

Mg-Gd-Y-Zr 合金表面含硫硅烷薄膜的结构与耐蚀性能

陈明安, 杨 汐, 张新明, 李慧中, 路学斌, 刘超仁

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用分子自组装的方法在Mg-Gd-Y-Zr合金表面制备双-(γ -三乙氧基硅丙基)四硫化物硅烷薄膜。通过傅立叶变换红外光谱研究薄膜结构特性, 用扫描电镜观察薄膜表面形貌, 并用电化学极化曲线和交流阻抗测试研究薄膜的耐蚀性能。结果表明, 镁合金表面薄膜通过SiOSi链接形成网状结构, 并可能通过形成SiOMg界面相结构与镁合金表面连接; 晶界上薄膜厚度小于其他各处; 薄膜将腐蚀电流密度降低2个数量级以上, 明显提高了盐水浸泡过程中的阻抗值。

关键词: Mg-Gd-Y-Zr合金; 硅烷; 薄膜; 腐蚀

中图分类号: TG 174.46 文献标识码: A

Structure and corrosion resistance of self-assembled sulf-silane film on surface of Mg-Gd-Y-Zr alloy

CHEN Ming-an, YANG Xi, ZHANG Xin-ming, LI Hui-zhong, LU Xue-bin, LIU Chao-ren

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide silane thin film was prepared, first by self-assembling the silane in solution of ethanol and deionized water and then aged at 120 °C for 60 min, on surface of Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy for improvement of its corrosion resistance. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used for structural characterization of the formed silane film. Scanning electron microscope (SEM) was used for observing surface morphology of the film. Electrochemical potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used for evaluating the corrosion performances of the film. The results demonstrate that the film is cross linked through SiOSi, which is linked to surface of the Mg alloy through formation of interphases possibly as SiOMg. The film on the grain boundary of the magnesium alloy is thinner than those of other areas. The corrosion current density of silane treated Mg alloy is reduced by above two orders of magnitude than that of the bare alloy. The impedance values of silane treated Mg alloy, especially at the low frequency, are promoted by the silane film during the immersion in 3.5% NaCl solution till 24 h.

Key words: Mg-Gd-Y-Zr alloy; silane; film; corrosion

镁合金具有密度低、比强度及比模量高等性能特点, 在航天航空、车辆、电子及武器装备领域具有广泛应用前景。但镁合金在 300 °C 左右力学性能差, 限制了它在某些方面的应用。Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 是一种通过稀土元素合金化提高高温力学性能的新型耐热镁合金, 在 250~300 °C 时具有非常好的热稳定性, 可望

应用于航天航空、轿车等有较高耐热要求的结构件。但与其它镁合金一样, 其耐蚀性差, 因此通过表面处理提高其耐蚀性能具有重要意义^[1-3]。

环氧树脂等有机涂层是镁合金防腐的一种常用方法, 为增强有机涂层与金属基体之间的结合力, 提高有机涂层金属体系的耐蚀性能, 通常需要对金属基体

进行表面预处理。目前工业上广泛应用于镁合金表面预处理的铬酸盐转化膜和铬酸盐颜料工艺所含Cr⁶⁺有毒、且污染环境, 美、欧等国已通过立法严格限制Cr⁶⁺的使用。因此迫切需要研发替代铬酸盐表面预处理的新工艺。金属表面硅烷化处理所用试剂合成简单且对环境友好, 处理件耐蚀性好, 且能提高金属与环氧树脂等有机涂层的结合强度, 是一种具有应用前景的表面预处理工艺。尽管国内外学者对于多种硅烷在几种铝合金、钢等材料表面的薄膜结构及耐蚀性能做了较多研究工作^[4-10], 也对AZ91B和WE43两种镁合金表面自组装硅烷薄膜进行过相关研究^[11,12], 但薄膜结构及耐蚀效果受到硅烷种类、溶剂、水解参数、基体合金及其表面预处理工艺、成膜条件等很多因素的影响, 尤其是针对某种材料优化的处理参数是否适用于其它材料, 也有待研究。

本文作者采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析了Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金表面双-(γ -三乙氧基硅丙基)四硫化物硅烷薄膜的结构特性, 用扫描电镜观察薄膜的表面形貌及成分分布状况, 用电化学极化曲线、交流阻抗测试评价其耐蚀性能。

1 实验

含硫硅烷为双-(γ -三乙氧基硅丙基)四硫化物, 分子式为(H₅C₂O)₃Si(CH₂)₃S₄(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃。用乙醇和去离子水将其配成浓度为5%的溶液, 并置于空气中96 h。镁合金为Mg-9Gd-4Y-0.6Zr, 挤压成棒材后进行时效处理。镁合金表面处理程序为: 1200号金相砂纸打磨→丙酮清洗→吹干→去离子水清洗→吹干, 然后将试样浸入5%的含硫硅烷溶液中浸泡2 min, 吹干, 再放入烘箱中在120 °C下保温60 min, 取出后空气中冷却至室温。

FTIR光谱图在Nicolet Nexus670上测试, 分辨率为2 cm⁻¹, 扫描64次; 对于5%的含硫硅烷溶液是将其涂敷在KBr片上测试; 对于镁合金裸样和含硫硅烷溶液处理后的镁合金表面薄膜是采用红外反射吸收(RA-IR)方式测试。镁合金表面薄膜观察及能谱分析在Sirion 200扫描电镜上进行。

利用Solartron SI1287+1255B电化学工作站在25 °C下浓度3.5%的NaCl水溶液中进行测试, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 镁合金试样为工作电极, 试样曝露面积1 cm²。极化曲线测试的动电位扫描速度1 mV/s, 交流阻抗测试频率范围10⁻²~10⁵ Hz, 扰动电压幅值10 mV。

2 结果与讨论

2.1 镁合金表面含硫硅烷薄膜 RA-IR 谱图特征

图1所示为5%的含硫硅烷溶液放置96 h后的FTIR谱。对比文献[7]中图1b所示未加去离子水的谱图, 发现本研究图1中: 1) 3 302、8 78 cm⁻¹处氢键缔合的SiOH伸缩振动峰显著增强; 2) 951 cm⁻¹处SiOC₂H₅中SiO伸缩振动峰极弱; 3) 787 cm⁻¹处SiC伸缩振动峰极弱。这说明含硫硅烷在乙醇水溶液中发生了很大程度地水解, 形成了(OH)₃Si(CH₂)₃S₄(CH₂)₃Si(OH)₃结构。

图2所示为镁合金裸样和经含硫硅烷处理后镁合金表面薄膜的RA-IR谱。对于镁合金表面硅烷薄膜样品, 1 140~963 cm⁻¹之间的峰归属于SiOC、SiOSi、SiOMg中SiO非对称振动峰, 其中1 140、1 118、1 087、1 065、1 037 cm⁻¹可归属于SiOSi^[11], 这表明镁合金表面薄膜形成了网状SiOSi结构; 963 cm⁻¹可归属于SiOC; 1 004 cm⁻¹可能属于SiOMg, 通过SiOH与镁合金表面羟基反应而形成界面连接, 但有待通过二次离子质谱(SIMS)进一步确认; 870 cm⁻¹为氢键缔合的SiOH伸缩振动峰。对比图1可见, 图2中870 cm⁻¹处SiOH峰很小, 这是由于SiOH之间发生缩合反应形成网状SiOSi结构的缘故。787 cm⁻¹为SiC伸缩振动峰, 565、451 cm⁻¹可能归属于薄膜与MgO的界面产物如SiOMg界面结构中SiO变形振动峰^[11], 522、485 cm⁻¹等处的多个峰很可能归属于薄膜中双硫键和多硫键的伸缩振动峰^[11]。SiOMg的形成说明薄膜与基体表面结合牢固。对比图中镁合金裸样谱图可知, 含硫硅烷处理后镁合金表面已覆盖硅烷薄膜。

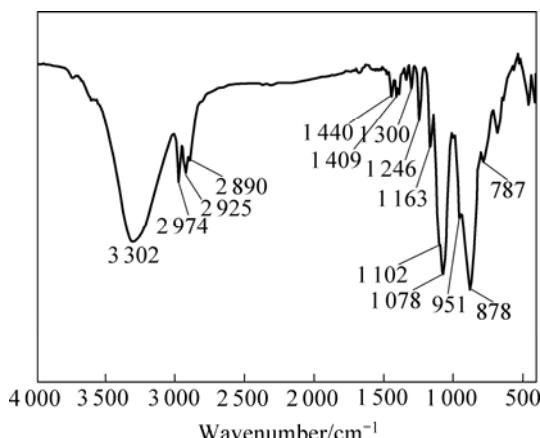


图1 SCA 乙醇溶液的 FTIR 谱

Fig.1 Transmission infrared spectrum of SCA hydrolysed for 96 h

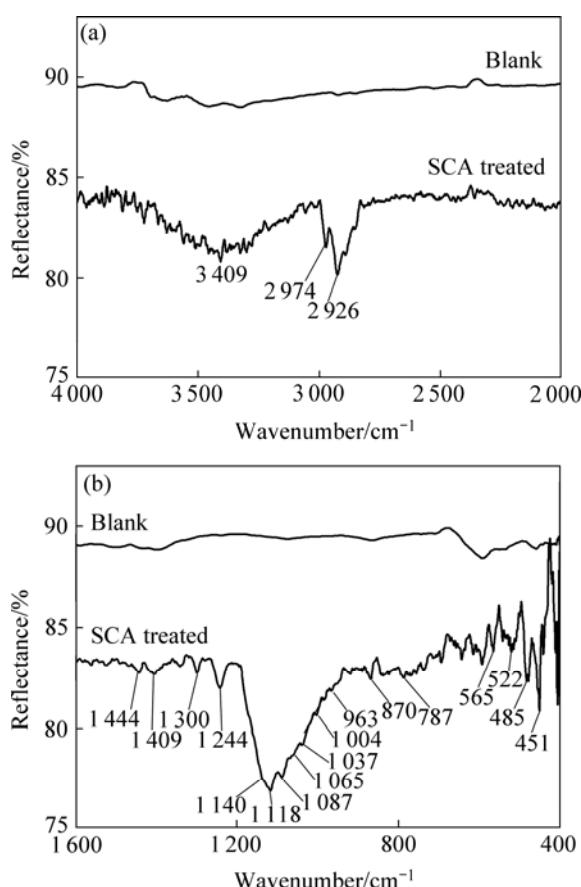


图2 镁合金表面含硫硅烷薄膜RA-IR谱

Fig.2 RA-IR spectra of silane film on surface of Mg alloy aged at 120 °C for 1 h: (a) 4 000–2 000 cm⁻¹; (b) 1 600–400 cm⁻¹

实际上, 硅烷溶液浓度、烘烤温度与时间等均会影响薄膜厚度与结构。浓度太低时膜层太薄, 浓度增大则膜层增厚; 本研究硅烷浓度为5%时膜厚约为500 nm^[13]; 硅烷浓度过高时则薄膜表面疏松多孔、形成以SiOC为主的结构。烘烤条件一般为100~120 °C下40~60 min即可。

2.2 镁合金表面薄膜分布特征

图3所示为镁合金表面薄膜的表面SEM像。可见, 膜层表面比较平整, 分布着有一些白色颗粒物。选取

A区(晶内)、B点(白色颗粒)和C点(晶界)进行能谱分析, 结果如表1所列。A、B和C各处均有合金元素Mg、Gd、Y和薄膜元素C、O、Si和S, B和C处有合金元素Zr。对于薄膜元素C、O、Si和S, 尤其是Si和S, A区的含量最高, B点的次之, C点的明显低于A区和B点的, 说明薄膜在晶界处可能较薄。

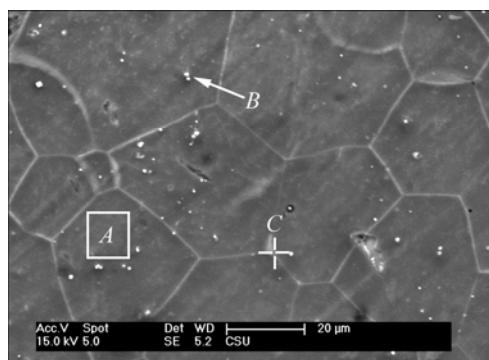


图3 硅烷处理后镁合金表面SEM像

Fig.3 SEM images of surface of silane treated Mg alloy

图4所示为镁合金表面组装含硫硅烷薄膜后2种元素分布图。由图可见, 在整个表面上由组装薄膜引入的S和Si元素的分布比较均匀。电化学测试结果表明含硫硅烷薄膜在镁合金表面的覆盖程度好, 膜层较完整。

2.3 电化学极化曲线

图5所示为镁合金试样在3.5%NaCl溶液中的极化曲线。其中试样A为镁合金裸样, 试样B为经硅烷处理后的试样。试样A的腐蚀电位为-1.63 V, 腐蚀电流密度为 4.25×10^{-4} A/cm²。当电位达到腐蚀电位后, 试样A的极化电流密度随电位升高迅速增加, 说明样品腐蚀速度快, 耐蚀性差。另外, 在实验过程中还观察到, 在阴极极化区, 电极表面不断有气体逸出, 当电位逐渐升高接近腐蚀电位时, 气体析出量逐渐减少。当电位达到腐蚀电位时, 试样表面开始出现小的点蚀坑, 并随极化的加强, 点蚀坑数目增加, 点蚀面积扩大。与试样A相比, 试样B的腐蚀电位变化不大, 但腐蚀电流密度为 1.39×10^{-6} A/cm², 比试样A的降低2个数量级

表1 图3中A区、B点和C点化学成分

Table 1 Chemical compositions of region A, points B and C shown in Fig.3 (mass fraction, %)

Position	C	O	Mg	Si	S	Y	Zr	Gd
Region A	13.01	2.64	69.43	1.69	2.12	2.85	—	8.26
Point B	11.93	2.52	70.84	1.52	1.83	3.14	0.31	7.91
Point C	8.97	1.41	75.85	0.76	0.95	3.04	0.33	8.69

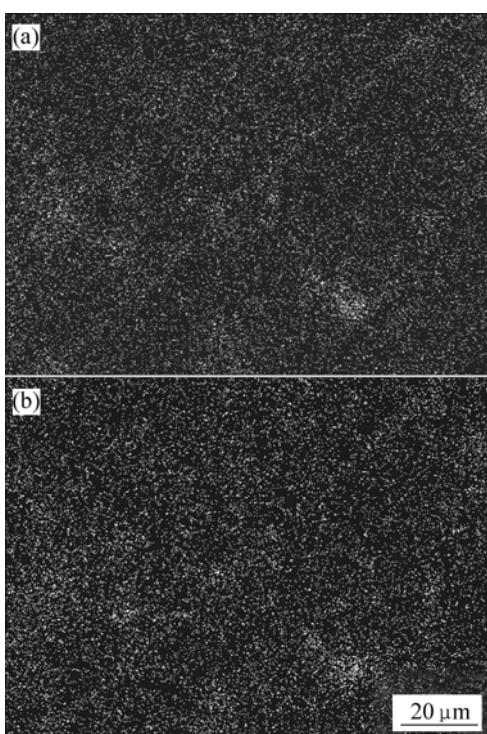


图 4 硅烷处理后镁合金表面元素分布

Fig.4 Elements distribution of surface of silane treated Mg alloy in Fig.3: (a) S; (b) Si

以上,且极化曲线的阴极和阳极分支均向低电流密度方向移动,说明腐蚀的阴极和阳极过程都因为薄膜的存在而受到了有效的抑制。在实验过程中,试样B的阴极极化区内气体析出量较少;实验结束时,样品表面也无明显点蚀发生。可见,经硅烷处理后的试样耐蚀性能明显提高。

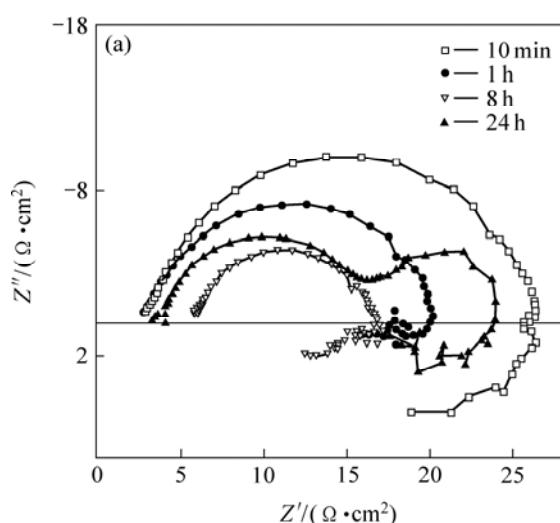


图 6 镁合金裸样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 和 Bode 曲线

Fig.6 EIS plots of bare Mg alloy immersed in 3.5%NaCl solution: (a) Nyquist curves; (b), (c) Bode curves

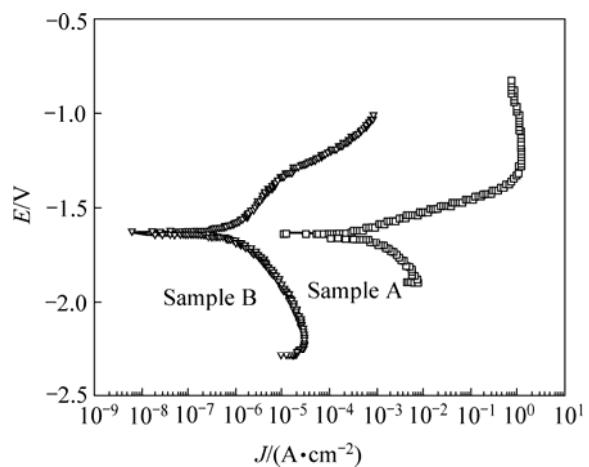
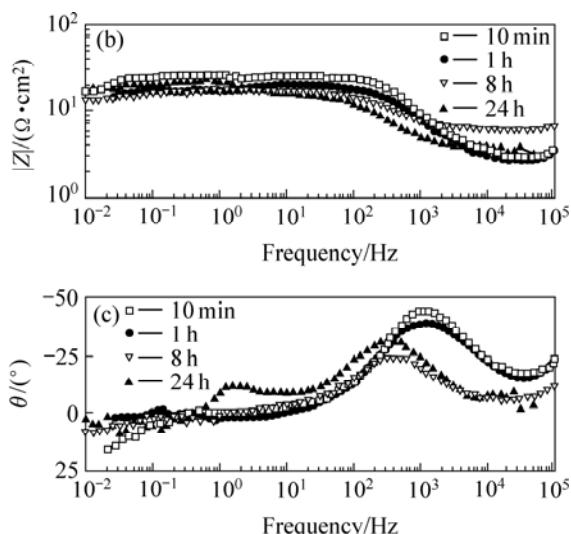


图 5 镁合金试样的极化曲线图

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of samples in 3.5% NaCl solution: Sample A—Bare Mg alloy; Sample B—Silane treated Mg alloy

2.4 电化学交流阻抗分析

图 6 所示为镁合金裸样在 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 和 Bode 曲线。由图 6(a)可见,随着浸泡时间延长,容抗弧逐渐缩小。较低频率下,感抗弧的出现对应于镁合金的腐蚀溶解过程以及过程中可能形成的吸附中间产物^[14]。由 Bode 曲线低频部分的阻抗模值可衡量体系的耐蚀性能,值越大说明耐蚀性能越好^[15]。由图 6(b)可见,镁合金裸样在整个浸泡过程中低频部分阻抗模值在 $1.26 \times 10^1 \sim 1.94 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 范围内,没有发生明显的变化,说明无论是表面存在的



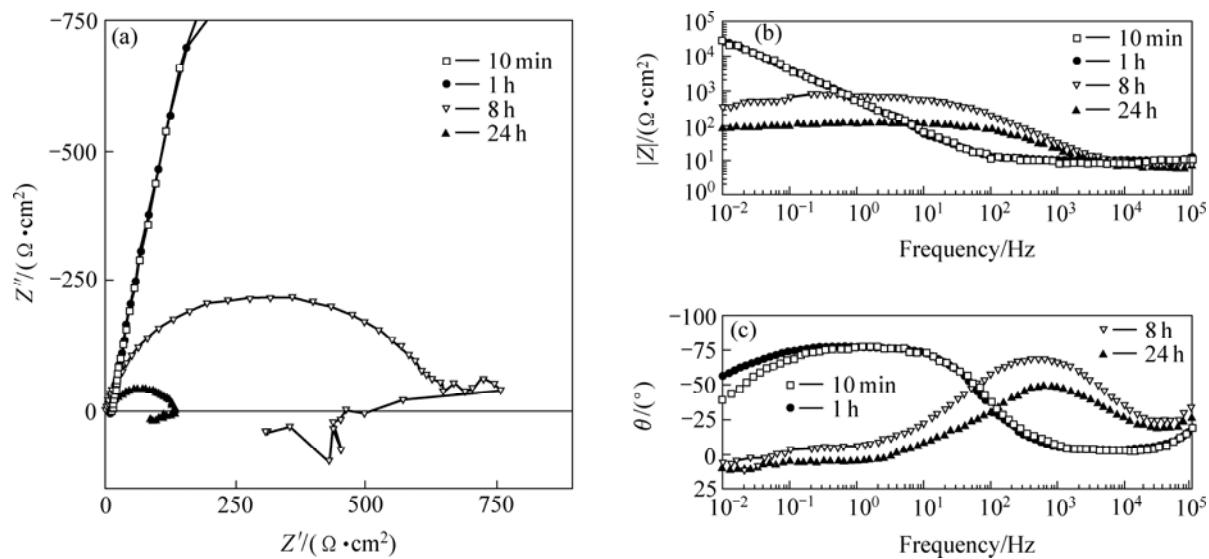


图7 硅烷处理镁合金在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的Nyquist和Bode曲线

Fig.7 EIS plots of silane treated Mg alloy immersed in 3.5%NaCl solution: (a) Nyquist curves; (b), (c) Bode curves

氧化膜还是后来吸附的腐蚀产物都不能对基体形成好的保护效果。

对于硅烷处理后的镁合金试样，在浸泡初期，其阻抗行为近似于纯电容行为。如图7(a)所示，其复平面图为一条几乎垂直于实轴的直线；由图7(b)可见，其低频部分阻抗模值达到 $2.92 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。经过浸泡，阻抗谱在复平面图上表现为一段圆弧，低频部分明显观察到电阻行为的出现。随着浸泡时间延长，容抗弧不断变小，从浸泡1 h 到8 h 低频部分阻抗模值降低1个数量级以上，说明在这个过程中，水、氧气和其它腐蚀性离子已经开始通过膜层的微孔渗入到达膜层和金属界面。腐蚀性离子的不断侵蚀使膜层逐渐减薄，从而导致阻抗值较大幅度的下降。此后随浸泡时间延长，阻抗模值继续下降，降幅相对较小。到24 h时，谱图中可明显观察到感抗弧的出现，对应于点蚀的发生。对比图6(b)可见，图7(b)中浸泡8 h时低频部分阻抗模值要高1个数量级以上，浸泡24 h时仍高近1个数量级。

由图7(c)可见，浸泡初期硅烷处理后的镁合金试样的相位角在较宽的频率范围内较接近 -90° ，这体现了硅烷膜的阻挡性质。随着浸泡时间的延长，峰宽变窄。浸泡8 h以后相位角曲线发生了明显变化，曲线走势和图6中镁合金裸样的近似，但同频率下相位角绝对值仍明显高于图6中浸泡同期镁合金裸样的，说明膜层仍能对基体起到保护作用。

3 结论

1) 镁合金表面含硫硅烷薄膜在晶界处较薄，但总体上分布比较均匀。含硫硅烷在镁合金表面通过SiOSi链接而形成网状薄膜结构，并可能通过形成SiOMg界面相结构而连接于镁合金表面。

2) 与镁合金裸样相比，镁合金表面含硫硅烷薄膜使腐蚀电流密度降低2个数量级以上，在3.5%NaCl溶液中浸泡10 min时低频阻抗模值提高3个数量级以上，浸泡24 h时仍高出近1个数量级，明显提高了镁合金在NaCl溶液体系中的耐蚀性能。

REFERENCES

- [1] 李卫平, 朱立群. 镁及其合金表面防护性涂层国外研究进展[J]. 材料保护, 2005, 38(2): 41~46.
LI Wei-ping, ZHU Li-qun. Recent progress in research of protective coatings on magnesium and its alloys[J]. Materials Protection, 2005, 38(2): 41~46.
- [2] ANYANWU I A, KAMADO S, KOJIMA Y. Aging characteristics and high temperature tensile properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys[J]. Mater Trans, 2001, 42(7): 1206~1211.
- [3] 肖阳, 张新明, 陈健美, 蒋浩. Mg-9Gd-4Y-0.6Zr合金挤压T5态的高温组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 709~714.
XIAO Yang, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, JIANG Hao.

- Microstructures and mechanical properties of extruded Mg-9Gd-4Y-0.6Zr-T5 at elevated temperatures[J]. The Chinese Journal Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 709–714.
- [4] 刘 倩, 胡吉明, 张鉴清, 曹楚南. 金属表面硅烷化防护处理及其研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(1): 59–64.
LIU Liang, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Progress in anti-corrosive treatment of metals by silanization[J]. J Chinese Soc Corro Protec, 2006, 26(1): 59–64.
- [5] ZHU D, VAN OOIJ W J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution-Part 1[J]. Corrosion Sci, 2003, 45(10): 2163–2175.
- [6] ZHU D, VAN OOIJ W J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution-Part 2[J]. Corrosion Sci, 2003, 45(10): 2177–2197.
- [7] SUNDARARAJAN G P, VAN OOIJ W J. Silane based pretreatments for automotive steels[J]. Surf Eng, 2000, 16(4): 315–320.
- [8] 陈明安, 谢 玄, 戚海英, 张新明, 李慧中, 杨 汐. 2A12铝合金表面双-(γ -三乙氧基硅丙基)四硫化物薄膜的特性[J]. 物理化学学报, 2006, 22(8): 1025–1029.
CHEN Ming-an, XIE Xuan, QI Hai-ying, ZHANG Xin-ming, LI Hui-zhong, YANG Xi. Characterization of self-assembled bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films on surface of 2A12-T6 aluminum alloy[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(8): 1025–1029.
- [9] BECCARIA A M, CHIARUTTINI L. The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions[J]. Corrosion Sci, 1999, 41(5): 885–899.
- [10] VAN OOIJ W J, ZHU D. Electrochemical impedance spectroscopy of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide on Al 2024-T3 substrates[J]. Corrosion, 2001, 57(5): 413–427.
- [11] ZHU D, VAN OOIJ W J. Surface modification of metals by silanes[C]//MITTAL K L, ed. Adhesion Aspects of Polymeric Coatings, Vol 2. Utrecht: VSP, 2003: 81–99.
- [12] ZUCCHI F, GRASSI V, FRIGNANI A, MONTICELLI C, TRABANELLI G. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy[J]. Surf Coat Tech, 2006, 200(12): 4136–4143.
- [13] VAN OOIJ W J, ZHU D Q, PRASAD G, JAYASEELAN S, FU Y, TEREDESAI N. Silane based chromate replacements for corrosion control, plant adhesion, and rubber bonding[J]. Surf Eng, 2000, 16(5): 386–396.
- [14] PEBERE N, RIERA C, DABOSI F. Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 1990, 35(2): 555–561.
- [15] CABRAL A M, DUARTE R G, MONTEMOR M F, FERREIRA M G S. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions[J]. Prog Org Coat, 2005, 54(4): 322–331.

(编辑 何学锋)