

## 热化学反应法制备耐海水腐蚀陶瓷涂层及机理分析

曲彦平, 石娇, 杨爱宁, 曲世超

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

**[摘 要]** 为了提高铝合金的耐海水腐蚀性能, 采用热化学反应法在其表面制备陶瓷涂层, 确定了料浆组成的最佳配比, 通过 SEM, XRD, 3.5% (质量分数) NaCl 溶液和真实海水浸泡实验等手段研究了涂层的表面形貌、相组成及耐腐蚀性能。此外, 还分析了热化学反应法制备陶瓷涂层的机理。结果表明: 所得陶瓷涂层均匀、致密, 为复相陶瓷结构, 与金属表面主要是化学结合, 能有效延长铝合金在海水中的使用寿命。

**[关键词]** 铝合金; 热化学反应; 复相陶瓷涂层; 耐腐蚀性

**[中图分类号]** TG174.453

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0039-03

## Preparation of Seawater Corrosion Resistance Ceramic Coating by Thermo-chemical Reaction and Its Mechanism Analysis

QU Yan-ping, SHI Jiao, YANG Ai-ning, QU Shi-chao

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110078, China)

**[Abstract]** In order to improve the aluminum alloy against the corrosion of seawater, the ceramic coating on the surface of aluminum alloy with the method of thermo-chemical reaction was prepared. The best ratio of slurry composition was determined. The coating surface morphology, phase composition and corrosion resistance were investigated through SEM, XRD, 3.5% (mass fraction) NaCl solution and real sea water immersion tests. In addition, the thermal chemical reaction mechanism of the ceramic coating was analyzed. The results show that ceramic coating obtained uniform and compact structure, is the composite ceramics, coated with the metal surface is mainly chemical combination, can effectively extend the aluminum alloy in the life under the sea.

**[Key words]** aluminum alloy; thermochemical reaction; composit ceramics coating; corrosion resistance

随着现代化工业的高速发展, 提高铝合金结构件在恶劣环境(高温、腐蚀、磨损等)下的使用性能显得日趋迫切和重要, 因而发展了一系列铝合金表面处理技术, 如热喷涂、激光熔覆、阳极氧化、涂层、电镀等等<sup>[1-2]</sup>。在诸多表面改性技术中, 陶瓷涂层以其高的耐蚀性、耐磨性及抗氧化性获得迅速发展<sup>[3]</sup>, 并且已成功应用于航空航天、军工、电子、机械、化工等领域<sup>[4]</sup>。铝合金常用陶瓷涂层的制备工艺有热喷涂、CVD、PVD、离子镀、浆料涂渗、溶胶-凝胶法、热化学反应法等。热喷涂、CVD、PVD 及离子镀工艺需要昂贵的设备, 且难以均匀涂覆形状复杂的零件; 浆料涂渗需要在保护气氛下加热到很高的温度进行; 溶胶-凝胶法对基体表面处理要求较高, 且工艺过程所耗时间较长。因此, 这几种工艺在具体实施上都存在一定的难度。热化学反应法克服了金属与陶瓷之间不润湿、不粘附的

缺点, 具有工艺简单、操作方便、无需特殊设备、成本低廉、涂层质量好等优点<sup>[1-2]</sup>, 但目前此种技术还处于起步阶段, 国内外关于热化学反应法制备陶瓷涂层的报道非常少, 且关键技术密而不宣<sup>[5]</sup>。文中采用热化学反应法在铝合金基体上制备陶瓷涂层, 拟提高铝合金基体耐海水腐蚀的性能, 并对其机理进行了分析。

## 1 实验

### 1.1 基材

试样基材为  $\phi 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  的铝合金, 其成分(质量分数)为: Mg 0.8%, Si 0.6%, Al 余量。制备陶瓷涂层前, 采用以下工艺对试样基材进行前处理: 表面细化(用 100#、360# 砂纸逐级打磨)→碱液清洗→去离子水冲洗→酒精擦拭→去离子水冲洗→空气吹干。碱液清洗采

**[收稿日期]** 2010-07-20; **[修回日期]** 2010-10-09

**[基金项目]** 国家自然科学基金(50804031)

**[作者简介]** 曲彦平(1963—), 男, 吉林长岭人, 博士, 教授, 主要从事新材料与表面强化的研究。

用 20% (质量分数) NaOH 溶液, 时间为 3~5 min。

## 1.2 陶瓷涂层的制备

实验中选用的陶瓷骨料有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的机械强度高, 硬度高, 抗腐蚀性和化学稳定性好。 $\text{MgO}$  为磷酸氢铝粘结剂的固化剂, 热膨胀系数较大, 与基体较接近, 可减小涂层与基体的内应力。 $\text{SiO}_2$  可使涂层获得优异的耐酸性能, 并可使涂层的熔点显著降低, 有利于获得致密的涂层。 $\text{ZnO}$  是一种助熔剂, 烧结时在晶界形成低熔点液相烧结物质, 起粘结剂的作用, 能消除气孔, 促进涂层致密化<sup>[6]</sup>。

用磷酸与氢氧化铝反应制备磷酸氢铝粘结剂, 制备方法如下: 将 13.6 g 氢氧化铝溶于 13.8 g 水中。量取 40 mL 85% (质量分数) 的磷酸放在定时恒温磁力搅拌器上, 当温度升到 60 °C 时, 缓慢加入上述氢氧化铝水溶液中, 使其充分反应。当温度升到 100 °C 时保温 1.5 h, 待反应完毕, 溶液冷却, 得到无色透明的磷酸氢铝溶液。

若直接将磷酸氢铝溶液与骨料混合, 则在常温下便会反应剧烈, 使料浆难以稳定, 从而影响涂层质量。因此, 陶瓷骨料粒子在使用前, 均经高温灼烧, 以降低其活性。将  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 1 100 °C 灼烧 70 min,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{ZnO}$  在 940 °C 灼烧 30 min, 然后取出空冷至室温。陶瓷骨料与磷酸氢铝胶粘剂按表 1 中的配比混合后, 均匀地涂覆在经过前处理的铝合金表面, 室温阴干 24 h, 之后以 2 °C/min 的速度依次升温至 60, 100, 200, 300, 400 °C, 并在每个温度下保温 1 h, 最后随炉冷却至室温, 取出。

表 1 料浆各成分的配比

Tab.1 The ratio of the components of slurry

方案编号	$m(\text{MgO}):m(\text{Al}_2\text{O}_3):$ $m(\text{SiO}_2):m(\text{ZnO})$	$m(\text{骨料}):m(\text{粘结剂})$
a	6:4:2:1	1:2
b	5:3:1:1.5	1:2
c	2:5:1:1	1:2
d	2:6:1:1	1:2

## 1.3 涂层检测

用日本 s-3400 型扫描电子显微镜观察涂层的组织形貌, 用 X 射线衍射仪对涂层的成分进行分析。在 3.5% (质量分数, 后同) NaCl 溶液和真实海水中进行浸泡实验, 表征涂层的耐腐蚀性能。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 涂层形貌分析

4 种方案所得陶瓷涂层的表面形貌见图 1。实验中发现, a 方案的料浆固化速度太快, 其涂层表面有开

裂现象; b 方案的料浆固化速度较快, 其涂层表面疏松多孔, 不致密; c 方案的料浆固化速度较慢, 但涂层中有大量气泡, 不致密; 而 d 方案的料浆固化速度慢, 其涂层表面较致密, 具有网络结构, 但有分散的微孔, 这些微孔是在涂层形成过程中由于化学反应的气体逸出而造成的。由分析可知, d 方案制得的陶瓷涂层最佳。

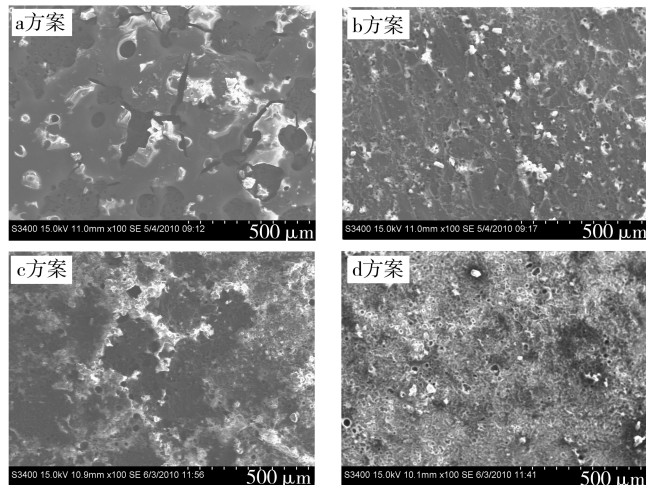


图 1 陶瓷涂层的表面形貌

Fig. 1 The surface morphology of ceramic coatings

### 2.2 涂层 XRD 分析

d 方案陶瓷涂层的 XRD 分析结果见图 2。由图 2 见, 涂层中有新相  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  和  $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$  生成。由此可知, 陶瓷涂层与铝合金基体之间既有机结合, 又有化学结合。

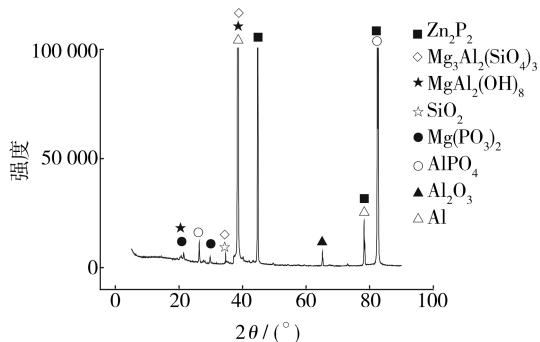


图 2 陶瓷涂层的 X 射线衍射分析

Fig. 2 X-ray diffraction analysis of ceramic coating

### 2.3 涂层耐盐水性性能分析

涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h, 结果见表 2。可见陶瓷涂层的耐盐水性均优于基体铝合金, 而 d 方案陶瓷涂层耐盐水性最好。陶瓷涂层的耐盐水性受自身的粘结力和致密度影响较大, 根据 2.1 的分析结果, d 方案陶瓷涂层的致密度比其它 3 种方案的陶瓷涂层高, 且其孔隙率低, 因此耐盐水性最好。

### 2.4 涂层耐海水性能分析

由于 3.5% NaCl 溶液和真实的海水之间存着一

表 2 盐水浸泡实验结果  
Tab.2 Salt water immersion test results

项目	铝合金	陶瓷涂层试样			
	基体	a 方案	b 方案	c 方案	d 方案
平均腐蚀失重 /( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$ )	5.785	4.592	2.479	1.657	0.826
平均腐蚀速率 /( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	0.241	0.191	0.103	0.069	0.034

定的差距,为了使实验结果更具有说服力,将涂层试样放在真实的海水中浸泡,进一步观察涂层耐海水腐蚀的性能,实验结果见表 3。从表 3 可以看出,d 方案陶瓷涂层的耐海水腐蚀性能最佳,表明其耐蚀性能最佳,与 2.3 的实验结果相稳合。

表 3 耐海水实验结果  
Tab.3 Seawater-resistant results

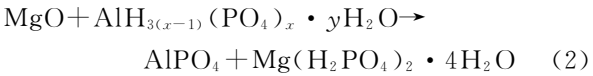
项目	铝合金	陶瓷涂层试样			
	基体	a 方案	b 方案	c 方案	d 方案
平均腐蚀失重 /( $\times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$ )	5.916	4.623	2.574	1.712	0.902
平均腐蚀速率 /( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ )	0.247	0.193	0.103	0.071	0.038

2.5 热化学反应法制备陶瓷涂层的机理

热化学反应法制备金属基陶瓷涂层,涂层与金属表面主要是化学结合,且结合力良好。选用不同的陶瓷粉料,可制备高发射率涂层、高温抗氧化抗腐蚀涂层、热障涂层、减摩耐磨涂层等。根据目前资料,热化学反应法制备陶瓷涂层分为与基体发生化学反应和涂层内发生化学反应两种<sup>[7]</sup>。

金属基陶瓷涂层的固化包括化学固化和热固化。化学固化是指加入一些适宜的固化剂,如氧化镁、氟化铵等使涂层在常温下获得较高的结合强度;热固化是指涂层在不加入硬化剂时,需要一定的温度下才能固化,固化后涂层获得较高的结合强度。实验中陶瓷涂层的固化既有化学固化,也有热固化,有利于陶瓷涂层获得较高的结合强度。选用 MgO 作为固化剂,通常情况下得到的 MgO 晶粒微小,晶格畸变显著,结构松弛,其活性较高。随着温度升高,MgO 晶粒不断长大,晶格生长渐趋完善,晶格畸变减小,晶粒之间空隙收缩,结构变得紧密,其活性随之下降。所以不经灼烧的 MgO 活性大,与粘结剂反应剧烈,易形成多孔疏松组织,失去粘结性,而高温煅烧则可以减少其晶格常数,使结晶更为致密,反应活性显著降低。加入 MgO 常温固化机理如下。

粘结剂主要组分大都以  $\text{AlH}_{3(x-1)}(\text{PO}_4)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  形式存在,其与 MgO 发生如下固化反应:  
$$\text{MgO} + \text{AlH}_{3(x-1)}(\text{PO}_4)_x \cdot y\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlPO}_4 + \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$



用热化学反应法制备陶瓷涂层,涂层在原始状态为多孔性且不致密。涂层中虽加入了 MgO 固化剂,在室温下就已固化,但要获得结合力较好的涂层,还需使其经过一定的温度加热。其固化机理是酸式磷酸铝在加热时脱水生成焦磷酸铝和偏磷酸铝,从而使涂层获得较高的强度。

随着温度的升高,聚合反应增强。由于涂层在固化前含有较多的吸附水和结合水,所以固化时的升温制度需要严格控制,加热固化升温速率不能太快,升温要缓慢,加热要均匀,最好是阶段升温,分段固化,使温度的变化与固化反应相适应。加热固化到规定时间,不能将粘结件立即撤出热源,急剧冷却,这样会因收缩不均,产生很大的内应力,因此试样应随炉冷却到室温<sup>[8]</sup>。经多次实验得出:当升温速度超过  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  时,涂层固化后易开裂或脱落,而当升温速度小于  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  时,固化后获得的涂层完整。因此,实验采用的升温速度为  $1\sim 2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

3 结论

在铝合金上采用热化学反应法制备陶瓷涂层时,骨料中 MgO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、ZnO 最佳配比为  $2:6:1:1$ ,骨料与粘结剂的最佳配比为  $1:2$ 。所制得的陶瓷涂层均匀致密,与金属表面主要是化学结合,因此结合力良好,可有效提高铝合金耐盐水和海水的腐蚀性能,表明该陶瓷涂层能有效延长铝合金在海水中的使用寿命。

[参 考 文 献]

[1] 杨芳,郭春霞.热化学反应法镁合金陶瓷涂层的制备及性能的影响[J].热加工工艺,2006,35(8):48-49.  
[2] 时海芳,李晓,吕文涛,等.铝合金陶瓷涂层的研究进展[J].表面技术,2007,36(6):74-76.  
[3] 马壮,魏宝佳,李智超.1Cr18Ni9 钢热化学反应型玻璃质耐蚀陶瓷涂层研究[J].热加工工艺,2007,36(18):4-6.  
[4] 马壮,魏宝佳,李智超.金属表面热化学反应法陶瓷涂层研究现状及工艺名称商榷[J].硅酸盐通报,2007,26(5):990-993.  
[5] 马壮,孙方红,李智超,等.热化学反应法制备氧化铝基陶瓷涂层及性能研究[J].热加工工艺,2007,36(12):1-4.  
[6] 高红.热化学反应法  $\text{SiO}_2$  基纳米复合陶瓷涂层的制备及性能研究[D].辽宁:辽宁工程技术大学,2006:16.  
[7] 马壮,孙方红,李智超,等.热化学反应法制备金属基陶瓷涂层的现状和发展[J].电镀与涂饰,2006,25(8):48-50.  
[8] 孙方红.热化学反应法  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基纳米复合陶瓷涂层的制备及性能研究[D].辽宁:辽宁工程技术大学,2006:29-31.