Si0₂对镁合金阴极电泳涂层耐磨性的影响

(注:题名应为反映论文中最重要特定内容的短语,要求准确、简明,应避免使用大而空的题名,最好不用"…的研究"、"…的 意义"、"…的发现"、"…的特征"等词,通常不超过20个字。)

李飞1,张一明2*

(1.广西大学 a.省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室 b.资源环境与 材料学院, 南宁 530004; 2.南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:目的 提高镁合金有机涂层的耐磨性能。方法 用KH450硅烷改性SiO2粉体,并充分分散于电泳漆中。用KH460硅烷预处 理镁合金表面,并阴极电泳复合涂层。通过铅笔硬度测试、摩擦磨损实验、画圈附着力测试、NMP(N甲基吡咯烷酮)试验和Machu 试验,分别评价阴极申泳涂层的硬度、耐磨性能、附着力、抗NMP溶胀性能和耐蚀性,并通过扫描电子显微镜和光学显微镜对磨 痕形貌进行分析。结果在镁合金用KH460预处理的前提下,添加SiO2粉体使涂层硬度由4H上升为5H,同时也提高了涂层的耐蚀 性,并且涂层的附着力保持为1级,抗NMP溶胀性能仍>120h。在预处理镁合金基体上制得的原漆涂层和添加纳米SiO2的涂层耐磨 性较好, 磨痕深度与涂层厚度的比值分别为0.47和0.475, 摩擦系数均低于0.4: 在未预处理镁合金基体上制备的原漆涂层和在预处 理镁合金基体上制备的添加微米SiO2的涂层耐磨性较差,磨痕深度与涂层厚度的比值分别为0.665和0.673,摩擦系数均大于0.7。四 种涂层磨损破坏的机制主要为疲劳破坏。<mark>结论</mark> SiO₂粉体的加入可以有效提高涂层的耐蚀性和铅笔硬度,同时不降低涂层的附着力 和抗NMP溶胀性能。用硅烷对镁合金进行预处理,向电泳漆中添加硅烷处理的纳米SiO2,可有效提高阴极电泳涂层的耐磨性。 关键词: 镁 合金; 阴极电泳涂层; Si0₂; 硅烷改性; 耐磨性; 磨损机制

中图分类号: TG147 **文献标识码**: A

Effect of SiO2 on the Abrasion Resistance of E-coatings on Magnesium Alloy LI Fei¹, ZHANG Yiming^{2*}

(1. a. State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures, b. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hunan Hengyang 421001, China)

ABSTRACT: To improve the abrasion resistance of organic coating on magnesium alloys, in this paper, SiO2 powders were modified with KH450 silane and dispersed in electrophoretic paint. The surface of magnesium alloys was modified by KH460 silane, and then composite cathode electrophoresis coatings were prepared on it. pencil hardness test, friction and wear test, circle adhesion method, NMP (n methyl pyrrolidone) test and Machu test were taken to value the hardness, wear resistance, adhesion, anti-swelling properties of NMP and corrosion resistance of electrophoresis cathode coatings, respectively. Their morphologies were studied by SEM and Optical microscopy (OM). The pencil hardness of the coating, which was prepared on the magnesium alloy modified with KH460, was improved from 4H to 5H by adding SiO2 powders and the corrosion resistance also be increased too. And their adhesion and anti-swelling properties of NMP were still kept at 1 class and >120 h respectively. The original coating and the coating containing Nano SiO2 powder, both prepared on the magnesium alloy modified with KH460, had good wear resistance, and their ratios of wear scar depth and coating thickness were 0.47 and 0.475 respectively, their friction coefficients were lower than 0.4; the coating prepared directly on magnesium alloy and the coating containing Micron SiO2 powder prepared on the magnesium alloy modified with KH460 had poor wear resistance, and their ratios of wear scar depth and coating thickness were 0.665 and 0.673 respectively, friction coefficients of them is higher than 0.7. The mainly wear failure mechanism of the four coating be fatigue failure. the addition of SiO2 powder can improve the corrosion resistance and pencil hardness of coatings effectively, and did not decrease adhesion and anti-swelling properties of NMP. The pretreatment of magnesium alloy with silane and the addition of Nano SiO2 in the electrophoretic paint can improve the wear resistance of coating.

收稿日期: 2015-03-21; 修订日期: 2015-04-15

Received: 2015-03-21; Revised: 2015-04-15

基金项目:"十二五"科技支撑计划项目(2011BAK10B05, 2012BAD29B05);质监总局公益项目(2011IK260)

Fund: "Twelfth Five-Year" Science and Technology Support Program(2011BAK10B05, 2012BAD29B05) and the Public Welfare Project of the State Administration of Quality Supervision(2011IK260) 作者简介:XXX (1991—),男,上海人,硕士研究生,主要研究方向为表面工程。

Biography:XXX (1991-), Male, from Shanghai, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: XXX(1965一),男,北京人,博士,教授,主要研究方向为再制造工程。

批注 [Y1]:初投稿不出现作者及著作权单位(包括中英文
及作者介绍),以便盲审;通信作者右上角标*
批注 [M2]: (同一单位不同二级单位,按a、b、c等字母
依次编号,中文部分各二级单位用空格隔开,英文部分用
","隔开;单位所在地不是省会,则需要加省份名)

批注 [A3]: (注: "目的、方法、结果、结论"这8个字必 须保留,摘要文字400字以上,要求有主要数据。)

批注 [A4]: (注: 在中英文摘要下面标引6~8个关键词, 以提高您文章二次检索的概率,用";"分隔。)

批注 [Y5]: 姓全部大写,名首字母大写,名中间不需要连 字符

批注 [A6]: 不少于 500 词, 需比中文更详细。

Corresponding author: XXX(1965-), Male, from Beijing, Doctor, Professor, Research focus: remanufacturing engineering. (注:第一作者为学生的必须有通信作者。) *通信作者(Corresponding author)

KEY WORDS:magnesium alloy, cathodic electrophoretic coating, SiO2, Silane modification, wear resistance wear mechanism

在常用金属结构材料中,镁合金的耐蚀性较差,常需进行耐蚀防护处理,如有机涂层、微弧氧化和稀土转化膜¹⁻³等,其中最 常用的是有机涂层防护处理。该方法具有操作简便、成本低、环保、涂层耐蚀性强等优点¹⁴,但涂层耐磨性较差,在使用过程中, 镁合金部件与其他物品发生摩擦、磕碰,都会对有机涂层造成损伤,这既影响了美观,也影响了胰层的防护性能。

向有机涂层中加入无机颗粒,如碳纳米管、玻璃纤维及Al₂O₃, TiO₂, SiO₂等^[5-10],可以有效提高其耐磨性。Zhang等^[11]在聚合物涂层中加入纳米SiO₂,结果表明,加入填料后,涂层的耐磨性得到有效提高,并且他们发现,填料与基体的界面对涂层的耐磨性 具有重要的影响。Kang等^[12]将SiO₂加入到环氧树脂涂层中,发现纳米填料的加入提高了涂层的粗糙度,并且加入一定量表面环氧改 性的SiO₂填料可以降低涂层的摩擦系数和磨损速率。由此可见,对填料进行表面改性,提高填料与基体的匹配性,是提高复合涂层 耐磨性的有效方法。

对填料进行表面改性的方法有很多^[11,13-14]。硅烷偶联剂是一种广泛应用的材料表面改性剂^[15],它与有机材料和无机材料均有良好的兼容性,可以有效改善填料与树脂之间的润湿性,从而提高材料的力学性能和耐蚀性能^[16],但硅烷改性有机无机复合涂层的耐蚀耐磨性方面的研究尚不多见。文中在镁合金基体上制备了硅烷改性SiO2粉体复合阴极电泳涂层,并对其耐磨耐蚀性能进行研究。

1试验

1.1 涂层制备

所用变形镁合金AZ31B的化学成分(以质量分数计)为: Si 0.021%, Fe 0.001 5%, Cu 0.001 1%, Mn 0.4%, Al 2.91%, Zn 0.85%, Ni 0.000 84%, Mg余量。镁合金的前处理流程为: 60 ℃洗衣粉溶液中浸泡40 min→水清洗干净→砂纸打磨至2000号→酒精中洗净→ 晾干备用。

纳米及微米SiO2粉体购于南京海泰纳米有限公司,纳米粉体粒度为20~40 nm,微米粉体粒度为5~6 μm。硅烷采用γ-氨丙基甲基 二乙氧基硅烷(KH460)和γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH450),购于南京能德化工有限公司。将硅烷和去离子水配制成2%(体 积分数)的硅烷溶液,其中KH460硅烷溶液用于处理镁合金,KH450硅烷溶液用于处理粉体。电泳漆为西南技术工程研究所涂料工 厂生产的E11-93环氧树脂改性聚氨酯电泳漆。

样品制备步骤如下:1)将镁合金在KH460硅烷溶液中浸泡40 s,取出后用滤纸除去镁合金底部的液体,放入100℃热处理炉中 固化40 min:2)将KH450硅烷溶液与SiO2粉体混合,球磨2 h使其均匀分散,抽滤后,在100℃烘烤40 min,获得KH450改性粉体; 3)将KH450改性粉体加入到电泳漆中,球磨混合1 h,粉体的加入量为25 g/L;4)将硅烷处理的镁合金试样放入电泳槽进行阴极电 泳,电泳电压为120 V,电泳时间为150 s,槽液温度为28~32 ℃。实验中制备了四种涂层,见表1。

1.2 性能测试及组织观察

1)采用UMT摩擦磨损测试系统测试四种涂层的耐磨性能。取完整样品,在中间沿宽度方向以直线往复式进行摩擦磨损测试, 相关测试参数如下:滚球为直径2 mm的GCr15钢,摩擦速度15 mm/s,载荷5 N,测试时间10 min。用蔡司EVO18扫描电镜、数码相 机、奥林巴斯BX53光学显微镜对涂层及其摩擦磨损后的磨痕进行观察,并用扫描电镜附带的EDS能谱仪分析元素和成分。

2)采用NMP试剂测试涂层的抗有机溶剂溶胀能力。将样品冲成直径为13 mm的圆片,浸泡于NMP液中,水浴温度为60 ℃。每隔一段时间观察并拍照。

3)通过Machu实验对涂层的耐蚀性进行评价,所用腐蚀介质为5%NaCl+0.6%H2O2(均为质量分数)溶液。先对样品进行封边 处理,用工具刀在涂层表面矩形对角线上刻划两条深达基体的划痕,划痕长度为4 cm,再在37 ℃下浸泡24 h,之后更新腐蚀溶液, 再浸泡24 h。取出试样,用胶带沿划痕剥离涂层,观察涂层脱落程度。

4) 参照GB/T 6739—2006《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》测试电泳涂层的铅笔硬度。参照GB/T 1720—1979《漆膜附着 力测定法》,采用QFZ型漆膜附着力试验仪(中国天津材料试验机厂)测试电泳涂层的附着力。参照GB/T 1764—1989《漆膜厚度 的测定》,使用QNIX 4500 V3膜层测厚仪(德国)测试电泳涂层的厚度。

2 结果及分析

2.1 硅烷改性SiO2粉体对涂层基本性能参数的影响

四种阴极电泳涂层的性能测试结果见表2。由表2数据可知,与未加入SiO2粉体的涂层相比,加入粉体的涂层厚度有所增加,硬 度提高。E-coating涂层在附着力测试中剥落较多,为2级,在NMP试剂中浸泡30分钟就完全剥落;而其他经硅烷处理的三种涂层结 合力均为1级,抗NMP溶胀性能都大于120h;这说明采用KH460硅烷对镁合金基体进行表面改性,可以有效改善涂层与基体的界面 结合。

从以上分析可知,粉体的加入使得涂层的厚度略有增加,硬度提高,且不降低涂层的结合力和抗NMP溶胀性能。这可能是因为硅烷可以有效改善无机填料与有机基体之间的界面匹配¹⁴¹,使得基体与SiO2粉体之间形成良好的界面结合。

批注[A7]:为保证论文的丰富性和可读性,正文内容需保证 3500 字以上(不包括摘要和参考文献)。分析需深入

批注[M8]:中文参考文献为单个作者,直接写中文姓名, 序号标在名字后右上方,如<mark>张英¹¹</mark>;两位以上作者时,只 写一作姓名+等,等后右上方标序号,如<mark>汤晓东等¹¹²</mark>;英 文参考文献标注方法同中文,区别在于只写作者姓,且只 有首字母大写,其余字母小写,如参考文献为ZHANG J, 正文引用时写作 Zhang ^{等111}

批注 [A9]: 引言需简述当前本行业领域的研究进展, 应总 结前人科研成果所作出的贡献、影响、优点与不足, 并说 明己取得的研究成果是否存在一些普遍性规律。同时提出 本文研究的先进性、创新性等等。

批注 [M10]: 大于 999 的整数和多于 3 位数的小数,均宜 采用三位分节法分节

批注 [M11]: 数字和单位之间需要空一格

2.2 硅烷改性SiO2粉体对涂层耐蚀性的影响

采用Machu加速腐蚀试验对四种涂层的腐蚀防护性能进行评价,图1为48 h Machu试验后试样的表面形貌。可以看出,E-coating 表面涂层大面积脱落,KH460+E-coating表面的涂层相对完整,没有严重剥落现象,但在划痕边缘和交叉处发生了严重腐蚀。Micron SiO₂/E-coating和Nano SiO₂/E-coating也在划痕边缘有腐蚀发生,但腐蚀程度都较KH460+E-coating样品轻微。Behzadnasab¹⁷¹等在环 氧树脂涂层中加入一定量的硅烷改性ZrO₂,涂层的耐蚀性得到明显提高,本实验在电泳涂层中加入硅烷改性的SiO₂也起到了提高抗 腐蚀性能的作用。其原因是,硅烷改性陶瓷粉体与涂层具有良好的界面结合,从而起到了良好的屏障作用。

2.3 硅烷改性SiO2粉体对涂层耐磨性能的影响

图2为四种涂层的表面形貌。可以看出, E-coating和KH460+E-coating表面较为平整,加入两种粉体后的涂层表面粗糙度明显增大,其中Nano SiO₂/E-coating的粗糙度最大。这可能是由于纳米SiO₂颗粒较小,而且数量较多,较大地改变了涂层的成分和结构, 从而导致涂层的表面粗糙度增大。虽然加入两种粉体的涂层粗糙度较大,但是总体来看,其表面的凸凹起伏分布较为均匀。



图 2 电泳涂层的表面形貌 Fig.2 SEM of different coatings

rig.2 SEW of unreferit coatings

成分分析结果(见图3)显示, Micron SiO₂/E-coating和Nano SiO₂/E-coating中的Si含量相近, Si原子数分数分别为36.43%和38.26%, 较KH460+E-coating中的Si含量明显增加。Si含量相近说明这两种涂层中的SiO₂含量相当。这可能是由于纳米SiO₂颗粒较小,且表面 能较大,容易分散在电泳漆的浆料中,并形成良好吸附或包裹,较容易电泳到涂层中,使得涂层中的纳米SiO₂颗粒数量较多,因此 总体上来看这两种涂层的成分是相当的。



批注 [A12]: 图片需清晰,分辨率不低于 300dpi。照片应配 有相应标尺; 遵循"先文后图表"的原则









可以看出, E-coating的初始摩擦系数约为0.3,在前300 s近似呈直线缓慢上升,之后快速上升,最终达到0.78。KH460+E-coating 的初始摩擦系数约为0.15,磨损过程中,摩擦系数近似呈直线上升,最终摩擦系数约为0.37。这可能是因为在磨损过程中,随着磨 损量的增加,摩擦副与样品的接触面积增大,从而使得摩擦系数增大。Micron SiO₂/E-coating在经过短暂的磨合阶段后,摩擦系数急 剧增大,到350 s时,摩擦系数趋于稳定,最终稳定在0.95; Nano SiO₂/E-coating的摩擦系数在经过磨合阶段后,上升较慢,200 s以 后趋于稳定,最终稳定在0.37。对比可知,E-coating和Micron SiO₂/E-coating的摩擦系数较大,而KH460+E-coating和Nano SiO₂/E-coating 的摩擦系数较小。

错误:未找到引用源。5为四种电泳涂层的磨痕在光学显微镜下的形貌。由图5a可见, E-coating磨痕的左侧磨损较为严重, 右侧 磨损较为轻微。由图5b可见, KH460+E-coating磨痕均匀而轻微, 表现出良好的耐磨性。由图5c可见, Micron SiO₂/E-coating磨痕的 局部出现灰白区域,涂层磨损严重, 耐磨性较差。由图5d可见, Nano SiO₂/E-coating磨损明显,并且磨痕中广泛、均匀地分布着许 多白色区域。这些白色区域可能是镶嵌在涂层中的纳米SiO₂。白色区域在经过磨损后依然存在, 而没有剥落, 这说明在磨损的过程 中, SiO₂区域抑制了涂层磨损的进行。

图6为摩擦磨损示意图,根据几何关系可以得出平均磨痕深度与磨痕宽度的关系式,如(1)式所示。其中,R为钢球半径,其 值为1 mm;L为磨痕宽度;h为磨痕深度。

(1)

 $h = R - \sqrt{R^2 - \left(\frac{L}{2}\right)^2}$

批注[A13]: 坐标图要求有横纵坐标标目(标值的物理意义 及相应单位)。 1) 当总图题不包含分图题时,将中文分图题写在对应图 片下面,英文图题则写总图题+分图题

批注[M14]:2)当总图题包含分图题时,可将总图题写作: xxx(a)、xxx(b)及 xxx(c)的格式。在这种情况下, 需要在分图左上角标注 a、b、c 序号。

批注 [M15]: 请使用数学公式编辑器 MathType 编辑公式。

对图5中的磨痕进行分析,测量出磨痕宽度,再根据公式(1)可以计算出各试样磨痕的平均深度,结果见表3。可以看出, KH460+E-coatingd的磨痕最浅,其次为E-coating和Nano SiO₂/E-coating, Micron SiO₂/E-coating的磨痕量深。四种涂层的磨痕深度都 小于涂层的厚度,说明都没有被完全磨穿。从涂层的磨痕深度来看,Micron SiO₂/E-coating的磨损量最大,其次为Nano SiO₂/E-coating, 但由于这两种涂层的表面粗糙度较大,单纯的磨痕深度不能完全反映耐磨性。对比h/8值,Micron SiO₂/E-coating的h/8值高于其他三 种涂层: E-coating的h/8值为0.665,说明其磨损量也较大。Nano SiO₂/E-coating虽然磨痕较深,但是由于涂层较厚,因此h/8值不大, 只有0.475,与KH460+E-coating相近。结合图4的摩擦系数曲线可知,Micron SiO₂/E-coating的耐磨性最差,其在磨损过程中摩擦系 数较大,磨痕较深,h/8值也最大;KH460+E-coating具有良好的耐磨性,其摩擦系数较低,磨痕深度较小,h/8值也较小;Nano SiO₂/E-coating虽然磨痕深度较深,但是涂层粗糙度较大,而且摩擦系数和h/8值均比较小,与KH460+E-coating相当,因此认为其也 具有良好的耐磨性。

表 3 阴极电泳涂层磨损参数

Tab.3 abrasion resistance of E-coating with and without SiO2 modifying

Simples	L/μm	<i>h</i> /μm	<i>δ</i> /μm	h/δ	 	【批注 [A16]:表格纵列需为同一物理量,且小数点后位
E-coating	313	12.3	18.5	0.665		相同。
KH460+E-coating	286	10.3	21.9	0.470		图表内需用全英文
Micron SiO ₂ /E-coating	357	16.1	23.7	0.673		
Nano SiO ₂ /E-coating	328	13.5	28.4	0.475		

图7为四种阴极电泳涂层磨损后在扫描电镜下的显微形貌。可以发现,四种涂层表面都发生了破损。E-coating在磨损过程中,由于塑形变形而产生疲劳裂纹,表面出现很多弧形磨痕,其磨损机制属于疲劳磨损^[12,18],并且局部区域被完全磨穿,破损区域的涂层完全剥离。KH460+E-coating也有疲劳裂纹产生,发生了疲劳磨损,但涂层依然在基体表面附着良好,其原因是KH460对镁合金表面的改性提高了涂层与基体的结合力,使得涂层不易剥落。

Micron SiO₂/E-coating表面破损严重,不仅有疲劳裂纹产生,而且有部分涂层剥离后粘附在试样表面(如图7c中箭头所示)。这些 被磨掉的涂层粘附在涂层表面,可能会形成粘着磨损,从而促进疲劳裂纹处涂层的破坏,还以使得涂层的摩擦系数增大,磨损量增加。因此Micron SiO₂/E-coating的耐磨性最差,其磨损失效机制是疲劳磨损为主,可能还有粘着磨损。

Nano SiO₂/E-coating中也有疲劳裂纹产生,磨损失效机制主要为疲劳磨损。其耐磨性较好,具有较低的摩擦系数和h/&值,可能 的原因是:其一,涂层中的纳米SiO₂可以提高涂层的硬度,使得涂层整体耐磨性提高;其二,涂层中的纳米颗粒聚集区(见图5) 较涂层区更耐磨,其形成的微凸起还可以减小两个摩擦副的接触面,从而降低了摩擦系数,使涂层耐磨性提高¹¹⁹;其三,Shi Guang¹²⁰¹ 等认为,在环氧树脂中加入KH550改性纳米Al2O:制备的复合材料在磨损过程中,脱落的纳米粉体可能形成良好的固体润滑,从而 改善耐磨性,本实验中的纳米SiO₂可能也有类似的效果,磨损掉的纳米SiO₂粒径较小,在涂层与钢球之间形成滚动摩擦,将滑动磨 损变为滚动磨损,从而提高了涂层的耐磨性。Nano SiO₂/E-coating的摩擦系数与KH460+E-coating相近的原因可能是,KH460+ E-coating由于具有平整、光滑的表面而具有较低的摩擦系数,Nano SiO₂/E-coating则主要是由于涂层与钢球接触面积较小而具有较 低的摩擦系数。

3 结论

1)用硅烷对镁合金表面进行预处理,能够有效提高阴极电泳涂层的耐磨性、耐蚀性及其与基体的结合力。

2)加入硅烷改性的SiO2粉体,可以改善阴极电泳涂层的耐蚀性和铅笔硬度,并且不降低涂层与基体的结合力及涂层的抗NMP 溶胀性能。

3)Micron SiO₂/E-coating的耐磨性不及KH460+E-coating,摩擦系数较大,其失效机制为疲劳磨损+粘着磨损。Nano SiO₂/E-coating 由于纳米SiO₂粉体的存在,有效抑制了磨损的发生,其耐磨性与KH460+E-coating相当,失效机制是疲劳磨损+粘着磨损,且以疲劳 磨损为主。

4) 微米SiO2粉体的加入降低了涂层的耐磨性,纳米SiO2粉体的加入对涂层耐磨性的改善不明显。

参考文献:

注:

1、作者引用的参考文献应为亲自阅读过的、发表于正式出版物上的原始文献。避免引用摘要、简讯等文献;

2、综述类参考文献一般不少于 50 条,其他研究类论文一般不少于 25 条;

3、格式请见"参考文献著录格式"。