

镁合金复合有机涂层的研究现状与展望*

宋东福¹, 农 登², 戚文军¹, 龙思远², 陶 军²

1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650;

2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030

摘 要:镁及其合金的化学活性高, 耐蚀性能差, 阻碍了镁合金应用领域的拓展. 采用预处理+有机涂装法制备复合有机涂层, 综合了多种表面处理方法的优点, 可获得耐蚀性能良好的镁合金保护层, 是解决镁合金耐蚀问题的重要研究方向, 具有巨大的应用前景. 本文对几种镁合金复合有机涂层的制备原理和研究现状进行了综述, 并提出了其发展方向.

关键字:镁合金; 耐蚀性; 复合有机涂层; 发展方向

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

镁合金具有比强度高、铸造性能良好、电磁屏蔽性能和阻尼特性突出及可回收利用等特点^[1], 广泛应用于航空航天、汽车工业、工具、3C 制造等领域^[2-3], 是继铝合金和钢材之后的第三大工程材料. 但镁合金化学活性高、易腐蚀, 成为镁合金进一步扩大应用领域的瓶颈之一^[4-5].

改善镁合金的耐腐蚀性途径主要有3条, 即在保证镁合金基本性能不发生明显改变的前提下, 一是通过改变镁合金材料的成分、组织及物相组成等来改善材料的耐蚀性; 二是合理设计镁合金产品的结构、连接和装配, 以减少或避免镁合金件发生电偶腐蚀的几率; 三是通过一定的防护技术来改善镁合金表面的耐蚀性能^[6]. 前两种方法成本高, 且对提高镁合金耐蚀性效果不显著, 工业应用难度很大. 表面防护技术不但能有效地提高镁合金抗腐蚀性, 而且价格低廉, 操作简单, 应用化前景广阔. 目前, 常用于镁合金的表面防护技术主要有: 化学转化、金属涂层、阳极氧化、微弧氧化及有机涂装等^[6-9]. 然而, 至今为止, 还没有开发出采用一种方法可解决镁合金在苛刻条件下的防腐蚀问题. 因此, 采取两种或多种防护技术结合及多层复合叠加的方法,

如化学转化膜层+多层油漆等, 可充分发挥各单项防护技术的优势, 弥补彼此的不足. 此法是解决镁合金耐蚀问题的重要研究方向^[10-11].

镁合金复合有机涂层的防护机理是在金属基体和环境介质间充当保护作用, 阻碍水、离子、氧气和电荷等传至镁合金基体, 从而达到保护基体的目的. 这种防护涂层除了具有保护效果外, 还具有装饰效果, 可根据装饰要求在涂料中加入适当的填料和颜料, 使有机层呈现出不同的颜色和光泽, 从而达到所要求的外观效果. 为了得到综合性能优良的防护涂层, 一方面要求镁合金表面清洁、化学成分和物相均匀且具有一定的耐蚀性能, 另一方面要求有机涂层对基体有良好的粘附作用和疏水作用. 本文结合复合有机涂层的制备工艺流程, 阐述复合有机涂层的研究现状和进展.

1 预处理

由于镁合金的自然氧化膜与金属本身的体积比小于1, 不足以保护镁合金基体. 此外, 多数镁合金表面成分不均匀, 镁合金中的第二相或杂质元素

收稿日期: 2011-12-02

* 基金项目: 广东省粤港关键领域重点突破项目(2010A090604001); 广东省重大科技专项(2011A080403005)

作者简介: 宋东福(1984-), 男, 江西宁都人, 硕士, 主要从事镁合金材料成型与加工.

都易成为电偶腐蚀的阴极,这给微电化学腐蚀埋下了隐患,而在镁合金表面直接涂装的效果并不好.因此,适当的预处理对提高镁合金耐蚀性能十分必要.大量研究表明^[12-14],预处理膜的质量对复合有机涂层的耐蚀性能具有重要的影响,而化学转化膜或阳极氧化膜是获得耐蚀性良好的复合涂层的必要预处理方式^[15].

1.1 化学转化法

化学转化法是指工件与电解质溶液接触,利用溶液中的化学物质与工件表面发生化学反应,生成一层不溶性保护膜的方法.目前,常用的工艺体系主要有铬酸盐系、磷酸盐系及植酸系等.

铬酸转化膜的成膜机理可解释为镁合金表面与界面溶液中的 H^+ 反应,使界面处的 H^+ 不断被消耗,pH值逐渐升高,从而使界面处的 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 化合物在镁合金表面沉积一层复杂的胶状薄层.该薄层干后就会变硬、憎水、不易溶解且耐磨,对基体有良好的保护作用^[16]. Hagans 经过大量的实验研究,认为铬化膜具有双层结构,由与基体紧密结合的 $Mg(OH)_2$ 和 $Cr(OH)_3$ 的混合致密层和多孔的 $Cr(OH)_3$ 表层组成,这有利于有机涂层的附着^[17]. Umehara, H^[18]等人发现,经铬酸转化膜预处理后,镁合金表面富含O和Cr的氧化膜与环氧树脂/丙烯酸树脂涂层体系的附着性能最好,且表现出优良的耐蚀性能,耐盐雾时间超过4000 h. 尽管铬酸盐转化处理工艺成熟,性能稳定,转化膜/有机复合涂层防护性能优良,但其缺点是处理液中含毒性高且易致癌的六价铬.因此,铬酸盐处理工艺逐步被取缔.

磷酸盐转化膜是指可溶性的金属二氢磷酸盐(如 $Mn(H_2PO_4)_2$ 、 $Zn(H_2PO_4)_2$ 等)的水溶液与镁基体作用,生成难溶性的磷酸氢盐和磷酸盐的方法.根据磷化膜中的金属元素是否来自基体,可将磷化膜分成磷化膜和伪磷化膜,前者膜层主要含 $Mg_3(PO_4)_2$,而后者除了 $Mg_3(PO_4)_2$,还含其它金属离子的磷酸盐或磷酸氢盐. Li^[19]等通过SEM, XRD等检测方法研究了锌系磷酸转化膜的形成过程,认为镁合金表面存在 α 微阳极和 β 微阴极,微阳极与 H^+ 发生作用生成 H_2 , pH急剧上升,优先在该区形成 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$,同时 Zn^{2+} 与Mg发生置换反应,生成单质Zn;随着反应进行,整个界面处 Mg^{2+} 逐渐富集, pH值升高,不溶性磷酸盐逐渐附着在微阴极区表面形成磷化膜;当整个界面被覆盖后, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 继续长大形成厚片状晶体膜层(图1a). Kwo^[20]等采用高锰酸-磷酸体系在AZ系镁合金上制备的磷化膜,耐蚀性能良好,其腐蚀电位与DOW1铬酸盐转化膜接近, SEM形貌显示膜层表面呈均匀的网状裂纹(图1b). 磷化膜表面形貌主要为层状的晶体结构或网状裂纹结构,具有良好的吸附性能,是镁合金复合涂层良好的预处理膜. 连建设^[21]等在锌系磷酸盐体系中添加了缓蚀剂硝酸铈,并制备了磷化-电泳镁合金复合涂层,结果表明:电泳复合涂层具有良好的结合性能和耐蚀性能,耐中性盐雾测试超过1000 h. 磷化膜的耐蚀、耐磨等性能不如铬酸盐转化膜,且溶液消耗快,对pH敏感,溶液组成和酸度稳定性较差,从而阻碍了磷化工艺的应用.

植酸(肌醇六磷酸酯)是从粮食等作物中提取的天然无毒有机磷酸化合物,它是一种罕见的金属多

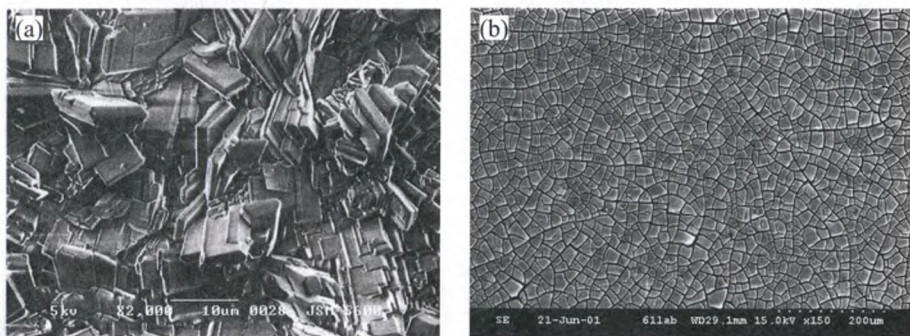


图1 典型磷化膜表面的微观形貌

(a)片状晶体膜层;(b)网状膜层

Fig. 1 Surface morphology of typical phosphate film

(a)flake crystal film;(b)net like film

齿螯合物。当其与金属络合时,易形成多个螯合环,且所形成的络合物稳定性极强。同时,该膜表面富含羟基和磷酸基等有机官能团,这对提高镁合金表面涂装的附着力及耐蚀性具有非常重要的意义。研究^[22]表明:植酸与镁合金络合后,易在其表面形成一层致密的单分子保护膜,能有效地阻止氧气等腐蚀介质与基体接触,从而达到抗腐蚀的目的。崔秀芬等^[23-24]采用SEM,AFM,AES等分析了植酸转化膜的形成过程及对后续有机涂层性能的影响,认为镁合金的植酸转化处理过程是由基体的溶解和转化膜的沉积共同作用的结果,转化膜为基体在水溶液中反应生成的镁离子和铝离子与植酸按照不同方式螯合形成的产物,且镁离子主要与植酸中的羟基发

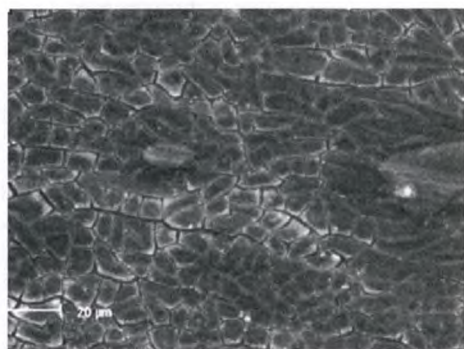


图2 植酸转化膜表面微观形貌

Fig. 2 Surface morphology of phytic acid conversion coating

生螯合反应,形成均匀的网状微裂纹转化膜(图2),与图1(b)形貌类似;后续环氧树脂涂层与转化膜结合良好,优于铬酸转化膜;与未经转化膜的有机涂层相比,耐蚀性能显著改善。经植酸处理后的镁合金表面不仅具有良好的耐蚀性能,而且能与有机涂层有良好的附着。植酸体系具有绿色环保、耐蚀性好、颜色可调、膜层平整及与顶层有机涂层的附着力强等优点,是镁合金转化膜的一个重要研究方向。但它们遇到与铬酸盐类似的问题:处理溶液中含高分子化合物及有机重金属离子,废液较难处理。

上述几种化学转化处理液中,铬酸盐转化膜耐蚀性能优良,与有机涂层形成的复合涂层具备极佳的耐蚀性能,可用于有苛刻耐蚀要求的环境中,但处理液含Cr等重金属离子,废液不易处理、易造成环境污染,已逐渐退出市场。磷化转化膜具有较好的耐蚀性能,其复合涂层的耐蚀性能较基体有机涂

层有显著的提高,可用于一般使用环境,但处理液消耗快、寿命短,溶液组分不易控制。植酸转化膜为有机酸转化膜,不仅能与基材形成螯合物,而且与后续有机涂层结合更佳,复合涂层综合性能优良,可在耐蚀性能要求高的环境下使用,但植酸工艺一般需要重金属离子作为促进剂,易污染环境,且植酸价格偏高,阻碍了其进一步应用。

1.2 阳极氧化法

阳极氧化法是利用电解作用在镁合金表面原位生成一层氧化膜的方法,是一种特殊的化学转化膜,电压一般不超过120 V。根据电解液的pH值可分为酸性氧化液和碱性氧化液两种。典型的代表工艺有DOW17法和HAE法。其中DOW17法的主要成分为磷酸,成膜效果较好,但处理温度高达80℃,且含Cr等重金属的化合物,已逐渐被淘汰。HAE法的主要成分为KOH和Al(OH)₃,室温处理,克服了酸性电解液由于温度高而不稳定的缺点,但Al(OH)₃难溶于水,溶液成分控制困难。此后,AHC公司推出的MAGOXID-COAT阳极氧化法^[25-26]可在弱碱性电解液中形成一种晶态的氧化陶瓷层,该膜呈白色,总厚度最高可达50 μm。与转化膜层相比,其氧化膜的耐磨耐蚀性能好,均匀性、耐热性能及电性能优良,但电解液中含氟离子,不利于废液处理。现代测试方法已经证明,氧化膜具有双层结构,其中内层较薄、致密、电阻高,而外层较厚、疏松多孔、电阻低。为了进一步提高氧化膜的耐蚀性能,阳极氧化后有必要进一步封孔,以阻止或减缓腐蚀介质通过微孔到达基体,封孔方法多为物理方法,包括沸水封闭、水蒸气封孔、铬酸盐封孔及涂装封孔等,其中涂装封孔法工艺简单,价格低廉,且防护效果佳,最为常用。Zhang^[27]等以NaOH, H₃BO₃, Na₂B₄O₇·10H₂O为阳极氧化电解液制备的氧化膜,由与基体粘结性好的致密层和与环氧树脂结合良好的多孔外层组成(图3b),其膜层表面光滑,呈象牙白色,由均匀的、微小的盲孔组成(图3a)。氧化膜的处理电压、处理时间和添加剂对氧化膜结构、耐蚀性有决定性影响,采用优化工艺制备的氧化膜的耐蚀性能优于HAE和DOW17阳极氧化膜。但阳极氧化的膜层生长速率缓慢,导致生产效率不高,影响其产业化。

1.3 微弧氧化法

微弧氧化法是在阳极氧化法的基础上,进一步

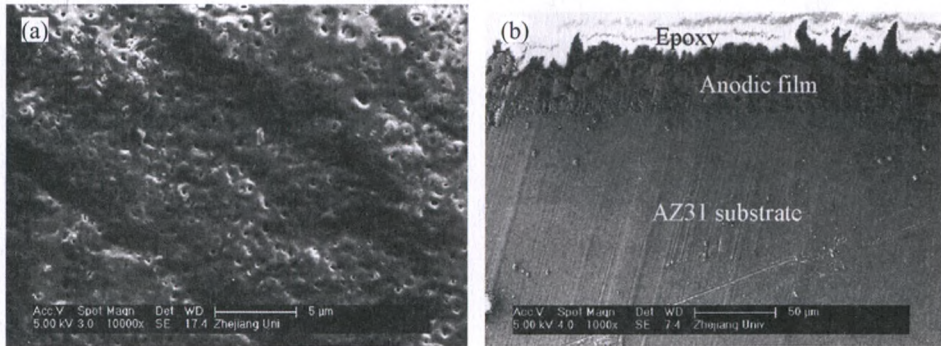


图3 阳极氧化膜微观形貌

(a) 表面形貌 ;(b) 截面形貌

Fig. 3 Morphology of anodic oxide film

(a)surface morphology;(b) cross-section morphology

提高电解电压,所加电压超出了传统的法拉第区域,利用微弧区瞬间的高温烧结作用在镁合金表面原位生成一层陶瓷层的过程.影响氧化膜结构和性能的因素很多,包括电解液组分和浓度、电压、电流密度、处理时间等,其中电解液中的部分组分直接参与了膜层的形成,对氧化膜的抗腐蚀性能有着决定性的影响.因此,氧化膜的组成、结构及性能等也可通过改变电解液的组分而进行调整^[28-30].此外,阳极镁合金表面对电解液中离子的吸附具有选择性,对常见离子的吸附能力由强到弱依次为 SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} ,其中对 SiO_3^{2-} 的吸附能力最强,常作为电解液的基础组分.膜层结构与普通阳极氧化膜相似,但微弧氧化膜的孔隙小、孔隙率低、质地坚硬、分布均匀,具有更高

的耐蚀性和耐磨性.与阳极氧化相比,微弧氧化的工艺简单,对环境污染小.但微弧氧化也遇到与阳极氧化类似的问题,微弧氧化膜在实际应用中需要封孔,以达到减缓腐蚀速率及改善表面不均匀性.时惠英^[3]对微弧氧化膜-电泳复合处理工艺进行优化后,研究了微弧氧化膜层和微弧氧化-电泳复合有机涂层的耐酸耐碱性能,发现在酸性腐蚀条件下,复合涂层的耐酸腐蚀能力远优于微弧氧化膜.宋东福^[11]等通过优化硅酸盐系电解液和电源参数,获得了表面光滑、颜色均匀,呈乳白色的陶瓷氧化膜(图4a).氧化膜由与底层结合良好和与有机涂层附着良好的直径为1~2 μm 的微孔表层组成(图4b),其后续有机硅及环氧树脂复合有机涂层的耐蚀性能远优于微弧氧化膜层及其它预处理后续有机涂层,耐

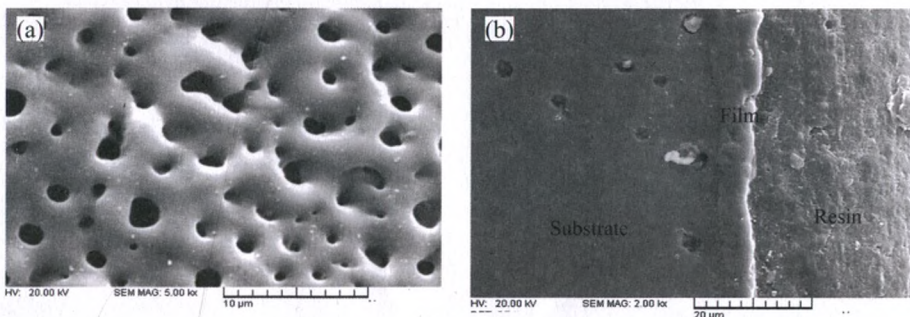


图4 微弧氧化膜的微观形貌

(a) 表面形貌 ;(b) 截面形貌

Fig. 4 Morphology of oxide film by micro-arc oxidation

(a)surface morphology;(b)cross-section morphology

中性盐雾时间超过 1000 h.但微弧氧化工艺对电源要求高、能耗大,成本高,亟待研究低能耗、经济的微弧氧化电源及处理工艺.

2 涂 装

镁合金遇到空气或水等腐蚀介质时,在其表面形成的氧化物/氢氧化物呈碱性,对涂层粘结性和均匀性有破坏作用.因此,要求有机涂层的底漆有良好的耐碱性,而对面漆不仅要求其与底漆有良好的配套性,还要求有良好的抵抗水、氧气等腐蚀介质的能力^[6].因此,工业上常用环氧树脂、丙烯酸、有机硅树脂和聚氨酯作为镁合金有机涂料的主要成膜物质.宋东福^[1]等制备了 12 种复合有机涂层,并研究了涂料种类对复合有机涂层使用性能和经济性能的影响.研究表明,环氧树脂涂料与预处理转化膜的结合力强,疏水性好,耐蚀性能最佳;通过在有机硅树脂涂料中添加纳米陶瓷颗粒可大幅提高复合涂层的光泽度和表层硬度,而耐蚀性稍微降低.

工业上常用的涂装方法有空气喷涂、电泳及静电喷涂等,分别对应溶剂型、水性电泳漆及粉末型等常用涂料类型.空气喷涂适应性强,几乎不受涂料品种和镁合金产品形状的限制,是目前被广泛应用的涂装方法.但涂料中含大量的有机溶剂,易造成环境污染和资源浪费.电泳是利用外加电场使悬浮于电泳液中的颜料和树脂等微粒定向迁移并沉积于电极之一的基底表面的涂装方法.电泳工艺具有水溶性、无毒、易于自动化控制等特点,涂层厚度均匀且对工件形状不敏感,涂装适应性强,其主要缺点是对涂料的要求很高,涂层颜色不易控制.静电喷涂是利用高压静电场使带负电的涂料微粒沿着电场相反的方向定向运动,并将涂料微粒吸附在工件表面的一种喷涂方法.由于涉及的涂料不含溶剂,避免了溶剂对环境的污染,并具有可回收性,是一种环保型涂装技术.其缺点是涂料为粉末固体状,涂层调色换色困难,且难以获得较薄的涂层.

3 展 望

镁合金复合有机涂层综合了两种及两种以上防护涂层的优点,使镁合金制品在苛刻环境下应用成为了可能,是镁合金防护体系中最具潜力的镁合

金防护方法.在目前制备复合有机涂层的方法中,均可以获得耐蚀性能优良的涂层,但工艺的不足也成为阻碍复合有机涂层进一步应用的最大障碍.如:铬酸盐转化膜工艺含铬等有毒元素;磷酸转化膜磷化膜薄而软,且溶液消耗快,不利于工艺监控;植酸转化中也含重金属离子,废液处理困难;阳极氧化工艺成膜速度慢,生产效率低;微弧氧化工艺对电源要求高、能耗大,成本高等.因此,在制备复合有机涂层时除了考虑涂层的防护性能外,还必须考虑工艺的环保性、经济性和高效性.笔者认为,以下几个方面将成为镁合金复合有机涂层的主要发展方向:(1)环境友好型非铬化学转化处理液体系及其稳定性和长效性控制技术的开发;(2)低能耗、经济型微弧氧化电源及低起弧电压电解液技术的开发;(3)环保型、颜料粒子可控的水溶性涂料及涂装技术的开发.

参考文献:

- [1] 翟春泉,曾小勤.镁合金的开发与应用[J].机械工程材料,2001(1):6-10.
- [2] 殷建华.世界镁工业的发展与前景[J].世界有色金属,2005(7):58-66.
- [3] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等.Mg合金的最新发展及应用前景[J].金属学报,2001,37(7):673.
- [4] MAKAR G L, KRUGER J. Corrosion of magnesium[J]. International Materials Reviews, 1993, 38(3):138-153.
- [5] 余刚,刘跃龙,李瑛.Mg合金的腐蚀与防护[J].中国有色金属学报,2002,12(6):1087-1098.
- [6] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys -- a critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002(6): 88-113.
- [7] DOBRZAŃSKI L A, TAŃSKI T, ČÍŽEK L, et al. Structure and properties of magnesium cast alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 192-193(1):567-574.
- [8] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京:科学出版社, 2007: 330.
- [9] 梁春林,刘宜汉,韩变华,等.镁合金表面处理研究现状及发展趋势[J].表面技术,2006,35(6):57-61.
- [10] 张新平,熊守美,沈厚发,等.镁合金表面覆盖层形成方法及相关国家标准[J].材料科学与工艺,2005,13(6):627-632.
- [11] 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,2003,3:33-35.
- [12] 刘元刚,张巍,高谨,等.镁合金微弧氧化-涂装体系的研究[J].北京科技大学学报,2005,27(2):213-217.

- [13] 时惠英,杨巍,蒋百灵,等.AZ31 镁合金微弧-电泳复合膜层制备工艺及其耐蚀性[J].中国腐蚀与防护学报,2008,28(3):155-159.
- [14] 查吉利,龙思远,宋东福.镁合金预处理对其有机涂层耐蚀性的影响[J].材料保护,2010,43(7): 63-65.
- [15] LI D, CHANG Y W, WONG M S, et al. Nano-indentation studies of ultrahigh strength carbon nitride thin films[J]. Appl Phys, 1993, 74: 219-223.
- [16] AREDSIAN M M, BAKER H. ASM specialty handbook — magnesium and magnesium alloy[M]. [S.l.]: ASM International, 1999:137.
- [17] HAGANS P L, HAAS C M. Chromate conversion coating [M]. [S.l.]: ASM International, 1994:405.
- [18] UMEHARA H, TAKAYA H, TSUKUBA I. Corrosion resistance of the die casting AZ91D magnesium alloys with paint finishing[J]. Aluminium, 1999, 75: 634.
- [19] LI G Y, LIAN J S, NIU L Y, et al. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Surf & Coat Technol, 2006, 201(3/4): 1814-1820.
- [20] KWO Z C, TENG S S. Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution [J]. Mater Chemistry & Physics, 2003, 80(1): 191-200.
- [21] 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,2007,28(1):37-40.
- [22] 周和平.植酸在金属表面处理中的应用[J].电镀与涂饰, 2003, 23(2): 23-25.
- [23] CUI X F, LI Q F, LI Y, et al. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2008, 255: 2098-2103.
- [24] 崔秀芳. AZ91D 镁合金植酸转化膜研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009: 89-104.
- [25] KURZE P. Method of producing articles of aluminum, magnesium or titanium with an oxide ceramic layer filled with fluorine polymers: US, 5487825[P]. 1996-01-30.
- [26] KURZE P. Method of producing oxide ceramic layers on barrier layer-forming metals and articles produced by the method: US, 5385662[P]. 1995-01-31.
- [27] ZHANG Z, WU C S, CAO F H, et al. Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solution [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(8): 3893-3898.
- [28] ZHENG H Y, WANG Y K, LI B S, et al. The effects of Na₂WO₄ concentration on the properties of micro-arc oxidation coatings on aluminum alloy[J]. Mater Lett, 2005, 59: 139.
- [29] BLAWERT C, HEITMANN V, DIETZEL W, et al. Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium[J]. Surf Coat Technol, 2005, 200: 68.
- [30] 骆海贺, 蔡启舟, 魏伯康, 等. (NaPO₃)₆ 对 AZ91D 镁合金微弧氧化陶瓷层电化学腐蚀性能的影响[J]. 物理化学学报, 2008, 24(3): 481-486.
- [31] 宋东福. 镁合金主要有有机涂层性能的对比实验研究与技术经济评价[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [32] HILLIS J E. ASM handbook: surface engineering of magnesium alloys (vol.5) [M]. [S.l.]: ASM International, 1994: 819.

Research status and prospects of complex organic coating on magnesium alloy

SONG Dongfu¹, NONG Deng¹, QI Wenjun¹, LONG Siyuan², TAO Jun²

1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. Material Science and Engineering College, Chongqing University, Chongqing 400030, China

Abstract: High activity and poor corrosion resistance of magnesium and its alloys hindered their applications. A complex and organic coating prepared by pretreatment plus painting integrates the advantage of various surface treatment methods, which could yield a good corrosion resistant protective coating for magnesium alloy, and the complex and organic coating is an important research orientation to solve the corrosion problem of magnesium alloy, and has a great application prospect. This paper introduces the preparation principle and present status of several complex organic coatings of magnesium alloy, and proposes their development prospects.

Key word: magnesium alloy; corrosion resistance; complex organic coating; development direction