

# 镁合金水基金属耐蚀涂层的研究

黄巍, 李荻, 郑天亮

北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083

**摘要:**针对镁合金化学性质活泼、不易直接涂装等特点, 研究开发了一种主要由微米金属粉、有机硅烷等组成新型环保水基金属防护涂层。中性盐雾试验、3.5% NaCl 溶液浸泡、电化学阻抗和附着力测试等研究结果表明, 该涂层具有良好的结合力、耐热性以及对其基体的防护性能。用扫描电子显微镜(SEM)等分析手段研究了涂层的片状层叠组织结构, 并探讨了涂层的成膜机理与防护作用。

**关键词:**涂层; 镁合金; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)05-0337-04

## A WATER BASED PAINT WITH METALLIC PIGMENT FOR MAGNESIUM ALLOY

HUANG Wei, LI Di, ZHENG Tian-liang

*School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083*

**ABSTRACT:** Due to its active chemical property, magnesium alloy is hard to be directly applied with paints on its surface. Therefore, a new environmental friendly water based paint with metallic pigment was developed, which contains metal powder of micro meters in size and organosilane compound etc. The properties of coatings were investigated by neutral salt spray test, 3.5% NaCl solution immersion test, electrochemical impedance measurement and adhesion test. Results showed that the paint can achieve good adhesion, better heat resistance and excellent protectiveness for magnesium alloy. The layered microstructure of the coating was studied by Scanning Electron Microscopy. The corrosion mechanism and the protection performance of the coating was also discussed.

**KEY WORDS:** coating; magnesium alloy; anti-corrosion

镁及其合金是迄今在工程中的应用的最轻的金属结构材料, 具有密度小、比强度高、电磁屏蔽性强、减震性好以及优良的铸造性能和机械加工性能, 广泛应用于汽车制造、航空航天、家电、手机、电脑、通讯等产品的制造。镁的化学性非常活泼, 极易发生腐蚀, 因此, 对镁合金材料进行必要的表面处理以提高其耐蚀性就显得尤为重要, 具有十分重要的现实意义和经济效益<sup>[1-8]</sup>。

涂料技术具有施工方便、适用对象范围广阔、维修补涂方便、耐蚀性好, 它还可以赋予材料表面多种功能性能等优点在金属和非金属材料表面防护中得到了广泛地应用<sup>[9-12]</sup>。然而, 涂料技术也带来一系列环境污染问题, 涂料中含有大量有机挥发物质(VOC), 这些物质不仅会造成空气的污染, 危害人们的身体健康, 同时也浪费了资源。随着人们环保意识的增强, 对于涂料的污染和毒性问题也越来越重

视, 美国制定的《Clean Air act》和德国的《Technical Guidelines for Preserving the purity of the Air 1986》法令以及许多欧洲等国家的法律法规对有机溶剂在空气中的含量做了严格的限制。世界涂料技术的发展朝着省资源、省能源、无污染方向发展, 符合这一发展趋势的水性涂料具有广阔的发展前景, 在镁合金上应用水性涂层技术具有非常大的发展潜力。

然而, 镁的化学性质较为活泼性, 对涂料的品种、组成要求较高, 目前国内外在镁合金用涂料方面的研究报道也较少, 至于水性涂料的研究就更为少见, 近年来, 出于环境保护的要求, 一些对环境造成污染的表面处理技术已被符合环保要求的绿色表面处理技术所代替, 因此, 开发研究镁合金表面处理的水性涂层具有重要的现实意义与经济效益。本文研究开发了一种由微米金属粉、偶联剂等组成的水性涂料, 该涂层可有效的对镁合金进行防护, 且具有环保、前处理工艺简便、具有金属光泽等特点。

## 1 实验方法

实验中用 AZ91D 压铸镁合金作金属底材、微米级金属粉和有机硅聚合物作为主要成膜原料。

收稿日期: 2005-06-03 初稿; 2005-09-03 修改稿

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 N20020006008

作者简介: 黄巍(1976-), 男, 博士研究生, 研究方向为镁合金表面腐蚀与防护。

Tel: 13810483860 E-mail: huangwei@mse.buaa.edu.cn

分别采用 Q65-07 漆膜附着力试验仪、FY-03E 盐雾试验机、CHI604A 电化学系统、GSM-530 型扫描电镜 (SEM) 及 LINK ISIS 能量色散谱仪 (EDS)、SX2-25-12 型箱式电阻炉和 TDW 温控仪研究涂层的组成、结构、结合力、耐腐蚀和耐热性能。

涂装工艺流程为: 除油→水洗→弱酸洗→水洗(蒸馏水)→浸涂(或喷涂、刷涂、辊涂)→常温干燥 10 min→200 ℃ 烘烤 30 min→产品。可根据涂层厚度要求进行多次涂装。

## 2 结果与讨论

以涂层的耐蚀性、结合力、片状金属在涂层中的分布情况等为考察因素, 经过大量的正交试验, 筛选出最佳工艺, 并在此工艺基础上进行优化, 最后确定了以下工艺配方与工艺参数:

150 g/L 金属微粉, 10 g/L 甲基纤维素, 100 g/L 有机助剂, 8 g/L OP-10, 120 g/L 有机硅烷, 3 g/L 硅油消泡剂, 余量去离子水, 烘烤温度为 200 ℃, 烘烤时间为 30 min。

采用本配方和前述的工艺流程, 可以在 AZ91D 压铸镁合金表面形成均匀光滑且具有金属光泽的涂层。

### 2.1 金属粉的形貌与组成

通过对涂层所用超细金属微粉的扫描电子显微镜 (SEM) 观察及对其进行的能量色散谱仪 (EDS) 含量分析可知, 发现该金属粉主要是由厚为 0.1 μm~0.2 μm、大小约 10 μm 的鳞片状金属锌粉组成 (如图 1a, b 所示), 同时含有约 14% 的铝粉 (见图 1c)。

微米级鳞片状金属粉在涂料中是非常好填料, 通过与涂层中有机硅烷的相互作用, 形成致密的组织, 可有效地延缓介质 (空气、水) 中侵蚀性粒子在涂层中的扩散过程, 从而提高了涂层的耐蚀性, 延长了材料的使用寿命。同时, 在同样涂层厚度下, 片状的粒子叠加层数远大于球状的, 屏蔽性更好; 片状粒子悬浮性好, 克服了重金属粉体在涂料中容易沉淀和结饼的缺点。

### 2.2 涂层性能

**2.2.1 结合力试验** 按 (GB1727-79 漆膜一般制备法) 在 AZ91D 压铸镁合金上制备 3 块试样, 待涂层干燥后, 于恒温恒湿的条件下依据 (GB 1720-79 漆膜附着力测定法) 对涂层与底材的附着力进行测定。评定结果为一级, 表明本工艺得到的涂层与底材具有非常好的结合力。

**2.2.2 耐热试验** 取试样 3 块, 放置于 SX2-25-12 型箱式电阻炉中, 利用 TDW 温控仪使试样在 400 ℃ 恒温下保持 1 h, 涂层表面没有发生变色、鼓泡现象, 表明涂层具有较好的耐热性。

**2.2.3 耐蚀性** 主要采用盐雾试验和电化学阻抗谱。

**1. 盐雾试验与盐水浸泡试验** 本文根据 (GB/T 10125-1997 eqv ISO9227:1990 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验) 标准考察了由本工艺在 AZ91D 铸件上得到的覆盖层在连续喷雾中性盐雾试验 (NSS 试验) 条件下和在 25 ℃ 下 3.5% NaCl 溶液浸泡的耐蚀性, 由下表 1 我们可以看出, 由本工艺得到的涂层具有很好的耐蚀性。

**2. 电化学阻抗谱** 通过 CHI604A 电化学系统, 用交流阻抗来研究涂层的耐蚀性, 以分析其耐蚀性能。采用三电极体系, 涂层为被测电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。测量介质为 3.5% NaCl 溶液, 试样面积 1.0 cm<sup>2</sup>, 扫描频率 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz, 扫描振幅 5 mV。将测得的交流阻抗谱用 Zsimpwin 软件对其进行解析拟合, 并得到该交流阻抗谱的等效电路。如图 3 所示。

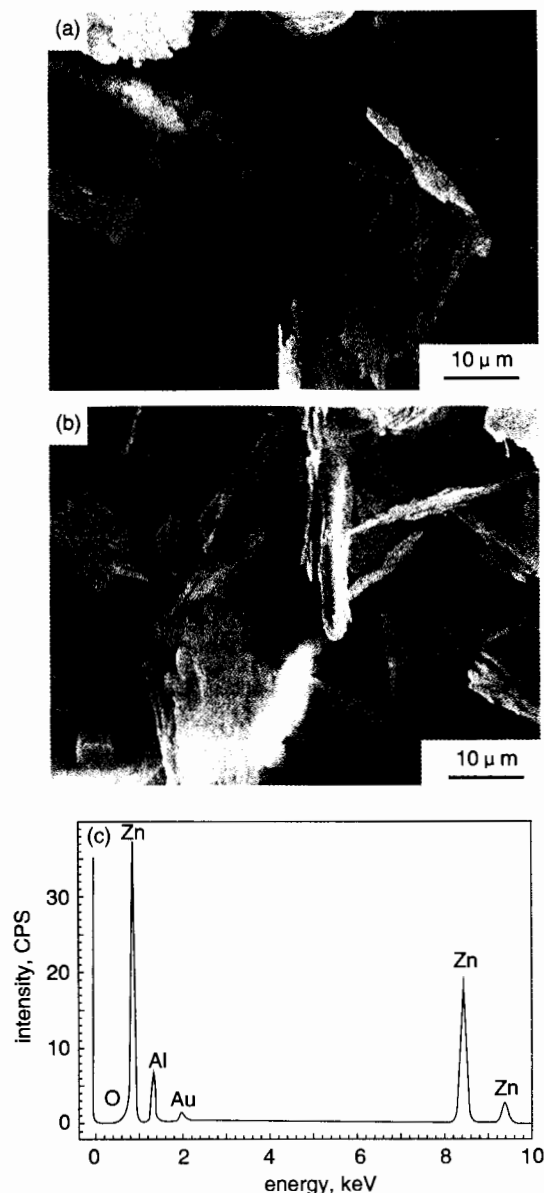


Fig. 1 SEM micrographs and content of zinc powder (a, b) SEM micrographs of zinc powder, c) EDS spectrum of powder

Table 1 Result of salt spray test and 3.5% NaCl immersion test for coatings of different thickness

thickness, μm	salt spray	anti-corrosion
	test, h	time in 3.5% NaCl, h
10	50	90
20	250	200
30	350	400
40	500	600

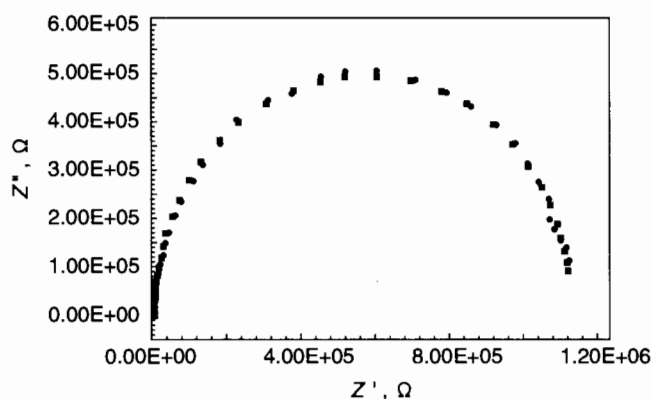


Fig. 2 Cross sectional SEM morphology of coating

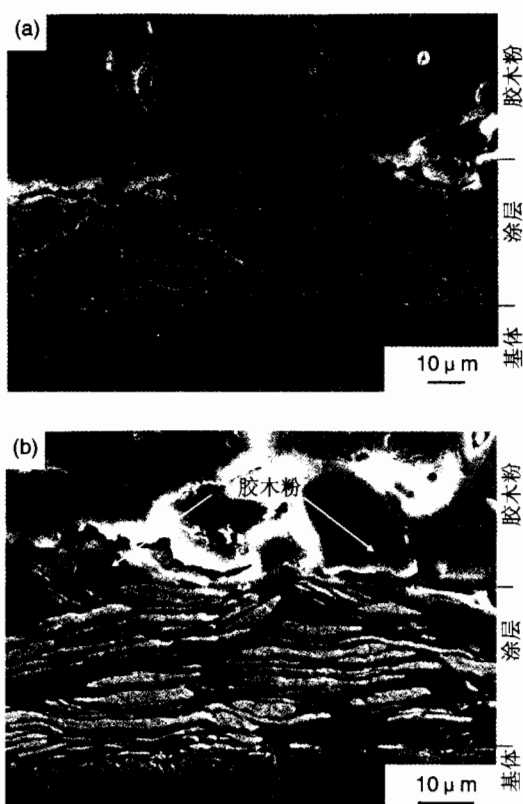
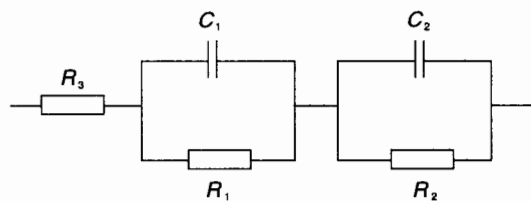


Fig. 3 AC impedance and equivalent circuit of coating in 3.5% NaCl solution

从等效电路可以看出, 由于涂层是由有机硅化合物均匀地分布在片状金属粉周围, 因此, 涂层在腐蚀过程中, 出现了两个时间常数, 一个与有机涂层的电阻、电容有关, 出现在高频端; 另一个与底材的腐蚀反应电阻及双电层电容有关, 出现在低频端。该涂层的电阻较大, 说明层叠排列的涂层结构可以很好地起到阻止和延缓水溶液渗入基底金属与涂层界面作用。同时, 等效电路中低频端的高电阻与电容也反映出由于有机硅化合物与基底材料的化学键作用, 腐蚀介质很难向基底渗透。

涂层通过有机硅的固化反应一方面把涂层与基体结合起来, 另一方面涂层内部也形成了体型网状结构。涂层与基

体间既存在化学作用, 又存在物理作用。这种紧密结合的涂层, 起更好地隔离腐蚀介质的作用。影响涂层隔离效果的主要因素是水、氧气和腐蚀性离子对涂层的渗透性、涂层的吸水性、附着力、电阻和厚度。这些因素都与材料的分子结构有关。由于本文选用的有机硅烷分子结构较对称, 无大的侧链基团, 分子链间排列紧密, 基团不易水解, 因此结构气孔和涂层针孔较小, 防渗透性能好, 吸水率低, 涂层起泡和泡的扩散速度极慢, 这都有利与提高涂层的耐蚀性能。

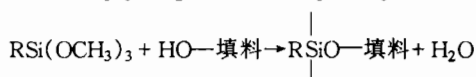
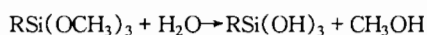
### 2.3 涂层组织结构

为了清楚地认识该涂层的组织结构, 本文取涂复了涂层的试样用胶木粉封样后, 将试样截面经抛光处理后进行 SEM 观察, 其结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 该涂层主要是以片状层叠结构紧密排列在金属基体上, 并通过成膜物质与基体间形成严密的涂层, 极大地延长了腐蚀物质扩散至基体材料的路径, 从而提高了涂层的耐蚀性能。理想涂层中的金属微粉是呈现片状层叠结构平行排列的, 每个单独的薄片大约  $0.1 \mu\text{m}$  厚, 一个理想的  $10 \mu\text{m}$  厚涂层应包含 100 个层叠的薄片。但由于涂料的配制过程中不可避免产生金属微粉的结块导致片状锌粉的厚度变粗。此外, 施工过程中工艺条件的影响, 也会引起片状金属粉的不规则排列。从而, 图 2 涂层中层叠排列的锌粉数量相对减少。今后通过改进工艺, 可以提高涂层中平行排列的片状锌粉数量。

### 2.4 涂层成膜机理探讨

从图 2 中可以看出, 该涂层是由片状金属粉与有机硅烷等物质交联在一起, 形成层叠结构致密的涂层。涂层中的主要成膜物质—有机硅烷是一类具有两性结构的物质(通式为  $\text{R}-\text{SiX}_3$ ), 它分子中的一部分基团环氧基  $\text{R}-$  与有机物有亲和力, 另一部分基团  $-\text{SiX}_3$  可以水解成为硅羟基, 硅羟基具有与无机物填料较好的亲和力, 这些亲和力是由分子间力与化学键力提供的<sup>[13]</sup>。涂层中的金属粉和基体金属就是通过有机硅烷的桥联作用将它们紧密地结合在一起。当将有机硅烷加入涂料中混合时, 有机硅烷中的 X 基团会首先水解形成硅醇, 然后再与金属粉填料表面上的羟基反应, 脱除水分子:



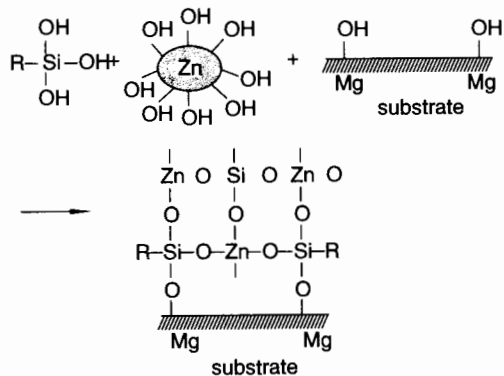


Fig. 4 Map of formation mechanism of coating

通过有机硅烷与金属粉、基体镁合金材料之间的化学键作用,最后形成有机硅与金属交联的网络框架结构.如图4所示.

### 3 结论

1. 本文研究开发了一种适用于镁合金表面的环保水基金属涂层工艺,由该工艺得到的涂层具有片状金属粉层叠紧密排列的结构.

2. 通过盐雾试验、3.5% NaCl 溶液浸泡试验、结合力试验和电化学阻抗谱测试等对涂层的性能进行了研究,结果表明该涂层具有良好的耐蚀性、结合力与耐热性能.

3. 涂层中有机硅烷经过水解形成硅羟基与鳞片状金属表面的羟基之间通过缩合进行了化学键力的交联,形成了层叠致密的结构,有效的延长了腐蚀物质扩渗途径,提高了涂层的耐蚀性.

### 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.
- [ 2 ] Y Mizutani, S J Kim, R Ichino, M Okido. Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (169-170):143.
- [ 3 ] Frank Hollstein, Renate Wiedemann, Jana Scholz. Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (162):261.
- [ 4 ] D Dube', M Fiset, A Couture, I Nakatsugawa. Characterization and performance of laser melted AZ91D and AM60B[J]. Materials Science and Engineering, 2001, (A299):38.
- [ 5 ] 李瑛, 余刚, 刘跃龙等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2):1.
- [ 6 ] 马幼平, 陆旭忠, 许可为. 镁合金表面处理研究的新进展[J]. 轻合金加工技术, 2002, 30(9):30.
- [ 7 ] 蔡启舟, 王立世, 魏伯康. 镁合金防蚀处理的研究现状及动向[J]. 特种铸造及有色合金, 2003(3):33.
- [ 8 ] 李金桂主编. 现代表面工程设计手册[M]. 北京:国防工业出版社, 2000.25.
- [ 9 ] 武利民编著. 涂料技术基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.16.
- [ 10 ] 刘国杰主编. 现代涂料工艺新技术[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000.8.
- [ 11 ] 虞兆年编著. 防腐蚀涂料和涂装[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.6.
- [ 12 ] 张兴华编著. 水基涂料—原料选择·配方设计·生产工艺[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000.10.
- [ 13 ] 肖卫东, 何本桥, 何培新等. 聚合物材料用化学助剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.197.