

专题——表面防护及润滑涂层技术

镁合金表面冷喷涂涂层防护研究进展

虞思琦¹, 杨夏炜¹, 王非凡², 李文亚¹, 徐雅欣¹, 赵耀邦³

(1.西北工业大学 材料学院 陕西省摩擦焊接工程技术重点实验室, 西安 710072;
2.北京宇航系统工程研究所, 北京 100076; 3.上海航天精密机械研究所, 上海 201600)

摘要: 镁合金作为最轻质的金属结构材料, 由于其密度低和比强度高等优良的物理和力学性能, 在航空、航天、汽车以及电子等领域引起广泛关注。然而, 镁合金化学性质活泼、耐腐蚀和耐磨损性差等缺点严重制约其进一步应用。近些年发展起来的冷喷涂技术, 在固态下制备涂层, 涂层致密且与基体结合良好, 因此可为镁合金表面防护提供一种新的有效方法。主要综述了镁合金表面冷喷涂耐腐蚀涂层(纯铝、铝合金和复合材料涂层)和耐磨损涂层(合金和复合材料涂层), 论述了影响冷喷涂涂层耐腐蚀、耐磨损以及其他力学性能(硬度和涂层/基体结合强度)的主要因素, 包括杂质元素含量、合金种类以及复合材料涂层中陶瓷颗粒含量、尺寸和形貌等。对比了几种常用表面处理技术制备的纯铝涂层的耐腐蚀性能, 并阐述了冷喷涂技术在镁合金表面防护方面的优势。此外, 还分析了热处理对冷喷涂纯铝和复合材料涂层耐蚀性的影响。最后提出了目前冷喷涂技术在镁合金防护方面的局限性以及发展难题, 对未来研究趋势进行了展望。

关键词: 冷喷涂; 防护涂层; 镁合金; 耐腐蚀; 耐磨损

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)05-0043-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.008

Protection for Cold Sprayed Coatings on Magnesium Alloy

YU Si-qi¹, YANG Xia-wei¹, WANG Fei-fan², LI Wen-ya¹, XU Ya-xin¹, ZHAO Yao-bang³

(1.Shaanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2.Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing 100076, China;
3.Shanghai Aerospace Precision Machinery Research Institute, Shanghai 201600, China)

ABSTRACT: As the lightest structural metallic material, magnesium alloy has been widely applied in aeronautics, astronautics, automotive and electronic fields due to excellent physical and mechanical properties such as low density and high strength to weight ratio. However, the further use of magnesium alloys is restricted by inherent limitations such as high chemical reactivity, and poor wear and corrosion resistance. The cold spray method developed in recent years can be used to prepare coatings with high density and adhesion strength to substrate in solid state, so it can provide a new effective method for magnesium alloy protection. Cold-sprayed corrosion protection coatings (pure Al, Al alloy and composite coatings) and wear resistant coatings (alloy and composite coatings) on magnesium alloys are summarized in this work. Main factors (including content of impurity ele-

收稿日期: 2018-01-25; 修訂日期: 2018-04-04

Received: 2018-01-25; Revised: 2018-04-04

基金项目: 上海航天科技创新基金 (SAST2016043); 国家自然科学基金面上项目 (51574196)

Fund: Supported by the fund of SAST (SAST2016043); National Natural Science Foundation of China (51574196)

作者简介: 虞思琦 (1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为镁合金表面冷喷涂防护。

Biography: YU Si-qi (1994—), Female, Master, Research focus: magnesium alloy protection by cold sprayed coating.

通讯作者: 杨夏炜 (1982—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为摩擦焊及材料表面冷喷涂防护。

Corresponding author: YANG Xia-wei (1982—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: friction welding and material surface protection.

ment, type of alloy and amount, size and morphology of ceramic particles in composite coating) affecting cold sprayed corrosion resistance, wear resistance and other mechanical properties (hardness and coating/substrate adhesion strength) are discussed. The corrosion resistance of pure Al coatings produced by several normal surface treatment techniques is contrasted and then the advantage of cold sprayed technique for magnesium alloy protection is set forth. Finally the limitations and development difficulty of cold sprayed technique in magnesium alloy protection are put forward and the future research trends are also presented.

KEY WORDS: cold sprayed; protection coatings; magnesium alloy; corrosion resistance; wear resistance

镁合金作为一种轻质金属结构材料,不仅密度小(约 1.7 g/cm^3),比强度和比刚度高,而且拥有较好的切削性能,对航空、航天、汽车及电子等领域的轻量化设计与制造具有重要意义^[1-3]。然而,镁合金化学性质非常活泼,其标准电位为 -2.37 V ,比铁、铝、锌及铜等金属的电位都低,在空气中即可氧化并形成稀疏多孔的氧化膜^[4-5],导致基体的耐腐蚀性较差。由于硬度较低,表面耐磨损性能也较低,因而镁合金表面防护成为其进一步推广应用面临的重要课题^[6]。

为提升表面耐蚀耐磨等性能,镁合金应用研究发展了两个方向:一方面是材料制备,可通过合金本身纯净化,改善镁合金微观结构,从而增强耐蚀性^[7];另一方面是合金表面处理,通过合金表面制备涂层,隔绝基体与外部环境,从而提升镁合金表面防腐耐磨等性能^[8]。

金属表面防护的常见方法有:化学转化膜、阳极氧化、激光表面处理、微弧氧化、气相沉积和热喷涂等^[8]。传统的化学转化膜法是通过金属表层原子与电解液中的粒子发生原子反应,形成具有保护功能的薄膜^[9]。阳极氧化方法则是将金属作为阳极,在酸性或碱性溶液中通过电解使金属表面发生氧化^[10]。这两种方法所制备的保护层厚度偏薄、脆性大、硬度较低^[11],对金属的防护能力有限,而且由于采用含铬、氟、磷等元素的电解液,对环境造成严重污染^[12]。微弧氧化技术是在电解液脉冲电场环境作用下微弧放电,以冶金结合方式在基体表面生成氧化物陶瓷层。该技术对环境无污染,但能耗高(电流密度大于 1500 A/m^2)且处理效率低下,例如在电源系统输出电流为 $100\sim300\text{ A}$ 的条件下,一次性处理面积仅为 $0.05\sim0.2\text{ m}^2$ ^[13-14]。气相沉积技术是在真空条件下通过物理或化学方法,将固态镀料转化为原子、分子或离子态的气相物质后,再沉积于基体表面形成固体薄膜^[15]。该方法的优点是可以大幅减少沉积层中的杂质元素含量,膜与基体结合良好,但同样面临效率低的问题,而且制备的膜层薄,容易发生微孔腐蚀^[16]。

表面喷涂是工业应用最广泛的表面防护方法,最显著的特点是实施简单且效率高。热喷涂技术可快速大面积实现镁合金表面涂层保护^[17]。然而,热喷涂采用高温热源,涂层材料易发生熔化,对热敏感的基体

材料而言,基体组织与力学性能将发生显著变化,而且由于热喷涂层内存在较高的残余拉应力,限制了涂层防护性能的提升^[18]。此外,随着近年来激光应用技术的快速发展,激光表面处理技术在材料表面的处理中也引起了较多关注。利用激光束快速、局部地加热工件,可实现局部急热或急冷调控基体表面性能,但相比喷涂技术,其保护涂层厚度和效率尚有较大差距^[19]。

冷喷涂是建立在合理利用空气动力学原理基础上的一种新型喷涂技术^[20-23]。该技术以高压气体(He 、 N_2 、 Ar 、空气或它们的混合气体)为载体,通过缩放喷嘴加速,使喷涂颗粒速度达到 $300\sim1200\text{ m/s}$,在固态下高速撞击基体表面,主要依靠大的塑性变形而形成涂层^[24-25]。喷涂材料的粉末粒子在热的非氧化性气流束中加速,气流温度较低,对基体的热影响小,涂层基本无氧化现象且孔隙率低^[26-27]。由于粒子撞击基体时速度高,会产生较大的塑性变形,在涂层内部主要受压应力^[28]作用,因此涂层内部以及涂层与基体之间结合紧密,不易开裂^[29-30]。

基于冷喷涂技术以上优点,该技术为镁合金表面防护提供了一种新的可行方法。近年来,相关研究者采用冷喷涂技术在镁合金表面进行涂层制备,并对涂层的耐腐蚀性以及耐磨损性开展了相关探讨。本文就冷喷涂层对镁合金基体的防护研究现状进行了综述,并对冷喷涂防护研究趋势进行了展望。

1 镁合金表面冷喷涂防腐涂层

铝和铝合金密度低、硬度适中、塑性较好,是冷喷涂采用最多的原材料之一,由于在自然环境中氧化形成的氧化膜 Al_2O_3 坚硬致密,可有效保护基体,因而被广泛应用于金属表面防腐^[31]。大量的研究表明,纯铝或铝合金涂层能够在各种金属基体表面实现保护,并且喷涂沉积工艺参数可在较大范围内调整^[32]。对暴露在大气以及海洋环境中的镁合金结构件进行冷喷涂铝金属涂层防护处理,可大幅降低大气腐蚀和海水中电化学腐蚀速率,减少镁合金结构件的损耗。目前,在镁及镁合金基体上冷喷涂铝金属或金属基复合涂层的方法主要分为三种:纯铝涂层、铝合金涂层、陶瓷颗粒增强铝基复合涂层。

1.1 纯铝涂层

已有学者对 AZ91D^[33]、ZE41A-T5^[34]、AZ31B^[35]等镁合金表面开展了冷喷涂纯铝涂层防腐蚀研究。其中纯铝在冷喷涂沉积过程中可采用氮气、氦气或者压缩空气作为载气, 工作气体的温度可以从室温至 350 °C, 工作气体的压力可以从小于 1 MPa 到接近 5 MPa。

Tao 等人^[36]在 AZ91D 镁合金基体上制备了纯 Al 涂层, 如图 1 所示, 涂层无明显裂纹等缺陷, 与基体结合良好, 但在局部粒子界面处存在少量的微孔和微裂纹。对比纯 Al 涂层与纯 Al 块的耐蚀性, 结果表明纯 Al 涂层的 E_r-E_{corr} 值与 $E_{pit}-E_{corr}$ 值均大于纯 Al 块。图 2 结果表明, 纯 Al 涂层抵抗点蚀的水平高于纯 Al 块, 且更容易出现再钝化现象。

此外, 有研究表明, 冷喷涂所用铝粉的纯度对试样的耐蚀性能存在显著影响。Brian 等人^[34]以 AZ41A-T5 合金为基体, 对比了商用纯 Al(99.5wt.%)粉末以及高纯 Al(99.95wt.%)粉末的冷喷涂层性能, 结果发现高纯 Al 粉末制备的涂层腐蚀速率远低于普通商用 Al 涂层, 且腐蚀过程中的高纯 Al 涂层的电流密度仅为 0.05 mA/cm²。由于杂质的存在, 商用纯 Al 涂层的电流密度与其他铝合金涂层的腐蚀电流密度相当, 大约为 2.35 mA/cm²。因此, 纯 Al 的纯度越高, 涂层的耐蚀性越好。

Diab 等人^[35]对冷喷涂铝涂层进行盐雾腐蚀研究, 图 3 为 AZ31B 基体与冷喷涂试样在 5% NaCl 盐雾腐

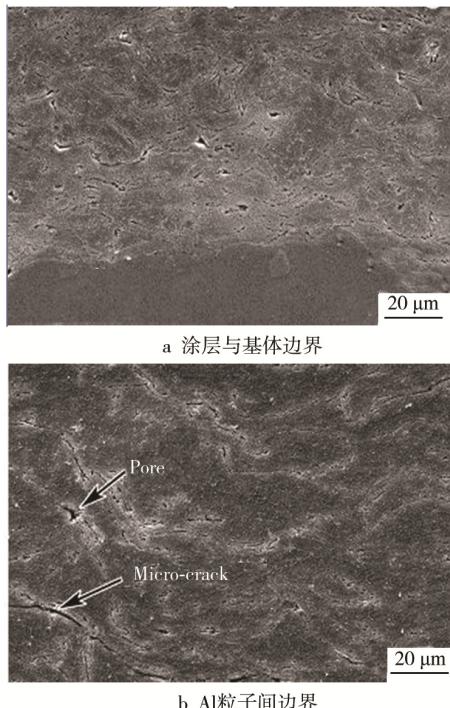
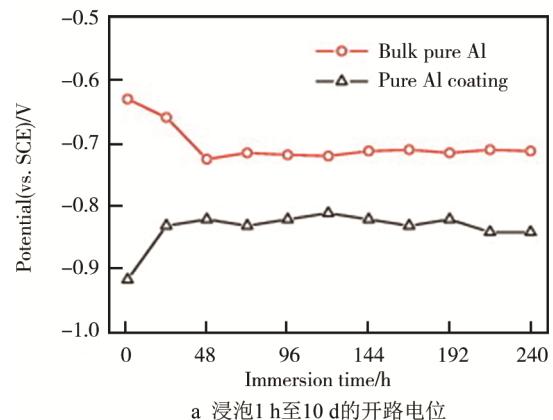


图 1 纯 Al 涂层横截面扫描电镜图^[36]

Fig.1 SEM micrographs of cross-section of pure Al coating: (a) boundary between coating and substrate; (b) boundary between Al particles^[36]

蚀试验后的结果对比: 相比于无 Al 涂层保护的试样, 冷喷涂纯铝涂层的试样的腐蚀速率大幅降低, 而且在 33 d 试验期内, Al 涂层可较好地保护镁合金基体。图 4 为在腐蚀试验中的镁合金基体与冷喷涂试样的腐蚀速率与平均质量损失情况: 40 d 前, 冷喷涂试样的质量损失低于 1.5%, 且腐蚀 90 d 后的质量损失仅为 9%, 远低于镁合金基体的质量损失。

为了对冷喷涂纯铝涂层的耐蚀性进行综合评价, 表 1 列出了通过不同技术制备的纯 Al 涂层的电化学测试结果。表 1 的试验结果均为涂层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学测试结果, 尽管部分基体材料并非镁合金, 但不影响涂层本身腐蚀性能的对比。从表 1 可以看出, 冷喷涂、磁控溅射、电弧喷涂以及多弧离子镀得到的纯 Al 涂层的腐蚀电位较高, 均高于 -1 V, 其中冷喷涂纯 Al 涂层的最高腐蚀电位可达 -0.68 V, 接近纯铝块的腐蚀电位 (-0.63 V)。不难发现, 与其他涂层技术相比, 冷喷涂层的抗腐蚀性能具有更大优势, 这可能与冷喷涂层致密度高且为压应力状态有关^[37], 二者共同作用减少了腐蚀通道的形成^[38]。



a 浸泡 1 h 至 10 d 的开路电位

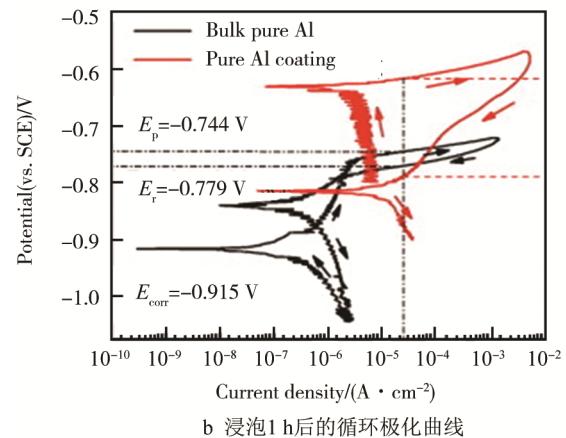
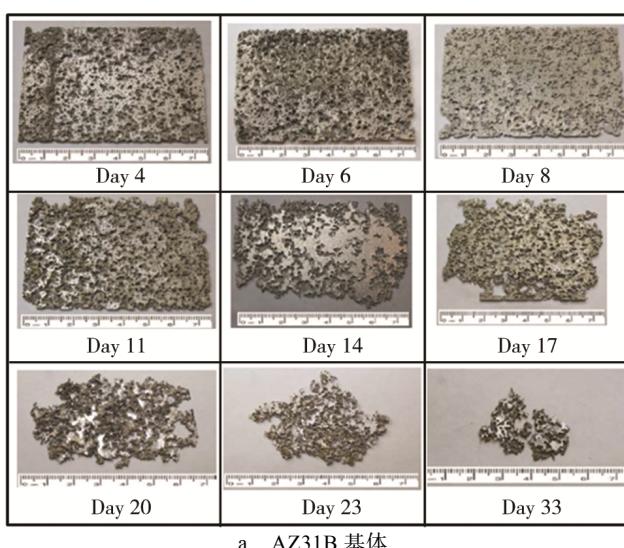
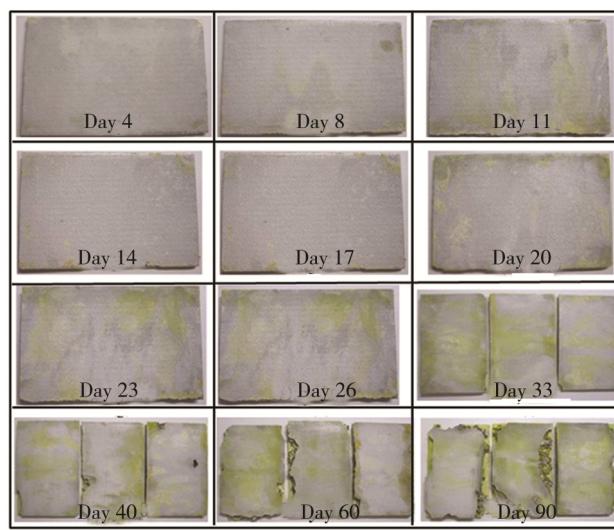


图 2 3.5wt.%NaCl 溶液中纯 Al 涂层和纯 Al 块的开路电位以及循环极化曲线^[36]

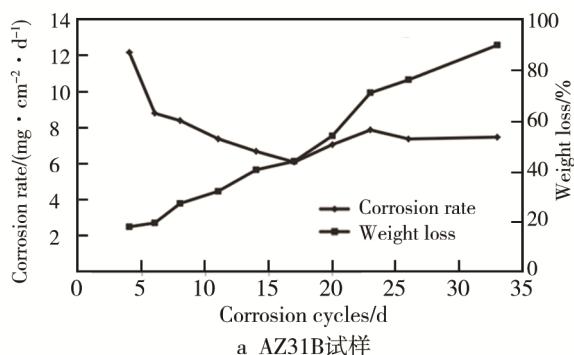
Fig.2 Open circuit potential and cyclic polarization curves for Al coating and pure Al block in 3.5 wt.% NaCl solution: (a) open circuit potential after immersion for 1 hour to 10 days; (b) cyclic polarization curve after immersion for 1 hour^[36]



a AZ31B 基体



b 纯 Al 涂层防护的试样

图3 经5%NaCl盐雾腐蚀试验后的腐蚀情况^[35]Fig.3 Corrosion condition after 5%NaCl salt spray corrosion test: (a) AZ31B substrate; (b) pure Al coated sample^[35]

a AZ31B试样

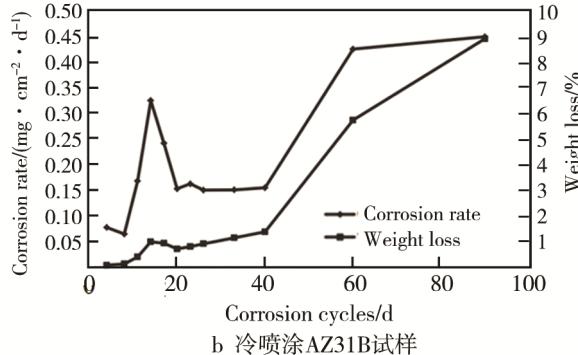
图4 腐蚀速率与质量损失随时间变化情况^[35]Fig.4 Corrosion rate and weight loss-time response curve: (a) AZ31B samples; (b) sprayed AZ31B samples^[35]

表1 不同方法制备的纯Al涂层在3.5%NaCl溶液中的电化学测试参数

Tab.1 E_{corr} , J_{corr} and E_{pit} of pure Al coatings prepared by different methods after electrochemical test in 3.5wt.% NaCl solution

文献	制备方法	基体	E_{corr} (vs. SCE)/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{pit} (vs. SCE)/V
[33,36]	冷喷涂	AZ91D镁合金	-0.92	0.46	-0.75
[39]	冷喷涂	AZ91D镁合金	-0.68	12.81	-0.45
[40]	冷喷涂	钢	-0.85	13.50	
[41]	热喷涂	钢	-0.89	4.86	
[42]	热喷涂	S355钢	-0.15		
[39]	微弧氧化	AZ91D镁合金	-1.32	18.70	-1.20
[43]	微弧氧化	LY12铝合金	-0.80		
[44]	物理气相沉积	Mg-Zn-Ce-La合金	-1.43	2.09	
[45]	物理气相沉积	Mg-Ca-Bi合金	-1.38	2.87	
[46]	磁控溅射	NdFeB	-0.75	2.43	-0.63
[47]	磁控溅射	AZ91D镁合金	-1.59	7.74	
[48]	电镀	碳钢	-1.14	0.50	-0.72
[49]	激光表面处理	AZ31B镁合金	-1.24		-1.05
[50]	多弧离子镀膜	NdFeB	-0.88	0.34	-0.69

1.2 铝合金涂层

对比镁合金, 铝合金也同样具有较好的耐腐蚀性, 但目前为止, 针对镁合金防腐的冷喷涂铝合金涂层研究不多。Brian 等人^[34]利用冷喷涂技术在镁合金表面制备了 AA5356、AA4047 和 Al-5wt.%Mg 合金涂层, 并对比了三种涂层的硬度、涂层与基体的结合强度和在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的电偶腐蚀特性。结果发现, 采用氦气冷喷涂的 Al-5wt.%Mg 合金涂层与基体的结合强度最高, 达到 60 MPa, 涂层硬度达到 124HV₁₀₀, 与 AA4047 和 AA5056 铝合金冷喷涂涂层的硬度接近(图 5)。图 6 为试样在不同涂层条件下的

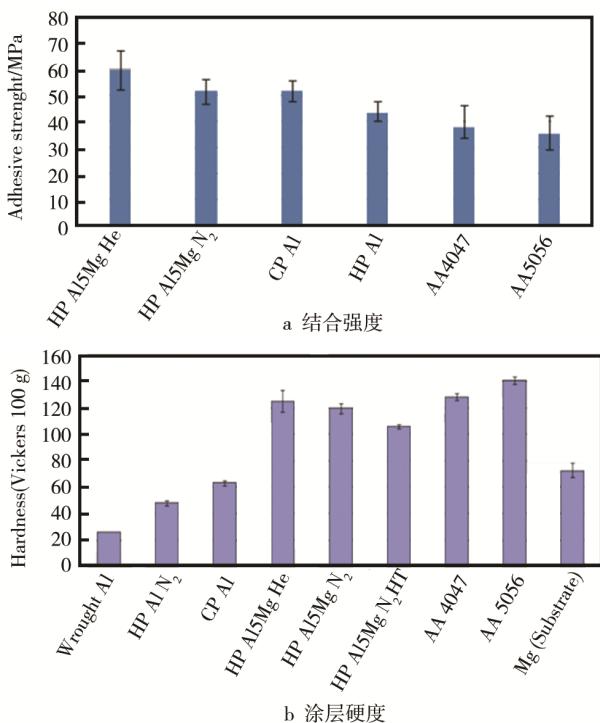


图 5 不同冷喷涂层与基体的结合强度以及涂层硬度 (HP Al 纯度为 99.95wt.%, CP Al 纯度为 99.5wt%)^[34]

Fig.5 Adhesion strength and hardness different cold sprayed coatings to substrate(purity of HP Al is 99.95wt.% and purity of CP Al is 99.5wt.%(a) adhesion strength, (b) hardness^[34])

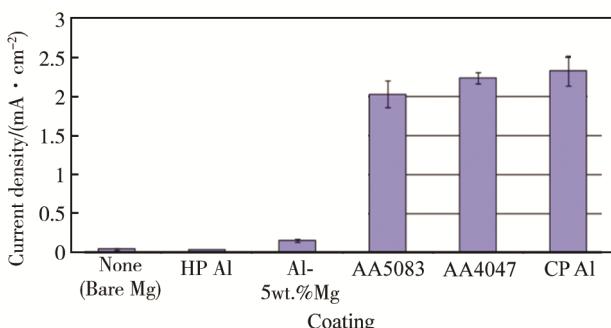


图 6 不同涂层与 Mg 基体的电偶腐蚀电流密度 (HP Al 纯度为 99.95wt.%, CP Al 纯度为 99.5wt%)^[34]

Fig.6 Galvanic corrosion current density between different coatings and Mg substrate (purity of HP Al is 99.95 wt.% and purity of CP Al is 99.5wt.%)^[34]

电偶腐蚀速率。Al-5wt.%Mg 合金涂层-Mg 合金基体的电偶腐蚀速率为 0.155 mA/cm², 虽然略高于高纯 Al 涂层-Mg 合金基体以及 Mg 合金涂层-Mg 合金基体的电偶腐蚀速率, 但明显低于商用 Al 涂层-Mg 合金基体以及 Al 合金涂层-Mg 合金基体的电偶腐蚀速率。

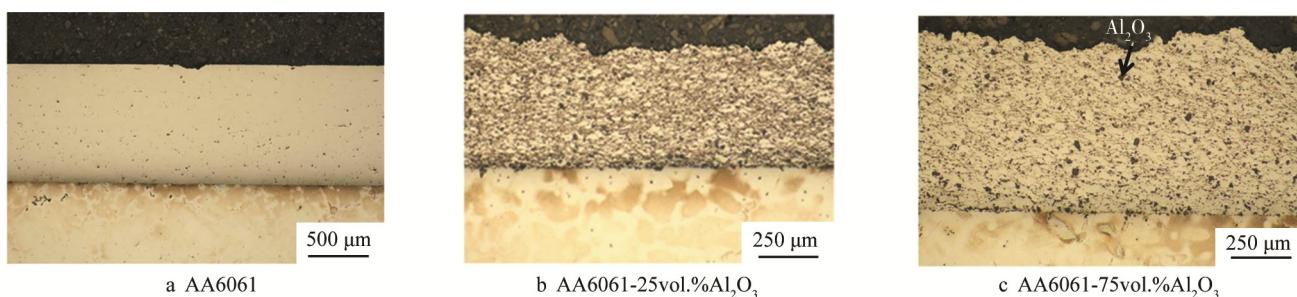
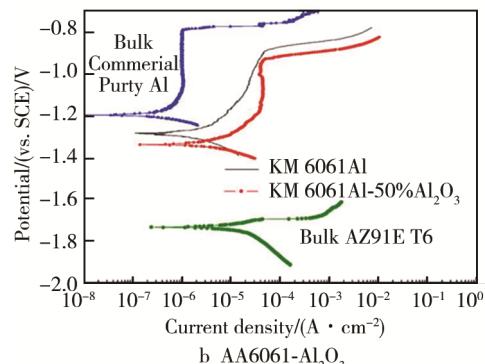
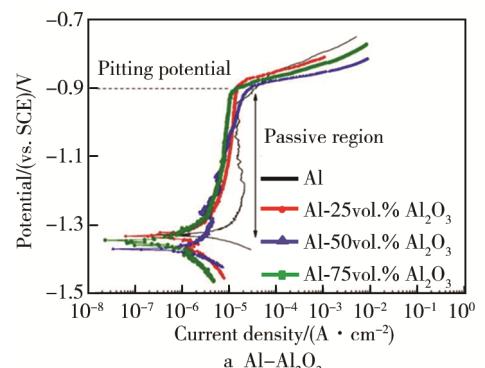
1.3 铝基复合材料涂层

近年来, 铝基复合材料因其低密度、高比强度、高比模量以及良好的耐磨损性等优异的综合性能, 被誉为未来最具有竞争力的绿色工程材料之一^[51]。在制备冷喷涂防腐铝涂层时, 引入适量陶瓷颗粒或采取合金化措施制备铝基复合材料涂层, 不仅可以保持铝涂层优良的耐腐蚀性, 同时还可使涂层具有较高的硬度、强度和耐磨损能力^[51-53]。

Spencer 等人^[51]在 AZ91E 镁合金基体上制备了不同 Al₂O₃ 陶瓷含量的 Al-Al₂O₃ 以及 AA6061-Al₂O₃ 复合涂层。从图 7 可以看出, AA6061 合金粉末冷喷涂层内部含有少量的微孔, 当喷涂粉末中添加了 Al₂O₃ 时, 陶瓷颗粒对冷喷涂粒子沉积具有较好的夯实效应, 使涂层的孔隙含量明显减少, 并且随着 Al₂O₃ 颗粒含量的增加, 涂层组织的致密度增加。类似夯实效应已被广泛报道。Wang 等人^[54]与 Kumar 等人^[55]在冷喷涂制备 AA5056-SiC 和 Al-SiC 复合涂层中进行了深入分析。Spencer 等人^[51]研究陶瓷颗粒含量对复合涂层耐蚀性、摩擦磨损性能以及硬度的影响, 发现含有 Al₂O₃ 颗粒的复合涂层, 其耐蚀性优于 AZ91E 合金, 但 Al₂O₃ 含量对其耐蚀性的影响不大(见图 8)。此外, 添加 Al₂O₃ 颗粒使涂层的硬度以及耐磨损性都有所提高。随着添加 Al₂O₃ 陶瓷粉末含量的增加, 涂层的硬度升高, 磨损速率迅速降低(见图 9)。

Wang 等人^[56]在纯 Al 上制备了 AA5056-SiC 复合涂层, 虽然基体材料不是镁合金, 但对镁合金表面冷喷涂复合涂层防腐具有一定的指导意义。如图 10 所示, 涂层内部无明显孔洞及裂纹, 且与基体结合紧密。由于 SiC 对涂层的夯实作用, AA5056-SiC 复合涂层的孔隙率明显下降, 从 AA5056 涂层孔隙率 2.25% 下降到 0.61%。微观组织分析发现, 涂层内部分 SiC 颗粒具有明显裂纹, 推测原因是硬脆 SiC 颗粒在喷涂高速撞击条件下易形成裂纹或发生断裂。由于 SiC 粒子沉积时无法发生塑性变形, 因此硬质粒子发生碰撞破碎, 这也间接反映了颗粒对塑性金属涂层具有强烈的撞击夯实作用。

表 2 对比了 AA5056 和三种不同 SiC 含量的 AA5056-SiC 复合涂层在 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液中的电化学测试数据。从表 2 可以看出, 添加体积分数 15%SiC 明显提升了 AA5056 涂层的耐蚀性, 这与微观组织的致密化具有重要关系。对比还可以发现, 当增加涂层中 SiC 含量时, 复合涂层的耐蚀性变化不

图 7 AZ91 基体上 AA6061 涂层和不同 Al_2O_3 含量复合涂层的光镜图^[51]Fig.7 Optical micrograph of AA6061 coating on substrate and composite coating with different content of Al_2O_3 ^[51]图 8 涂层电化学腐蚀行为^[51]Fig.8 Electrochemical corrosion behavior of coatings^[51]

大。这是因为三种复合涂层的孔隙率差别较小(0.93%、0.61%、0.85%)，且均低于AA5056涂层的孔隙率(2.25%)，较小的孔隙率差异对耐蚀性无明显影响。

众所周知，在颗粒增强金属基复合涂层的制备中，增强相颗粒的尺寸、含量、形貌等均对涂层组织与性能具有重要影响。Wang 等人^[54]研究了5种尺寸(2.3、4.7、15.6、29.6、72.8 μm)的SiC颗粒对冷喷涂AA5056-SiC复合涂层孔隙率(见图11)和耐蚀性的影响(见图12)。其中D1代表AA5056与SiC-2.3 μm 混合粉末，D2代表AA5056与SiC-4.7 μm 混合粉末，D3代表AA5056与SiC-15.6 μm 混合粉末，D4代表AA5056与SiC-29.6 μm 混合粉末，D5代表AA5056与SiC-72.8 μm 混合粉末。随着SiC颗粒尺寸的增加，SiC对涂层的夯实效应越明显，且涂层孔隙率不断降低，提高了涂层的耐蚀性。当SiC尺寸大

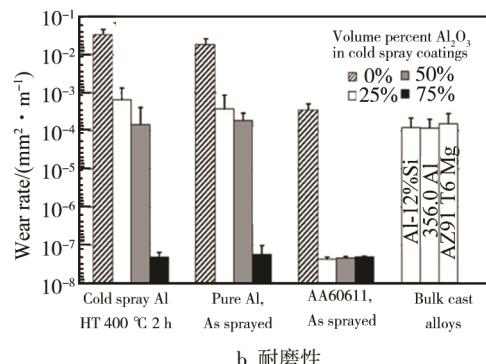
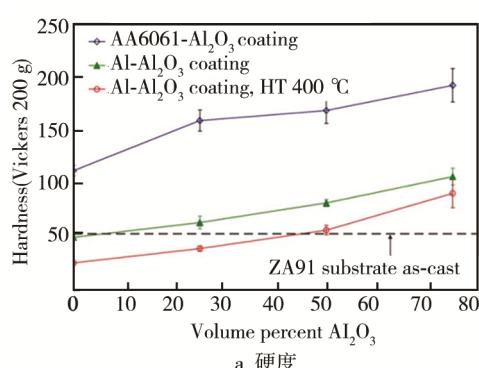
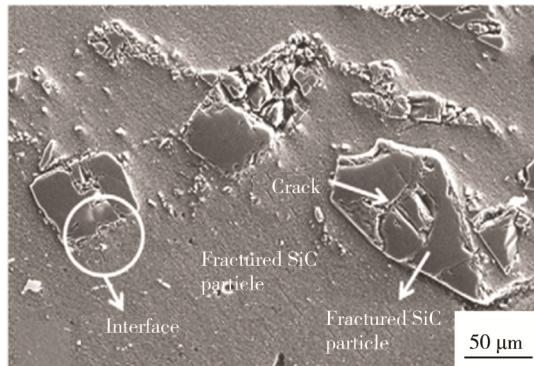
图 9 Al_2O_3 含量对热处理条件下 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 AA6061- Al_2O_3 复合涂层硬度的影响^[51]Fig.9 Effects of Al_2O_3 content on hardness and wear resistance of $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and AA6061- Al_2O_3 coatings under thermal treatment: (a) Coating hardness, (b) Wear resistance^[51]图 10 AA5056-60 vol.% SiC 复合涂层扫描电镜图^[56]Fig.10 SEM images of AA5056-60 vol.% SiC composite coating^[56]

表 2 AA5056-SiC 复合涂层在 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中浸泡后的电化学测试结果^[56]

Tab.2 Electrochemical test results of AA5056-SiC composite coatings after immersion in 0.1 mol/L Na_2SO_4 solution^[56]

涂层	电位(vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ /mV)			$J_{\text{overp}}/(\times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$
	OCP	E_{corr}	E_{overp}	
AA5056	-1.27	-1.28	-0.68	1.97
AA5056-15vol.%SiC	-1.24	-1.25	-0.65	1.6
AA5056-30vol.%SiC	-1.23	-1.25	-0.65	1.6
AA5056-60vol.%SiC	-1.23	-1.25	-0.65	1.6

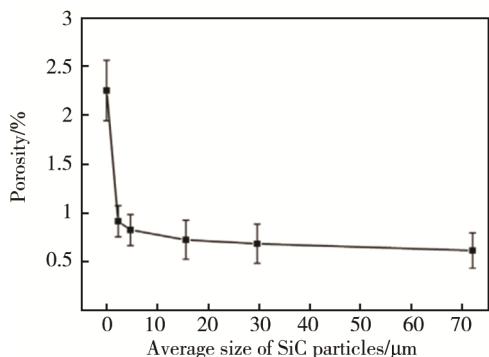


图 11 SiC 颗粒平均尺寸对 AA5056-SiC 复合涂层孔隙率的影响^[54]

Fig.11 Effects of SiC particle size on porosity of AA5056-SiC composite coatings^[54]

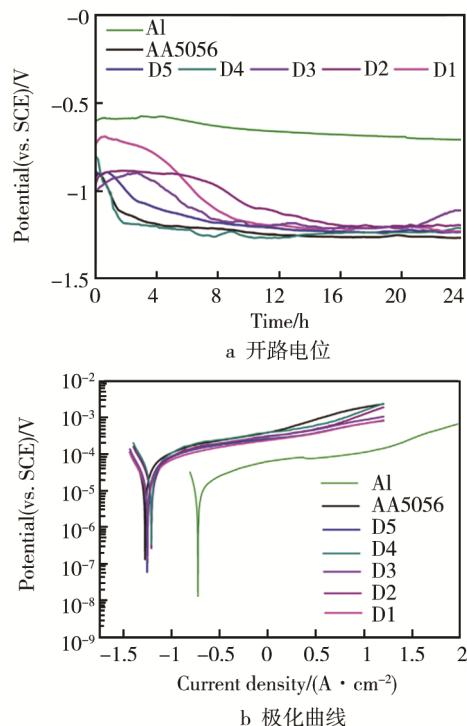


图 12 纯 Al 块、AA5056 涂层以及不同 SiC 尺寸的 AA5056-30vol.%SiC 复合涂层在 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中浸泡 24 h 后的开路电位以及极化曲线^[54]

Fig.12 Open circuit potential and polarization curve of pure Al block, AA5056 coating and AA5056-30vol.%SiC composite coating with different SiC for immersion in 0.1 mol/L Na_2SO_4 solution (a) OCP (b) Polarization curve^[54]

于 15.6 μm 时, 随着尺寸进一步增加, 涂层孔隙率下降不明显。因为 SiC 尺寸过大时, 颗粒碰撞反弹脱落较多, 有效沉积的陶瓷颗粒数量不断减少, 且 AA5056 与 SiC 的接触面积增加, SiC/AA5056 粒子界面成为弱结合区, 两者界面处存在微孔易发生腐蚀。因此对增强颗粒的尺寸必须进行合理优化, 才能获得力学和抗腐蚀性能俱佳的涂层。

Bu 等人^[57]将 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 粉末与纯 Al 粉末混合, 在 AZ91D 镁合金基体表面通过冷喷涂技术制备了 Al- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 复合涂层(图 13)。借助 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 颗粒在冷喷涂涂层沉积过程中的夯实效应, 铝基复合涂层的孔隙率低于 0.4%, 复合涂层/基体的结合强度比纯 Al 涂层/基体的结合强度提升了 2~3 倍。从图 14 可以看出, 复合涂层的腐蚀电位比 AZ91D 基体提高了约 0.6 V, 腐蚀电流密度为 $3.4 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 降低一个数量级。

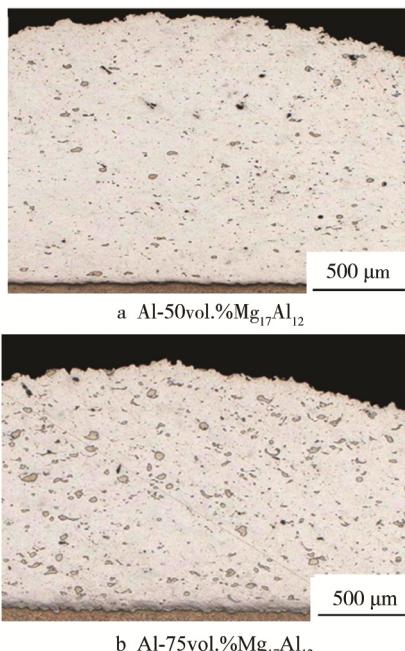


图 13 AZ91 镁合金基体上 Al- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 复合涂层横截面光镜图^[57]

Fig.13 OM image of cross-section of Al- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ composite coating on AZ91D magnesium alloy substrate^[57]

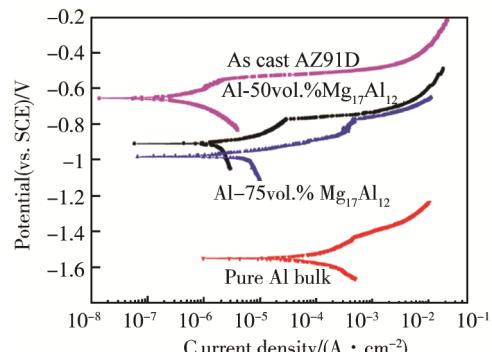


图 14 Al- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 复合涂层、AZ91D 基体以及纯 Al 块体的电化学极化曲线^[57]

Fig.14 Electrochemical polarization curve of Al- $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ composite coatings, AZ91D substrate and pure Al block^[57]

2 镁合金表面冷喷涂耐磨涂层

在镁合金表面涂层的研究中, 耐磨涂层是重要的研究方向之一。在航空、航天以及车辆行动系统的镁合金结构件表面采用冷喷涂防护技术, 可大幅度提高结构件的耐磨性, 并且与传统的螺栓紧固或镶嵌钢质构件方法相比, 冷喷涂防护涂层的质轻且涂层不易脱落。目前, 研究人员研究了不少合金体系的冷喷涂涂层, 用来提高镁合金表面的耐磨性, 如铝基复合涂层^[58]、锌铝合金涂层^[59]、不锈钢涂层^[60]、碳化钨钴涂层^[61]及其他合金复合涂层(如铜-钨复合涂层^[62]等)。

Shockley 等人^[58]发现 Al-Al₂O₃ 复合涂层中陶瓷颗粒形貌与含量对涂层的耐磨损性有重要影响。研究的四种涂层分别为含有体积分数 10% 多边形 Al₂O₃ 颗粒的涂层 (ANG10)、含有 22% 多边形 Al₂O₃ 颗粒的涂层 (ANG22)、含有 3% 球形 Al₂O₃ 颗粒的涂层 (SPH3) 以及含有 11% 球形 Al₂O₃ 颗粒的涂层 (SPH11)。四种涂层内部致密, 除断裂的陶瓷颗粒内部存在微裂纹外, 涂层内部无明显孔隙(见图 15)。研究四种涂层的耐磨损性发现, 含有 22% 多边形 Al₂O₃ 颗粒的复合涂层, 其磨损速率最低, 且随着磨损时间的增加, 磨损速率基本保持不变(图 16—17)。

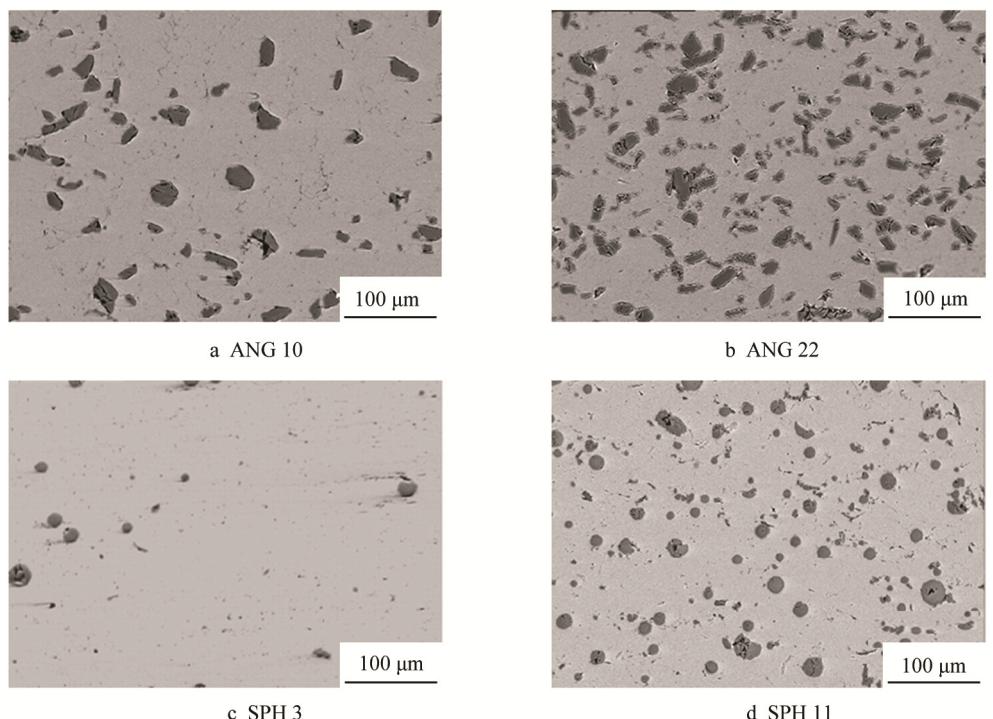


图 15 四种 Al-Al₂O₃ 复合涂层的横截面图^[58]
Fig.15 Cross-sections of four Al-Al₂O₃ composite coatings^[58]

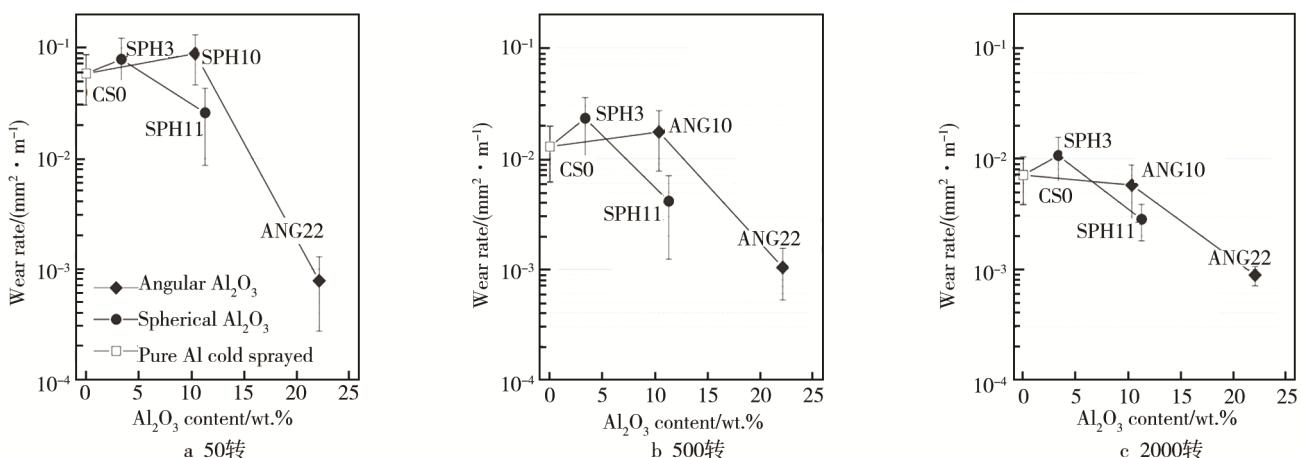


图 16 Al-Al₂O₃ 复合涂层以及纯 Al 涂层的磨损速率随磨损周期的变化情况(CS0: 未添加 Al₂O₃ 的纯 Al 涂层)^[58]

Fig.16 Wear rate versus cycle number of Al-Al₂O₃ composite coating and pure Al coating: (a) 50 cycles,
(b) 500 cycles, (c) 2000 cycles^[58]

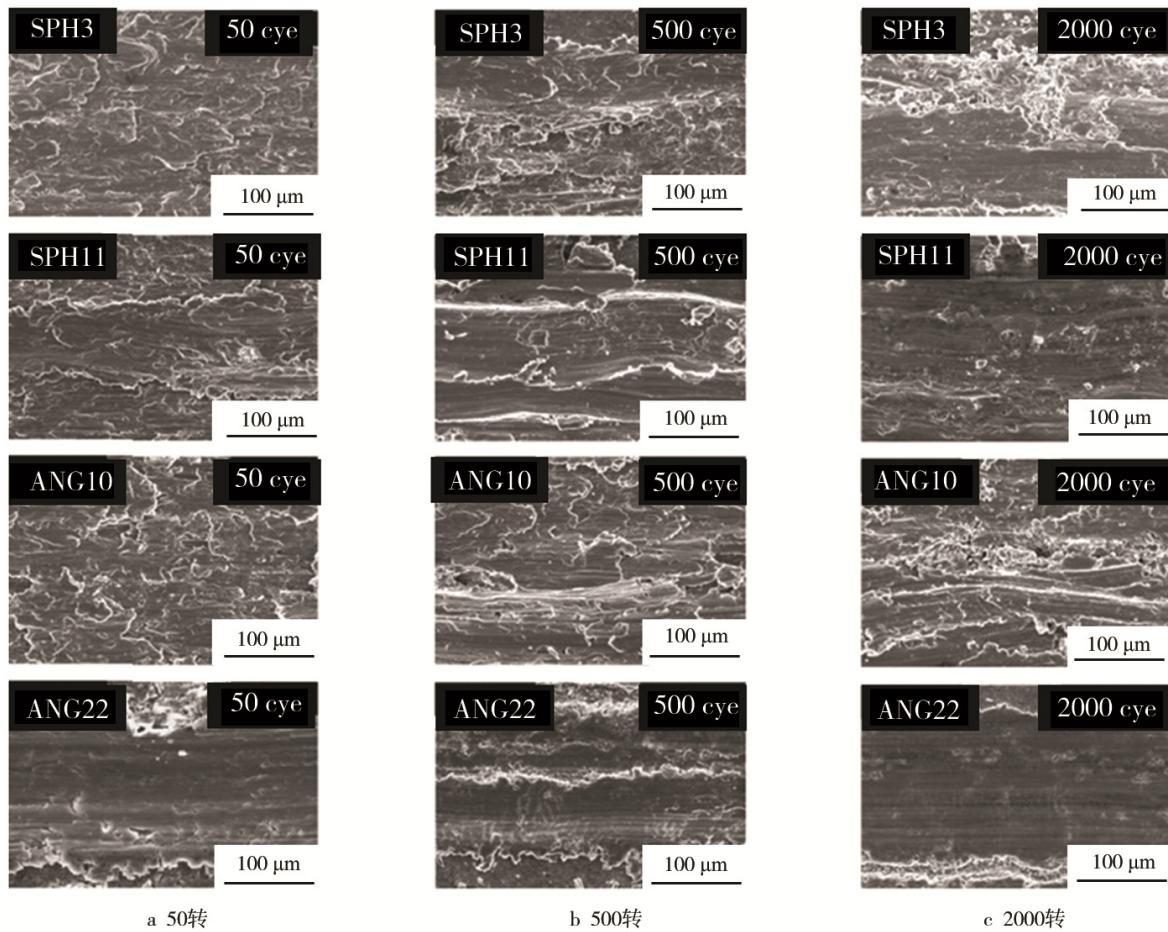
图 17 经 50、500 和 2000 转摩擦磨损试验后的四种涂层表面形貌^[58]

Fig.17 Morphology of four coatings after wear tracks for 50, 500, and 2000 sliding cycles: (a) 50 cycles, (b) 500 cycles, (c) 2000 cycles^[58]

赵慧等人^[59]在 AK63 镁合金表面制备锌铝合金(ZA20)涂层, 涂层与基体结合良好, 界面处无裂纹、孔洞和分层等缺陷。研究结果显示, 在相同的干摩擦条件下, 锌铝合金冷喷涂层的质量损失为镁合金的 48%, 冷喷涂层的腐蚀电位 (-0.26 V) 远高于基体镁合金的腐蚀电位 (-1.62 V), 腐蚀电流比镁合金低 2~

3 个数量级。戴宇等人^[60]发现在 AZ80 镁合金表面制备的 420 不锈钢涂层具有较好的耐磨性, 磨损率为 $1.641 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 比 AZ80 镁合金的磨损率 ($1.321 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$) 降低了 3 个数量级(图 18)。陈杰等^[61]采用冷喷涂和超音速火焰喷涂两种方法, 在 AZ80 镁合金表面制备了纳米 WC-17Co 涂层(图 19)。

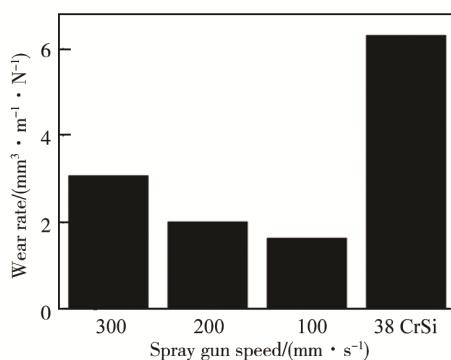
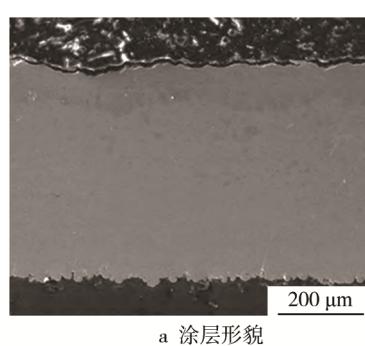
图 18 不同喷枪移动速度下的 420 不锈钢耐磨涂层与 38CrSi 钢的磨损率^[60]

Fig.18 Wear rates of 420 stainless steel coatings and 38CrSi steel at different spray gun speed^[60]



a 涂层形貌

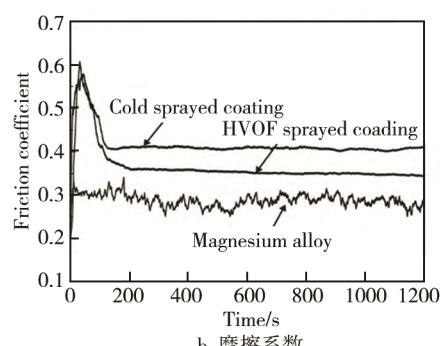
图 19 冷喷涂纳米 WC-17Co 涂层形貌以及几种试样的摩擦系数对比^[61]

Fig.19 Morphology (a) and friction coefficient (b) of cold sprayed nano-WC-17Co coating^[61]

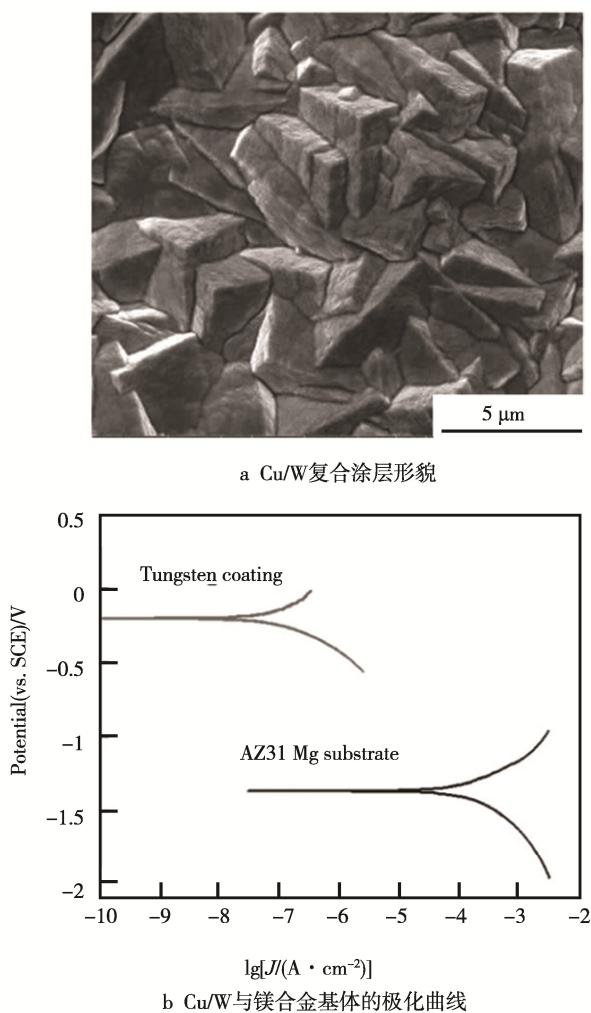


图 20 Cu/W 复合涂层形貌以及涂层与镁合金基体的极化曲线^[62]

Fig.20 Morphology (a) of Cu/W composite coating and polarization curves (b) of coating and magnesium alloy substrate^[62]

结果表明，冷喷涂涂层的磨损率为 $9.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ，比 HVOF 涂层 ($2.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$) 低一个数量级，较镁合金基材 ($5.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$) 降低了 3 个数量级。同时，由于冷喷涂涂层的孔隙率更低，因此涂层的耐蚀性更优，其开路电位 (-0.38 V) 高于超音速喷涂 (-0.54 V)^[63]。贾平平等^[62]采用冷喷涂与化学气相沉积相结合的方法，在镁合金表面制备了 Cu/W 复合涂层，磨损后的质量损失从 0.032% 降到 0.020%，腐蚀电位比基体正移了 1.3 V (见图 20)。

3 热处理对冷喷涂涂层的影响

热处理作为调控涂层综合性能的一种手段，可使涂层内部原子扩散、内应力降低、微观结构改变等，同时可提高涂层的力学性能，如拉伸强度、延伸率、粘结强度等^[64]。大量研究表明，热处理可改善涂层的

微观结构，降低孔隙率，从而提高涂层的耐腐蚀能力^[65]。因此，冷喷涂涂层的后续热处理受到研究学者的广泛关注。

Spencer 等人^[66]在 AZ91E 镁合金上制备了纯 Al 涂层，并将涂层在 400 °C 下热处理 20 h，发现在涂层/基体界面处的组织明显分层，生成 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 以及 Al_3Mg_2 两种金属间化合物 (见图 21a)，硬度分别为 250HV_{0.2} 和 275HV_{0.2}，均远高于镁合金基体的硬度 (60HV_{0.2})。研究表明， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 Al_3Mg_2 的耐蚀性优于 AZ91E (图 21b)。因为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 Al_3Mg_2 具有比镁合金更优异的耐腐蚀能力，所以在较高的氯离子浓度中和较宽的 pH 值范围内，其均可作为 Mg 基体的阳极保护层，阻止 Mg 的腐蚀^[66]。

Spencer 等人^[51]对 Al-Al₂O₃ 复合涂层同样进行了 400 °C 热处理，热处理时间为 2 h (图 22)。涂层/基体界面处主要为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 及少量的 Al_3Mg_2 。对比热处理后纯 Al 涂层、Al-25%Al₂O₃、Al-50%Al₂O₃ 和 Al-75%Al₂O₃ 复合涂层的极化曲线，发现热处理对涂层电化学行为的影响不大 (见图 23)，但在盐雾环境下，热处理后复合涂层的耐蚀性能明显提高 (见图 24)。

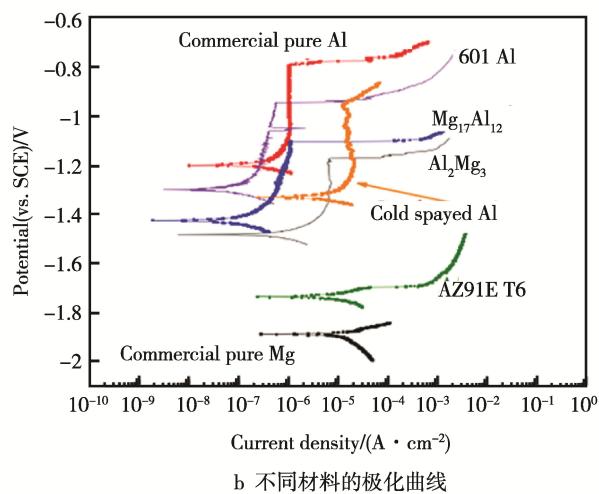
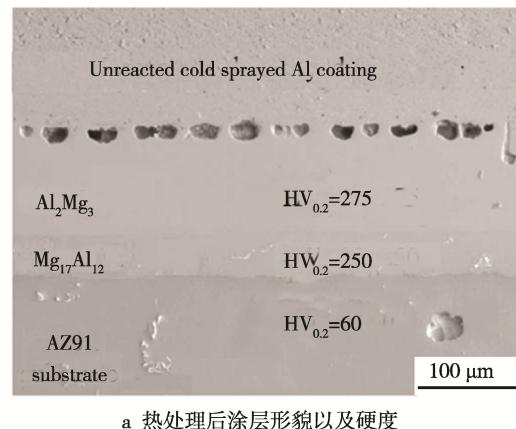


图 21 纯 Al 涂层经 400 °C 热处理 20 h 后的形貌、硬度以及电化学行为^[66]

Fig.21 Morphology, hardness (a) and electrochemical behavior (b) of pure Al coating after thermal treatment 20 h at 400 °C^[66]

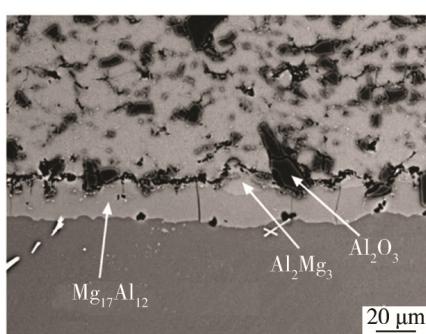


图 22 AZ91E 合金基体上冷喷涂 Al-50vol.% Al₂O₃涂层
400 ℃热处理 2 h 后的扫描电镜图^[51]

Fig.22 SEM photograph of cold sprayed Al-50 vol.% Al₂O₃ coating on AZ91E alloy substrate after 2-hour thermal treatment at 400 °C^[51]

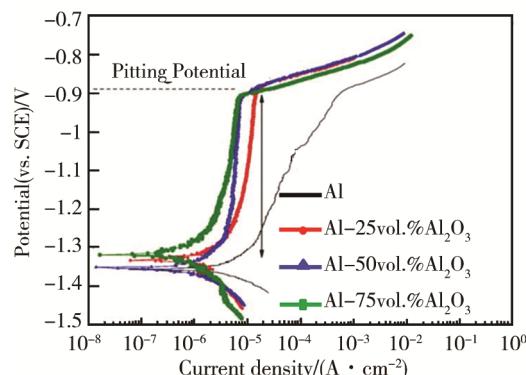


图 23 经 400 ℃热处理 2 h 后的纯 Al 以及 Al-Al₂O₃复合涂层的极化曲线^[51]

Fig.23 Polarization curve of pure Al and Al-Al₂O₃ composite coatings after 2-hour thermal treatment at 400 °C^[51]

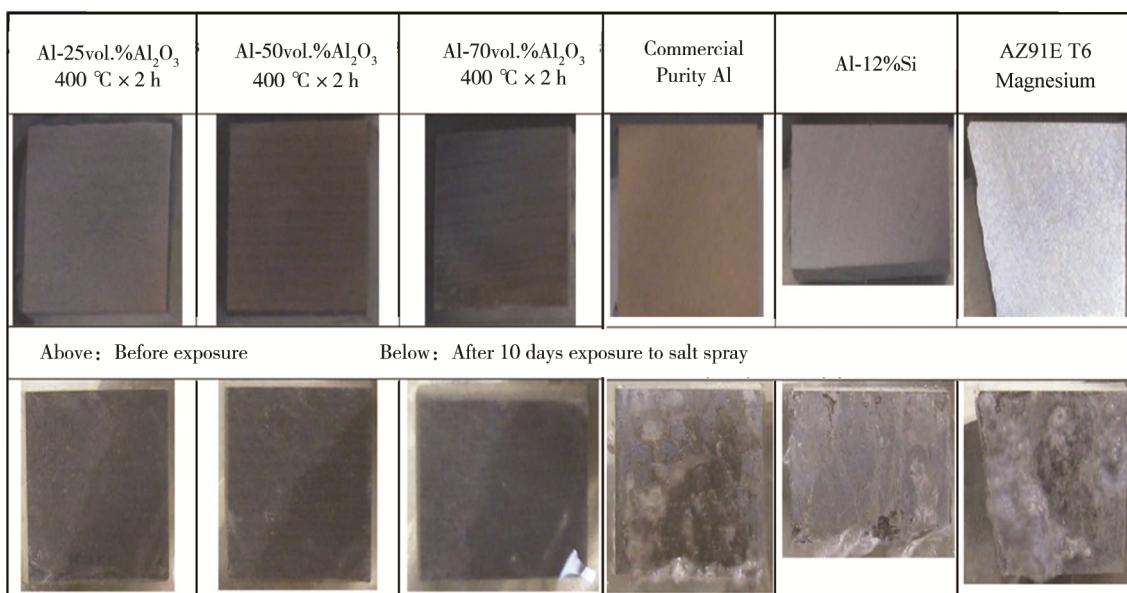


图 24 纯 Al 涂层及复合涂层、AZ91E 镁合金基体经过 10 d 盐雾腐蚀后的形貌^[51]
Fig.24 Morphology of pure Al coating, composite coating and AZ91E magnesium alloy after 10-day salt spray corrosion test^[51]

4 结论与展望

表面腐蚀与磨损是镁合金工程应用必须攻克的关键难题。冷喷涂技术作为一种新兴技术，在镁合金表面防护中已展现出了巨大的潜力。一方面，针对冷喷涂纯铝、铝合金和铝基复合涂层等涂层的工艺开发、耐腐蚀性均有大量报道；另一方面，针对镁合金表面耐磨涂层制备，冷喷涂也展现了良好的技术可行性，尤其是冷喷涂铝基复合涂层、热处理技术等，可使镁合金表面的耐蚀和耐磨损等性能同时提高，为镁合金提供了重要的防护手段。然而，目前镁合金防护冷喷涂种类仍较少，涂层脆性、微裂纹和残余应力等关键基础问题仍面临重要挑战。未来构建涂层材料研发与加工成形一体化理念，提出冷喷涂防护技术新思路，将对镁合金表面实现高效高性能防护具有重要意义。

参考文献：

- CAO F, SONG G L, ATRENS A. Corrosion and Passivation of Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 835-845.
- ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89: 92-193.
- ZHU Y, FREE M L, WOOLLAM R, et al. A Review of Surfactants as Corrosion Inhibitors and Associated Modeling[J]. Progress in Materials Science, 2017, 90: 159-223.
- NARAYANAN T S N S, PARK I S, MIN H L. Strategies to Improve the Corrosion Resistance of Microarc

- Oxidation (MAO) Coated Magnesium Alloys for Degradable Implants: Prospects and challenges[J]. Progress in Materials Science, 2014, 60(3): 1-71.
- [5] LIU J, YU H, CHEN C, et al. Research and Development Status of Laser Cladding on Magnesium Alloys: A Review[J]. Optics & Lasers in Engineering, 2017, 93: 195-210.
- [6] 张新, 张奎. 镁合金腐蚀行为及机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 78-84.
- ZHANG X, ZHANG K. Progress in Corrosion Behavior and Corrosion Mechanism of Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(1): 78-84.
- [7] 樊昱, 吴国华, 高洪涛, 等. 镁合金腐蚀的研究现状及发展趋势[J]. 铸造技术, 2004, 25(12): 941-944.
- FAN Y, WU G H, GAO H T, et al. Current State and Development of Research on the Corrosion of Magnesium Alloys[J]. Foundry Technology, 2004, 25(12): 941-944.
- [8] 李冠群, 吴国华, 樊昱, 等. 镁合金的腐蚀研究现状与防护途径[J]. 材料导报, 2005, 19(11): 60-64.
- LI G Q, WU G H, FAN Y, et al. Current State and Protection Technique of Magnesium Alloys[J]. Materials Review, 2005, 19(11): 60-64.
- [9] 曾荣昌, 兰自栋, 陈君, 等. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 397-404.
- ZENG R C, LAN Z D, CHEN J, et al. Progress of Chemical Conversion Coatings on Magnesium Alloys [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 397-404.
- [10] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚, 等. 镁合金阳极氧化的研究进展与展望[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1136-1148.
- ZHANG R F, SHAN D Y, HAN E H, et al. Status and Prospect of Anodization on Magnesium and Its Alloys[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1136-1148.
- [11] 王桂香, 张密林, 董国君, 等. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 材料保护, 2008, 41(1): 46-50.
- WANG G X, ZHANG M L, DONG G J, et al. Recent Progress in Research of Conversion Coatings on Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2008, 41(1): 46-50.
- [12] 郭兴伍, 丁文江. 镁合金阳极氧化的研究与发展现状[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 1-3.
- GUO X W, DING W J. Development of Anodizing Process for Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2002, 35(2): 1-3.
- [13] 郝建民, 陈宏, 张荣军, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 988-991.
- HAO J M, CHEN H, ZHANG R J, et al. Corrosion Resistance of Magnesium Alloy Micro-arc Oxidization Ceramic Coating[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 988-991.
- [14] 蒋百灵, 张先锋. 镁合金微弧氧化陶瓷层的生长过程及其耐蚀性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 97-101.
- JIANG B L, ZHANG X F. Growth Process and Corrosion Resistance of Ceramic Coatings Formed by Micro-arc Oxidation on Magnesium Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion & Protection, 2005, 25(2): 97-101.
- [15] 吴国松, 曾小勤, 姚寿山. AZ31 镁合金表面气相沉积不锈钢薄膜的实验研究[J]. 材料工程, 2006(z1): 43-46.
- WU G S, ZENG X Q, YAO S S. Experimental Study of Stainless Steel Film on AZ31 Magnesium Alloy by Using Vapor Deposition[J]. Journal of Materials Engineering, 2006(z1): 43-46.
- [16] 李思思, 马捷, 贾平平, 等. AZ31 镁合金表面化学气相沉积钨涂层工艺及其耐蚀性和耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 40-44.
- LI S S, MA J, JIA P P, et al. Abrasive Resistance and Corrosion Resistance of Tungsten Coating Prepared on AZ31 Magnesium Alloy by Chemical Vapor Deposition[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(1): 40-44.
- [17] 张志彬, 梁秀兵, 陈永雄, 等. 镁合金表面热喷涂铝基涂层研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(3): 41-44.
- ZHANG Z B, LIANG X B, CHEN Y X, et al. Research Progress on Thermal Sprayed Al-based Coating Used on Surface Protection of Magnesium Alloys[J]. Materials Review, 2013, 27(3): 41-44.
- [18] 常森, 张宝红, 徐宏妍. 镁合金表面热喷涂铝的防腐蚀研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(14): 124-127.
- CHANG S, ZHANG B H, XU H Y. Study on Anti-corrosion of Al Coating Prepared by Thermal Spray on Mg Alloy Surface[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(14): 124-127.
- [19] 陈菊芳, 张永康, 许仁军. 镁合金激光表面处理的研究进展[J]. 激光技术, 2008, 32(3): 293-295.
- CHEN J F, ZHANG Y K, XU R J. Research Progress on Laser Surface Processing of Magnesium Alloy[J]. Laser Technology, 2008, 32(3): 293-295.
- [20] LI W Y, YANG K, YIN S, et al. Solid-state Additive Manufacturing and Repairing by Cold Spraying: A Review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(3): 440-457.
- [21] LUO X T, LI C X, SHANG F L, et al. High Velocity Impact Induced Microstructure Evolution during Deposition of Cold Spray Coatings: A Review[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 254(10): 11-20.
- [22] 李文亚, 李长久. 冷喷涂特性[J]. 中国表面工程, 2002, 15(1): 12-16.
- LI W Y, LI C J. Characteristics of Cold Spray Process [J]. China Surface Engineering, 2002, 15(1): 12-16.
- [23] 苏贤涌, 周香林, 崔华, 等. 冷喷涂技术的研究进展[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 71-74.
- SU X Y, ZHOU X L, CUI H, et al. Research Progress

- in Cold Gas Dynamic Spray Technology[J]. Surface Technology, 2007, 36(5): 71-74.
- [24] 李长久. 中国冷喷涂研究进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(4): 5-14.
- LI C J. The State-of-art of Research and Development on Cold Spraying in China[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(4): 5-14.
- [25] 李文亚, 余敏. 冷喷涂技术的最新研究现状[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 95-99.
- LI W Y, YU M. The Latest Development State of the Cold Spraying Technique[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 95-99.
- [26] ASSADI H, KREYE H, GÄRTNER F, et al. Cold Spraying—A Materials Perspective[J]. Acta Materialia, 2016, 116: 382-407.
- [27] 李文亚, 黄春杰, 余敏, 等. 冷喷涂制备复合材料涂层研究现状[J]. 材料工程, 2013(8): 1-10.
- LI W Y, HUANG C J, YU M, et al. State-of-the-art of Cold Spraying Composite Coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(8): 1-10.
- [28] 卜恒勇, 卢晨. 冷喷涂技术的研究现状及进展[J]. 材料工程, 2010(1): 94-98.
- BU H Y, LU C. Research and Development of Cold Spray Technology[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(1): 94-98.
- [29] HASSANIGANGARAJ S M, MORIDI A, GUAGLIANO M. Critical Review of Corrosion Protection by Cold Spray Coatings[J]. Surface Engineering, 2015, 31(11): 803-815.
- [30] PRESUEL-MORENO F, JAKAB M A, TAILLEART N, et al. Corrosion-resistant Metallic Coatings[J]. Materials Today, 2008, 11(10): 14-23.
- [31] SPENCER K, LUZIN V, MATTHEWS N, et al. Residual Stresses in Cold Spray Al Coatings: The Effect of Alloying and of Process Parameters[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(19-20): 4249-4255.
- [32] SUHONEN T, VARIS T, DOSTA S, et al. Residual Stress Development in Cold Sprayed Al, Cu and Ti Coatings[J]. Acta Materialia, 2013, 61(17): 6329-6337.
- [33] TAO Y, XIONG T, SUN C, et al. Effect of α -Al₂O₃ on the Properties of Cold Sprayed Al/A-Al₂O₃ Composite Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2009, 256(1): 261-266.
- [34] BRIAN S, EDEN T J, POTTER J K, et al. Cold Spray Al-5%Mg Coatings for the Corrosion Protection of Magnesium Alloys[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(6): 1352-1358.
- [35] DIAB M, PANG X, JAHED H. The Effect of Pure Aluminum Cold Spray Coating on Corrosion and Corrosion Fatigue of Magnesium (3%Al-1%Zn) Extrusion [J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 309: 423-435.
- [36] TAO Y, XIONG T, SUN C, et al. Microstructure and Corrosion Performance of a Cold Sprayed Aluminum Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3191-3197.
- [37] BAHAREH M, HAMID J, EHSAN T. On the Evolution of Substrate's Residual Stress during Cold Spray Process: A Parametric Study[J]. Materials and Design, 2018, 138: 90-102.
- [38] LI Y J, LUO X T, RASHID H, et al. A New Approach to Prepare Fully Dense Cu with High Conductivities and Anti-corrosion Performance by Cold Spray[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018, 740: 406-413.
- [39] TAZEGUL O, MUHAFFEL F, MEYDANOGLU O, et al. Wear and Corrosion Characteristics of Novel Alumina Coatings Produced by Micro Arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258: 168-173.
- [40] SILVA F S D, BEDOYA J, DOSTA S, et al. Corrosion Characteristics of Cold Gas Spray Coatings of Reinforced Aluminum Deposited onto Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 57-71.
- [41] LEE H S, SINGH J K, PARK J H. Pore Blocking Characteristics of Corrosion Products Formed on Aluminum Coating Produced by Arc Thermal Metal Spray Process in 3.5wt% NaCl Solution[J]. Construction & Building Materials, 2016, 113: 905-916.
- [42] SUN Z, ZHANG D, YAN B, et al. Effects of Laser Remelting on Microstructures and Immersion Corrosion Performance of Arc Sprayed Al Coating in 3.5% NaCl Solution[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 99: 282-290.
- [43] JI S, WENG Y, WU Z, et al. Excellent Corrosion Resistance of P and Fe Modified Micro-arc Oxidation Coating on Al Alloy[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 710: 452-459.
- [44] DAROONPARVAR M, YAJID M A M, YUSOF N M, et al. Microstructural Characterization and Corrosion Resistance Evaluation of Nanostructured Al and Al/Alcr Coated Mg-Zn-Ce-La Alloy[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 615(31): 657-671.
- [45] BAKHSHESHI-RAD H R, HAMZAH E, ABDULKADIR M R, et al. Corrosion and Mechanical Performance of Double-layered Nano-Al/PCL Coating on Mg-Ca-Bi Alloy[J]. Vacuum, 2015, 119: 95-98.
- [46] CHEN E, PENG K, YANG W L, et al. Effects of Al Coating on Corrosion Resistance of Sintered NdFeB Magnet[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2864-2869.
- [47] ZHANG D, WEI B, WU Z, et al. A Comparative Study on the Corrosion Behaviour of Al, Ti, Zr and Hf Metallic Coatings Deposited on AZ91D Magnesium Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 303: 94-102.
- [48] BARCHI L, BARDI U, CAPORALI S, et al. Electropolished Bright Aluminium Coatings for Anticorrosion and Decorative Purposes[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(1): 120-125.
- [49] PAITAL S R, BHATTACHARYA A, MONCAYO M, et al.

- [al.] Improved Corrosion and Wear Resistance of Mg Alloys via Laser Surface Modification of Al on AZ31B [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(8-9): 2308-2315.
- [50] CAO Z, DING X, BAGHERI R, et al. The Deposition, Microstructure and Properties of Al Protective Coatings for NdFeB Magnets by Multi-arc Ion Plating[J]. *Vacuum*, 2017, 142: 37-44.
- [51] SPENCER K, FABIJANIC D M, ZHANG M X. The Use of Al-Al₂O₃, Cold Spray Coatings to Improve the Surface Properties of Magnesium Alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204(3): 336-344.
- [52] XIONG Y, ZHANG M X. The Effect of Cold Sprayed Coatings on the Mechanical Properties of AZ91D Magnesium Alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 253(9): 89-95.
- [53] WANG Q, SPENCER K, BIRBILIS N, et al. The Influence of Ceramic Particles on Bond Strength of Cold Spray Composite Coatings on AZ91 Alloy Substrate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(1): 50-56.
- [54] WANG Y, NORMAND B, MARY N, et al. Effects of Ceramic Particle Size on Microstructure and the Corrosion Behavior of Cold Sprayed SiC_p/Al5056 Composite Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 315: 314-325.
- [55] KUMAR S, REDDY S K, JOSHI S V. Microstructure and Performance of Cold Sprayed Al-SiC Composite Coatings with High Fraction of Particulates[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 318: 62-71.
- [56] WANG Y, NORMAND B, MARY N, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Cold Sprayed SiC_p/Al 5056 Composite Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 251(8): 264-275.
- [57] BU H, YANDOUZI M, LU C, et al. Cold Spray Blended Al+Mg₁₇Al₁₂ Coating for Corrosion Protection of AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 207: 155-162.
- [58] SHOCKLEY J M, DESCARTES S, VO P, et al. The Influence of Al₂O₃, Particle Morphology on the Coating Formation and Dry Sliding Wear Behavior of Cold Sprayed Al-Al₂O₃, Composites[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 270(3): 324-333.
- [59] 赵惠, 黄张洪, 李平仓, 等. 镁合金表面锌铝合金冷喷涂层性能的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(8): 702-704.
- ZHAO H, HUANG Z H, LI P C, et al. Properties of Zn-Al Alloy Cold Spraying Coatings on Magnesium Alloy [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2010, 30(8): 702-704.
- [60] 戴宇, 马冰, 陈杰, 等. 镁合金表面冷喷涂 420 不锈钢涂层及其摩擦磨损性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2017(2): 118-121.
- DAI YU, MA B, CHEN J, et al. Tribological Properties of Cold Sprayed 420 Stainless Steel Coating on Magnesium Alloy[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2017(2): 118-121.
- [61] 陈杰, 马冰, 刘光, 等. 镁合金表面冷喷涂纳米 WC-17Co 涂层及其性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 74-80.
- CHEN J, MA B, LIU G, et al. Preparation and Properties of Cold Sprayed Nano WC-17Co Coating on Magnesium Alloy[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 30(3): 74-80.
- [62] 贾平平, 马捷, 王晓光, 等. 镁合金表面沉积铜钨复合涂层工艺及涂层性能研究[J]. 表面技术, 2015(5): 43-47.
- JIA P P, JIE M A, WANG X G, et al. Process Preparation and Properties of Cu/W Composite Coatings on the Surface of Mg Alloy[J]. *Surface Technology*, 2015 (5): 43-47.
- [63] BALA N, SINGH H, KARTHIKEYAN J, et al. Cold Spray Coating Process for Corrosion Protection: A Review[J]. *Surface Engineering*, 2014, 30(6): 414-421.
- [64] HUANG R, SONE M, MA W, et al. The Effects of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Cold-sprayed Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 261: 278-288.
- [65] REN Y Q, KING P C, YANG Y S, et al. Characterization of Heat Treatment-induced Pore Structure Changes in Cold-sprayed Titanium[J]. *Materials Characterization*, 2017, 132: 69-75.
- [66] SPENCER K, ZHANG M X. Heat Treatment of Cold Spray Coatings to Form Protective Intermetallic Layers [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61: 44-47.