

铝基表面等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层的制备及防腐性能

黄 丰¹, 聂 铭¹, 周文浩², 王珍高², 付如民², 宁成云²

(1. 广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东 广州 510080)

(2. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

摘要:采用等离子喷涂技术在铝基表面构建 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层。由于钽元素的引入, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层表面形貌更均匀、致密。同时钽金属具有极强的耐酸碱特性, 因此, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层相对于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层具有更强的耐腐蚀性。Tafel 曲线结果显示, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层使得基体的腐蚀电位仅正移了 99.6 mV, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层使得铝基体腐蚀电位正移了 208.9 mV。因此, 由于耐蚀性极强的 Ta 金属的掺入, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层的防腐性得到了极大的增强, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层有效地防止铝合金腐蚀。

关键词:等离子喷涂; 耐蚀涂层; 铝合金

中图法分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2689-05

铝及其合金具有密度低、抗疲劳性高、耐腐蚀性较好等优点, 是工业中应用最广泛的有色金属结构材料之一^[1,2]。然而在破坏性极强的工业大气或海洋大气环境中存在的电解质会导致铝合金发生电化学腐蚀^[3,4], 严重影响材料的使用寿命。解决上述问题的方法之一是在铝合金表面构建耐腐蚀涂层。近年来利用等离子喷涂技术在金属基表面构建耐腐蚀涂层是金属基防腐研究的热点, 具备涂层质量可控、涂层厚度可控、基底沉积面积宽等优势^[5,6]。

喷涂原料是等离子喷涂应用的关键之一。氧化铝作为陶瓷材料的典型代表, 具有高强度、抗氧化、耐高温、高硬度和耐腐蚀等优点^[7,8]。有研究者将氧化铝陶瓷涂层喷涂在金属材料表面, 能够有效地增强表面的耐蚀性。如 Yildiz 等采用等离子喷涂方法在 316L 不锈钢表面喷涂 Al_2O_3 涂层, 进一步的盐雾试验结果表明 Al_2O_3 涂层对不锈钢具有防腐作用^[9]。但是氧化铝陶瓷涂层具有多孔、易脆、结合力差等缺点^[10]。研究者进一步研究了多种氧化物复合涂层。

为了制备防腐性能更好的防腐涂层, 本研究采用等离子喷涂在在铝合金基体表面制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层。钽金属具有较强的延展性、极高的抗腐蚀性, 无论是在冷和热的条件下, 与浓硝酸、盐酸及“王水”都不反应^[11]。钽金属优异的耐腐蚀性能, 源于表面形成

的非常薄的、致密的、异常稳定的五氧化二钽涂层^[12]。因此, 许多研究者将钽金属用于金属材料表面腐蚀防护研究^[12-14]。此外, 钽金属熔点高 (2996 °C), 脆韧转变温度低, 适合用于等离子喷涂制备腐蚀防护涂层^[14]。本研究通过等离子喷涂在铝合金表面制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层, 采用 SEM、EDS 和 XRD 等方法分析涂层的显微形貌和元素组成, 结果表明 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层厚度为 70~80 μm , 表面致密均匀。通过 Tafel 极化测试评估其抗腐蚀效应。该研究为有效改善铝合金表面耐蚀性, 制备铝基耐蚀涂层提供理论研究依据。

1 实验

6063 铝合金基材 (10 mm×10 mm×2 mm) 在使用前依次用 600#、1000# 和 1500# 砂纸逐级打磨处理以除去基板表面上的氧化物层。然后用去离子水、乙醇和丙酮超声清洗 10 min。喷涂前对铝合金基体表面进行喷砂预处理, 并进行清洗, 吹干备用。

利用大气等离子喷涂设备 (Praxair 770, 美国普莱克斯公司) 进行喷涂, 喷涂功率 20 kW, 喷涂距离 100 mm, 送粉速率 15 g/min, 喷枪移动速度 400 mm/s。主气采用 Ar, 流量 60 L/min; 辅气采用 He, 流量 15 L/min。喷涂粉的各组分的质量分数如表 1 所示。

收稿日期: 2018-08-25

基金项目: 中国南方电网有限责任公司科技项目 (GDKJXM00000017); 国家自然科学基金 (51772106)

作者简介: 黄 丰, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东 广州 510080, E-mail: 2563315583@qq.com

表 1 喷涂粉体的成分

Table 1 Chemical composition of spray powder (w/%)

Sample	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ta
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	70	30	0
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -Ta	70	25	5

将喷涂的样品超声洗净后并干燥, 通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, ZEISS Ultra 55, 德国) 观察复合陶瓷涂层的微观形貌, 并且通过 EDS 分析涂层截面元素分布。通过压汞仪 (MicroActive AutoPore V9600) 表征涂层的孔隙率。通过 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance, 德国) 表征涂层的物相组成。

采用电化学工作站 (Zennium Zahner, 德国) 进行电化学性能表征。电化学系统采用经典的三电极体系, 其中饱和甘汞电极作参比电极, Pt 电极作对电极, 等离子喷涂耐蚀涂层前后的铝合金试样作工作电极。电解质溶液为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液。用环氧树脂对试样进行封闭, 只留出一个工作面 (裸露面积为 1 mm²)。极化曲线测量时设置初始电位与终止电位分别为 -1.1 和 -0.3 V, 扫描速度为 0.001 V/s。

2 结果和讨论

2.1 耐蚀涂层显微形貌分析

如图 1 所示, 采用恒定的等离子喷涂工艺参数在铝合金基体表面制备了 Al₂O₃-TiO₂ 耐蚀涂层 (图 1a₁, 1a₂) 和 Al₂O₃-TiO₂-Ta 耐蚀涂层 (图 1b₁, 1b₂)。由图

1a₁ 可以看出, Al₂O₃-TiO₂ 耐蚀涂层表面存在很多类似于火山喷发的尺寸不均匀的凸起物, 也存在微米级的不规则气孔, 同时也存在较多的裂纹。一般通过等离子喷涂制得的涂层通常会产生超过 10% 的多孔结构, 以及局部产生一些未融化的金属颗粒区域^[15]。当粉体以极快的速率送往高温等离子焰流加热后, 大部分粉体在极短时间内迅速熔融, 然后沉积在基体上。然而基体表面仍有一些颗粒存在。这可能是因为熔融的粉体在接触基体时快速冷却导致的应力收缩, 从而生成的颗粒^[16]。

由图 1b₁ 可以看出, Al₂O₃-TiO₂-Ta 耐蚀涂层表面相对光滑致密, 粘附少量未完全熔融的细小颗粒, 裂纹很少, 同时不存在气孔。如图 1a₂ 和图 1b₂ 所示, Al₂O₃-TiO₂ 耐蚀涂层和 Al₂O₃-TiO₂-Ta 耐蚀涂层与铝基体紧密结合。沿着垂直基体表面方向, 熔融颗粒层叠堆积使得涂层有较高的致密度。这是因为随着喷涂的不断进行, 先前沉积在基体表面的颗粒受到喷焰和后续高温喷涂颗粒的加热, 再次完全融入凝固, 致密度更高。而外层喷涂的颗粒则没有再次被加热, 产生较多孔隙, 致密度有所下降。同时 Al₂O₃-TiO₂ 耐蚀涂层截面图显示存在许多空隙结构, 与平面图中的多孔结构一致。相对地, 图 1b₁ 和 1b₂ 所显现的 Al₂O₃-TiO₂-Ta 耐蚀涂层则比较均匀致密, 仅存在少许凹坑。这可能因为 Ta 颗粒在经历熔融、喷溅、氧化结晶的过程中, 有效地填补了 Al₂O₃-TiO₂ 耐蚀涂层中存在的孔隙结

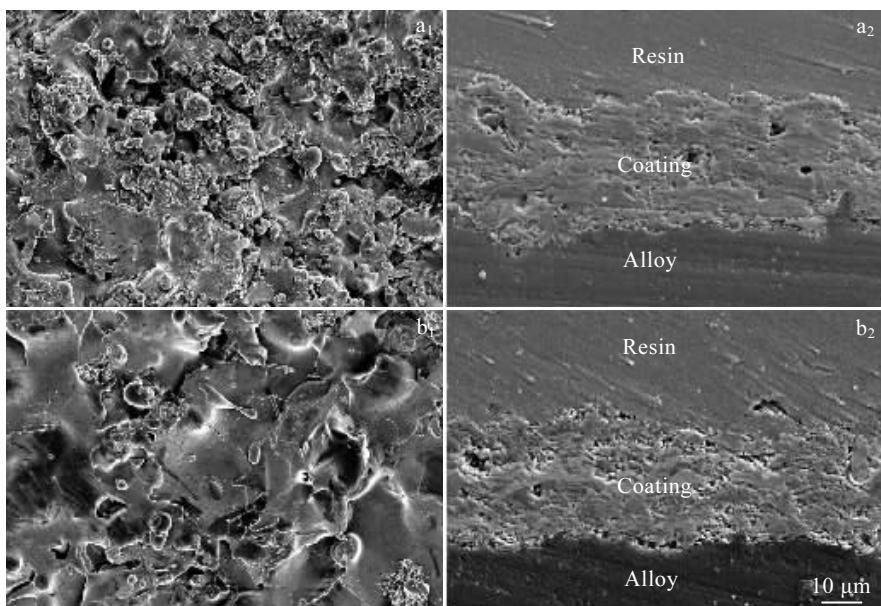


图 1 等离子喷涂制备的 Al₂O₃-TiO₂ 和 Al₂O₃-TiO₂-Ta 耐蚀涂层的 FE-SEM 形貌

Fig.1 Surface (a₁, b₁) and cross-section (a₂, b₂) morphologies of Al₂O₃-TiO₂ (a₁, a₂) and Al₂O₃-TiO₂-Ta (b₁, b₂) corrosion-resistant coatings prepared by plasma spraying

构。Ta 的熔点为 2996 ℃, 较 Al_2O_3 (2054 ℃) 和 TiO_2 (1850 ℃) 的熔点高, 熔融的 Ta 颗粒沉积在基体表面后, 短时间内其温度仍处于 Al_2O_3 、 TiO_2 的熔融温度之上, 有效地消除了熔融的 Al_2O_3 、 TiO_2 沉积在基体上冷却后存在的收缩应力, 使得本来产生多孔结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层, 变成连续的致密结构。同时, 通过压汞仪表征了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层的孔隙率, 结果显示 2 种涂层的孔隙率分别为 $1.5414\% \pm 0.2917\%$ 和 $0.2430\% \pm 0.1368\%$ 。因此, 相比于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层的孔隙率明显降低。

由以上分析可知, 等离子喷涂制备铝基 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层比 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层结构更加均匀致密。

图 2 为 2 种耐蚀涂层截面的元素分布图。由图 2 可知, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层厚度在 50~60 μm 之间, Al、Ti 和 O 3 种元素均匀地分布在涂层中; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层厚度在 60~70 μm 之间, Al、Ti、O 和 Ta 4 种元素均匀地分布在涂层中, 高熔点的 Ta 元素成功地掺入 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层, 并且形成良好的共混分布。

2.2 耐蚀涂层的物相分析

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层的 XRD 谱图如图 3 所示。结果表明, 2 种喷涂产物都含有 Al_2O_3 、 TiO_2 和 Al_2TiO_5 。除此之外, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$

耐蚀涂层中还含有 Ta_2O_5 和 Ta。2 种涂层中 Al_2O_3 相的峰都较强, 分别是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相^[17]。 Al_2O_3 粉末在喷涂之前的相是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 但是经过等离子喷涂后, 部分转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。因为当原材料粉体经过等离子体高温火焰熔融之后, 在喷涂后的快速冷却过程中, 由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相形核能低, 能够快速地形核生长。但是这个过程形成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相在高温下不稳定, 能够与 TiO_2 相反应生成 Al_2TiO_5 相^[18]。因此, Al_2O_3 和 TiO_2 粉体经过高温等离子喷涂后, 产物中含有 Al_2O_3 、 TiO_2 和 Al_2TiO_5 。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层中的 Ta_2O_5 相是因为受热熔融的过程中 Ta 与 O₂ 接触被氧化生成稳定的 Ta_2O_5 。致密的 Ta_2O_5 结构具有超强的防腐性质, 增强 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层的防腐特性。

2.3 Tafel 极化曲线

图 4 为铝合金基体和覆盖耐蚀涂层的铝合金在 3.5% NaCl 的溶液中浸泡 1 h 后的极化曲线。采用 Tafel 外推法拟合计算 3 种样品的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (i_{corr}) 列于表 2 中。由图 4 和表 2 可知, 铝基体的腐蚀电位为 -0.8714 V, 腐蚀电流密度为 $1.57 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, 处于活化状态。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层使得基体的自腐蚀电位向正方向移动了 99.6 mV, 腐蚀电流密度下降为 $4.12 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 说明 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层具有一定的防腐特性。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层使得基体的自腐蚀电位向正方向移动了 208.9 mV, 腐蚀电流密度下降为 $5.66 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 相对于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

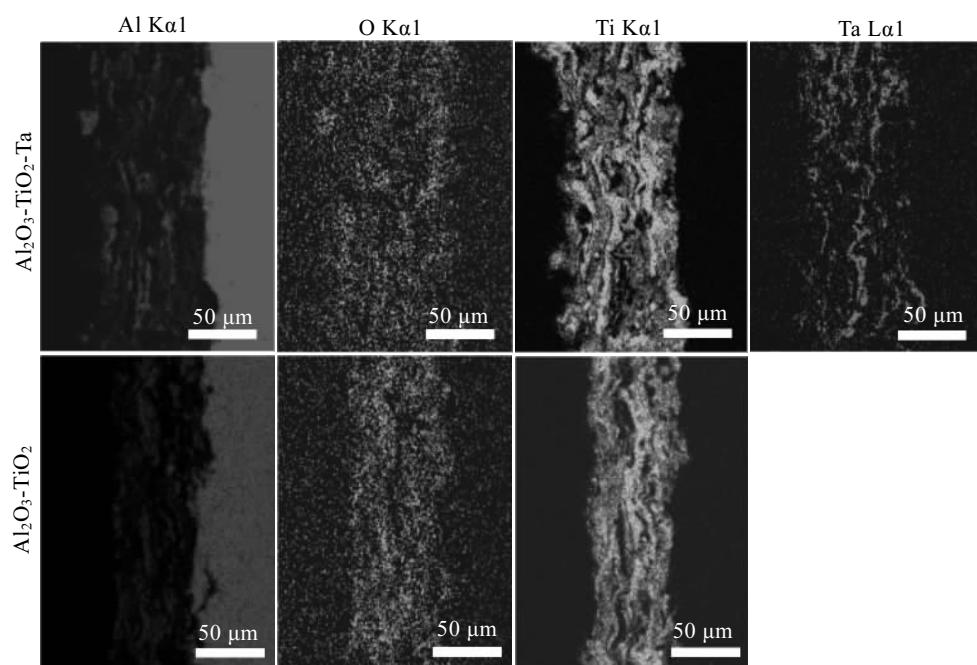


图 2 等离子喷涂制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层的截面元素分布图

Fig.2 Cross-sectional elemental distribution of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ corrosion-resistant coatings prepared by plasma spraying

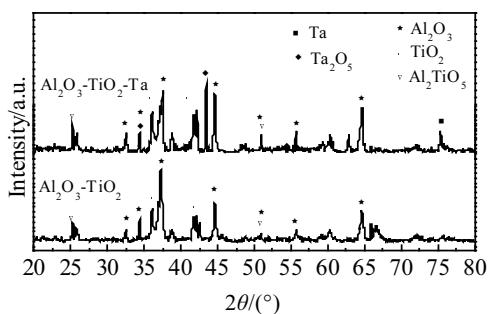
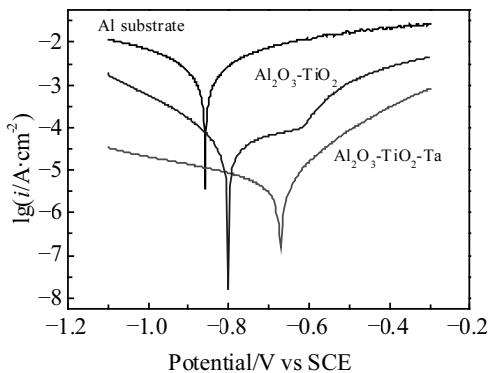
图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层的 XRD 图谱Fig.3 XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ coatings

图 4 铝基和等离子喷涂铝基耐蚀涂层的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of aluminum substrate and plasma sprayed aluminum corrosion-resistant coatings

耐蚀涂层，具有更强的防腐特性。这是由于耐蚀涂层阻碍腐蚀溶液渗透到金属表面，起到了隔离作用，使得腐蚀电位提高，腐蚀电流变小。且铝合金表面在极化的过程中加速形成钝化膜从而也提高了基体的抗腐蚀性能。根据缓蚀效率公式：

$$\eta = \frac{i'_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}}{i'_{\text{corr}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： i'_{corr} 为基体的腐蚀电流密度， i_{corr} 为覆有涂层的腐蚀电流密度。根据该公式计算的缓蚀效率 η 值见表 2。等离子喷涂制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层膜层 η 值达到了 73.7%，而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层膜层 η 值达到了 96.3%。因此，相对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层在腐蚀溶液中的抗腐蚀性能更好。这是因为一方面，等离子喷涂过程中，Ta 氧化生成极其稳定的 Ta_2O_5 ，具有极强的防腐特性；另一方面，Ta 的熔点高，脆韧转变温度低，提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层的致密度，降低了孔隙率，能有效地降低电解质腐蚀液对金属基体的腐蚀。

表 2 Tafel 极化曲线电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of Tafel polarization curves

Sample	$i_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V	$\eta/\%$
Al substrate	1.57×10^{-4}	-0.8714	-
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	4.12×10^{-5}	-0.7718	73.7
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$	5.66×10^{-6}	-0.6625	96.3

3 结 论

1) 采用等离子喷涂方法在铝基表面构建 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 耐蚀涂层和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层。2 种复合涂层皆能有效地阻碍腐蚀液的渗透，提高铝基体的耐蚀性。

2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 耐蚀涂层外观平整，相比 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层更致密。

3) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Ta}$ 涂层使得铝基体腐蚀电位正移了 208.9 mV， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层使得基体的腐蚀电位仅正移了 99.6 mV。高耐蚀性、高熔点的 Ta 元素的掺入，有效改善了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层的致密性和耐蚀性，能对铝合金基体提供更好的保护。

参考文献 References

- [1] Kendig M W, Buchheit R G. Corrosion[J], 2003, 59(5): 379
- [2] Zhou Herong(周和荣), Ma Jian(马 坚), Lu Qikai(陆启凯) et al. Equipment Environmental Engineering(装备环境工程)[J], 2009, 6(3): 10
- [3] Sun Feilong(孙飞龙), Li Xiaogang(李晓刚), Lu Lin(卢 琳) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2013, 49(10): 1219
- [4] Hou Jian(侯 健), Zhang Penghui(张彭辉), Guo Weimin(郭为民). Equipment Environmental Engineering(装备环境工程)[J], 2015(2): 59
- [5] Du Sanming(杜三明), Jin Junjie(靳俊杰), Xiao Hongbin(肖宏滨) et al. Surface Technology(表面技术)[J], 2015(6): 1
- [6] Wang Yezhong(王业军), Gao Bo(高 波), Xu Jinyong(徐晋勇). Hot Working Technology(热加工工艺)[J], 2017, 46(4): 42
- [7] Girolamo G D, Brentari A, Blasi C et al. Ceramics International[J], 2014, 40(8): 12 861
- [8] Xing Yazhe(邢亚哲), Hao Jianmin(郝建民). Hot Working Technology(热加工工艺)[J], 2009, 38(8): 99
- [9] Yildiz F, Yetim A F, Alsaran A et al. Metal Science & Heat Treatment[J], 2014, 55(9-10): 504
- [10] Sun J, Fu Q G, Yuan R M et al. Materials & Design[J], 2017, 114: 537
- [11] Yi Yanping(易艳萍). Journal of Yichun University(宜春学院学报)[J], 1999(5): 32

- [12] Koivuluoto H, Nakk J, Vuoristo P et al. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2009, 18(1): 75
- [13] Díaz B, Świątowska J, Maurice V et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206(19-20): 3903
- [14] Kumar S, VidyaSagar V, Jyothirmayi A et al. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2016, 25(4): 745
- [15] Çelik İ. *Ceramics International*[J], 2016, 42(12): 13 659
- [16] Sure J, Shankar A R, Mudali U K. *Optics & Laser Technology*[J], 2013, 48: 366
- [17] Krishnan R, Dash S, Rao C B et al. *Scripta Materialia*[J], 2001, 45(6): 693
- [18] Chen Y, Samant A, Balani K et al. *Applied Physics A*[J], 2009, 94(4): 861

Preparation and Corrosion Protection of Al₂O₃-TiO₂-Ta Coating on Aluminum Surface by Plasma Spraying

Huang Feng¹, Nie Ming¹, Zhou Wenhao², Wang Zhengao², Fu Rumin², Ning Chengyun²

(1. Electric Power Research Institute, Guangdong Power Grid Co. Ltd, Guangzhou 510080, China)

(2. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Plasma-sprayed Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-Ta coatings were fabricated on aluminum substrates. Due to the introduction of tantalum, Al₂O₃-TiO₂-Ta coating surface morphology is more uniform and compact. At the same time, tantalum metal has a very strong acid and alkali resistance, therefore, Al₂O₃-TiO₂-Ta coating, relative to the Al₂O₃-TiO₂ coating, has a stronger corrosion resistance. The results of Tafel curves show that the corrosion potential of Al₂O₃-TiO₂ coatings shifts the positive corrosion potential by 99.6 mV, and that of Al₂O₃-TiO₂-Ta coatings shifts the corrosion potential of Al by 208.9 mV. Therefore, the corrosion resistance of Al₂O₃-TiO₂ is greatly enhanced due to the incorporation of Ta metal with high corrosion resistance. The Al₂O₃-TiO₂-Ta coating can effectively prevent the corrosion of the aluminum alloy.

Key words: plasma spraying; corrosion-resistant coating; aluminum alloy

Corresponding author: Ning Chengyun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, E-mail: imcyning@scut.edu.cn