

镁合金表面等离子喷涂 Al 涂层及耐蚀性研究

Study on Plasma Spraying and Corrosion Resistance of Al Coating Deposited on Mg Alloy

北京航空制造工程研究所高能束流加工技术重点实验室 王 纯 周海滨 李淑青
北京航空航天大学化学与环境学院 钱建刚 张家祥

[摘要] 利用等离子喷涂技术在 AZ91D 镁合金表面制备了 Al 涂层,并对所制备的涂层利用 SEM 进行微观形貌观察,利用 XRD 进行涂层物相分析,利用拉伸法测量涂层与基体的结合强度,利用光学显微镜法测量涂层的孔隙率,利用中性盐雾实验测试涂层的耐腐蚀性能。结果表明:在 AZ91D 镁合金表面等离子喷涂制备的 Al 涂层比较致密,涂层的孔隙率为 3.36%;涂层与基体结合良好,涂层与基体间的结合强度为 20.9MPa;涂层的耐蚀性很好,在中性盐雾条件下涂层在 900h 后仍完好无损;Al 涂层中性盐雾试验后的腐蚀产物成份,主要为 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ 和 $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 等物质。

关键词: 镁合金 等离子喷涂 Al 涂层 耐蚀性

[ABSTRACT] Al coating is deposited on the AZ91D Mg alloy substrate by plasma spraying. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) are used to identify the phases and study the morphology respectively. The bonding strength and porosity ratio of the coating are measured by stretching method and optical microscope (OM). The corrosion resistance of AZ91D Mg alloy with Al coating is evaluated by immersing in 5% NaCl salt spray test. The results show that Al coating is dense and the porosity ratio is 3.36%, the bond strength between the coating and substrate is 20.9MPa, the Al coating have good corrosion resistance, the coating can last more than 900h in salt spray test. The main components of corrosion production are $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ and $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$.

Keywords: Mg alloy Plasma spraying Al coating Corrosion resistance

镁合金具有低密度、高的比强度和比刚度、良好的阻尼性能和铸造性能,以及可回收再利用等特点而受到越来越多的重视,因此,镁合金在航空航天、汽车等工业中得到广泛应用^[1-2]。就航空材料而言,结构减重和结构承载与功能一体化是飞机机体结构材料发展的重

要方向。镁合金由于其低密度、高比强度比刚度及很好的电磁屏蔽的特性使其很早就航空工业上得到应用。在航空航天领域,航空材料减重带来的经济效益和性能的改善十分显著,商用飞机与汽车相比,减重相同质量带来的燃油费用节省,前者是后者的近 100 倍,可极大地提高其战斗力和生存能力。因此,航空工业经常采取各种措施来增加镁合金的用量,并在相应的零部件开发上进行应用。比如,用它设计制造飞机的降落轮、齿轮箱盖、主减机匣、驾驶舱框架、发动机框架、压气机机匣、进气道及机轮飞行器机身和构件、火箭、导弹、卫星和探测器等。直升机的主传动系统使用镁合金后,水平旋翼系统功能得到有效提高。太空飞船和卫星部件使用镁合金后能适应太空运行的特殊环境,如短波电磁辐射、臭氧侵蚀、高能粒子冲击及空气动力学加热引起的温度极限^[3]。

但是镁极活泼,镁的标准电极电位为 $-2.37V$,具有很强的化学活性,即使在室温下也会与空气发生反应生成一层自然氧化膜,这层膜对基体虽有一定的保护作用,但由于该氧化膜比较脆且不致密,故其耐蚀性很差,不适用于大多数腐蚀性环境^[4-7],这在很大程度上制约了镁合金的广泛应用^[8-9]。因此,镁合金要大规模应用于工业尤其是航空航天工业,必须要进行表面处理以提高其耐腐蚀性来增加镁合金的使用寿命^[10]。

1 涂层制备

本试验所用材料基体为 AZ91D 镁合金,其化学组成见表 1。喷涂所用粉末为金属 Al 粉(-200 目 $\sim +220$ 目)。喷涂前处理:粉末在 $100^\circ C$ 下烘烤 $2h \sim 3h$ 以去除水分,使粉末干燥,增加粉末的流动性;镁合金基体试样用丙酮、酒精清洗后,进行喷砂粗化(刚玉砂、 -20 目 $\sim +35$ 目、空气压力 $0.4 \sim 0.5MPa$ 、喷距约 $100mm$ 、喷角 $70^\circ \sim 90^\circ$ 、时间 $10s \sim 15s$);基体表面预热,目的是为了除去镁合金基体表面的水分及湿气,使得基体表面变得干燥,增强基体表面活性,提高喷涂粉末与基体接触时的界面温度,减少因镁合金基体热膨胀造成的涂层应力,提高涂层与镁合金基体的结合强度。本试验采用等离

子喷枪进行预热,关闭送粉器,用等离子喷枪火焰对镁合金基体进行均匀加热,预热温度约为 100℃,过高将会引起刚刚粗化的基体表面发生氧化,不利于涂层与基体的结合,另外,由于镁合金基体的熔点较低,也决定了预热温度不能过高,否则容易导致镁合金基体发生变形影响喷涂效果。

喷涂:采用 APS-3000 型等离子喷涂设备在所选 AZ91D 镁合金基体表面喷涂制备 Al 涂层。喷涂基本参数见表 2, Al 涂层的厚度约 200 μm。在此工艺参数下,调节送粉速率进行喷涂。

表1 AZ91D镁合金的化学组成

元素	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	杂质	Mg
含量(原子量分数)/%	8.5~9.5	0.45~0.9	≥ 0.17	≤ 0.05	≤ 0.004	≤ 0.015	≤ 0.001	0.01	余量

表2 等离子喷涂工艺参数

涂层	电压 /V	电流 /A	主气流量 / (L·min ⁻¹)	次气流量 / (L·min ⁻¹)	喷距 /mm	喷角 / (°)
Al	60	460	40.0	8.8	80~90	≈ 90

2 测试分析方法

利用 JSM-5800 型扫描电镜(SEM)观察 AZ91D 镁合金等离子喷涂表面及横截面微观形貌;采用 RIGAKU D/MAX 2500V/PC 型 X 射线衍射仪器,分析所制备涂层的物相组成。X 射线衍射仪采用 Cu 靶,扫面速度为 4°/min,扫描范围为 10°~80°,电压为 40kV,电流为 40mA。

涂层与基体的结合强度是评定涂层性能的最重要指标。本文采用粘合剂的拉伸试验,在制备的 Al 涂层表面和另一镁合金基体表面上各涂上一层很薄的粘合剂,加力使之充分粘合,粘合剂固化后进行拉伸试验,根据破断的最大载荷和涂层面积可计算出涂层的结合强度,涂层的结合强度 $\sigma = \text{试样破断的最大载荷} / \text{试样的涂层面积}$ 。

等离子喷涂涂层中不可避免地存在着孔隙,孔隙率的大小与粉末粒子的温度、速度以及喷涂距离、喷涂角度等参数有关。涂层孔隙率是等离子喷涂涂层的重要质量指标之一,它可直接影响到涂层的耐蚀性能。本试验利用光学显微镜法,采用 IAS 8 金相图像分析软件测定涂层的孔隙率。

中性盐雾试验按 GB/T10125-1997 标准进行。试验采用 FOY/L-03 盐雾硫化腐蚀试验箱,溶液为 5%NaCl 水溶液, pH 值为 6.8~7.2,温度为 35℃ ± 2℃,连续盐雾,盐雾沉积速度为每 80cm² 面积上 1mL/h~2mL/h。试验暴露面积为 20mm × 20mm,其他地方采用氯丁橡胶封

闭。试验过程中,定期开箱检查试样表面是否有点蚀出现以及试样表面的变化。

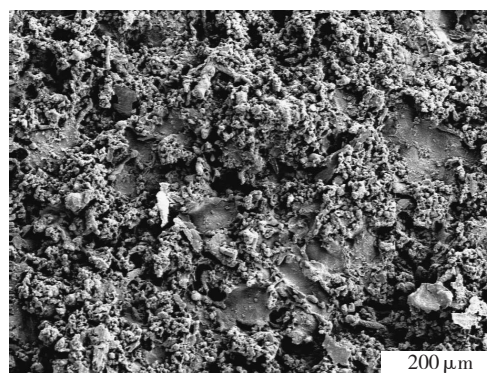
3 结果与讨论

3.1 涂层形貌

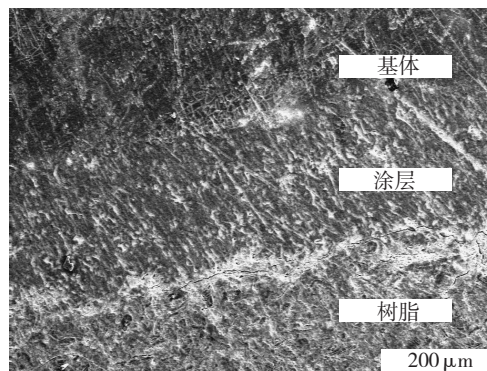
图 1 为在 AZ91D 镁合金基体表面等离子喷涂的 Al 涂层表面及其横截面 SEM 形貌。从图 1 可以看出, Al 涂层的表面仍有未熔颗粒,而从截面形貌可以看出, Al 涂层与基体之间没有出现明显的裂纹或孔隙,这说明涂层与基体结合较好。

3.2 涂层物相

图 2 为等离子喷涂的 Al 涂层表面 X 射线衍射图谱。



(a) Al 涂层表面



(b) Al 涂层截面

图1 镁合金表面等离子喷涂的Al涂层表面及截面形貌
Fig.1 Surface morphology and cross-sectional morphology of Al coating deposited on Mg alloy

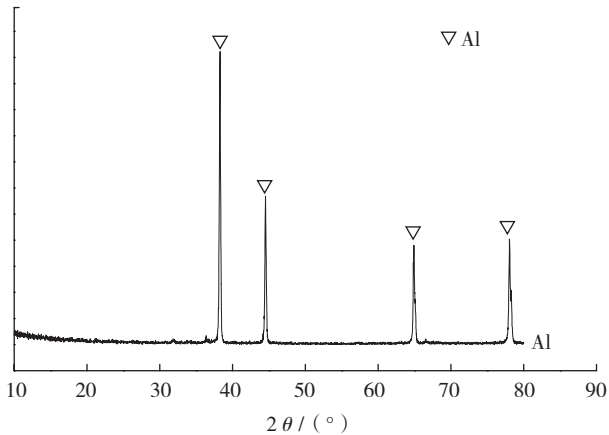


图2 镁合金表面等离子喷涂的Al涂层表面XRD图
Fig.2 XRD patterns of Al coatings deposited on Mg alloy

从图2可以看出, Al涂层的XRD图谱只有纯铝的衍射峰,未见其它衍射峰的出现,这说明金属Al在等离子喷涂过程中并未被空气所氧化,涂层仍为纯Al涂层。

3.3 涂层与基体结合强度

通过拉伸法测得的等离子喷涂Al涂层与基体间的结合强度为20.9MPa。这说明等离子喷涂的Al涂层与AZ91D镁合金基体间的结合强度较好。

3.4 涂层孔隙率

本试验利用光学显微镜法,采用IAS 8金相图像分析软件测定涂层的孔隙率。等离子喷涂Al涂层的孔隙率为3.36%。这说明等离子喷涂的Al涂层孔隙率较低。

3.5 涂层耐蚀性

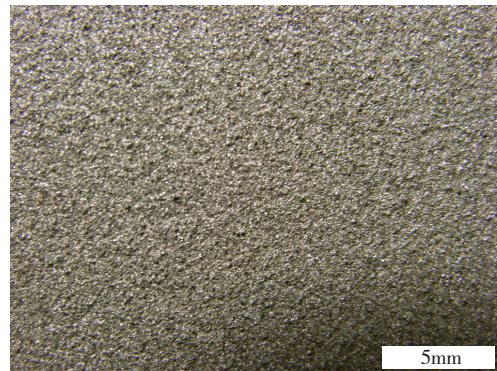
3.5.1 中性盐雾试验

图3为在AZ91D镁合金表面等离子喷涂的Al涂层中性盐雾试验表面形貌。由图3可以看出,Al涂层在中性盐雾900h后,涂层表面刚刚出现极小的腐蚀点,这说明在AZ91D镁合金表面等离子喷涂Al涂层后,耐蚀性有极大的提高。

3.5.2 腐蚀产物分析

图4为AZ91D镁合金表面等离子喷涂的Al涂层进行中性盐雾试验后的腐蚀产物X射线衍射图谱。

由图4可以看出,Al涂层在中性盐雾腐蚀后的腐蚀产物中主要出现了4种衍射峰,分别为 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ 和 $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$,说明镁合金表面喷涂Al涂层经中性盐雾腐蚀后,主要生成了 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ 和 $Mg_2CO_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 4种腐蚀产物。腐蚀物质的生成,与试验的条件及环境紧密相关。腐蚀产物中Cl元素主要来源于中性盐雾中的NaCl,从4种主要腐蚀产物中还发现了有C元素的存在,分析其来源可能是来自于空气中的 CO_2 ,因为在中性盐雾试验中并不存在C元素成分,



(a) 0h



(b) 900h

图3 镁合金表面等离子喷涂的Al涂层中性盐雾不同时间后的腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphology of Al coating after neutral salt spray test

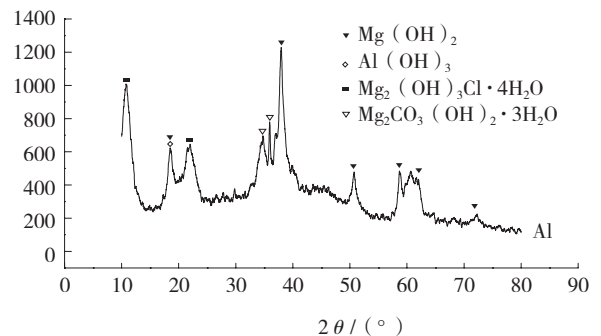


图4 镁合金表面等离子喷涂的Al涂层进行中性盐雾后腐蚀产物XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of Al coating corrosion products

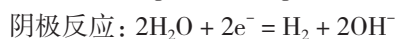
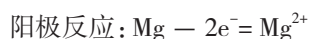
而试验是与大气接触的。

3.5.3 腐蚀过程及机理

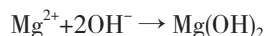
涂层能否有效保护基体,关键是看涂层能否有效阻隔腐蚀介质与基体的接触,所以要使涂层对基体有良好的防腐蚀能力,需要满足以下3方面条件:一是涂层自身要有良好的耐蚀性;二是涂层与基体要有一定的结合强度;三是涂层要有良好的防渗透性(即孔隙率低)。

引发涂层整体失效的主要原因是由于腐蚀介质通过涂层内部的孔隙渗入到基体表面引起的腐蚀。对于等离子喷涂涂层来讲,涂层中存在较多的孔隙、夹杂、未熔粒子、微裂纹等缺陷,虽然孔隙和微裂纹处的金属材料与其他部位相同,但由于形状有突变,表面自由能存在很大不均匀性,而这种不均匀性导致了各种界面现象的产生,孔隙和微裂纹也就成了现成的腐蚀源头。等离子喷涂涂层是由强烈变形和高速结晶的粒子所组成的层状结构,且涂层中存在大量的孔隙,使涂层致密度低于整体材料,腐蚀源头在表面形成后,腐蚀介质便会在现有腐蚀源头的基础上沿着涂层中的孔隙和微裂纹向镁合金基体浸入,腐蚀介质通过不断地向基体渗入最终到达镁合金基体表面,与镁合金发生反应,导致镁合金发生腐蚀。

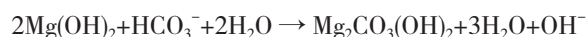
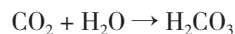
镁合金在中性环境中发生的腐蚀主要是一种电化学腐蚀过程^[11]。根据图4主要腐蚀产物XRD物相结果,分析其腐蚀过程如下:



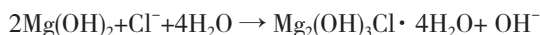
阳极区域生成一层 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 薄液膜:



腐蚀产物中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形成过程类似 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形成过程。另外,由于大气中 CO_2 的存在,大气中的 CO_2 溶解于水,与水发生反应生成 H_2CO_3 , H_2CO_3 进一步电离出 H^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 。同时, CO_2 的溶解导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 薄液膜中的 pH 值下降。pH 值的降低和碳酸盐的存在使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜发生溶解,进而促进了阳极过程的进行,最终生成 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀产物。其反应过程如下:



由图4中可以看到, $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀产物中存在 Cl 元素,主要来自于中性盐雾中的 NaCl 溶液,其对镁合金的腐蚀主要为:



当上述腐蚀反应在镁合金表面发生后,随着腐蚀的不断进行,镁合金表面的腐蚀产物不断增多,当腐蚀产物在涂层和镁合金基体界面处积聚到一定的程度,便会撑破涂层,导致涂层开裂或脱落,使得涂层对镁合金基体的防护功能失效。

由以上对镁合金表面等离子喷涂 Al 涂层腐蚀过程的分析,可总结出,涂层的失效首先是在涂层表面存在或形成腐蚀源,而后腐蚀介质沿着涂层中的孔隙、微裂

纹、夹杂以及未熔颗粒周界不断向镁合金表面扩展,当腐蚀介质到达镁合金表面时,镁合金基体便开始腐蚀。即涂层的失效源于涂层中存在的孔隙、裂纹、夹杂以及层状组织,因此,为提高涂层对镁合金基体的耐蚀能力可以通过提高涂层的致密度、降低涂层孔隙率、弱化涂层层状组织以及提高涂层的均匀性来实现。

4 结论

影响镁合金等离子喷涂的因素很多,本文得到的镁合金等离子喷涂 Al 涂层的主要工艺参数为:电压 60~70V,电流 490~510A,主气流量 40L/min,次气流量 8.8L/min。

影响涂层耐腐蚀性能的因素主要有:涂层自身的孔隙率,涂层与基体的结合强度以及涂层的组成成分。在 AZ91D 镁合金表面等离子喷涂 Al 涂层后,其耐蚀性得到极大提高,在中性盐雾条件下涂层在 900h 后仍完好无损。究其原因是因为涂层比较致密(Al 涂层的孔隙率为 3.36%),涂层与基体结合良好(Al 涂层与基体间的结合强度为 20.9MPa)。Al 涂层中性盐雾试验后的腐蚀产物成份,主要为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 物质。

参考文献

- [1] 侯利锋,卫英慧,刘宝胜,等. AZ91D 镁合金表面机械研磨处理后显微结构研究. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 530-532.
- [2] Dutta Majumdar J, Ramesh Chandra B, Mordike B L, et al. Laser surface engineering of a magnesium alloy with Al+Al₂O₃. Surface and Coatings Technology 179 (2004): 297-305.
- [3] 张文毓. 耐蚀镁合金研究与应用. 轻金属, 2007, (8): 40-43.
- [4] 刘正,张奎,曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用. 北京:机械工业出版社, 2002.
- [5] Froes F H, Eliezer D, Aghion E. The science technology and application of magnesium. J Mine Metals and Mater Soc, 1998, 50(9): 30-34.
- [6] 谷长栋,连建设,李光玉,等. AZ91D 镁合金的化学镀镍,中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 271-274.
- [7] Decker R F. The renaissance in magnesium. Adv Mate Pro, 1998, 154 (3): 31-33.
- [8] 曾爱平,薛颖,钱宇峰,等. 镁合金的化学表面处理. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 55-56.
- [9] 金华兰,危仁杰,杨湘杰. 镁合金非铬酸盐表面处理. 材料保护, 2004, 37(7): 27-28.
- [10] 姜巍巍,李峻青,张密林,等. 镁合金表面防护涂层的研究进展. 电镀与涂饰, 2006, 25(11): 42-45.
- [11] 林翠,李晓刚,李明,等. Mg 合金 AZ91D 在城市大气环境中的腐蚀行为. 金属学报, 2004, 40(2): 191-196.

(责编 小城)