

原位微锻造冷喷涂制备高致密铝基涂层 及耐腐蚀性能

雒晓涛, 魏瑛康, 张越, 李长久

(西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: **目的** 提出一种基于原位微锻造冷喷涂制备高致密度金属沉积体的新方法, 旨在为镁合金腐蚀防护提供一种低成本的涂层制备方法。**方法** 通过在 Al 喷涂粉末中混入 20%~60% (体积分数) 的大粒径喷丸颗粒, 借助其在喷涂过程中对已沉积 Al 涂层原位微锻造效应, 实现 Al 涂层制备中的实时致密化, 研究了原位微锻造强度对涂层显微组织及耐腐蚀性能的影响规律。采用 SEM 分析了涂层的显微结构, 采用电化学测试及长期浸泡试验测试了涂层的耐腐蚀性能。**结果** 随着微锻造强度的提高, 金属沉积体的致密度逐渐增加, 当混合粉末中的喷丸颗粒含量高于 40% 时, 可获得孔隙率低于 0.3% 的高致密度 Al 涂层。电化学测试及长达 1000 h 的 NaCl 溶液浸泡腐蚀结果显示, 高致密度 Al 涂层包覆后的镁合金表现出与冶金块材铝相当的耐腐蚀性能, 比无保护镁合金腐蚀速率降低两个数量级以上; 在 1000 h 的盐雾腐蚀后, 涂层与基材界面无腐蚀产物生成, 表明涂层可完全对腐蚀介质进行物理隔绝。同时, 致密铝涂层表面形成了微米级的钝化膜, 可进一步提高耐腐蚀性能。**结论** 通过原位微锻造辅助冷喷涂技术, 可在较低的气体温度和气体压力条件下在镁合金表面获得完全致密的 Al 腐蚀防护涂层。该技术还有望用于诸如高导热、高导电涂层的制备, 金属构件修复及增材制造等其他对金属沉积体有致密度要求的领域。

关键词: 冷喷涂; 原位微锻造; 镁合金; 铝涂层; 显微组织; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0034-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.005

Fully Dense Al Coatings Sprayed by In-situ Micro-forging Assisted Cold Spray and Corrosion Protection

LUO Xiao-tao, WEI Ying-kang, ZHANG Yue, LI Chang-jiu

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT: The work aims to propose a new method of preparing fully dense metal deposit based on in-situ micro-forging assisted cold spray, so as to provide a low-cost preparation method for corrosion protection of magnesium alloy. Big sized

收稿日期: 2019-01-23; 修订日期: 2019-02-27

Received: 2019-01-23; **Revised:** 2019-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51875443, 51401158); 陕西省自然科学基金 (2015JQ5200)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51875443, 51401158) and Shaanxi Natural Science Foundation (2015JQ5200)

作者简介: 雒晓涛 (1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为热喷涂、冷喷涂、材料表面改性及器件制造。

Biography: LUO Xiao-tao (1986—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: cold spray, surface engineering.

通讯作者: 李长久 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热喷涂、材料表面改性及器件制造。邮箱: licj@xjtu.edu.cn

Corresponding author: LI Chang-jiu (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: thermal spray, surface engineering. E-mail: licj@xjtu.edu.cn

shot-peening (SP) particles of 20vol.%~60 vol.% were mechanically mixed into aluminum powders as the spraying powder. During spraying, the deposited aluminum coating layer could be in-situ forged and densified by the big sized SP particles. Effect of in-situ forging strength on microstructure and corrosion resistance of Al coating was investigated. SEM was adopted to analyze the microstructure of the coating and electrochemical tests and long-term immersion tests were carried out to evaluate the corrosion resistance of the coating. As the SP strength improved, the density of metallic deposit gradually increased. When the SP particle content was higher than 40%, fully dense adherent Al coatings with porosity lower than 0.3% could be achieved by MF-CS technique. Electrochemical tests and 1000 h immersion test in NaCl solution showed that the magnesium alloy covered with fully dense Al coating presented the same corrosion resistance as the bulk Al and the corrosion rate decreased by over two orders when compared with that of unprotected magnesium alloy. After 1000 h salt spray, the interface between coating and substrate had no corrosion products, which showed that the coating could fully isolate the corrosion medium. Meanwhile, the micron level passivation film occurred on the fully dense coating and improved the corrosion resistance further. Through in-situ micro-forging assisted cold spray, fully dense Al corrosion protection coating can be obtained on the magnesium alloy at lower temperature and pressure. The technique is also expected to be used in other fields with density requirements for metallic deposits, such as preparation of high thermal conductivity and high electrical conductivity coatings, repair of metal components and manufacturing of added materials.

KEY WORDS: cold spray; in-situ micro-forging; magnesium alloys; Al coating; microstructure; anticorrosion performance

冷喷涂是一种通过高压气流加速固态颗粒（10~70 μm ），在较低温度（室温~800 $^{\circ}\text{C}$ ）下，当颗粒速度超过一定的临界值（300~1200 m/s）时，通过高速撞击导致剧烈塑性变形与基体表面形成结合的材料沉积技术。沉积温度低的特性使冷喷涂既可以在大气下获得无氧化的金属沉积体，又可以避免对基材的热影响，使冷喷涂技术在腐蚀防护及高传导性涂层制备、损伤金属构件修复及金属增材制造方面具有广阔的应用前景^[1-3]。然而，目前的研究表明^[4-6]，金属沉积体内部存在的孔隙及粒子间弱界面结合，会显著劣化沉积体的腐蚀防护性能、传导及力学性能。通过提高粒子速度来强化颗粒发生塑性变形的动力，或者提高颗粒温度使颗粒发生软化来减小颗粒变形的阻力，是目前常用的降低冷喷涂涂层孔隙率的两种策略^[7]。显著提高颗粒的温度会使纳米晶、非晶等温度敏感材料及易氧化金属材料发生组织退化及氧化，对于铝、锌等低熔点材料，还可导致喷嘴堵塞等工艺问题^[8]。以氦气作为加速气体，将沉积材料颗粒加速到极高的速度，才能消除粒子间弱结合界面，是目前获得完全致密的高性能金属沉积体的最有效方法，但高昂的价格（约为氮气的 50 倍）使氦气冷喷涂不具备工业化大规模推广的价值。

针对以上问题，笔者提出一种原位微锻造辅助的冷喷涂技术，通过在喷涂粉末中混入一定比例的大粒径喷丸颗粒，借助其在冷喷涂过程中对已沉积涂层的原位微锻造效应，显著提升已沉积颗粒的变形程度，最终获得完全致密的金属沉积体^[9]，同时喷丸颗粒自身由于较低的碰撞速度不会沉积到涂层内部，避免了对沉积体材料成分的改变。本文针对镁合金耐腐蚀性能较差，目前尚无有效腐蚀防护涂层技术的现状^[10-12]，

以在潮湿大气及 pH 值为 4~8 的环境中具有优异的耐腐蚀性能且和镁合金的电偶腐蚀驱动力及密度差异较小的金属 Al 为涂层材料，通过微锻造辅助冷喷涂在镁合金表面制备了完全致密的 Al 涂层，并对涂层的耐腐蚀性能进行了研究，以期对镁合金的长效腐蚀防护提供一种新的技术方法。

1 试验材料及研究方法

1.1 技术原理及试验材料

原位微锻造辅助冷喷涂技术原理如图 1a 所示，以雾化商业 Al 粉（15~60 μm ）及大粒径的气雾化 1Cr13 马氏体不锈钢喷丸颗粒（150~300 μm ）为原料。采用滚筒球磨机将两种粉末按照一定的比例进行充分混合，以混合粉末作为喷涂粉末。混合粉末中，1Cr13 喷丸颗粒的含量（体积分数）为 20%、40%及 60%。以厚度为 5 mm 的 AZ31B 镁合金为基体材料，喷涂前对表面进行喷砂粗化处理（30 目棕刚玉，压缩空气压力 0.25 MPa）。冷喷涂颗粒的速度显著依赖于颗粒的粒径，粒径较小的 Al 颗粒可获得较高的速度，以保证其可被有效沉积^[13-14]。喷丸颗粒撞击引起的喷丸效应可使已沉积 Al 层实现实时致密化，而喷丸颗粒较大的粒径使其速度低于沉积所需的临界速度，从而避免造成涂层成分的改变。

采用西安交通大学研发的 DW1000 型高压冷喷涂系统进行涂层制备。试验以氮气作为加速气体，气体温度和气体压力设定为相对较低的水平，以期通过低压及常规高压冷喷涂设备制备高致密度金属沉积体提供借鉴，具体沉积参数见表 1。

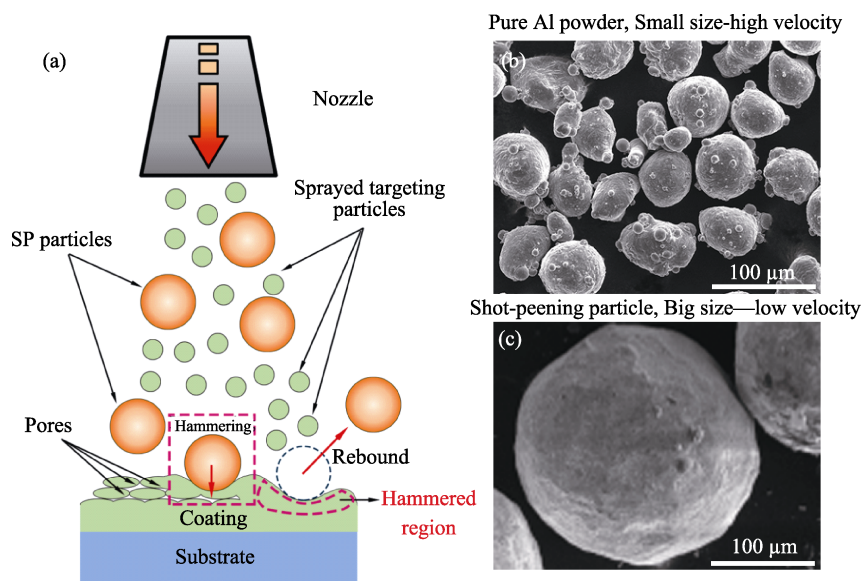


图1 原位微锻造辅助冷喷涂技术原理示意图

Fig.1 Schematic diagram for the working principle of the in-situ micro-forging assisted cold spray

表1 MF-CS 制备 Al 涂层工艺参数
Tab.1 MF-CS parameters for Al coating deposition

Parameter	Value
Gas temperature/°C	300
Gas pressure/MPa	2.0
Powder feed rate/(g·min ⁻¹)	35
Gun tranverse speed/mm	100
Stand off distance/mm	20

1.2 显微组织表征及耐腐蚀性能测试

采用扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN) 对涂层的断面组织及表面形貌进行表征。通过采用三电极 (铂对电极、饱和甘汞电极、参比电极) 电化学方法在 3.5%NaCl 溶液中对涂层的耐腐蚀性能进行评价。采用浸泡试验在 3.5%NaCl 溶液中对涂层的长期耐腐蚀性能进行评价。

2 结果与讨论

原位微锻造辅助冷喷涂过程中, 可通过大粒径喷丸颗粒在喷涂粉末中占比的调节对微锻造强度进行定量调控。在给定的喷涂参数条件下, 随着混合粉末中喷丸颗粒含量的提高, 单位面积沉积层受到喷丸颗粒的原位微锻造效应也会变强。如图 2 所示, 随着微锻造强度的提高 (喷丸颗粒含量的增加), 涂层的致密度逐渐提高, 同时涂层组织的均匀性也逐渐提高, 当喷丸颗粒含量高于 40% 以上时, 涂层的孔隙率可降低到 0.3% 以下。大粒径喷丸颗粒由于较低的碰撞速度不满足沉积条件, 因此在所有涂层内均未发现 1Cr13 不锈钢喷丸颗粒的嵌入。

另一方面, 对比不同微锻造强度条件下涂层/基

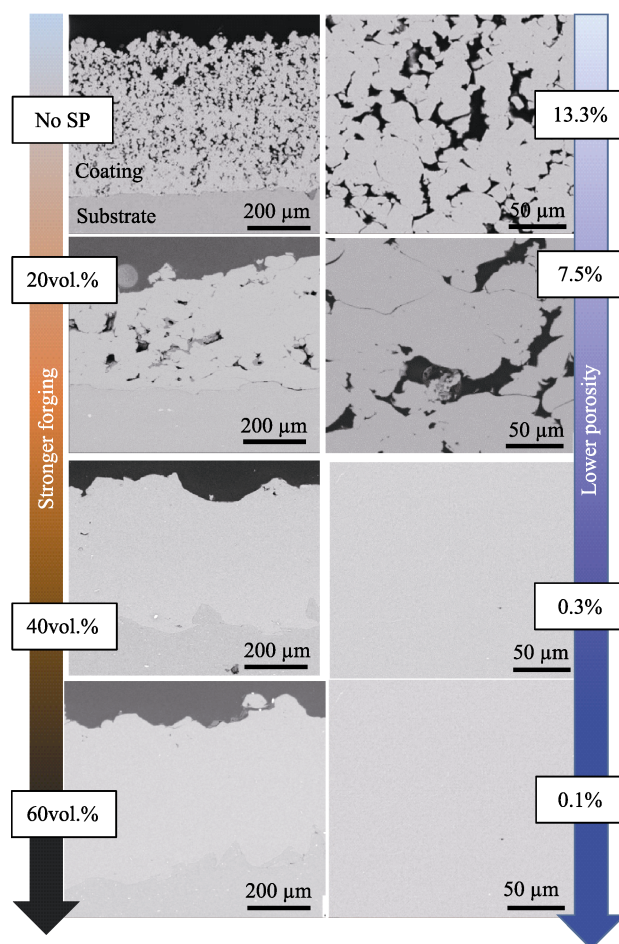


图2 原位微锻造强度对涂层显微组织的影响

Fig.2 Effect of coatings prepared by MFCS on microstructure

体界面轮廓可以发现, 大粒径喷丸颗粒对涂层的锤击锻造作用使得涂层与基材之间的机械锁合程度进一步强化, 有望提高涂层与基材的结合强度。前期的研究表明, 微锻造辅助冷喷涂制备的 AA6061 Al

涂层的结合强度可高达 93 MPa, 远高于常规冷喷涂涂层的结合强度^[14]。进一步研究表明, 涂层致密度及结合强度的提升是沉积颗粒塑性变形程度显著提升引起的。

为了研究原位微锻造效应对涂层内颗粒变形程度的影响, 采用电解腐蚀的方法对涂层的抛光断面进行金相腐蚀, 以显现涂层内 Al 颗粒间界面。图 3 为经金相腐蚀后的常规冷喷涂及微锻造辅助冷喷涂 Al 涂层的断面组织, 对比可以发现, 常规冷喷涂制备的多孔结构 Al 涂层内部的 Al 颗粒基本呈近球形外形特征 (图 3a), 表明颗粒的塑性变形程度相对较低。原位喷丸辅助冷喷涂 Al 涂层内部的铝颗粒已呈现为明显的条带状外形特征 (图 3b), 表明原位微锻造效应可以显著提高涂层内 Al 颗粒的扁平化程度。采用图像法对 Al 颗粒的变形程度进行了定量统计, 统计结果表明, 在表 1 所示的涂层沉积条件下, 当混合粉末中的大粒径喷丸颗粒含量达到 60% 时, Al 颗粒的压缩比 (沉积颗粒高度/Al 粉直径) 从 0.8 降低到 0.17。

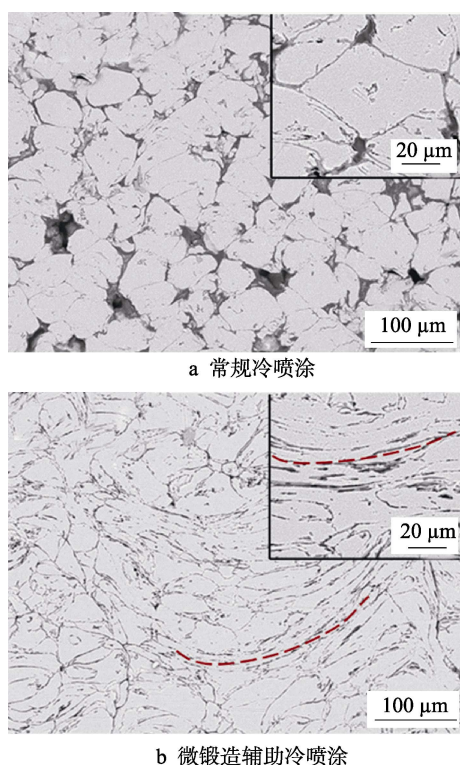


图 3 常规冷喷涂与微锻造辅助冷喷涂纯 Al 涂层的显微组织对比

Fig.3 A comparison of microstructure between conventional cold sprayed Al (a) and MF-CS Al (b)

以 3.5%NaCl 水溶液为腐蚀介质, 在室温条件下, 采用电化学腐蚀测试及长期浸泡测试, 对常规冷喷涂及原位微锻造辅助冷喷涂 Al 涂层 (40%喷丸颗粒含量) 包覆的 AZ31B Mg 合金的耐腐蚀性能进行了表征。如图 4a、b 的开路电压及极化曲线所示, 常规冷喷涂制备的 Al 涂层中 (曲线 3), 大量贯通孔隙可

作为液体腐蚀介质浸入涂层内部并到达镁合金基材表面的快速通道, 因此常规冷喷涂 Al 涂层表现出与 AZ31B 镁合金基材相近的电化学特性, 不具备腐蚀防护功能。MF-CS 制备的高致密度 Al 涂层可使 AZ31B 镁合金的腐蚀趋势及腐蚀速率显著降低, 表现出与冶金块材 Al 相当的耐腐蚀性能。对极化曲线的 Tafel 拟合结果表明, 微锻造辅助冷喷涂制备的高致密度 Al 涂层, 可使 AZ31B 镁合金的腐蚀电流密度由 $240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 腐蚀速率降低了 3 个数量级。如图 4c、d 所示, 经 3.5%NaCl 水溶液浸泡 1000 h 后, 微锻造辅助冷喷涂制备的高致密度 Al 涂层未出现剥落、鼓胀及开裂等现象, 表明涂层可以完全隔绝 NaCl 水溶液对镁合金基材的腐蚀, 表现出优异的长期耐腐蚀性能。1000 h 浸泡后, 微锻造辅助冷喷涂制备的高致密度 Al 涂层包覆的 AZ31B 镁合金的断面组织如图 4e 所示, Al 涂层与镁合金基材界面未发现任何腐蚀产物, 进一步表明涂层可以完全隔离 NaCl 溶液与镁合金基材的接触。同时可以发现, 在 Al 涂层表面形成了厚度约为 $5 \mu\text{m}$ 的钝化膜, 如图 4e 中的涂层表面形貌所示, 尽管钝化膜内部存在大量的网状裂纹, 不能完全隔绝腐蚀介质与 Al 涂层的接触, 但钝化膜的存在可显著降低 NaCl 水溶液腐蚀介质与金属 Al 涂层的反应面积, 使腐蚀电流密度 (即腐蚀速率) 大幅度下降, 可进一步提升涂层的耐腐蚀性。

进一步研究表明, 微锻造辅助冷喷涂技术不仅可制备高致密度的软质 Al 涂层及 Al 合金涂层, 还可通过喷涂参数、喷丸颗粒粒径及比例的优化调整获得其他高致密度金属沉积体, 有望用于耐腐蚀、高传导性金属涂层的制备, 破损金属构件的修复及金属增材制造。如图 5a、b 所示, 采用该技术可制备具有优异耐腐蚀性能的 Ti 涂层及 Ni 涂层^[15-17]。如图 5c、d 所示, 采用微锻造辅助冷喷涂技术, 以低成本的氮气作为工作气体, 可在相对较低的气体温度 (350°C) 及压力 (1.5 MPa) 下, 制备孔隙率低于 0.5% 的 Cu 涂层, 涂层平面方向的电导率可达到冶金 Cu 块材的 93% 以上, 厚度方向的热导率可达到冶金 Cu 块材的 84%, 在具有高传导性需求的涂层制备方面具有广阔的应用前景。如图 5e 所示, 较低工艺温度的特性可使微锻造辅助冷喷涂修复时, 不会引发母材力学性能的恶化及变形, 修复层力学特性可达到甚至超过母材, 因此在薄壁件及低熔点金属修复方面具有巨大潜力。可在开放大气条件下实现金属无氧化沉积和高沉积速率 (目前达 20 kg/h) 的特点, 使微锻造辅助冷喷涂可快速制备大尺寸的金属构件。如图 5a、f 所示, 笔者所在的研究团队以氮气为加速气体, 通过微锻造辅助冷喷涂制备了孔隙率小于 0.5% 的高性能钛合金构件、钛/铝复合构件及 IN718 镍基高温合金构件。经适当热处理后, IN718 镍基高温合金构件的抗拉强度可达 1000 MPa 量级, 同时塑性也可得到较大程度的恢复^[15]。

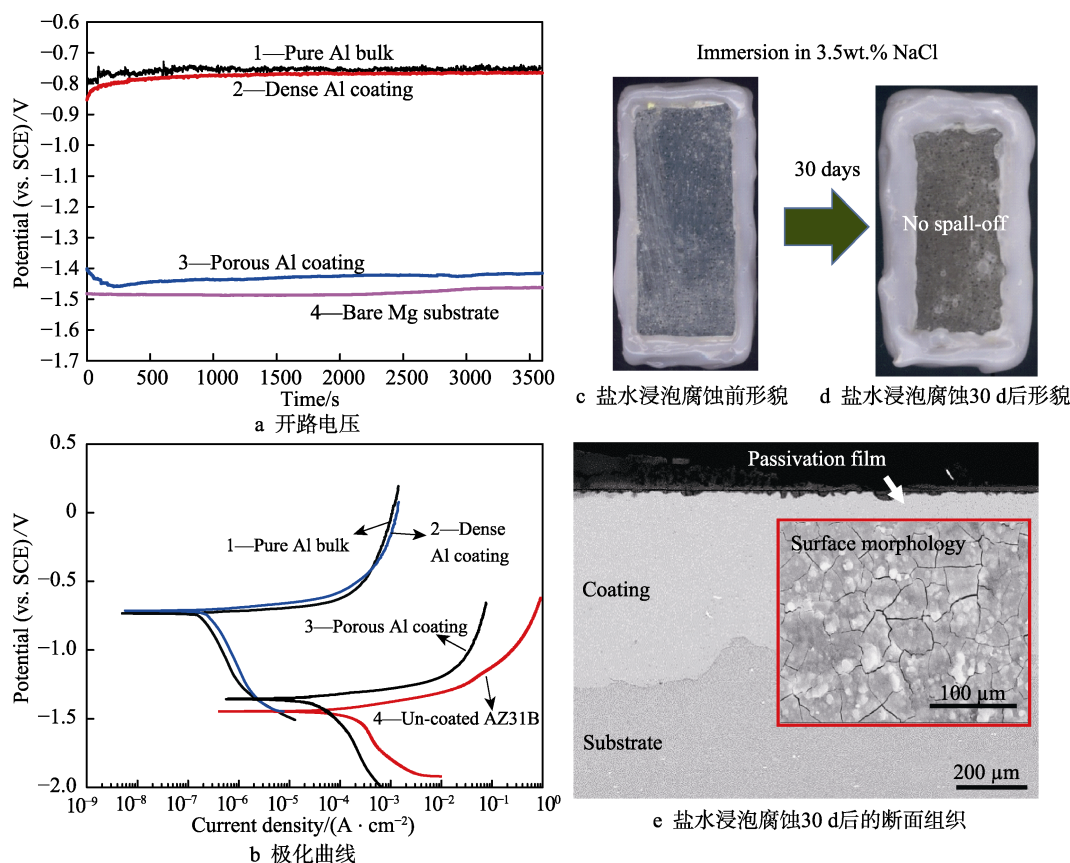


图4 原位微锻造辅助冷喷涂 Al 涂层对镁合金基材的腐蚀防护性能

Fig.4 Anticorrosion performance of MF-CS Al coated AZ31B Mg substrate: (a) open cell potential curves, (b) electrochemical polarization curves, (c) and (d) optical views of the specimen before and after immersion corrosion test, respectively, in a 3.5wt.% NaCl solution for 30 days, and (e) the cross section of the coating after immersion corrosion test

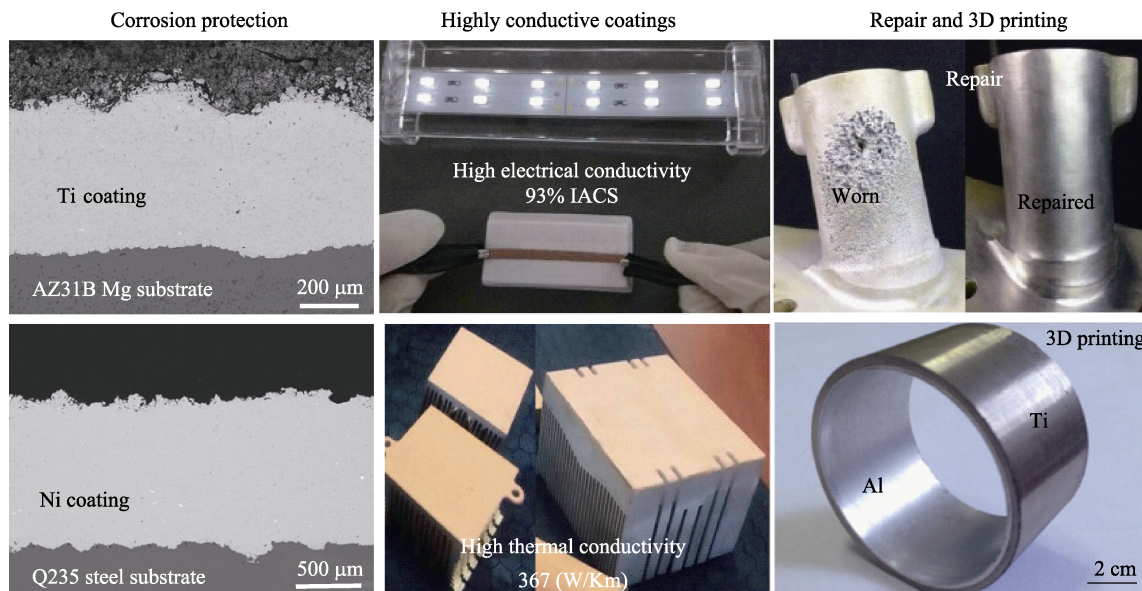


图5 微锻造辅助冷喷涂在其他耐腐蚀金属涂层制备、金属构件修复及金属增材制造方面的潜在应用

Fig.5 Potential applications of MF-CS process in preparation of other corrosion resistant metal coatings, repair of metal components and manufacture of metal additives

3 结论

1) 喷丸颗粒的含量及粒径会对原位微锻造效应

产生显著影响, 当混合粉末中的喷丸颗粒含量高于40%时, 可获得孔隙率低于0.3%的类块材高致密度Al涂层。

2) 通过原位微锻造辅助冷喷涂制备的Al涂层对

镁合金基材具有优异的长效腐蚀防护作用, 40%喷丸颗粒含量条件下, 在 AZ31B 镁合金基材表面的 Al 涂层可使镁合金的腐蚀速率减低 3 个数量级, 表现出与块材 Al 相近的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] ASSADI H, GARTNER F, STOLTENHOFF T, et al. Bonding mechanism in cold gas spraying[J]. *Acta materialia*, 2003, 51(15): 4379-4394.
- [2] SCHMIDT T, GARTNER F, ASSADI H, et al. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition[J]. *Acta materialia*, 2006, 54(3): 729-742.
- [3] ASSADI H, GARTNER F, KLASSEN T. Cold spraying—a materials perspective[J]. *Acta materialia*, 2016, 116: 382-407.
- [4] 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 & coating technology*, 2009, 204: 336-344.
- [5] TAO Yong-shan, XIONG Tian-ying, SUN Chao, et al. Microstructure and corrosion performance of a cold sprayed aluminium coating on AZ91D magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2010, 52(10): 3191-3197.
- [6] BU H, YANDOUZI M, LU C, et al. Cold spray blended Al+Mg₁₇Al₁₂ coating for corrosion protection of AZ91D magnesium alloy[J]. *Surface & coating technology*, 2012, 207: 155-162.
- [7] LUO Xiao-tao, LI Chang-jiu. High velocity impact induced microstructure evolution during deposition of cold spray coatings: A review[J]. *Surface & coating technology*, 2014, 254: 11-20.
- [8] LUO Xiao-tao, LI Yu-juan, LI Chang-jiu. Effect of spray conditions on deposition behavior and microstructure of cold sprayed Ni coatings sprayed with a porous electrolytic Ni powder[J]. *Surface & coating technology*, 2016, 289: 85-93.
- [9] LUO Xiao-tao, WEI Ying-kang, LI Chang-jiu, et al. Microstructure and mechanical property of Ti and Ti6Al4V prepared by an in-situ shot peening assisted cold spraying[J]. *Materials & design*, 2015, 85: 527-533.
- [10] 王维青, 潘复生, 左汝林. 镁合金腐蚀及防护新进展[J]. *兵器材料科学与工程*, 2006, 29(2): 73-77.
WANG Wei-qing, PAN Fu-sheng, ZUO Ru-lin. Recent development on corrosion and protective measures of magnesium alloys[J]. *Ordnance material science and engineering*, 2006, 29(2): 73-77.
- [11] 王福会, 杜克勤, 张伟. 镁合金的腐蚀与防护研究进展[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(2): 29-31.
WANG Fu-hui, DU Ke-qin, ZHANG Wei. Progress in research of corrosion and protection of magnesium alloys[J]. *Materials China*, 2011, 30(2): 29-31.
- [12] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2002, (1-2): 88-113.
- [13] WEI Yin-kang, LUO Xiao-tao, LI Chang-jiu, et al. Optimization of in-situ shot-peening-assisted cold spraying parameters for full corrosion protection of Mg alloy by fully dense Al-based alloy coating[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2017, 26(1-2): 173-183.
- [14] WEI Ying-kang, LUO Xiao-tao, LI Chang-jiu, et al. Corrosion resistant nickel coating with strong adhesion on AZ31B magnesium alloy prepared by an in-situ shot-peening-assisted cold spray[J]. *Corrosion science*, 2018, 138: 105-115.
- [15] LUO Xiao-tao, YAO Meng-lin, LI Chang-jiu et al. Deposition behavior, microstructure and mechanical properties of an in-situ micro-forging assisted cold spray enabled additively manufactured Inconel 718 alloy[J]. *Materials & design*, 2018, 155: 384-395.
- [16] LI Guang-rong, YANG Guan-jun. Understanding of degradation-resistant behavior of nanostructured thermal barrier coatings with bimodal structure[J]. *Journal of materials science & technology*, 2019, 35(3): 231-238.
- [17] 李文亚, 张冬冬, 黄春杰, 等. 冷喷涂技术在增材制造和修复再制造领域的应用研究现状[J]. *焊接*, 2016(4): 2-8.
LI Wen-ya, ZHANG Dong-dong, HUANG Chun-jie, et al. State of the art of cold spraying additive manufacturing and remanufacturing [J]. *Welding & joining*, 2016(4): 2-8.