

## Al 含量对 Zn-Al 合金涂层电化学腐蚀行为的影响 \*

朱子新<sup>1</sup>, 徐滨士<sup>2</sup>, 陈永雄<sup>2</sup>

(1. 空军航空仪器设备计量总站, 北京 100070; 2. 装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

**摘 要:** 采用粉芯丝材和高速电弧喷涂技术制备出 15.9%Al、21.1%Al 和 30.1%Al(质量分数)3 种不同 Al 含量的 Zn-Al 涂层, 使用扫描电镜、能谱仪、X-射线衍射仪等先进手段观察了涂层的组织特征, 并研究了 Al 含量对 Zn-Al 涂层在 5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为的影响。结果表明, 3 种 Zn-Al 涂层的组织结构无明显差异, 都呈现出典型的层状特征, 组织致密, 孔隙率均低于 3%; 3 种涂层与基体的平均拉伸结合强度都大于 11 MPa, 而且随着 Al 含量的增加涂层结合强度略有增加; 随着腐蚀时间的延长, Zn-15.9Al 和 Zn-21.1Al 涂层的自腐蚀电位和腐蚀电流存在波动, 而 Zn-30.1Al 的自腐蚀电位始终正移、腐蚀电流不断降低, 耐腐蚀性能更为优异。

**关键词:** 高速电弧喷涂; 粉芯丝材; Zn-Al 涂层; 电化学腐蚀; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG174.36

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1007-9289(2011)06-0058-04

### Effect of Al Content on Electrochemical Corrosion Behavior of Arc Sprayed Zn-Al Coatings

ZHU Zi-xin<sup>1</sup>, XU Bin-shi<sup>2</sup>, CHEN Yong-xiong<sup>2</sup>

(1. Aviation Equipment Measuring Center, Beijing 100070; 2. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Amored Forces Engineering, Beijing 100072)

**Abstract:** Cored wire and high velocity arc spraying (HVAS) techniques were used to produce Zn-Al composite coatings with different Al contents (15.9%Al, 21.1%Al and 30.1%Al). Characterizations of structure and composition of the coatings were examined with some advantage equipments such as scanning electron microscope(SEM) coupled with energy dispersion spectroscope(EDS), and X-ray diffractometer. The electrochemical corrosion behaviors of the Zn-Al coatings dipped in 5% NaCl solution were also investigated. The results show that there is no obvious difference of the microstructure between the three kinds of Zn-Al coatings. A typical laminar and dense structure was performed for all the coatings, the porosity of which is lower than 3%. The coating/substrate bonding strength is higher than 11 MPa. Moreover, the bonding strength increases slightly with the increase of Al content. As the corrosion time increased, the corrosion electric potential and corrosion current of the Zn-15.9Al and Zn-21.1Al coatings fluctuates to some degree, while for the Zn-30.1Al coating, the corrosion electric potential is keeping increase and the corrosion current is keeping decrease, which manifests a higher electrochemical corrosion resistance is obtained for this coating.

**Key words:** high velocity arc spraying; cored wire; Zn-Al coating; electrochemical corrosion; corrosion resistance

## 0 引 言

在各种自然环境下,海洋环境是最严重的腐蚀环境之一。海洋环境中使用的钢结构(如舰船和海上石油平台的钢结构及甲板、海岸储油罐、港口设施等)的腐蚀问题尤其突出。热喷涂防腐涂层技术的长效优势和降低成本的努力,使其成为海洋环境下钢结构腐蚀防护最具有竞争力

的方法之一,并已经在国内外腐蚀防护领域得到了广泛的应用。国内外防腐实践证明<sup>[1-5]</sup>,采用 Zn-Al 合金防腐涂层是海洋环境下钢结构腐蚀防护的有效方法之一。Zn-Al 涂层既具有 Zn 涂层对钢铁基体有效的阴极保护作用,又因涂层中含有足够的 Al,能够形成完整的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜而耐环境腐蚀,是替代 Zn 和 Al 涂层的极有发展前途的耐蚀金属涂层。但目前有关 Al 含量对电弧喷涂 Zn-Al 涂层耐腐蚀性能影响的报道尚少。文中采用粉芯丝材和高速电弧喷涂技术制备出 3 种不同 Al 含量的 Zn-Al 涂层,并研究了 Al 含量对 Zn-Al 涂层在 5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀

收稿日期: 2011-09-07; 修回日期: 2011-11-11

基金项目: \* 总装维改项目(代号略)

作者简介: 朱子新(1968—),男(满),河北承德人,高级工程师,博士。

行为的影响。

### 1 试验材料及方法

#### 1.1 试验材料

采用  $\Phi 3.0$  mm 的粉芯丝材制备 Zn-Al 涂层。选用纯度大于 99.9% 的 Zn 带作为粉芯丝材的外皮,填充粉末为 Al 粉末和 Zn 粉末。丝材的粉芯填充率约为 24%~27%。粉芯丝材采用多辊连续轧制和多道连续拔丝减径方法制造。基体材料选用厚度为 2.0 mm 正火态的 Q235 钢。喷涂前,试样表面用丙酮清洗,然后用 700  $\mu\text{m}$  (24 目)棕刚玉喷砂对基体表面进行粗化处理。

#### 1.2 涂层制备及表征

使用 HAS01 高速电弧喷涂枪和 CMD AS3000 电弧喷涂系统制备涂层。经过正交试验优化设计的喷涂工艺参数为:电压 30 V,电流 140 A,压缩空气压力 0.65 MPa,喷涂距离 250 mm。涂层厚度为 0.3~0.5 mm。采用 PhilipsXL30 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,TRACOR Northern 型能谱仪(EDAX)分析涂层的化学成分。用 Philips X'Pert MPD 型 X-射线衍射仪(XRD)分析涂层的相组成,衍射条件为  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV 和 20 mA。用胶粘拉伸法测试涂层的结合强度。在 Olympus PMG3 金相显微镜和 ISA4 图象分析系统上测量涂层中的孔隙率。

#### 1.3 电化学试验方法

极化曲线测量采用美国 EG&G 公司生产的 M352 电化学测试系统。采用 CORRVIEW 软件进行数据处理。电解池采用三电极体系,以涂层为工作电极,有效面积为 1  $\text{cm}^2$ ,参比电极选用饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。测量时电位扫描范围选择相对于开路电位的  $\pm 400$  mV,扫描速度为 0.166 mV/s。

### 2 试验结果与分析

#### 2.1 Zn-Al 涂层的组织结构

表 1 显示出 Zn-Al 涂层主要元素质量分数的 EDAX 分析结果。涂层中 Al 的质量分数分别为 15.9%、21.1%和 30.1%。文献[6-7]详细报道了不同 Al 含量的 3 种 Zn-Al 涂层的相组成和组织结构。X-射线衍射分析和涂层横截面的显

微形貌 SEM 观察表明,不同 Al 含量的 3 种 Zn-Al 涂层的相组成和组织结构特征无明显差异。图 1 是 Zn-21.1Al 涂层的 X-射线衍射图谱,图 2 是 Zn-21.1Al 涂层横截面的显微要相是 Zn 和 Al,还有一定的氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及少量的  $\text{ZnO}_2$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 。涂层显示出典型的层状结构特征,组织致密,孔隙率均小于 3%,且无粗大孔隙。图 2 可以清楚地看到层状颗粒及氧化物膜的形态。对

表 1 Zn-Al 涂层成分及结合强度

Table 1 Composition and adhesion strength of the Zn-Al coatings

| 涂层        | 涂层主要元素质量分数/% |      |     | 结合强度/<br>MPa |
|-----------|--------------|------|-----|--------------|
|           | Zn           | Al   | O   |              |
| Zn-Al (1) | 80.3         | 15.9 | 3.9 | 11.3         |
| Zn-Al (2) | 75.3         | 21.1 | 3.7 | 12.2         |
| Zn-Al (3) | 66.6         | 30.1 | 3.3 | 13.6         |

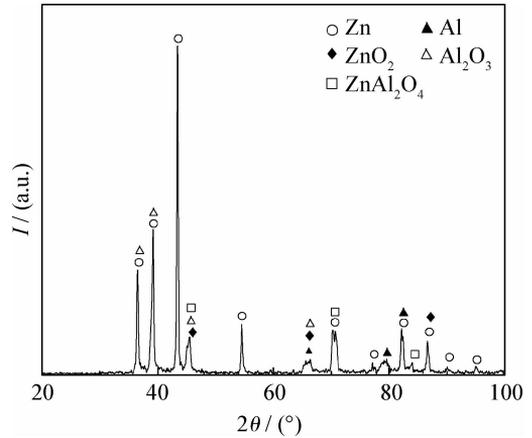


图 1 Zn-21.1Al 涂层的 X-射线衍射图谱

Fig. 1 XRD spectrum of Zn-21.1 Al coating

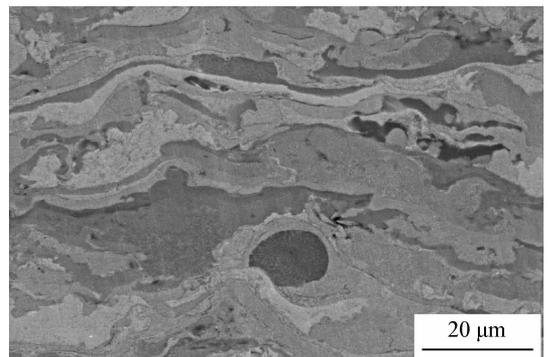


图 2 Zn-21.1Al 涂层横截面组织的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of the cross section of Zn-21.1Al coating

涂层颜色不同的区域能谱分析结果表明<sup>[7]</sup>,颜色最亮的区域 Zn 质量分数最高,颜色最深的区域则是 Al 的高含量(质量分数)区。

## 2.2 Zn-Al 涂层的结合强度

喷涂层的结合强度包括涂层与基材之间的结合强度以及涂层颗粒之间内聚强度,是评价涂层性能的重要指标。从表 1 中的 3 种 Zn-Al 涂层的拉伸结合强度试验结果可以看出,当 Al 含量提高时,结合强度略有增加。

## 2.3 Zn-Al 涂层的电化学腐蚀性能

图 3 示出了 3 种 Zn-Al 涂层在不同浸泡时刻的 Tafel 曲线,表 2 为其对应的电化学参数。

从 Tafel 曲线看出,在 16 h 时涂层的阴极和阳极反应受到抑制,因此  $I_{\text{corr}}$  减小,腐蚀速率降低。一方面是由于 Al 形成钝化膜;另一方面是由于 Zn-Al 涂层的腐蚀产物较为致密,对 Al 钝化膜及孔隙又起到了一定的自封闭作用<sup>[8-9]</sup>。因此,与 Zn 涂层相比,Zn-Al 涂层表现出较强的钝化作用,耐蚀性提高。但 600 h 时 Zn-Al 涂层的  $I_{\text{corr}}$  又略有升高,表明随着腐蚀时间的延长,由于腐蚀产物层仍不够致密,仍然存在  $\text{Cl}^-$  的侵蚀,自封闭作用不彻底。

结合图 3 及表 2 可以看出:0.5 h 时,Zn-21.1Al 及 Zn-30.1Al 涂层均表现出钝化趋势;16 h 时,3 种涂层均出现钝化区域;而 600 h 时,只有 Zn-21.1Al 涂层有钝化现象。且 3 种涂层中只有 Zn-30.1Al 涂层的自腐蚀电位一直正移,腐蚀电流密度一直下降;Zn-21.1Al 涂层自腐蚀电位最终正移且范围较大,并且  $I_{\text{corr}}$  最终减小;Zn-15.9Al 涂层的自腐蚀电位变化不大,最终  $I_{\text{corr}}$  增大。可见,在 600 h 时,3 种涂层中 Zn-30.1Al 较其它 2 种涂层表现出更为优异的耐蚀性能。因此,在文中试验条件下,Zn-Al 系列涂层均能起到长效保护基体的作用,其耐腐蚀性能随着 Al 含量的增加而提高。

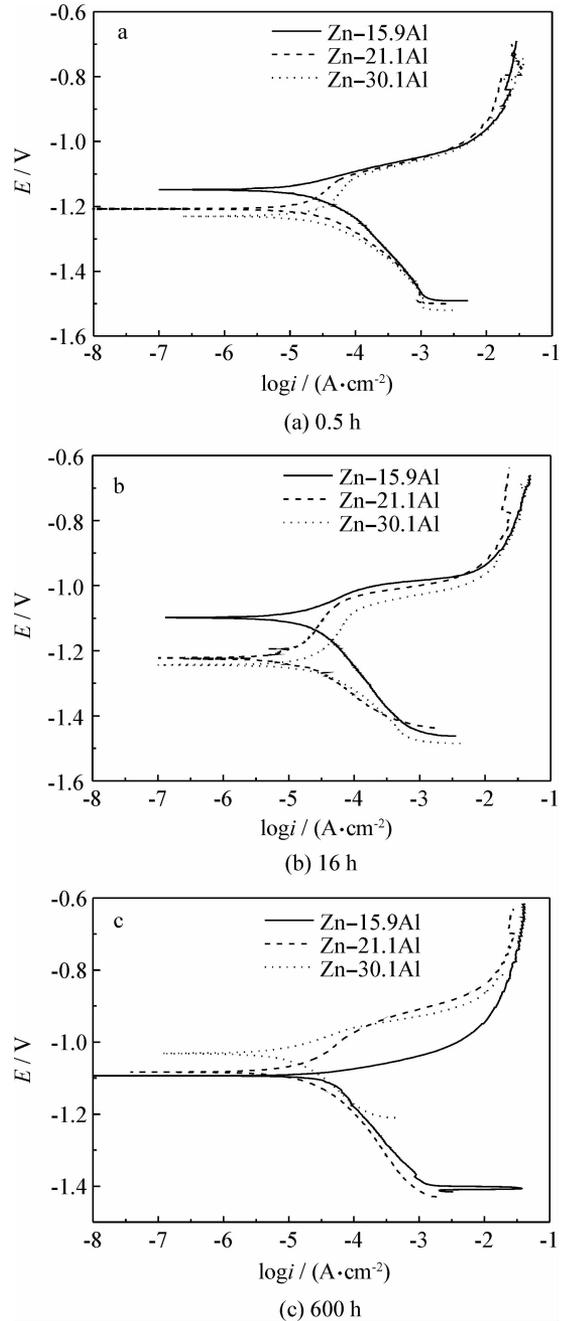


图 3 Zn-Al 涂层在 5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of Zn-Al coatings in 5%NaCl solution after immersion for different time

表 2 Zn-Al 涂层动电位极化相应电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of the Zn-Al coatings in 5%NaCl solution

| 涂 层       | $E_{\text{corr}}/V$<br>(0.5h) | $E_{\text{corr}}/V$<br>(16h) | $E_{\text{corr}}/V$<br>(600h) | $i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$<br>(0.5h) | $i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$<br>(16h) | $i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$<br>(600h) |
|-----------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--|---|--|
| Zn-15.9Al | -1.168                        | -1.098                       | -1.147                        | 17.47  | 13.98   | 18.30  |
| Zn-21.1Al | -1.208                        | -1.212                       | -1.083                        | 17.39  | 11.41   | 13.24  |
| Zn-30.1Al | -1.236                        | -1.217                       | -1.048                        | 16.61  | 15.03   | 14.38  |

### 3 结 论

(1) 采用粉芯丝材和高速电弧喷涂技术制备出了 Al 质量分数分别为 15.9%、21.1% 和 30.1% 的 3 种 Zn-Al 涂层, 该系列涂层都呈现出典型的层状结构特征, 组织致密, 孔隙率均低于 3%, 涂层中主要的富 Al 区和富 Zn 区及少量氧化物组成。

(2) 3 种 Zn-Al 涂层与基体的平均拉伸结合强度大于 11 MPa, 而且, 随着 Al 含量增加涂层结合强度略有增大。

(3) 通过极化曲线试验表明, 3 种涂层浸泡至 16 h 时都表现出钝化现象, 但是只有 Zn-30.1Al 的自腐蚀电位随腐蚀时间的延长始终正移, 腐蚀电流不断降低, Zn-15.9Al 和 Zn-21.1Al 涂层的自腐蚀电位和腐蚀电流存在波动, 说明 Al 含量增加, Zn-Al 涂层耐腐蚀性能更为优异。

### 参 考 文 献

[1] Kuroda S, Takemoto M. Ten year report of thermal sprayed Zn, Al, and Zn-Al coatings exposed to maine corrosion by Japan association of corrosion control [C]. Proceedings of the 15th Int. Thermal Spray Conf., France, 1998, 5: 1017-1024

[2] Hirinobu Nuriya, Tsuguo Suzuki, Kazuo Ishikawa. Corrosion resistance of thermal sprayed film of Zn, Al and Zn-Al alloy against atmosphere corrosion [J]. Material and Environment, 2002, 51(9): 404-

409

[3] 陈永雄, 朱子新, 刘燕, 等. Zn-Al 合金防腐涂层制备技术的研究进展 [J]. 金属热处理, 2004 (12): 45-49

[4] 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.

[5] 潘应君, 张恒, 黄宁. 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.

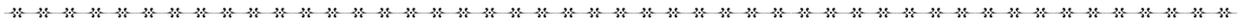
[6] 刘燕. Zn-Al-Mg-RE 粉芯丝材及其涂层自封闭机理的研究 [D]. 装甲兵工程学院, 2005(3).

[7] 朱子新. 高速电弧喷涂技术基础研究 [R]. 北京: 装甲兵工程学院, 2006(8).

[8] Lester T, Kinglerley D J, Harry S J, et al. Thermally sprayed composite coatings for enhanced corrosion protection of steel structures [C]. Proceedings of the 15th Int. Thermal Spray Conf., France, 1998, 5: Proceedings of the 15th Int. Thermal Spray Conf., France, 1998, 5: 49-55.

[9] 刘燕, 朱子新, 马洁, 等. 基于电化学阻抗谱的 Zn-Al 涂层自封闭效果研究 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(2): 27-30

作者地址: 北京市丰台区花乡白盆窑 181 号 100070  
空军航空仪器设备计量总站  
Tel: (010) 6698 9092  
E-mail: zx-zhu@sohu.com



### • 本刊讯 •

### 理 事 长 介 绍

范多旺,男,1955 年 3 月生,兰州交通大学教授、博士生导师。现任国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心主任,兰州大成科技股份有限公司董事长,光电技术与智能控制教育部重点实验室主任,兰州交通大学自动控制研究所所长等职务。现为甘肃省特聘科技专家,教育部“长江学者和创新团队发展计划”创新团队带头人,“全国专业技术人才先进集体”带头人。

主要从事真空镀膜、自动控制、真空光电子成套装备关键技术创新和集成创新、光机电控一体化等方面的研究开发与成果转化和产业化工作。主持承担国家级项目、省部级项目 23 项;以第一完成人申请专利 36 项,其中发明专利 25 项,已获得授权的专利 20 项,其中发明专利 10 项;获得 1 项国家科技进步二等奖,4 项甘肃省科技进步一等奖。其中由范多旺教授主持完成的“超大容积高端汽车灯具真空镀膜装备与工艺研发及产业化”项目在国内市场占有率达 65.9%,获得了 2007 年度国家科技进步二等奖。

范多旺教授荣获全国五一劳动奖章、全国优秀科技工作者、国务院政府特殊津贴专家、中国产学研合作创新奖、铁道部有突出贡献的中青年科技专家、中国科协西部开发突出贡献奖、甘肃省十五期间“十大杰出科技人才”、全国高等学校优秀骨干教师、甘肃省劳动模范、兰州市科技功臣等荣誉称号,所带领的“兰州交通大学绿色镀膜与智能控制研究团队”去年 9 月评为“全国专业人才先进集体”,受到中共中央组织部、中共中央宣传部、国家人力资源和社会保障部、国家科学技术部联合表彰。