

# 铝硅复合硅氧烷封孔层的制备及耐腐蚀性能

王学生<sup>a,b</sup>, 刘侠<sup>a</sup>, 包全合<sup>b</sup>, 张世宏<sup>a,b</sup>

(安徽工业大学 a.现代表面工程研究中心 b.材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

**摘要:** **目的** 提高涂层耐腐蚀性能, 并研究封孔剂中铝硅溶胶与硅氧烷的比例对封孔性能的影响。**方法** 以铝硅复合溶胶和甲基三甲氧基硅氧烷 (MTMS) 为主要原料, 通过溶胶-凝胶法制备无机-有机复合封孔剂, 并对 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr 热喷涂涂层进行封孔, 探究不同比例的复合封孔剂对涂层耐腐蚀性能的影响。采用 X 射线衍射 (XRD)、热重-差热 (TG-DTA)、扫描电子显微镜 (SEM) 检测研究封孔层物相组成、热稳定性和微观形貌。通过极化曲线和电化学阻抗谱测试研究封孔前后涂层的耐腐蚀性能, 并以全浸泡腐蚀试验对其耐腐蚀性能进一步探究。**结果** 铝硅复合硅氧烷封孔剂的固化温度在 120 °C 左右, 固化后, 涂层表面光滑致密, 封孔剂的耐热温度在 300 °C 左右。该封孔剂对涂层孔隙具有良好的填充作用。当铝硅复合溶胶和硅氧烷质量比为 3:2 时, 涂层的耐腐蚀性最好, 其自腐蚀电流密度和阻抗分别为  $8.671 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 和 4593 Ω·cm<sup>2</sup>, 全浸泡腐蚀速率为  $4.17 \times 10^{-3}$  g/(m<sup>2</sup>·h)。随着封孔剂中 MTMS 比例增加, 固化过程中不断有裂纹产生, 导致涂层的耐腐蚀性能不断降低。**结论** 制备的封孔剂显著提高了涂层的耐腐蚀性能, 并且在 MTMS 质量分数为 40% 时, 其耐腐蚀性能最优。

**关键词:** 铝硅复合硅氧烷; 封孔剂; Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr 涂层; 耐热性; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)10-0258-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.032

## Preparation and Corrosion Performance of Aluminum-Silicon Composite Siloxane Sealing Layer

WANG Xue-sheng<sup>a,b</sup>, LIU Xia<sup>a</sup>, BAO Quan-he<sup>b</sup>, ZHANG Shi-hong<sup>a,b</sup>

(a. Research Center of Modern Surface and Interface Engineering, b. School of Material Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the corrosion resistance of the coating and study the effect of the ratio of aluminum silica sol and siloxane in the sealing agent on the sealing performance. Aluminum-silicon composite sol and methyltrimethoxysilane (MTMS) were used as the main raw materials to prepare inorganic-organic mixed sealing agent by sol-gel method, and seal the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr thermal spray coating. To explore the effect of different proportions of aluminum silica sol and siloxane in composite sealing agent on the corrosion resistance of the coatings. The phases, thermal stability and microstructure of sealed coatings were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry-differential thermal analysis

收稿日期: 2019-01-24; 修订日期: 2019-05-10

Received: 2019-01-24; Revised: 2019-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51671002)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671002)

作者简介: 王学生 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WANG Xue-sheng (1993—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 张世宏 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热喷涂、气相沉积技术及应用、激光表面改性。邮箱: zsh13637101221@163.com

Corresponding author: ZHANG Shi-hong (1981—), Male, Doctor, Professor, Research focus: thermal spray, vapor deposition technology and application, laser surface modification. E-mail: zsh13637101221@163.com

(TG-DTA) and scanning electron microscopy (SEM). The corrosion resistance of the coating before and after sealing was studied by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The corrosion performance of the coating was further explored by full immersion corrosion test. The curing temperature of Al-Si composite sol was about 120 °C, and the surface of the coating was smooth and dense after curing. The heat-resistance temperature of the sealing agent was around 300 °C. The sealing agent had a good effect on pores of the sprayed coating. When the mass ratio of the Al-Si composite sol and the siloxane was 3:2, the coating had the best corrosion resistance. The self-corrosion current density and impedance were  $8.671 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  and  $4593 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectively and the full immersion corrosion rate of the coating was  $4.17 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . However, with the increase of the proportion of MTMS in the sealing agent, cracks appeared during the curing process, which decreased the corrosion resistance of the coating. Therefore, the prepared sealing agent has improved the corrosion resistance of the coating significantly, and the coating gets the best corrosion resistance at an MTMS content of 40%.

**KEY WORDS:** aluminum-silicon composite siloxane; sealing agent;  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr coating; heat resistance; corrosion resistance

HVAF (超音速火焰空气喷涂) 技术具有较快的粒子飞行速度和较低的沉积温度, 是目前表面修复与强化的主要手段之一<sup>[1]</sup>。HVAF 技术制备的涂层具有较好的结合力、耐磨性、抗氧化性以及优异的耐蚀性, 主要用于各类轧辊、轴类零件以及冶金工件的表面修复<sup>[2-4]</sup>。与其他热喷涂涂层相比, HVAF 涂层尽管表面更致密, 但涂层中仍不可避免地存在孔隙, 这对涂层性能有较大的影响, 尤其是耐腐蚀性能。例如, 腐蚀介质易通过孔隙、孔洞等缺陷向内渗透, 与基体金属接触, 发生氧化和腐蚀; 基体金属和涂层之间会构成原电池, 加速基体金属的腐蚀。因此, 热喷涂涂层在实际应用时, 需进行封孔处理来提高其耐腐蚀性能<sup>[5-7]</sup>。

封孔剂具有成本低、操作简单等优点, 是目前减少热喷涂涂层孔隙的常用方法之一。目前封孔剂主要分为有机和无机两大类: 有机类封孔材料的分解失效温度较低, 无法应用于结晶器铜板等冶金部件用涂层的使用环境; 而无机类封孔剂, 如无机硅酸盐或各种溶胶凝胶溶液, 可以具有较好的耐高温能力<sup>[8-11]</sup>, 但是无机硅酸盐封孔剂与喷涂层的粘聚力和浸润性较差, 封孔层容易发生剥落。为了进一步提高有机封孔剂的使用温度和无机封孔剂的使用效果, 近年来, 有机-无机相结合的复合封孔材料得到了空前的发展<sup>[12]</sup>。目前, 常用的有机封孔剂主要是环氧树脂、石蜡和有机硅涂料等。环氧树脂和微晶石蜡虽然具有较好的耐蚀性, 但使用温度为 150 °C 左右。有机硅涂料具备  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  无机网络结构, 耐热温度可以达到 250 °C。硅氧烷材料作为一种有机硅涂料, 既具有无机网络结构的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , 又含有一  $\text{CH}_3$ 、一  $\text{C}_2\text{H}_5$  等基团, 因此具备了较高硬度、高耐磨性以及优异的耐蚀性能, 其溶胶-凝胶作为封孔剂, 具有较好的耐热性<sup>[13]</sup>。无机封孔剂中硅溶胶具有  $\text{Si}-\text{OH}$  结构, 可以与其他材料中的一  $\text{OH}$  发生脱水缩合, 其反应性较好。同时硅溶胶的粒径较小 (10~20 nm)、分散性好、黏度低, 当与其他物质混合使用时, 具有较好的分散性和渗透性<sup>[14]</sup>。氧化铝的硬度高于氧化硅, 在硅溶胶中添加氧化铝得到的复合溶胶理论上具备更高的硬

度。因此, 铝硅溶胶与硅氧烷复配制得的复合溶胶具有较高的硬度和耐蚀性, 可以在涂层表面形成一层保护膜, 并且其较好的分散性与渗透性可以使溶胶更好地渗透进涂层孔隙, 起到填充与耐蚀效果。相关文献表明<sup>[15-16]</sup>, 无机溶胶和有机溶剂的比例对封孔剂性能影响较大, 但目前有关铝硅溶胶和 MTMS 之间的比例对封孔剂性能的影响研究较少。对封孔剂中铝硅溶胶与硅氧烷比例的研究必不可少, 这可为其他因素对该封孔剂性能的影响研究提供基础, 并为该封孔剂在工业生产的应用提供理论依据。

综上所述, 文中通过调控铝硅溶胶和硅氧烷两者之间的比例, 研究两者比例对封孔剂的耐热性和涂层耐腐蚀性能的影响。利用溶胶-凝胶法制备了不同比例的铝硅溶胶和甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 的复合封孔剂, 对封孔剂的耐热性进行了研究。然后利用超音速火焰喷涂技术 (HVAF) 在  $\text{CrZrCu}$  基体上制备了  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr 涂层, 采用浸渍提拉法对  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr 涂层进行封孔, 并在 120 °C 下进行固化。利用电化学和全浸泡腐蚀实验对封孔前后涂层的耐腐蚀性能进行检测分析。

## 1 试验

### 1.1 涂层的制备

喷涂粉末为  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -25%NiCr (北京矿冶研究院, KF-70,  $-45 \sim 15 \mu\text{m}$ ), 使用前, 利用干燥箱烘烤 1 h, 去除水分。采用 HVAF 技术制备  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr 涂层 (AcuKoat K-2 型喷枪), 以  $\text{CrZrCu}$  合金为基体, 试样尺寸为  $100 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。用丙酮和酒精在超声下清洁试样, 再对其进行喷砂处理, 提高表面粗糙度。随后采用 HVAF 工艺对样品进行喷涂, 涂层厚度约为  $200 \mu\text{m}$ 。 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr 涂层喷涂的工艺参数见表 1。

### 1.2 封孔剂的制备及封孔处理

所用原料为商用铝硅复合溶胶 (杭州纳谷新材料有限公司, Asol-5130 型, 平均粒径为 50 nm, 固含

表 1  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  涂层的喷涂工艺参数  
Tab.1 Spraying process parameters of  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  coating

Parameter	Data
Air pressure/kPa	530.9
Propane pressure/kPa	468.9
Gun angle/(°)	90
Spray distance/mm	220

量为 30%, pH=4, 黏度为 15 mPa·s) 和甲基三甲氧基硅烷 (南京创世化工助剂有限公司, pH=6.0, 含量  $\geq 99.00\%$ )。先在烧杯中加入一定量的铝硅溶胶, 再按照不同的质量比用天平称取适量 MTMS, 将 MTMS 缓慢加入到铝硅溶胶中混合。利用磁力搅拌器在一定转速下将其搅拌均匀, 搅拌时间为 6 h, 反应温度为室温, 最后得到稳定的封孔液待用。不同封孔剂的比例 ( $m_{\text{Al-Si}} : m_{\text{MTMS}}$ ) 为 7 : 3、3 : 2、1 : 1、2 : 3。

封孔处理过程如下: 封孔处理前, 在超声下用丙酮和酒精将试样清洗干净; 采用浸渍提拉法在超声的条件下将封孔剂均匀涂覆在涂层试样表面; 固化处理, 固化工艺如图 1 所示。

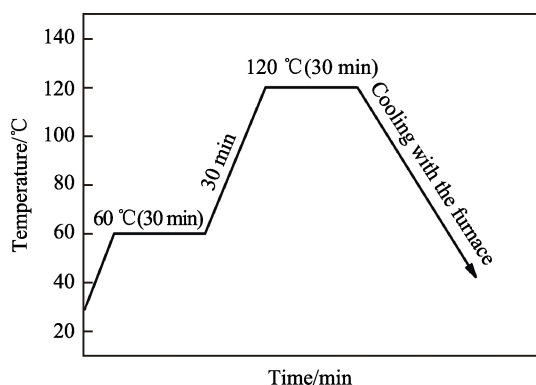


图 1 固化工艺  
Fig.1 Curing process

### 1.3 表征

将封孔剂在干燥箱中干燥成凝胶并研磨成粉末, 温度为 120 °C, 时间为 8 h。利用 TG-DTA (日本岛津公司, DTG-60H) 测定溶胶的热稳定性, 实验气氛为空气气氛, 温度范围为室温至 1100 °C, 升温速度为 10 °C/min。通过红外光谱仪 (日本岛津公司, UV3600 型) 对凝胶粉末的成分进行分析, 并判断溶胶粉末的基团和分子组成, 波数范围为 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。通过 X 射线衍射仪 (XRD, Germany Bruker D8 ADVANCE) 分析凝胶粉末和封孔前后涂层表面的物相组成, 测试角度为 20°~80°, 扫描速率为 10 (°)/min。利用扫描电子显微镜 (SEM, Phnom xl) 以及配套的能谱仪 (EDS) 对封孔前后涂层的形貌和元素组成进行观察和分析。

利用普林斯顿 4000A 型电化学工作站测试封孔前后涂层阻抗谱和 Tafel 曲线, 对比分析不同封孔层

对涂层耐腐蚀性能的影响, 其中铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 待测试样为工作电极。Tafel 实验测试区域面积为 1  $\text{cm}^2$ , 扫描速度为 1 mV/s, 以 3.5% NaCl 溶液为腐蚀介质, 测试前将试样浸泡 30 min, 使其达到平衡态。电化学阻抗谱 (EIS) 实验的激励信号为正弦波, 幅值为 10.0 mV, 频率范围为  $10^{-2}$ ~ $10^5$  Hz。浸泡实验试样尺寸为 14 mm×14 mm×10 mm, 腐蚀介质为 10% HCl 溶液, 温度为室温, 浸泡时间为 72 h。为防止基体对实验产生影响, 利用环氧树脂对试样四周与底面进行镶嵌, 仅露出涂层表面。在腐蚀前后, 采用精度为 0.01 mg 的 HZ-124/85S 型电子天平对试样进行称量, 称量前需将试样置于干燥箱中烘干, 温度为 60 °C, 时间为 2 h, 并且对于腐蚀后的试样, 需要用去离子水超声 10 min, 以消除腐蚀产物。最后通过公式  $v=(m_0-m_1)/(S \cdot t)$  计算涂层腐蚀速率, 式中:  $v$  为腐蚀速率,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $m_0$  和  $m_1$  分别为腐蚀前及去除腐蚀产物后的质量, g;  $S$  为涂层表面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为腐蚀时间, h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-DTA 分析

不同 MTMS 含量干凝胶粉末的 TG-DTA 图谱如图 2 所示。从图 2a 中可以看出, 在 200 °C 以下时, 四种 MTMS 成分的粉末质量有轻微降低, 这主要是

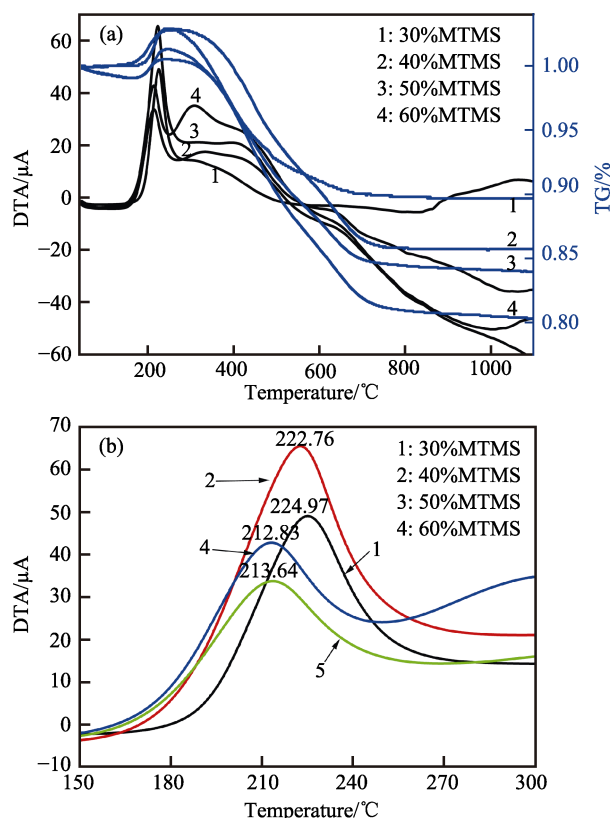


图 2 不同含量 MTMS 干凝胶粉末的热重-差热曲线  
Fig.2 TG-DTA of gels with different contents of MTMS

由于在干燥时凝胶中残余水分的挥发导致。在 200~300 °C 时, DTA 曲线出现一个较高的放热峰, 这是由于封孔剂凝胶粉末中存在残余的—OH, 并且这些—OH 之间脱水缩合。从 TG 曲线中可以发现, 凝胶粉末质量反而呈现上升趋势, 这是因为设备的氛围为空气, 样品在空气中出现部分氧化导致。在 300~400 °C 范围内, 凝胶粉末均出现一个较弱的放热峰, 这主要是由于 MTMS 中的—CH<sub>3</sub> 在空气的气氛下发生氧化并且分解导致。对这个放热峰而言, 随着 MTMS 含量的不断增加, 有明显增强趋势。这是因为 MTMS 在凝胶中所占比例增大时, 会伴随着更多的一 CH<sub>3</sub> 分解。

如图 2b 所示, 30%、40%、50%、60% MTMS 的峰值对应的温度分别为 224.97、222.76、213.64、212.83 °C。随着 MTMS 含量的增加, 其峰值不断左移, 这是因为 MTMS 所占比例增大时, 凝胶中的一 OH 含量增多, 脱水缩合的趋势增大, 最终导致 DTA 曲线往左偏移。在 700 °C 以后, 凝胶质量不再发生变化, 在 900 °C 左右出现一个放热峰, 这可能是由于凝胶粉末中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶格转型所引起的。因此, 凝胶粉末在 300 °C 左右时出现有机基团的分解, 并且

随着 MTMS 含量的增加, 凝胶的耐热性也随之降低。

## 2.2 XRD 物相分析

干凝胶粉末和涂层封孔前后的 XRD 图谱如图 3 所示。如图 3a 所示, 在 15° 处出现明显的晶体衍射峰, 但在 22° 左右出现一个较宽较分散的峰, 称为“馒头峰”, 与无定型的 SiO<sub>2</sub> 对应。在 25°~30° 处, 出现两个较为明显的晶体峰, 这主要是 SiO<sub>2</sub> 的衍射峰, 说明溶胶粉末中只有一部分 SiO<sub>2</sub> 以非晶态存在, 还有一部分以晶体形式存在。可以发现在 45°、50°、59° 左右存在较小的峰, 这主要对应于溶胶粉末中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在 MTMS 比例不断增加时, 每个峰的强度都在不断降低, 这主要是因为溶胶粉末中 MTMS 的比例不断增大, 导致 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例不断减小, 其所对应的峰强逐渐变弱。

图 3b 中从下到上分别表示未封孔、30%~60% MTMS 封孔后的涂层 XRD 图谱。可以发现, 在 2θ=35°~55° 范围内, 封孔前后 XRD 物相没有区别, 主要为涂层中的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、NiCr, 以及在喷涂过程中产生的 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>。相比未封孔而言, 封孔后的试样明显在 10°~30° 多了封孔剂成分的物相, 即 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

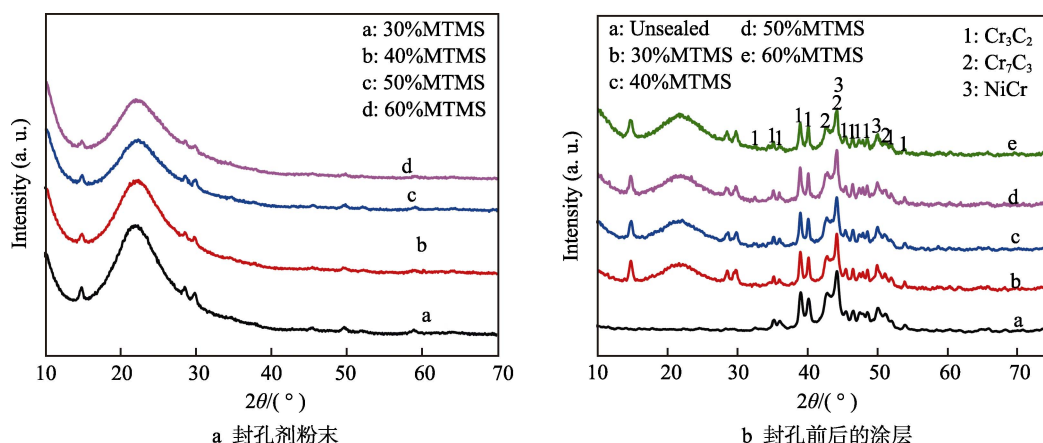


图 3 封孔剂粉末及封孔前后涂层的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction spectrum of sealing agent powders and coatings before and after sealing: a) powder of sealing agent; b) coating before and after sealing

## 2.3 封孔前后 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr 涂层的表面与截面形貌

封孔前后 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr 涂层的表面形貌如图 4 所示。可以看出, 未封孔时, 涂层表面具有颗粒感, 放大后可以清晰地看到 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 NiCr 两相交错分布, 并且在这两相的交界处有明显孔洞存在, 这些孔隙正是涂层耐腐蚀性能降低的重要原因。对其表面进行元素分析发现 (见表 2), 白亮色区域主要以 Cr 和 Ni 两种元素为主, 并且两者比例比较接近, 因此可以确定白亮色部分为 NiCr 相。对灰黑色区域进行元素分析发现, 区域 2 含有大量的 Cr 和少量的 C, 并没有 Ni 出现, 所以灰黑色区域为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相。从图 4e 可以

看出, 封孔之后, 涂层表面形貌发生巨大变化, 已看不出涂层的具体结构, 明显有一层光滑的溶胶层涂覆在涂层上。对图 4e 所示区域进行扫描发现, 表面主要以 O 和 Si 元素为主, 这主要是无机溶剂中的 SiO<sub>2</sub> 和硅氧烷中的 Si 和 O 元素, 并且并没有 Al 元素的存在, 这主要是因为铝硅复合溶胶中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较少。

另外, 从图 4 中还可以看出, 当 MTMS 质量分数为 30% 和 40% 时, 封孔层比较光滑平整。随着 MTMS 含量增加, 表面会出现裂纹, 并且含量越高, 裂纹越多。这是因为 MTMS 为有机溶剂, 其耐热性较差, 而铝硅溶胶为耐热性较好的无机溶剂。由前面的 TG-DTA 结果可知, 随着 MTMS 的含量增加, 封



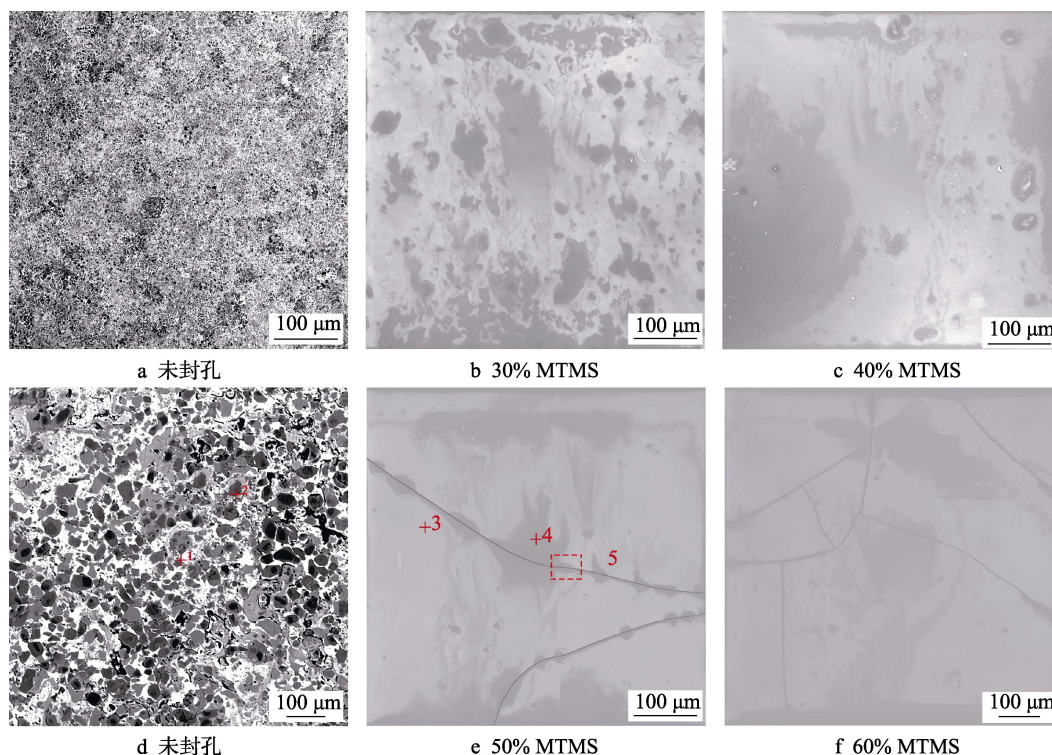


图4 封孔前后涂层表面形貌

Fig.4 Surface morphology of the coating before and after sealing:  
a), d) unsealed; b) 30% MTMS; c) 40% MTMS; e) 50% MTMS; f) 60% MTMS

表2 封孔前后涂层表面 EDS 数据

Tab.2 EDS data of coating surface before and after sealing at%

Location (in fig.4)	Cr	Ni	C	Si	O
1	59.8	36.7	3.5	—	—
2	93.8	—	6.2	—	—
3	—	—	3.2	23.7	73.2
4	—	—	2.8	24.9	72.2
5	—	—	3.3	19.7	77.0

孔剂的耐热性不断下降。因此,在对封孔后的涂层进行固化时,由于无机的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  比例不断减低,耐热性下降,从而产生裂纹。

为了防止封孔层在磨抛过程中被破坏,对样品进行镶嵌处理。封孔前后涂层截面的 SEM 照片如图 5 所示。可以发现,封孔后,涂层上表面明显存在一层覆盖层,即封孔层。通过测量发现,封孔层厚度在  $10\text{ }\mu\text{m}$  左右,但图 5b 显示封孔层较薄,这主要是因为磨抛过程中,试样受力不均匀,使得边缘塌陷。为了了解封孔剂的渗透性,选择其中两组封孔后的涂层截面进行 EDS 分析,结果见表 3。在位置 1 和 6 处为封孔层,其 EDS 结果中含有大量的 Si 和 O,这与封孔剂的成分  $\text{SiO}_2$  和硅氧烷的元素一致,但并未检测到 Al 的存在,这可能是由于铝硅复合溶胶中 Al 的含量较少导致的。位置 2 处除了含有涂层元素之外,还含有少量的 Si 和 Cu,这主要是试样在磨抛过程中,封孔剂的颗粒和基体的 Cu 粘附所致。图 5d、e 中所取

的其余各点均为涂层孔隙位置,位置 4、7 和 8 离喷涂层表面较近, Si 的质量分数在 20% 左右,说明封孔剂已经可以很好地渗透到涂层孔隙中。当离喷涂层表面越来越远时,如位置 3 和 9 处,此时 Si 的质量分数已经减少到 2% 左右,这说明封孔剂往下渗透已经越来越困难,只有很少一部分封孔剂可以到达此深度。在 5 号位置可以发现所含元素为喷涂层元素,已不含封孔剂的元素成分,说明封孔剂已经完全渗透不到这种深度。综上所述,本实验封孔剂可以渗透到涂层以下  $10\text{ }\mu\text{m}$  左右,完全可以起到填充涂层孔隙而封孔的效果。

## 2.4 腐蚀性能

封孔前后涂层的 EIS 谱拟合曲线和等效电路如图 6 所示<sup>[17]</sup>,涂层的 EIS 数据拟合结果见表 4。由表 4 可以看出,利用 0% MTMS (即单组元的 Al、Si 复合溶胶) 和 100% MTMS (即纯 MTMS) 进行封孔时,涂层阻抗很小,和未封孔的涂层没有明显的区别,因此在这里对单组元封孔剂的性能不作过多比较。文献 [18] 指出,高频区域阻抗代表涂层表面处对腐蚀介质的屏蔽能力,低频区域代表涂层整体对腐蚀介质的耐腐蚀性。从图 6 可以看出,涂层封孔后,高频区域和低频区域的 EIS 谱半径都比未封孔的大,封孔后的涂层具有更高的阻抗值。根据表 4 可以看出,40% MTMS 封孔的涂层阻抗值最大,为  $4593\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。随着 MTMS 比例的增加,阻抗值有所下降。根据 TG-DTA 结果可知,随着 MTMS 比例的增加,封孔

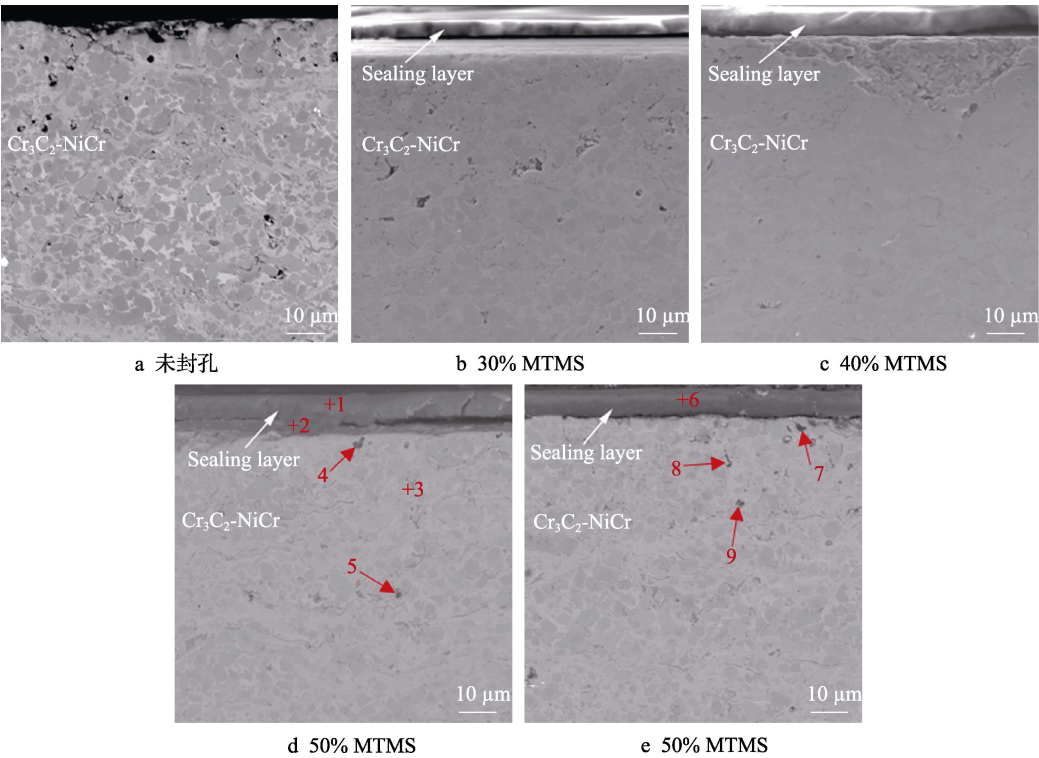


图 5 封孔前后涂层截面形貌  
Fig.5 Sectional morphology of the coating before and after sealing:  
a) unsealed; b) 30% MTMS; c) 40% MTMS; d) 50% MTMS; e) 60% MTMS

表 3 封孔前后涂层截面 EDS 数据  
Tab.3 EDS data of the coating cross section  
before and after sealing

Location (in fig.5)	at%					
	Si	O	Cr	C	Cu	Ni
1	54.6	33.1	5.7	3.7	1.4	1.4
2	11.1	31.9	33.9	5.3	10.2	7.6
3	2.9	—	81.7	4.8	—	10.6
4	18.7	55.9	16.5	4.6	1.0	3.3
5	—	—	83.1	14.8	2.1	—
6	26.2	64.2	2.0	7.0	—	0.7
7	18.6	61.4	10.4	6.1	1.4	2.1
8	9.0	42.5	26.8	4.4	1.2	16.2
9	1.2	46.9	16.4	19.4	10.4	5.7

剂耐热性不断降低，封孔层不断出现裂纹（如图 4 所示），腐蚀介质会通过这些裂纹进入涂层或基体，导致其耐腐蚀性能下降。30% MTMS 封孔后的阻抗仅为  $1775\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，这主要是由于有机溶剂 MTMS 所占比例较少，相比无机氧化物溶胶而言，MTMS 具有更优异的耐蚀性。因此，在 MTMS 含量为 30%甚至 0%时，封孔剂所表现的耐蚀性会更差。

封孔前后  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  涂层在腐蚀溶液中的 Tafel 曲线如图 7 所示，涂层的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ , V) 和腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 见表 5。结合图 7 和表 5 可以看出，未封孔涂层的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别约为  $-0.144\ \text{V}$  和  $27.170\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，而用 Al、Si 复

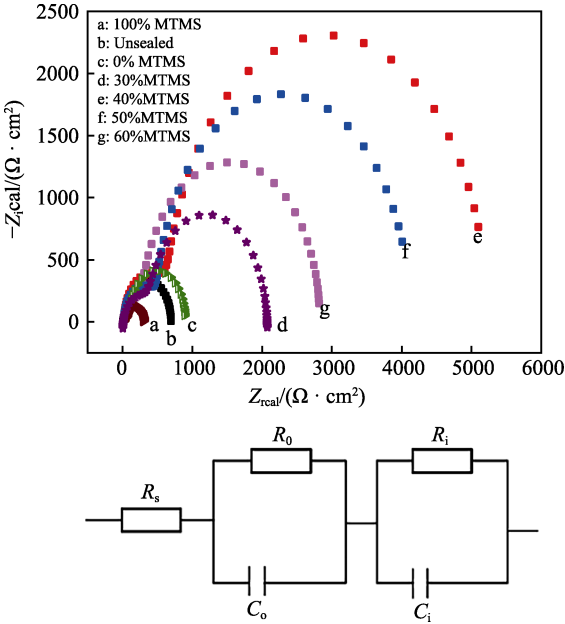


图 6 不同封孔剂封孔前后涂层的 EIS 谱和等效电路  
Fig.6 EIS spectrum and equivalent circuit of coating before and after sealing with different sealing agents

合溶胶和 MTMS 单独封孔的涂层腐蚀流密度分别为  $17.161$ 、 $30.646\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，利用 30%、40%、50%、60% MTMS 对涂层进行封孔后，腐蚀电流密度分别变为  $9.250$ 、 $8.671$ 、 $9.848$ 、 $9.953\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀电流密度越大，腐蚀速率越快<sup>[19]</sup>。对比自腐蚀电流密度发现，用改性聚硅氧烷封孔剂封孔后的自腐蚀电流密度是

表 4 封孔前后涂层阻抗拟合数据  
Tab.4 Impedance fitting data of coating before and after sealing

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_o/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_o/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_i/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_i/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Unsealed	8.883	$6.768 \times 10^{-5}$	42.88	$1.940 \times 10^{-4}$	644.8
0% MTMS	18.080	$4.049 \times 10^{-4}$	61.14	$1.147 \times 10^{-3}$	806.5
100% MTMS	15.700	$4.432 \times 10^{-5}$	36.74	$1.918 \times 10^{-4}$	242.9
30% MTMS	27.620	$4.129 \times 10^{-5}$	374.00	$7.229 \times 10^{-6}$	1775.0
40% MTMS	17.160	$5.920 \times 10^{-4}$	615.50	$7.100 \times 10^{-5}$	4593.0
50% MTMS	20.320	$8.122 \times 10^{-5}$	462.90	$7.905 \times 10^{-4}$	3640.0
60% MTMS	13.340	$8.207 \times 10^{-5}$	250.00	$3.635 \times 10^{-4}$	2558.0

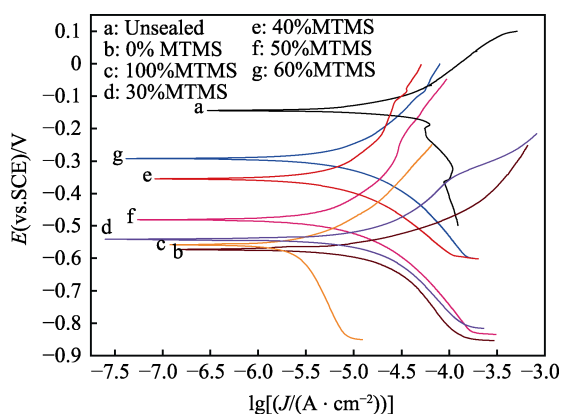


图 7 封孔前后涂层的 Tafel 曲线

Fig.7 Tafel curve of coating before and after sealing

表 5 封孔前后涂层的腐蚀数据

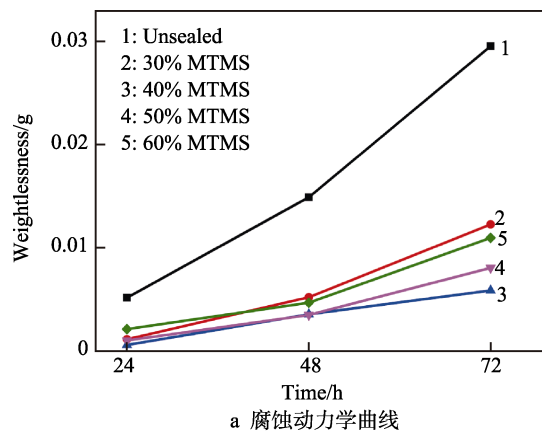
Tab.5 Corrosion data of coating before and after sealing

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Unsealed	-0.1433	27.170
0% MTMS	-0.6080	17.161
100% MTMS	-0.5780	30.646
30% MTMS	-0.5450	9.250
40% MTMS	-0.3550	8.671
50% MTMS	-0.3314	9.848
60% MTMS	-0.2933	9.953

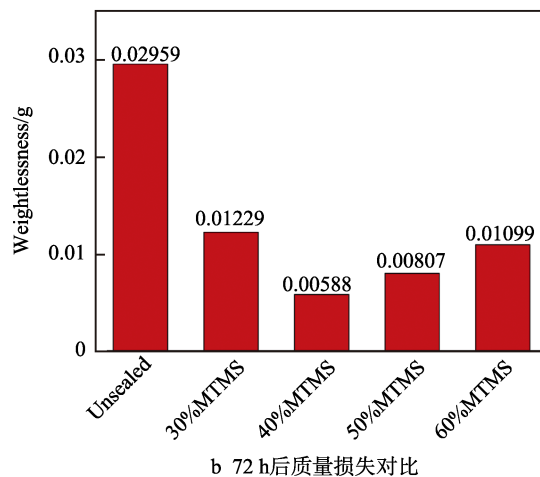
未封孔涂层电流密度的 33% 左右, 因此封孔后的涂层具有较低的腐蚀速率, 其耐腐蚀性能更优异。对比四种不同 MTMS 封孔后涂层的腐蚀电流密度可以发现, 随着 MTMS 比例的增加, 自腐蚀电流密度先增大后减小, 涂层的耐蚀性能先升高后下降。在 MTMS 比例为 40% 时, 涂层的耐腐蚀性能最好, 这与阻抗结果相一致。封孔剂通过其流动性渗透到涂层孔隙, 可以有效阻碍腐蚀介质的进入, 提高涂层的整体耐蚀性。对于 40% MTMS 封孔剂而言, 之所以在这几种封孔剂中耐腐蚀性能最优异, 主要是因为固化后的封孔层致密无明显裂纹, 而其他几种封孔层都出现裂纹, 腐蚀液容易通过这些裂纹进入喷涂层和基体, 导致其耐蚀性能下降。

为了进一步探究封孔剂对涂层耐腐蚀性能的影响,

根据 GB 10124, 将封孔前后的试样在室温下置于 10% HCl 中浸泡 72 h, 涂层质量损失及腐蚀速率见图 8 和表 6。可以看出, 整个腐蚀阶段, 未封孔涂层的质量损失程度明显高于封孔涂层。从腐蚀动力学曲线可以知道, 未封孔涂层的质量损失程度随着时间的增加越来越大, 腐蚀速率越来越高。当采用封孔剂封孔后, 涂层的质量损失明显减小, 同时腐蚀速率增加较为缓慢。对比 72 h 全浸泡腐蚀后试样的质量损失情况和腐蚀速率发现, 未封孔涂层的质量损失为  $2.959 \times 10^{-2} \text{ g}$ , 腐蚀速率为  $2.097 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 封孔后涂层的质量损失不到其 45%, 并且腐蚀速率也显著降



a 腐蚀动力学曲线



b 72 h 后质量损失对比

图 8 10% HCl 下全浸泡结果

Fig.8 Results of full immersion under 10% HCl: a) corrosion kinetic curve; b) weight loss after 72 h



表 6 72 h 后试样质量损失情况与腐蚀速率  
Tab.6 Weight loss and corrosion rate of samples after 72 h

Sample	Weightlessness/ ( $\times 10^{-2}$ g)	Corrosion rate/ ( $\times 10^{-2}$ g $\cdot$ m $^{-2}$ $\cdot$ h $^{-1}$ )
unsealed	2.959	2.097
30% MTMS	1.229	0.871
40% MTMS	0.588	0.417
50% MTMS	0.807	0.572
60% MTMS	1.099	0.779

低。特别是当 MTMS 的质量分数为 40%时，涂层的质量损失仅为未封孔涂层的 20%，腐蚀速率也达到最低，为  $4.17\times 10^{-3}$  g/(m<sup>2</sup>·h)。这说明封孔剂对涂层起到了良好的保护作用，与电化学实验结果基本一致。

3 结论

- 1) 铝硅复合硅氧烷的耐热温度在 300 ℃左右，且随着 MTMS 比例的增加，封孔剂的耐热性不断降低。
- 2) 该封孔剂封孔厚度在 10 μm 左右，表面平整致密，与涂层结合良好，对涂层孔隙具有明显的填充作用，可以渗透到涂层表面以下 10 μm 左右深度的区域。随着 MTMS 比例的增加，封孔剂表面出现裂纹。
- 3) 封孔后涂层的耐腐蚀性能明显提高，且其随着 MTMS 比例的增加，呈现出先升高后降低的趋势。在 MTMS 的质量分数为 40% 时，涂层的耐蚀性最好，其自腐蚀电流密度和阻抗分别为  $8.671\times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 和 4593 Ω·cm<sup>2</sup>。全浸泡腐蚀实验的结果表明，封孔后涂层的腐蚀速率明显降低，并且当 MTMS 的质量分数为 40%时，腐蚀速率最低，为  $4.17\times 10^{-3}$  g/(m<sup>2</sup>·h)。

参考文献：

[1] 王佳杰, 张颖, 莫淑华, 等. 结晶器基材 HVOF 喷涂梯度功能涂层组织结构与结合强度[J]. 焊接学报, 2011, 32(10): 33-36.  
WANG Jia-jie, ZHANG Ying, MO Shu-hua, et al. Microstructures and adhesive strength of functionally gradient coating on crucible substrate sprayed by HVOF[J]. Transactions of the China welding institution, 2011, 32(10): 33-36.

[2] MA N, GUO L, CHENG Z X, et al. Improvement on mechanical properties and wear resistance of HVOF sprayed WC-12Co coatings by optimizing feedstock structure [J]. Applied surface science, 2014, 320: 364-371.

[3] WANG Q, CHEN Z H, DING Z X. Performance of abrasive wear of WC-12Co coatings sprayed by HVOF[J]. Tribology international, 2009, 42: 1046-1051.

[4] WANG G, XING C, TAO F, et al. Enhancement in the corrosion resistance of WC coatings by adding a Fe-based

alloy in simulated seawater[J]. Surface & coatings technology, 2016, 305: 62-66.

[5] 阎瑞, 马世宁, 吴行. 耐高温涂层封孔剂的制备研究[J]. 中国表面工程, 2003, 16(1): 13-15.  
YAN Rui, MA Shi-ning, WU Xing. Preparation and investigation of sealing reagent used in alloy coating at high temperature[J]. China surface engineering, 2003, 16(1): 13-15.

[6] WANG Y, JIANG S L, ZHENG Y G, et al. Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings[J]. Surface & coatings technology, 2011, 206(6): 1307-1318.

[7] MURUGAN K, RAGUPATHY A, BALASUBRAMANIAN V, et al. Optimizing HVOF spray process parameters to attain minimum porosity and maximum hardness in WC-10Co-4Cr coatings[J]. Surface & coatings technology, 2014, 247: 90-102.

[8] 杜海清, 吴玉萍, 洪晟, 等. 纳米封孔 7Cr13 电弧喷涂涂层的组织与耐腐蚀性[J]. 金属热处理, 2011, 36(2): 56-59.  
DU Hai-qing, WU Yu-ping, HONG Sheng, et al. Microstructure and corrosion resistance of nano sealed 7Cr13 coating by arc spraying[J]. Heat treatment of metals, 2011, 36(2): 56-59.

[9] COAN T, BARROSO G S, MACHADO R A F, et al. A novel organic-inorganic PMMA/polysilazane hybrid polymer for corrosion protection[J]. Progress in organic coatings, 2015, 89: 220-230.

[10] SKARMOUSTOU A, CHARITIDIS C A. Tribological performance of hybrid organo-silicate coatings[J]. Progress in organic coatings, 2014, 77(6): 1037-1044.

[11] BAUTISTA Y, GOMEZ M P, RIBES C, et al. Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic hybrid coatings[J]. Progress in organic coatings, 2011, 70(4): 358-364.

[12] 张龙, 胡小红. 热喷涂涂层封孔处理及其耐蚀性能研究[J]. 热喷涂技术, 2014(4): 45-48.  
ZHANG Long, HU Xiao-hong. Study on coating sealing treatment and corrosion resistance of thermal spraying[J]. Thermal spray technology, 2014(4): 45-48.

[13] 孟令娟, 肖巍, 闵捷, 等. 陶瓷涂层 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶封孔剂的制备及封孔性能[J]. 材料保护, 2010, 43(11): 20-22.  
MENG Ling-juan, XIAO Wei, MIN Jie, et al. Preparation of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol sealing reagent for ceramic coatings and its sealing performance[J]. Materials protection, 2010, 43 (11): 20-22.

[14] 董泽. 有机无机复合硅氧烷防腐涂层的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.  
DONG Ze. Preparation and properties of organic-inorganic composite siloxane coatings for anti-corrosion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.

[15] 周泽华, 刘立群, 易于, 等. 杂化封孔剂中 KH-570 含



- 量对等离子喷涂涂层封孔性能的影响[J]. 机械工程材料, 2015, 39(3): 12-15.
- ZHOU Ze-hua, LIU Li-qun, YI Yu, et al. Effect of contents of KH-570 in hybrid sealing agents on sealing property of plasma sprayed coating[J]. Materials for mechanical engineering, 2015, 39(3): 12-15.
- [16] FANG S, ZHANG H, ZHANG B, et al. A study of the Chinese organic-inorganic hybrid sealing material used in "Huaguang No. 1" ancient wooden ship[J]. Thermochimica acta, 2013, 551: 20-26.
- [17] 董泽, 任志威, 吴春春, 等. 固化温度对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MTMS}$  复合涂层结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(9): 1258-1264.
- DONG Ze, REN Zhi-wei, WU Chun-chun, et al. Effect of curing temperature on structure and performance of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MTMS}$  composite coating[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2013, 41(9): 1258-1264.
- [18] ZHELUDKEVICH M L, SERA R, MONTEMOR M F, et al. Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance[J]. Electrochimica acta, 2005, 51(2): 208-217.
- [19] 张鹏杰, 吴玉程, 曹玉杰, 等. 前处理工艺对 NdFeB 表面真空蒸镀 Al 薄膜结构及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 49-59.
- ZHANG Peng-jie, WU Yu-cheng, CAO Yu-jie, et al. Effects of pretreatment technologies on structure and properties of Al coatings on sintered NdFeB substrates via vacuum evaporation[J]. China surface engineering, 2016, 29(4): 49-59.
- 
- (上接第 250 页)
- [2] 于鑫, 孙杰, 李世涛, 等. 滚压工艺对 EA4T 车轴表面质量完整性的影响及预测模型建立[J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 87-95.
- YU Xin, SUN Jie, LI Shi-tao, et al. Influence of burnishing process on surface quality integrity of EA4T axles and establishment of prediction model[J]. China surface engineering, 2014, 27(5): 87-95.
- [3] 华俊伟. EA4T 车轴钢激光熔覆 Mo 基涂层研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- HUA Jun-wei. Study on laser cladding Mo based coating for EA4T axle steel[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.
- [4] FAJKOŠ R, ZIMA R, STRNADEL B. Fatigue limit of induction hardened railway axles[J]. Fatigue & fracture of engineering materials & structures, 2015, 38(10): 1255-1264.
- [5] REGAZZI D, BERETTA S, CARBONI M. An investigation about the influence of deep rolling on fatigue crack growth in railway axles made of a medium strength steel[J]. Engineering fracture mechanics, 2014, 131: 587-601.
- [6] XIANG Y, LIU Y. Mechanism modelling of shot peening effect on fatigue life prediction[J]. Fatigue & fracture of engineering materials & structures, 2010, 33(2): 116-125.
- [7] HARADA Y, FUKAUARA K, KOHAMADA S. Effects of microshot peening on surface characteristics of high-speed tool steel[J]. Journal of materials processing technology, 2008, 201(1/3): 319-324.
- [8] ZHANG J, LI W, WANG H, et al. A comparison of the effects of traditional shot peening and micro-shot peening on the scuffing resistance of carburized and quenched gear steel[J]. Wear, 2016, 368-369: 253-257.
- [9] SASAKI T, KODA K, FUJIMOTO Y, et al. X-ray residual stress analysis of stainless steel using  $\cos\alpha$  method[J]. Advanced materials research, 2014, 922: 167-172.
- [10] KIM J C, CHEONG S K, NOGUCHI H. Evolution of residual stress redistribution associated with localized surface microcracking in shot-peened medium-carbon steel during fatigue test[J]. International journal of fatigue, 2013, 55(10): 147-157.
- [11] HIGOUNENC O. Correlation of shot peening parameters to surface characteristic[C]// ICSP-9. Paris: Shotpeener, 2005.
- [12] KIM J C, CHEONG S K, NOGUCHI H. Residual stress relaxation and low- and high-cycle fatigue behavior of shot-peened medium-carbon steel[J]. International journal of fatigue, 2013, 56: 114-122.
- [13] SCHIJVE J. Fatigue of structures and materials[M]. Netherlands: Springer, 2008.
- [14] SONG P S, WEN C C. Crack closure and crack growth behaviour in shot peened fatigued specimen[J]. Engineering fracture mechanics, 1999, 63(3): 295-304.
- [15] 朱有利, 孙寒晓, 侯帅. 循环载荷下喷丸层残余应力与半高宽的变化[J]. 装甲兵工程学院学报, 2016, 30(5): 82-85.
- ZHU You-li, SUN Han-xiao, HOU Shuai. Changes of residual stress and full width at half maximum in shot peening strengthened layer under the cycle load[J]. Journal of academy of armored force engineering, 2016, 30(5): 82-85.
- [16] DALAEI K, KARLSSON B, SVENSSON L E. Stability of shot peening induced residual stresses and their influence on fatigue lifetime[J]. Materials science & engineering A, 2011, 528(3): 1008-1015.
- [17] KODAMA S. The behaviour of residual stress during fatigue stress cycles[C]// Proceedings of the international conference on mechanical behavior of materials II. Kyoto: Society of material science, 1972(2): 111-118.
- [18] BAGHERIFARD S, GUAGLIANO M. Fatigue behavior of a low-alloy steel with nanostructured surface obtained by severe shot peening[J]. Engineering fracture mechanics, 2012, 81: 56-68.
- [19] GOODMAN J. Mechanics applied to engineering[M]. UK: Longmans, green and co, 1899.
- [20] KUNO T, WAKITA M, HASEGAWA T, et al. Effect of hardness and shot peening on torsional fatigue strength of high strength spring steel[J]. Transactions of Japan society of spring engineers, 2010, 55: 19-24.