

後處理方法對鋁熔射皮膜性能之影響

張家華*、張進龍、吳貞欽

The Effect of Post Treatment on the Anti-corrosion of Thermal Sprayed Aluminum Coatings

C. H. Chang*, C. L. Chang, J. C. Wu

摘 要

金屬鋁熔射可以提供鋼材極佳的防蝕保護，但由於熔射皮膜孔隙率高，熔射後皮膜除非需要特殊的表面性質，如粗度、導電或導熱等，鮮少直接使用。本研究主要在探討以鉻酸鹽化成處理、蒸汽處理、熱處理及水性壓克力樹脂含浸等不同後處理方法對鋁熔射層防蝕性能之影響，經後處理之鋁熔射試片分別進行鹽霧試驗及電化學試驗，以評估不同後處理方法對鋁熔射皮膜防蝕性能之影響，實驗結果顯示，鉻酸鹽化成處理及蒸汽處理對鋁熔射層具封孔作用，可提升熔射層之防蝕性能。

關鍵詞：防蝕；熔射；後處理。

ABSTRACT

Thermal sprayed aluminum coatings can provide excellent corrosion protection for steels. However, the coatings can't be applied directly due to its high porosity unless specific surface properties required such as roughness, electric conduction or heat conduction. In this study, we focused on the effects of post treatment on the corrosion resistance of thermal sprayed aluminum coatings. The specimens were treated with chromating, steam treatment, heat treatment and resin dipping after thermal spraying. The post-treated specimens were subsequently assessed by salt-spray test and electrochemical test to estimate the influence of post treatment on the corrosion resistance of thermal sprayed aluminum coating. The experimental results showed that the chromating and steam treatment were helpful to seal the pores and to promote anti-corrosion performances of thermal spraying layers.

Keywords: Anti-corrosion; Thermal spraying; Post-treatment.

1. 前言

金屬熔射是一種極為環保的表面處理技術，自十九世紀發明迄今，已有百餘年的歷史。利用金屬熔射法於鋼鐵材上披覆鋁、鋅等陽極皮膜的熔射防蝕技術，已普遍地應用於腐蝕環境嚴苛的場所。

金屬沉積速度快、可獲得較厚皮膜、無需熟化時間、無工件大小限制及可現場施工是熔射法的優點。但由於熔射法係將金屬熔融霧化後，層層堆疊至基材上，皮膜之性質與結構因熔射方式及參數調整而異^[1-3]。熔射過程中主要的參數包括：材料進給速度、熔射距離、霧化壓力及燃氣速度等。其中燃氣速度影響皮膜性能甚鉅，燃氣速度愈快熔融液滴衝擊基材之力量愈高，熔射層亦愈緻密。惟即使是燃氣速度高達3~8倍音速的高速燃氣熔射法，熔射層仍具有1~2%之孔隙率。

在不同的應用環境下，熔射層的孔隙率具有不同的功能。就某些應用場合，熔射層的多孔性可能是優點，如耐磨耗應用，含孔隙的熔射硬面層可含養潤滑油，增加耐磨及潤滑效果；多孔且表面積大的熔射層亦應用於燃料電池用電極；然而就單以防蝕為目的的熔射層，孔隙提供了外在腐蝕因子侵入的途徑，所形成之皮膜並無助於防蝕性能的提升。因此為達到防蝕目的，熔射層均須加以後處理。金屬熔射皮膜常見之後處理方式包括減少皮膜孔隙度的有機塗料封孔處理；改善碳化鎢皮膜耐磨性及強度之低溫鍍料滲透處理；改善皮膜緻密性、延展性及耐蝕性之熱擴散處理；減少孔隙度、增加熔射層界面鍵結強度之雷射熱熔處理；增加皮膜與底材界面擴散效果及改善皮膜耐衝擊性之熱均壓處理；降低軟質皮膜(如鉛、錫)孔隙度之摩擦處理；改善皮膜硬度之電鍍處理及改善機械強度之珠擊法等。

為降低孔隙率對熔射層防蝕性能的影響，本文將針對熔射鋁皮膜進行鉻酸鹽、蒸汽處理、熱處理及水性樹脂封孔等後處理，利用鹽霧及電化學實驗評估不同的後處理方式對鋁熔射層防蝕效果的影響。

2. 零件製備與後處理方法

鋁熔射試片採用火焰線熔射方式製備，使用設備為SULZER METCO 14E 火焰熔射槍，線材為線

徑1/8吋之純鋁線。部分試片以電弧熔射方式製備，使用設備為SULZER METCO SMARTARC 電弧熔射機，熔射參數為電壓28伏特，電流160安培，熔射距離30 cm，霧化壓力為60 psi，送線壓力為20 psi，使用線材為1/16吋純鋁線。鋁熔射後試片分別進行不同的後處理，茲分述如下：

- (1) 蒸汽處理：蒸汽處理一般常見於鐵鑄件之封孔或是鋼鐵材之耐磨耗處理，蒸汽處理一般以500~600 °C 之過飽和蒸汽使其產生緻密的四氧化三鐵氧化層，以達到封孔與耐磨的作用。試片S1及S2係火焰熔射鋁後再於大氣中以水蒸汽處理30分鐘。S1試片經蒸汽處理後再以樹脂封孔，封孔所使用之樹脂為本所自行研製之水性壓克力樹脂。
- (2) 鉻酸鹽化成處理：鉻酸鹽化成處理是鋁材常見的表面處理方式，鉻酸鹽處理流程為：脫脂→水洗→鉻酸鹽浸漬→水洗→吹乾→靜置一天，其中脫脂採用商品Turco-4215-NC-LT，濃度50 g/L，操作溫度50°C，時間3分鐘，鉻酸鹽處理採用商品Iridite14-2配製，濃度10 g/L，室溫下浸漬3分鐘。
- (3) 熱處理：試片編號H1及H2為火焰熔射鋁後，再於600 °C的高溫爐中熱處理4小時，其中H1再以水性樹脂予以封孔。
- (4) 雙層熔射：試片編號AN1及AN2為火焰熔射鋁後，再以電弧熔射方式，覆上一層純鎳層，其中AN1再以水性樹脂加以封孔；試片編號AS1及AS2為火焰熔射鋁後，再以火焰熔射方式，覆上一層純錫層，其中AS1再以水性樹脂加以封孔。試片編號NA1及NA2為電弧熔射鎳後，再以火焰熔射方式，覆上一層純鋁層，其中NA1再以水性樹脂加以封孔。

完成後處理之試片分別進行電化學極化曲線及鹽霧試驗，電化學測試用溶液為3.5%氯化鈉水溶液，由試藥級化學藥品與高純度去離子水(18 MΩ-cm)配製，去離子水由Milipore Mili-Q SP U.S.A.純水系統純化。電化學測試電極的暴露面積為7 cm²，儀器組合為恆電位儀(EG&GPC Model 273 U.S.A.)，頻率響應分析儀(EG&GPC Model 1025 U.S.A.)，使用白金為輔助電極，飽和甘汞電極(SCE)為參考電極。直流極化採用EG&G M352 電化學腐蝕系統操

控，進行動電位極化曲線實驗。鹽霧試驗依 ASTM B117 規範進行，以 5% 鹽水噴霧，鹽霧溫度為 35 °C。

3. 結果與討論

不同熔射方式的鹽霧試驗結果顯示，經水性壓克力樹脂封孔的電弧熔射鋁試片，試片上尚無腐蝕現象。而未經封孔的電弧熔射鋁試片，原白金屬光澤已轉變為淡灰色，但並無明顯的腐蝕產物，火焰熔射鋁的結果與電弧熔射鋁法大致相同，惟未經封孔處理的火焰熔射鋁試片上已有幾點紅色銹斑出現。

圖 1 及圖 2 為經蒸汽處理與鉻酸處理試片，鹽水噴霧 168 小時的試驗結果，經鉻酸鹽處理後之熔射鋁試片呈淡黃色，無論封孔與否，鉻酸鹽處理後之試片經鹽霧試驗後均無腐蝕現象，惟未經封孔的試片顏色已褪色而呈灰白色。經蒸汽處理後之熔射鋁試片呈灰白色，無論封孔與否，試片經鹽霧試驗後均無腐蝕現象。

圖 3 為三組雙層熔射試片，鹽霧 168 小時的試驗結果，由實驗結果可以發現，火焰熔射鋁後再熔射錫的試片上(試片編號 AS1 及 AS2)，已有部分產

生白色腐蝕產物，顯示腐蝕因子已穿透表面的熔射錫層，進而達到熔射鋁層，但尚未到達基材，因此尚無紅銹產生。比較封孔後的試片發現，腐蝕現象已獲得減緩。

火焰熔射鋁後再電弧熔射鎳的試片上(試片編號 AN1 及 AN2)，是陰極(鎳)在外，陽極(鋁)在內的組合，經鹽水噴霧實驗後，除了產生大量白色腐蝕產物之外，表層的電弧熔射鎳層已有明顯鼓泡現象，顯示腐蝕因子已穿透表面的熔射鎳層，進而達到熔射鋁層，由於鎳與鋁之間的電位差甚大，伽凡尼腐蝕效應加快了中間熔射鋁層的腐蝕速率，而導致表面的熔射鎳層鼓起。比較封孔後的試片發現，腐蝕現象雖可獲得減緩，但隨著鹽霧試驗時間的增加，當腐蝕因子穿透封孔層後，腐蝕情形便與未封孔的結果相同。當鹽霧試驗 336 小時後發現，原本鼓泡位置中間熔射鋁層已腐蝕殆盡而形成破洞。

電弧熔射鎳後再火焰熔射鋁的試片上(試片編號 NA1 及 NA2)，由於是陽極在外陰極在內的組合，因此除了產生少量白色腐蝕產物之外，試片上並無鼓泡的現象。

圖 4 為火焰熔射鋁後熱處理試片，經鹽霧 168

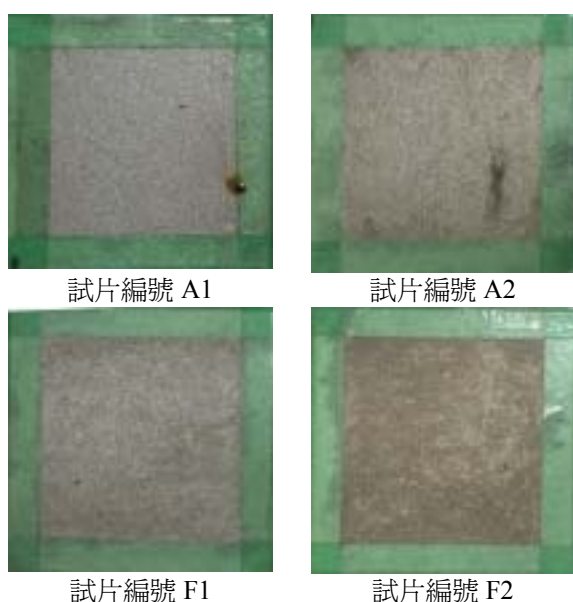


圖 1 電弧/火焰熔射鋁試片之鹽霧實驗結果。
Figure 1 Salt spray (fog) test results of flame and arc sprayed specimens.

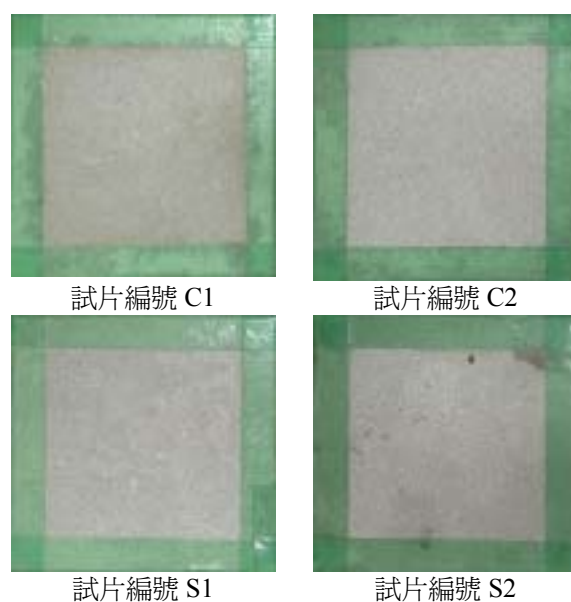


圖 2 鉻酸鹽/蒸汽處理試片之鹽霧實驗結果。
Figure 2 Salt spray (fog) test results of flame sprayed specimens after chromating and steam treatment.

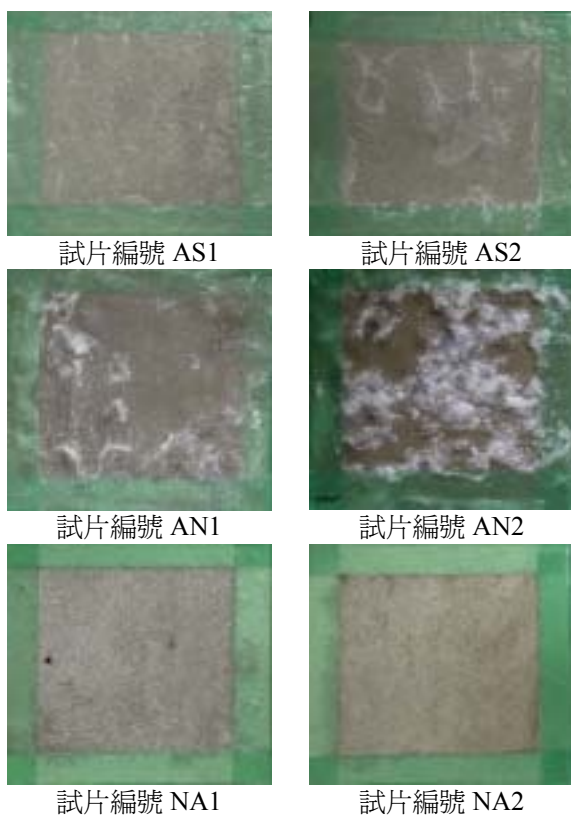


圖 3 雙層熔射層試片之鹽霧實驗結果。
Figure 3 Salt spray (fog) test results of thermal sprayed duplex layers.

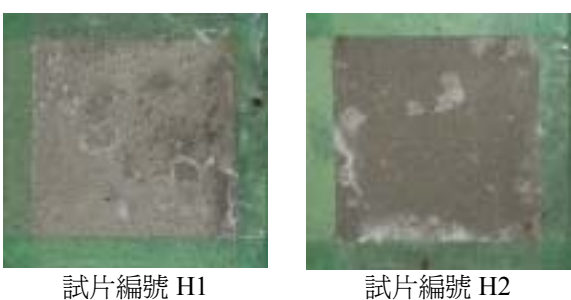


圖 4 熱處理試片之鹽霧實驗結果。
Figure 4 Salt spray (fog) test results of flame sprayed specimens after heat treatment.

小時的試驗結果，由試片上可發現明顯的白色腐蝕產物，鋁熔射皮膜亦由原本的白色金屬光澤轉變為暗灰色，熔射鋁試片上並無紅銹產生，顯示腐蝕仍止於中間的鋁熔射層。

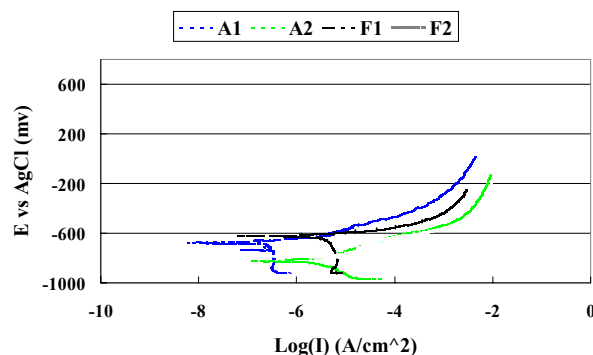


圖 5 火焰/電弧熔射鋁試片之動電位極化曲線圖。
Figure 5 Polarization curves of flame and arc sprayed specimens.

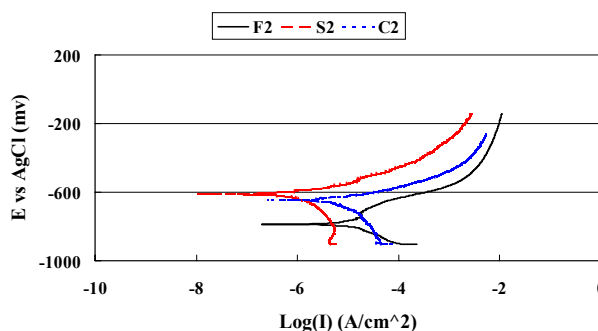


圖 6 鉻酸鹽/蒸汽處理試片之動電位極化曲線圖。
Figure 6 Polarization curves of flame sprayed specimens after chromating and steam treatment.

電化學極化實驗結果如表 1 所示，圖 5 為不同的熔射方式製備鋁熔射層，由電化學極化實驗結果顯示，未經封孔的鋁熔射層，無論是火焰熔射鋁或是電弧熔射鋁，其腐蝕電流均高於純鋁，主要是熔射層表面粗糙且緻密性較差，相對的反應面積較大所致。但封孔後，其腐蝕電流均大幅下降，主要是熔射層孔隙經封孔後降低反應面積所致。其中電弧熔射鋁經封孔後其腐蝕電流極低，應是電弧熔射鋁較為緻密，且封孔後孔隙幾乎消失的緣故。

圖 6 為火焰熔射鋁後，再分別經蒸汽處理及鉻酸鹽處理後的動電位極化曲線比較圖，由於鉻酸鹽具有腐蝕抑制之效果，會抑制腐蝕電流的增加，蒸汽處理具有封孔之效果，因此，經蒸汽及鉻酸鹽處

表 1. 動電位極化曲線實驗結果。

Table 1 Test results of polarization curve.

試片編號	基材熔射方式	後處理	封孔	膜厚	E(mV)	I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
S1	火焰鋁	蒸汽 30 分	有	132.0	-620.3	0.12
S2	火焰鋁	蒸汽 30 分	無	117.0	-619	1.59
A1	電弧鋁	無	有	149.4	-681	0.29
A2	電弧鋁	無	無	147.2	-822	2.47
F1	火焰鋁	無	有	65.9	-624	4.38
F2	火焰鋁	無	無	78.0	-785	14.52
AS1	火焰鋁	火焰覆錫	有	175.4	-607	5.6
AS2	火焰鋁	火焰覆錫	無	147.0	-721	10.3
AN1	火焰鋁	電弧覆鎳	有	161.8	-450	1.34
AN2	火焰鋁	電弧覆鎳	無	118.0	-740	7.46
NA1	電弧鎳	火焰覆鋁	有	183.2	-675	0.43
NA2	電弧鎳	火焰覆鋁	無	167.4	-720	3.49
H-1	火焰鋁	600°C X4Hrs	有		-880	1.56
H-2	火焰鋁	600°C X4Hrs	無		-780	1.95
C1	火焰鋁	鉻酸化成	有	99.2	-618	0.05
C2	火焰鋁	鉻酸化成	無	80.5	-647	10.8

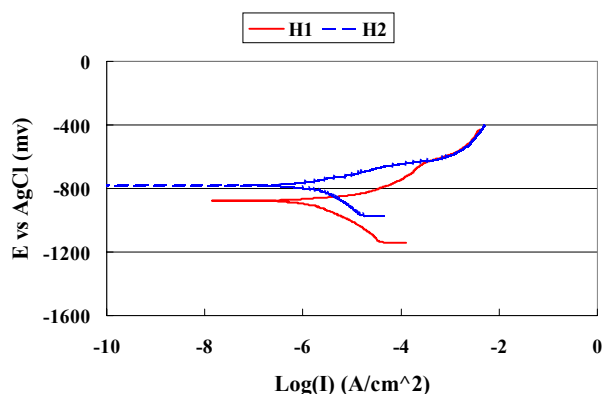


圖 7 熱處理試片之動電位極化曲線圖。

Figure 7 Polarization curves of flame sprayed specimens after heat treatment.

理後之火焰熔射鋁層，其腐蝕電流均呈現下降趨勢。將鉻酸鹽處理及蒸汽處理後之試片再以水性壓克力樹脂封孔，其封孔效果尤為顯著，其中以鉻酸鹽後樹脂封孔之腐蝕電流僅為 $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，蒸汽處理後樹脂封孔的腐蝕電流亦僅為 $0.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，較未經任何處理的火焰熔射鋁的 $14.52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 相較均明顯下降。

圖 7 為火焰熔射鋁層經熱處理後動電位極化曲

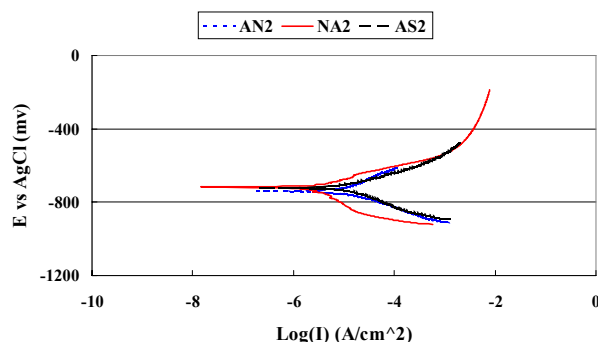


圖 8 雙層熔射層試片之動電位極化曲線圖。

Figure 8 Polarization curves of thermal sprayed duplex layers.

線的比較圖，熔射鋁經 600°C 加熱 4 小時後發現，熱處理後的火焰熔射鋁層，腐蝕電流為 $1.56 \sim 1.95 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，與無處理且未經封孔的試片比較(腐蝕電流 $14.52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)，已有明顯下降的現象。熱處理是熔射後常見的處理技術^[4]，惟一般應用於增加熔射層的機械性質，由電化學及鹽霧實驗結果發現熱處理有助於提升熔射鋁層的防蝕性能。

熔射層的孔隙率因熔射方式而異^[5]，影響熔射

層孔隙率之因素甚多，一般以熔射時燃氣速度之影響最大，燃氣速度愈快，相對地熔射層會堆疊得更緻密，孔隙率亦愈少。除此之外基材的表面粗糙度也會影響熔射過程中孔隙的形成^[5]。因此當腐蝕的因子介入時，會形成伽凡尼效應，使熔射層加速腐蝕。圖8為鋁-鎳及鎳-鋁雙層熔射的動電化極化曲線圖，由NA2與AN2比較中發現，由於熔射鋁相對於熔射鎳為陽極性鍍層，使鎳受到鋁的保護而不會腐蝕，進而保護鐵基材。由於熔射層孔隙高的影響，當溶液從鎳層滲入至鋁層時，產生小陽極大陰極的型態，加速鋁的腐蝕，因此鹽霧結果產生鎳層鼓泡現象，因此火焰鋁後電弧覆鎳之腐蝕電流 i_{AN} 大於電弧鎳後火焰覆鋁之腐蝕電流 i_{NA} 。

4. 結論

1. 由鹽霧試驗及電化學實驗結果證實，封孔處理可提升熔射鋁層的防蝕效果。
2. 蒸汽處理及鉻酸鹽處理可大幅提升熔射鋁層的防蝕性能。熱處理對提升熔射鋁層之防蝕性能亦有顯著助益。
3. 進行多層熔射時，陽極材料應置於表層，當陰極材料置於表層時，則封孔處理必須非常嚴謹，以避免腐蝕介質滲入中間層，而導致皮膜失效。

參考文獻

1. V. V. Sobolev and J. M. Guilemany, Effect of Substrate Deformation on Droplet Flattening in Thermal Spraying, *Materials Letters*, 35 (1998) pp. 324-328.

2. V. V. Sobolev and J. M. Guilemany, Influence of Droplet Impact Angle on Droplet-Substrate Mechanical Interaction in Thermal Spraying, *Materials Letters*, 33 (1998) pp. 315-319.
3. V. V. Sobolev and J. M. Guilemany, Effect of Droplet Impact Angle on Flattening of Splat in Thermal Spraying, *Materials Letters*, 32 (1997) pp. 197-201.
4. J. M. Guilemany, J. M. Miguel, S. Vizcaino, C. Lorenzana, J. Delgado, and J. Sánchez, Role of Heat Treatments in the Improvement of the Sliding Wear Properties of Cr_3C_2 -NiCr coatings, *Surface & Coating Technology*, 157 (2002) pp.207-213.
5. V. V. Sobolev and J. M. Guilemany, "Formation of coating shrinkage porosity in the process of thermal spraying", *Journal of Materials Processing Technology*, 58 (1996) pp. 227-232.

收到日期：2004年10月27日

修訂日期：2005年9月29日

接受日期：2005年12月20日