

海洋工程用钢表面喷涂 Zn、Al 和 Zn-55%Al 伪合金涂层的耐蚀性*

张舞文^a, 马爱斌^{a,b}, 江静华^{a,b}, 卢富敏^a, 宋 丹^a

(河海大学 a. 力学与材料学院 b. 水资源高效利用与工程安全国家工程研究中心 常州基地, 南京 210098)

摘 要: 热喷涂金属涂层是当前海洋环境下钢结构件防腐的首选方法, 利用电弧喷涂技术在新型海洋工程结构用钢 (Q345B 钢) 表面制备了 Zn-55% Al 伪合金热喷涂涂层, 并与纯 Zn 涂层和纯 Al 涂层的耐蚀性进行了对比。结果表明: 纯 Zn 涂层能提供较好的电化学阴极保护作用, 但电化学性能欠佳; 纯 Al 涂层表现出优良的电化学性能, 但腐蚀后期产生点蚀; Zn-55% Al 伪合金涂层具有更优越的耐蚀性和腐蚀防护性能。

关键词: 电弧喷涂涂层; 极化测试; 电化学阻抗频谱; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)03-0059-06

Corrosion Behavior of Zn-55%Al Coating Sprayed on Marine Steel Compared with Pure Zn and Pure Al Coatings

ZHANG Wu-wen^a, MA Ai-bin^{a,b}, JIANG Jing-hua^{a,b}, LU Fu-min^a, SONG Dan^a

(a. College of Mechanics and Materials b. National Engineering Research Center of Water Resources Efficient Utilization and Engineering Safety, Hohai University, Nanjing 210098)

Abstract: Thermal spray metal coating is the preferred method for protecting steel structures in marine environment. In this work, the Zn-55% Al pseudo-alloy coating was sprayed by arc spraying technology on a new marine structural steel (Q345B), and corrosion behaviour of the coating was investigated and compared with that of the pure Zn and pure Al coatings. The results show that, the pure Zn coating could provide electrochemical cathodic protection but poor electrochemical performance; the pure Al coating exhibited excellent electrochemical performance but showed pitting corrosion; compared to these, the Zn-55% Al pseudo-alloy coating exhibited the higher corrosion resistance and a good corrosion protection.

Key words: electric arc spray coatings; polarization tests; electrochemical impedance spectrum; corrosion resistance

0 引 言

强腐蚀性工作环境是海洋设施要考虑的重要课题。据统计, 全球每年因腐蚀造成的经济损失约 7 000 亿美元, 约占各国国民生产总值 (GNP) 的 2% ~ 4%^[1]。热喷涂金属防护涂层是大型、重要海洋钢结构长效防腐的有效方法, 大量研究及应用结果表明, 由热喷涂技术制备的纯锌、纯铝及其合金涂层具有良好的抗腐蚀效果及经济性, 特别是锌铝合金涂层具有优异的耐蚀性能, 因而广泛应用于钢铁防护^[2-4]。但是, 当合金成分中 Al 超过 15% 时, 导致合金材料脆性增大, 用于热喷涂的合金丝在拉拔过程中易折断, 造成成本增加^[5]。采用电弧喷涂方法制备锌铝伪合

金, 可以简化工艺, 降低成本。将锌丝和铝丝作为熔化极, 两种丝材经电弧受热后形成熔融或半熔融状态的微粒, 在压缩空气的雾化作用下它们被机械地混合, 均匀地沉积到基体表面, 便可得到锌铝伪合金涂层^[6,7]。

锌铝伪合金的组织大多是锌和铝 2 种金属的机械混合物, 只含有少量的锌铝合金。该伪合金的力学性能和化学性能综合了锌涂层和铝涂层的特点, 并具有结合可靠、气孔率低等优点^[7]。此外, 适当增加铝含量可提高锌铝伪合金涂层表面铝的覆盖率, 有利于表面形成致密的 Al_2O_3 层, 提高钢结构的长效防腐性能^[6,8]。

文中选用海洋工程结构用钢 Q345B 钢为基体, 通过电弧喷涂技术制备纯 Zn、纯 Al 和 Zn-55% Al 伪合金涂层, 以提高海上钢结构件的使用寿命。采用电化学方法比较研究了 3 种涂层浸泡在模拟静态海水 (质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶

收稿日期: 2011-01-11; 修回日期: 2011-05-06

基金项目: * 常州市工业科技成果转化及产业化计划项目 (CC20100004)

作者简介: 张舞文 (1987—), 女 (汉), 浙江宁波人, 硕士生。

液)中的腐蚀行为,并分析了 3 种涂层的腐蚀机理和对钢基体的防护效果。

1 试验方法

1.1 试样尺寸

基体采用 Q345B 低碳合金钢,尺寸为 10 mm × 10 mm × 5 mm,表面涂层制备采用直径 2 mm 的纯 Zn 和直径 2 mm、3.6 mm 的纯 Al 实芯丝材。

1.2 制备工艺

采用高速电弧喷涂枪和 XDP-4 型电弧喷涂系统制备涂层。喷涂前基材表面经砂轮打磨和刚玉砂喷砂处理达 Sa3 级。分别用两根 Zn 丝、两根直径 2 mm 的 Al 丝、一根 Zn 丝一根直径 3.6 mm 的 Al 丝进行电弧喷涂,得到纯 Zn、纯 Al 和 Zn-55% Al 伪合金涂层。喷涂厚度控制在 150 μm 左右。具体工艺参数见表 1。

表 1 电弧喷涂工艺参数

Table 1 Technical parameters for arc spraying

电压/V	电流/A	喷涂距离/	送丝速度/	雾化气压/
		mm	(m · min ⁻¹)	MPa
30	200	100	5	0.7

1.3 测试条件

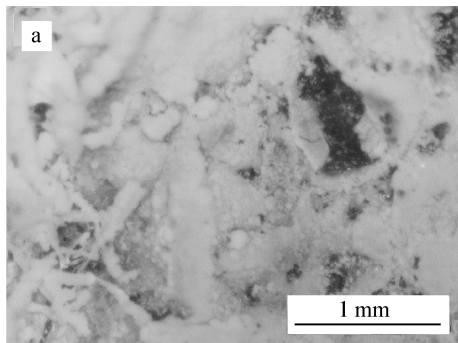
利用 KH-7700 型(Hirox, USA)超景深显微镜观察涂层在 NaCl 溶液中浸泡不同时间后的表面宏观腐蚀形貌。采用美国 PARSTAT 2273 Advanced Electrochemical System 型电化学测试系统测试涂层的极化曲线和电化学阻抗谱,其中电解池采用三电极体系,涂层试样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,辅助电极选用铂电极。腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。涂层试样的非工作表面用环氧树脂封装,工作表面积为 1 cm²。电化学测试前试样表面用丙酮除油,并用无水乙醇溶液清洗。Tafel 极化曲线测试时扫描速度为 1 mV/s。交流阻抗谱测试在开路电位下进行,测量频率范围为 10⁵ ~ 10⁻² Hz,测量信号为幅值 10 mV 正弦波。采用等效电路方法,利用电化学工作站自带的 ZsimpWin 软件拟合出交流阻抗谱。

2 试验结果与讨论

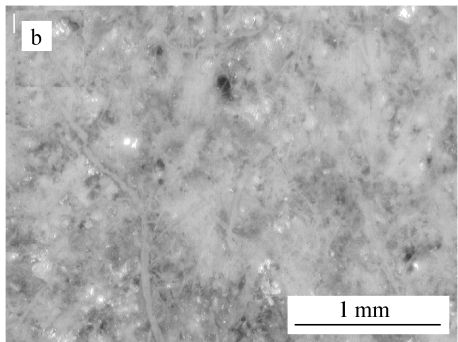
2.1 涂层腐蚀形貌

各涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 72 h 后,含 Zn 涂层(Zn 和 Zn-55% Al)表面附着一层“锌

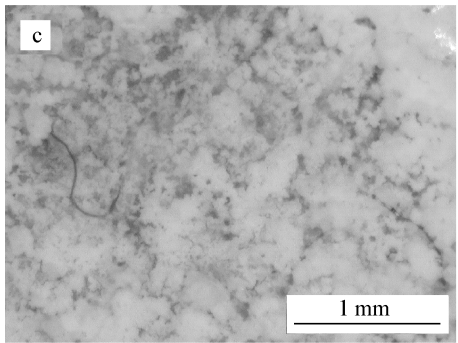
白”,涂层失去了金属光泽并发暗;纯 Al 涂层表面呈灰黑色,并有少量锈蚀。全浸泡腐蚀试验至 1200 h 时,涂层表面宏观腐蚀形貌如图 1 所示。纯 Zn 涂层的腐蚀产物堆积疏松,有大量的孔隙(图 1(a)中箭头所示);纯 Al 涂层的表面伴有点蚀现象,出现黄色铁锈(图 1(b)),说明纯 Al 涂层虽然致密,但腐蚀液仍有可能渗透到钢基体中产生腐蚀破坏;Zn-55% Al 伪合金涂层的表面基本未观察到明显的钢基体锈蚀痕迹,表明该伪合金层具有很好的抗点蚀能力。



(a) 纯Zn涂层



(b) 纯Al涂层



(c) Zn-55%Al伪合金涂层

图 1 3 种涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1200 h 后的表面腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphologies of three coatings after 1200 h in 3.5% NaCl solution (a) pure Zn coatings (b) pure Al coatings (c) Zn-55% Al pseudo-alloy coatings

2.2 涂层的 Tafel 极化曲线

图 2 为 3 种涂层样品浸泡不同时间后的 Tafel 极化曲线。由图 2(a) 可见,纯 Al 涂层在阳极极化初期有一个小的停滞区间,表现出一定的钝化效果,且其电流密度最小,这可能是由于涂层在浸泡初期反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水合氧化膜的缘故^[9]。而其它两种涂层的阳极分支只表现为金属的活化溶解,无钝化现象。由图 2(b) 可知,含 Zn 涂层(Zn 和 Zn-55% Al)的电流密度

与浸泡 48 h 后相比均减小,其耐蚀性有所提高,但纯 Al 涂层的电流密度则有所增加,据分析应该是纯 Al 涂层在浸泡 672 h 后发生点蚀从而加速了该涂层的腐蚀破坏所致^[10]。阳极极化曲线斜率(即阳极极化率,记作 β_a)可用来表征阳极反应的腐蚀阻滞作用,阳极极化率越大,电极反应的阻力越高,耐蚀性越好。如图 2 所示,随着浸泡时间延长,三种涂层的 β_a 明显增大,表明腐蚀产物膜对涂层阳极溶解的抑制作用逐渐增强。

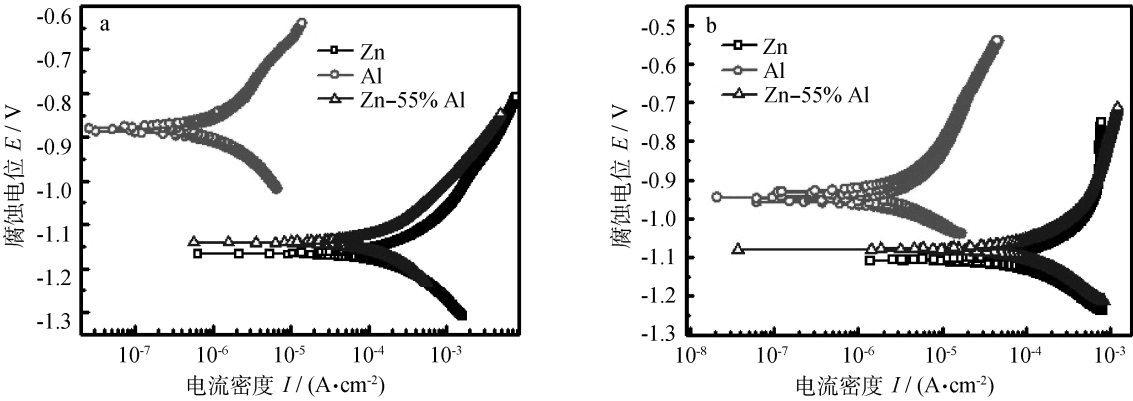


图 2 3 种涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Tafel 极化曲线图 (a) 48 h (b) 672 h
Fig.2 Tafel polarization curves of three coatings after different time in 3.5% NaCl solution (a) 48 h (b) 672 h

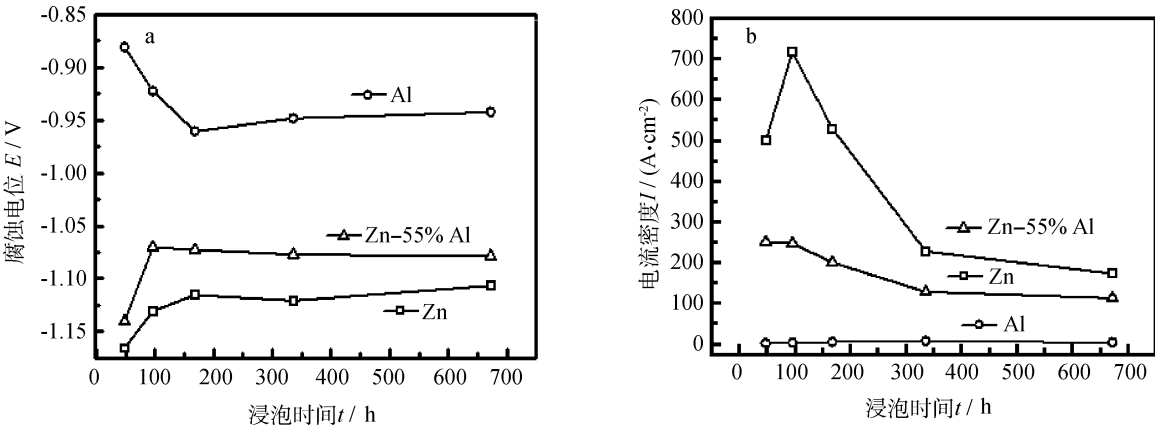


图 3 在 3.5% NaCl 溶液中涂层的腐蚀电位-浸泡时间关系图(a)和腐蚀电流-浸泡时间关系图(b)
Fig.3 Relationship between E_{corr} (a), I_{corr} (b) and immersion time of coatings in 3.5% NaCl solution

利用腐蚀电位、腐蚀电流随浸泡时间的变化趋势可以定性地评价涂层的耐蚀性,以及判断涂层失效的时间。3 种涂层的腐蚀电位、电流密度随浸泡时间的变化曲线如图 3 所示。由图 3(a) 可见,含 Zn 涂层的腐蚀电位在浸泡初期迅速正移,这是涂层与溶液中的氧和水分子相互作用形

成水化产物钝化膜而造成的^[9];浸泡中后期,含 Zn 涂层的腐蚀电位变化较平稳,钝化膜缓慢生成并保持相对稳定。纯 Al 涂层浸泡前期腐蚀比较严重,后期腐蚀速率逐渐均匀。这可能是浸泡过程中,纯 Al 涂层表面局部钝化膜破坏,发生点蚀,而后电解质溶液渗入涂层,Al 原子发生水化

反应形成新的水化产物膜,虽然它比自身氧化膜疏松,但仍有很高的腐蚀电阻,起到良好的腐蚀屏蔽作用。

浸泡过程中纯 Al 涂层的电流密度始终远远小于另外两种试样(图 3(b)),且腐蚀电位最高,耐蚀性应该最好。但 Al 及其涂层极易产生点蚀,这将会形成由 Al-Fe 组成的电偶腐蚀^[11],加速钢基体腐蚀,故纯 Al 涂层不是最佳的防护材料。纯 Zn 涂层在不同浸泡时间下都具有最大的腐蚀电流密度,涂层本身的耐蚀性能较差,但从电化学保护的角度来看,它能为基体产生牺牲阳极的阴极保护作用^[12]。而 Zn-55% Al 伪合金涂层表现出优于 Zn 涂层、次于纯 Al 涂层的电化学特性,并且随着时间的延长,腐蚀电位波动比较平缓。这是由于锌铝伪合金中的铝微粒之间呈网状硬构架,这种结构阻止了锌的腐蚀产物的流失,同时铝结构中的小孔被氧化锌堵住,加上较致密的铝腐蚀产物 Al_2O_3 ,使得进入伪合金的介质减少^[6];其次,锌铝伪合金涂层防腐体系为牺牲阳极的电化学防护和钝化膜屏蔽防护体系的结合,综合了锌涂层和铝涂层的长处。

2.3 涂层的电化学交流阻抗频谱

图 4 是纯 Zn 涂层在腐蚀溶液中不同浸泡时间的交流阻抗频谱图。纯 Zn 涂层的等效电路见图 5,其中 R_s 为溶液电阻, CPE 为常相位角元件, R_{po} 为涂层孔隙电阻, R_{sp} 对应于涂层外表面存在腐蚀产物引起的阻抗, Z_w 为扩散过程引起的韦伯阻抗。阻抗频谱图中低频段反映基体信息,低频区的实部阻抗值可近似看作涂层极化电阻值,

而高频段则反映涂层的性质^[13]。由图 4 可见,浸泡初期(48 h) Zn 涂层能有效起到隔离电解质溶液的作用(等效电路见图 5(a)),但 96 h 之后涂层的阻挡作用逐渐减弱(等效电路见图 5(b)),电解质溶液通过涂层孔隙渗透到涂层/钢基体界面,形成腐蚀微电池。随着腐蚀的进行,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^[13],168 h 之后孔隙电阻值上升(等效电路见图 5(c))。但由于其腐蚀产物的易溶性,且腐蚀产物堆积疏松,其自封闭效果微弱,涂层并不能形成有效的阻挡层^[13],故在腐蚀后期(672 h)涂层阻挡作用显著减小,孔隙电阻急剧下降(等效电路见图 5(c))。因此, Zn 涂层不断自发生成的腐蚀产物成为其耐蚀性的关键因素。

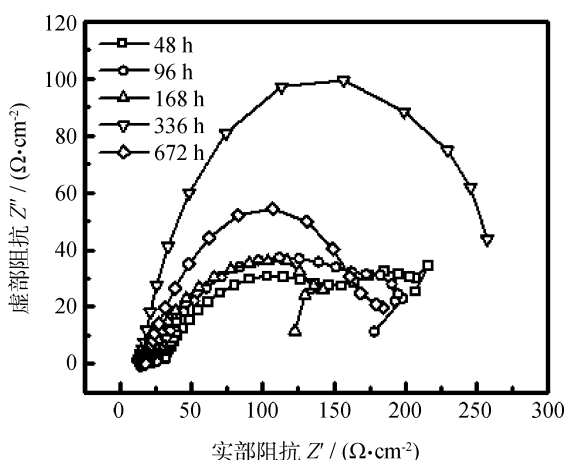


图 4 纯 Zn 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的交流阻抗频谱图

Fig. 4 Experimental impedance spectra of pure Zn coatings after various immersion times in 3.5% NaCl solution

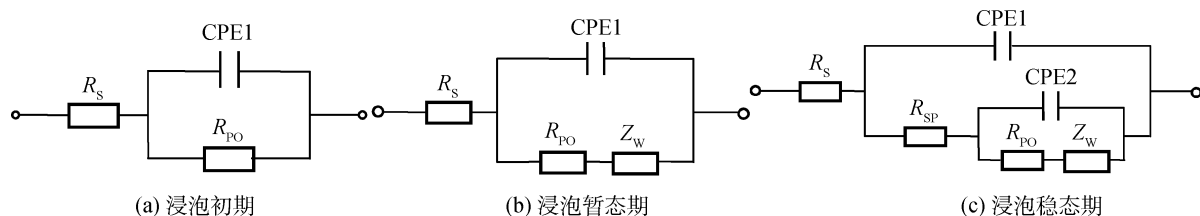


图 5 纯 Zn 金属涂层不同浸泡阶段对应的等效电路

Fig. 5 Electrical equivalent circuits for pure Zn coatings at different immersion times (a) the early stage of immersion time (b) transient state stage of immersion time (c) steady state stage of immersion time

纯 Al 涂层在腐蚀溶液中不同浸泡时间的交流阻抗频谱图如图 6 所示,纯 Al 涂层不同阶段对应的等效电路见图 7,其中 R_{ol} 对应于涂层外表面存在氧化膜引起的阻抗。如图 6 所示,纯 Al

涂层的阻抗频谱曲线在中低频区域及低频区曲线十分紊乱,因为低频容抗弧表明了涂层/基体界面的电荷转移行为,在低频区主要是测高阻抗体系,电阻越大,电流信号越弱,抗干扰能力越

低。纯 Al 涂层的孔隙电阻值比纯 Zn 涂层孔隙电阻大两个数量级,耐蚀性更优越。浸泡初期(48 h),纯 Al 涂层处于钝化状态,氧化物保护膜提高了涂层的耐蚀性。96 h 之后孔隙电阻下降(等效电路见图 7(a)),氧化物保护膜阻隔能力下降,纯 Al 涂层逐渐被侵蚀,腐蚀溶液透过涂层孔隙渗透到涂层/钢基体界面。浸泡后期(168 h),容抗半径又开始增大(等效电路见图 7(b)),这是由于 Al 水化反应生成的水化产物膜起到了屏蔽腐蚀介质的作用。因此,表面保护膜的生成是纯 Al 涂层的耐蚀性高的主导因素。

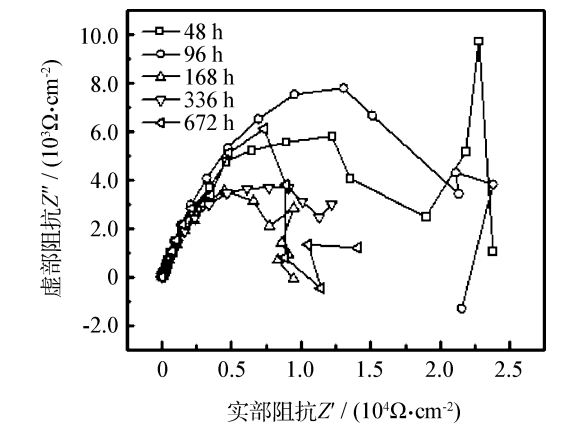


图 6 纯 Al 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的交流阻抗频谱图

Fig. 6 Experimental impedance spectra of pure Al coatings after various immersion times in 3.5% NaCl solution

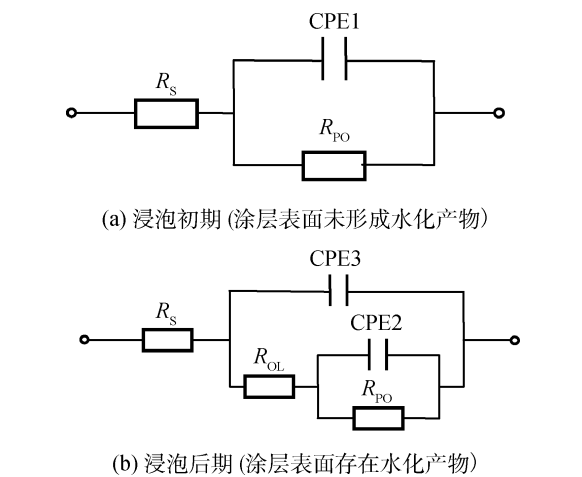


图 7 纯 Al 金属涂层不同浸泡阶段对应等效电路

Fig. 7 Electrical equivalent circuits for pure Al coatings at different immersion times (a) the early stage of immersion time (without hydration productions) (b) the late stage of immersion time (with hydration productions)

Zn-55% Al 伪合金涂层在腐蚀溶液中不同浸泡时间的交流阻抗频谱图如图 8 所示,涂层对应的模拟电路见图 9。由图 8 可见,浸泡初期(48 h)只有一个时间常数,这是由于涂层含 Al,其氧化物钝化膜可以起到一定的屏蔽作用(等效电路见图 9(a));96 h 后阻抗谱呈现两个时间常数,涂层的孔隙电阻下降,表明腐蚀溶液渗透到涂层与钢基体的界面,涂层的保护作用减弱(等效电路见图 9(b)),孔隙电阻值先增加后减小。与纯 Zn 涂层不同的是,当浸泡 672 h 时,孔隙电阻值又增加(等效电路见图 9(b))。这是由于涂层在 Zn、Al 共同作用下,Zn 腐蚀产物和 Al 的水化产物膜在涂层孔隙及涂层表面堆积。又由于 Zn-55% Al 伪合金涂层的特殊网状硬构架结构,使得产物更易在孔隙中堆积堵塞。因此,Zn-55% Al 伪合金涂层的耐蚀性由腐蚀产物和表面保护膜的生成共同作用。

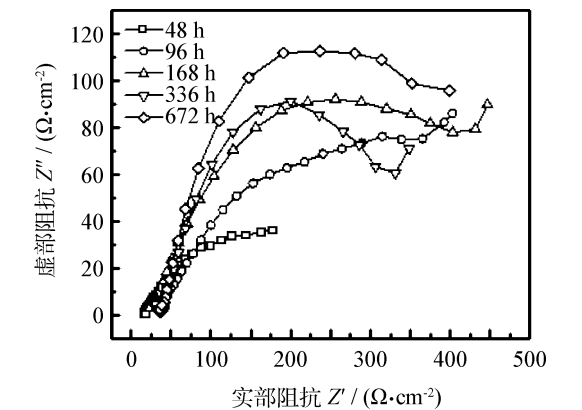
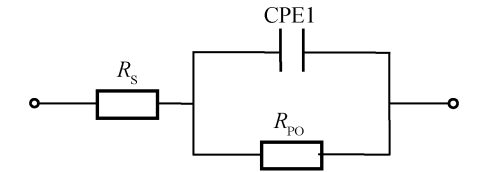


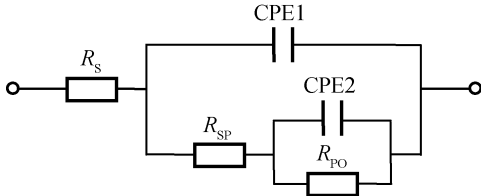
图 8 Zn-55% Al 伪合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗频谱图

Fig. 8 Experimental impedance spectra of Zn-55% Al pseudo alloy coatings after various immersion times in 3.5% NaCl solution

基于 3 种涂层试样不同浸泡阶段的等效电路,对交流阻抗谱的结果进行了拟合,可得到各涂层孔隙电阻值如表 2 所示。由表可见,纯 Al 涂层的孔隙电阻值远大于其它涂层,而 Zn-55% Al 伪合金涂层的孔隙电阻值又略大于 Zn 涂层的孔隙电阻值。由此可知,Zn-55% Al 伪合金涂层在模拟静态海水中具有良好的耐蚀性,尤其是抗点蚀能力优于纯 Al 涂层,抑制快速局部破坏。由于兼有纯 Zn、纯 Al 涂层的特点,在腐蚀环境下,即使防腐涂层遭到局部破损,周边的喷涂层



(a) 浸泡初期(涂层表面存在保护膜)



(b) 浸泡后期(腐蚀产物与保护膜共同作用)

图 9 Zn-55% Al 伪合金涂层不同浸泡阶段对应等效电路
Fig. 9 Electrical equivalent circuits for Zn-55% Al pseudo-alloy coatings at different immersion times (a) the early stage of immersion time (with protective coatings) (b) the late stage of immersion time (protective coatings combine with corrosion productions)

仍具有牺牲阳极保护钢铁基体的作用。此外, 锌铝伪合金的制备工艺简单、成本低, 并能有效解决 Al 超过 15% 时合金拉丝困难的问题, 便于施工与推广。故作 Zn-55% Al 伪合金涂层更适用于实际工况中的应用。

表 2 纯 Zn, 纯 Al 及 Zn-55% Al 伪合金涂层模拟等效电路的涂层孔隙电阻 R_{po} (Ω)

Table 2 R_{po} of electrical equivalent circuit for pure Zn, pure Al and Zn-55% Al pseudo alloy coatings (Ω)

浸泡时间/h	Zn- R_{po}	Al- $R_{po}/10^4$	Zn-55% Al- R_{po}
48	149.6	2.210	384.7
96	174.3	2.717	535.6
168	144.5	1.078	503.0
336	302.0	1.477	371.3
672	185.6	1.903	420.4

3 结 论

(1) 在模拟海水腐蚀介质中, 纯 Zn 涂层能为钢基体提供较好的电化学阴极保护作用, 但涂层的腐蚀电流密度最大, 孔隙电阻最小, 产物疏松多孔隙, 对腐蚀介质的抗渗作用较弱, 耐久性欠佳。

(2) 纯 Al 涂层的腐蚀电位最高、孔隙电阻比纯 Zn、Al 涂层大两个数量级, 对腐蚀介质的抗渗作用较强, 但不能向基体提供阴极保护, 腐蚀后期涂层易产生点蚀。

(3) Zn-55% Al 伪合金涂层兼有牺牲阳极阴极保护作用和保护膜抗渗屏蔽作用, 且抗点蚀能力优于纯 Al 涂层。作为海工钢质结构件的防护涂层材料, 比其它两种涂层更具优势。

参考文献

[1] 陆柱. 可持续发展战略与腐蚀防护技术 [J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(2): 51-54.

[2] Dafydd H, Worsley D A, McMurray H N. The kinetics and mechanism of cathodic oxygen reduction on zinc and zinc-aluminium alloy galvanized coatings [J]. Corrosion Science, 2005, 47(12): 3006-3018.

[3] Sere P R, Zapponi M, Elsner C I. Comparative corrosion behaviour of 55 aluminium alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates [J]. Corrosion Science, 1998, (10): 1711-1723.

[4] 李言涛, 侯保荣. 海洋环境下热喷涂锌、铝及其合金涂层防腐蚀机理研究概况 [J]. 材料保护, 2005, 38(9): 30-34.

[5] 李秉忠, 王昌辉, 董志红, 等. 电弧喷涂 Zn/Al 伪合金涂层耐蚀性能研究 [J]. 材料保护, 2008, 41(4): 31-32.

[6] 陈国虞, 张政权. 海洋钢结构喷涂锌铝伪合金长效防腐体系 [J]. 中国海洋平台, 2009, 24(5): 47-52.

[7] 张中礼, 耿维生, 刘爱华, 等. 电弧喷涂耐蚀锌-铝伪合金涂层 [J]. 中国表面工程, 1992, (3): 6-9.

[8] 陈长江, 李秉忠. 电弧喷涂 Zn-Al 伪合金涂层电化学腐蚀性能研究 [J]. 船海工程, 2009, 38(6): 102-104.

[9] 刘燕, 朱子新, 陈永雄, 等. 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): 23-25, 30.

[10] 蔡超. 纯铝在中性 NaCl 溶液中的腐蚀研究 [D]. 宁夏大学, 2005.

[11] 潘应君, 张恒, 黄宁, 等. 热喷涂 Zn-15% Al 合金的耐蚀性研究 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(12): 526-528.

[12] Panossiana Z, Mariaca L, Morcillo M, et al. Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(2-3): 244-248.

[13] 刘燕, 朱子新, 马洁, 等. 基于电化学阻抗谱的 Zn 及 Zn-Al 涂层的自封闭机理研究 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(2): 27-30.