

镁合金负载 TiO₂ 薄膜的耐腐蚀性能研究

胡俊华, 关绍康*, 任晨星, 陈贵林, 周占霞

郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450002

摘要:用液相沉积法(LPD)在变形镁合金 AZ31 表面制备了 TiO₂ 薄膜, 该薄膜由均一的锐钛型 TiO₂ 颗粒构成; 对薄膜 X 射线衍射得到其平均晶粒直径约 100 nm; SEM 观察表明, 薄膜表面颗粒均匀, 有一定的晶体学外观, 粒径约 150 nm~200 nm; 薄膜的厚度约 7 μm. 研究了薄膜在 3.5% NaCl 溶液中对镁合金的保护作用, 结果表明: 水解温度和沉积时间对薄膜的保护作用影响最大; 35 ℃ 恒温水解, 沉积 20 h, 在 400 ℃ 下烧结 2 h 所得的薄膜对基体的保护效果最好.

关键词: AZ31; TiO₂ 薄膜; 液相沉积; 腐蚀

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)03-0161-03

CORROSION BEHAVIOR OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY WITH A TiO₂ DEPOSITION FILM

HU Jun-hua, GUAN Shao-kang, REN Chen-xing, CHEN Gui-lin, ZHOU Zhan-xia

School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001

ABSTRACT: TiO₂ coatings on AZ31 substrate were prepared by a liquid phase deposition process. The films consist of particles with characteristic appearance of anatase. The measured size by SEM observation of deposited crystals on the surface is between 150 nm and 200 nm. However the average grain size of the anatase measured by XRD is 100nm. The thickness of the films is about 7 μm. The protective-ness of the films in the Cl⁻ containing solution was studied. The result shows that the hydrolysis temperature and the deposition time affect the corrosion resistance of the coating most intensively. And the films hydrolyzed at 35 ℃, deposited for 20 h and calcined at 400 ℃ for 2 h have optimal anticorrosion property.

KEY WORDS: AZ31; TiO₂ films; LPD; corrosion

镁是化学活泼性最高的金属之一, 它的标准电极电位为 -2.37 V, 在干燥的大气中可以形成氧化物膜, 对基体有一定的保护作用. 但是镁氧化膜疏松多孔, 使其耐蚀性比较差. 因此, 镁及大多数镁合金在潮湿的大气环境中尤其有 Cl⁻ 存在的条件下都会发生严重的腐蚀^[1,2].

TiO₂ 具有优良的化学稳定性和热稳定性, 是优良的耐腐蚀材料, 已有研究将 TiO₂ 涂层应用于碳钢、铜和不锈钢的涂饰与防护^[3-5]. 本文采用液相沉积法(LPD)首次在镁合金 AZ31 基体上制备了 TiO₂ 涂层, 并研究其在 Cl⁻ 环境下薄膜对镁合金基体的保护作用.

1 实验方法

配制含有氟钛酸铵(化学纯)和硼酸(化学纯)的混合溶

液, 其摩尔浓度比为 4:3. 然后向溶液中加入少量纳米锐钛矿型 TiO₂ 粉末, 超声分散 30 min, 取上层清液作为母液.

将变形镁合金 AZ31 基片(20 mm×8 mm×3 mm)依次经过 100#~1000# 砂纸抛光, 然后在体积比为 1:1 的无水乙醇和丙酮混合溶液中超声波清洗脱脂. 干燥后浸入母液中, 垂直悬挂. 水解过程在恒温箱内进行. 沉积一段时间后取出, 经去离子水充分清洗, 干燥后烧结成膜. 烧结在电阻炉内进行, 升温速率 5 ℃/min~8 ℃/min, 防止升温过速造成薄膜开裂甚至脱落.

用 X 射线衍射仪(PHILIPS, PW-1700)对薄膜进行物相分析, 确定晶体类型. 用 JSM-6700F(JEOL)场发射扫描电镜(FESEM)观察薄膜表面形貌, EDS 分析薄膜元素组成.

通过检测失重速率来反映薄膜对基体的保护效果. 腐蚀失重率按照如下公式: $V = \Delta m / st$ 计算. 其中, Δm 是腐蚀前后的质量变化; s 是试样腐蚀前表面积; t 为腐蚀时间. 质量的变化用 AB204-N 电子分析天平(上海科精)测量, 精度 0.0001 g. 试验采用正交试验法. 介质采用 3.5% 的 NaCl 溶液, 腐蚀时间为 70 h.

收稿日期: 2005-10-24 初稿; 2005-12-01 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50571092)

作者简介: 胡俊华(1979-), 男, 硕士研究生, 研究方向为轻合金的开发及应用.

* Tel: 0371-63887508 E-mail: skguan@zzu.edu.cn

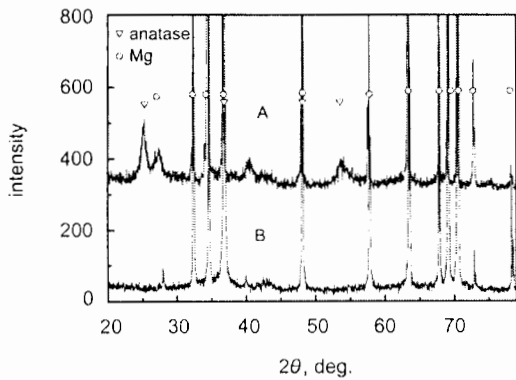


Fig.1 XRD patterns of TiO₂ film deposited on AZ31 substrate (A: deposited for 24 h and calcined at 380 °C for 2.5 h at the heat-up rate of 5 °C/min; B: substrate)

2 实验结果

2.1 薄膜晶体结构

图 1 中 A 是镁合金基体上制备的 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱, B 是相同条件下基体的 XRD 图谱. 在 A 中除了 AZ31 基体的信息以外, 锐钛矿型 TiO₂ 的主峰 2θ 出现在 25.4°. 第二、三强峰出现在 48.5°、37.8°, 与基体的峰值重合. 所得的 TiO₂ 薄膜为均一的锐钛矿型. 经谢乐公式计算平均的晶粒直径 *D* 约为 100 nm. 公式如下:

$$D = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$$

式中 *B* 取衍射峰积分宽, 与之对应的 *K* 取 1, λ 为 X 射线波长 1.5406 nm, θ 为第一衍射峰对应角度的一半.

2.2 薄膜的表面结构

图 2 为薄膜表面的 FESEM 微观形貌, TiO₂ 薄膜是由细

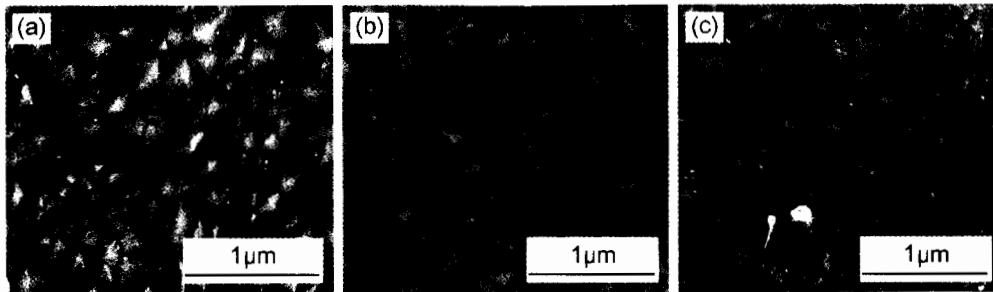


Fig. 2 FMSEM morphologies of TiO₂ films

(a) calcined at 380 °C for 2 h with heating rate 5 °C/min, (b) calcined at 380 °C for 2 h with heating rate 30 °C/min, (c) calcined at 420 °C for 2 h with heating rate 5 °C/min

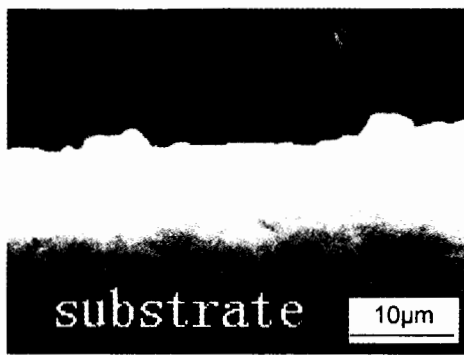


Fig.3 Cross sectional morphology of a film

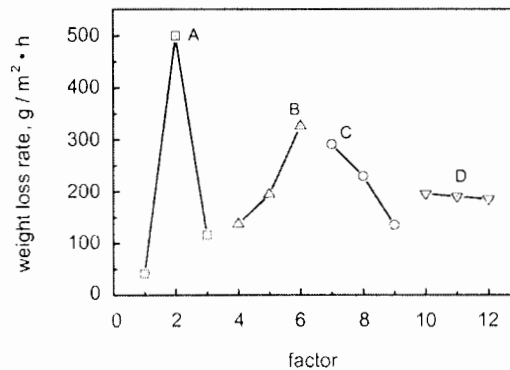


Fig.4 Affecting intensity of factors on weight loss rate

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

factor level	hydrolyzation temperature A	deposition time B	sintering temperature C	sintering time D
1	35 °C	20 h	300 °C	1 h
2	45 °C	40 h	360 °C	1.5 h
3	55 °C	60 h	400 °C	2 h

小的颗粒构成, 其粒径大约在 150 nm~200 nm 之间, 50000 倍的照片显示这些颗粒保持着一定的锐钛矿型外观, 呈近似的规则棱角. 图 2a, b 是升温速率分别为 5 °C/min 和 30 °C/min, 380 °C, 保温 2 h 的形貌. 升温速率低时薄膜较为平整, 颗粒较为均匀. c 为升温速率为 5 °C/min, 420 °C 保温 2 h 制得的薄膜表面形貌. 可以看出烧结温度对颗粒长大的倾向影响不明显, 但是提高烧结温度能使表面颗粒间隙减少, 并且颗粒的棱角更清晰, 提高了表面颗粒的晶体学外观特征, 生长取向性较为显著.

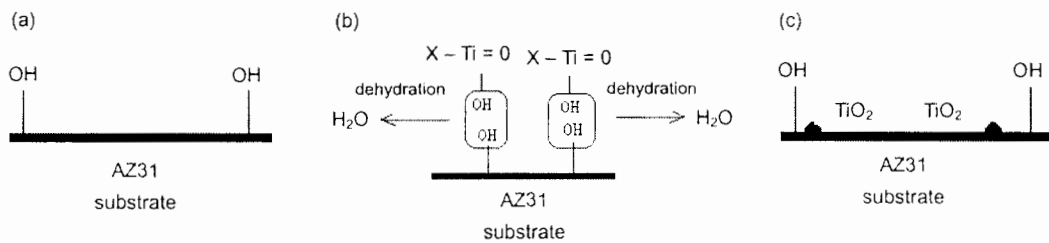


Fig. 5 Sketch of deposition mechanism of TiO₂ on AZ31. (a)adsorption, (b)dehydration, (c)deposition

图3为薄膜与基体的断面形貌.薄膜厚度约为7 μm, EDS显示薄膜的元素组成为:Mg、Ti、O、Al.表明基体元素向薄膜层发生了扩散,有利于加强界面结合.

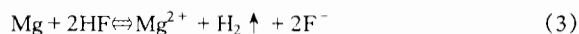
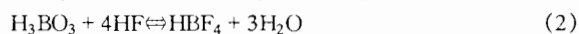
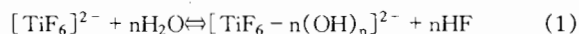
2.3 正交实验

正交试验用L₉(3⁴)正交表.表1为正交试验的因素与水平分布.图4为各因素对腐蚀失重速率影响的程度.对薄膜耐腐蚀性能影响的强弱程度为:水解温度A>沉积时间B>烧结温度C>烧结时间D,较佳的参数组合是:A1B1C3D3.

3 结果分析

3.1 沉积机制

TiO₂的生成来源于配位体交换平衡反应(1)^[6]:该过程中,镁合金基体促进初期水解反应的进行.



反应开始时,有部分的Mg变成离子溶出,有少量的气泡生成,随着沉积的TiO₂越来越多,反应逐渐停止,在这个过程中H⁺被消耗,推动初期反应向生成[TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻的方向进行,促使生成TiO₂.式(2)中硼酸的加入与F⁻形成稳定的络离子BF₄⁻,未配位的F⁻被消耗,进一步加速了(1)的反应速度.在中性环境中,镁合金表面的氧化膜是以Mg(OH)HCO₃形式存在^[7].表面的-(OH)基团,遇到水解生成的[TiF_{6-n}(OH)_n]²⁻和[Ti(OH)₆]²⁻基团,发生脱水凝聚形成TiO₂颗粒沉积在表面,沉积的颗粒继续吸附羟基,继续上述过程,如图5所示.同时,还有白色沉淀生成.

TiO₂主要有3种晶型:金红石相、锐钛矿相和板钛矿相,金红石相的相对密度4.26,锐钛矿相的相对密度3.84^[8].室温下沉积的是无定型态.从锐钛矿相到金红石相是密度剧增的过程,伴随着体积的减小,在平行于基体的二维方向上会有相应的收缩应力,因此容易产生局部的微裂纹,影响对基体的保护效果.因此避免出现金红石相转变.

3.2 影响耐腐蚀性能的因素

涂层对基体保护效果主要取决于涂层的化学稳定性、孔隙率和致密度.TiO₂化学稳定性好.沉积和烧结条件影响孔隙率和致密度.孔隙率下降,致密度升高,保护效果就好.

水解反应温度较低的时候,水解过程进行缓慢,沉积速度较慢的薄膜较致密,保护效果好.温度升高,水解过程加快,沉积颗粒较大,制备薄膜的致密度低,腐蚀速率上升,在45℃左右腐蚀速率达最大值.随温度进一步升高,溶液水分蒸发加剧,溶液浓度升高,水解过程被抑制,制备薄膜的耐腐蚀性提高,因此较低温度能提高薄膜对基体的保护效果.

随着沉积时间的增加,无定型的TiO₂沉积在镁合金的表面的厚度增加,在随后的烧结成膜过程中,上一层的部分TiO₂粒子成了下一层TiO₂粒子的晶核^[9],造成内部空隙较多,腐蚀加剧.并且,在烧结的过程中,厚度大的薄膜内部应力残留大,出现微裂纹的机会较多,造成腐蚀性能差.

实验采用慢速升温,成膜质量较好,而且在不发生金红石相变的情况下,由图2b、c形貌知,烧结温度越高,薄膜表面颗粒间空隙趋于消失,耐腐蚀性能好.但是考虑镁合金的耐热性能差,不宜高于450℃.烧结时间的延长也能增强耐腐蚀性能(图4D).

4 结论

1. LPD法制备晶体结构为锐钛矿型的TiO₂薄膜,平均晶粒直径为100 nm.薄膜的表面由粒径150 nm~200 nm的颗粒构成,慢速升温和提高烧结温度有利于提高表面的平整度.薄膜厚度约7 μm.

2. 水解温度和沉积时间对薄膜的保护效果影响最大,较低的水解温度和适当短的沉积时间有利于提高薄膜耐腐蚀性能.提高烧结温度和延长烧结时间,薄膜对基体的保护效果增强.35℃恒温水解,沉积20 h,在400℃下烧结2 h所得的薄膜对基体的保护效果最好.

参考文献:

- [1] Geneviève Baril, Nadine Pèbère. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions[J]. Corrosion Science, 2001, 43(3): 471.
- [2] 郑弃非, 曹莉亚. 镁合金的大气腐蚀实验研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(1): 101.
- [3] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma T, et al. Photoelectrochemical anti-corrosion and self-cleaning effects of a TiO₂ coating for type 304 stainless steel[J]. J. Electrochem. Soc, 2001, 148(1): B24.
- [4] Ohko Y, Saitoh S, Tatsuma T, et al. Photoelectrochemical anti-corrosion effect of SrTiO₃ for carbon steel[J]. Electrochemical and solid state letters, 2002, 5(2): B9.
- [5] Yuan J, Fujisawa R, Tsujikawa S. Photopotentials of copper coated with TiO₂ by sol-gel method[J]. Zairyo-to-kankyo, 1994, 43: 433.
- [6] Kazuhiko Shimizu, Hiroaki Inai, Hiroshi Hirashina, et al. Low-temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solution[J]. Thin Solid Films, 1999, 351(1/2): 220.
- [7] 陈振华, 严红革, 陈吉华, 等. 镁合金[M]. 北京: 化学出版社, 2004. 387.
- [8] 周芝骏, 宁崇德. 钛的性质及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993. 136.
- [9] 陈文梅, 杨尊先, 赵修建. 工艺参数对TiO₂薄膜性能的影响[J]. 玻璃与搪瓷, 2001, 29(4): 18.