

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.06.014

不同催化剂对镁合金表面 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 涂层耐蚀性的影响*

郭亚鑫, 华 帅, 陶庆爽, 范爱兰, 唐 宾

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 镁合金表面溶胶凝胶涂层存在易析出氢气、涂层缺陷多及防腐性能提升不明显等问题。为改善这些问题利用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化制得 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶并旋涂3层于AZ91D镁合金表面, 并与HCl催化制得的镁合金表面 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶涂层进行对比分析。采用扫描电镜和傅里叶红外光谱等分析涂层微观形貌和化学成分; 通过接触角测试涂层亲疏水性; 利用极化曲线和电化学阻抗谱对比研究不同催化剂加入的溶胶凝胶层在3.5%NaCl溶液中的耐腐蚀性能。结果显示: 与HCl催化制得的镁合金表面 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶涂层相比, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化制得的涂层表面微观缺陷少; 接触角由 84.2° 增大到 93.5° ; 同镁合金基体自腐蚀电流密度 $1.480 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 相比, HCl催化和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化涂层的自腐蚀电流密度分别为 $2.562 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 和 $7.821 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 其耐蚀性提升明显; HCl和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化涂层阻抗极化电阻值由镁合金基材的 224.9Ω 分别增大至 4401Ω 和 53888Ω , HCl催化涂层的失效时间为1 d, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化涂层失效时间延长为3 d。可见, 两种催化剂制备的涂层, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化涂层防护更持久, 耐蚀性更好。

关键词: $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶; 镁合金; 硝酸铈; 盐酸; 疏水性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.45

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)06-0099-08

Effects of Different Catalysts on Corrosion Behavior of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ Layers on Magnesium Alloy

GUO Ya-xin, HUA Shuai, TAO Qing-shuang, FAN Ai-lan, TANG Bin

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: The sol-gel layers on magnesium alloy can easily evolve a great amount of hydrogen, produce much film defects and perform poor corrosion resistance. In order to solve the problems, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel was catalyzed by $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and spined on the surface of AZ91D magnesium alloy with three layers and compared with the layers catalyzed by HCl. The surface morphology, functional group were studied by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), respectively. Hydrophilicity of layers were analyzed by contact angle (CA). The protective performance of layers with different catalysts in 3.5% NaCl solution was investigated by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the layers catalyzed by $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ have less micro defects than the layers catalyzed by HCl, and the contact angel of the layers catalyzed by $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (93.5°) is higher than the layers catalyzed by HCl (84.2°). Compared with the corrosion current density of magnesium alloy ($1.480 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$), the layers catalyzed by HCl ($2.562 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($7.821 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) perform better corrosion resistance. The layers catalyzed by HCl and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ have electrochemical impedance modulus of 4401Ω and 53888Ω , respectively, which is higher than that of magnesium alloy (224.9Ω). The failure time of the layers catalyzed by $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and HCl is 3 d and 1 d, respectively. Therefore, the layers catalyzed by $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ perform better corrosion behavior and have more durable failure time than the layers catalyzed by HCl.

Keywords: $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel; magnesium alloy; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; HCl; hydrophobicity; corrosion resistance

收稿日期: 2016-08-08; 修回日期: 2016-11-16; 基金项目: *国家自然科学基金(51671140, 51474154); 山西省研究生教育改革项目(2015JG42)

通讯作者: 范爱兰(1970—), 女(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 腐蚀、磨损与表面技术; Tel: (0351) 6010 540; E-mail: ailanfan@163.com

网络出版日期: 2016-12-12 09:18; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20161212.0918.004.html>

引文格式: 郭亚鑫, 华帅, 陶庆爽, 等. 不同催化剂对镁合金表面 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 涂层耐蚀性的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(6): 99-106. GUO Y X, HUA S, TAO Q S, et al. Effects of different catalysts on corrosion behavior of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ layers on magnesium alloy[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(6): 99-106.

0 引言

镁合金质轻、比强度高、减震抗震性能优良被广泛应用于航空、汽车、电子、电化学工业领域。但其化学性质非常活泼,极易发生腐蚀^[1-2]。人们通过对镁合金表面改性,提升其抗腐蚀性能。铬酸盐防护膜是镁合金工业中应用最为广泛的防腐蚀涂层,具备优良的防腐效果,但严重污染环境^[3-5]。因此,需要寻求一种经济且环保的镁合金表面防腐方法,较常用的方法有溶胶凝胶法和稀土化学转化膜等^[6-7]。

采用溶胶凝胶方法制备的金属表面有机无机杂化膜兼具有机膜的高柔韧性、良好透气性、低密度和无机膜的耐腐蚀、耐溶剂、耐高温特性^[8]。在有机网络中引入无机组分,可有效改善涂层网络结构,增强膜的力学性能,提高热稳定性,从而对基材达到较好的防护效果^[9-10]。S. V. Lamaka等人在镁合金表面制备的 P_2O_5 - SiO_2 溶胶凝胶薄膜,膜成分中的含硅有机组分缩水聚合吸附在镁金属表面生成具有强结合力的Si-O-Mg键,增强与基体金属的结合力。通过电化学阻抗谱测得涂层耐蚀性相比镁合金基体有所提高^[11]。

但是镁合金由于其化学性质活泼,表面电势不均匀,溶胶涂覆在镁合金表面的瞬间极易造成氢气析出,减弱涂层与镁合金基材结合力,溶胶凝胶膜防腐蚀性能提升不明显^[12]。吴福洲采用溶胶凝胶法在镁合金表面制备出不同厚度的 TiO_2 耐蚀性薄膜,但薄膜存在不同程度的开裂,涂层耐蚀效果不理想^[13]。研究发现,镁合金基体与稀土溶液相接触,可在金属表面形成附着力良好的难溶稀土转化膜,该膜无毒无害,涂层结构均匀致密,能够完整覆盖基体表面^[14-15]。镁合金表面含少量稀土元素的涂层就可以显著提高其耐蚀性能^[16]。

文中在此基础上对镁合金表面溶胶成分进行改性,优化涂覆工艺,拟采用少量硝酸铈催化制得防腐蚀效果相对较好的镁合金表面耐腐蚀溶胶凝胶涂层。稀HCl为溶胶凝胶制备过程中常用的催化剂,因此,通过对比镁合金表面不同催化剂(稀HCl和 $Ce(NO_3)_3$)催化改性的 SiO_2 - ZrO_2 溶胶凝胶杂化膜性能,分析不同催化剂制得涂层的防腐蚀机理。以期对镁合金表面溶胶凝胶涂层耐蚀性提高不明显和涂层容易开裂等问题的解决奠定理论基础和试验依据。

1 试验与方法

1.1 材料与试剂

试验材料为AZ91D镁合金,其质量分数为8.5%~9.5%Al, 0.45%~0.90%Zn, 0.17%~0.40%Mn, 0.05%Si, Mg余量。试样尺寸为12 mm×12 mm×2 mm,并用240、360、600、800、1 000、1 200、1 500和2 000号砂纸依次预磨并机械抛光至镜面。在去离子水、丙酮溶液、去离子水中依次清洗试样表面杂质,然后置于pH为10的NaOH溶液在60℃水浴环境下碱洗5 min,烘干备用。制备溶胶成分选取正硅酸四乙酯、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷作为有机硅源,氯化锆为锆源,无水乙醇为助剂,HCl或 $Ce(NO_3)_3$ 为催化剂,加入一定量的N-N-二甲基甲酰胺为缩孔剂,硬脂酸作为表面修饰剂,以增大涂层疏水性。

1.2 溶胶凝胶的制备

取两份完全相同的含5 mL正硅酸四乙酯(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)、3 mL γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂(KH-570)、9 mL无水乙醇、0.79 g氯化锆相互溶解形成的混合液分别加入1 mL质量分数5%的稀HCl和1 mL质量分数5%的 $Ce(NO_3)_3$ 水溶液在45℃水浴条件下各自混匀并加热2 h,得到黏稠的溶胶。

采用旋转涂膜仪将制备的两种溶胶均以2 000 r/min的速率均匀涂覆在镁合金基体上,重复涂覆3次,得到HCl催化涂层和 $Ce(NO_3)_3$ 催化涂层。将涂覆好的试样在室温下干燥2 d,然后在80℃鼓风干燥烘箱中干燥1 h后以1℃/min的速率升温至180℃保温30 min,随炉冷却。

1.3 性能检测

利用TESCAN mira3 LMH扫描电子显微镜(SEM)对涂层表面形貌进行分析。采用BRUKER TENSOR 27型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析涂层结构及成分。

采用北京东方德菲仪器有限公司生产的OCA 35接触角测试仪测量涂层表面接触角,将5 μ L的蒸馏水滴在试样表面,重复测量3次取平均值。

将试样密封成10 mm×10 mm电极,采用三电极体系,以饱和甘汞电极作为参比电极,铂片电极为对电极,使用美国普林斯顿公司生产的PMC-

2000电化学工作站测试极化曲线和交流阻抗谱。腐蚀介质为3.5%NaCl, 测试温度为20℃, 测试前工作电极先在开路电位下稳定10 min, 交流阻抗谱测试时的扫描频率范围为0.01 Hz~100 kHz。

电化学噪声测试采用武汉科斯特电化学噪声和电偶腐蚀测试仪, 电解池为三电极体系, 腐蚀介质为3.5%NaCl, 测试温度为20℃, 其中两个材料相同的电极作为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 测试过程采样频率为10 Hz。试验时将电解池置于法拉第屏蔽箱中, 排除外界信号干扰。

2 结果与分析

2.1 涂层表面形貌

图1(a)为干燥前涂层的形貌, 涂层表面白色颗粒明显且大面积聚集, 涂层缺陷较为明显。图1(b)为干燥后的HCl催化涂层表面形貌, 涂层结构相对平整, 但存在一定程度的开裂和起泡现象。这是由于镁合金表面溶胶-凝胶膜难于涂覆, 在涂覆过程中镁合金会与涂层中所含水分等物质发生反应, 导致氢气析出, 涂层发生类似图1(b)中a区域所示的起泡现象, 减弱涂层与镁合金基材结合

力。采用HCl催化制得的涂层, 水分和有机溶剂挥发过快, 凝胶时间太短, 涂层内部仍旧含有一定数量的溶剂, 最终导致后续热处理过程中溶胶凝胶应力不均, 涂层发生如图1(b)中b区域所示的应力开裂。图1(b)中c区域可见白色团聚物是由于溶胶涂覆于涂层表面后, HCl催化水解速率过快、缩聚速度相对减小, 部分胶体颗粒在涂层网状结构形成前聚集造成。与HCl催化膜相比, 干燥后的Ce(NO₃)₃催化涂层(图1(c))更加平整、裂缝小且未穿透基体, 涂层未发现明显起泡现象, 团聚颗粒相对分散, 未发生如图1(b)区域c所示的大面积聚集。同干燥前的涂层(图1(a))相比, 干燥后的涂层表面白色颗粒数量明显减少、颗粒粒径减小, 涂层表面无明显缺陷; 即在干燥过程中, Ce(NO₃)₃可对涂层缺陷进行修复, 这减少了涂层的微观缺陷, 进一步提升了涂层的耐腐蚀性能。

通过上述分析可知, 采用Ce(NO₃)₃取代HCl对溶胶进行催化, 然后将得到的溶胶涂覆在镁合金基体表面, 该涂层在放置过程中不发生大规模起泡现象。稀土Ce³⁺的存在会修复涂层孔洞、裂缝等缺陷结构, 延缓腐蚀性介质的渗入。

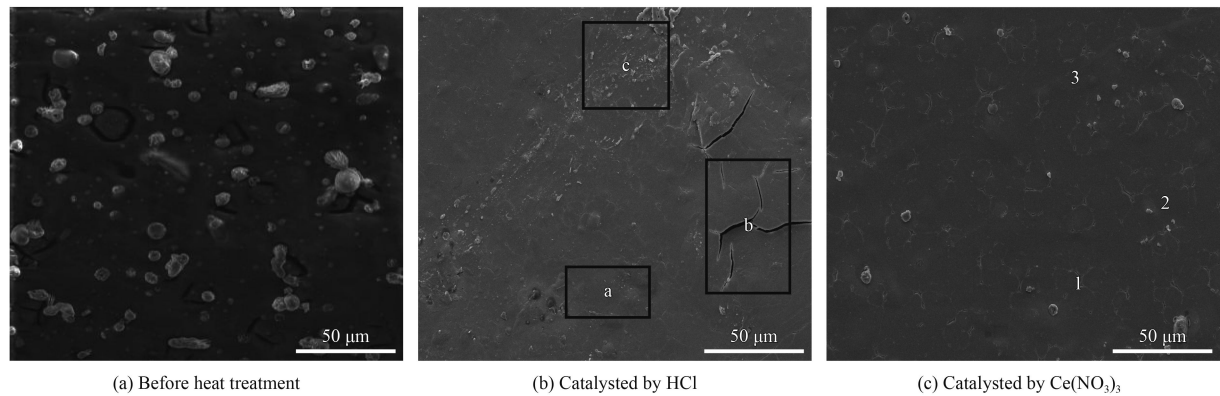


图1 不同催化剂催化溶胶凝胶涂层的形貌
Fig.1 Morphologies of the sol-gel layers with different catalysts

2.2 化学组成与结构分析

对Ce(NO₃)₃催化涂层取3点进行EDS点扫描, 点扫描位置为图1(c)中1、2、3所在位置, 具体结果见表1。由表1可知涂层主要组成元素为Si、O、Zr等, Ce(NO₃)₃催化涂层含有微量的Ce元素, 且不同部位Ce含量不同, 这可能是由于涂层微观缺陷构成的原电池为Ce(OH)₃形成提供条件, 造成局部Ce元素富集, 产生的难溶Ce(OH)₃对涂层缺陷进行修复。

对表面涂层用KBr压片处理, 其傅里叶红外光谱测试结果如图2所示。由图可以看出: 采用不同

表1 Ce(NO₃)₃催化涂层不同位置的点扫描能谱结果

Table 1 EDS results of the layer catalysted by Ce(NO ₃) ₃ at different positions (w/%)						
Position	Si	O	Zr	Ce	Mg	Al
1	32.4	59.8	2.0	0.3	5.2	0.3
2	29.9	58.5	1.4	0	9.7	0.5
3	37.3	57.6	1.0	0.8	3.1	0.2

催化剂制备涂层峰位置相同，涂层主体成分相同。796 cm^{-1} 处为Si-O-Si对称伸缩振动峰；1 180 cm^{-1} 处为Si-O-Zr对称伸缩振动峰；1 736 cm^{-1} 和2 930 cm^{-1} 对应涂层中的官能团-CH₃，该成分是由制备材料TEOS和KH-570引入，有机官能团的存在为涂层接触角提升提供可能。3 446 cm^{-1} 和1 632 cm^{-1} 为吸附水的吸收峰，表明溶胶中仍含一定量水分。两种涂层比较，HCl催化涂层水的吸收峰峰强更高，涂层水含量较多，造成涂层耐蚀性下降。

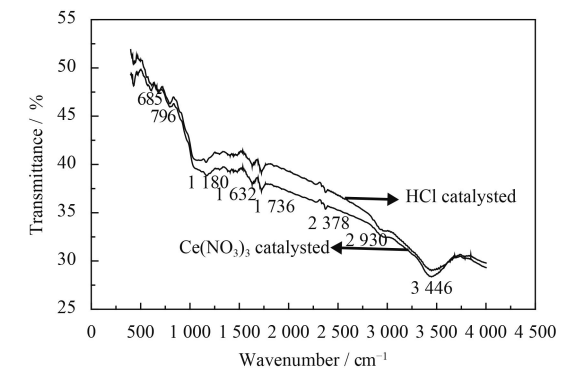


图2 不同催化剂催化涂层的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectrum of the layers with different catalysts

2.3 性能及评价

2.3.1 接触角

合金表面薄膜疏水性测试结果见表2。HCl催化涂层接触角为84.2°，相比AZ91D镁合金表面接触角的27.2°提升明显。涂层接触角大小由涂层表面结构和涂层成分两个因素共同决定。图1(a)中a区域所示涂层白色颗粒结构增大合金表面粗糙度，-CH₃等疏水性有机官能团存在于溶胶组分中，两个因素共同作用，增大了涂层接触角。涂层疏水性能得到改善，进一步提升抗腐蚀性能。

Ce(NO₃)₃催化涂层接触角为93.5°，相比于HCl催化试样，接触角增大。Ce(NO₃)₃催化剂可使溶胶水解过程减慢，进而改善凝胶颗粒大面积聚集状况。此外，在涂层干燥过程中Ce(NO₃)₃还可对裂缝进行修复，减少涂层微观缺陷。水分进入涂层的速率减缓，膜层接触角增大。

表2 镁合金基材和不同催化剂催化涂层水滴接触角
Table 2 Contact angle of the water on magnesium alloy and layers with different catalysts

Coating	Substrate	HCl	Ce(NO ₃) ₃
Contact angle / (°)	27.2	84.2	93.5

2.3.2 极化特性

涂层在3.5%NaCl溶液中的极化曲线见图3，对图像进行Tafel拟合结果见表3。与镁合金基体材料相比，HCl催化涂层材料的自腐蚀电位由-1.521 V上升到-1.490 V，自腐蚀电流密度由原来的 $1.480\times10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 减小至 $2.562\times10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。虽然HCl催化溶胶凝胶膜对于水分、氧气等物质是可渗透的，但该涂层涂覆在镁合金表面可有效覆盖涂层表面缺陷，且其具有超高电解质阻挡性，可有效抑制阴极区和阳极区之间的电子转移^[16]。

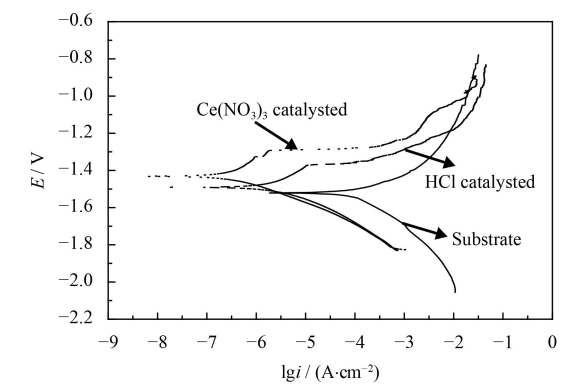


图3 镁合金基材和不同催化剂催化涂层在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of the magnesium alloy and layers with different catalysts in the solution of 3.5% NaCl

Ce(NO₃)₃催化涂层材料的自腐蚀电位较HCl催化涂层更高，为-1.432 V，涂层自腐蚀电流密度下降为 $7.821\times10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ，涂层耐腐蚀性增强。Ce(NO₃)₃催化涂层的自腐蚀电流密度较HCl催化涂层更低，这是由于HCl催化溶胶凝胶膜在干燥过程中不可避免的由于水分和其它杂质的挥发形成一定数量的孔洞，腐蚀介质透过孔洞达到基体，发生点蚀，涂层溶解速率加快。而Ce(NO₃)₃催化涂层缺陷相对较少，涂层更加耐蚀。Ce(NO₃)₃催化涂层耐蚀性提升明显且不含污染性强的Cr离子，因此该涂层可替代传统铬酸盐防护膜^[17]。

镁合金基体阳极支塔菲尔极化斜率 β_a 最小，而 $\beta_a(\text{Ce(NO}_3)_3\text{催化)} > \beta_a(\text{HCl催化})$ ，表明溶胶凝胶涂层能够有效地抑制镁合金表面阳极腐蚀，并且Ce(NO₃)₃催化涂层抑制作用更为显著。同时比较极化曲线阳极支可以发现镁合金基体在自腐蚀电位附近便发生点蚀，两种试样均出现明显的点蚀平台，图中Ce(NO₃)₃催化涂层的点蚀平台电位较HCl催化涂层高出约50 mV左右。点蚀产生原因是

由于涂层存在的缺陷为腐蚀性氯离子提供通道, 导致破损区域电流增大, 局部发生破损剥落现象; 点蚀平台电位越高, 涂层耐蚀性越好。由自腐蚀电流密度 I_{corr} 、阳极支斜率 β_a 和阴极支斜率 β_c 可以计算出涂层极化电阻 R_p , 得到的结果为 $R_p(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{催化}) > R_p(\text{HCl催化}) > R_p(\text{镁合金基体})$ 。以上数据皆表明采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化制备涂层抗电化性能更好。极化曲线阳极区有轻微钝化趋势, 这是由于少量难溶 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 形成引起的。涂层表面微观缺陷构成原电池, 微阳极区Mg得到电子生成 Mg^{2+} , 微阴极区氢气析出, OH^- 离子浓度增大, 为 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 形成提供条件^[18-19]。阳极极化过程中涂层成分含有的微量 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 吸附在涂层表面, 生成 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 难溶物, 覆盖在缺陷处, 对涂层缺陷进行修复^[20]。

表3 镁合金基材和不同催化剂催化涂层的极化曲线拟合结果
Table 3 Fitting results of the polarization curves of the magnesium alloy and layers with different catalysts

Parameter	Susbrtate	HCl	Ce(NO ₃) ₃
$E_{\text{corr}} / \text{V}$	-1.521	-1.490	-1.432
$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.480×10^{-4}	2.562×10^{-6}	7.821×10^{-7}
β_a / mV	119.8	175.7	223.1
β_c / mV	227.0	107.7	100.5
R_p / Ω	520	26 062	88 592

2.3.3 电化学阻抗谱

图4(a)给出了AZ91D镁合金基体、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化制得的涂层及HCl催化制得的涂层3种电极在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱。在电化学阻抗谱图中半圆弧的直径大小与涂层的阻值成正比关系。由图可知, 两种涂层的耐蚀性均好于镁合金

基体。以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为催化剂得到的涂层的耐蚀性能优于以HCl为催化剂得到的涂层的耐蚀性能, 通过电化学阻抗谱得到的涂层耐蚀结果跟动电位极化得到的结果相一致。

观察镁合金电极阻抗图为一个高频区容抗弧和中高频区容抗弧连接一个低频区感抗弧。阻抗图低频部分产生感抗的原因是镁基体与电解质溶液反应生成了 H_2 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 这些腐蚀产物吸附在基体表面且极不稳定, 随反应进行 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解、 H_2 解析。图中可见HCl催化处理后得到的涂层, 表面阻抗同样为一个高频区容抗弧和中高频区容抗弧连接一个低频区感抗弧, 这表明涂层腐蚀机理和镁合金相同, 镁合金表面HCl催化溶胶凝胶膜对镁合金仅起到机械屏蔽作用。感抗弧的产生是因为腐蚀性Cl⁻通过表面缺陷及孔洞到达基体生成 H_2 , 产生吸附。相对于HCl催化涂层, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化制得涂层的第二个容抗弧相对不明显, 未发生感抗现象, 这与涂层结构更加致密, 稀土膜对涂层缺陷处进行修复, 耐蚀性提升有关。

图4(b)的阻抗波特图能更加清晰反映涂层阻抗变化, 比较涂层低频端阻抗值大小, HCl催化得到的涂层比镁合金基体提高一个数量级, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化得到的涂层相比HCl催化得到的涂层提升了2个数量级, 且低频区HCl催化得到的涂层和镁合金基材均出现明显的45°斜线, 发生明显感抗行为, 点蚀严重。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化涂层低频未发现45°斜线, 感抗作用不明显。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化得到的涂层最高相位角接近90°, 且分布较HCl催化和基材更宽、更靠左, 耐蚀性更好。

建立等效电路对涂层防腐性能进行数值分

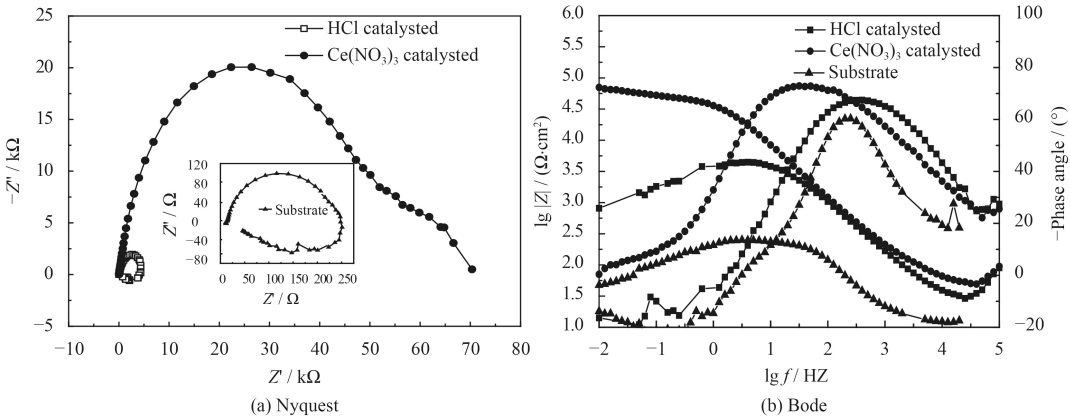


图4 镁合金基体及不同催化剂催化涂层的阻抗
Fig.4 EIS of the magnesium alloy and the layers with different cytalysts

析，等效电路模型如图5所示。HCl催化涂层的等效电路和基体相同，为图5(a)，低频均发生明显感抗行为，对镁合金基体仅起到机械屏蔽作用。Ce(NO₃)₃催化涂层未发生感抗行为，等效电路不含感抗元件，如图5(b)所示。由表4比较3种试样的极化电阻 R_p 可知，HCl催化涂层和Ce(NO₃)₃催化涂层相比基材均有大幅提升，采用Ce(NO₃)₃催化制备的涂层极化电阻值较HCl催化涂层提升明显，可达到53 888 Ω。界面电容CPE-T值Ce(NO₃)₃催化涂

层的最小，相比基材降低一个数量级，涂层耐蚀性更佳。

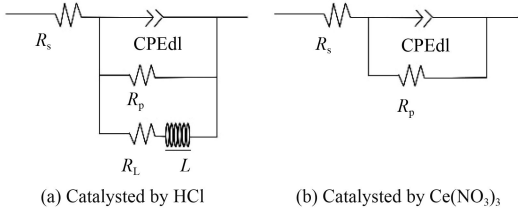


图5 不同催化剂催化涂层阻抗等效电路图
Fig.5 Equivalent circuits of the layers with different catalysts

表4 镁合金基体和不同催化剂催化涂层等效电路拟合结果

Table 4 Fitting parameters for equivalent circuits of the magnesium alloy and the layers with different catalysts						
Sample	R_s / Ω	CPEdl-T / μF	CPEdl-P	R_p / Ω	R_L / Ω	L / mH
Substrate	11.79	20.776	0.918 3	224.9	87.32	142.2
Catalyzed by HCl	34.06	4.117	0.840 4	4 401	2 139	2 342
Catalyzed by Ce(NO ₃) ₃	51.19	3.979	0.816 9	53 888		

2.3.4 涂层不同浸泡时间的电化学阻抗谱

涂层防护性不仅与瞬时防护效果有关，更重要的是具备长期防护效果。为此，以镁合金溶胶凝胶涂层在不同时间段的阻抗图作进一步分析。

图6为HCl催化涂层在3.5%NaCl溶液中不同浸泡时期的阻抗Nyquest图。随着时间的进行，试样的容抗弧半径逐渐减小。在浸泡初期，腐蚀性介质通过涂层孔隙进入涂层，由于所涂覆溶胶膜为3层，涂层通过孔洞未穿透基体，点蚀不严重，未发生明显感抗行为。浸泡中期，可以看到两个明显的容抗弧，高频对应涂层和溶液界面电容，中频为涂层孔隙电阻，低频产生感抗弧，发生点蚀，产生氢气吸附在涂层表面。浸泡后期，容抗弧半径进一步减小，感抗弧更加明显，涂层防护性迅速降低。在浸泡1 d后，涂层阻抗接近基体材

料，涂层失效。

图7为Ce(NO₃)₃催化涂层在3.5%NaCl溶液浸泡过程中阻抗随时间的变化。由图可见，涂层浸泡4 h时的阻抗容抗弧半径比浸泡30 min时容抗弧半径大，这可能和涂层成分中表面生成Ce(OH)₃，Ce(OH)₃为难溶钝化物，涂层耐蚀性提高有关。继续浸泡，对比浸泡16 h和48 h涂层阻抗变化不明显，这与Ce³⁺对表面涂层缺陷和孔洞的持续修复有关。浸泡72 h后涂层出现两个明显的容抗弧，腐蚀性溶液充满涂层和基体间，点蚀开始大规模发生，产生大量H₂吸附在涂层表面。明显可知，Ce(NO₃)₃催化涂层防护效果更持久。

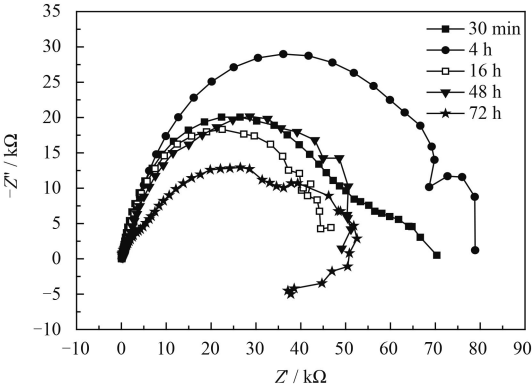
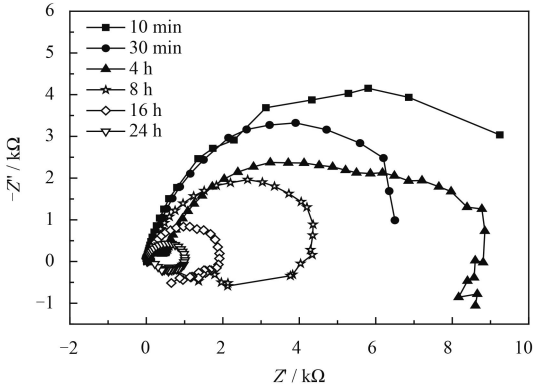


图7 Ce(NO₃)₃催化涂层阻抗随时间的变化
Fig.7 EIS of layers catalyzed by Ce(NO₃)₃ in different time

图6 HCl催化膜层阻抗随时间的变化

2.3.5 涂层的电化学噪声

电化学噪声技术因其原位无损，能够快速监

Fig.6 EIS of the layers catalyzed by HCl in different time

测腐蚀速率等优点,被广泛应用于点蚀、应力腐蚀、涂层腐蚀失效等监测。为更好地评价涂层耐腐蚀性,通过噪声电阻对涂层耐蚀性进行分析。图8为浸泡在3.5%NaCl溶液中的电化学噪声电阻图谱即噪声电阻随浸泡时间的变化曲线。噪声电阻与耐蚀性成反比关系,即噪声电阻越大,涂层越耐蚀。由图可见, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 涂层噪声电阻维持在较高的水平,基体表面涂层具有较好的防护作用。在浸泡过程中涂层表面未产生明显的气泡。与之形成对比的HCl催化涂层浸泡后期近似成水平线,噪声电阻较低,涂层防护效果差。浸泡中期,HCl催化涂层有明显的尖锐的峰,此时涂层表面产生大量气泡,覆盖在涂层表面,造成涂层电阻瞬时增大。由此可见, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化涂层缺陷更少更耐蚀,防护效果更持久。

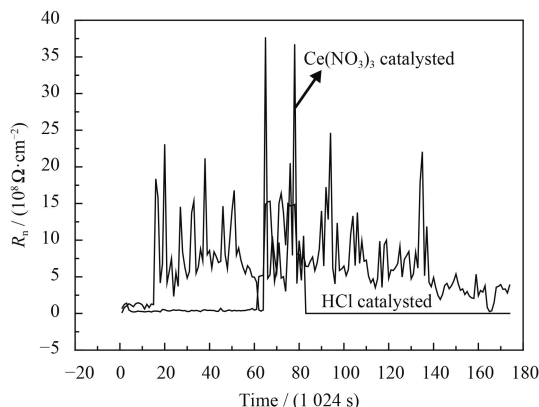


图8 在3.5%NaCl溶液中HCl和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化涂层的噪声电阻
Fig.8 Noise resistance of the layers catalyzed by HCl and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ in 3.5% NaCl solution

3 结 论

(1) 在镁合金表面涂覆 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶,涂层中含有的 $-\text{CH}_3$ 等有机官能团有效提升镁合金与水的接触角至 80° 以上,提高了镁合金表面的疏水性。

(2) 镁合金表面HCl催化涂覆 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶在3.5%NaCl溶液中的涂层自腐蚀电流密度为 $2.562 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,比镁合金下降两个数量级,涂层对基体产生机械屏蔽,耐腐蚀性提高明显。

(3) 相比HCl催化涂层, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 催化镁合金表面 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 涂层缺陷少,无大面积的颗粒聚集,自腐蚀电流密度为 $7.821 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,涂层极化电阻为 $53\,888 \, \Omega$,在3.5%NaCl溶液中涂层对镁合金的防护时间由1 d延长至3 d,其噪声电阻长期维持在较高水平,未发现氢气泡大面积析出现

象,防护效果更好更持久。

参考文献

- [1] 乔丽英,何聪,谈安强,等.硅烷化处理在镁合金表面防腐中的应用[J].功能材料,2013,44(9):1217-1220.
QIAO L Y, HE C, TAN A Q, et al. Application of silane treatment on magnesium alloy corrosion protection[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(9): 1217-1220 (in Chinese).
- [2] 刘惊,胡吉明,张鉴清,等.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 L, HU J M, ZHANG J Q, et al. Research status of silane treatment for metal surface[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2006, 26(1): 59-64 (in Chinese).
- [3] VAN O W, ZHU D, PRASAD G, et al. Silane based chromate replacements for corrosion control, paint adhesion, and rubber bonding[J]. Surface Engineering, 2000, 16(5): 386-396.
- [4] 吴超云,张津.金属表面硅烷防护涂层的研究进展[J].表面技术,2009,38(6):79-82.
WU C Y, ZHANG J. Research progress of silane protective films on metals[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 79-82 (in Chinese).
- [5] 贾文杰,朱建龙,李澄,等.二氧化硅基有机-无机防腐蚀化膜的制备及性能[J].材料保护,2009,42(7):39-41.
JIA W J, ZHU J L, LI C, et al. Preparation and properties of silica-based organic-inorganic hybrid anticorrosion coatings[J]. Materials Protection, 2009, 42(7): 39-41 (in Chinese).
- [6] 聂志云,刘继华,张有为,等.金属表面溶胶-凝胶防腐蚀涂层的研究进展[J].表面技术,2015(6):75-81.
NIE Z Y, LIU J H, ZHANG Y W, et al. Progress of sol-gel anti-corrosion coatings on metals[J]. Surface Technology, 2015(6): 75-81 (in Chinese).
- [7] XIAO W, MIAO C, HUANG X, et al. Effect of cerium(III) on corrosion resistance of organic-inorganic hybrid coating on surface of aluminum-tube used in refrigeration equipment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3847-3854.
- [8] 钱晓锋.有机-无机杂化涂料的研究进展[J].江西化工,2014(1):57-60.
QIAN X F. Review on the progress of organic-inorganic hybrid coatings materials[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2014(1): 57-60 (in Chinese).
- [9] 肖明艳,陈建敏.有机-无机杂化材料研究进展[J].高分子材料科学与工程,2001,17(5):6-10.
XIAO M Y, CHEN J M. Review on the progress of organic-inorganic hybrid material[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(5): 6-10 (in Chinese).

- [10] PANTOJA M, DIAZ-BENITO B, VELASCO F, et al. Analysis of hydrolysis process of γ -methacryloxy propyltrimethoxy silane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(12): 6386-6390.
- [11] LAMAKA S V, MONTEMOR M F, GALIO A F, et al. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(14): 4773-4783.
- [12] 白丽群, 舒康颖, 李荻, 等. 镁合金AZ91D在氯化钠溶液中的腐蚀行为[J]. 航空材料学报, 2010, 30(1): 62-66.
BAI L Q, SHU K Y, LI D, et al. Corrosion behavior of magnesium alloys AZ91D in naci solution[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(1): 62-66 (in Chinese).
- [13] 吴福洲. 镁合金表面低温制备耐蚀薄膜及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
WU F Z. Study on properties of corrosion resistant films on magnesium alloy prepared in low temperature[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013 (in Chinese).
- [14] PAN Y H, DU J, LI W F, et al. Preparation and corrosion resistance of Ce-Mn conversion coating on AZ91 magnesium alloy at room temperature[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 40-43.
- [15] SONG J, CUI X, LIU Z, et al. Advanced microcapsules for self-healing conversion coating on magnesium alloy in $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution with microcapsules containing $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 307: 500-505.
- [16] 匡娟, 李壮壮, 巴志新, 等. 镁合金表面稀土转化膜工艺研究进展[J]. 铸造技术, 2016(4): 679-683.
- KUANG J, LI Z Z, BA Z X, et al. Research progress of rare earth conversion coating technology on magnesium alloys[J]. Foundry Technology, 2016(4): 679-683 (in Chinese).
- [17] 陈东初, 吴建峰, 龚伟慧, 等. AZ91D镁合金表面植酸转化膜的正交实验优化研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(2): 4-8.
CHEN C D, WU J F, GONG W H, et al. Optimization of the preparing process for the phytic acid based conversion coating on AZ91D magnesium alloy by orthogonal experiment[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2009, 32(2): 4-8 (in Chinese).
- [18] 冯崇敬. AZ91D镁合金稀土转化膜成膜工艺及涂层性能的研究[D]. 成都: 西华大学, 2010.
FENG C J. Investigation of rare earth conversion coating film-forming process and film properties[D]. Chengdu: Xihua University, 2010 (in Chinese).
- [19] 颜廷亨, 谭丽丽, 熊党生, 等. 生物医用AZ31B镁合金表面稀土转化膜的制备及其性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(5): 918-923.
YAN T T, TAN L L, XIONG D S, et al. Preparation and properties studies of rare earth conversion coating on biomedical AZ31B magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(5): 918-923 (in Chinese).
- [20] 王宁宁. AZ63镁合金表面稀土转化膜的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
WANG N N. The study of rare earth conversion coating on AZ63 magnesium alloy surface[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)