

基于电化学阻抗谱的 Zn 及 Zn-Al 涂层的自封闭机理研究*

刘 燕^{1,2}, 朱子新¹, 马 洁³, 栗卓新², 徐滨士¹

(1. 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022; 3. 首都师范大学 化学系, 北京 100037)

摘 要: 目前, 热喷涂 Zn-Al 合金涂层已替代 Zn 及 Al 涂层, 成为海洋环境下钢结构件腐蚀防护的首选方法。使用高速电弧喷涂和粉芯丝材技术制备了 Zn-Al 涂层, 采用电化学阻抗谱法(EIS), 结合涂层腐蚀产物 X-射线衍射(XRD)及涂层腐蚀后表面形貌分析, 对比研究了 Zn 及 Zn-Al 涂层的耐蚀性, 并探讨了涂层的自封闭机理。结果表明, 活化溶解是 Zn 涂层腐蚀的主要机制, 在腐蚀过程中 Zn 涂层表现出自封闭作用, 但由于腐蚀产物是疏松的, 其自封闭效果微弱; Zn-Al 涂层表现出了更好的耐蚀性, 涂层表现出一定的自封闭效果。

关键词: 防腐蚀; 高速电弧喷涂; Zn-Al 涂层; 电化学阻抗谱(EIS); 自封闭

中图分类号: TG174.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)02-0027-04

Study on Self-sealing Mechanism of Zn and Zn-Al Coating Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy

LIU Yan^{1,2}, ZHU Zi-xin¹, MA Jie³, LI Zhuo-xin², XU Bin-shi¹

(1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072 China; 2. The college of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022 China; 3. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037 China)

Abstract: Presently, thermal sprayed Zn-Al alloy coating has become the best way to protect steel structure in oceanic circumstance instead of Zn and Al coating. High velocity arc spraying (HVAS) and cored wires techniques were applied to produce Zn-Al anti-corrosion coating, and EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) measurement in conjunction with the XRD results of corrosion products and SEM analysis of corrosion surface were used to comparatively investigate the corrosion properties of Zn and Zn-Al coatings, and to study the self-sealing mechanism. The results show that the active solution is the main corrosion mechanism of Zn coating. It exhibits self-sealing function in the corrosion process, but the self-sealing effect is weak because of the loose corrosion products. Zn-Al coating represents better corrosion resistance because of the better self-sealing effect, which begins from the solution of Zn in the coating surface.

Key words: anti-corrosion; high velocity arc spraying; Zn-Al coating; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); self-sealing

0 引 言

热喷涂防腐蚀技术是迄今为止对大型及重要钢结构作长效防腐蚀的最好方法^[1]。高速电弧喷涂技术(HVAS)是热喷涂技术中新发展的重要技术, 与普通电弧喷涂相比, 因其具有熔滴速度快、雾化效果明显、涂层结合强度高及孔隙率低等优点, 近

年来被广泛地用来制备保护性涂层^[2,3]。国内外防腐实践证明, 采用Zn-Al合金防腐涂层是海洋气候环境下钢结构腐蚀防护的有效方法之一。论文[4]研究了高速电弧喷涂Zn及Zn-Al涂层的电化学腐蚀行为, 结果表明Zn-Al涂层耐蚀性明显优于Zn涂层, 并表现出一定的自封闭作用, 但其自封闭机理尚不清楚。文中将在前面试验研究结果的基础上, 采用先进的电化学阻抗谱法对高速电弧喷涂Zn及Zn-Al涂层腐蚀过程进行测试, 并结合腐蚀产物的X-射线衍射及涂层腐蚀后表面形貌分析, 深入研究Zn及Zn-Al涂层的自封闭效果及机理。

收稿日期: 2005-02-04; 修回日期: 2005-03-09

基金项目: *国家自然科学基金重点项目 (No.50235030); 总装备部维修研究与改革项目

作者简介: 刘燕 (1980-), 女 (汉), 陕西西安人, 硕士研究生。

1 材料及试验方法

1.1 试验材料

选用 $14\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的 Zn 带作为粉芯丝材的外皮, Zn 带纯度大于 99.9 %。为了保证粉芯丝材制造过程中粉末的流动性, 填充粉末为 $75 \sim 125\text{ }\mu\text{m}$, 纯度为 99.99 % 的 Al 粉末。丝材直径为 3 mm。基体材料选用厚度为 2.0 mm 的 A3 钢。

1.2 涂层制备及表征

使用新改进的 HAS-02 型高速电弧喷涂枪和 CDM AS3000 电弧喷涂系统制备 Zn 及 Zn-Al 涂层。喷涂前试样表面用丙酮清洗, 然后用棕刚玉喷砂。喷涂电压选定为 30 V, 优化后的高速电弧喷涂工艺参数见表 1^[5]。涂层厚度约为 0.2 ~ 0.3 mm。

表 1 高速电弧喷涂优化工艺参数

电压/V	电流/A	喷涂距离/mm	雾化气压/MPa
30	140	200	0.65

采用 Quant 200 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂层试样横截面的显微组织形貌; 采用 D8 Advance 型多晶 X-射线衍射仪分析涂层腐蚀产物的相组成, 主要衍射条件为: $\text{CuK}\alpha$ 衍射($\lambda=0.154157\text{ nm}$), 电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描步长为 0.02° 。

1.3 电化学阻抗试验方法

腐蚀介质为 5 %NaCl 溶液, 一次蒸馏水配制, 试剂为分析纯。电化学交流阻抗测试采用 EG&G M388 交流阻抗测试系统, 配合 M273 恒电位仪和 5208 锁相放大器, 电解池采用三电极体系, 涂层为工作电极, 参比电极选用饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为大面积铂电极, 测试在开路电位下进行, 频率范围为 $10^5 \sim 10^{-3}\text{ Hz}$, 高频部分交流正弦波振幅为 5 mV, 低频部分正弦波振幅为 10 mV, 交流阻抗拟合采用 EQUIVCRT 阻抗分析软件处理。

2 结果及讨论

2.1 Zn 涂层的电化学阻抗谱分析

图 1 是 Zn 涂层在 5 %NaCl 溶液中不同浸泡时间的阻抗复平面图。可见, Zn 涂层在浸泡时间内测得的谱图都呈现两个容抗弧的特征, 含有两个时间常数, 说明此时电解质溶液已渗透到达涂层/基底金属的界面并在界面区形成腐蚀微电池^[6], 这是因为涂层未做封孔处理, 所以 Cl^- 很快便通过涂层表面的微孔渗入, 从而引起基体微观的局部腐蚀。通过与基体 A3 钢的交流阻抗谱图 (见图 1(b)) 比较, 发现 Zn 涂层交流阻抗谱的低频段数值与其近似, 因此判定低频段表明了基体的信息, 并且低频段的实部阻抗值可近似看作涂层极化电阻值^[7]; 而高频段则反映了涂层的性质。

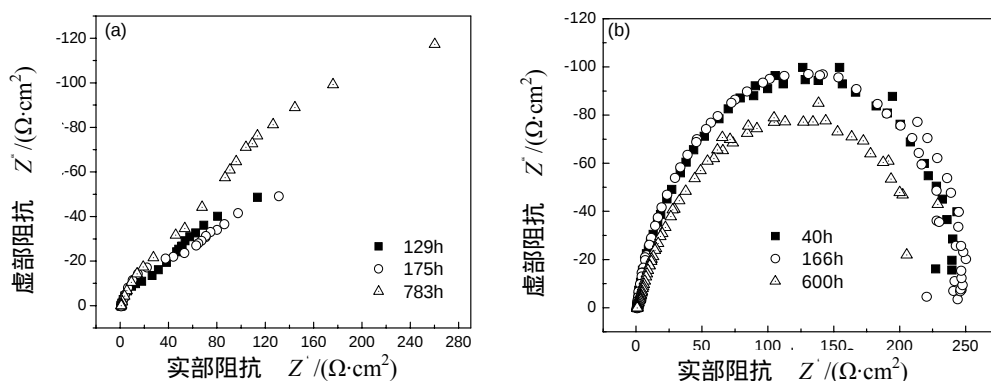
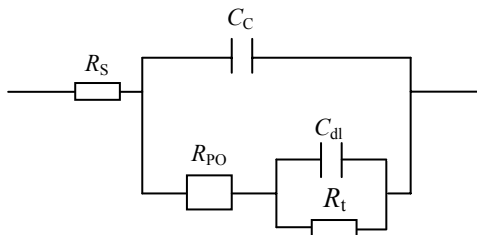


图 1 Zn 涂层(a)及 A3 钢基体(b)在 5 %NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗谱图

Fig.1 EIS of Zn coating (a) and A3 steel (b) during immersion in 5 %NaCl solution

因此提出图 2 等效电路: 其中 R_s 为溶液电阻, 高频容抗弧反映了涂层孔隙电阻(R_{po})和涂层电容(C_c); 低频容抗弧则对应于涂层/基体界面的电荷转移行为(用电荷转移电阻 R_t 和双电层电容 C_{dl} 的并联

电路来表征)。随着浸泡时间的延长, 低频容抗弧半径增大, 表明涂层极化电阻值增大, 耐蚀性提高。因此, 由于 Zn 涂层不断自发生成的腐蚀产物, 不会引起基体局部腐蚀的继续发展。



R_s : 溶液电阻; C_c : 涂层电容; R_{po} : 涂层孔隙电阻; C_{dl} : 双电层电容; R_t : 电荷转移电阻

图 2 Zn 涂层对应等效电路

Fig.2 Electrical equivalent circuit for Zn coating (R_s : solution resistance; C_c : coating capacity; R_{po} : pore resistance; C_{dl} : double layer capacity; R_t : electron transfer resistance)

2.2 Zn-Al 涂层的电化学阻抗谱分析

图 3 是 Zn-Al 涂层在 5 %NaCl 溶液中不同浸泡时间的阻抗复平面图。可见，阻抗谱的变化规律与

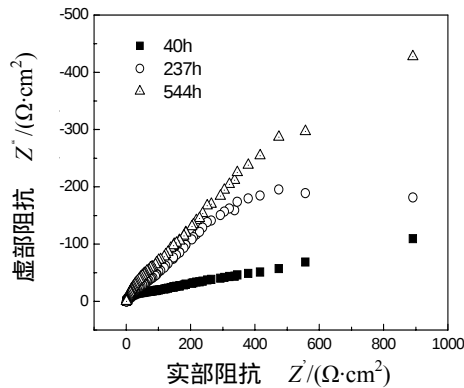
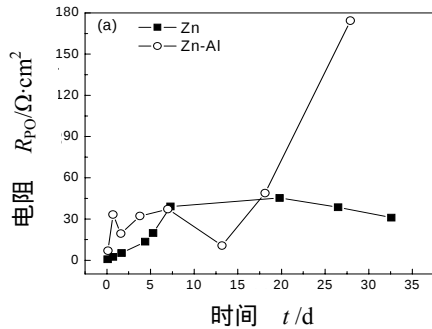


图 3 Zn-Al 涂层在 5 %NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗谱图

Fig.3 EIS of Zn-Al coating during immersion in 5 %NaCl solution



Zn 涂层相似,都表现为一个高频区的小容抗弧和一个低频区的大容抗弧,并且容抗弧的半径随着浸泡时间的增加而增大,等效电路亦见图 2。但是 Zn-Al 涂层在 237 h 的极化电阻值明显大于 Zn 涂层体系在 783 h 的数值,表现出了更好的耐蚀性。

同样根据所给的等效电路(图 2)拟合获得 Zn 涂层与 Zn-Al 涂层/基体界面的电阻和电容等参数。图 4 示出了 Zn 和 Zn-Al 涂层孔隙电阻(R_{po})和涂层电容(C_c)随浸泡时间的变化规律。Zn 涂层孔隙电阻随浸泡时间迅速增加,而后又急剧下降,证明其表面生成产物在一定时间内可堵塞孔隙,抑制腐蚀反应的进行,但是产物极不稳定,于是造成了 R_{po} 在腐蚀后期下降; Zn-Al 涂层孔隙电阻在浸泡初期有所波动,随着浸泡时间的延长呈上升趋势,并明显超过 Zn 涂层,说明其生成的腐蚀产物更加致密稳定,能够更加稳固地堵塞孔隙。Zn 涂层电容在第 2 天迅速下降后保持稳定,而后又有上升的趋势,造成涂层电容值下降的原因可能是由于腐蚀产物的出现使其涂层/界面介电常数下降所致,随后电容值保持相对稳定。说明电解质溶液对涂层的渗透在一定的时间后达到饱和,电容不再因为电解质渗透造成涂层介电常数的变化而增大,而后其值的缓慢增加表明腐蚀产物膜遭到破坏, Cl^- 又渗入了涂层; Zn-Al 涂层的电容在初期急剧下降后保持在一个相对稳定的状态,说明其能够抵御 Cl^- 的侵蚀。从涂层孔隙电阻(R_{po})和涂层电容(C_c)这两个涂层的特征参数的变化可看出:初始阶段 Zn-Al 涂层和 Zn 涂层差别不大,但随浸泡时间的增加, Zn-Al 涂层的耐蚀性明显优于 Zn 涂层,且涂层的腐蚀形式与 Zn 涂层相似,更倾向于均匀腐蚀。

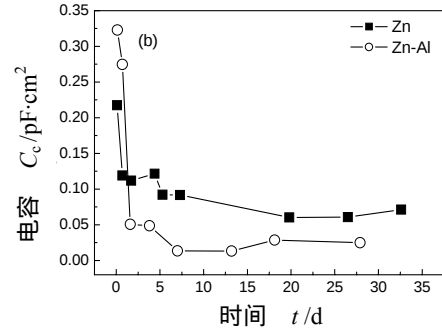


图 4 Zn 及 Zn-Al 涂层的孔隙电阻 R_{po} (a) 和涂层电容 C_c (b) 与浸泡时间的关系图

Fig.4 Relationship between R_{po} (a), C_c (b) and immersion time

2.3 Zn 及 Zn-Al 涂层的自封闭机理

由 Zn 涂层腐蚀产物 X-射线衍射图谱分析(图 5)知, Zn 涂层的腐蚀产物由 Zn 的氧化物和碳酸盐化合物组成。从 Zn 涂层腐蚀后表面形貌分析(图 6)可以看出, 涂层腐蚀产物呈絮状, 并以网状相连, 但较疏松。

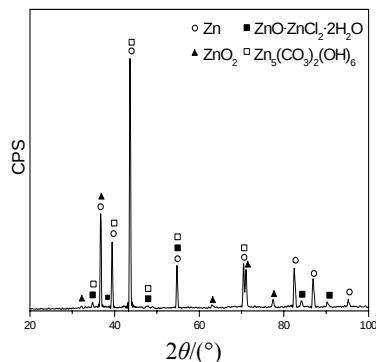


图 5 Zn 涂层表面腐蚀产物的 X-射线衍射图谱

Fig.5 XRD of Zn coating corrosion products

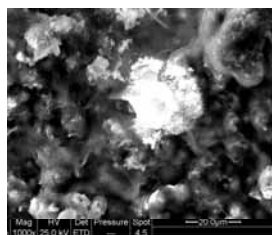


图 6 Zn 涂层腐蚀后表面形貌 ×1000

Fig.6 SEM morphology of Zn coating after corrosion

结合图 1(a)可以看出, Zn 涂层一直处于活性溶解阶段, 涂层靠自身不断生成的腐蚀产物来堵塞孔隙, 从而降低腐蚀速率。但由于其腐蚀产物的易溶性, 涂层并不能形成有效的阻挡层, 因此在腐蚀后期涂层的防腐效能大大降低。可以看出, 在腐蚀过程中 Zn 涂层表现出自封闭作用, 涂层的防腐性能与涂层厚度成正比, 但由于腐蚀产物是疏松的, 其自封闭效果微弱。

由 Zn-Al 涂层腐蚀产物 X-射线衍射图谱分析(图 7)知, Zn-Al 涂层在腐蚀过程中既生成含 Al 的保护膜, 又生成了较致密的 Zn 的腐蚀产物。从 Zn-Al 涂层腐蚀后表面形貌(图 8)亦可看出, 腐蚀产物呈团絮状团聚, 比 Zn 涂层致密。

结合图 4 可知, Zn-Al 涂层表现出了更好的耐蚀性, 涂层表现出一定的自封闭效果, 在 Zn 开始从涂层表面溶解之后便发生了。

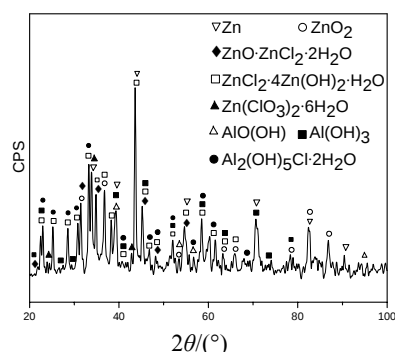


图 7 Zn-Al 涂层表面腐蚀产物的 X-射线衍射图谱

Fig.7 XRD of Zn-Al coating corrosion products

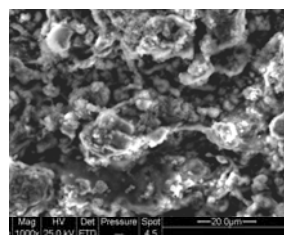


图 8 Zn-Al 涂层腐蚀后表面形貌 ×1000

Fig.8 SEM morphology of Zn-Al coating after corrosion

3 结 论

(1) 活化溶解是 Zn 涂层腐蚀的主要机制。在腐蚀过程中 Zn 涂层表现出微弱的自封闭效果。

(2) Zn-Al 涂层表现出了更好的耐蚀性。涂层在腐蚀过程中既生成含 Al 的保护膜, 又生成了较致密的 Zn 的腐蚀产物, 从而表现出一定的自封闭效果。

参考文献:

- [1] 徐滨士, 李长久. 表面工程与热喷涂技术及其发展 [J]. 中国表面工程, 1998, 8(2):10-14.
- [2] 徐滨士, 朱子新, 朱胜. 电弧喷涂技术的新进展 [C]. 2004 全国热喷涂技术研讨会论文集. 珠海, 2004, 9: 1-8.
- [3] 徐滨士, 等. 发展优质高效表面工程新技术 - 电弧喷涂技术 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 1993.
- [4] 刘燕, 朱子新, 陈永雄. Zn-Al 系列高速电弧喷涂层电化学防腐性能研究 [J]. 中国表面工程, 2004, 17(5): 23-26.
- [5] 徐滨士, 等. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1996.
- [6] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] Ying Li, Li Qu, Fuihui Wang. The electrochemical corrosion behaviour of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution [J]. Corrosion Science, 2003(45):1367-138.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072

装备再制造技术国防科技重点实验室

Tel: (010) 66717144 E-mail: r_rank@163.com