

KH - 550 型硅烷增强处理 AZ31 镁合金

张 微^{1,2}, 文 涛¹

(1. 重庆工学院材料科学与工程学院, 重庆 400050; 2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030)

摘 要:采用 KH - 550 硅烷溶液对 AZ31 镁合金试片进行硅烷处理, 形成一层无色透明的有机硅薄膜。通过盐水浸泡和电化学测试技术对不同硅烷浓度下所制备的硅烷膜性能进行评定, 结果表明, 在浓度为 8% 的硅烷溶液中浸涂 50 s, 表干后在 100 ℃ 陈化 0.5 h, 所形成的硅烷膜层与镁合金基体之间的界面结合较好, 很好地抑制了镁合金的腐蚀, 提高了其耐腐蚀性能。

关键词: AZ31 镁合金; 硅烷处理; 腐蚀形貌; 极化曲线; 耐蚀性; 粘结强度

中图分类号: TQ 639.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253 - 4312(2009)04 - 0063 - 03

Surface Treatment of AZ31 Magnesium Alloy with KH - 550 Silane

Zhang Wei^{1,2}, Wen Tao¹

(1. Materials Science & Engineering College, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China;

2. Materials Science & Engineering College, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: AZ31 magnesium alloy was surface treated with KH - 550 silane solutions, forming a colorless and transparent silane film, salt solution immersion and polarization tests were conducted to investigate the corrosion behavior of the coated magnesium alloy treated by five silane solutions with different silane concentrations. The results indicated that when the concentration of KH - 550 was 8%, the immersion time 50 s, and heated at 100 ℃ for 0.5 h after surface dry, the interfacial bonding strength between the prepared silane film and AZ31 magnesium alloy was excellent, and the corrosion resistance of magnesium alloy was greatly improved by silane treatment.

Key Words: AZ31 magnesium alloy; silane treatment; corrosion morphology; polarization curve; corrosion resistance; bonding strength

0 引 言

作为最轻的金属结构材料, 镁及其合金具有比强度高、导热和导电性良好、机加工和再循环利用性能良好等许多优良的特性。这些特性使得镁合金成为航空及汽车制造业中首选的替代材料以达到减轻质量的目的, 同时在电子工业、化学仪器、交通等领域中也得到了广泛的应用。然而, 化学活性高、耐蚀性能差的缺陷制约了其应用范围。提高镁合金耐蚀性的有效途径之一是在镁基体表面提供一层耐蚀的表面层作为腐蚀屏障, 对基体形成有效保护^[1]。

硅烷处理能提高金属基体的耐蚀性, 以及金属基体与后续有机涂层的结合力, 且具有工艺简单、无毒环保、适用广泛等优点, 引起了国内外学者的广泛关注。研究表明^[2-3], 硅烷处理能在钢铁表面形成一层硅烷膜, 提高钢铁基体的电极电

位, 使耐蚀性得以显著提高。F Deflorian, 等^[4]研究了硅烷偶联剂在铜和铝基体表面预处理中的应用, 基体的耐蚀性大大提高; F Zuchi, 等^[5]在 WE43 镁合金基体上进行硅烷处理, 结果显示镁合金基体的耐蚀性也得以改善。本研究采用 KH - 550 型 (γ-氨基三乙氧基硅烷) 硅烷偶联剂, 对 AZ31B 镁合金进行表面处理, 以提高其耐腐蚀性, 并为涂施后续有机涂层提供研究基础。

1 试 验

实验采用的 AZ31 镁合金试片, 规格为 7 cm × 5 cm × 0.1 cm, 其表面有少量油污和点蚀存在, 表面预处理工艺为: 打磨 - 水洗 - 除油 - 蒸馏水洗 - 除锈 - 蒸馏水洗 - 吹干待涂。其中碱洗配方为: 磷酸钠 50 g/L、氢氧化钠 20 g/L、硅酸钠 25 g/L, 时间 10 min, 温度 70 ~ 90 ℃; 酸洗配方为: 冰醋酸

[基金项目] 重庆市教育委员会科学技术研究项目 KJ080627 资助

作者简介: 张微 (1978—), 女, 讲师, 主要从事金属基表面涂层的研究。

192 g/L、硝酸钠 50 g/L,时间 10 s,温度为室温。

将 KH - 550偶联剂 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 、95%乙醇与一定质量的水配制成 2%、4%、6%、8%、10%的硅烷溶液,将预处理后的试样在不同浓度的硅烷溶液中浸涂 50 s,待其表干后,放入烘干箱中加热老化,烘干温度为 100 ,时间为 0.5 h,随炉冷却。

采用化学试剂浸泡法在 3% NaCl溶液中浸泡试样,考察其耐腐蚀性。用 273A 电化学测试综合系统测定裸镁合金及经不同浓度硅烷处理的镁合金的极化曲线,测试溶液为 3.5% NaCl溶液,测试温度为室温,扫描速度为 1 mV/s。用扫描电镜观察其腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 硅烷处理的作用机理

采用 KH - 550硅烷溶液在 AZ31 镁合金基体表面进行化学处理,镁合金表面会沉积一层无色、透明的有机硅薄膜。镁

合金与有机硅之间以 $\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}$ 共价键形成结合,这种共价键能够使镁合金表面发生钝化反应,不仅能提高后续有机涂层与基体间的附着力,还能提高其耐蚀性能^[6]。其作用过程分为四步:与硅烷相连的 $\text{Si}-\text{X}$ 基水解; $\text{Si}-\text{OH}$ 之间脱水缩合成 $\text{Si}-\text{OH}$ 的低聚硅氧烷;低聚物中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 与基材表面上的 $-\text{OH}$ 形成氢键;加热固化过程中伴随脱水反应而与基材形成共价键连接。

2.2 硅烷溶液浓度对耐蚀性的影响

硅烷溶液浓度对膜层结合强度及耐蚀性具有重要影响,为了获得具有最佳性能的硅烷溶液浓度,对不同浓度硅烷处理的镁合金试片进行了盐水浸泡实验和极化曲线测试。图 1 为不同浓度硅烷处理的镁合金试片耐 3% NaCl溶液的表面腐蚀形貌图。

从图 1可知,随着浸泡时间的增加,试片腐蚀面积逐渐增大,总体来看,硅烷溶液浓度为 8%的试片腐蚀面积均小于其他浓度下硅烷处理的试片,具有较好的耐腐蚀性。

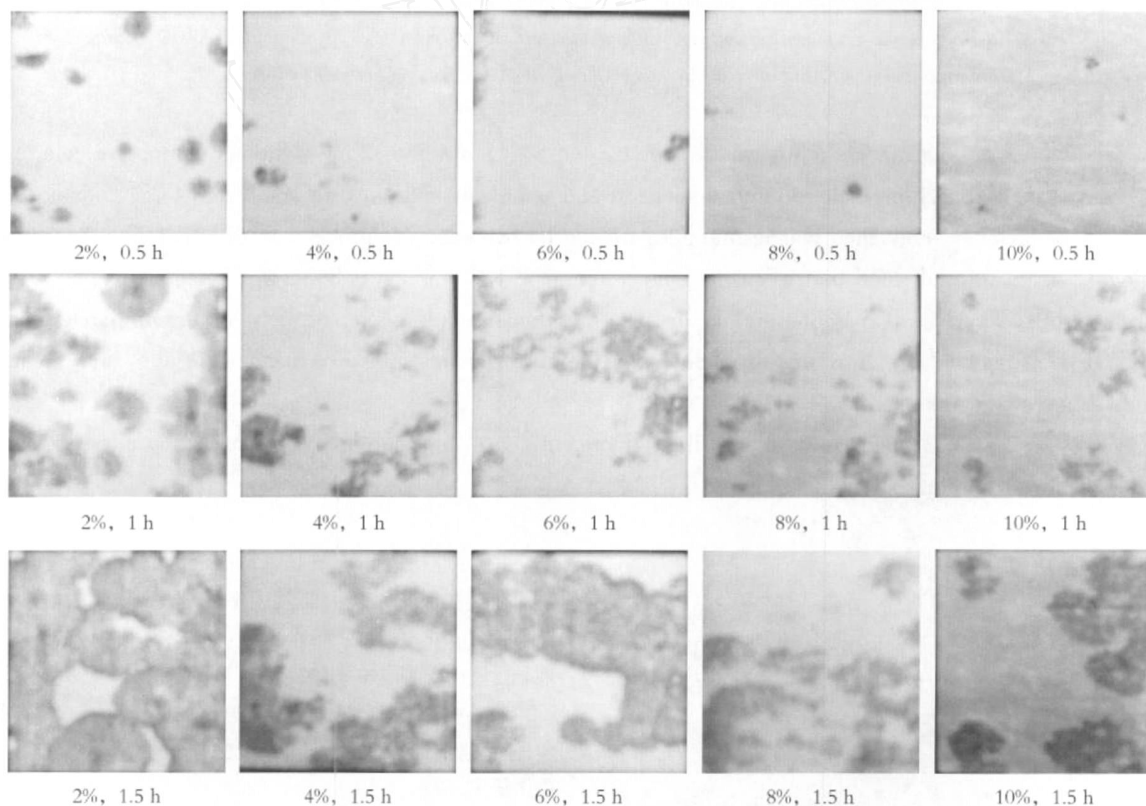


图 1 在 3% NaCl溶液中浸泡试样的腐蚀形貌

Fig 1 Corrosion surface morphology after immersion tests in 3% NaCl

图 2 是不同浓度硅烷处理和裸镁合金试样的极化曲线。由图 2可知,相对于裸镁合金,不同浓度硅烷处理的镁合金的自腐蚀电位变化较小,但自腐蚀电流密度则明显降低。硅烷浓度为 8%时,试样的自腐蚀电位 达到最大值为 -1.511 V ,自腐蚀电流密度 i_c 为最小值 $2.332\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$,而裸镁合金 i_c 为 -1.522 V , i_c 为 $492\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

究其原因,硅烷处理试样由于所形成的硅烷膜层很薄,对提高试样的自腐蚀电位作用不大,但由于其致密,起到了较好

的屏蔽保护基体的作用,使其自腐蚀电流密度明显降低,减慢了腐蚀速度。不同硅烷浓度处理的试样耐腐蚀性不同,主要是因为硅烷溶液浓度对硅烷膜与基体的粘结强度有很大的影响。粘结强度随浓度的增大而增大,结合破坏类型由膜层与基体的界面破坏转变为膜层的内聚破坏,从而使耐蚀性提高;当浓度增到一定范围后,粘结强度反而下降,而且结合破坏类型又由膜层的内聚破坏转变为膜层与基体的界面破坏。这主要是因为硅烷真正起作用的只是单分子层,过多的硅烷往往

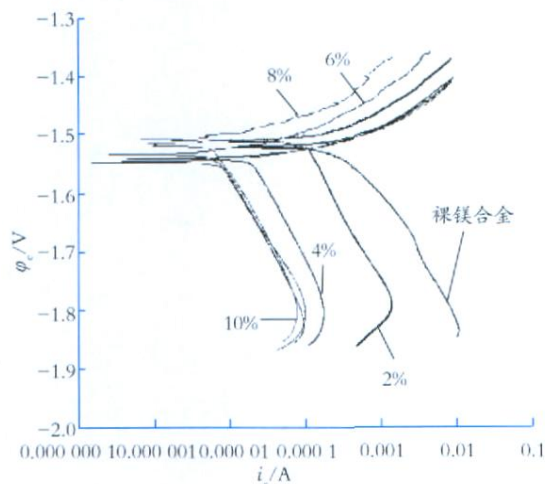


图 2 镁合金试样的极化曲线
Fig 2 Polarization curves of the specimens

在基体表面形成沉积层,这种沉积层除了化学结合层外,还有大量结构疏松的物理吸附层存在,减弱“键桥”作用,从而引起粘合破坏类型的转变;并且浓度过高,偶联剂自身形成二聚体、三聚体等环状物,使偶联剂失去偶联作用,造成粘结强度下降,从而导致耐蚀性下降。从盐水浸泡及极化曲线测试结果来看,硅烷溶液浓度为 8% 时形成的硅烷膜层与其他浓度所制备的相比,在相同的腐蚀条件下,与镁合金基体之间的粘结性较好,不易脱落,使试片具有较好的耐蚀性。

2.3 硅烷膜层的腐蚀形貌

分析硅烷处理的镁合金试片经盐水浸泡的腐蚀形貌,发现:试片最初出现小针孔,针孔不断长大形成腐蚀坑(见图 3),与此同时腐蚀沿针孔呈条形扩展(见图 4)。究其原因^[7]主要与镁合金加工方式有关,由于试片是经轧制成型的变形镁合金,晶粒变形呈条形状分布,在应力腐蚀的作用下,腐蚀坑沿试片成型方向扩展,并出现龟裂现象,最后腐蚀连接成一片。

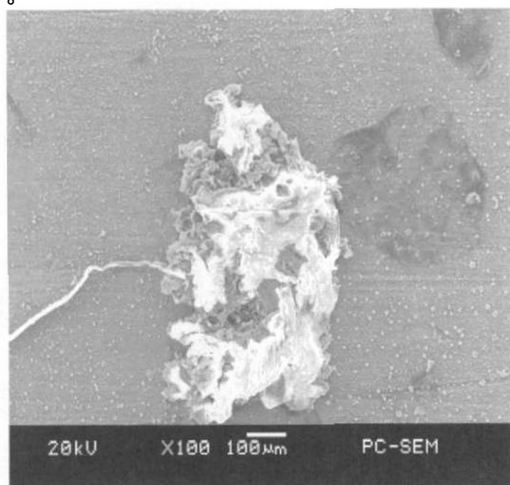


图 3 腐蚀表面的针孔形貌
Fig 3 The pit morphology of corrosion surface

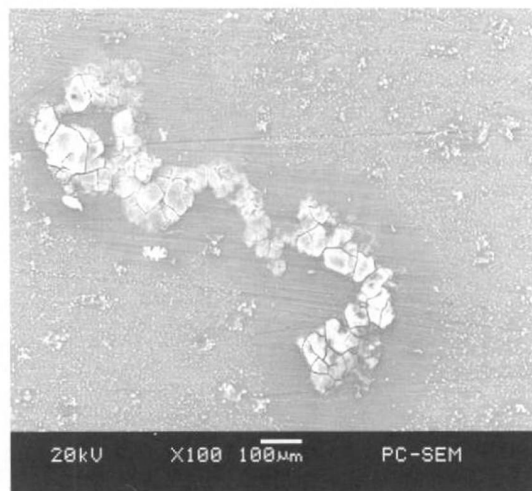


图 4 腐蚀表面的条形扩展形貌
Fig 4 The bar expansion morphology of corrosion surface

3 结 语

采用 KH - 550 硅烷溶液在 AZ31 镁合金基体表面进行化学处理,镁合金表面沉积了一层无色、透明的有机硅薄膜。镁合金与有机硅之间以 Mg—O—Si 共价键形成结合,这种共价键能够使镁合金表面发生钝化反应,不仅能提高后续有机涂层与基体间的附着力,还能提高其耐蚀性。将经预处理后的 AZ31 镁合金试片在硅烷溶液浓度为 8% 的硅烷溶液中浸涂 50 s,表干后在 100℃ 老化 0.5 h,形成的硅烷膜层与其他浓度下所制备的膜层相比,与镁合金基体之间的粘结性较好,不易脱落,具有较好的耐腐蚀性能。硅烷处理后的镁合金试片其盐水腐蚀形貌为:最初出现小针孔,针孔不断长大形成腐蚀坑,与此同时腐蚀沿针孔呈条形扩展,并出现龟裂现象,最后腐蚀连接成一片。

参考文献

- [1] J E GRAY, B LUAN. Protective coatings on magnesium and its alloys a critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336: 88 - 113.
- [2] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 金属表面制备 KH - 560 硅烷膜涂层的工艺研究[J]. 中国表面工程, 2004, (6): 63 - 64.
- [3] 徐溢,王楠,徐铭熙,等. 钢铁表面防腐硅烷膜表面涂层[J]. 重庆大学学报, 2001, 24(2): 135 - 142.
- [4] F DEFLOREAN, S ROSSI, L FEDRIZZI. Silane pre-treatments on copper and aluminium[J]. Science Direct, 2006: 6 097 - 6 103.
- [5] F ZUCHI, V GRASSI, A FRIGNANIT, et al. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2006(200): 4 136 - 4 143.
- [6] 张明宗,管从胜,王威强. 有机硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 3(2): 96 - 100.
- [7] 张津,吴超云,黄福祥,等. AZ31B 镁合金表面硅烷处理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(3): 146 - 150.

收稿日期 2009 - 02 - 15 (修改稿)