低温超音速火焰喷涂铝-微弧氧化复合膜的制备与性能研究

宋信强¹²,张吉阜²,李朝兴²,陈和兴²,余志明¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院,广州 510650)

[摘 要] 先采用低温超音速火焰喷涂技术在 AZ91D 镁合金表面沉积一层致密的 Al 涂层,再采用微弧氧 化技术进行微弧氧化处理,进而获得复合涂层。对热喷涂铝涂层微弧氧化的成膜过程、氧化膜微观结构和成分、 复合涂层的耐腐蚀性能等进行了研究,并与在 2024 铝合金及 AZ91D 镁合金表面的微弧氧化过程和氧化膜层进 行了对比。结果表明:在 Al 涂层上微弧氧化形成的微弧氧化膜呈多孔珊瑚状,相结构主要为 γ-Al₂O₃,没有微裂 纹产生,其微弧氧化过程与 2024 铝合金的微弧氧化大致相同;复合涂层具有良好的抗盐雾腐蚀性能,可显著提高 镁合金的耐蚀性。

[关键词] AZ91D 镁合金;超音速火焰喷涂;铝涂层;微弧氧化;耐蚀性 [中图分类号]TG174.442;TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)04-0039-04

Investigation on Preparation of Aluminium/MAO Composite Coatings by LT-HVOF and MAO and It's Properties

SONG Xin-qiang¹², ZHANG Ji-fu², LI Chao-xing², CHEN He-xing², YU Zhi-ming¹

(1. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metal, Guangzhou 510650, China)

[Abstract] The density Al coatings were prepared on AZ91D magnesium alloys by low temperature high velocity oxygen fuel (LT-HVOF), and which was post-treatment by micro-arc oxidation, then the Al/Al₂O₃ composite coatings were acquired. And the film forming process, microstructure and composite, corrosion resistance of the oxidation film, were analyzed by SEM, XRD and Neutral Salt Spray Test (NSST) and contrasted with the MAO films of the 2024 aluminium alloys and AZ91D magnesium alloys. As a result, the morphology of the MAO film on Al coatings is porous and coral like with no micro-crack and its MAO process is the same like 2024 Al alloy's. And the main phase composition of the MAO films on the Mg/Al composition coatings is γ -Al₂O₃. The MAO films on the Al coatings have excellent corrosion resistance of artificial seawater and which could markedly improve the anti-corrosion property of the magnesium alloys.

[Key words] AZ91D magnesium alloy; HVOF; Al coatings; MAO; corrosion resistance

镁具有比重小、比强度和比刚度高、导热导电性能 好、铸造性良好等特点,已成为汽车、电子、通讯等行业 的首选材料,但镁合金与其它材料相比,具有较高的化 学活性,耐蚀性能很差,这是目前实际制约其性能优势 的突出问题^[1-4]。因此镁合金在应用中必须进行适当 的表面处理,以增强其抗腐蚀能力。目前针对镁合金 研究和应用得较多的表面处理方法主要有电镀、化学 镀、阳极氧化^[5-6]、微弧氧化^[7-8]、气相沉积、化学转化 膜、热喷涂^[9-11]、冷喷涂、热扩散、有机涂覆等几种。 这些表面处理技术都能对镁合金起到一定的保护作 用,但也都存在一些问题,如:电镀和化学镀存在严重 的环境污染;微弧氧化膜层疏松;传统热喷涂工艺制备 的涂层致密度低,结合力差等。

低温超音速火焰喷涂(LT-HVOF)是在传统超音 速火焰喷涂(HVOF)的基础上,通过加入冷却液使得 粒子的温度降低,能够减少涂层的氧化;此外,它可以 获得高的粒子速度和适当的温度,制备的涂层不仅致 密,而且耐磨性和结合力都比其它热喷涂方法制备的 涂层好^[12];因此文中选择LT-HVOF技术制备涂层。 考虑到镁合金的耐蚀性差,在其表面制备涂层时存在

[[]收稿日期]2013-02-23; [修回日期]2013-03-25

[[]基金项目]广州市对外科技合作项目(2012J5100045)

[[]作者简介]宋信强(1986—) 男 四川自贡人 硕士生 主攻镁合金的腐蚀与防护。

[[]通信作者]余志明(1956—),男 湖南常德人 博士 教授 注要研究方向为功能薄膜材料。

接触腐蚀 因此选择与镁物理化学性能相近的铝涂层, 而对铝及其合金进行微弧氧化处理,是提高其耐蚀性 的最有效方法之一^[13]。

1 实验

40

试样材料为 AZ91D 镁合金, 经磨床打磨之后,用 丙酮溶液进行超声波清洗,再用46[#]的刚玉砂进行喷砂 处理。

喷涂设备为德国 GTV 公司生产的超音速火焰喷 涂系统,采用低温超音速火焰喷涂方法进行喷涂,喷涂 Al 粉粒径为 250 目。将喷 Al 涂层试样制成 φ26 mm 的圆盘,采用 WHD-60 微弧氧化设备进行微弧氧化,电 解液成分为 15g/L Na₂SiO₃+2g/L KOH,氧化条件为:单 向恒流模式,脉冲频率 500 Hz,占空比 50%,工作温度 25 ℃ 脉冲数1 电流密度 3 A/dm² 氧化时间 60 min。

实验中还与 2024 铝合金及 AZ91D 镁合金直接微 弧氧化的氧化过程及氧化膜的性能进行了对比 ,2024 铝合金和 AZ91D 镁合金的化学组成见表 1。

表1 2024 铝合金和 AZ91D 镁合金基体的化学成分 Tab.1 The chemical composition of the 2024 Al and AZ91D Mg alloy

合金								
	Mn	Zn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg	Al
AZ91D	0.15	0.9	0.1	0.005	0.03	0.002	余量	9
2024Al	0.6	<0.25	<0.5	<0.5	4.4		1.5	余量

采用 JEOL JSM-5910 型扫描电子显微镜(SEM) 观 察 MAO 氧化膜的表面及截面形貌。采用 Philips X[′] Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪分析氧化膜的物相组 成 测试条件如下:辐射源为 Cu(λ_{cu} =0.1542 nm),管 电压为 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描范围 20°~90°,扫描 步长 0.02 (°) /s。根据 GB/T 10125—1997,通过中性 盐雾实验评价氧化膜的耐蚀性。盐雾实验采用 5% (质量分数)的 NaCl 溶液,pH 值控制在 6.5~7.2 之 间 盐雾箱内的温度始终保持在(35±2) ℃,压缩空气 的压力保持在 70~170 kPa 范围内。

2 结果及讨论

2.1 微弧氧化过程分析

2.1.1 电压变化

图 1 为三种基体材料微弧氧化过程的 U+ 曲线, 从图 1 可知 喷 Al 涂层试样的 U+ 曲线与 2024 铝合金 大致相同 起弧时间分别为 54 s 和 45 s 起弧电压分别 为 202 V 和 205 V ,而 AZ91D 镁合金的起弧时间则相 对较长(65 s),起弧电压较低(193 V)。在微弧氧化初 期,试样表面形成一层薄的氧化物阻挡膜^[14],使电压 急剧上升至膜层的击穿电压,进入微弧氧化阶段,此时 初始的氧化物薄膜被击穿,形成电弧火花放电,氧化膜 快速生长,电压上升快;随着膜层的不断生长,电压的 增加逐渐趋于缓和,但仍然在不断增加。从图1中还 可以看出,虽然 AZ91D 镁合金的微弧氧化膜层在前期 生长较慢,但是最终电压却更大,说明可以获得更厚的 氧化膜。



图1 试样微弧氧化的 U+ 曲线

Fig. 1 The U-t curves of the MAO process of sample

2.1.2 微弧火花放电

2024 铝合金、AZ91D 镁合金和喷 Al 涂层试样在 微弧氧化过程中 随着时间的变化 放电现象如图 2 所 示。在 30~40 s 之间,试样表面产生大量的气泡,并 伴有微弱的"爆鸣"声,但试样表面并没有电火花产 生 此过程类似于普通的阳极氧化过程 这时会在电极 表面形成一层薄薄的氧化膜,这层薄氧化膜是后续电 火花击穿的必要条件。氧化至1 min 时,从图2 中可 以看出 2024 铝合金及喷 Al 涂层试样表面出现了浓 密的白色细小火花,明显已经进入微弧氧化阶段,而 AZ91D 镁合金表面未产生明显的微弧放电现象,氧化 至 65 s 时 ,AZ91D 镁合金表面才出现明显的白色微弧 火花。随着微弧氧化的继续进行,火花点的放电强度 和密度都逐渐增加。至 20 min 时 ,AZ91D 镁合金表面 的火花又有很大幅度的减弱,并且火花变得稀疏、粗 大 而 2024 铝合金和喷 Al 涂层试样是超过 20 min 火 花才逐渐减弱。这是由于火花放电强度和火花放电点 密度的变化主要由试样表面氧化膜状态的变化和氧化 过程中施加在试样表面的能量变化决定 ,在火花放电 的开始阶段 试样表面的氧化膜较薄 电极表面反应活 性高且反应活性点密集,电极中薄氧化膜上各处的击 穿电压值相近 因此火花放电点密集 火花放电强度均 匀;随着反应的进行,膜层的厚度不断增加,膜层的击 穿电压也随之增大,火花放电发生的活性点减少 因此 电极表面火花放电点的密度降低 ,氧化膜的生长变得 缓慢。氧化至 50 min 时,试样表面的微弧氧化膜具有

表面技术 SURFACE TECHNOLOGY

了一定的厚度和致密度,而所施加的高电压将在膜层 中形成更高的电场强度(高的能量密度),这种具有一 定厚度的陶瓷层的火花放电击穿薄弱点有所减少,从 而造成高的能量密度在少量火花放电点击穿释放,使 得个别的火花放电点具有更高的能量密度,表现为强 烈的火花放电和较长持续时间放电击穿现象。直到微 弧氧化过程结束,三种基体试样表面仍然存在稀疏的 火花放电现象。



2.2 微弧氧化膜的形貌与成分

2.2.1 形貌

从图 3 可以看出,在三种基体材料表面形成的微 弧氧化膜均呈典型的多孔状或珊瑚礁状。其中,2024 铝合金表面形成的氧化膜孔洞细小而均匀,但膜层较 薄; AZ91D 镁合金表面形成的氧化膜厚度明显增加, 同时微孔变得较粗,表面存在微裂纹,且微孔大小分布 不均匀; 喷 Al 涂层表面形成的氧化膜比较均匀,白色 颗粒相对较少。根据 Hongping Duan 等人^[15]的研究, 结合图 3b d 和 f 知 MAO 氧化膜由表面疏松层以及靠 近基体的致密层组成,其中致密层对提高基体的耐蚀 性有很大的作用。此外,Duan 等人^[16]研究得出,氧化 膜中的空洞是由于熔融的氧化物以及反应生成的气体 由放电通道排出所形成的,而微裂纹则是由于熔融的 氧化物被电解液迅速冷却凝固而产生的热应力造成 的; Zhou 等人^[17]的研究表明,镁合金的氧化物与金属 基体的 "PB 比" (Pilling-Bedworth Ratio) 小于1,这也导 致生成的氧化膜呈多孔状。因此图 3 中可以看到, AZ91D 镁合金形成的氧化膜中存在较多大小不一的 孔洞,膜层比较疏松,其中最大的孔洞直径超过10 μm (如图 3d 所示),而喷 Al 涂层表面的微弧氧化膜层致 密,微观孔洞较小(直径为 2~4 μm)。



2.2.2 成分

图 4 给出了不同基体表面的微弧氧化膜层的相组 成。可以看出,2024 铝合金的微弧氧化膜层主要由 Al_2O_3 组成,AZ91D 镁合金的微弧氧化膜的主要组成相 包括 Mg_2SiO_4 ,MgO, $MgAl_2O_4$ 和 α -Al_2O_3,喷 Al 涂层表 面的氧化膜主要由 γ -Al_2O₃ 组成。此外,由于氧化膜 层较薄,因此 XRD 谱图中出现了较强的基体相的峰。



Fig. 4 XRD spectrum of the MAO films on three kinds of substrates

2.3 微弧氧化膜的耐蚀性

中性盐雾实验结果表明,实验时间为48h时, AZ91D 镁合金微弧氧化试样出现了腐蚀斑点(如图 5e 所示) 而 2024 铝合金微弧氧化试样和喷 Al 涂层微弧 氧化试样则没有发现腐蚀产物(如图 5d 和 f 所示)。 实验至120h时 喷 Al 涂层微弧氧化试样才开始出现 腐蚀现象(如图 5i 所示) AZ91D 镁合金微弧氧化试样 则已经发生了严重的腐蚀 而 2024 铝合金微弧氧化试 样依然完好,没有发生腐蚀。这是由于在 AZ91D 镁合 金表面生成的氧化膜主要由疏松的 MgO 和 Mg,SiO, 组成 在盐雾实验时 盐雾中的水分子和 Cl⁻会以较快 的传输速率迁移进入微弧氧化膜 从而腐蚀镁合金基 体; 而在喷 Al 涂层表面生成的氧化膜由致密的氧化铝 膜组成 具有致密的结构和稳定的组成 能够很好地阻 止腐蚀介质的侵入,并且超音速喷涂的 Al 涂层也可以 起到阻碍 Cl⁻侵入的作用 使得该试样的耐蚀性相对较 高。不过,由于超音速火焰喷涂的 Al 涂层内部不够致 密 有一定的孔隙率 因此在其表面生长的微弧氧化膜 层相对于在 2024 铝合金表面生长的微弧氧化膜层较 为疏松 耐蚀性也有所降低。





a 铝合金实验前



d 铝合金48 h



e 镁合金48 h





g 铝合金120 h

图 5 微弧氧化膜试样盐雾实验后的形貌

i

Fig. 5 The surface morphology of the MAO films after NSST

结论 3

1) 通过研究微弧氧化过程 发现在镁合金基体上 先超音速火焰喷涂 Al 涂层 再微弧氧化 能够稳定、快 速地起弧。

2) 喷 Al 涂层试样的微弧氧化膜致密 ,具有较小 的微观孔洞,并没有微裂纹产生,与基体结合良好,成 分和相组成与铝合金上的微弧氧化膜相似。

3) 在镁合金表面先喷涂 Al ,再微弧氧化 ,致密的 氧化膜层与 Al 涂层的复合使得试样的耐蚀性比单一 微弧氧化处理更加优异。

文 献] Γ ≭

- [1] MORDIKE B L EBERT T. Magnesium Properties-applicationspotential [J]. Materials Science and Engineering A 2001 3020: 37-45.
- [2] AMBAT R AUNG N N ZHOU W. Evaluation of Microstructural Effects on Corrosion Behaviour of AZ91D Magnesium Alloy [J]. Corrosion Science 2000 42: 1433-1455.
- [3] FROES F H , ELIEZER D , AGHION E. The Science , Technology and Application of Magnesium [J]. Mineral Metals and Materials Society 1998 5(9): 30-34.
- [4] GRAY J E LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys-a Critical Review [J]. Journal of Alloys and Compounds 2002 336:88-113.
- ONO S, ASMI K, OSAKA T. Structure of Anodic Film [5] Formed on Magnesium [J]. Journal of Electrochemical Society ,1996 ,143(3): L63-L64.
- [6] KHASELEV O ,WEISS D ,YAHALOM J. Structure and Composition of Anodic Films Formed on Binary Mg-Al Alloys in KOH-aluminate Solutions under Continuous Sparking [J]. Corrosion Science 2001 43:1295-1307.
- [7] MANDELLI A BESTETTI M FORNO A D et al. A Composite Coating for Corrosion Protection of AM60B Magnesium Alloy [J]. Surface & Coatings Technology 2011 205:4459-4465.
- [8] DUAN H , YAN C , WANG F. Growth Process of Plasma Electrolytic Oxidation Films Formed on Magnesium Alloy AZ91D in Silicate Solution [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 5002-5009.
- [9] 张津 孙智富. AZ91D 镁合金表面热喷铝涂层研究[J]. 中 国机械工程 2002 13(23): 2057-2059.
- [10] 谭成文 杨素媛 陈志永 等. 镁合金表面电弧喷涂纯铝的 界面特性研究[J]. 材料热处理学报, 2007 28(2): 102-105.
- [11] LIU-HO C AN L H CHIN C C. Effect of Aluminum Coating on Corrosion Properties of AZ31 Magnesium Alloy [J]. Materials Science Forum 2003 419:405-419.
- [12] PARCO M ZHAO L ZWICK J et al. Investigation of HVOF Spraying on Magnesium Alloys [J]. Surface & Coatings Technology 2006 201: 3269-3275.

(下转第46页)

喷Al涂层试样120 h

层的表面形貌来看,随着 KOH 浓度的增加,虽然表面 孔隙率有所增加,但是大尺寸的缺陷减少,这对于膜层 耐腐蚀性能是有益的;另外,随 KOH 浓度的增加,膜厚 也呈先增加、后降低的趋势,在1~3 g/L 之间有最大 值。膜层表面孔隙率和膜层厚度共同决定了 KOH 质量 浓度在1~3 g/L 之间时,膜层具有较好的耐蚀性能。

膜层的耐腐蚀性能也常通过盐雾腐蚀进行评价, 多以膜层表面出现第一个腐蚀斑点的时间来衡量。由 图7可以看出,随着电解液中 KOH 浓度的增加,膜层 的耐腐蚀性能呈先上升、后下降的趋势,当 KOH 质量 浓度为2g/L时,膜层耐盐雾腐蚀时间最长。当 KOH 质量浓度在1~3g/L范围内时,膜层均具有较好的耐盐 雾腐蚀性能,这与膜层耐电化学腐蚀性能的规律相同。



图 7 KOH 浓度对微弧氧化膜耐盐雾腐蚀性能的影响 Fig. 7 The effect of KOH concentrations on neutral salt spray resistance of MAO coatings

3 结论

 KOH 添加剂的引入可以降低微弧氧化的起弧 电压和工作电压,但若 KOH 浓度过高,会由于其对膜 层的溶解作用使微弧氧化起弧电压反而有所上升。

2) 加入 KOH 能使微弧氧化膜层表面的大尺寸孔隙数目减少,小尺寸孔隙数目增加,膜层孔隙率提高。 适量添加 KOH 对于微弧氧化膜层的厚度和膜层的耐蚀性能是有益的,在本实验条件下,以1~3 g/L 为宜。

(上接第42页)

- [13] ZHANG R F SHAN D Y CHEN R S et al. Effect of Electric Parameters on Properties on Anodic Coatings Formed on Magnesium Alloys [J]. Materials Chemistry and Physics , 2008 ,107: 356-364.
- [14] MATYKINA E ,ARRABAL R ,SKELDON P ,et al. Investigation of the Growth Processes of Coatings Formed by AC Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium [J]. Electrochimica Acta 2009 54:6767—6779.
- [15] DUAN H ,YAN C ,WANG F. Effect of Electrolyte Additives on Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Films

[参考文献]

- [1] 薛文斌 汪超 陈如意 等. ZL101 铸造铝合金微弧氧化陶 瓷层的组织和性能 [J]. 材料热处理学报 2003 24(2): 20-23.
- [2] KADARY V ,KLEIN N. Electrical Breakdown during the Anodic Grown of Tantalum Pentoxide [J]. Journal of the Electrochemical Society ,1998 27(1):139—151.
- [3] 郭孟秋,王长亮,刘明,等.2A12 合金微弧氧化工艺因素 的影响研究[J].装备环境工程,2008,5(5):38—41.
- [4] 蒋百灵,赵仁兵,梁戈,等. Na₂WO₄ 对铝合金微弧氧化陶 瓷层形成过程及耐磨性的影响[J].材料导报,2006,20 (9):155—157.
- [5] JIN F Y ,TONG H H ,LI J ,et al. Structure and Microwaveabsorbing Properties of Fe-particle Containing Alumina Prepared by Micro-arc Discharge Oxidation [J]. Surface and Coatings Technology 2006 201(1/2):292-295.
- [6] ARSLAN E ,TOTIK Y ,DEMIRCI E E ,et al. High Temperature Wear Behavior of Aluminum Oxide Layers Produced by AC Micro Arc Oxidation [J]. Surface and Coatings Technology 2009 204(6/7):829—833.
- [7] JIAN F L ,LI W ,JIA Y F. Micro Arc Oxidationi of S-containing TiO₂ Films by Sulfur Bearing Electrolytes [J]. Journal of Materials Processing Technology , 2009 , 209(2): 762—766.
- [8] 贺子凯,唐培松. 溶液体系对微弧氧化陶瓷膜的影响 [J].材料保护 2001,34(11):12—13.
- [9] 范松岩. 镁合金微弧氧化电解液配方及膜层着色研究
 [D]. 兰州: 兰州理工大学 2008: 6-7.
- [10] 张欣盟 陈东方 风春志 等.添加 K₂ZrF₆ 对 LY12 铝合金 微弧氧化膜层结构调制及隔热性能影响[J].无机材料学 报 2010 25(8):865—870.
- [11] MALYSCHEV V. Mikrolichtbogen Oxidation [J]. Metalloberfl Che ,1995 49(8):606-608.
- [12] EAUVIR J ,GERSION M. The AlTiM TD Process Enables New Application for Aluminium [J]. Galvan Ograno-traitement de Surface(France) 2001 67(710):173-175.
- [13] 王晓波,田修波,巩春志,等. 镁合金微弧氧化 Na₂CO₃ 诱导析气反应及结构调制[J]. 无机材料学报 2011 26(7): 721-725.

Formed on Magnesium Alloy AZ91D[J]. Electrochimica Acta 2007 52: 3785—3794.

- [16] DUAN H ,DU K ,YAN C ,et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Composite Coatings of Sealed MAO Film on Magnesium Alloy AZ91D [J]. Electrochimica Acta ,2006 ,51: 2898—2909.
- [17] ZHOU X ,THOMPSON G E SKELDON P et al. Film Formation and Detachment During Anodizing of Al-Mg Alloys [J]. Corrosion Science ,1999 A1(8): 1599—1604.