

电弧喷涂铝涂层热扩散锌封孔技术^{*}

张体明, 赵卫民, 李景达, 刘东明, 王兴强

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 采用在电弧喷涂铝涂层表面喷涂一层锌然后进行整体热处理的方法, 使低熔点锌扩散渗入铝涂层内部, 达到封闭铝涂层孔隙的目的。采用金相分析、显微硬度分析、直流极化曲线测试以及电子探针分析技术, 研究了不同热扩散处理参数下锌对铝涂层的封闭效果。结果显示, 熔化的锌能够扩散渗入铝涂层的内部, 当保温时间为 30 min 时, 锌的渗入深度可达 150 μm ; 保温时间延长至 60 min 时, 锌的渗入深度达 200 μm 。经锌扩散封孔的铝涂层致密性显著增强, 显微硬度升高, 具有锌铝伪合金的优良性能。

关键词: 电弧喷涂; 铝涂层; 热扩散; 封孔

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)03-0075-06

Zn Diffusion Sealing Technology of Arc Spraying Al Coating

ZHANG Ti-ming, ZHAO Wei-min, LI Jing-da, LIU Dong-ming, WANG Xing-qiang

(School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong)

Abstract: Arc sprayed Al coating, coated with Zn on the surface, was heated at high temperatures, and Zn with a low melting point will diffuse into the porosities of the Al coating. Microhardness measurement, Tafel polarization test, optical microscope(OM) and electron probe micro-analyzer(EPMA) analysis were introduced to investigate the effects of different sealing parameters. The results show that the melted Zn can diffuse into the porosities of the Al coating. The deepness of diffusion for 30 mins and 60 mins are 150 μm and 200 μm respectively, thus increasing the compactness and microhardness, and the resulted coating may have an equivalent property to Zn/Al pseudo alloy.

Key words: arc spraying; Al coating; thermal diffusion; sealing

0 引 言

海洋具有复杂苛刻的腐蚀环境, 传统的各种钢结构存在严重的腐蚀问题, 难以满足几十年的设计寿命要求。电弧喷涂技术在过去几年的海洋腐蚀防护领域得到了广泛的应用^[1], 具有效率高、成本低、喷涂材料范围广、涂层质量可靠、操作方便、适应性强、设备易维护等优点, 现已成为目前最受重视的腐蚀防护措施之一^[2-4]。国内外防腐经验表明, 在海洋结构物表面喷涂铝及其合金涂层可显著提高其耐蚀性能^[5-6]。但喷涂过程中难免会产生氧化物、夹杂、孔隙等各种缺陷, 使涂层

的防护寿命降低^[7]。为此, 国内外多采用封孔处理方式以延长涂层的防护寿命, 其中以有机封孔剂居多^[8], 但存在容易老化、不耐高温以及不能接触有机溶剂等问题。除了采用有机封孔剂外, 还可以通过热扩散重熔以降低涂层孔隙率^[9], 即对成型的涂层重新加热熔化以使涂层更加致密。目前, 重熔处理技术主要有激光重熔、离子束重熔、火焰重熔、钨极氩弧重熔、整体加热和感应重熔等^[10], 但大多集中于耐磨涂层的研究。此外, 在高温条件下铝、锌容易和铁反应生成脆硬的金属间化合物^[11], 反而降低涂层-基体之间的结合强

收稿日期: 2013-02-08; **修回日期:** 2013-05-11; **基金项目:** * 中央高校基本科研业务费专项(11CX06067A); 大学生创新创业训练计划(1111042530)

作者简介: 张体明(1987—), 男(汉), 河北唐山人, 博士生; **研究方向:** 材料失效与表面改性

网络出版日期: 2013-05-17 10:37; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130517.1037.009.html>

引文格式: 张体明, 赵卫民, 李景达, 等. 电弧喷涂铝涂层热扩散锌封孔技术 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(3): 75-80.

度。鉴于此,文中提出了采用表面喷锌的铝涂层,在锌的熔点附近进行整体加热,使锌扩散渗入铝涂层内部的方法,以达到封闭铝涂层孔隙的目的。文中为探索性试验,研究利用热扩散锌封闭铝涂层孔隙的可行性,为后续更高效方法的研究提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

喷涂丝材选用 Φ 2 mm 且纯度不低于 99.7% 的纯铝丝和纯锌丝。基体材料选用 Q235 钢板,尺寸为 50 mm $\times$ 30 mm $\times$ 3 mm,并用 0.5~1.5 mm 的棕刚玉砂进行基体表面的粗化处理。

1.2 涂层制备

按国标“GB/T 9793-1997 金属和其他无机覆盖层热喷涂锌、铝及其合金”要求,采用 CMD-AS1620 型电弧喷涂设备制备表面喷锌铝涂层。表面锌涂层厚度约为 100 μ m,用于封孔深度分析的铝涂层厚度大于 200 μ m,其余铝涂层厚度均为 200 μ m 左右,其它工艺参数如表 1 所示。

表 1 电弧喷涂工艺参数
Table 1 Parameters of arc spraying

Materials	U/V	I/A	Air pressure/	Spraying
			MPa	distance/mm
Al	32	150	0.7	150
Zn	32	80	0.7	160

1.3 试验方法

将涂层表面涂覆水玻璃,减小涂层受热过程中的氧化程度,改善涂层的表面张力,保障成型效果。涂层受热温度选锌熔点附近为 420 $^{\circ}$ C,保温时间分别为 30、60 和 120 min,至规定时间后随炉冷却至室温。截取原始涂层和封孔处理后的涂层制备金相,采用 DM2500M 型共聚焦显微镜对比观察封孔前后涂层的截面形貌,并采用 JXA-8230 型电子探针线扫描分析定量表征高温熔化的锌在铝涂层中的渗入深度。此外,利用 HV-1000A 显微硬度计测试涂层厚度方向的硬度分布,以反映热处理后喷涂颗粒间结合力的强弱及其致密程度的变化情况。最后,对不同热处理参数下的涂层试样进行逐层打磨,观察涂层表面形貌变化并进行极化曲线测试,设备为美国 Perkin-Elmer 公司生产的 M398 电化学综合测试系统,电

解池采用三电极体系,以涂层为工作电极,参比电极选用饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,介质为 3.5%NaCl 溶液。扫描电位范围相对于开路电位为 $\pm$ 250 mV,扫描速度为 0.166 mV/s。通过上述方法,联合表征不同热处理条件下锌对铝涂层封闭效果的影响,确定可行的封孔工艺参数。

2 试验结果与分析

2.1 涂层截面组织形貌

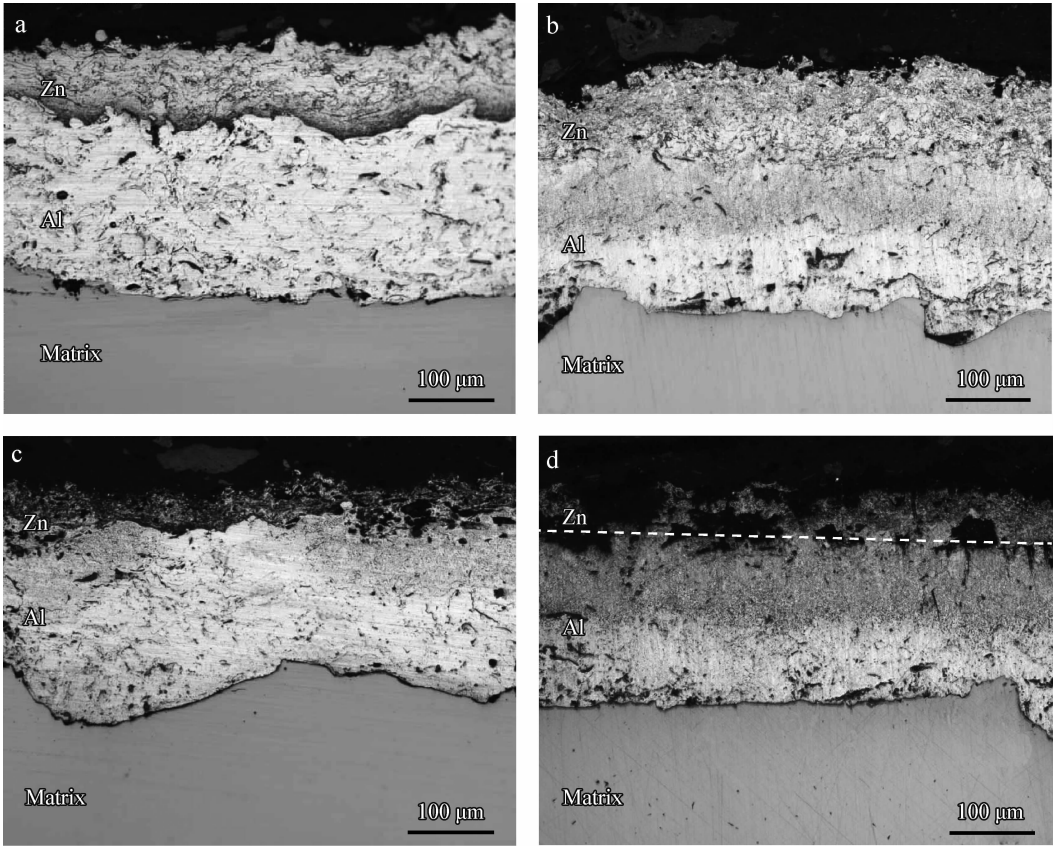
图 1 为涂层截面的组织形貌。其中图 1(a)为原始形貌,可以看出,Al、Zn 涂层颗粒之间咬合紧密,呈堆叠状,但尚有部分孔隙和夹杂物存在,且 Zn 涂层和 Al 涂层之间存在明显的界面。图 1(b)为 420 $^{\circ}$ C 加热温度下保温 30 min 后得到的涂层截面形貌,由于表层 Zn 受热熔化并扩散渗入 Al 涂层孔隙内部,冷却后 Zn、Al 涂层之间的界面不再如原始形貌明显,并且部分 Al 涂层由于熔化 Zn 的渗入、封闭作用由原来的白亮色变为灰色,较原始组织致密。当保温时间延长至 60 min 时,如图 1(c)所示,Al 涂层中渗入的 Zn 含量增加,涂层变得更加致密,而表层剩余的 Zn 含量较保温 30 min 条件下明显减少,且发生一定程度的氧化(水玻璃的保护作用有限)。随着保温时间延长至 120 min 后,铝涂层表面发生一定程度的氧化,并且在 Zn、Al 涂层界面,即图 1(d)虚线位置附近出现一些孔洞。分析认为,在较高温度且保温时间过长的情况下,水玻璃对涂层的保护效果下降,使涂层表面发生一定程度的氧化。此外,由于 Zn 在 Al 中的扩散速度大于 Al 在 Zn 中的扩散速度,在较长的保温时间下,柯肯达尔效应愈加明显^[12],因此在 Zn、Al 涂层界面间产生孔洞。

2.2 铝涂层封孔深度

当加热温度为 420 $^{\circ}$ C,保温时间为 120 min 时,涂层损耗严重,成型质量较差;并且一旦 Zn 与钢基体接触时,可能会生成脆硬的 Zn-Fe 金属间化合物^[13]。为此,选择 30 min 和 60 min 两种保温时间下的厚涂层试样进行电子探针线扫描分析,以定量分析 Al 涂层的封孔深度,测试结果如图 2 所示。图 2(a)为保温时间 30 min 时测得的结果,按照图中黑线所示方向扫描,得到 Al 和 Zn 元素分布曲线。Al 涂层的原始厚度为 280 μ m,对应元素分布曲线的 130~410 μ m 位置,热处理后检测到有 Al 扩散渗入 Zn 涂层当中,如图 2(a)

中标识“Al→Zn”的区域,但扩散含量较少。相比而言,Zn 在 Al 涂层中的扩散则更为明显,在元素分布曲线的 260~410 μm 处均检测到有 Zn 分

布,其渗透深度可达 150 μm 。随着保温时间延长至 60 min,根据图 2(b)判断,Zn 在 Al 涂层中的扩散渗透深度可达 200 μm 。



(a) Original (b) 420 °C, 30 min (c) 420 °C, 60 min (d) 420 °C, 120 min

图 1 不同条件下涂层的截面组织形貌

Fig. 1 Microstructure of the cross section of the coatings in different times

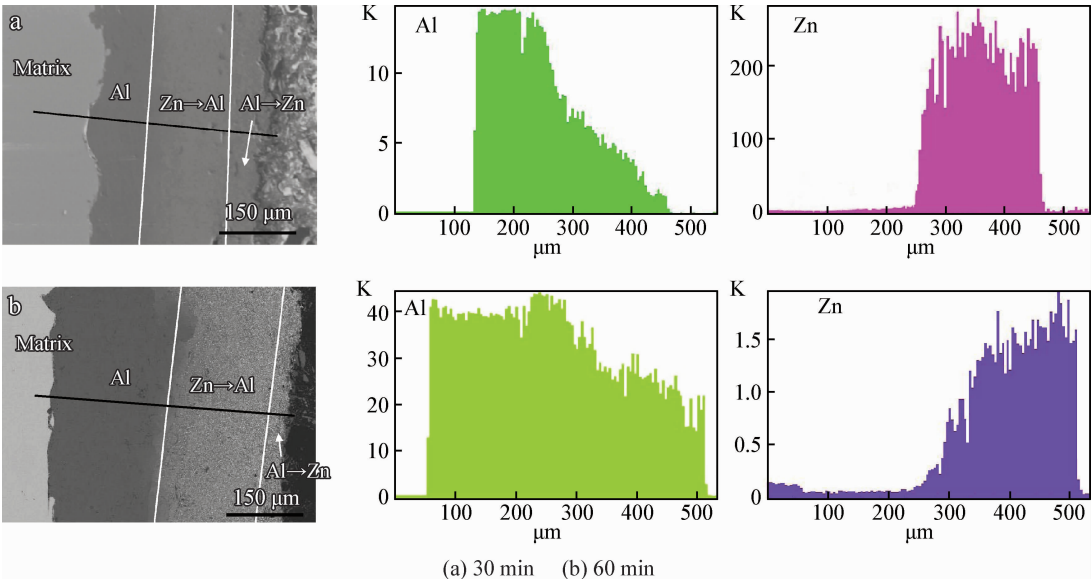


图 2 涂层截面 EPMA 线扫描分析

Fig. 2 EPMA analysis of the coating cross section

2.3 显微硬度

图 3 为 3 种热处理条件下沿涂层厚度方向的显微硬度分布情况。当加热温度为 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 30 min 时, 表层 Zn 的显微硬度约为 $50\sim 55\text{ HV}$, 而原始 Zn 涂层的显微硬度仅为 $25\sim 30\text{ HV}$ 。分析认为, 这主要是由于在 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下涂层表面 Zn 发生熔化, 冷却重新凝固后致密性有所增加。由于 Al 在 Zn 中的扩散比较微弱, 对表面 Zn 涂层显微硬度的提高作用并不明显。有文献表明, Zn 在 Al 中的扩散激活能约为 127.4 kJ/mol , 而 Al 的自扩散激活能约为 144.4 kJ/mol ^[14], 并且当加热温度低于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Al 原子的扩散系数很小^[15], 扩散过程较弱。相比之下, 熔化状态下的 Zn 在 Al 涂层中的扩散则容易的多。因此, 在 Al 涂层一侧, 由于 Zn 的扩散渗入, Al 涂层的显微硬度由未处理状态下的 $30\sim 40\text{ HV}$ 上升至 70 HV 左右, 硬度值有了明显增加, 表明 Al 涂层致密性提高。在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 处, 涂层显微硬度值在 55 HV 左右, 仍高于 Al 涂层的原始硬度值, 说明仍然有 Zn 扩散至该位置, 而 Zn 的含量较表层位置有所降低。在 $125\text{ }\mu\text{m}$ 处, 随着 Zn 含量的进一步降低, 对 Al 涂层的致密化作用不大, 显微硬度降至 Al 涂层的原始硬度值。随着保温时间延长至 60 min , Zn 的扩散渗入程度增加, 在 $125\text{ }\mu\text{m}$ 处, 涂层仍然具有较高的显微硬度。当保温时间延长至 120 min 时, 结合图 1(d) 涂层截面组织形貌分析可知, 由于涂层表面氧化程度加剧及 Zn、Al 扩散速度差异产生的界面孔隙, 致使涂层表面显微硬度并不高。此外, 保温 60 min 的条件下表面的锌涂层基本已经耗尽, 即使保温时间延长, 也难以继

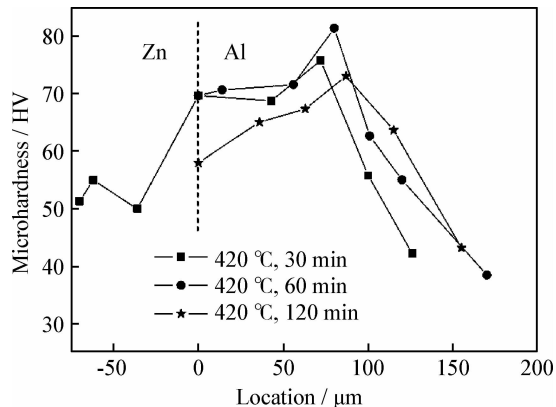


图 3 涂层显微硬度沿涂层厚度方向的分布

Fig. 3 Distribution of microhardness of the coatings along the thickness direction

续为铝涂层内部提供扩散锌, 因此与保温 60 min 条件下相比, 涂层内部的显微硬度提高并不明显。

2.4 涂层的电化学腐蚀特性

通过表面打磨逐渐减小涂层的厚度, 得到如图 4 所示 3 种热处理参数下的涂层不同厚度处的表面形貌。图 5 为对应的涂层极化曲线, 相应的电化学参数如表 2 所示。

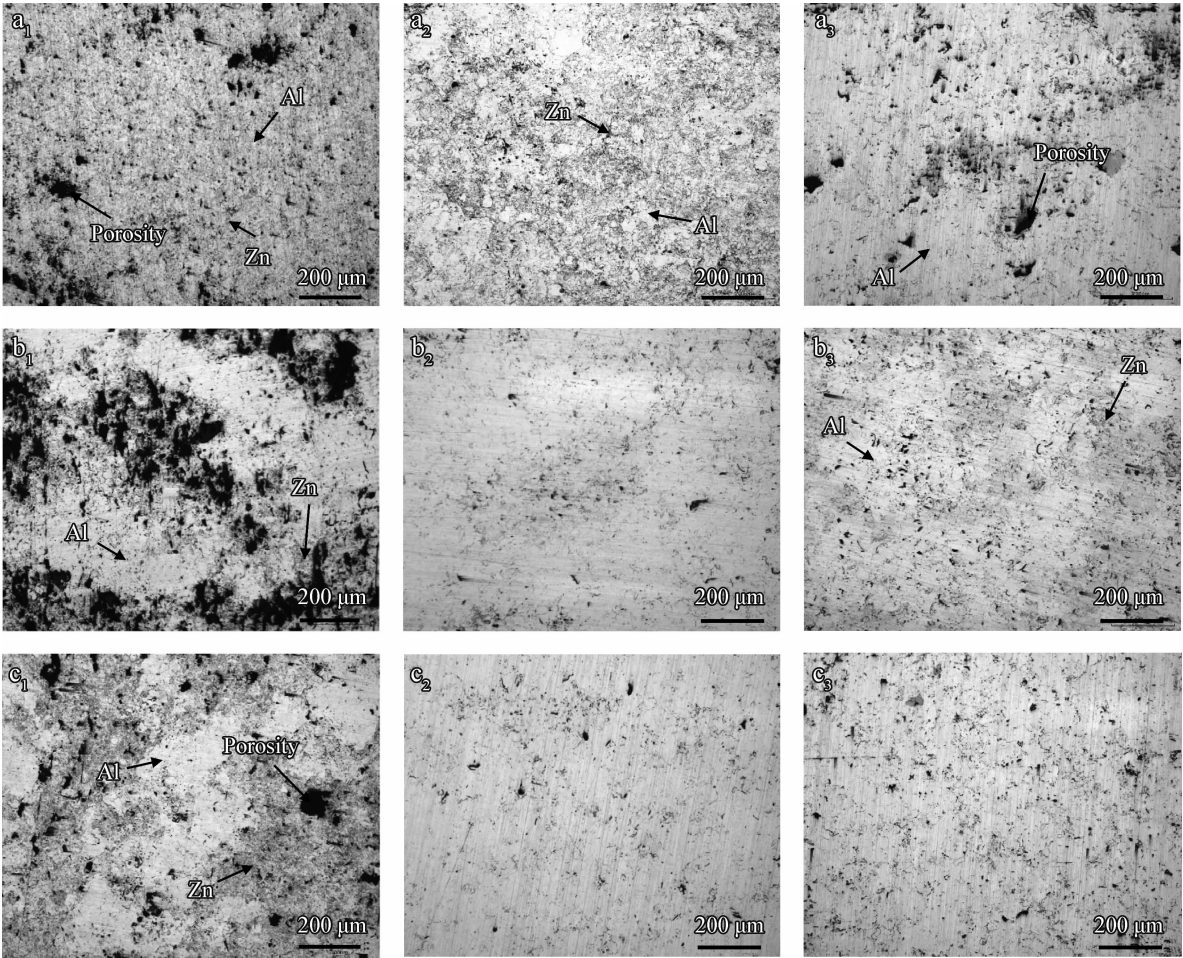
从图 4(a)中可以看出, 当涂层厚度为 $250\text{ }\mu\text{m}$ 时, 涂层表面以灰色的 Zn 为主, 并含有少量的白色 Al 相, 电化学参数主要反应了 Zn 的腐蚀行为。在 $180\text{ }\mu\text{m}$ 处, 灰色的 Zn 相弥散分布于 Al 涂层中, 涂层致密性良好。此外, Al 使得涂层的自腐蚀电位较 $250\text{ }\mu\text{m}$ 厚度处高, 腐蚀电流密度下降, 具有锌铝伪合金的优良性能。而当涂层减薄至 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下时, Al 涂层中已无 Zn 扩散渗入, 同时由于涂层较薄, 钢基体对涂层腐蚀行为的影响开始增加。特别是当涂层减薄至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下时, 局部钢基体暴露于腐蚀介质中, 电偶电流作用增强, 腐蚀速度大大增加。其余两种热处理参数下的涂层自腐蚀电位也表现出了随着涂层减薄而不断升高的趋势, 而腐蚀电流密度同样具有“高-低-高”的规律性。此外, 在涂层成型质量方面, 通过对比图 4(a)和图 4(b)观察发现, 由于保温时间延长, Al 涂层中扩散渗入的 Zn 含量增加, 成型质量更优, 例如在 $128\text{ }\mu\text{m}$ 处, Zn 和 Al 的分布更加均匀, 涂层整体呈浅灰色致密状。

2.5 铝涂层封孔效果综合分析

根据上述试验结果, 在 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加热温度下, 当保温时间为 30 min 时, Zn 涂层熔化后扩散渗入 Al 涂层的深度可达 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。表面的 Zn 熔化并重新凝固后致密性也得到了改善, 显微硬度值有明显提高, 能够起到隔离腐蚀介质的作用。由于 Zn 涂层中扩散进入的 Al 含量极少, 电化学参数主要反映了 Zn 的腐蚀行为, 即具有较低的自腐蚀电位以及较大的腐蚀速度, 因此表面 Zn 涂层的腐蚀速度相对较快。经过 Zn 的扩散渗透作用后, Al 涂层表面处的致密性有了显著提高, 显微硬度值由最初的 $30\sim 40\text{ HV}$ 上升至 70 HV 左右。电化学测试结果(表 2)也表明, 经熔化 Zn 扩散封孔的 Al 涂层腐蚀速度较表面的 Zn 涂层小得多, 具有锌铝伪合金的良好性能。根据扩散理论可知, 渗入 Al 涂层中的 Zn 并非均匀分布, 而是沿 Al 涂层的厚度方向不断降低, 这一结论通过涂层

厚度方向的表面形貌变化得到了很好的体现,即随着涂层的不断减薄,灰色的 Zn 相含量逐渐减少,其对 Al 涂层的封闭作用也逐渐减小。例如,在

125 μm 处(图 2(a)),经 EPMA 线扫描分析可知该处有 Zn 扩散渗入,但显微硬度值与原始状态的 Al 涂层相当,Al 涂层的致密化程度并不高。



(a₁) 30 min, 250 μm (a₂) 30 min, 180 μm (a₃) 30 min, 30 μm
(b₁) 60 min, 200 μm (b₂) 60 min, 128 μm (b₃) 60 min, 50 μm
(c₁) 120 min, 200 μm (c₂) 120 min, 100 μm (c₃) 120 min, 35 μm

图 4 不同保温时间下涂层不同厚度处的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of the coatings under different thickness in different time

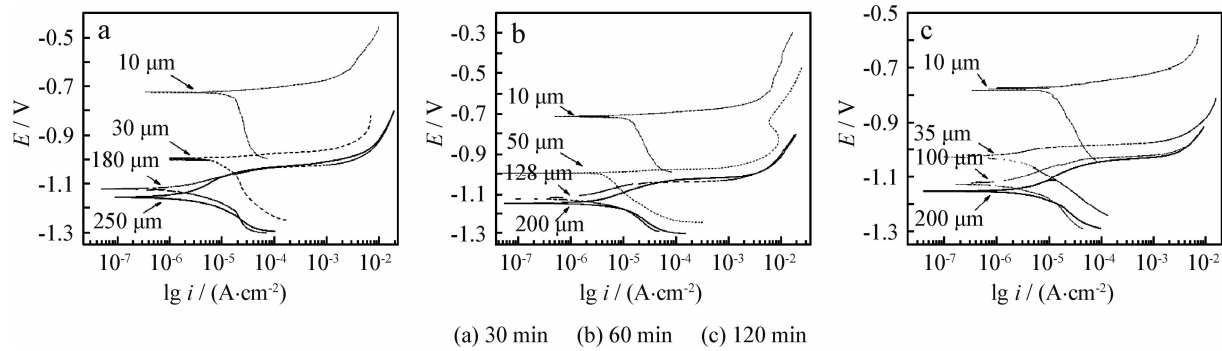


图 5 不同热处理参数下涂层的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of the coatings under different treatment parameters

表 2 涂层电化学测试参数

Table 2 Electrochemical parameters of the coatings

Parameters	Thickness/ μm	$E_{\text{corr.}}$ / (V vs. SCE)	$i_{\text{corr.}}$ / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
420 ℃ 30 min	250	-1.150	2.805
	180	-1.122	1.126
	30	-0.997	8.917
	<10	-0.718	18.850
420 ℃ 60 min	200	-1.144	2.401
	128	-1.119	1.594
	50	-1.000	4.513
	<10	-0.717	10.340
420 ℃ 120 min	200	-1.153	3.441
	100	-1.125	2.762
	35	-1.025	3.839
	<10	-0.786	12.240

当保温时间延长至 60 min 时,渗入的 Zn 含量明显增加,经 EPMA 线扫描分析测试(图 2(b))可知,熔化的 Zn 可渗入 Al 涂层 200 μm 。相应的电化学行为和组织形貌变化趋势与保温 30 min 时所得结果相似。由于扩散消耗的 Zn 增加,使得试样表面剩余 Zn 含量较少,并且由于长时间的加热发生一定程度的氧化,但经该条件热处理所得涂层稍加打磨即可得到致密的“锌铝伪合金涂层”,具有最佳的实用性。

随着保温时间的继续延长,涂层高温氧化损耗加剧,且由于 Al、Zn 扩散速度的差异导致界面孔隙的产生,涂层成型质量较差。

3 结 论

(1) 当保温时间不超过 60 min 时,表层熔化的 Zn 能够扩散渗入 Al 涂层的孔隙中,具有良好的致密性;而当保温时间达到 120 min 时,涂层损耗加剧,成型质量下降。

(2) 扩散渗入 Al 涂层中的 Zn 含量沿涂层厚度方向逐渐减少,在原始铝涂层表面可以获得良好的“锌铝伪合金涂层”,而在基体附近 Zn 含量较少,能够防止高温作用下生成脆硬的 Zn-Fe 金属间化合物。

(3) 采用热扩散 Zn 封闭 Al 涂层技术是可行

的,但应针对具体的钢结构、涂层厚度和所用热源进行工艺参数的优化。

参考文献

[1] 朱子新,徐滨士,陈永雄. Al 含量对 Zn-Al 合金涂层电化学腐蚀行为的影响 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 58-61.

[2] 徐滨士,刘世参. 表面工程新技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 85-87.

[3] 张舞文,马爱斌,江静华,等. 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 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 59-64.

[4] 楼森,芦玉峰,刘振兴,等. 电弧喷涂工艺参数对 Zn-Al 合金涂层性能的影响 [J]. 金属热处理, 2011, 36(9): 34-37.

[5] Kuroda S, Kawakita J, Takemoto M. An 18-year exposure test of thermal-sprayed Zn, Al, and Zn-Al coatings in marine environment [J]. Corrosion, 2006, 62(7): 635-647.

[6] 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.

[7] Brito V R S Sá, Bastos I N, Costa H R M. Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel [J]. Materials and Design, 2012, 41: 282-288.

[8] Tao Qing, Sui Yanwei, Sun Zhi, et al. Investigation on the permeability of electric arc spraying sealing coat with nano-sized TiO_2 , SiO_2 of steel structures [J]. Advanced Materials, 2011, 239-242: 343-346.

[9] 刘美淋,孙宏飞,于惠博,等. 降低热喷涂涂层孔隙率的方法 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 171-173.

[10] 何科杉,程西云,黄钰. 激光重熔热喷涂涂层研究进展 [J]. 热加工工艺, 2013, 42(4): 149-151.

[11] 高伟,杜喜军,赵振云. 重熔对电弧喷涂锌铝伪合金涂层性能的影响 [J]. 石油机械, 2011, 39(3): 19-21.

[12] 韩彬,邹增大,李世春,等. 粉末冶金锌铝合金的扩散行为 [J]. 材料科学与工艺, 2004, 12(5): 476-478.

[13] 吴铭方,司乃潮,王敬,等. 铁/铝扩散偶界面反应层生长机理分析 [J]. 焊接学报, 2011, 32(5): 29-32.

[14] 李智,苏旭平,贺跃辉,等. Zn/Fe 及 Zn/Fe-Si 固态扩散偶中金属间化合物的生长 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1639-44.

[15] Cui Y W, Oikawa K, Kainuma R, et al. Study of diffusion mobility of Al-Zn solid solution [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2006, 27(4): 333-342.

作者地址: 青岛经济技术开发区长江西路 66 号 266580
中国石油大学(华东)机电工程院
Tel: (0532) 8698 3503-8506
E-mail: timingzhang1987@163.com