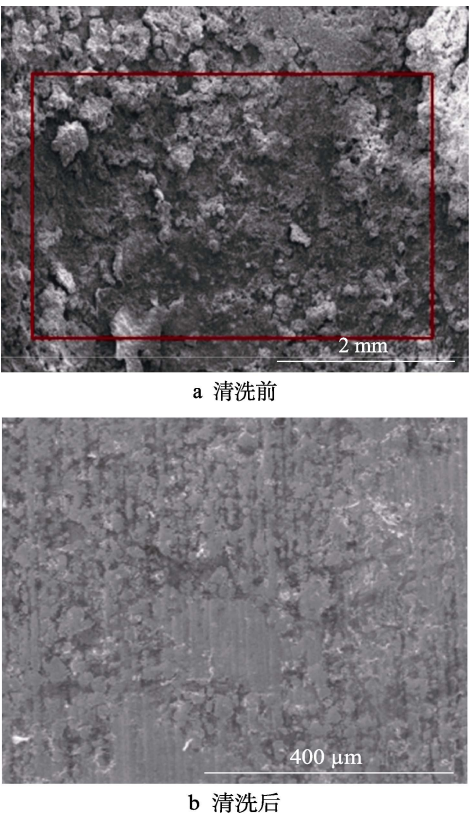


图 14 B-1 试样 LC52 试板腐蚀区域微观形貌
Fig.14 Microscopic morphology of corrosion area on LC52 of specimen B-1: a) before cleaning; b) after cleaning

表 5 B-1 试样 LC52 试板腐蚀区域能谱测试结果
Tab.5 Energy spectrum test results of corrosion area of LC52 test plate in B-1 sample

Percent	Element			
	O	Al	Cl	Total
wt. %	47.01	42.39	10.60	100
at. %	61.11	32.67	6.22	100

综上连接结构宏观腐蚀形貌、电偶电流、电化学行为、微观形貌分析等所述, 铝涂层防护机理主要为 3 个方面: 铝粉的电化学活性、片状结构迷宫效应的屏蔽作用、铝粉氧化后的增强作用, 如图 16 所示。未涂覆铝涂层时, 如图 16a 所示, 硬质阳极氧化铝表面多孔结构形成腐蚀介质的容器, 导致腐蚀不断拓展, 基底发生阳极溶解腐蚀。而 LC52 铝合金涂覆涂层后, 片状铝粉的活性, 使接触部位的腐蚀只局限于铝涂层表面的小区域, 通过优先腐蚀铝粉的牺牲阳极作用, 保护硬质阳极氧化膜及铝合金基体免受腐蚀扩展。同时, 片状结构使铝填料如迷宫一样, 增大了腐蚀介质穿透膜层入侵基底的难度。在早期铝涂层的表层与腐蚀介质反应, 生成的铝氧化物或者铝盐体积

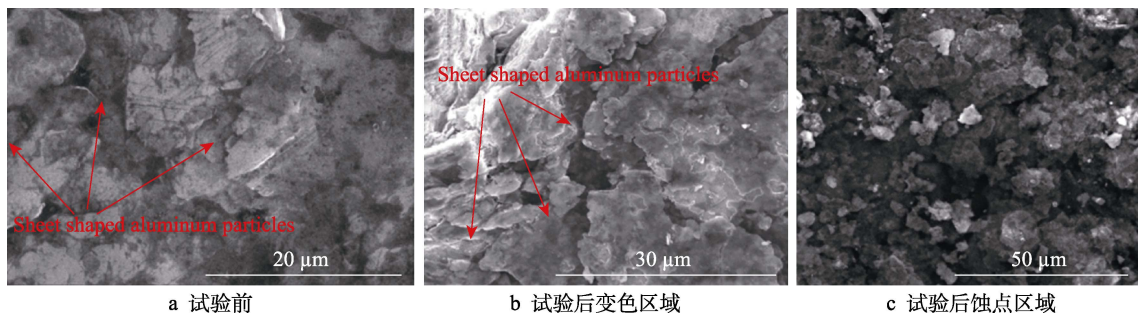


图 15 铝涂层试验后微观形貌

Fig.15 Microscopic morphology of aluminum coating before and after test: a) before test; b) corroded area; c) discolored area

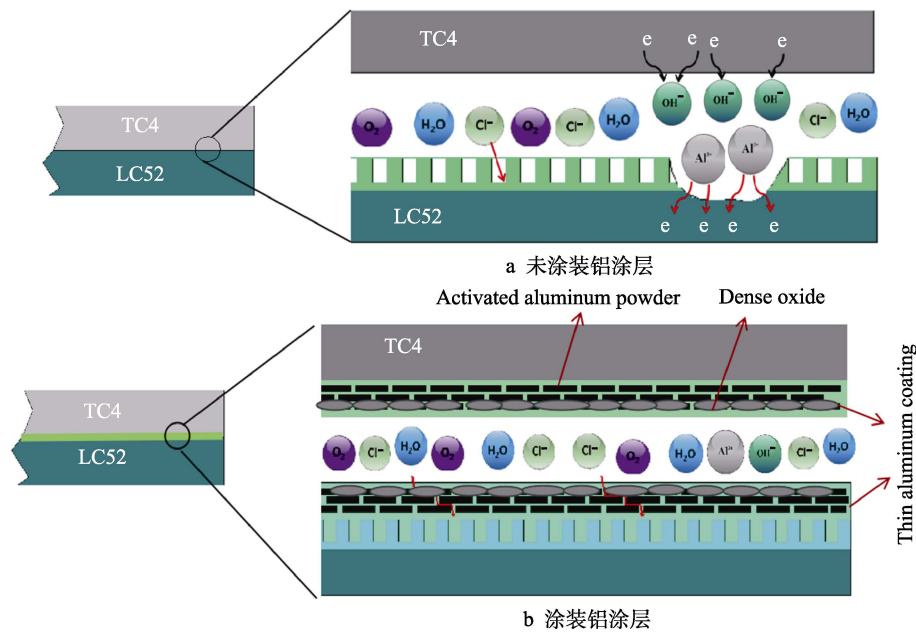


图 16 铝涂层防护原理示意图

Fig.16 Schematic diagram of the protection mechanism of aluminum coating: a) without aluminum coating; b) with aluminum coating

增加, 导电性更弱, 在接触表面形成更加致密、绝缘的防护层, 进一步抑制了基底的腐蚀。三重效应的协同作用, 使铝涂层起到良好的防护作用, 能有效抑制 TC4/LC52 连接结构的腐蚀。

3 结论

1) 铝合金硬质阳极氧化处理对钛板与铝合金接触腐蚀防护效果不明显。铝涂层涂在 LC52 硬质阳极氧化表面, 能有效抑制接触面阳极氧化涂层脱落, 白色腐蚀产物下降到原来的 10%; 钛合金表面涂敷薄型铝涂层能明显改善钛与铝合金的接触腐蚀。将铝涂层同时涂覆于钛合金 TC4 与铝合金 LC52, 经中性盐雾试验后接触面无腐蚀产物仅出现变色, 表明铝涂层极显著抑制了接触腐蚀的发生。

2) 钛/铝连接件耐蚀性从高到低依次为 WL-2>B-2>WL-1>B-1。试验结果表明, 铝涂层可有效降低钛/铝连接构件的电偶腐蚀 (LC52 涂覆铝涂层后电偶电流下降 1 个数量级) 和缝隙腐蚀 (LC52 表

面阳极氧化脱落及白色腐蚀产物消失)。

3) 铝涂层起到良好的防护作用, 源于铝粉的电化学活性、片状结构的屏蔽作用、铝粉氧化后的增强作用, 三者协同作用。

4) 通过合理控制铝涂层中铝粉含量、固化剂配比、喷涂工艺等参数, 基于涂层腐蚀防护效果的不断反馈评估与迭代设计, 可以制备形成薄层 (<15 μm) 高性能铝涂层, 满足钛/铝连接件 1 440 h 盐雾试验要求。

参考文献:

- [1] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280-292.
JIN H X, WEI K X, LI J M, et al. Research Development of Titanium Alloy in Aerospace Industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 280-292.
- [2] 陈军, 王廷询, 周伟, 等. 国内外船用钛合金及其应用[J]. 钛工业进展, 2015, 32(6): 8-12.

- CHEN J, WANG T X, ZHOU W, et al. Domestic and Foreign Marine Titanium Alloy and Its Application[J]. Titanium Industry Progress, 2015, 32(6): 8-12.
- [3] 夏德顺. 新型轻合金结构材料在航天运载器上的应用与分析(上)[J]. 导弹与航天运载技术, 2000(4): 18-22.
- XIA D S. The Application and Analysis of New Light Alloys in Aerospace Vehicle(1)[J]. Missiles and Space Vehicles, 2000(4): 18-22.
- [4] 李金龙, 赖思颖, 董敏鹏. 海洋环境钛金属的应用现状及其防护技术研究[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 1-13.
- LI J L, LAI S Y, DONG M P. Application Status and Corresponding Protection Technology of Titanium Alloy in Marine Environment[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 1-13.
- [5] 刘世锋, 宋玺, 薛彤, 等. 钛合金及钛基复合材料在航空航天的应用和发展[J]. 航空材料学报, 2020, 40(3): 77-94.
- LIU S F, SONG X, XUE T, et al. Application and Development of Titanium Alloy and Titanium Matrix Composites in Aerospace Field[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2020, 40(3): 77-94.
- [6] JIANG P, WANG Q, ZHANG B B, et al. Application of Titanium Alloy Materials for the Pressure-Resistant Structure of Deep Diving Equipment[J]. Chinese Journal of Engineering Science, 2019, 21(6): 95.
- [7] 杨翔宁, 樊伟杰, 张勇, 等. 模拟海洋大气环境下 7B04 铝合金板-TC16 钛合金铆钉搭接件电偶腐蚀研究[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 223-233.
- YANG X N, FAN W J, ZHANG Y, et al. Galvanic Corrosion of 7B04 Aluminium Alloy Plate-TC16 Titanium Alloy Rivet Lap Joint in Simulated Marine Atmospheric Environment[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 223-233.
- [8] 张凯, 李迪凡, 文邦伟, 等. 基于岸基与远洋移动平台的 7B04 铝合金腐蚀行为比较研究[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 405-412.
- ZHANG K, LI D F, WEN B W, et al. Comparative Research on Corrosion Behaviors of 7B04 Aluminium Alloy on the Ocean-Going Ship Platform and Offshore Platform[J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 405-412.
- [9] 尹作升, 裴和中, 张国亮, 等. 阳极极化处理对 2024 铝合金电偶腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 36-37.
- YIN Z S, PEI H Z, ZHANG G L, et al. Effect of Anodic Treatment on Galvanic Corrosion of 2024 Al Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 36-37.
- [10] 尹学涛, 李文翰, 李丽, 等. 铝合金在我国不同气候条件下的腐蚀行为及防腐蚀措施的研究现状[J]. 材料保护, 2019, 52(3): 111-116.
- YIN X T, LI W H, LI L, et al. Research Status of Corrosion Behavior and Anticorrosion Measures of Aluminum Alloy under Different Climate in China[J]. Materials Protection, 2019, 52(3): 111-116.
- [11] 张睿, 张慧霞, 贾瑞灵, 等. 钛及其合金的腐蚀[J]. 材料开发与应用, 2013, 28(4): 96-103.
- ZHANG R, ZHANG H X, JIA R L, et al. The Corrosion Resistance of Titanium and Its Alloy[J]. Development and Application of Materials, 2013, 28(4): 96-103.
- [12] 杨专钊, 刘道新, 张晓化. 钛及钛合金的缝隙腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(4): 295-297.
- YANG Z Z, LIU D X, ZHANG X H. Crevice Corrosion Behavior of Titanium and Titanium Alloys[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(4): 295-297.
- [13] 张勇, 陈跃良, 王晨光. 模拟沿海大气环境下铝合金搭接件电偶腐蚀行为研究[J]. 材料导报, 2016, 30(10): 152-155.
- ZHANG Y, CHEN Y L, WANG C G. Study on Galvanic Corrosion of Aluminum Alloy Related Joint in Simulated Coastal Wet Atmosphere[J]. Materials Review, 2016, 30(10): 152-155.
- [14] 张晓云, 孙志华, 汤智慧, 等. TA15 钛合金与铝合金和结构钢接触腐蚀与防护研究[J]. 材料工程, 2004, 32(2): 26-28.
- ZHANG X Y, SUN Z H, TANG Z H, et al. Study on Galvanic Corrosion and Protection between TA15 Titanium Alloy and Aluminum Alloys or Structural Steels[J]. Journal of Materials Engineering, 2004, 32(2): 26-28.
- [15] 刘建华, 吴昊, 李松梅, 等. 表面处理对 TC2 钛合金电偶腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(1): 13-17.
- LIU J H, WU H, LI S M, et al. Effect of Surface Treatments on Galvanic Corrosion Behavior of Titanium Alloy TC2 Coupled with Aluminum Alloys and Steels[J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2003, 15(1): 13-17.
- [16] ZHAO P P, SONG Y W, DONG K H, et al. Effect of Passive Film on the Galvanic Corrosion of Titanium Alloy Ti60 Coupled to Copper Alloy H62[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(10): 1745-1754.
- [17] 刘风雷, 殷跃军, 刘丹, 等. 钛合金紧固件涂铝技术[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 352-354.
- LIU F L, YIN Y J, LIU D, et al. Aluminum Coating Technology for Titanium Alloy Fasteners[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(4): 352-354.
- [18] 张利军, 王幸运, 郭启义, 等. 钛合金材料在我国航空紧固件中的应用[J]. 航空制造技术, 2013, 56(16): 129-133.
- ZHANG L J, WANG X Y, GUO Q Y, et al. Application of Titanium Alloy in Chinese Aircraft Fastener[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2013, 56(16): 129-133.
- [19] 董凯辉, 宋影伟, 韩恩厚. 钛合金耐磨微弧氧化制备技术的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 57-65.
- DONG K H, SONG Y W, HAN E H. Research Progress on the Preparation of Wear-Resistant Micro-Arc Oxidation Coatings on Titanium Alloys[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 57-65.
- [20] YANG Y H, XIA C Q, FENG Z H, et al. Corrosion and Passivation of Annealed Ti-20Zr-6.5Al-4V Alloy[J].

- Corrosion Science, 2015, 101: 56-65.
- [21] YAO Z P, JIANG Z H, SUN X T, et al. Influence of the Frequency on the Structure and Corrosion Resistance of Ceramic Coatings on Ti-6Al-4V Alloy Produced by Micro-Plasma Oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 92(2/3): 408-412.
- [22] CHENG Y L, WU X Q, XUE Z G, et al. Microstructure, Corrosion and Wear Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on Ti-6Al-4V Alloy in Silicate-Hexametaphosphate Electrolyte[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 217: 129-139.
- [23] 李金龙, 赖思颖, 董敏鹏. 海洋环境钛金属的应用现状及其防护技术研究[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 1-13.
- LI J L, LAI S M, DONG M P. Application Status and Corresponding Protection Technology of Titanium Alloy in Marine Environment [J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 1-13
- [24] 韩克, 欧忠文, 蒲滕, 等. 铝及铝合金硬质阳极氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 92-96.
- HAN K, OU Z W, PU T, et al. Development of Hard Anodizing of Aluminum and Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 92-96.
- [25] 钱建才, 许斌, 邹洪庆, 等. 2A12 铝合金硬质阳极氧化及膜层性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 37-41.
- QIAN J C, XU B, ZOU H Q, et al. Preparation and Properties of Hard Anodic Oxide Coating on 2A12 Aluminium Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 37-41.
- [26] PATHAK S S, SHARMA A, KHANNA A S. Value Addition to Waterborne Polyurethane Resin by Silicone Modification for Developing High Performance Coating on Aluminum Alloy[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(2): 206-216.
- [27] 胡明涛, 鞠鹏飞, 左禹, 等. 模拟海洋大气环境下铝合金表面锌黄环氧底漆/丙烯酸聚氨酯面漆涂层体系失效过程研究[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 57-62.
- HU M T, JU P F, ZUO Y, et al. Failure Process of Zinc Yellow Epoxy/Acrylic Polyurethane Composite Coating for Aluminum Alloy under Simulated Marine Environment[J]. Surface Technology, 2018, 47(5): 57-62.
- [28] ZHANG Y, -L CHEN Y, -J FAN W, et al. Study on the Galvanic Corrosion of Aluminum Alloy Single Bolted Lap Joints in Simulated Atmospheres[J]. Materials and Corrosion, 2017, 68(10): 1107-1115.
- [29] ZOU S W, QU Y C, ZHOU W L, et al. Anode Characteristics of Al/Ti Galvanic Couple in a Salt Spray Environment[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(12): 2311-2319.
- [30] 赵平平, 宋影伟, 董凯辉, 等. 钛-铝连接时的电偶腐蚀及控制措施[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1529-1539.
- ZHAO P P, SONG Y W, DONG K H, et al. Galvanic Corrosion of Ti-Al Coupling and Control Measurements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1529-1539.
- [31] 汪凤琴, 苏艳, 钟勇, 等. 7B04 铝合金及其螺接件的微观腐蚀机制及耐久性研究[J]. 表面技术, 2023, 52(10): 181-193.
- WANG F Q, SU Y, ZHONG Y, et al. Microscopic Corrosion Mechanism and Durability of 7B04 Aluminum Alloy and Its Screw Joint[J]. Surface Technology, 2023, 52(10): 181-193.
- [32] 刘建华, 吴昊, 李松梅, 等. 高强合金与钛合金的电偶腐蚀行为[J]. 北京航空航天大学学报, 2003, 29(2): 124-127.
- LIU J H, WU H, LI S M, et al. Galvanic Corrosion Behavior between Titanium Alloy and High-Strength Alloys[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2003, 29(2): 124-127.
- [33] 张晓云, 赵胜华, 汤智慧, 等. 表面处理对 TC21 钛合金与铝合金和钢电偶腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2006, 34(12): 40-45.
- ZHANG X Y, ZHAO S H, TANG Z H, et al. Effect of Surface Treatment on Galvanic Corrosion between TC21 Titanium Alloy and Aluminium Alloys and Steels[J]. Journal of Materials Engineering, 2006, 34(12): 40-45.
- [34] 詹中伟, 孙志华, 汤智慧等. 离子镀铝与离子液体电镀铝涂层性能对比研究[J]. 装备环境工程, 2017, 5: 74-81.
- ZHAN Z W, SUN Z H, TANG Z H, et al. Comparison Study on Performance of IVD and ILEp Aluminum Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 5: 74-81.
- [35] 曹文健, 汤智慧, 原玲, 等. 钛合金紧固件用铝涂层抗电偶腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(1): 116-120.
- CAO W J, TANG Z H, YUAN L, et al. Behaviour of Galvanic Corrosion Resistance of Aluminum Coating on Titanium Alloy Fastener[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(1): 116-120.
- [36] 麻彦龙, 赵旭晗, 杨炳元, 等. 铝合金阳极氧化膜封闭技术发展趋势[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2020, 34(9): 131-140.
- MA Y L, ZHAO X H, YANG B Y, et al. Development Trend of the Sealing Technology for Anodic Films on Aluminum Alloys[J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2020, 34(9): 131-140.