镁合金表面等离子喷涂 Al_2O_3-TiO_2 陶瓷涂层的耐腐蚀性研究

李兴成，陈菊芳
（江苏技术师范学院 机械工程学院，常州 213001）

[摘 要] 采用等离子喷涂技术在 AZ31 镁合金表面制备 Al_2O_3-13%TiO_2 陶瓷复合涂层，对涂层的微观组织进行了观察分析，测试了涂层的表面硬度。通过极化曲线和浸泡腐蚀试验，对比研究了镁合金基材及喷涂陶瓷涂层的试样在 5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。结果表明：涂层镁合金试样的硬度和耐腐蚀性优于基体镁合金，但当腐蚀液透过涂层孔隙时，反而会加剧镁合金的腐蚀。

[关键词] 镁合金；等离子喷涂；陶瓷涂层；耐腐蚀性
[中图分类号]TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)02-0020-03

Research on Corrosion Resistance of Al_2O_3-TiO_2 Ceramic Coating Prepared by Lasma Spraying on Magnesium Alloy

LI Xing-cheng, CHEN Ju-fang
(School of Mechanical Engineering, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, China)

[**Abstract**] Al_2O_3-13%TiO_2 ceramic coating was deposited on AZ31 magnesium alloy by plasma spraying. The microstructure of the coating was examined by means of SEM and XRD, the hardness of the coating was examined. The corrosion resistances of AZ31 magnesium alloy with and without ceramic coatings in immersing in 5%NaCl salt solution were compared and studied by polarization curve and immersing corrosion test. The results show that the hardness and the corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy with ceramic coatings are superior to that of AZ31 magnesium alloy. But the corrosion of AZ31 magnesium alloy with ceramic coatings becomes more serious than that of magnesium alloy.

[**Key words**] magnesium alloy; plasma spraying; ceramic coating; corrosion resistance

镁及其合金具有比强度和比刚度高、减振降噪性能强、导电导热能力强、尺寸稳定性良好、电磁屏蔽性和液态成型性能优越等优点，且易于回收利用，已成为继钢铁、铝之后的第三大金属工程材料，广泛用于汽车制造、航空航天、通讯、光学仪器和计算机领域，是一种很有发展潜能的环保节能材料，被誉为“21 世纪绿色结构材料”。但镁合金的硬度较低，耐腐蚀性、耐磨性及耐高温性能较差，这在一定程度上制约了镁合金材料的广泛应用。因此，对镁合金基体材料进行表面处理，形成相应的保护层，以提高镁合金的耐磨、耐腐蚀及耐热等综合性能，已成为当今镁合金材料研究和发展的热点[1]。

目前，用于镁合金的表面处理措施主要有化学镀、电镀、化学转化膜、阳极氧化、微弧氧化、表面充填密封、物理气相沉积、等离子喷涂、激光表面改性等，其中等离子喷涂一直受到人们的重视。等离子喷涂的喷嘴温度可达一万多摄氏度，可熔化几乎所有的材料，得到塑料、金属、陶瓷等多种涂层，且所得涂层的结合力高、气孔率较低。等离子喷涂技术已在提高镁合金耐蚀、耐磨性方面取得了一定的成果[2-5]。文中采用等离子喷涂技术在 AZ31 镁合金表面制备 Al_2O_3-13%TiO_2（13%为质量分数，全文同）复合涂层，研究了涂层的组织结构、与基材的结合强度、表面硬度和耐腐蚀性能。

1 材料及涂层制备

1.1 实验材料

实验基材采用镁合金 AZ31 板材，试样尺寸为 60 mm×22 mm×5 mm，其化学成分见表 1。

等离子喷涂材料为 Al_2O_3+13%TiO_2 混合粉末，粉末粒度为 80～120 nm。Al_2O_3 陶瓷化学稳定性好，具有耐蚀、耐磨、耐高温的特点。在 Al_2O_3 中引入适量

[收稿日期]2011-10-14；[修回日期]2011-11-24
[基金项目]江苏技术师范学院基础及应用基础重点项目(KYY11054)
[作者简介]李兴成(1968－)，男，博士生，副教授，主要研究方向为镁合金激光表面处理与防护。

表 1　AZ31 镁合金的主要化学成分

Tab. 1 Chemical composition of AZ31 magnesiumt

元素	Al	Zn	Mn	Ni	Fe	Mg
质量分数/%	3.0～3.2	0.8	0.4	≤0.005	≤0.005	余量

TiO_2，等离子喷涂时，少部分 TiO_2 渗入 Al_2O_3 晶格产生固溶体，可提高涂层的韧性和耐蚀性，大部分 TiO_2 粘接在 Al_2O_3 颗粒之间，可提高涂层的韧性、耐蚀性、致密度和粘接强度。喷涂粉末的 SEM 照片如图 1 所示。

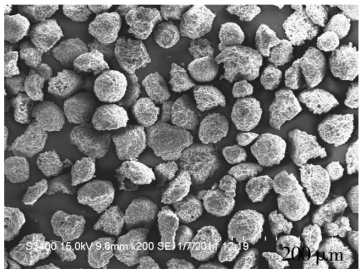


图 1　喷涂粉末的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of spray powder

1.2　涂层制备

喷涂前，试样表面需经打磨、除油、喷砂粗化等预处理。涂层制备采用 SULZER METCO 型等离子喷涂设备，送粉气体为 Ar，等离子气为 Ar 和 H_2，喷枪为 SG-100 型，安装在可编程控制 Motoman 机械手臂上，采用亚音速喷涂，枪内送粉。喷涂工艺参数如下：电流 633 A，电压 63.1 V，主气流量 40 m^3/h，辅气流量 1.2 m^3/h，送粉量 30 g/min，喷涂距离 110 mm，喷嘴移动速度 10 mm/s。

2　实验及结果分析

2.1　硬度测试

在 HXD-1000TMS/LCD 型数显显微硬度计上测试涂层的显微硬度，施加载荷为 2 N，加载时间为 10 s。由于涂层多孔且具有层状结构，所以显微硬度取至少 5 个不同点硬度的平均值。经测试，镁合金基体的硬度为 60～70HV0.2，喷涂所得涂层的表面硬度为 860～1 070HV0.2，硬度提高了数十倍。

2.2　涂层物相和微观组织分析

喷涂后，试样不作打磨处理，用光镜观察涂层表面，较粗糙。这是由于在即将结束喷涂时，气流速度和流量减小，导致粒子的飞行速度减小，高温粒子撞击工件表面的动能减小，粒子的扁平程度减小，且一些未达到熔融状态的粒子粘附在已凝固的粒子上形成凹凸不平的形貌，分布不均匀，后续颗粒未完全扁平展开，无法到达前一颗粒溅开形成的星状边缘处，从而形成微孔隙。

涂层的 XRD 谱图如图 2 所示，可见涂层组织主要由较多的亚稳相 γ-Al_2O_3、部分稳定相 α-Al_2O_3 和 TiO_2 组成。此外，涂层中还存在少量 MgO 相，这是因为镁合金极易氧化，试样在喷砂处理后及预热过程中，表面已形成一薄层 MgO，在等离子喷涂的高温过程中，Mg 离子将穿过氧化膜向陶瓷涂层扩散，由于陶瓷涂层有较多的孔隙，O 离子也将向涂层中扩散，结果在涂层中 Mg 离子与 O 离子结合形成 MgO[6-7]。

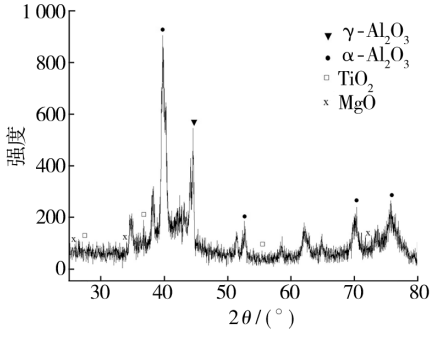


图 2　涂层 XRD 衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of coatings

涂层组织观察采用截面样品，即垂直于涂层表面将试样剖开，经粗磨、细磨、抛光，制成金相样品，然后在日立 S-3400N 扫描电子显微镜下进行观察。等离子喷涂陶瓷涂层的断面 SEM 形貌如图 3 所示，可以看到，涂层厚约 200 μm，与基体结合面参差不齐，基材和涂层交界处，喷涂粒子嵌入镁合金基材，增加了结合强度。能谱分析（见表 2）表明，图 3b 中 A 区的白色小薄片为富 TiO_2，B 区的黑色薄片为富 Al_2O_3。由于 TiO_2 的熔点（约 1 860 ℃）低于 Al_2O_3 的熔点，在喷涂时熔化较好，凝固时起到粘接作用，填充 Al_2O_3 之间的孔隙，且富 TiO_2 区和富 Al_2O_3 区之间存在成分相互扩散，如图 3b 中 C 区所示[6]。

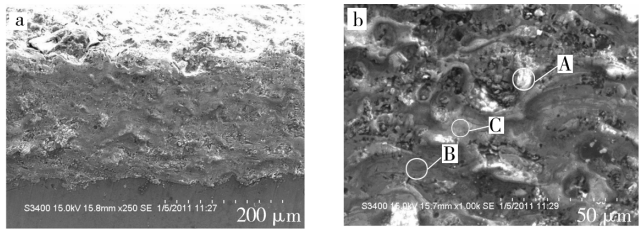


图 3　涂层断面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrographs of coating

表 2　能谱分析结果

Tabl. 2 The results of energy dispersive analysis of X-ray

位置	Al_2O_3 质量分数/%	TiO_2 质量分数/%
图 3b 白色 A 区	83.85	16.15
图 3b 黑色 B 区	84.55	15.45

由图 3 可见，涂层中出现了波浪层状结构和一些

孔隙。这是因为等离子喷涂时，等离子弧加热软化从喷枪出来的粒子，熔融粒子以很高的飞行速度冲击基材，由于表面张力的作用，单个熔滴可视为球形或近似球形的质点。当熔滴与基材撞击接触时，熔滴的点接触部分迅速凝固，尚未凝固部分的动能转化为很高的压力，引起熔滴以已凝固的核心展开、平铺。当动能消失后，表面张力使其收缩、急速冷却，凝固成准圆溅开状扁平粒子。由于扁平化速度和冷却速度均很高，后一颗粒冲击到时，前一个颗粒已发生碰撞并快速平铺凝固，则在涂层中形成由小薄片叠加而成的波浪层状结构；当后一扁平颗粒无法到达前一个已铺开的小薄片边角处时，相邻的扁平状陶瓷片间便有一定的间隙，若这些间隙不能被随后喷涂的扁平粒子充填，则在涂层中出现孔隙。孔隙的形状不规则，有的相互间连通，有的孤立，结果使涂层表面凹凸不平，致密性不是很好[8]，因此必须进行封孔处理。

2.3 极化曲线分析

取喷涂及未喷涂的试样各一块进行极化曲线测试，未喷涂试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm，试样表面预留 1 cm^2 面积，其余部分和铜丝均用市售 704 硅橡胶封闭，从试样背面引出铜丝导线。测试所用腐蚀介质为由分析纯 NaCl 试剂和蒸馏水配制成的 5%（质量分数，全文同）NaCl 溶液，试验温度为室温。测试仪器为 CHI660C 电化学分析仪/工作站，采用传统三电极体系，试样为工作电极，铂电极为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，选择扫描速度 0.01 V/min，扫描区间为－2.0～0 V，测试结果见图 4。极化曲线反映了金属腐蚀电位和电流之间的关系，表征腐蚀的趋势和快慢。由图 4 可以看出，喷涂后的 AZ31 镁合金试样比未喷涂试样的腐蚀电位提高了 534 mV，腐蚀电流下降了 82 mA，根据法拉第定律，腐蚀速度与腐蚀电流成正比，说明喷涂后的 AZ31 镁合金试样的耐腐蚀性能得到了提高。

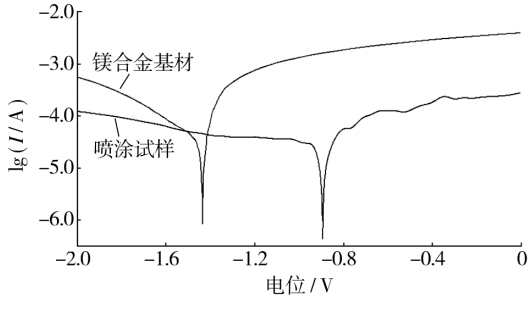


图 4 极化曲线

Fig. 4 Polarization curves

2.4 浸泡实验

分别取喷涂和未喷涂的 AZ31 镁合金试样各一块，将其放入 5% NaCl 溶液中，观察腐蚀情况。浸泡实验结果表明，未喷涂的 AZ31 镁合金试样浸泡 12 h 后出现大量点腐蚀，浸泡 24 h 后表面全部腐蚀；而喷涂了涂层的试样直至 72 h 后，仍完好无变化，说明陶瓷涂层具有较好的耐腐蚀性能，但 96 h 后出现涂层与基体剥离的现象。点蚀是由于 Mg-Al 系合金中主要相为固溶体 α-Mg 基相和晶界处的金属间化合物 β-$Mg_{17}Al_{12}$ 相，Song 等的研究表明，α-Mg 基相是较强的阴极相，β-$Mg_{17}Al_{12}$ 与 α-Mg 基相相比较为稳定，从而充当阳极，二者形成较强的电偶腐蚀，因此镁合金基体腐蚀很快。而等离子喷涂陶瓷涂层由于其晶体结构和化学键力很强的特性，表现出很强的化学惰性，不存在电化学腐蚀现象[9]。但是由于等离子喷涂陶瓷涂层存在孔隙，当 NaCl 溶液通过孔隙渗透进入涂层与基体的交界处，便会发生点蚀，以后由于镁逐渐溶解而使介质变为碱性，且受铝的阴极极化和表面析氢等影响，腐蚀速度反而加大，削弱涂层与基体之间的结合强度，最终使得涂层剥离，因此镁合金等离子喷涂陶瓷涂层需要进行封孔后处理。

3 结论

1）AZ31 镁合金表面等离子喷涂 Al_2O_3-13% TiO_2 陶瓷涂层，涂层相组成主要为 α-Al_2O_3，γ-Al_2O_3 和 TiO_2，除此之外还含有少量 MgO 相。喷涂粒子嵌入镁合金基材，提高了结合强度。

2）在 AZ31 镁合金表面等离子喷涂的纳米尺寸 Al_2O_3-13% TiO_2 陶瓷涂层，具有较高的硬度。极化曲线研究表明，其腐蚀电位提高，腐蚀电流减小，耐腐蚀性提高。浸泡实验表明，涂层试样短时浸泡时有较好的耐腐蚀性，但由于孔隙的存在，长时间浸泡反而比基体试样腐蚀严重。因此，镁合金等离子喷涂陶瓷涂层需要进行封孔后处理。

[参 考 文 献]

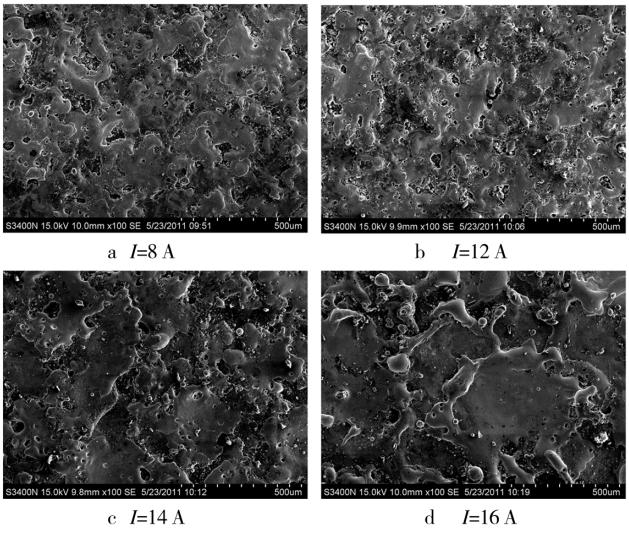
[1] LEI M K, LI P. Wear and Corrosion Resistance of Al Ion Implanted AZ31 Magnesium Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 5182－5185.

[2] 冯亚如，张忠明，徐春杰，等. AZ31 镁合金表面等离子喷涂 Al65Cu23Fe12 涂层的研究[J]. 铸造技术，2006，27(2)：160－162.

[3] 贺定勇，耿丹丹，蒋建敏. 镁合金表面电弧喷涂铝涂层在氯离子中的腐蚀行为[J]. 焊接，2007(3)：24－28.

（下转第 34 页）

材料增多，被抛离电极表面的材料也明显增多，最终使沉积在工件上的颗粒尺寸增大。从涂层形貌上看，大电流加工的加工速度快，沉积效率较高，但沉积表面的粗糙度较大；小电流加工虽然可以获得较高的表面质量，但加工速度低。因此，加工电流要在分析表面粗糙度、工期等实际情况后作出合理的选择。模拟结果和实际沉积涂层的效果基本一致，这为沉积涂层工艺提供了有力的依据。



a I=8 A　b I=12 A　c I=14 A　d I=16 A

图 9 不同脉冲电流下的沉积涂层表面形貌

Fig. 9 Surface topographies of the coating prepared in different pulse current

3 结论

1）在单脉冲放电沉积涂层过程中，能量分配系数、正负极所获得的能量和材料热容等的差异，使得工具电极的最高温度远高于工件的最高温度，这使沉积涂层在理论上成为可能。

2）无论是工具电极还是工件，温度的分布均为在轴向上降低较快，径向上较均匀；在同样的条件下，工具电极上的温度梯度明显大于工件；小脉冲电流时，温度分布较集中，温度梯度大；在脉冲放电的初期，温度上升较快，在放电末期，温度上升较慢。

3）在脉冲放电过程中，最高温度随加工电流的增加呈缓慢下降趋势。

4）随着脉冲电流的增大，试样表面火山口状的微小 TiC 颗粒尺寸明显增大。

[参 考 文 献]

[1] 李明辉. 电火花加工理论基础[M]. 北京：国防工业出版社，1989：259，267.

[2] 黄志刚，郭钟宁. 单脉冲电火花加工温度场的有限元分析[J]. 广东工业大学学报，2002，19(4)：38－43.

[3] 连峰. 45 钢电火花成型表面组织结构的研究[J]. 表面技术，2005，34(4)：27－29.

[4] 尚歌，金柏冬，崔景芝，等. 基于 ANSYS 的气中微细电火花沉积工艺参数的研究[J]. 电加工与模具，2007，31(1)：20－23.

[5] 徐明刚，张建华，任升峰，等. 气体介质电火花加工单脉冲放电温度场分析[J]. 电加工与模具，2006，21(5)：14－16.

[6] 王崧. 有限元分析——ANSYS 理论与应用[M]. 北京：电子工业出版社，2008：4.

[7] 邓凡平. ANSYS10.0 有限元分析自学手册[M]. 北京：人民邮电出版社，2007：24.

[8] 靖爱. 液中脉冲放电制备 TiC 陶瓷涂层及其滑动性能研究[D]. 广州：广东工业大学，2005.

[9] CHAN Y W. Computer Simulation of Heat Flow in Pulses Current Arc Welding [J]. Metal Construction，1987(10)：599－606.

[10] 亓利伟，楼乐明. 放电通道的波动性与电火花加工机理[J]. 上海交通大学学报，2001，35(7)：989－992.

[11] 叶大伦，胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京：冶金工业出版社，2002：321，945.

[12] 周建兴，刘瑞祥. 凝固过程数值模拟中的潜热处理方法[J]. 铸造，2001，50(7)：404－407.

（上接第 22 页）

[4] GELL M，JORDAN E H，SOHN Y H，et al. Development and Implementation of Plasma Sprayed Nanostructured Ceramic Coating[J]. Surface and Coating Technology，2001，146/147：48－54.

[5] LIN X H，ZENG Y，LEE S W，et al. Charaterization of Alumina 23wt% Titania Coating Prepared by Plasma Spraying of Nanostructured Powder[J]. Journal of the European Ceramic Society，2004，24(4)：627－634.

[6] 杨元政，刘正义，庄育智. 等离子喷涂 $Al_2O_3+13\%TiO_2$ 陶瓷涂层的组织结构及其耐磨性[J]. 功能材料，2000，31(4)：390－392.

[7] 叶宏，张津，孙智富，等. 镁合金表面等离子喷涂纳米陶瓷涂层研究[J]. 武汉理工大学学报，2004，26(4)：9－11.

[8] 李莉，贺定勇，蒋建敏，等. AZ31 镁合金基体等离子喷涂 NiAl 粒子扁平行为研究[J]. 材料热处理学报，2010，31(6)：150－154.

[9] 宫文彪，李于朋，马凯，等. 镁合金等离子喷涂 Al/Al_2O_3 涂层的耐腐蚀性能[J]. 材料热处理学报，2009，30(6)：164－168.