

## 镁合金热化学反应 $\text{SiO}_2$ 基纳米陶瓷涂层的性能研究

马壮<sup>1</sup>, 李晓<sup>1</sup>, 袁晓光<sup>2</sup>, 时海芳<sup>1</sup>

(1. 辽宁工程技术大学材料系, 辽宁 阜新 123000; 2. 沈阳工业大学材料学院, 辽宁 沈阳 110000)

**[摘要]** 镁合金具有优越的物理和机械性能,但其耐蚀和耐磨性能较差。采用热化学反应法在 MB2 镁合金表面制备纳米陶瓷涂层,并采用 XRD 分析其相结构,分别测试涂层的耐蚀性、耐磨性,试验结果表明:涂层中有新相生成,基体结合强度较高,耐磨和耐腐蚀性能优良。

**[关键词]** MB2 镁合金;热化学反应;纳米陶瓷涂层;耐腐蚀性

**[中图分类号]** TG176

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)03-0025-02

### Study on Property of Magnesium Alloy Nano $\text{SiO}_2$ Ceramic Coating by Thermo-chemical Reaction

MA Zhuang<sup>1</sup>, LI Xiao<sup>1</sup>, YUAN Xiao-guang<sup>2</sup>, SHI Hai-fang<sup>1</sup>

(1. Dept. of Material, Liaoning Technical University, Fuxin123000, China;

2. Materials College of Shengang Polytechnic University, Shenyang 110000, China)

**[Abstract]** The magnesium alloy has the superior physics and the mechanical property, but it has poor anticorrosion and wear-resisting performance. Nano-ceramic coating was prepared on MB2 magnesium alloy surface by thermo-chemical reaction and its structure was analyzed by XRD. Corrosion resistance and abrasion resistance of coating were tested. The results show that a new phase forms in coating; substrate has high bonding strength; coating has excellent wear resistance and corrosion resistance.

**[Key words]** MB2 magnesium alloy; Thermo-chemical reaction; Nano-ceramic coating; Corrosion Resistance

## 0 引言

镁合金具有优越的物理和机械性能,导热性好,热稳定性高,且具有良好的可回收性。但是,镁合金在具有诸多优异性能的同时,也存在固有的不足:蠕变强度低、高温性能差、尤其是耐蚀和耐磨性能等。然而陶瓷材料大多具有高熔点、高硬度、高化学稳定性等特点。所以使得镁合金表面陶瓷化技术近年来倍受关注,目前用于制备镁合金陶瓷涂层的方法有:热喷涂、激光熔覆、热化学反应法、溶胶凝胶等<sup>[1]</sup>。热化学反应法是近年来发展起来的陶瓷涂层的一种新颖制造方法。这一方法采用水基粘结剂,混以陶瓷细粉,搅拌成悬浮态料浆,涂在经过净化活化的金属表面上,阴干、烘干,固化处理而成。它克服了金属与陶瓷间存在的不润湿、不粘附的缺点,可获得很高的界面结合强度<sup>[2]</sup>。

采用热化学反应法在镁合金上制备  $\text{SiO}_2$  基陶瓷涂层,将陶瓷骨料中一部分微米  $\text{SiO}_2$  替换成纳米  $\text{SiO}_2$ ,使陶瓷涂层中产生更多新相,进一步提高涂层性能,从而拓宽镁合金的应用范围。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料及涂层制备

试验基材选用 MB2 镁合金,以磷酸氢铝作为胶粘剂。陶瓷骨料为烧灼过的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  以及钠长石粉末,粒度均为 300 目,纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒尺寸小于 50nm。

由于镁合金较为活泼,直接在其上涂覆陶瓷涂层极易发生反应,因此,制备陶瓷涂层之前,除常规的净化处理之外,本试验在镁合金表面制备了 1 层均匀致密的化学转化膜<sup>[3]</sup>。减缓甚至阻止陶瓷骨料与镁合金基体发生的强烈反应。按照质量分数将陶瓷骨料中的 20% 的微米级  $\text{SiO}_2$  替换成纳米级  $\text{SiO}_2$ ,陶瓷骨料与磷酸氢铝胶粘剂按照一定比例混合,均匀地涂覆在制有转化膜的镁合金表面,室温阴干 24h,固化温度为 400℃,保温 1h 后炉冷到室温,取出。

### 1.2 涂层的性能测试

用热震法测定涂层与基体的结合强度,该热震将试样升温至 400℃,每隔 10min 取出水冷,如此循环直至涂层开始剥落。粘着磨损在 M-200 磨损试验机上进行,其工艺参数为:外加载荷  $P$  为 30kN,磨损时间为 5min,转速为 180r/min,对磨材料为高速钢。采用 3.5% 的 NaCl 溶液以及 5% 的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液,分别对涂层进行浸泡试验,检测其耐蚀性能。

X 射线相分析采用日本理学电机 Dtmx-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD)。

**[收稿日期]** 2008-03-13

**[基金项目]** 辽宁省自然科学基金资助项目(20062203)

**[作者简介]** 马壮(1963-),男,辽宁阜新人,教授,博士,研究方向为金属材料及表面改性技术。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的相组成

X 射线衍射相分析表明(图 1),经过 400℃ 固化处理的微米涂层,由原始相 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O 等组成,涂层生成新相 MgMn-SiO<sub>4</sub>。陶瓷骨料粒子同高锰酸系转化膜以及基体发生了反应。经过 400℃ 固化处理的纳米涂层中的相,除生成新相 MgMnSiO<sub>4</sub> 外,又生成了新相 MgSiO<sub>3</sub>、KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>,这说明由于纳米的 SiO<sub>2</sub> 的表面活性促进了陶瓷骨料内部的化学反应<sup>[4]</sup>,从而产生新相。由此可见,在活性较大的镁合金基体上涂覆本文选用的陶瓷骨料,在 400℃ 固化时发生了相应的化学反应,达到了制备热化学反应陶瓷涂层的目的。

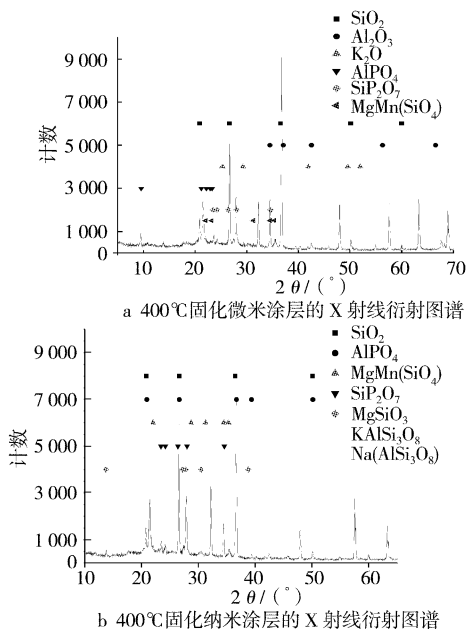


图 1 涂层 X 射线衍射图谱

Figure 1 X-ray diffraction atlas of coating

经过 400℃ 处理的纳米涂层,由于生成了微米涂层所不具有的新相,使得涂层与基体结合强度较高,涂层具有较好的抗热震性能;试验结果见表 1。

表 1 热震试验结果

Table 1 The dates of heat shock experimental

试样	温度/℃	热震次数/次
固化微米涂层	400	11
固化纳米涂层	400	30

### 2.2 涂层耐蚀性

表 2 和表 3 列出了基体与微米陶瓷涂层和纳米陶瓷涂层在 3.5% 的 NaCl 溶液以及 5% 的 CH<sub>3</sub>COOH 溶液中的浸泡试验结果。由表 2 可见,纳米涂层的试样与基体相比表现出了良好的耐腐蚀性能,经盐溶液腐蚀 24h 后,其平均腐蚀速率为 0.74g/(m<sup>2</sup>·h)。这也说明涂层与基底金属的结合力牢固,涂层的致密性好,能够有效地阻挡腐蚀介质对基底金属的侵蚀,腐蚀后的试样表面基本上无变化。由表 3 可见,镁合金基体与醋酸发生剧烈反应,基体试样的平均腐蚀速率达到了 9.04 × 10<sup>2</sup>g/(m<sup>2</sup>·

h),微米涂层的试样平均腐蚀速率为 6.21 × 10<sup>2</sup>g/(m<sup>2</sup>·h),相对于基体来说已经有了一定程度的提高,但由于使用的是微米级骨料,涂层是由单一微米级的粒子堆积而成,颗粒间的空隙较多,其间存在不少的孔洞,使得腐蚀液通过涂层中的微孔、微裂纹等毛细作用向涂层纵深渗透<sup>[5]</sup>,与盐溶液浸泡相比,造成了较为严重的腐蚀,浸泡 30min 后,涂层已有脱落现象,部分地区出现了点蚀坑。而纳米涂层的试样,其耐酸性相对于基体以及微米涂层均有显著提高,平均腐蚀速率为 4.39 × 10<sup>2</sup>g/(m<sup>2</sup>·h),耐酸性提高了 206%。

表 2 耐蚀性盐溶液试验结果

Table 2 The dates of Corrosion resistance (salting liquid)

试样	失重 ΔM/(g·m <sup>-2</sup> )			平均腐蚀速率/ (g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	6h	12h	24h	
基体	12.73	84.55	140.09	7.83
微米涂层	3.14	12.16	13.73	0.76
纳米涂层	2.34	10.55	9.52	0.74

表 3 耐酸性试验结果

Table 3 The dates of acid resistance test

试样	失重 ΔM/(g·m <sup>-2</sup> )			平均腐蚀速率/ (×10 <sup>2</sup> g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	10min	20min	30min	
基体	167.80	240.68	452.54	9.04
微米涂层	54.58	218.33	310.42	6.21
纳米涂层	22.66	74.22	219.53	4.39

### 2.3 涂层耐磨性

粘着磨损试验结果见表 4。由表 4 可以看出,在粘着磨损试验中,镁合金基体的磨损量达到了 0.008 1g,微米级陶瓷涂层的试样磨损量为 0.007 4g,相对耐磨性仅提高了 9%。而具有 20% 纳米级 SiO<sub>2</sub> 的陶瓷涂层,磨损量仅为 0.005 6g/m<sup>2</sup>,相对磨损量提高了 45%。由此可见,加入适量的纳米级 SiO<sub>2</sub> 对提高涂层的耐磨性,有一定程度的影响。

表 4 粘着磨损试验结果

Table 4 The dates of stick together the wear

试样	M1/g	M2/g	ΔM/g	ε
基体	18.973 0	18.969 2	0.008 1	1.00
微米涂层	24.484 3	24.476 9	0.007 4	1.09
纳米涂层	16.714 2	16.708 6	0.005 6	1.45

## 3 结论

1) 用 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、钠长石粉与磷酸氢铝胶粘剂制备的料浆施于 MB2 镁合金基体表面,采用热化学反应法,可以在镁合金表面形成 SiO<sub>2</sub> 基陶瓷涂层。

2) 在 400℃ 固化的陶瓷涂层有新相的生成。

3) 添加适量的纳米粉末,能够在一定程度上提高陶瓷涂层的耐蚀和耐磨性能。

### [参考文献]

- [1] 卢屹东,亢世江,丁敏. 金属表面陶瓷涂层的技术特点及应用[J]. 焊接技术,2005,34(2):7-9

(下转第 86 页)

## · 书讯 ·

## 锌铬涂层技术

肖合森 孙海 蔡晓兰 编著



◆本书是《表面处理清洁生产技术丛书》中的一本,全面介绍了锌铬涂层从原材料制备到成品质量控制的全部技术要点和规范,主要包括锌铝片制备、锌铬涂料制备、涂覆工艺和设备、涂层质量控制等。

◆书中列举了锌铬涂层在家用电器、紧固件等零件上的应用。提供了锌铬涂层的国内外标准与技术规范。从清洁生产角度,介绍了锌铬涂层生产劳动卫生与废物处理。

◆可供表面技术及电镀企业的工程技术人员和一线工人阅读,也可供从事表面技术研究的科研人员参考。

(书号-01404-7 大32开 192页 18元)

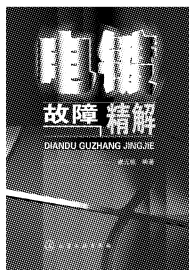
## 电镀故障精解释

谢无极 编著

◆顺利处理电镀故障是电镀技术人员和电镀企业技术水平的标志之一。但是目前不但电镀故障频频发生,而且常常得不到及时有效的处理,更无法进行预防。

◆作者一直从事电镀生产管理、技术开发和业务咨询,成功处理了大量的电镀故障,二十年来积累了数千个电镀故障及处理案例。这本书就是这些实践经验的结晶。

◆书中以简明的形式,对各镀种的故障现象的各种可能的原因进行了分析,提出了对应的处理方法,对电镀生产一线的管理和操作技术人员有所帮助。

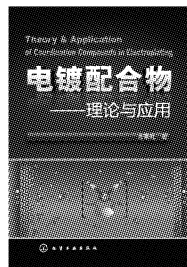


◆在阐述故障产生的原因时,本书注重理论性和实践相结合,这对从事电镀工艺开发人员和电镀研究技术人员进行合理设计和开发都大有裨益。

(书号-01011-7 B5开 280页 48元)

## 电镀配合物——理论与应用

方景礼著



本书为方景礼教授最新著作。应用现代配位化学中最重要的多元配合物的概念,阐明电镀溶液中各种成分的作用原理及其对镀层性能的影响,介绍各种水合金属离子的结构及其电化学动力学性质,介绍各种配位剂的性能,介绍以调节金属离子电极反应速度为核心的电镀溶液配方设计的要点。这些都是开发和改进电镀新工艺的关键信息。

本书从实际应用出发,详细说明电镀配合物或配位剂在电镀前处理(如抛光)、各种金属电镀与化学镀、电镀后处理工艺(如电镀层防变色或无铬钝化)等表面技术中的具体应用,包括如何选用配位剂、常用配位剂的应用效果以及各种因素对配位剂应用的影响等。为镀液的进一步改进提供了珍贵资料。

(书号01107-7 B5开 精装 720页 96元)

化学工业出版社 网上书店: [www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

地址:北京市东城区青年湖南街13号(100011)

购书咨询:010-64518888, 64518800

如要出版新著,请与编辑(段志兵)联系。

电话:010-64519271 E-mail: [dzb@cip.com.cn](mailto:dzb@cip.com.cn)

(上接第26页)

- [2] 穆柏春,张丽娟,谷志刚. 耐热防腐蚀复相陶瓷涂层的研究[J]. 材料保护,1997,30(6):24-25
- [3] 金华兰,韩丽华. 镁及其合金表面化学改性技术[J]. 轻合金加工技术,2005,(12):29-33

(上接第54页)

## [参考文献]

- [1] 蔡积庆. 无氰化学镀金[J]. 电镀与环保,1997,17(3):14-16
- [2] 陈全寿. 再谈亚硫酸盐镀金[J]. 表面技术,1998,27(1):46-48
- [3] 迟兰洲,胡文成,陈瑞生. 无氰化学镀金镀速及稳定性的研究[J]. 表面技术,1994,23(1):12-15
- [4] 方景礼. 印制板的表面终饰工艺系列讲座第五讲——印制板化学

- [4] Yan Dianran. The corrosion behavior of plasma spray  $Al_2O_3$  ceramics coating in dilute HCl solution[J]. Surface and Coatings Technology, 1997,89:191-195

- [5] 花国然,黄因慧,赵剑锋. 激光重熔改性等离子喷涂陶瓷涂层的组织及其耐腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报,2004,14(6):934-938

镀镍/置换镀金新工艺[J]. 电镀与涂饰,2004,8(4):34-40

- [5] 胡文成,迟兰洲. 印制电路全板镀金新工艺[J]. 电子科学大学学报,1995,24(6):658-661

- [6] 张景双,石金声,石磊,等. 电镀溶液与镀层性能测试[M]. 北京:化学工业出版社,2003.1-9

- [7] 王丽丽. 置换型化学镀金液[J]. 电镀与精饰,2001,23(6):31-34

- [8] 周全法. 贵金属深加工及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.87-89

## 欢迎邮购第三届中国重庆涂料涂装学术大会《论文集》

第三届中国重庆涂料涂装学术大会已于2008年5月14~16日在重庆顺利召开并圆满闭幕!在国内国外同行朋友高度关注与热情参与下,大会收集论文近40篇,内容十分丰富。现剩有少部分《论文集》(国家图书馆收录),欢迎索取。工本费与邮寄费共50元。

联系电话:023-68792121 13983074591

重庆市涂料涂装行业协会