

硅烷处理对 EW75M 稀土镁合金 阴极电泳涂层性能的影响

倪娜^{1,2}, 张津^{1,2}, 贺宇婧^{1,2}, 朱阮利^{1,2}

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083;
2. 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 目的 探究硅烷处理对阴极电泳涂层的耐腐蚀性能及其与基体间结合力的影响。方法 对稀土镁合金表面进行硅烷前处理,再沉积阴极电泳涂层,评价涂层的耐腐蚀性能、抗溶胀性能,分析涂层的腐蚀微观形貌、组织结构及界面结合。结果 硅烷膜层具有一定的防护性能,能够减少阴极电泳涂层针孔、橘皮的出现,增强阴极电泳涂层的致密性。硅烷改性能够提高阴极电泳涂层与基体的结合力,硅烷预处理的电泳试样在 NMP 溶液中浸泡 102 h,依然结合完好;而未经硅烷预处理的电泳试样浸泡 7 min 后,涂层就完全剥落。此外,硅烷处理能够极大地改善阴极电泳涂层的阻抗性能,使涂层在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡 227 h 的极化电阻 R_p 仍在 10^8 数量级以上。结论 硅烷阴极电泳复合涂层具有良好的耐蚀性能和抗溶胀性能,值得推广应用。

关键词: 稀土镁合金; 硅烷处理; 阴极电泳

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0024-05

Effect of Silane Treatment on E-coating Properties on EW75M Magnesium Alloy

NI Na^{1,2}, ZHANG Jin^{1,2}, HE Yu-jing^{1,2}, ZHU Ruan-li^{1,2}

(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Beijing Key Lab for Corrosion, Erosion and Surface Technology, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the effect of silane treatment on the binding force and corrosion resistance of E-coating. **Methods** Cathode electrophoresis was applied to prepare protective coating on rare earth magnesium alloy EW75M. Corrosion resistance was evaluated by electrochemical impedance. The swelling characteristics of E-coating on magnesium alloy substrate was evaluated by NMP test. Scanning Electron Microscope (SEM) was applied to analyze the coating corrosion microstructure and the interface bonding of coatings. **Results** The results showed that a transparent and thin film formed on the surface of magnesium alloy treated by silane. The film could protect magnesium alloy from corrosion. Silane film could reduce the occurrence of pinhole and

收稿日期: 2013-10-17; 修订日期: 2013-12-16

Received: 2013-10-17; Revised: 2013-12-16

基金项目: 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室和北京市教委共建项目(SYS100080419)

Fund: Supported by the Project Co-constructed by Beijing Key Lab for Corrosion, Erosion and Surface Technology and Beijing Education Commission (SYS10008419)

作者简介: 倪娜(1989—),女,安徽安庆人,硕士,主要研究方向为金属表面处理及腐蚀防护。

Biography: NI Na(1989—), Female, from Anqing, Anhui, Master, Research focus: corrosion protection and surface technology of metal.

通讯作者: 张津(1963—),女,教授,主要研究方向为金属的腐蚀与防护处理。

Corresponding author: ZHANG Jin (1963—), Female, Professor, Research focus: metal corrosion and protection.

orange peel on E-coating, and increase the density of E-coating. The adhesion and resistance of E-coating were improved by silane pre-treatment on Mg alloys. The silane + E-coating was intact after 102 h immersion in NMP solution, while the E-coating completely fell off after 7 min immersion. In addition, the resistance value of silane+ E-coating at low frequency remained above 10^8 after 227 h immersion in 3.5% NaCl solution, which indicated that the E-coating had excellent corrosion resistance. The resistance value of silane+ E-coat was about 4 orders of magnitude of E-coat. **Conclusion** Silane cathodic electrodeposition composite coating has good corrosion resistance and resistance to swelling properties, and is worthy of popularization and application for the future.

KEY WORDS: rare earth magnesium alloy; silane treatment; electro-deposition coating

镁合金具有密度小、比强度高、尺寸稳定等优点,被誉为“21 世纪最具发展潜力和前途的绿色工程材料”^[1-2],特别是稀土镁合金系,由于具有高温强度高、抗蠕变性能及耐热性能优良、塑性和耐腐蚀性良好等高性能,已经成为越来越受到重视的镁合金系列之一,并在航空航天、电子、汽车、通讯等领域得到了广泛应用^[3]。

为了使稀土镁合金得到更广泛的工业应用^[4],通常要对其进行适当的表面处理^[5]。阴极电泳涂层作为一种金属表面有机涂层改性技术,具有低污染、低能耗、涂料利用率高和涂膜耐蚀性能优异等优点,已经在钢件^[6-8]、铝合金、镁合金的表面处理中得到应用^[9]。连建设等^[10]对 AZ91D 镁合金进行先磷化,再阴极电泳处理,发现涂层结合力可达 1 级,标准盐雾试验达 720 h 以上。张津等^[11]在 AZ31B 镁合金表面先等离子沉积三甲基硅烷(TMS),再阴极电泳涂层,发现硅烷膜可提高涂基结合力,并能改善涂层的耐腐蚀性能。采用硅烷对金属表面进行预处理是在 20 世纪 90 年代由 Ooij 教授^[12-13]发明并推进应用的。Zucchi^[14]将硅烷处理技术应用于 WE43 镁合金,发现长链的硅烷对镁合金具有较好的防护性能。文中采用浸渍提拉法,对稀土镁合金进行硅烷预处理,拟增强稀土镁合金与阴极电泳涂层的结合力,提高阴极电泳涂层的致密性,从而达到提高涂层耐腐蚀性能的目的。

1 实验

1.1 硅烷预处理及阴极电泳

基体试样采用北京有色金属研究院开发的 EW75M 稀土镁合金,先经碱洗、酸洗、打磨、清洗,除去氧化皮、油渍后,再进行硅烷预处理。碱洗液为去离子水配制的 NaOH+Na₃PO₄ 溶液,在 60 ℃ 下浸泡;酸洗液为去离子水配制的 CH₃COOH+NaNO₃ 溶液,在室温下浸泡。

硅烷预处理采用氨基硅烷(KH460)的水溶液。将基体试样浸泡在硅烷溶液中 30 s 后,慢速提拉,再在 100 ℃ 烘烤 40 min,表面即形成一层硅烷膜。

硅烷处理后进行阴极电泳,所用阴极电泳漆是由色漆、乳液和去离子水按一定比例配制而成。其中色漆是由 E 型环氧树脂改性聚氨酯树脂、接枝特殊固化剂,配以膜质改善剂、辅助固化剂、内流平剂、颜填料和特种助剂,研磨分散而成。电泳电压为 120 V,电泳时间为 2.5 min,电泳温度为 30 ℃。电泳后,试样在 150 ℃ 烘烤 20 min,电泳涂层厚度约为 40 μm。为作对比,实验中制备了三种试样:1) 镁合金硅烷处理,记为 Mg-S;2) 镁合金直接进行阴极电泳,记为 Mg-E;3) 镁合金先硅烷处理,再阴极电泳,记为 Mg-S-E。

1.2 测试与分析方法

采用电化学系统测试试样的极化曲线及电化学交流阻抗,测试溶液为 3.5% (质量分数,后同) NaCl 溶液,工作电极为试样,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片。电化学交流阻抗的测试频率为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,阻抗数据采用 ZsimpWin 软件进行拟合分析。

采用 Machu 实验(5% NaCl+0.6% H₂O₂ 侵蚀溶液)和 NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶液测试评价涂层的耐蚀特性和结合力,测试试样是面积为 2.83 cm² 的圆片。

2 结果与讨论

2.1 硅烷膜层表征及耐蚀性能

图 1 为 EW75M 镁合金表面硅烷膜的扫描电镜形貌及 EDS 结果。透过膜层可以直接观察到基体的表面形貌,说明硅烷膜层为无色透明。通过 EDS 分析可以发现,膜层中含有 Si 元素,证明 EW75M 镁合金表面确实生成了一层较薄的无色透明硅烷膜。

图 2 为裸镁合金和 Mg-S 试样的电化学交流阻抗谱图。可以观察到,Mg-S 在高频区的容抗弧响应半

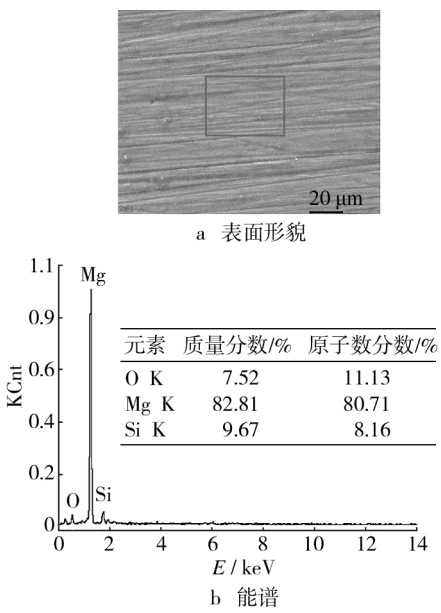


图 1 Mg-S 表面形貌及 EDS 能谱

Fig. 1 Surface morphologies and EDS of samples Mg-S

径大于裸镁合金。通过等效电路(见后文图 5a)进行拟合,计算两者的极化电阻,裸 Mg 的极化电阻 R_p 为 $553.6\ \Omega$,而 Mg-S 的 R_p 为 $855.5\ \Omega$ 。这表明硅烷膜层提高了稀土镁合金基体的耐蚀性能,具有一定的保护作用。

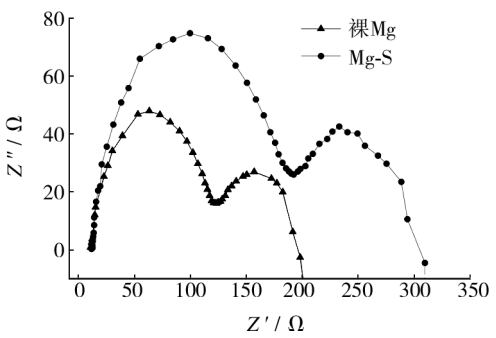


图 2 裸镁合金和 Mg-S 的阻抗谱

Fig. 2 Impedance spectra of Mg and Mg-S

2.2 硅烷处理对阴极电泳工艺的优化

在裸镁合金上直接进行阴极电泳,容易出现如图 3a,b 中的针孔和橘皮现象,涂层很薄且非常不均匀,能看到镁合金基体,但是经硅烷预处理后进行阴极电泳,涂层就非常致密,如图 3c 所示。

电泳过程中存在如(1)式和(2)式所示的过程,生成的氢气从镁合金表面不断逸出,同时带正电的树脂胶粒在电场的作用下向镁合金表面移动并沉积。没有经过预处理的稀土镁合金试样裸露在呈酸性的阴极电泳漆中,由于稀土镁合金是非常活泼的金属,

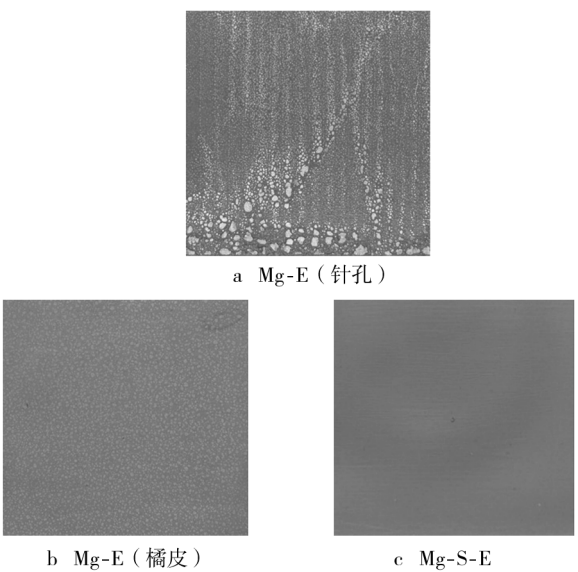
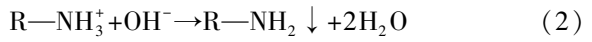


图 3 阴极电泳试样的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of samples

在酸性介质中容易发生析氢腐蚀,这就加剧了氢气的生成及逸出,氢气逸出时就会冲破已沉积的电泳层,从而留下气泡坑或针孔。镁合金试样剧烈地参与反应使得其表面情况不稳定,造成各处涂层薄厚不均的现象。而硅烷膜层大大减缓了镁合金的析氢腐蚀,不会有氢气大量逸出,因此不会出现针孔或橘皮现象,提高了涂层的致密性。



2.3 硅烷处理对阴极电泳涂层耐蚀性能的影响

图 4 为浸泡不同时间的 Mg-E 和 Mg-S-E 试样的阻抗谱图。在浸泡初期,Mg-E 试样的阻抗谱图只有 1 个时间常数,说明此时的阴极电泳涂层相当于一个阻值很大、电容很小的绝缘层, R_p 值可达 10^6 数量级,可以很好地阻挡腐蚀性介质的侵入。随着浸泡时间的延长,涂层的容抗弧半径呈减小趋势,直到 180 h 后,涂层的阻抗谱图出现 2 个时间常数,说明腐蚀性介质不断向涂层内部渗透并达到饱和,此时的 R_p 值减小到 10^4 数量级,涂层已经失效,等效电路如图 5a 所示。Mg-S-E 试样的阻抗谱图在浸泡时间内只出现 1 个时间常数,为单一容抗弧,说明该涂层在 227 h 内始终相当于一个电阻很大、电容很小的绝缘层,其 R_p 值在 10^8 数量级以上,最高可达 10^{10} 数量级,其等效电路如图 5b 所示。图 4 说明了硅烷预处理能够增强阴极电泳涂层的致密性,提高阴极电泳涂层抗腐蚀介质渗透的能力。

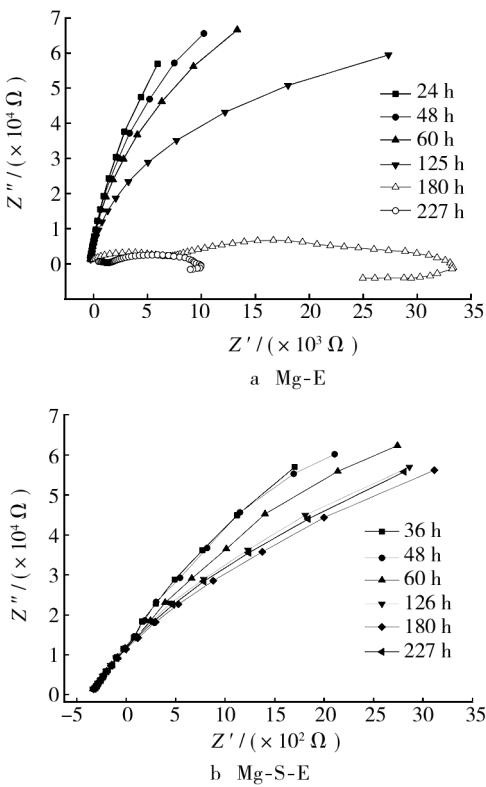


图 4 试样浸泡不同时间的阻抗谱图

Fig. 4 Impedance spectra of samples after immersion for different durations

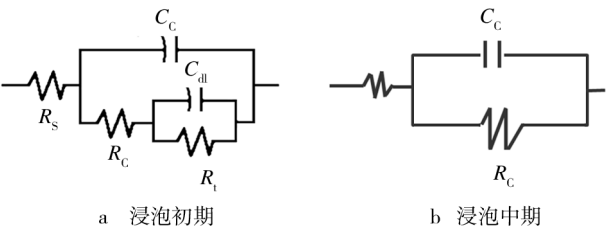


图 5 不同浸泡时期的模拟等效电路

Fig. 5 Simulation equivalent circuit of coating in different immersion stages

2.4 硅烷处理对阴极电泳涂层结合力的影响

通过 Machu 实验可以评价涂层被外力破坏后的耐腐蚀性介质能力。图 6 为 Mg-E 和 Mg-S-E 试样在腐蚀介质中浸泡 48 h 后的 SEM 形貌,从 a 图可以看出,Mg-E 试样的十字划痕区域已经出现大量的腐蚀产物,表面涂层几乎完全剥落,基体上覆盖了很厚的氧化产物。b 图中,Mg-S-E 试样的十字划痕清晰可见,划痕附近的涂层出现轻微翘起,远离划痕区域的涂层则保持了很好的完整性,也没有出现鼓泡等现象,说明该涂层与基体的结合非常紧密。图 6 说明了硅烷膜层与阴极电泳涂层具有良好的相容性,硅烷膜

层能够有效抑制腐蚀的横向扩展,提高阴极电泳涂层与基体间的结合力。

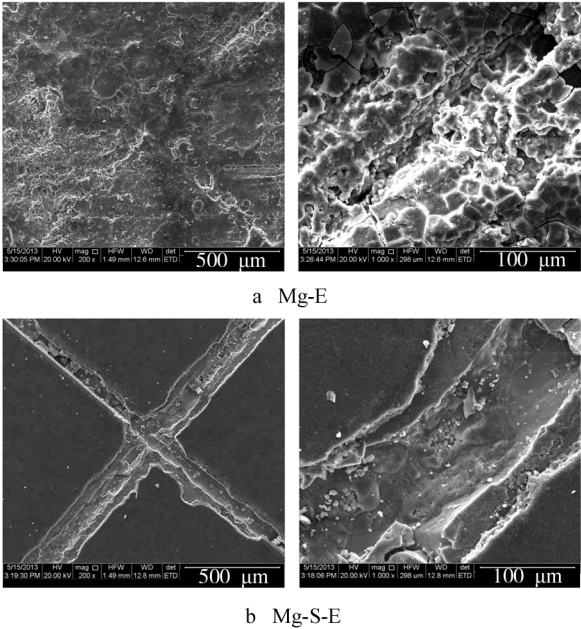


图 6 试样 Machu 实验后划痕交叉处的 SEM 形貌

Fig. 6 Surface morphologies of samples after 48 h Machu test

NMP 是一种极性非常强的有机溶剂,它可以形成强的氢键,并能够迅速渗入有机涂层中引起涂层溶胀。溶胀切应力施加在金属基体/涂层界面,会引起涂层的层间分离,涂层从基体上分离所用的时间越长,表明其结合力越好。将涂层完全从基体上分离所用的时间规定为 NMP 保留时间。NMP 实验中,Mg-E 试样放入 NMP 溶液中平均 7 min 后,表面涂层脱落,脱落涂层较为完整,露出光洁的基体表面,如图 7a 所示。Mg-S-E 试样在 NMP 溶液中短时间内没有出现任何变化,浸泡至 102 h 后,涂层虽然表面出现起皮的现象,但是仍与基体紧密结合,见图 7b。

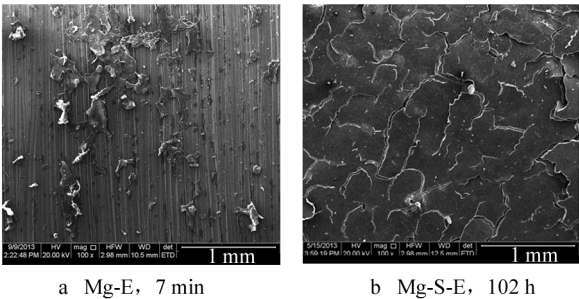


图 7 试样 NMP 实验后的表面 SEM 形貌

Fig. 7 Surface morphologies of samples after NMP test

硅烷预处理之所以能够有效提高阴极电泳涂层与基体之间的结合力,是因为通过浸涂提拉法在稀土

镁合金表面制备的硅烷膜由于水解,与基体表面发生了一系列复杂的物理化学反应^[15-16],由于 O 的电负性大于 N,末端羟基吸附在镁合金表面,在固化过程中形成 Si—O—Mg 键,有化学键合的作用;而膜层表面带有氨基基团,与后续的阴极电泳涂层具有较好的相容性,可以与电泳漆中的环氧树脂发生固化交联反应。

3 结论

1) 采用浸涂提拉法在 EW75M 镁合金表面制备的硅烷膜层具有一定的耐蚀性,可以起到保护镁合金基体的作用。

2) 镁合金表面制备硅烷膜层后,能够有效解决其在阴极电泳过程中的表面逸氢问题,减轻阴极析氢腐蚀,减少阴极电泳涂层针孔、橘皮的出现,增强阴极电泳涂层的致密性。

3) 硅烷改性能够有效增强阴极电泳涂层与 EW75M 稀土镁合金基体的结合力,经 NMP 溶液浸泡 102 h 依然结合完好;能够提高涂层的耐腐蚀性能,在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 227 h 的极化电阻 R_p 仍在 10^8 数量级以上。

4) 硅烷阴极电泳复合涂层具有良好的结合力和优异的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] SONG Guang-ling. Corrosion of Magnesium Alloys [M]. UK: Wood Head Publishing Limited, 2011.
- [2] 张津,章宗和. 镁合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 319.
ZHANG Jin, ZHANG Zong-he. Magnesium Alloys and Their Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 319.
- [3] WU Yu-juan, DING Wen-jiang, PENG Li-ming. Research Progress of Advanced Magnesium Rare-earth Alloys [J]. Materials China, 2011(2): 1—9.
- [4] MARTIN Holly J, HORSTEMEYER M F, WANG P T. Comparison of Corrosion Pitting under Immersion and Salt-spray Environments on an As-cast AE44 Magnesium Alloy [J]. Corrosion Science, 2010, 52: 3624—3638.
- [5] HU Rong-gang, ZHANG Su, BU Jun-fu. Recent Progress in Corrosion Protection of Magnesium Alloys by Organic Coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73: 129—141.
- [6] BAJAT J B, MISKOVIC S T V B, KACAREVIC P Z. The Influence of Steel Surface Modification by Electrodeposited Zn-Fe Alloys on the Protective Behavior of an Epoxy Coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(1): 49—54.
- [7] BAJAT J B, KACAREVIC P Z, MISKOVIC S, et al. Corrosion Behavior of Epoxy Coatings Electrodeposited on Galvanized Steel and Steel Modified by Zn-Ni Alloys [J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 39(2/3/4): 127—135.
- [8] MISKOVIC S, TANKOVIC V B, ZOTOVIC J B, et al. Corrosion Behavior of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel Electro-chemically Modified by Zn-Ni Alloy [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(24): 4269—4277.
- [9] ZHANG Jin, WU Chao-yun. Corrosion Protection Behavior of AZ31 Magnesium Alloy with Cathodic Electrophoretic Coating Pretreated by Silane [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66(4): 387—392.
- [10] 连建设, 李光玉, 牛丽媛. 镁合金表面的锌系磷化及阴极电泳 [J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2007(1): 37—40.
LIAN Jian-she, LI Guang-yu, NIU Li-yuan. Zinc Phosphate Film and Cathodic Electro Coat Deposition on Magnesium Alloy [J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2007(1): 37—40.
- [11] ZHANG Jin, CHAN Yen-fong, YU Qing-song. Plasma Interface Engineered Coating Systems for Magnesium Alloys [J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 61(1): 28—37.
- [12] OOIJ van W J, SURMAN D, YASUDA H K. Plasma Polymerized Coatings of Trimethylsilane Deposited on Cold Rolled Steel Substrates Part 2, Effect of Deposition Conditions on Corrosion Performance [J]. Progress in Organic Coatings, 1995, 25(4): 319—337.
- [13] PAN G, SCHAEFER D W, OOIJ van W J, et al. Morphology and Water Resistance of Mixed Silane Films of Bis[3-(triethoxysilyl) propyl] Tetrasulfide and Bis[trimethoxysilylpropyl] Amine [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 2771—2791.
- [14] ZUCCHI F, GRASSI V, FRIGNANI A, et al. Influence of a Silane Treatment on the Corrosion Resistance of a WE43 Magnesium Alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12/13): 4136—4143.
- [15] 徐溢, 王楠, 张小凤, 等. 直接用作金属表面新型防护涂层的硅烷偶联剂水解效果分析 [J]. 腐蚀与防护, 2000(4): 157—159.
XU Yi, WANG Nan, ZHANG Xiao-feng, et al. Analysis of Silane Hydrolysis Reaction for New Corrosion Resistance Coating on Metallic Surface [J]. Corrosion & Protection, 2000(4): 157—159.
- [16] 吴森纪. 有机硅及其应用 [M]. 上海: 科学技术文献出版社, 1990.
WU Sen-ji. Organic Silicon and Its Application [M]. Shanghai: Science and Technology Literature Press, 1990.