

冷喷涂及阳极氧化复合处理对 WE43 镁合金耐蚀性能的影响

刘曜熙 陈乐平 周 全 袁源平 刘武平
(南昌航空大学航空制造工程学院)

摘 要 通过冷喷涂、冷喷涂-阳极氧化对 WE43 镁合金进行复合表面处理,采用高锰酸钾点滴试验,动电位极化曲线,扫描电镜 (SEM/EDS),X 射线衍射 (XRD) 等测试手段,研究了涂层的腐蚀行为。结果表明,经冷喷涂处理制备的涂层表面致密,相较于镁合金基体自腐蚀电位提高了 0.864 V,自腐蚀电流密度降低至 2.1×10^{-5} A/cm²,点滴试验时间由 5 s 增加至 59 s;冷喷涂-阳极氧化复合涂层相较于镁合金基体自腐蚀电位提高了 1.097 V,自腐蚀电流密度降低至 3.16×10^{-7} A/cm²,自腐蚀电流密度相较于单一冷喷涂处理下降了两个数量级,点滴试验时间由 5 s 增加至 478 s;采用冷喷涂处理和冷喷涂-阳极氧化复合处理均能提高 WE43 镁合金的耐蚀性能。

关键词 WE43 镁合金;冷喷涂;冷喷涂-阳极氧化;耐蚀性能

中图分类号 TG178;TG146.22 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.011.022

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Cold Spraying and Cold Spraying-anodizing Treatment on the Corrosion Resistance of WE43 Magnesium Alloy

Liu Yaoxi, Chen Leping, Zhou Quan, Yuan Yuanping, Liu Wuping
(School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University)

Abstract: The composite surface treatment of WE43 magnesium alloy was carried out by cold spraying and cold spraying-anodizing treatment. The corrosion behavior of the coating was analyzed by potassium permanganate drop test, potentiodynamic polarization curve, scanning electron microscopy (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD) and other test methods. The results reveal that the surface of pure aluminum coating prepared by cold spraying treatment presents dense. Compared with the magnesium alloy substrate, the self-corrosion potential of the pure aluminum coating is increased by 0.864 V, and the self-corrosion current density is reduced to 2.1×10^{-5} A/cm². The drip time is increased from 5 s to 59 s. Compared with the magnesium alloy substrate, the self-corrosion potential of the cold spraying-anodic oxidation composite coating is increased by 1.097 V, the self-corrosion current density is reduced to 3.16×10^{-7} A/cm², and the self-corrosion current density is reduced by two orders of magnitude compared with those of the single cold spraying treatment. Drip test time is increased from 5 s to 478 s. In conclusion, the corrosion resistance of WE43 was improved by cold spraying and cold spraying-anodic oxidation composite treatment.

Key Words: WE43 Magnesium Alloy, Cold Spraying, Cold Spraying-anodic Oxidation, Corrosion Resistance

镁合金凭借其低密度、高比强度、高比刚度及优异的电磁屏蔽和阻尼减震等特点,在汽车、3C 电子、航空航天、军工等领域得到广泛的应用^[1-4]。但镁合金耐蚀性较差,且对氧有较高的亲和力,通常在表面生成氧化膜,限制其发展和应用^[4-9],因此,镁合金防护受到重视。

目前,许多研究者致力于研究特定的表面处理方

法和冷喷涂^[14]等,以防止镁合金腐蚀,延长其使用寿命,但上述方式仍面临环境、可靠性和经济性等多重挑战。金属铝在制备镁合金防护涂层中应用较为广泛,制备方式主要包括气相沉积^[15]、电弧喷涂^[16]、火焰喷涂^[17]和冷喷涂^[18]等。其中,物理气相沉积所制备的铝涂层厚度较薄,致密度低、结合力差^[19];郭巧玲^[20]采用电弧喷涂法在 AZ31 镁合金表面制备纯铝涂层,由于电弧喷涂

收稿日期:2023-07-02;修改稿收到日期:2023-08-28
基金项目:江西省科技重点研发计划资助项目(20212BBE53018);南昌航空大学研究生创新专项资金资助项目(YC2022-018)
第一作者简介:刘曜熙,男,1994 年出生,硕士研究生,南昌(330063),E-mail:nhuliuyaoxi@163.com
通信作者:陈乐平,男,1964 年出生,教授,南昌(330063),E-mail:jnnclp@163.com
引用格式:刘曜熙,陈乐平,周全,等. 冷喷涂及阳极氧化复合处理对 WE43 镁合金耐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(11):1 561-1 565.
LIU Y X, CHEN L P, ZHOU Q, et al. Effects of cold spraying and cold spraying-anodizing treatment on the corrosion resistance of WE43 magnesium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(11):1 561-1 565.

后,涂层与基体存在缺陷,导致对 AZ31 镁合金耐蚀性能的改善作用有限;张莎莎等^[21]采用超音速火焰喷涂在镁合金基体和热障涂层之间制备了纯铝涂层,该涂层与基体扩散结合良好,但喷涂温度较高,热量从涂层内部向表面传递,易产生热应力导致应力集中,工艺控制难度大。冷喷涂是通过超音速气体将小颗粒加速到基材上,从而通过颗粒撞击基材实现塑性形变,产生机械咬合^[22-24]。镁合金基材可以通过冷喷涂技术来实现修复和保护,被指定为修复的标准技术^[25],但冷喷涂涂层仍存在缺陷,如厚度不均匀及受损时涂层易发生剥落腐蚀,降低涂层性能。因此,采用复合处理的方式提高冷喷涂涂层的耐蚀性能成为研究热点。

本研究通过冷喷涂在 WE43 表面制备纯铝涂层,并在此基础上进行阳极氧化,制备出冷喷涂-阳极氧化复合涂层,并对相关的涂层形貌、相组成及电化学腐蚀进行分析,为冷喷涂及冷喷涂-阳极氧化复合处理在稀土镁合金中的应用提供参考。

1 试验方法和材料

1.1 试验材料

采用 WE43 镁合金板材,加工成尺寸为 15 mm×15 mm×5 mm 的试样,其主要化学成分见表 1。冷喷涂铝粉采用纯铝粉末(质量分数为 99.99%),粒径为 20~50 μm。

表 1 WE43 镁合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of WE43 magnesium alloy %				
w_B				
Y	Zr	Gd	Nd	Mg
4.05	0.52	1.17	2.47	余量

1.2 冷喷涂纯铝涂层制备

首先对 WE43 镁合金试样进行打磨、除油、清洗,再进行冷喷涂处理。其中冷喷涂处理使用 PCS-1000 冷喷涂系统,喷枪采用 ABB 六轴机器人夹持,工作气体为 N₂、气压为 5.00 MPa、工作温度为 400 ℃、送粉气体流量为 300 SLM、喷枪与试样的距离为 20 mm。

1.3 冷喷涂-阳极氧化复合涂层制备

对进行冷喷涂处理后的试样再次进行打磨、除油、清洗,随后再进行阳极氧化处理。其中阳极氧化在电解槽中进行,槽液为 1.84 g/cm³ 的硫酸。以冷喷涂处理后的镁合金试件为阳极,铅板为阴极,采用阳极氧化专用电源输出电流,设置电流密度为 1 A/cm²,温度为 25 ℃,时间为 20 min。

1.4 涂层表征

采用 Quan-ta200 型扫描电镜对膜层形貌进行观察,并使用其附加的能谱仪(EDS)对涂层元素含量进行

分析。采用 D8ADVANCE-A25 X 射线衍射仪检测涂层的相组成。参考 QJ468-85 标准配制高锰酸钾点滴试验溶液,其成分为 0.05 g 的高锰酸钾+5 mL 的硝酸+95 mL 的蒸馏水。在表面分别选取 3 个直径为 5 mm 的圆形区域滴入点滴试验溶液,根据高锰酸钾从紫色到无色时间判断合金膜层的耐蚀性能。

电化学测试采用 CS310H 型电化学工作站,采用传统三电极体系,其中待测试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极。采用体积分数为 3.5% 的 NaCl 溶液为测试介质,测试方法为动电位扫描,电位扫描范围为 -0.2~0.2 V,扫描速度为 0.5 mV/s。为保证结果的重现性,所有电化学试验重复 3 次以上。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层的显微组织

2.1.1 微观形貌分析

图 1 为冷喷涂涂层和冷喷涂-阳极氧化复合涂层的表面形貌及典型 EDS 点扫描结果。从图 1a 可以看出,经冷喷涂处理后,纯铝涂层在 WE43 基体表面呈现出粗糙的外表面形貌,表面存在孔洞;由图 1b 和图 1c 可以看出,两种粒子均为纯铝颗粒,说明涂层覆盖完整。表面存在孔洞是由于涂层顶部的粒子得不到后续粒子的夯实作用,使涂层存在一定的孔洞。涂层表面形貌表现出不同衬度是由于在高速喷涂过程中,铝颗粒发生旋转,冲击基体时位向具有随机性,从而导致含有多种不同衬度的纯铝颗粒附着于涂层表面;相较于单一冷喷涂处理的颗粒状粗糙表面,冷喷涂-阳极氧化的典型涂层形貌,更为光滑致密,见图 1d,是由于阳极氧化膜在冷喷涂涂层表面原位生长,覆盖均匀。但在阳极氧化过程中,由于冷喷涂涂层表面不是光滑截面,部分区域存在凸起,导致在阳极氧化过程中优先在凸起位置成膜,从而使氧化膜存在微孔;图 1e 和图 1f 显示只含有 Al 和 O 两种元素,说明在阳极氧化过程中未生成除氧化铝外其他产物。

图 2 为基体-界面-涂层典型区域 SEM 图及 EDS 结果。可以看出,以冷喷涂界面为基准,将截面划分为 3 个典型区域,左侧为 WE43 基体,右侧为 Al 涂层,中间为结合界面区域。分别对 3 个典型区域进行 EDS 点扫描分析,结果见图 2b~图 2d。结合界面呈现出“犬牙”状形貌的原因是由于在高压气体作用下,纯铝粉高速冲击镁合金基体,在镁合金基体表面发生强烈塑性变形,嵌入深度不同形成不规则的“机械咬合”,故界面形貌为“犬牙”状。后续粒子也发生纯塑性变形聚合形成涂层,从而在界面处形成 3 种不同典型区域。

图3为基体-冷喷涂涂层-阳极氧化膜层截面SEM

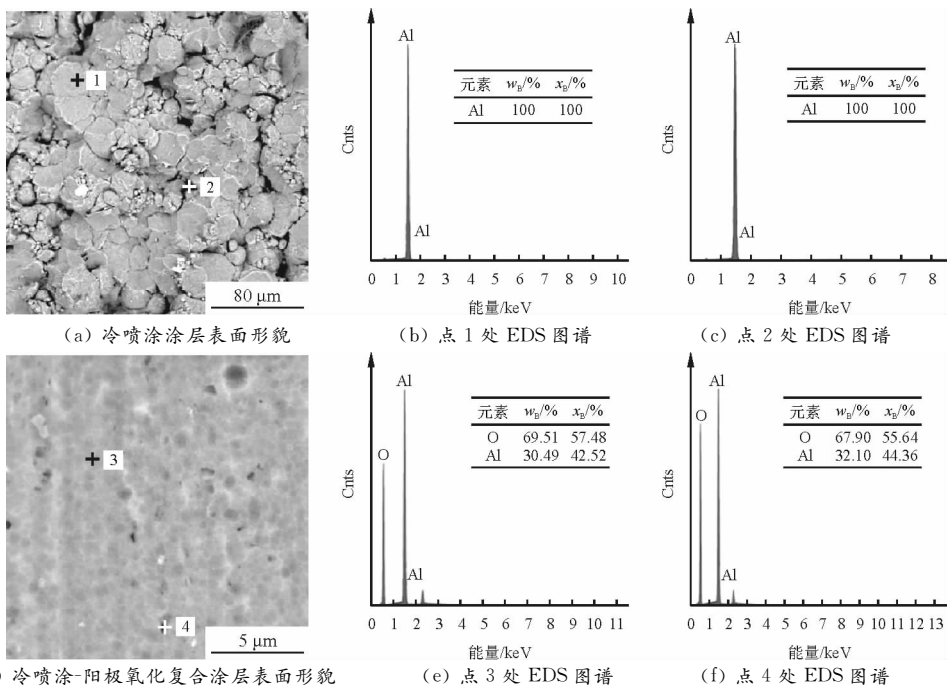


图 1 冷喷涂涂层和冷喷涂-阳极氧化复合涂层的表面形貌及典型 EDS 点扫描结果

Fig.1 Surface morphologies of cold spraying coating and cold spraying-anodic oxidation composite coating and typical EDS point scanning results

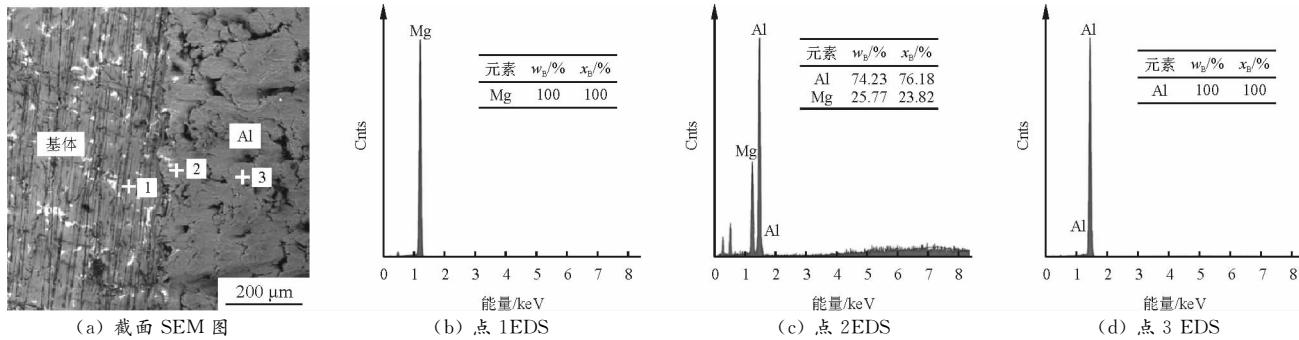


图 2 基体-界面-涂层典型区域 SEM 图及 EDS 结果

Fig.2 SEM and EDS results of the typical region of substrate-interface-coating

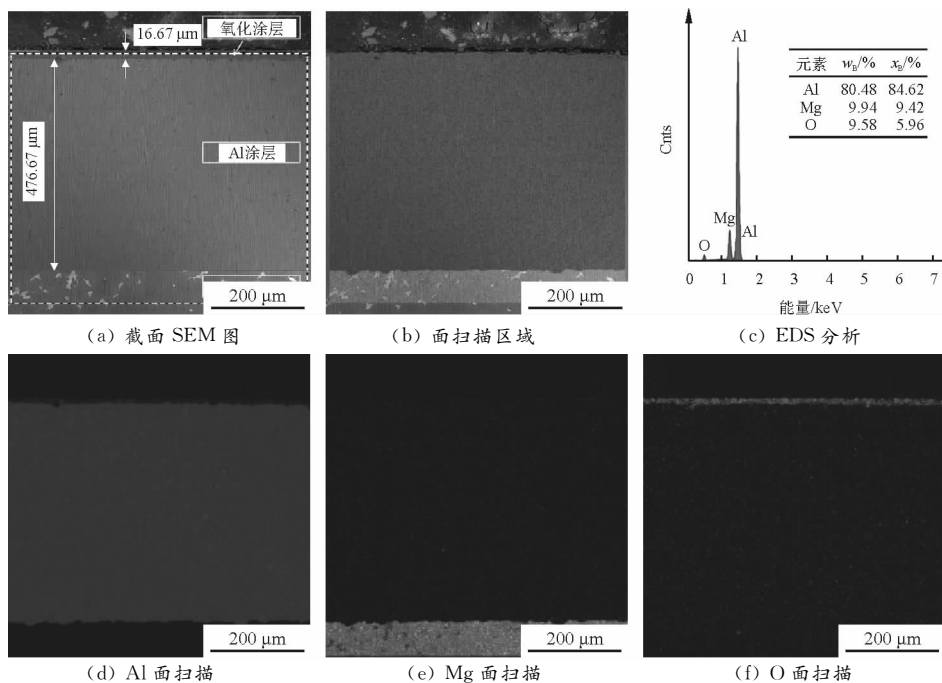


图 3 基体-冷喷涂涂层-阳极氧化膜层截面 SEM 图及 EDS 结果

Fig.3 SEM and EDS results of cross-section of substrate-cold spraying coating-anodizing film

图及 EDS 结果。经 S-viewer 测量,冷喷涂涂层厚度为 476.67 μm ,阳极氧化膜层厚度为 16.67 μm 。对典型区域进行面扫描,结果见图 3c~图 3f。可以看出,冷喷涂过程中未出现氧化现象。

2.1.2 的相组成及形成机理

图 4 为 WE43 基体、冷喷涂涂层和冷喷涂-阳极氧

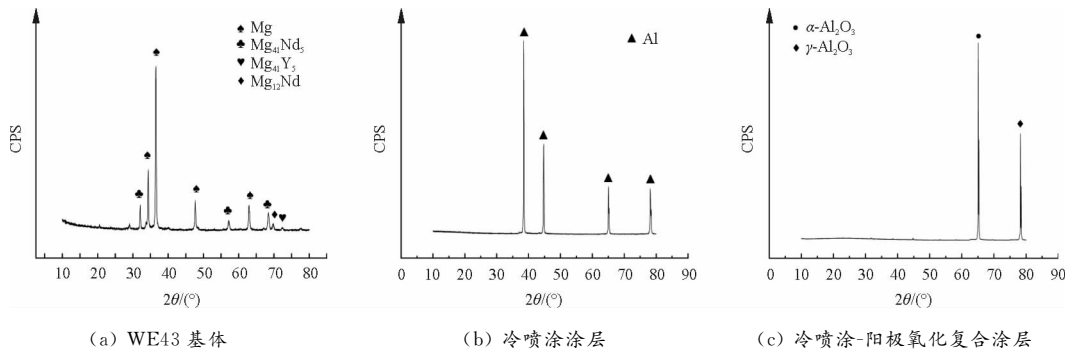


图 4 不同处理工艺下涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the coating with different treatment process

被电压击穿,经过激冷产生的。

2.2 涂层的耐蚀性能

2.2.1 高锰酸钾点滴试验结果及分析

表 2 为不同工艺方式处理后的高锰酸钾点滴试验结果。经过冷喷涂处理后平均点滴时间从 WE43 镁合金基体的 5 s 延长到了 59 s,原因是经冷喷涂处理后,表面为纯铝涂层,而铝的耐蚀性能明显优于镁合金,故点滴时间延长;经冷喷涂-阳极氧化复合处理后涂层平均点滴时间进一步延长至 478 s,原因是在阳极氧化处理过程中,原本基体表面的纯铝涂层上进一步生长出致密的 Al_2O_3 涂层,且 Al_2O_3 的耐蚀性明显优于纯铝,故点滴时间进一步延长。上述结果表明经复合处理后制备的涂层能有效地阻止 HNO_3 进入镁合金基体,对镁合金的耐蚀性能有较好地提升。

表 2 不同工艺方式处理后高锰酸钾点滴试验结果

Tab.2 Results of potassium permanganate drop test after different process treatments

试样	时间/s
WE43 基体	5
冷喷涂涂层	59
冷喷涂-阳极氧化涂层	478

2.2.2 电化学腐蚀试验结果及分析

图 5 为 WE43 基体、冷喷涂和冷喷涂-阳极氧化复合涂层在体积分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的动点位极化曲线,利用塔菲尔外推法拟合出相关电化学参数,见表 3。可以看出,相较于 WE43 镁合金基体,冷喷涂处理后合金的腐蚀曲线向右上移动,说明所制备的纯铝涂层具有更高的自腐蚀电位(E)和更小的自腐蚀电流密

化复合涂层的 XRD 图谱。由图 4b 可知,冷喷涂后涂层仅包含纯 Al 相,表明冷喷涂所制备的涂层致密度较高,且涂层制备过程中无粒子氧化。由图 4c 可以看出,冷喷涂-阳极氧化涂层存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种不同的 Al_2O_3 相,其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表现为稳态相。但两种物质均是由于在阳极氧化处理过程中,氧化膜的薄弱区域

度(J),提高了 WE43 镁合金的耐蚀性。相较于单一冷喷涂处理,经冷喷涂-阳极氧化复合处理后,自腐蚀电位均正移明显,说明冷喷涂后经阳极氧化处理可以有效提高涂层自腐蚀电位。

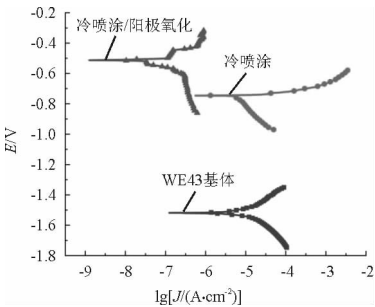


图 5 不同工艺处理后动点位极化曲线

Fig.5 Polarization curves of moving point after different processes

从表 3 中可以看出,WE43 基体与冷喷涂铝(Al)的自腐蚀电位分别为 -1.61 V 和 -0.746 V ,其自腐蚀电流密度分别为 $4.61 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 和 $2.10 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$,经冷喷涂处理后 WE43 镁合金的自腐蚀电位正向移动,表明热力学状态更加稳定,腐蚀倾向越低;相较于单一冷喷涂处理,经冷喷涂-阳极氧化复合处理后,涂层自腐蚀电位正移至 -0.513 V ,自腐蚀电流密度实现

表 3 不同工艺处理后动点位极化曲线拟合结果

Tab.3 Fitting results of moving point polarization curve

after different processes		
试样	自腐蚀电位/ V_{SCE}	自腐蚀电流密度/ $(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
WE43 基体	-1.610	4.61×10^{-5}
冷喷涂	-0.746	2.10×10^{-5}
冷喷涂-阳极氧化	-0.513	3.16×10^{-7}

两个数量级的降低,表明其热力学状态更加稳定且腐蚀倾向更低,原因是由于纯 Al 经过阳极氧化处理后,进一步提高了耐蚀性能,借助冷喷涂+阳极氧化双结构涂层提供双重耐蚀性保护,比冷喷涂单一涂层更适用于恶劣环境下服役。

3 结 论

(1)纯铝涂层相对于镁合金基体,自腐蚀电位提高了 0.864 V,自腐蚀电流密度降低至 2.1×10^{-5} A/cm²;点滴试验时间由 5 s 增加至 59 s,表明纯铝涂层对 WE43 镁合金的耐腐蚀性能有一定的提升。

(2)冷喷涂-阳极氧化复合涂层相对于镁合金基体自腐蚀电位提高了 1.097 V,自腐蚀电流密度降低至 3.16×10^{-7} A/cm²,自腐蚀电流密度相较于单一冷喷涂处理下降了两个数量级;点滴试验时间由 5 s 增加至 478 s,表明制得的复合涂层热力学状态最稳定,腐蚀倾向最低,耐腐蚀性能最佳。

(3)WE43 经冷喷涂及阳极氧化复合处理,得出其耐蚀性能顺序为:冷喷涂-阳极氧化复合处理>冷喷涂>WE43 基体材料。

参 考 文 献

- [1] 肖旅,侯正全,吴国华,等. 高强韧稀土镁合金大型复杂铸件制造技术研究现状及展望[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(7): 793-801.
- [2] 谭军,王芳磊,潘复生,等. 镁合金结构材料应用现状与展望[J]. 自然杂志, 2023, 45(2): 93-105.
- [3] ABDELGAWAD M, USMAN C A, SHONMUGASAMY V C, et al. Corrosion behavior of Mg-Zn-Zr-RE alloys under physiological environment-Impact on mechanical integrity and biocompatibility-Science Direct[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(6): 1 542-1 572.
- [4] 吴国华,陈玉狮,丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望[J]. 载人航天, 2016, 22(3): 281-292.
- [5] 曹泽宇,王廷之,乐启焱,等. 微量稀土合金化对 AZ80 镁合金高温氧化动力学的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(6): 754-761.
- [6] BOTTA W J, PEREIRA G S, KOGA G Y, et al. Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 272: 124 930.
- [7] 刘玉项,朱胜,韩冰源. 金属镁电化学腐蚀阳极析氢行为研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(10): 17-27.
- [8] 张帅,李全安,朱宏喜,等. Mg-Gd-Y 系镁合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(8): 158-165.
- [9] 李鑫,张弛,王俊升,等. 镁合金腐蚀行为与防护技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(19): 59-70.
- [10] 曾纪勇,郭兴伍,丁文江,等. 镁合金植酸化学转化膜研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(12): 124-128.
- [11] IRANIPOUR N, KHOSROSHAHI R A, AHMADI N P. A study on the electroless Ni-P deposition on WE43 magnesium alloy[J].

Surface & Coatings Technology, 2010, 205(7): 2 281-2 286.

- [12] ZHANG S, GUO W, LIU N, et al. In situ preparation of MAO/TiO₂ composite coating on WE43 alloy for anti-corrosion protection[J]. Vacuum, 2022, 197: 197-203.
- [13] 冯胜强,刘韶华,王树伦,等. 镁合金表面喷涂 316L 涂层性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2022, 45(1): 77-82.
- [14] ZHANG Y, WANG Q, YE R, et al. Plasma electrolytic oxidation of cold spray kinetically metallized CNT-Al coating on AZ91-Mg alloy: Evaluation of mechanical and surficial characteristics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 892: 162 094.
- [15] WANG X H, HUANG L Q, NIU L J, et al. The impacts of growth temperature on morphologies, compositions and optical properties of Mg-doped ZnO nanomaterials by chemical vapor deposition[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 622: 440-445.
- [16] 黄杰,李俊峰,张守杰,等. Al-5Mg 及 Al-5Mg-Zr 电弧喷涂涂层的组织和性能研究[J]. 表面技术, 2019, 48(3): 195-200.
- [17] 郭吉萍,张浩然,王善林,等. 镁合金表面铁基非晶合金层制备工艺优化[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(12): 1 388-1 396.
- [18] DAROONPARVAR M, BAKHSHESHI-RAD H R, SABERI A, et al. Surface modification of magnesium alloys using thermal and solid-state cold spray processes: Challenges and latest progresses[J]. JMA, 2022, 10(8): 2 025-2 061.
- [19] MIORIN E, MONTAGNER F, ZIN V, et al. Al rich PVD protective coatings: A promising approach to prevent T91 steel corrosion in stagnant liquid lead[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 377: 124 890.
- [20] 郭巧玲. 电弧喷涂法镁合金 AZ31 表面改性 with 性能研究[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(3): 39-44.
- [21] 张莎莎,霍攀杰,邓龙辉,等. 超音速火焰喷涂含铝或锌中间层的 YSZ 热障涂层[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(1): 53-59.
- [22] RAJENDRAN P R. Enhancing the corrosion resistance of low pressure cold sprayed metal matrix composite coatings on AZ31B Mg alloy through friction stir processing[J]. Coatings, 2022(12): 135-140.
- [23] WANG F. Deposition characteristic of Al particles on Mg alloy micro-channel substrate by cold spray[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 91: 791-802.
- [24] WANG L S, CHENG X. Microstructure and electrochemical properties of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ thin film deposited by vacuum cold spray for solid oxide fuel cells[J]. ECS transactions, 2017, 36(8): 645-650.
- [25] 陈朝刚. 某发动机中央传动机匣表面冷喷涂修复[J]. 科学技术创新, 2020(13): 176-177.

(编辑:张正贺)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com