

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.003

汽车用镁合金的表面改性及耐蚀性能研究

钟志坚^{1*}, 刘超², 李畅³

(1. 清远职业技术学院, 广东 清远 511510; 2. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006;
3. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 采用旋涂法在汽车用镁合金表面制备了4种改性涂层(不含有机改性硅酸盐涂层和有机改性硅酸盐涂层), 对比分析了改性涂层的显微形貌以及在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间后的耐蚀性能。结果表明, 相较镁合金基体, 浸泡前的不含有机改性硅酸盐涂层A试样和浸泡1 d~9 d的涂层试样的腐蚀电位都正移, 腐蚀电流密度明显减小, 涂层A的耐蚀性能明显优于镁合金基体; 4种改性涂层的腐蚀电位都相较镁合金基体发生正向移动, 且有机改性硅酸盐涂层(涂层B、涂层C和涂层D)的腐蚀电位都比涂层A更正、腐蚀电流密度相较涂层A更小, 腐蚀电流密度从小至大顺序为: 涂层C<涂层D<涂层B<涂层A<基体。随着浸泡时间的延长, 4种改性涂层的腐蚀电流密度都在增加, 但相同浸泡时间下, 涂层B和涂层C的腐蚀倾向相比涂层A更小、腐蚀速率相比涂层A较慢, 且涂层C(KH-570/BTMSE=3/2)具有最佳的耐蚀性能。

关键词: 汽车; AZ31B 镁合金; 涂层; 浸泡; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

Study on surface modification and corrosion resistance of magnesium alloy for automobile

Zhong Zhijian^{1*}, Liu Chao², Li Chang³

(1. Qingyuan Vocational and Technical College, Qingyuan 511510, China; 2. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Four modified coatings (excluding organic modified silicate coatings and organic modified silicate coatings) were prepared on the surface of magnesium alloy for automotive using spin coating method. The microstructure of the modified coatings and their corrosion resistance after immersion in 3.5%NaCl solution for different times were compared and analyzed. The results showed that the corrosion potential of the coating A sample before immersion and the coating sample soaked for 1-9 days both shifted in a positive direction compared to the magnesium alloy matrix, resulting in a significant decrease in corrosion current density. The corrosion resistance of coating A was significantly better than that of the magnesium alloy matrix; The corrosion potential of the four modified coatings shows a positive shift compared to the magnesium alloy substrate, and the corrosion potential of organic modified silicate coatings (coating B, coating C, and coating D) is corrected compared to coating A. The corrosion current density is smaller than that of coating A. The order of corrosion current density from low to high is: coating C<coating D<coating B<coating A<substrate. As the soaking time prolongs,

收稿日期: 2023-09-21

修回日期: 2023-10-28

作者简介: 钟志坚(1973—), 男, 本科, 讲师, 研究方向: 汽车材料, email: zhj148@126.com

基金项目: 广东省科技厅科技攻关项目(22GD02210019)

the corrosion current density of the four modified coatings increases. However, under the same soaking time, the corrosion tendency of coating B and coating C is smaller than that of coating A, and the corrosion rate is slower than that of coating A. Moreover, coating C (KH-570/BTMSE=3/2) has the best corrosion resistance.

Keywords: automobiles; AZ31B magnesium alloy; coating; soaking; corrosion resistance

AZ31B 镁合金由于具有密度低、比强度高、良好的弯曲性能、较高的韧性和抗阻尼性能等,在汽车、电子等行业有着广泛应用^[1],尤其是随着汽车轻量化的发展,用镁合金制作的汽车零部件(轮毂、发动机、车身等)也逐渐增多,这为镁合金带来巨大发展机遇的同时也对镁合金的使用性能提出了更高的要求^[2],如汽车用镁合金除需要具备良好的强韧性外,还需要具有良好的耐腐蚀性能^[3-5]。而镁合金的耐腐蚀性较差,一直是制约其更广泛应用的瓶颈,较为可行的方法是对镁合金进行表面改性处理^[6],以在不改变原有镁合金基体的固有物性外,进一步提升其耐腐蚀性能。虽然目前对镁合金进行表面改性方面的报道较多,如表面激光处理、表面化学镀等^[7-9],但是这些改性层的研究主要集中在无机涂层,而关于在镁合金表面制备有机改性涂层方面的报道较少。本文以化学结构相对比较对称、通过脱水缩聚获得更多交联点的 KH-570 硅烷偶联剂和 1,2-双三甲氧基硅基乙烷(BTMSE)硅烷偶联剂为原料,采用旋涂法在镁合金表面制备 4 种改性涂层,对比分析了镁合金基体和 4 种改性层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的显微形貌和耐蚀性能,以期优化改性层的制备工艺并推动有机改性涂层在汽车用镁合金中的应用。

1 材料与方法

1.1 材料与方法

汽车用 AZ31B 镁合金的主要元素化学成分(质量分数, wt.%) 为 3.08Al、0.86Zn、0.48Mn、0.011Si、0.001Fe、0.001Cu、0.0006Ni,余量为 Mg。改性剂为 2.0 dl/g 的聚三亚甲基碳酸酯-聚乳酸(共聚物 P(TMC-DLLA)),其中 TMC/DLLA=70/30),KH-570 硅烷偶联剂($C_{10}H_{20}O_5Si$)和 1,2-双三甲氧基硅基乙烷(BTMSE)硅烷偶联剂($C_8H_{22}O_6Si_2$)。

1.2 试样制备

采用线切割的方法加工 20 mm×20 mm×4 mm

镁合金试样,环氧树脂镶嵌后采用砂纸逐级打磨、金刚石研磨膏抛光、去离子水清洗和无水乙醇超声清洗后吹干备用。采用旋涂法在镁合金试样表面制备了 4 种改性涂层:(1)不含有机改性硅酸盐涂层,将 2.0 dl/g 的聚三亚甲基碳酸酯-聚乳酸溶解在四氢呋喃(THF)中,制备成质量分数 6% 的聚合物溶液,采用旋涂法在均胶机上制备涂层,然后置于 48 °C 烘箱中干燥 36 h,得到涂层 A;(2)有机改性硅酸盐涂层,采用溶胶-凝胶法将 x 摩尔比的 KH-570/BTMSE 混合均匀,加入乙酸调节 pH 至 5,加热至 42 °C 并搅拌 60 min,然后继续升温至 75 °C,搅拌 120 min,空冷至室温并静置 48 h。在均胶机上采用旋涂法在涂层 A 试样上制备有机改性硅酸盐涂层(复合涂层),然后置于烘箱中进行 48 °C/15 min+75 °C/30 min+120 °C/60 min 的热固化处理,得到有机改性硅酸盐涂层,其中 $x=2:1$ 、 $3:2$ 和 $4:1$ 的涂层分别命名为涂层 B、涂层 C 和涂层 D。

预先配置 3.5% NaCl 溶液,分别将经过预处理的镁合金基体和涂层试样置于 3.5% NaCl 溶液中浸泡,每 3 d 换一次溶液,浸泡完成后用去离子水清洗和酒精超声清洗,吹干备用。

1.3 测试与表征

采用 S-3400 型扫描电子显微镜对涂层试样的显微形貌进行观察;极化曲线和电化学阻抗谱测试采用 Reference 600 型电化学工作站进行测试,测试温度为室温,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,标准三电极体系的工作电极为被测试样、铂片和饱和甘汞分别为辅助电极和参比电极^[10],扫描速率为 1 mV/s,测试频率为 0.01 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 不含有机改性硅酸盐涂层

图 1 为涂层 A 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的显微形貌。浸泡前的涂层表面较为平整致密(图 1(a)),未见异常裂纹或者微孔缺陷存在;

当浸泡时间为 3 d 时,涂层表面可见鼓包,局部破裂产生微孔,这可能与浸泡过程中溶液透过涂层与基体接触并产生氢气而聚集在涂层与基体之间有关^[11];延长浸泡时间至 6 d 时,涂层表面可见大面积

的剥落,这主要与浸泡时间延长使得气体聚集程度增加并在鼓包处破裂有关^[12];当浸泡时间延长至 9 d 时,剥落的涂层处已经发生明显腐蚀,局部可见腐蚀产物覆盖层。

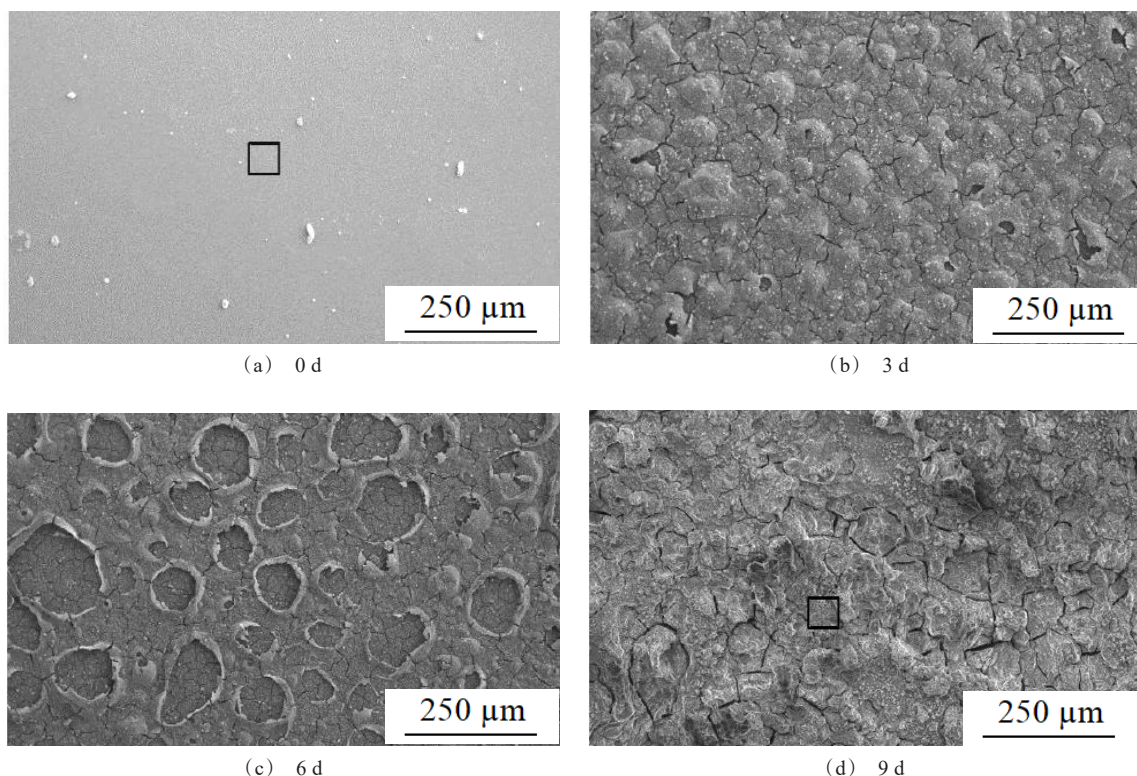


图 1 涂层 A 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的显微形貌

Fig.1 Microscopic morphology of coating A sample soaked in 3.5% NaCl for different times

图 2 为镁合金基体和浸泡不同时间后涂层 A 的极化曲线,浸泡溶液为 3.5% NaCl 溶液,浸泡时间为 1 d、3 d、6 d 和 9 d,表 1 中列出了相应的电化学参数。镁合金基体的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})分别为 -1.61 V 和 4.29×10^{-6} A/cm²;浸泡前涂层 A 试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -1.57 V 和 3.06×10^{-8} A/cm²。相较镁合金基体,浸泡前的涂层 A 试样和浸泡 1 d~9 d 的涂层试样的腐蚀电位都正移,腐蚀电流密度明显减小。腐蚀电位正向移动表明材料的腐蚀倾向减小,而腐蚀电流密度减小则表明腐蚀速率变小^[13-15],可见涂层 A 的耐腐蚀性能明显优于镁合金基体;随着浸泡时间延长,涂层 A 试样的腐蚀电流密度逐渐增大,浸泡 9 d 后的腐蚀电流密度仍然小于镁合金基体,表明浸泡 0 d~9 d 的涂层试样仍然具有优于镁合金基体的耐蚀性。

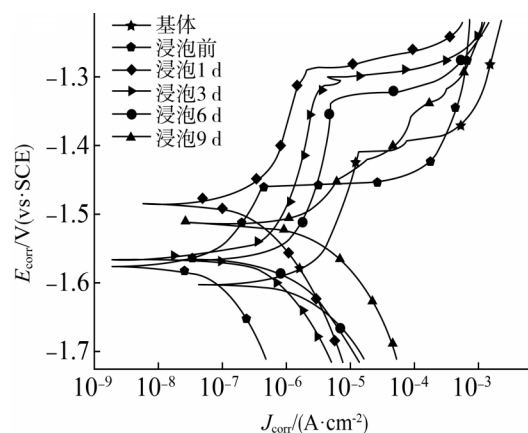


图 2 镁合金基体和浸泡不同时间后涂层 A 试样的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of magnesium alloy substrate and coating A sample after soaking for different times

图3为镁合金基体和浸泡不同时间后涂层A的电化学阻抗谱。对比分析可知,涂层A浸泡0 d~9 d试样的容抗弧半径都明显大于镁合金基体试样;对电荷转移电阻的拟合结果可知,镁合金基体试样的电荷转移电阻为 $3.60 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$,而涂层A在浸泡0 d~9 d后的电荷转移电阻都高于镁合金基体,且电

荷转移电阻从大至小顺序为:0 d>1 d>3 d>6 d>9 d>基体。这主要是因为表面涂层可以抑制电解质溶液对基体材料的腐蚀^[16],而随着浸泡时间延长,涂层A的表面发生局部破损,对基体的保护作用减弱^[17-18],电荷转移电阻会减小,涂层A试样的耐腐蚀性能降低。电化学阻抗谱的测试结果与极化曲线相吻合。

表1 镁合金基体和浸泡不同时间后涂层A的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters of magnesium alloy substrate and coating A after soaking for different times

参数	基体	涂层A				
		0 d	1 d	3 d	6 d	9 d
$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	-1.61	-1.57	-1.48	-1.56	-1.55	-1.51
$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	4.29×10^{-6}	3.06×10^{-8}	1.83×10^{-7}	3.07×10^{-7}	4.36×10^{-7}	1.14×10^{-6}

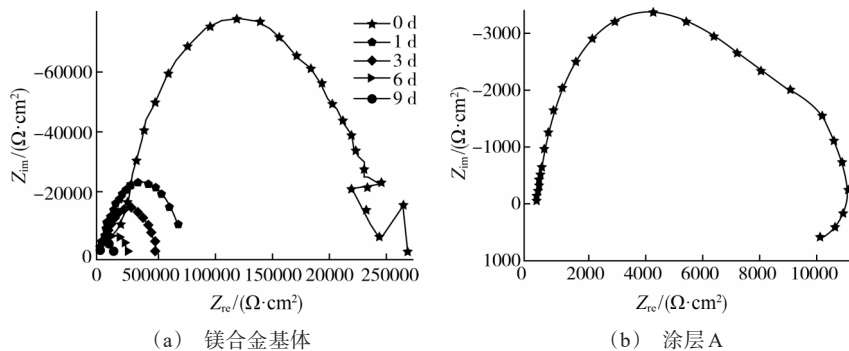


图3 镁合金基体和浸泡不同时间后涂层A的电化学阻抗谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectra of magnesium alloy substrate and coating A after soaking for different times

2.2 有机改性硅酸盐涂层

图4为镁合金基体与涂层试样的极化曲线,表2为相应的电化学参数拟合结果。

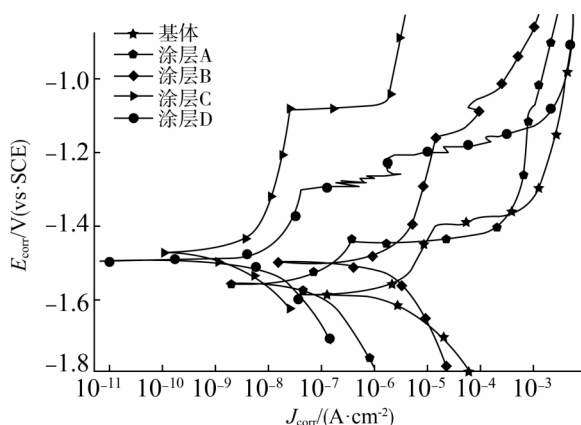


图4 镁合金基体与涂层试样的极化曲线

Fig.4 Polarization curve of magnesium alloy substrate and coating sample

对比分析可知,4种改性涂层的腐蚀电位都相较镁合金基体发生正向移动,且有机改性硅酸盐涂层(涂层B、涂层C和涂层D)的腐蚀电位都相较涂层A更正、腐蚀电流密度相较涂层A更小,腐蚀电流密度从小至大顺序为:涂层C<涂层D<涂层B<涂层A<基体。可见,4种改性涂层的耐腐蚀性能都由于镁合金基体,且耐腐蚀性由高至低顺序为:涂层C>涂层D>涂层B>涂层A>基体。

进一步对4种改性涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的试样进行电化学性能测试,其中,涂层A试样由于浸泡9 d后发生了较为严重腐蚀,所以只选择浸泡时间1 d~9 d的试样。图5为浸泡不同时间后镁合金表面改性涂层的极化曲线,表3列出了相应的极化曲线拟合结果。

对于涂层A试样,随着浸泡时间从1 d延长至9 d,腐蚀电位逐渐负移,腐蚀电流密度逐渐从

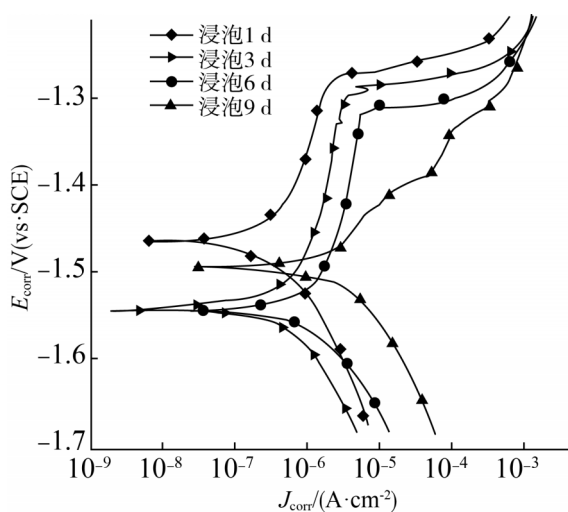
表 2 镁合金基体与涂层试样的电化学参数

Tab.2 Electrochemical parameters of magnesium alloy substrate and coating samples

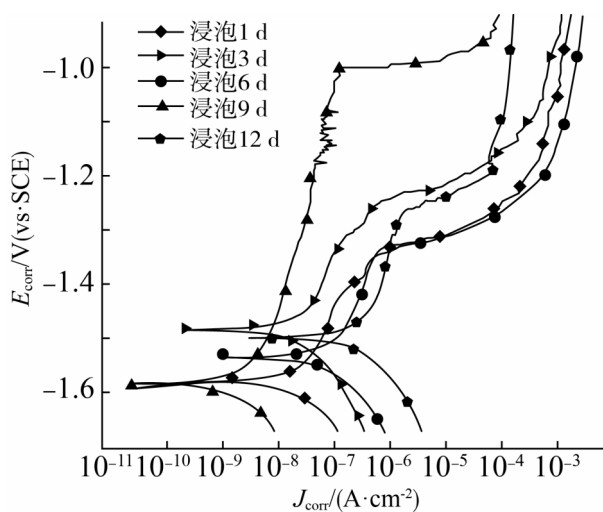
试样	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
基体	-1.61	4.29×10^{-6}
涂层 A	-1.57	3.06×10^{-8}
涂层 B	-1.51	2.08×10^{-8}
涂层 C	-1.49	2.37×10^{-9}
涂层 D	-1.51	1.27×10^{-8}

$1.83\times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 增加至 $11.42\times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。对于有机改性硅酸盐涂层(涂层 B、涂层 C 和涂层 D)试样,随着浸泡时间从 1 d 延长至 9 d,腐蚀电位整体呈现负

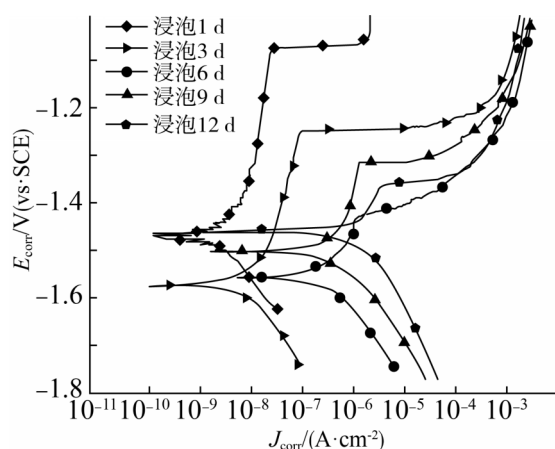
向移动趋势,腐蚀电流密度增大;在相同浸泡时间下,涂层 C 的腐蚀电流密度最小,其次为涂层 B,而涂层 D 的腐蚀电流密度最大。由此可见,随着浸泡时间的延长,4 种改性涂层的腐蚀电流密度都在增加,耐腐蚀性能降低;但是相同浸泡时间下,涂层 B 和涂层 C 的腐蚀倾向相对涂层 A 更小、腐蚀速率相对涂层 A 较慢,且涂层 C(KH-570/BTMSE=3:2)具有最佳的耐蚀性能,这主要与涂层中两种前驱的摩尔比较为适宜,有助于基体与涂层形成良好结合,有效的阻挡了电解质溶液的渗透,更为有效保护镁合金基体有关。



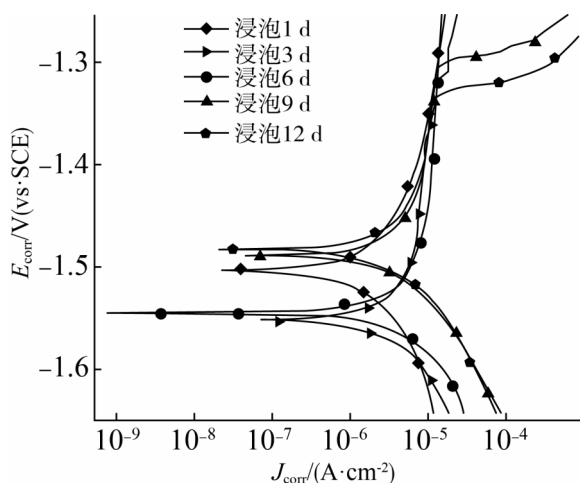
(a) 涂层 A



(b) 涂层 B



(c) 涂层 C



(d) 涂层 D

图 5 浸泡不同时间后镁合金表面改性涂层的极化曲线

Fig.5 Polarization curve of modified coating on magnesium alloy surface after soaking for different times

表3 浸泡不同时间后镁合金表面改性涂层的极化曲线的电化学参数拟合结果

Tab.3 Electrochemical parameter fitting results of polarization curves of modified coatings on magnesium alloy surfaces after soaking for different times

涂层	电化学参数	浸泡时间/d				
		1	3	6	9	12
涂层A	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	-1.48	-1.56	-1.55	-1.51	—
	$J_{\text{corr}}/10^{-7}(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	1.83	3.07	4.36	11.42	—
涂层B	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	-1.59	-1.49	-1.55	-1.60	-1.50
	$J_{\text{corr}}/10^{-8}(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	2.08	2.99	24.72	30.41	85.64
涂层C	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	-1.49	-1.59	-1.57	-1.52	-1.47
	$J_{\text{corr}}/10^{-8}(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	0.23	0.63	6.28	8.25	32.51
涂层D	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	-1.51	-1.56	-1.55	-1.50	-1.49
	$J_{\text{corr}}/10^{-6}(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	1.27	4.53	4.62	5.41	4.33

表4为镁合金基体与表面涂层的电化学参数,分别列出了镁合金基体、涂层C和相关文献中PLLA涂层和MgZnMn-PLC涂层的腐蚀电位和腐蚀电流密度拟合结果。可见,涂层C以及文献报道的PLLA涂层^[19]和MgZnMn-PLC涂层^[20]的腐蚀电

位都相较镁合金基体正向移动,而腐蚀电流密度都相对较小,且本文制备的涂层C的腐蚀电流密度最小,具有良好的耐腐蚀性能和应用前景,有望在汽车用镁合金的表面改性中应用。

表4 镁合金基体与表面涂层的电化学参数

Tab.4 Electrochemical parameters of magnesium alloy substrate and surface coating

试样	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
基体	-1.61	4.29×10^{-6}
涂层C	-1.49	2.37×10^{-9}
PLLA涂层 ^[19]	-1.56	2.26×10^{-7}
MgZnMn-PLC涂层 ^[20]	-1.60	1.74×10^{-6}

3 结论

(1)相较镁合金基体,浸泡前的涂层A试样和浸泡1 d~9 d的涂层试样的腐蚀电位都正移,腐蚀电流密度明显减小,可见涂层A的耐腐蚀性能明显优于镁合金基体;随着浸泡时间延长,涂层A试样的腐蚀电流密度逐渐增大,浸泡9 d后的腐蚀电流密度仍然小于镁合金基体,表明浸泡1 d~9 d的涂层试样仍然具有优于镁合金基体的耐蚀性。

(2)4种改性涂层的腐蚀电位都相较镁合金基体发生正向移动,且有机改性硅酸盐涂层(涂层B、涂层C和涂层D)的腐蚀电位都相较涂层A更正、腐蚀电流密度相较涂层A更小,且腐蚀电流密度从小至大顺序为:涂层C<涂层D<涂层B<涂层A<基体。

(3)随着浸泡时间的延长,4种改性涂层的腐蚀电流密度都在增加,耐腐蚀性能降低;但是相同浸泡时间下,涂层B和涂层C的腐蚀倾向相对涂层A更

小、腐蚀速率相对涂层A较慢,且涂层C(KH-570/BTMSE=3:2)具有最佳的耐蚀性能。

(4)本文制备的涂层C在防腐性能上优于文献报道的PLLA涂层和MgZnMn-PLC涂层

参考文献

- [1] 李光霁,刘新玲.汽车轻量化技术的研究现状综述[J].材料科学与工艺,2020,28(5):47-61.
- [2] 张奇,马勤.镁铝合金表面处理技术的研究进展[J].电镀与精饰,2021,43(6):41-49.
- [3] 刘璐超,娄丽.镁合金的表面处理[J].材料开发与应用,2022,37(1):98-102.
- [4] 邓迎诚,秦卫华,王飞,等.镁合金在大气环境中腐蚀行为及表面处理技术的研究进展[J].机械工程材料,2023,47(3):1-6.
- [5] 姜蕊,吴晓鸣.铸造镁合金表面处理现状及发展趋势[J].铸造,2020,69(10):1044-1047.
- [6] 林锐,刘朝辉,王飞,等.镁合金表面改性技术现状研

- 究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 124-131.
- [7] 齐左飞, 吴志生, 陈金秋, 等. 镁合金表面耐蚀涂层现状及发展趋势[J]. 热加工工艺, 2021, 50(20): 1-6.
- [8] 何效凯, 黄震, 高萌, 等. 镁合金复合有机防护涂层的研制[J]. 涂层与防护, 2019, 40(12): 33-37.
- [9] Zhu J Y, Jia C X, Duan Y Z. Study on corrosion resistance of alkali-heat modified magnesium alloy surface [J]. *Metals and Materials International*, 2022, 29(6): 1638-1651.
- [10] 和豪涛, 王晨, 李金辉, 等. 汽车用 AZ91 镁合金的表面激光改性研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(5): 41-50.
- [11] Ji Y, Hou M D, Zhang J, et al. Surface modification of WE43 magnesium alloys with dopamine hydrochloride modified GelMA coatings[J]. *Coatings*, 2022, 12(8): 1074-1082.
- [12] 崔反东, 高小丽, 冯宇琴. AZ91D 镁合金电镀 Al-Zn 复合镀层及耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(3): 12-17.
- [13] Zou Z, Xu M Z, Ma L M, et al. Corrosion resistance of multistep doped graphene oxide/lanthanum-based/silane composite coatings on the magnesium alloys[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2023, 59(3): 524-532.
- [14] 汪紫薇, 周勇, 陈钊江, 等. 镁合金表面硅烷转化膜与阳极氧化膜的协同防护性能[J]. 材料保护, 2020, 53(2): 83-87.
- [15] Lin S P, Nie Z R, Huang H, et al. Annealing behavior of a modified 5083 aluminum alloy[J]. *Materials & Design*, 2010, 31(3): 1607-1612.
- [16] Liu R J, Xu D, Liu Y, et al. Enhanced corrosion protection for MAO coating on magnesium alloy by the synergism of LDH doping with deposition of 8HQ inhibitor film[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(18): 30039-30048.
- [17] 黄志凤, 雍奇文, 房蕊, 等. AZ31 镁合金表面超疏水耐蚀镍基复合涂层[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(4): 755-764.
- [18] Chen L, Zheng Z Z, Han J L, et al. Improving the corrosion resistance of electrodeposited HA coating on magnesium alloy using phytic acid treatment[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2023, 97(8): 1806-1815.
- [19] 王伟. AZ31B 镁合金表面复合涂层的制备及腐蚀防护性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2017.
- [20] Wang J, He Y, Maitz M F, et al. A surface-eroding poly(1, 3-trimethylene carbonate) coating for fully biodegradable magnesium-based stent applications: Toward better biofunction, biodegradation and biocompatibility[J]. *Acta Biomaterialia*. 2013, 9(10): 8678-8689.