

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.03.007

镁合金表面微弧氧化-溶胶凝胶复合膜层的结构 及其耐蚀性*

李思思^a, 王 维^b, 吴玉锋^b, 章启军^b

(北京工业大学 a. 材料科学与工程学院 b. 循环经济研究院, 北京 100124)

摘 要: 采用微弧氧化和溶胶凝胶技术在镁合金表面制备复合涂层, 该涂层过渡层为微弧氧化膜层, 外层为 SiO₂ 溶胶凝胶层。通过傅里叶红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 等分析技术对复合涂层成分、组织结构以及微观形貌进行了表征, 并采用电化学测试方法综合分析了该复合涂层的耐蚀性能。研究表明, 该复合涂层与基体结合较好, 具有良好的高温稳定性, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中腐蚀电位明显正移, 腐蚀电流密度显著降低, 表现出良好的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; SiO₂ 溶胶凝胶; 耐蚀性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)03-0040-05

Structure and Corrosion Resistance of Composite Coating Prepared by Micro-arc Oxidation and Sol-gel Methods on the Surface of Magnesium Alloy

LI Si-si^a, WANG Wei^b, WU Yu-feng^b, ZHANG Qi-jun^b

(a. College of Materials Science and Engineering, b. Institute of Recycling Economy, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: Composite coatings were prepared on magnesium alloy by micro-arc oxidation (MAO) and sol-gel technique. The coatings consisted of a MAO transition layer and a sol-gel as outer layer. The composition, microstructure, morphology of coatings were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The corrosion properties of these coatings on magnesium alloy were analyzed by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively. The results show that the composite coatings have good properties, such as good binding with the substrates, and good stability at high temperatures. In 3.5% NaCl solution, its corrosion potential has a positive shift significantly, and the density of corrosion current is substantially reduced, showing a good corrosion resistance.

Key words: magnesium alloy; micro-arc oxidized(MAO); SiO₂ sol-gel; corrosion resistance

0 引 言

镁合金因具有密度低, 比强度高、可回收性好、能量衰减系数大等独特优点, 在航空航天、汽车工业、光学仪器、计算机制造、家电、通讯以及医疗器材等领域有着广泛应用^[1-2]。据估算, 全世

界仅汽车对镁合金的需求量每年将递增 20%^[1]。然而镁及其合金在大多数介质中都不稳定, 尤其在潮湿的环境中极易受到的腐蚀破坏^[3-5], 严重影响其在一些关键场合长期使用。因此镁合金要大

收稿日期: 2012-12-12; 修回日期: 2013-03-29; 基金项目: * 北京工业大学第 10 届研究生科技基金 (ykj-2012-7152); 科研基地建设—科技创新平台 (033000546613001); 北京市属高等学校人才强教深化计划 (033000543112502)

作者简介: 李思思 (1988-), 女 (回), 北京人, 硕士生; 研究方向: 镁合金表面处理

网络出版日期: 2013-05-17 10:37; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130517.1037.013.html>

引文格式: 李思思, 王维, 吴玉锋, 等. 镁合金表面微弧氧化-溶胶凝胶复合膜层的结构及其耐蚀性 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(3): 40-44.

发适当的材料对其进行表面改性处理。

微弧氧化(MAO)是一种在阳极氧化基础上发展起来的一种新技术,所得的微弧氧化陶瓷膜层具有良好的耐蚀、耐磨和耐高温性能,但其膜层仍是多孔结构,易造成基体内部的缓慢腐蚀,大大降低涂层的寿命和防腐作用。因此,必须对微弧氧化膜进行二次处理^[6-10]。采用 SiO₂ 溶胶凝胶法对镁合金微弧氧化膜层进行二次处理,可通过增加新的屏障对基体进行充分的保护,从而改善膜层的性能并延长使用寿命^[11-13]。目前,A. J. Lopez、葛延峰^[12-14]等人通过微弧氧化联合溶胶凝胶技术,分别将腐蚀电位提高至 -1.45 V 和 -1.363 V,改善后的自腐蚀电位仍有较大提升空间,主要是由于在溶胶凝胶过程中,不可避免的产生裂纹,导致耐蚀性能没有得到很大程度提高。文中通过提高微弧氧化过渡层的平整度和所产生微孔的均匀度,同时调整以正硅酸乙酯为原料制备溶胶凝胶的干燥和热处理方法,获得抗腐蚀性良好的复合涂层,并进一步研究了该复合膜层的成分、组织结构、微观形貌及其耐蚀性能。

1 试验方法

1.1 基体预处理

试验材料为 AZ31 镁合金板材,采用线切割加工为 30 mm×10 mm×7 mm 的试样,用 1 200 号砂纸进行打磨,然后除油、清洗、吹干备用。

1.2 镁合金复合膜层的制备

采用微弧氧化电源制备过渡层,控制电压为 410~430 V,脉冲频率为 400 Hz,占空比为 3%。所用电解液为 3~6 g/L 硅酸钠,6~9 g/L 氟化钾,9~12 g/L 氢氧化钾。

采用溶胶凝胶技术制备硅凝胶膜层,控制正硅酸乙酯、C₂H₅OH 和 H₂O 以 4:3:(1.2~1.3) 进行混合,加入少量催化剂后搅拌 2 h,即得 SiO₂ 溶胶。将微弧氧化试样浸入 SiO₂ 溶胶中 20~30 s,然后匀速提起,经低温充分干燥后,放入马弗炉中以 2 °C/min 速率,从 20 °C 梯度升温到 300 °C,并保温 30 min 后随炉冷却至室温,制得 SiO₂ 溶胶凝胶外层。

1.3 测试方法

采用 NICOLET 5700 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 和 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪

(XRD) 分析溶胶凝胶法所得产物的结构和成分;采用日立 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析镁合金微弧氧化膜层和溶胶凝胶膜层的表面和截面微观形貌。

采用 PARSTAT 2273 电化学综合测试系统,测试该复合涂层的耐蚀性。测试过程中,采用标准三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为大面积铂片,工作电极为 2 cm² 镁合金样品。腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 溶液,测试前在开路电压下稳定 30 min,以保证测试体系处于稳定状态。极化曲线扫描电位范围是 -2~-1 V,扫描速度 10 mV/s。电化学阻抗测试频率范围为 0.01~100 kHz,频率震荡范围为 5.0 mV。

2 结果与讨论

2.1 溶胶产物和结构分析

为了分析溶胶的产物和高温稳定性,将 SiO₂ 溶胶干燥后得到的干凝胶粉末分别在 100、200、300、400 °C 进行加热处理后进行 FTIR 分析,测试结果如图 1 所示。对比官能团的吸收峰可知,在波数 1 220、1 080、800 cm⁻¹ 附近存在 Si-O-Si 键的弯曲振动吸收峰,说明 SiO₂ 溶胶中含有 SiO₂ 微粒存在^[14-17]。随着温度由 100 °C 提高到 400 °C, Si-O-Si 键强度几乎没有变化,所得溶胶的红外光谱图的基本相同,这说明 SiO₂ 溶胶具有良好的耐高温性和热稳定性^[18]。

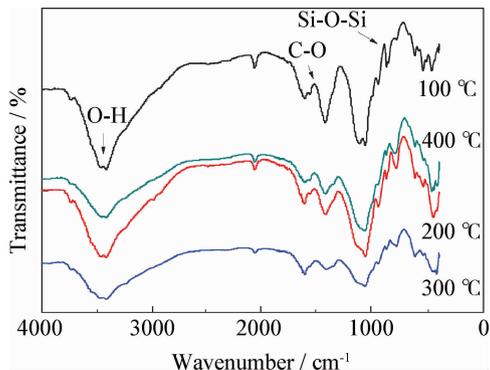


图 1 不同热处理温度下 SiO₂ 凝胶红外图谱

Fig.1 FT-IR spectra of SiO₂ sol annealed at different temperature

图 2 为 SiO₂ 溶胶分别经不同温度热处理后得到干凝胶粉末的 X 射线衍射图谱。由图可知,衍射峰宽,强度较弱,表明溶胶材料是长程无序的

非晶体。最强衍射峰在 $2\theta=23^\circ$ 左右,与熔融石英的 X 射线衍射结果一致^[18]。

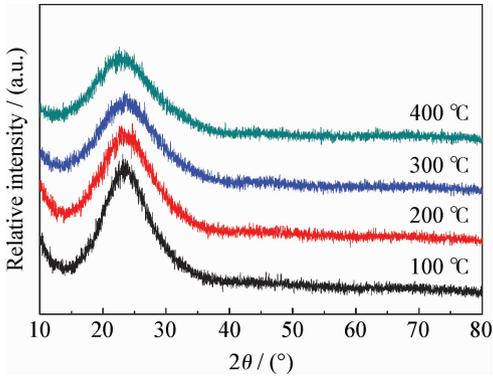
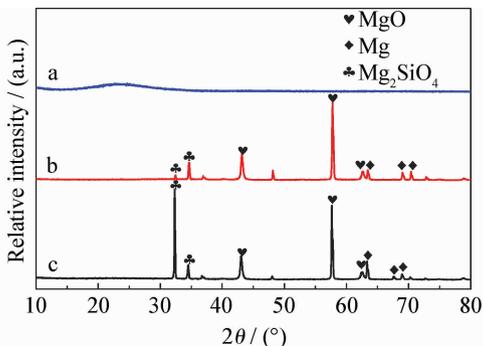


图2 不同热处理温度下 SiO_2 干凝胶粉末的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of SiO_2 sol annealed at different temperature

图 3(a)为热处理后 SiO_2 干凝胶粉末的 X 射线衍射图,最强衍射峰在 $2\theta=23^\circ$ 左右,衍射峰宽,强度较弱,属于非晶态馒头峰,与熔融石英的 X 射线衍射结果一致。图 3(b)为镁合金表面微弧氧化后 X 射线衍射图,如图所示,MAO 涂层主要由 Mg 、 MgO 、 Mg_2SiO_4 组成。图 3(c)为复合涂层 X 射线衍射图,图中在 $2\theta=23^\circ$ 左右,并没有出现明显的馒头峰,这主要是因为是在溶胶凝胶处理过程中采用的是提拉浸渍的方法对 MAO 层表面进行封孔,所得到的涂层非常薄,所以 XRD 分析时,由于涂层较薄,溶胶凝胶层会受到 MAO 层和镁合金基体的影响, SiO_2 的非晶的馒头峰被镁合金基体和微弧氧化涂层的衍射峰所干扰,观察不到明显的 SiO_2 的峰存在。



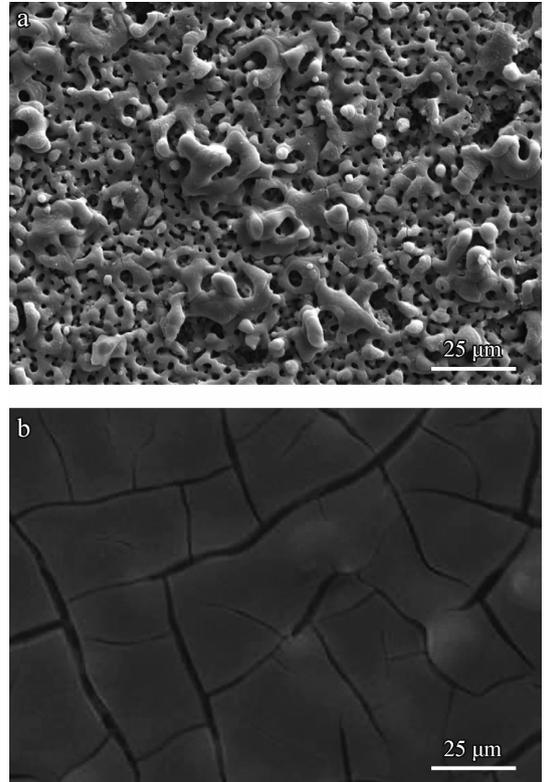
(a) SiO_2 sol annealed (b) Micro-arc oxidation coating
(c) Composite coatings

图3 镁合金表面 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of magnesium alloy surface

2.2 复合膜层表面、截面形貌及成分分析

图 4(a)为微弧氧化过程获得的陶瓷膜,陶瓷膜表面呈均匀蜂窝状,具有疏松多孔结构,表面的微孔成为腐蚀性介质进入到镁合金基体的通道,无法对镁合金表面进行良好的保护。图 4(b)为溶胶凝胶二次处理后复合膜层的表面形貌图,由于溶胶凝胶法所得涂层干燥过程中会发生溶剂和水分的蒸发,同时伴随着体积收缩产生了拉伸应力,导致了膜层不可避免会产生表面裂纹,所以为提高溶胶凝胶膜层的抗腐蚀性能,需要增加产生裂纹的均匀性,同时减少裂纹的扩展深度,其干燥方法和热处理工艺显得十分重要,文中通过采用低温干燥联合梯度升温的方法对复合膜层进行处理后,虽然表面仍有裂纹存在,但膜层表面较为平整,看不到微孔的存在,说明 SiO_2 的溶胶凝胶均匀将微孔完全封住。



(a) Micro-arc oxidation (b) Composite coating

图4 微弧氧化膜层和复合膜层的表面形貌

Fig. 4 SEM morphologies of micro-arc oxidation coating and composite coatings

图 5 为复合膜层截面图,由图 5 可以看到,复合膜层的厚度约为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$, SiO_2 溶胶有效地覆盖在微弧氧化膜层表面,将微弧氧化所生成的

微孔全部覆盖,由于流动性较强,部分 SiO_2 溶胶进入到微孔内部,可以明显看到截面没有贯穿的裂纹,说明表面形成的只是浅表裂纹,并不会因此而降低镁合金表面耐蚀性能。

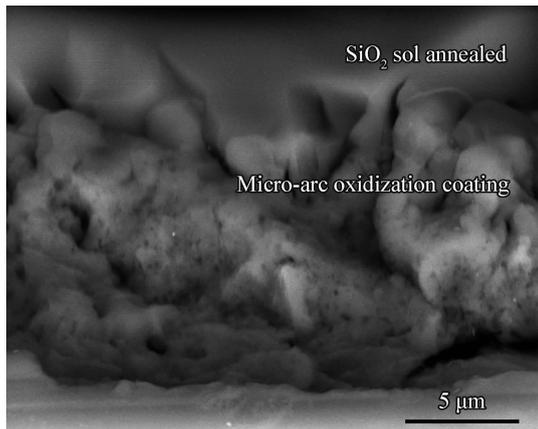


图5 复合膜层截面形貌图

Fig. 5 SEM images of cross-sectional view of composite coatings

2.3 复合膜层耐蚀性分析

图6为镁合金基体、微弧氧化和复合涂层的镁合金试样在3.5% NaCl溶液中的极化曲线,由图6可得知,镁合金基体的腐蚀电位为-1.51 V,微弧氧化膜层的腐蚀电位为-1.22 V,镁合金复合膜层的腐蚀电位为-0.35 V,复合膜层腐蚀电位相对于镁合金基体和微弧氧化膜层分别正移了1.16 V和0.87 V,可见复合膜层的腐蚀电位有了很大程度的提升,能有效的降低镁合金表面活性,提高其耐蚀性能。同时与上述SEM照片(图4(b),图5)研究相符合,进一步证明虽然复合膜层表面仍然存在裂纹,但通过特殊的干燥和热处理工艺, SiO_2 溶胶膜层能有效的将过渡层微孔封住,使表面裂纹均匀存在,且并未向内部扩展,最终隔离了基体与腐蚀介质接触,强化了镁合金表面的耐蚀性能。

图7为镁合金试样经不同表面处理后后的电化学交流阻抗谱(Bode图)。由图7可知,镁合金基体表现出最差的耐蚀性,在低频区,其基体的阻抗随频率的下降而下降,裸露在空气中的自然氧化膜阻抗仅有几十欧姆,没有对基体形成保护。微弧氧化过渡层和 SiO_2 溶胶凝胶涂层在低频区的阻抗值均随着频率的下降而增加,在同一频率范围内,其膜层阻抗的绝对值分别达到 $4.32 \times$

$10^4 \Omega$ 和 $5.09 \times 10^6 \Omega$,可见微弧氧化膜层阻抗比自然氧化膜高了3个数量级,复合膜层的阻抗在微弧氧化膜层的基础上又提高了2个数量级,由此可以进一步增大离子和电子流动的难度,有效阻止腐蚀介质的进入,从而提高镁合金基体的耐蚀性,对基体真正起到保护作用。

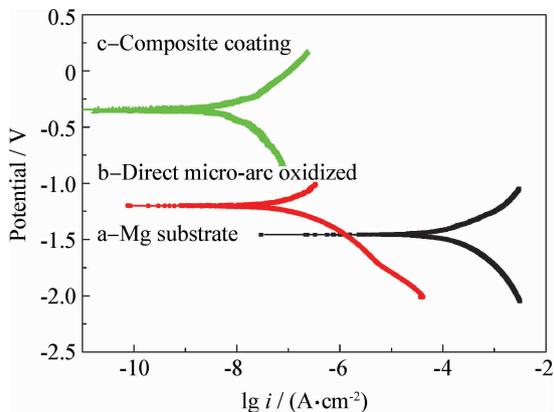


图6 镁合金基体、微弧氧化膜层及复合膜层的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of substrate, direct micro-arc oxidized and composite coating

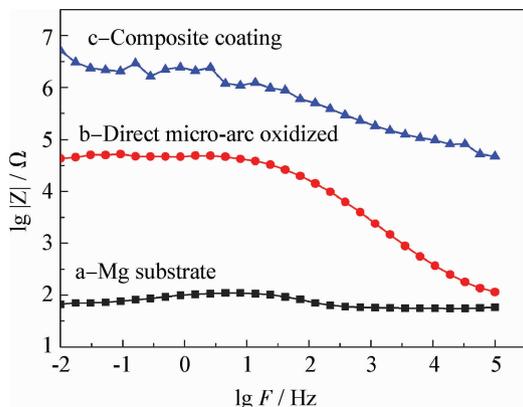


图7 镁合金基体、微弧氧化膜层及复合膜层电化学交流阻抗谱

Fig. 7 Bode plots of substrate, direct micro-arc oxidized and composite coating

3 结论

(1) 采用微弧氧化技术在镁合金表面制得平整均匀的陶瓷过渡层,过渡层呈蜂窝状疏松多孔结构。

(2) 采用溶胶凝胶技术在镁合金微弧氧化膜层表面制得 SiO_2 溶胶凝胶膜层,该膜层具有良好的高温热稳定性,呈现出长程无序的非晶体结构。

(3) 采用微弧氧化联合溶胶凝胶技术制得的复合膜层的腐蚀电位明显发生正移,其阻抗在微弧氧化过渡层的基础上又提高了 2 个数量级,表现出良好的耐蚀性。

参考文献

- [1] 丁文江. 镁合金科学与技术(高性能结构材料技术丛书) [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [2] 李忠盛, 潘复生, 张静. AZ31 镁合金的研究现状和发展前景-精密成形工程 [J]. 2004, 22(1): 1-5.
- [3] 薛文斌, 来永春, 邓志威, 等. 镁合金微弧氧化膜的生长规律 [J]. 金属热处理学报, 1998, 19(3): 42-44.
- [4] 来永春, 施修龄, 华铭, 等. 铝合金表面等离子微弧氧化处理技术 [J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(3): 1-3.
- [5] 薛文斌, 邓志威, 张通和, 等. 铸造镁合金微弧氧化机理 [J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(6): 353-356.
- [6] 来永春. 铝合金表面微弧氧化处理 [J]. 轻合金加工技术, 2002, 30(10): 31-33.
- [7] 蒋百灵, 吴国建, 张淑芬, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层生长过程及微观结构的研究 [J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 5-7.
- [8] 李贵江, 李亮, 许长庆. 镁合金微弧氧化陶瓷膜层研究进展 [J]. 热加工工艺, 2008, 37(18): 94-97.
- [9] Dwain M, Magers A. Global review of magnesium part in automobiles [J]. Light Metal Age, 1996, 54(10): 46-52.
- [10] Hu J Y, Li Q, Zhong X K, et al. Novel ant-corrosion silicon dioxide coating prepared by sol-gel method for AZ91D magnesium alloy [J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 63(1): 13-17.
- [11] Tamar Y, Mandler D. Corosion inhibition of magnesium by combined zirconia silica sol-gel films [J]. ElectrochimActa, 2008, 53(16): 5118-27.
- [12] 霍宏伟, 李瑛, 王赫男, 等. 镁合金的腐蚀与防护 [J]. 材料导报, 2001, 15(7): 25-27.
- [13] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006, 297-299.
- [14] Duan H P, Du K Q, Yan C W, et al. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(14): 2898-2908.
- [15] 蔡启舟, 王栋, 骆海贺, 等. 镁合金微弧氧化膜的 SiO₂ 溶胶封孔处理研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(10): 612-614.
- [16] Sun F X, Instrument Analysis [M]. 1. Beijing: Chemical Industry, 2004, 52-55.
- [17] Usami K, Sugahara S, Kobayashi M, et al. Preparation and properties of silica films with higher-alkyl groups [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 260(2): 199-207.
- [18] Que W X, Zhang Q Y, Chan Y C, et al. Sol-gel derived hard optical coatings via organic/inorganic composites [J]. Composites Science and technology, 2003, 63(3): 347-351.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号 100124
北京工业大学循环经济研究院
Tel: (010) 6739 6263(吴玉锋)
E-mail: fograinwind@126.com

• 本刊理事单位介绍 •

上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心

上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心(简称“原材料中心”)由原上海进出口商品检验局化矿金、纺织和纸包等实验室组成,经事业单位法人登记,能独立承担第三方公正检验,对外开展业务活动。2002年8月原材料中心获得国家认证认可监督管理委员会及中国合格评定国家认可委员会联合认可,2009年获中国质量认证中心质量管理体系认证证书。

原材料中心内设 2 个中心和 12 个科室,接受上海检验检疫局的委托,承担进出口石油及石化产品、有机化学品、无机化学品、矿产品、金属材料及其制品、工程材料、纺织材料、纺织品、轻工产品、食品接触材料、一次性卫生用品、纸张纸浆、包装等的实验室检测和检验工作,承担危险品分类鉴定与评估工作,以及与上述检测、检验、鉴定和评估相关的其他技术工作。与此同时,中心提供有关商品的检验服务及相关的技术咨询服务,并承担国家质量监督检验检疫总局指定的有关复验和仲裁检验任务。