

KH560 处理对 Al-Al₂O₃-硅烷 复合涂层耐蚀性的影响

Effect of KH560 treatment on corrosion resistance
of Al-Al₂O₃-silane composite coating

徐小宁,何保军,张国鹏,刘忠侠,张国涛
(郑州大学 物理工程学院 材料物理教育部
重点实验室,郑州 450052)

XU Xiao-ning, HE Bao-jun, ZHANG Guo-peng,
LIU Zhong-xia, ZHANG Guo-tao
(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education,
School of Physics and Engineering, Zhengzhou University,
Zhengzhou 450052, China)

摘要: 对热浸镀铝-阳极氧化后的 45 钢在 6%(体积分数)KH560 硅烷溶液中进行不同时间的封孔处理,在 45 钢表面形成 Al-Al₂O₃-硅烷复合涂层,研究复合涂层的微观组织及其对 45 钢的耐蚀性能和 45 钢-30%(质量分数,下同)C₆/nylon6 复合材料的电偶腐蚀的影响。结果表明:硅烷涂层密封了 Al₂O₃ 涂层的孔隙,阻止腐蚀液侵蚀基体,提高了 45 钢的耐蚀性;同时 Al-Al₂O₃-硅烷复合涂层良好的绝缘性能使 45 钢与 30%C₆/nylon6 之间的电偶腐蚀的驱动力减小,改善其电偶腐蚀抗力。经 5 min 最佳 KH560 工艺处理后,试样的自腐蚀电流密度较单一热浸镀铝试样下降了 3 个数量级,电化学阻抗提高了 2 个数量级,与 30%C₆/nylon6 复合材料偶接的电偶电流密度下降了约 75%。

关键词: 45 钢;KH560 处理;耐蚀性能;电偶腐蚀抗力

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000168

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)05-0151-09

Abstract: The 45 steel was sealing treated for various time in 6% (volume fraction) KH560 solution after the hot-dip aluminizing-anode oxidation. An Al-Al₂O₃-silane composite coating was formed on the surface of the 45 steel. The microstructure of composite coating was studied. The corrosion resistance of composite coating and its effect on the galvanic corrosion between the 45 steel and 30% (mass fraction) C₆/nylon6 composite were investigated. The results show that the silane coating effectively seals the cracks in Al₂O₃ coating, prevents the corrosive liquid from attacking the substrate. Hence, the corrosion resistance of the 45 steel is improved. Meanwhile, the good insulation property of the Al-Al₂O₃-silane composite coating can reduce the driving force of the galvanic corrosion between the 45 steel and 30% C₆/nylon6 composite, consequently, the galvanic corrosion resistance of 45 steel also is improved. After treated with the optimal KH560 treatment process for 5 min, the self-corrosion current density of the hot-dip aluminized 45 steel decreases by 3 orders of magnitude compared with that of the single hot-dip aluminized sample while the electrochemical impedance increases by 2 orders of magnitude, and the galvanic corrosion current density between the 45 steel and 30%C₆/nylon6 composite decreases by about 75%.

Key words: 45 steel; KH560 treatment; corrosion resistance; galvanic corrosion resistance

汽车工业的快速发展导致尾气污染问题越来越显著^[1-2],采用轻质材料制造车身是减轻车身质量,降低尾气污染的主要手段^[3-4]。高分子复合材料由于具有低密度、高的比强度和阻尼性能在汽车行业得到了广

泛应用^[5-7],其中碳纤维增强高分子复合材料(carbon fiber reinforced polymer, CFRP)使用得最为广泛。由于汽车零部件形状的多样性和复杂性,经常会涉及材料的连接,而铆接是最简单有效且应用广泛的连接方

式。生产中为了保证铆接接头的强度,铆钉材质多为碳钢,而碳纤维作为高电位的导电材料,在使用中不可避免会地与碳钢铆钉接触,由于两者电位相差过高有可能引起电偶腐蚀^[8]。

电偶腐蚀的腐蚀速率要远远高于普通的化学腐蚀,这就迫切需要通过工艺处理来降低它的不利影响^[9]。Zhang 等研究了 GM-CFRP 和 Tepex-CFRP 两种碳纤维增强材料与镀锌钢之间的电偶腐蚀行为,发现碳纤维增强材料具有良好的导电性能,CFRP 与金属之间的腐蚀规律符合传统的电偶腐蚀理论^[10]。为了提高金属与 CFRP 之间的电偶腐蚀抗力,可以通过降低电位差^[11-13]和隔绝电子交换的方式来实现^[14-15]。Wu 等研究发现微弧氧化工艺可以使镁合金具有更好的电偶腐蚀抗力^[16];Figueira 等在热浸镀锌钢上制备出两种硅烷的混合涂层有效提高了其耐蚀性能^[17]。基于以上研究成果发现,在金属表面制备氧化层和形成疏水的硅烷涂层均可以提高其电偶腐蚀抗力。将二者结合起来,在氧化膜表面制备一层硅烷涂层,综合利用硅烷涂层良好的绝缘性能、疏水性能及其对氧化涂层的密封效果,可以显著提高铆钉与 CFRP 之间的电偶腐蚀抗力。

本工作在 45 钢表面进行热浸镀铝和阳极氧化后,对试样进行了不同时间的 KH560 处理,研究了 KH560 处理时间对硅烷涂层微观组织、耐蚀性能以及电偶腐

蚀抗力的影响,并结合试样电偶腐蚀前后的微观形貌、XRD 分析结果,评估了 KH560 处理时间对 45 钢耐蚀性能及其与 30% (质量分数,下同) C_f /nylon6 复合材料之间电偶腐蚀的影响。

1 实验材料与方法

1.1 涂层制备

将 45 钢板和钢棒分别加工成 $30\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 和 $\phi 3\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的试块,在 99.83% 的工业纯铝熔体中进行热浸镀铝(图 1(a))。镀铝 45 钢经打磨、抛光、环氧树脂胶密封后,以试样为阳极,纯铜为阴极,对 Al 涂层进行阳极氧化,阳极氧化面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,极距为 2 cm(图 1(b))。在 pH 值为 5~6,温度为 70 °C 的 6% (体积分数) KH560 溶液中分别处理 1, 3, 5, 7 min,之后在 120 °C 时干燥 60 min。

1.2 涂层的组织表征

采用 JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对样品表面 Al- Al_2O_3 -硅烷复合涂层的微观组织进行表征。涂层腐蚀产物利用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射分析仪 (XRD), 采用 $\text{CuK}\alpha$ 进行 X 射线分析,光源波长为 0.15405 nm,电压为 35 kV,电流为 30 mA,扫描范围为 20°~80°,扫描速率为 10 (°)/min。

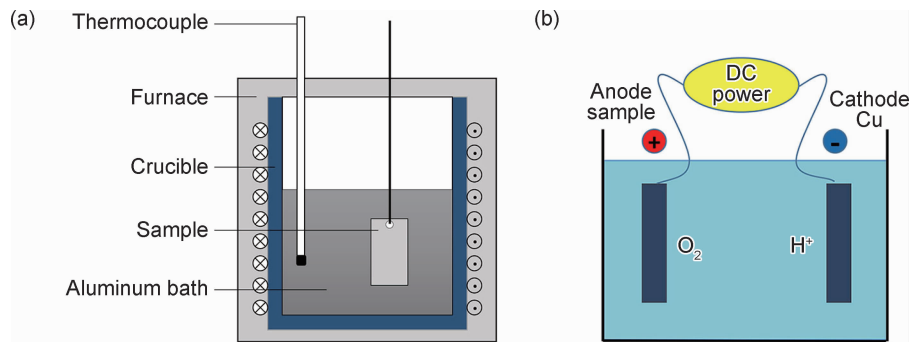


图 1 热浸镀铝(a)与阳极氧化(b)装置示意图

Fig. 1 Sketches of hot-dip aluminizing (a) and anodic oxidation (b) apparatuses

1.3 普通腐蚀实验

耐蚀性能采用动电位极化和阻抗谱(EIS)进行分析。测试均在 IM6E 型电化学工作站上进行,腐蚀面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为对电极(图 2(a)),被测试样为工作电极。在动电位极化测试时,扫描速率为 2 mV/s,扫描范围为相对于开路电位 $\pm 400\text{ mV}$ 。电化学阻抗测试的频率范围为 $10^{-1} \sim 10^5\text{ Hz}$,激励信号幅值为 10 mV 的单一正弦波,测试结束后根据腐蚀状态建立合适的等效电路图,并用 Zsimpwin 软件进行阻抗数据拟合。

1.4 电偶腐蚀实验

具有 Al- Al_2O_3 -硅烷复合涂层的 45 钢的电偶腐蚀性能采用电偶腐蚀电流密度和全浸实验进行评价。电偶腐蚀电流密度在 IM6E 型电化学工作站上进行测量,测试前将待测试样和 30% C_f /nylon6 试样分别用环氧树脂密封,测试面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,待测试样为工作电极,30% C_f /nylon6 试样为对电极(图 2(b)),极距为 10 mm,腐蚀液为 3.5% NaCl 溶液,温度为 $(25 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 。全浸实验在温度为 40 °C 的 5% NaCl 溶液中进行,每 10 天更换 1 次腐蚀液。

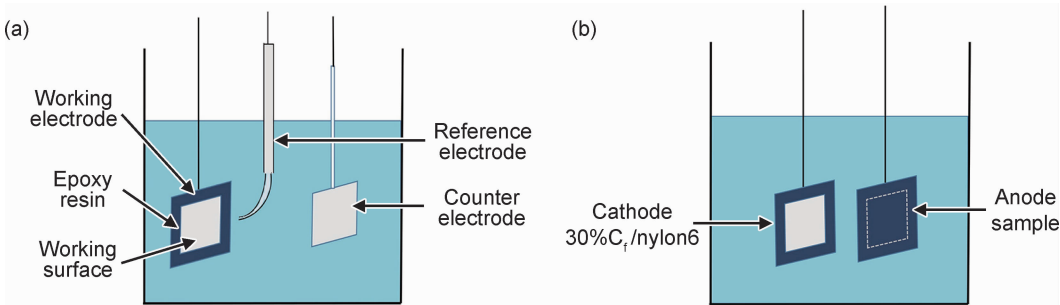


图 2 动电位极化和 EIS 测试(a)与电偶腐蚀测试(b)的实验装置示意图

Fig. 2 Schematic illustration of experimental setup for potentiodynamic polarization and EIS (a) and galvanic corrosion (b) measurements

2 结果与分析

2.1 Al-Al₂O₃-硅烷复合涂层的微观组织

图 3 与图 4 分别示出了涂层的截面形貌与表面形

貌。热浸镀处理后 45 钢表面由 Al 涂层、金属间化合物层和基体组成(图 3(a)),在镀铝过程中基体 Fe 与镀液 Al 发生反应形成金属间化合物,其主要成分为 Fe₂Al₅和 FeAl₃^[18];经阳极氧化处理后形成具有多孔

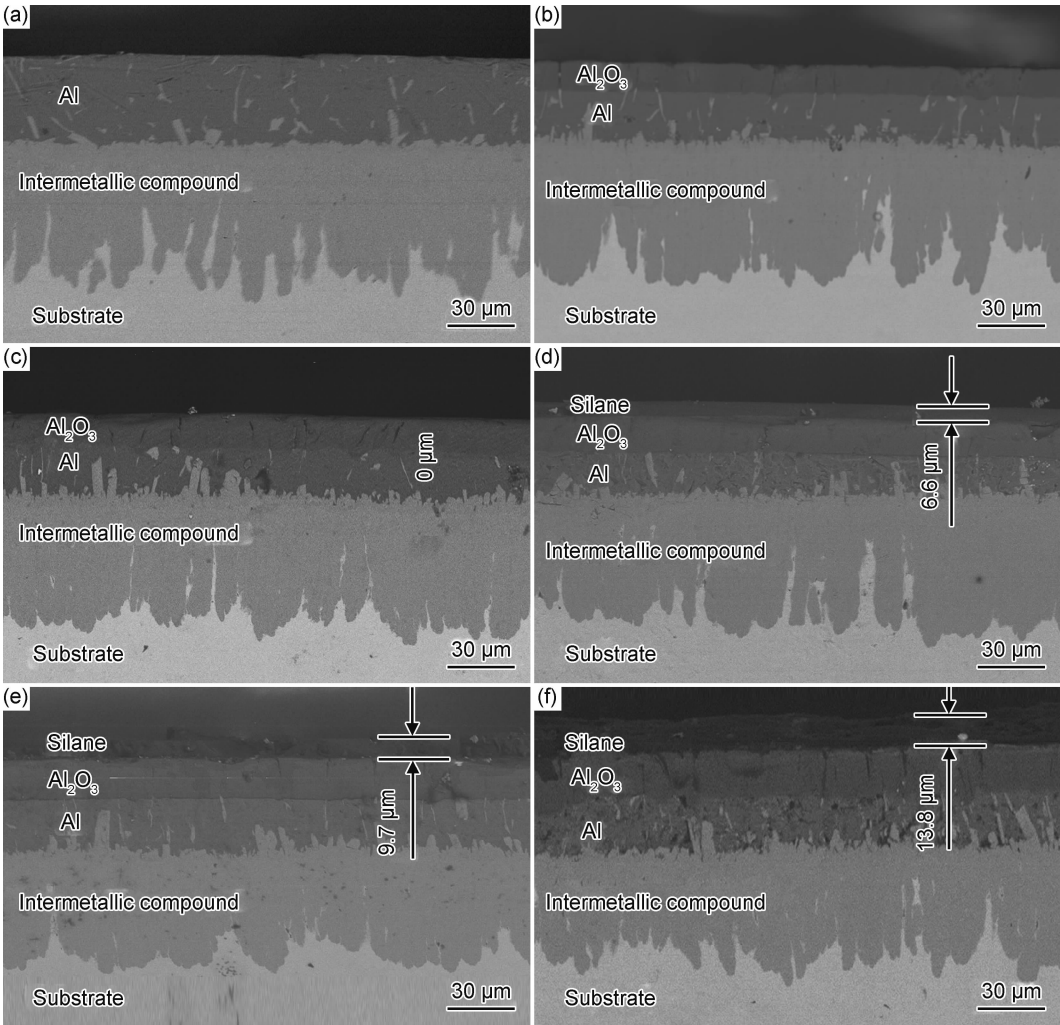


图 3 涂层的截面形貌 (a) Al 涂层;(b) Al-Al₂O₃ 涂层;(c) Al-Al₂O₃-硅烷(1 min)涂层;
(d) Al-Al₂O₃-硅烷(3 min)涂层;(e) Al-Al₂O₃-硅烷(5 min)涂层;(f) Al-Al₂O₃-硅烷(7 min)涂层

Fig. 3 Cross-section morphologies of coatings (a) Al coating;(b) Al-Al₂O₃ coating;(c) Al-Al₂O₃-silane(1 min) coating;
(d) Al-Al₂O₃-silane(3 min) coating;(e) Al-Al₂O₃-silane(5 min) coating;(f) Al-Al₂O₃-silane(7 min) coating

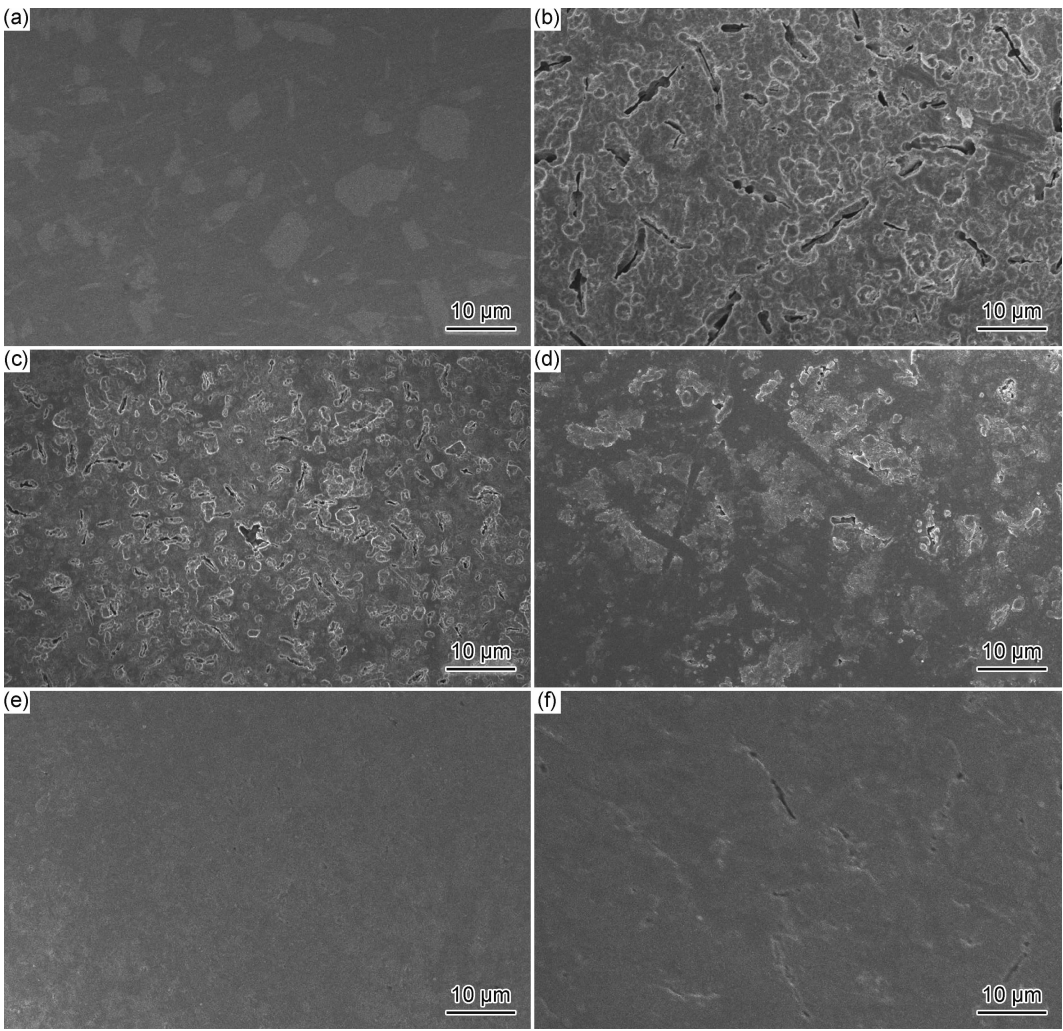


图 4 涂层的表面形貌 (a)Al 涂层;(b)Al-Al₂O₃ 涂层;(c)Al-Al₂O₃-硅烷(1 min)涂层;(d)Al-Al₂O₃-硅烷(3 min)涂层;(e)Al-Al₂O₃-硅烷(5 min)涂层;(f)Al-Al₂O₃-硅烷(7 min)涂层

Fig. 4 Surface morphologies of coatings (a)Al coating;(b)Al-Al₂O₃ coating;(c)Al-Al₂O₃-silane(1 min) coating;(d)Al-Al₂O₃-silane(3 min) coating;(e)Al-Al₂O₃-silane(5 min) coating;(f)Al-Al₂O₃-silane(7 min) coating

结构的 Al₂O₃ 层(图 3(b));经 KH560 处理工艺后在 Al₂O₃ 表面形成了硅烷涂层,且随着处理时间的延长涂层厚度逐渐由 0 μm 增加到 13.8 μm(图 3(c)~(f))。为了精确分析不同处理工艺对涂层组织结构的影响,采用 Image-Pro 软件对涂层表面孔隙进行定量测量,得到不同处理工艺下的涂层孔隙率,如图 5 所示,可以看出,阳极氧化后形成的 Al₂O₃ 存在很多缺陷,但进行 KH560 处理后,随着处理时间的延长,Al₂O₃ 表面的孔隙逐渐减少,孔隙率降低,且其表面硅烷涂层的厚度也逐渐增加,但 KH560 处理时间超过 5 min 后,硅烷表面出现开裂现象,使得孔隙率反而有所回升。

为了进一步分析复合涂层的成分与硅烷的作用机理,对试样进行了 XPS 分析,如图 6 所示。可以看出,涂层存在有—CH₂—,—Si—O—Si—和—Al—O—Si—

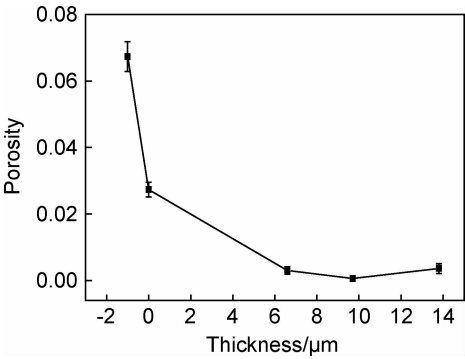


图 5 KH560 处理时间对 Al-Al₂O₃-KH560 复合涂层孔隙率的影响

Fig. 5 Effect of KH560 treatment time on porosity of Al-Al₂O₃-KH560 composite coating

化学键,说明 KH560 处理不仅使试样表面发生了硅烷的缩聚,而且硅烷还可与多孔 Al₂O₃ 发生键合形成

稳定的共价键 Si—O—Al。由此推断, KH560 处理的作用机理主要体现在两个方面, KH560 经水解后形成硅烷醇(Si—OH), 一方面硅烷醇可以与氧化铝作用生成氢键, 之后在烘干过程中脱水转化为稳定的共价键 Si—O—Al 沉积在氧化铝的孔隙中^[19], 使其表面的缺陷逐步减少, 如图 4(c)~(f)所示; 另一方面

硅醇之间也会发生缩合形成有机硅烷涂层沉积在 Al₂O₃ 表面, 如图 3(c)~(f)所示。但是从图 4(f)可以看出, KH560 处理时间达到 7 min 时会出现硅烷涂层开裂现象, 这主要是由于处理时间过长, 硅醇之间的交联过于紧密, 使得生成的硅烷在烘干的过程中开裂^[14]。

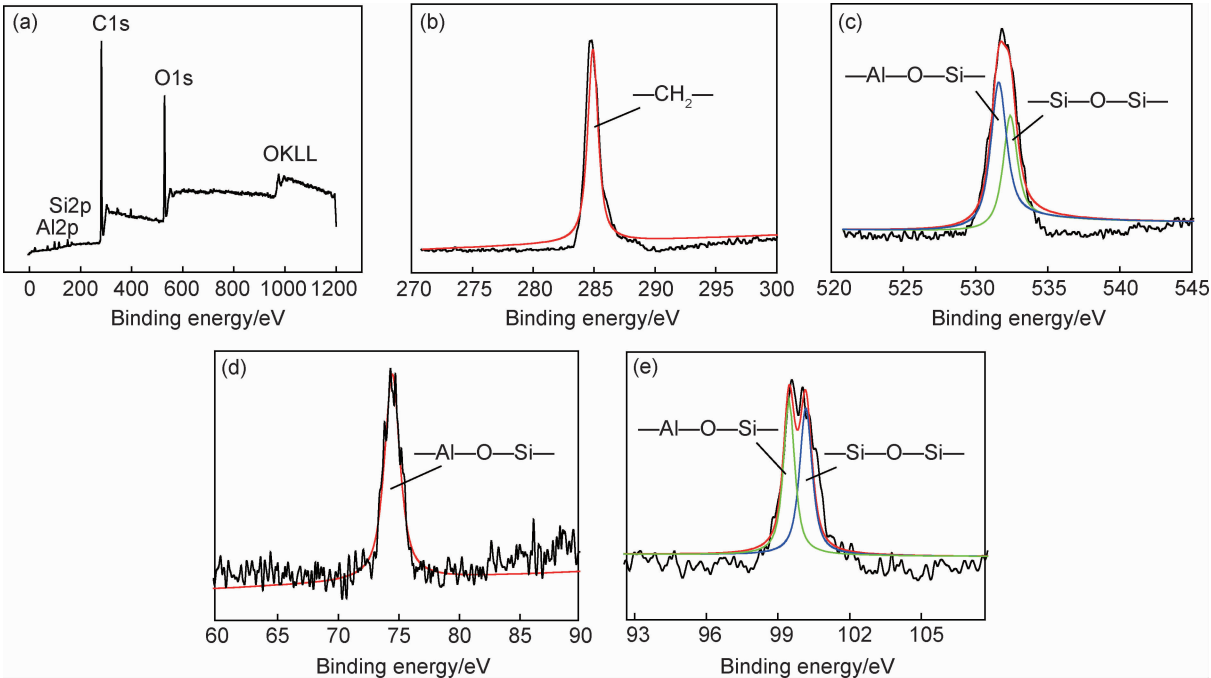


图 6 Al-Al₂O₃-KH560 复合涂层的 XPS 谱图 (a)全谱图; (b)C1s; (c)O1s; (d)Al2p; (e)Si2p
Fig. 6 XPS spectra of Al-Al₂O₃-KH560 composite coating (a)survey spectrum; (b)C1s; (c)O1s; (d)Al2p; (e)Si2p

2.2 Al-Al₂O₃-硅烷复合涂层的耐蚀性能

图 7 所示为不同表面处理后的 45 钢在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 可以看出, 单一的 Al 涂层发生了很明显的钝化现象, 而在其他两种涂层中并未出现, 表明基体表面裸露的极易被腐蚀的铝已被完全覆盖。表 1 给出了不同处理工艺后试样的自腐蚀电位(E_{corr})和自腐蚀电流密度(I_{corr}), 可以看出, 随着

表 1 动电位极化曲线拟合参数

Table 1 Fitting parameters obtained from potentiodynamic polarization curves

Coating	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Al	-0.83	1.74×10^{-5}
Al-Al ₂ O ₃	-0.70	1.41×10^{-6}
Al-Al ₂ O ₃ -silane (1 min)	-0.64	5.12×10^{-7}
Al-Al ₂ O ₃ -silane (3 min)	-0.63	1.97×10^{-7}
Al-Al ₂ O ₃ -silane (5 min)	-0.59	5.35×10^{-8}
Al-Al ₂ O ₃ -silane (7 min)	-0.62	1.02×10^{-7}

KH560 处理时间的延长, E_{corr} 先升高后下降而 I_{corr} 先减小后增大。且与单一的 Al 涂层相比, Al-Al₂O₃ 涂层与 Al-Al₂O₃-硅烷涂层的 E_{corr} 明显提高, I_{corr} 明显下降, KH560 处理 5 min 后试样的 I_{corr} 最低, 下降了 3 个数量级, 具有最佳的腐蚀抗力。

分析图 3 与图 4 中的涂层微观形貌发现, KH560 处理可以使硅烷沉积在 Al₂O₃ 的孔洞与表面, 对 Al₂O₃ 涂层具有良好的密封效果, 提高涂层的致密度, 从而改善试样的耐蚀性, 因此, 随着 KH560 处理时间

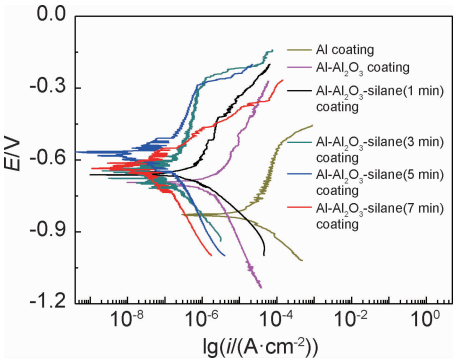


图 7 不同表面处理 45 钢的动电位极化曲线
Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of 45 steel after different surface treatments

的延长,试样的耐蚀性随 Al_2O_3 孔洞的减少与硅烷涂层厚度的增加而提高。然而当封孔时间达到 7 min 时,由于硅烷涂层的开裂,使得涂层的孔隙率反而升高(图 5),降低了硅烷涂层的密封效果,从而导致自腐蚀电流密度 I_{corr} 增大,耐蚀性能下降。

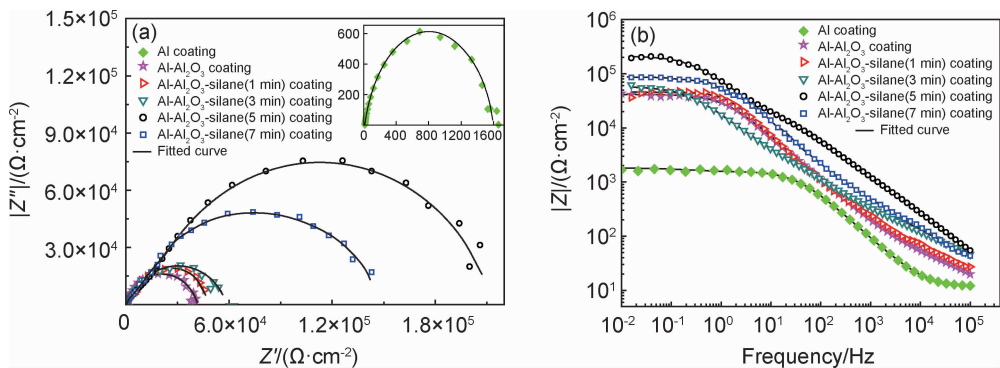


图 8 不同表面处理后 45 钢的 EIS (a)Nyquist 图;(b)Bode 图

Fig. 8 EIS of 45 steel after different surface treatments

(a)Nyquist plots;(b)Bode plots

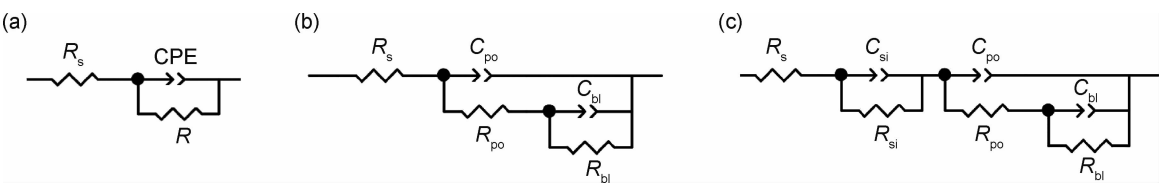


图 9 EIS 的等效电路图 (a)热浸镀铝;(b)阳极氧化;(c)KH560 处理

Fig. 9 Equivalent circuit of EIS

(a)hot-dip aluminizing;(b)anodic oxidation;(c)KH560 treatment

依次代表上述各涂层的电容。

阻抗谱拟合所得各参数以及计算出的极化电阻 R_{pCR} 如表 2 所示,可以看出,相对于单一 Al 涂层来说,经氧化后形成的 Al-Al₂O₃ 涂层具有更高的阻抗值,这是由于性能稳定的 Al₂O₃ 均匀地覆盖在 Al 表面,增加了腐蚀液穿透涂层的阻力,使其腐蚀抗力增大。且经 KH560 处理后形成的 Al-Al₂O₃-硅烷涂层,一方面发现其 R_{po} 与 R_{bl} 均有所升高,说明 KH560 处理使硅烷沉积在 Al₂O₃ 的孔洞中,有效地改善了氧化膜阻挡层的性能,同时多孔层中硅烷的存在使得孔洞变小(图

为了分析 KH560 处理后试样的腐蚀机制,对试样进行了电化学阻抗实验。图 8 所示为不同处理后试样的 Nyquist 图和 Bode 图,等效电路图如图 9 所示。其中 R , R_{po} , R_{bl} , R_{si} 分别代表铝层, Al₂O₃ 涂层中孔洞,致密层,硅烷涂层的电阻;CPE, C_{po} , C_{bl} , C_{si} 则分别

4),提高了多孔层对腐蚀液的阻挡作用;另一方面经过 KH560 处理后试样增加了新的电阻 R_{si} ,这表明硅烷涂层在阻止腐蚀液向基体的渗透与腐蚀方面发挥了重要作用。KH560 处理 5 min 后试样的阻抗值最高,与单一的 Al 涂层相比提高了 2 个数量级,然而,当 KH560 处理时间延长到 7 min 时,试样的阻抗值反而下降,表明其耐蚀性能降低,结合图 4 与图 5 分析可得,这是由于 KH560 处理时间过长导致硅烷涂层发生开裂,增大了涂层的孔隙率,使得涂层对腐蚀液的阻挡作用降低。

表 2 EIS 拟合参数

Table 2 Fitting parameters obtained from EIS

Coating	R/Ω	R_{po}/Ω	R_{bl}/Ω	R_{si}/Ω	R_{pCR}/Ω
Al	1.6×10^3				1.6×10^3
Al-Al ₂ O ₃		72.4	4.1×10^4		4.1×10^4
Al-Al ₂ O ₃ -silane (1 min)		96.5	4.4×10^4	1039	4.5×10^4
Al-Al ₂ O ₃ -silane (3 min)		191.6	5.5×10^4	3218	5.8×10^4
Al-Al ₂ O ₃ -silane (5 min)		2586.0	1.9×10^5	1.3×10^4	2.1×10^5
Al-Al ₂ O ₃ -silane (7 min)		5279.0	1.4×10^5	1.2×10^4	1.5×10^5

2.3 Al-Al₂O₃-硅烷复合涂层的电偶腐蚀抗力

图 10 所示为试样与 30% C_f/nylon6 偶接时的电偶腐蚀电流密度与时间的关系,达到稳定状态后的电偶电流密度示于表 3。可以看出,与单一的 Al 涂层相比,Al-Al₂O₃ 与 Al-Al₂O₃-硅烷两种复合涂层的电偶电流密度明显降低,且随着 KH560 处理时间的延长,电偶电流密度先减小后增大,KH560 处理 5 min 后样品具有最佳的电偶腐蚀抗力,其电偶电流密度相对于单一的 Al 涂层下降了约 75%。

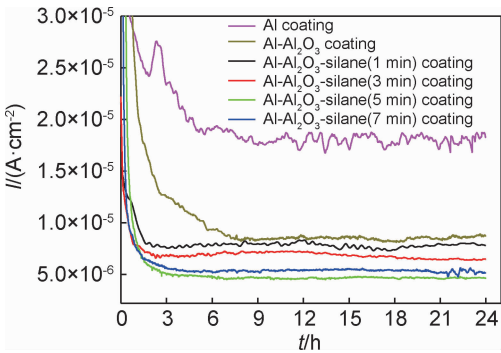


图 10 试样与 30% C_f/nylon6 偶接的电偶腐蚀电流密度-浸泡时间曲线

Fig. 10 Curves of galvanic corrosion current density-immersing time of the samples and 30% C_f/nylon6 coupling

表 3 试样与 30% C_f/nylon6 偶接时的电偶腐蚀电流密度

Table 3 Galvanic corrosion current density of the samples and 30% C_f/nylon6 coupling

Coating	$I/(A \cdot cm^{-2})$
Al	1.83×10^{-5}
Al-Al ₂ O ₃	8.3×10^{-6}
Al-Al ₂ O ₃ -silane (1 min)	7.9×10^{-6}
Al-Al ₂ O ₃ -silane (3 min)	6.4×10^{-6}
Al-Al ₂ O ₃ -silane (5 min)	4.6×10^{-6}
Al-Al ₂ O ₃ -silane (7 min)	5.4×10^{-6}

在电偶腐蚀时,涂层对基体的保护作用主要体现在其绝缘性和防渗透性两方面。Al₂O₃ 涂层主要由绝缘的 Al₂O₃ 陶瓷相组成,硅烷涂层主要由电位更高的绝缘有机物组成,由图 7 可以看出,两种涂层均可有效提高试样的电极电位,KH560 处理一方面降低了试样与 CFRP 之间的电位差,使电偶腐蚀的驱动力减小;另一方面由于硅烷涂层高的绝缘性能,使涂层与 CFRP 以及涂层与基体材料之间的电偶耦合难以形成,并能有效阻止电偶腐蚀的电子交换,而且硅烷涂层致密且疏水,阻止了腐蚀液穿过涂层与基体接触,进一步降低了电偶腐蚀速率。然而,当 KH560 处理时间达到 7 min 时,硅烷涂层发生开裂,为腐蚀过程中的电子交换和离子转移提供了新通道,从而导致试样的电

偶腐蚀抗力下降,电偶电流密度增大。

图 11 所示为经不同 KH560 处理时间 45 钢与 30% C_f/nylon6 偶接并在 40 ℃,5% NaCl 溶液中浸泡 90 天后表面的 XRD 图谱,可以看出,试样的衍射峰均由 Al, Al₂O₃, Al₅Fe₂ 组成,但 Al 和 Al₂O₃ 的衍射峰强度变化较大。图 12 与图 13 分别为浸泡后试样的表面与截面微观形貌,可以看出,未经 KH560 处理试样腐蚀最严重,表面 Al₂O₃ 层消失,Al 层腐蚀严重,表面有较厚的开裂的腐蚀产物。KH560 处理 1 min 和 3 min 后试样表面 Al₂O₃ 层几乎消失,且 Al 层也发生了一定的腐蚀,导致试样表面出现了纯铝层的晶界,XRD 图谱中也出现了较高的 Al 衍射峰。KH560 处理 5 min 后的试样受腐蚀程度最轻,腐蚀后的表面最为平整,且有约 7 μm Al₂O₃ 存留,因此在相应的 XRD 图谱中 Al₂O₃ 的衍射峰最强。但当处理时间延长到 7 min 时,试样的电偶腐蚀抗力反而下降,仅约 4 μm 的 Al₂O₃ 层存留,导致 Al 的衍射峰增强。浸泡实验与电化学实验的结果一致。

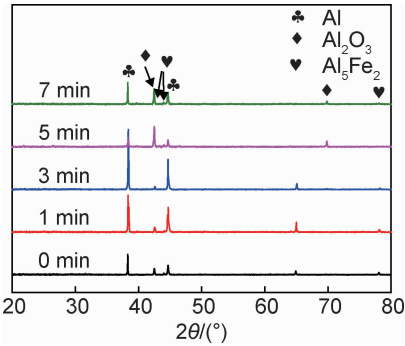


图 11 KH560 处理不同时间的试样与 30% C_f/nylon6 偶接浸泡后的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of samples with KH560 for different treatment time after immersion coupled 30% C_f/nylon6

3 结论

(1)经 KH560 处理后在热浸镀铝-阳极氧化处理的 45 钢表面形成了 Al-Al₂O₃-硅烷涂层, KH560 处理 5 min 后的硅烷涂层最致密,对 Al₂O₃ 涂层具有最佳的密封效果。

(2)与单一热浸镀铝相比,阳极氧化-KH560 处理改善了热浸镀铝 45 钢的耐蚀性能。其中 KH560 处理 5 min 后的热浸镀铝-阳极氧化 45 钢的自腐蚀电流密度较单一热浸镀铝试样下降了 3 个数量级,电化学阻抗提高了 2 个数量级,具有最佳的耐蚀性能。

(3)KH560 处理改善了热浸镀铝-阳极氧化的 45 钢的电偶腐蚀抗力。KH560 处理 5 min 后使 45 钢与

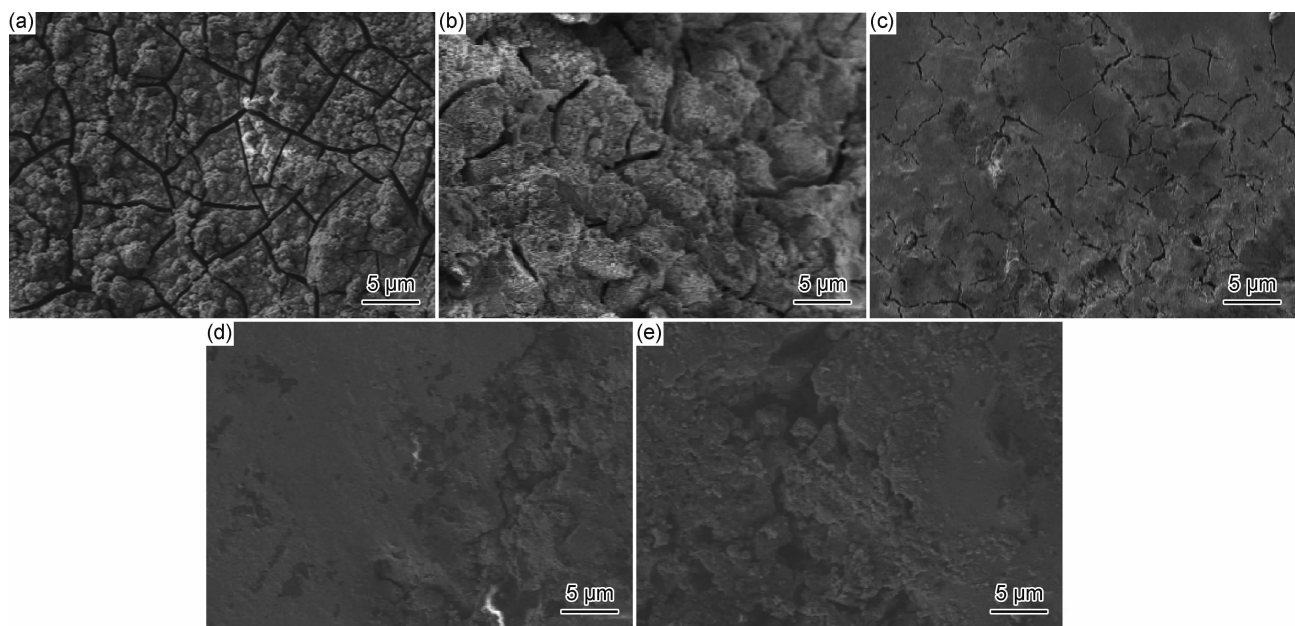


图 12 试样与 30% C_f /nylon6 偶接浸泡后表面形貌
(a) 0 min; (b) 1 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 7 min
Fig. 12 Surface morphologies of samples after immersion coupled 30% C_f /nylon6
(a) 0 min; (b) 1 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 7 min

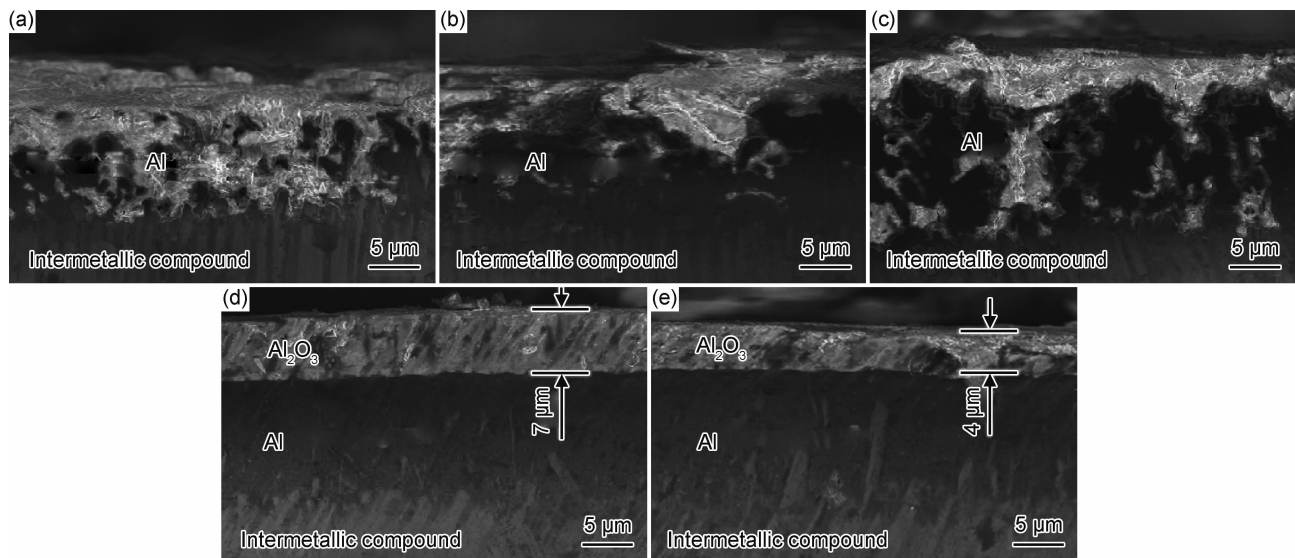


图 13 试样与 30% C_f /nylon 6 偶接浸泡后截面形貌
(a) 0 min; (b) 1 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 7 min
Fig. 13 Cross-section morphologies of samples after immersion coupled 30% C_f /nylon6
(a) 0 min; (b) 1 min; (c) 3 min; (d) 5 min; (e) 7 min

30% C_f /nylon6 复合材料的电偶电流密度下降了约 75%。

(4)KH560 处理对 Al- Al_2O_3 -硅烷复合涂层耐蚀性能及电偶腐蚀抗力的改善作用,一方面缘于硅烷涂层对 Al_2O_3 涂层中裂纹良好的密封作用,阻止了腐蚀液接触热浸镀铝涂层和 45 钢基体,另一方面其优异的绝缘性能降低了 45 钢与 30% C_f /nylon6 之间的电偶

腐蚀的驱动力。

参考文献

[1] VIÑOLES-CEBOLLA R, BASTANTE-CECA M J, CAPUZ-RIZO S F. An integrated method to calculate an automobile's emissions throughout its life cycle[J]. Energy, 2015, 83:125-136.
[2] CRISTINA D S M, MONTES-SANCHO M J, BUSCH T. A natural resource-based view of climate change: innovation challenges

- in the automobile industry[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 1436-1448.
- [3] DELOGU M, ZANCHI L, MALTESE S, et al. Environmental and economic life cycle assessment of a lightweight solution for an automotive component: a comparison between talc-filled and hollow glass microspheres-reinforced polymer composites[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 548-560.
- [4] PAN Y C, WU G Q, CHENG X, et al. Galvanic corrosion behaviour of carbon fibre reinforced polymer/magnesium alloys coupling[J]. *Corrosion Science*, 2015, 98: 672-677.
- [5] 邓华, 高军鹏, 包建文. 取向非连续碳纤维复合材料制备与性能[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(1): 69-74.
- DENG H, GAO J P, BAO J W. Preparation and mechanical properties of aligned discontinuous carbon fiber composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(1): 69-74.
- [6] 邓富泉, 张丽, 刘少桢, 等. 单向连续碳纤维-玻璃纤维层间混杂增强环氧树脂基复合材料的力学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(7): 1857-1863.
- DENG F Q, ZHANG L, LIU S Z, et al. Mechanical properties of unidirectional carbon fiber-glass fiber hybrid reinforced epoxy composites in interlaminar layer[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(7): 1857-1863.
- [7] CHEN J, DING N, LI Z, et al. Organic polymer materials in the space environment[J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 2016, 83: 37-56.
- [8] 张宝宏, 丛文博, 杨萍. 金属电化学腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- ZHANG B H, CONG W B, YANG P. Electrochemical corrosion and protection of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [9] CUI T F, LIU D X, SHI P A, et al. Effect of stress and galvanic factors on the corrosion behave of aluminum alloy[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2018, 33(3): 688-696.
- [10] ZHANG C, ZHENG D J, SONG G L. Galvanic effect between galvanized steel and carbon fiber reinforced polymers[J]. *Acta Metallurgica Sinica(English Letters)*, 2017, 30(4): 342-351.
- [11] LIU W, LI Q, LI M C. Corrosion behaviour of hot-dip Al-Zn-Si and Al-Zn-Si-3Mg coatings in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2017, 121: 72-83.
- [12] 朱雪梅, 张振卫, 王新建, 等. Fe₃₀Mn₅Al 合金氧化改性层的电化学腐蚀性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(8): 83-87.
- ZHU X M, ZHANG Z W, WANG X J, et al. Electrochemical corrosion behavior of oxidation layer on Fe₃₀Mn₅Al alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(8): 83-87.
- [13] MA Y L, CHEN X L, ZHOU X R, et al. Microstructural origin of localized corrosion in anodized AA2099-T8 aluminium-lithium alloy[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(8): 739-744.
- [14] LI J, CUI J C, YANG J Y, et al. Silanized graphene oxide reinforced organofunctional silane composite coatings for corrosion protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99: 443-451.
- [15] 张新芳, 欧孝通, 刘雷, 等. 镁合金表面无机-有机杂化硅膜的制备及其防护性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2017, 37(5): 43-51.
- ZHANG X F, OU X T, LIU L, et al. Preparation and protective properties of inorganic-organic hybrid silane-coatings on Mg-alloy AZ31[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2017, 37(5): 43-51.
- [16] PAN Y C, WU G Q, HUANG Z, et al. Corrosion behaviour of carbon fibre reinforced polymer/magnesium alloy hybrid laminates[J]. *Corrosion Science*, 2016, 115: 152-158.
- [17] FIGUEIRA R B, CALLONE E, SILVA C J R, et al. Hybrid coatings enriched with tetraethoxysilane for corrosion mitigation of hot-dip galvanized steel in chloride contaminated simulated concrete pore solutions[J]. *Materials*, 2017, 10(3): 306.
- [18] ZHANG W, FANG S J, LI L X. Growing model of interfacial layer between alloy layer and matrix in diffusion process of hot dip aluminized steel[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 154/155: 1203-1208.
- [19] LEI L, SHI J, WANG X, et al. Microstructure and electrochemical behavior of cerium conversion coating modified with silane agent on magnesium substrates[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 376: 161-171.

收稿日期: 2019-03-01; 修订日期: 2019-12-11

通讯作者: 刘忠侠(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为轻质合金材料连接, 联系地址: 河南省郑州市二七区大学北路 75 号郑州大学 23 号教学楼 217 室(450052), E-mail: liuzhongxia@zzu.edu.cn

(本文责编: 寇凤梅)