doi：10.11933/j.issn.1007-9289.2014.06.006

电弧喷涂 Al-Zn-Si-RE 合金涂层与 Al-Zn 伪合金涂层的耐蚀性能对比 *

王 珂，缪 强，梁文萍，蒋 穹，刘志梅
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 211106）

摘 要： 为研究 Al-Zn-Si-RE 合金涂层和相同 Al 含量的 Al-Zn 伪合金涂层耐蚀性能的不同，采用电弧喷涂技术在 Q235 钢表面制备了此两种合金涂层。通过盐水全浸实验和电化学测试技术对比研究了两种涂层的耐腐蚀性能，并将两种涂层的极化曲线与纯 Zn、纯 Al、Zn-15Al 合金涂层进行了对比分析。使用扫描电镜、金相显微镜和 X-射线衍射仪等手段测试分析了两种合金涂层腐蚀前后的微观组织形貌和相组成。结果表明，Al-Zn-Si-RE 合金涂层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 −0.995 V 和 3.319×10^{-6} A/cm^2，腐蚀电位更正，腐蚀电流密度更低，耐蚀性更好，原因可能是致密的腐蚀产物膜抑制了腐蚀作用；Al-Zn-Si-RE 合金涂层与伪合金涂层微观组织成分和相结构的不同引起腐蚀行为的差异，且 Al-Zn-Si-RE 合金涂层表现出更好的耐盐水腐蚀性能；稀土元素的存在有利于提高 Al-Zn-Si-RE 合金涂层的耐蚀性。

关键词： 电化学；Al-Zn-Si-RE 合金；耐蚀性；Al-Zn 伪合金
中图分类号： TG174.442 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-9289(2014)06-0058-09

Comparison of the Corrosion Resistance of Al-Zn-Si-RE and Al-Zn Pseudo-alloy Coatings by Arc Spraying

WANG Ke, MIAO Qiang, LIANG Wen-ping, JIANG Qiong, LIU Zhi-mei
(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106)

Abstract: Al-Zn-Si-RE coating and Al-Zn pseudo-alloy coating with the same Al content were deposited on mild steel by arc spraying to investigate their corrosion. The corrosion resistance of the two coatings was evaluated by comparing electrochemical measurement technique and being immersed in NaCl solution. Tafel curves of pure Zn, pure Al, and Zn-15Al coatings and the two coatings were analyzed comparatively. X-ray diffraction technique (XRD), optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM) were used to study the microstructure and the composition of the corrosion products. Electrochemical measurement was carried out by Tafel and EIS. The results show that the ecorr and the corrosion current density of Al-Zn-Si-RE coating are −0.995 V and 3.319×10^{-6} A/cm^2, Al-Zn-Si-RE coating has relatively higher ecorr, lower corrosion rate and better corrosion resistance, and the reason is that dense corrosion products restrain the corrosion. Different corrosion behaviors of Al-Zn-Si-RE and Al-Zn pseudo-alloy coating are due to the difference of their microstructure and phase structure. Al-Zn-Si-RE coating has better corrosion resistance of NaCl solution. RE in Al-Zn-Si-RE coating is in favor of improving the corrosion resistance of the coating.

Key words: electrochemical; Al-Zn-Si-RE alloy; corrosion resistance; Al-Zn pseudo-alloy

收稿日期： 2014-06-17；**修回日期：** 2014-09-29；**基金项目：** *江苏省科技成果转化专项基金(BA2011029)；江苏省普通高校研究生科研创新计划(CXLX12-0149)

作者简介： 王珂(1990−)，女(汉)，安徽淮北人，硕士生；**研究方向：** 金属表面处理

网络出版日期： 2014-11-26 08：09；**网络出版地址：** http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20141205.1507.025.html
引文格式： 王珂，缪强，梁文萍，等. 电弧喷涂 Al-Zn-Si-RE 合金涂层与 Al-Zn 伪合金涂层的耐蚀性能对比 [J]. 中国表面工程，2014，27(6)：58-66.

0　引　言

电弧喷涂锌、铝涂层是应用于海上钢结构件的最早且最多的防腐蚀工艺[1]。国内外大量研究和应用实践表明，高铝锌铝合金涂层既有铝涂层的耐蚀性能和抗高温氧化性能，又有锌涂层的阴极保护能力，是一种性能优越的长效防护涂层[2]。印度腐蚀科学与技术协会研制的电弧喷涂高铝 Al-Zn 伪合金涂层耐蚀性良好，但涂层的成分在局部区域变化不定，从而一定程度上影响了涂层的性能[3]。但高铝 Al-Zn 合金硬且脆，难以制成丝材，所以限制了其应用。进一步的试验研究发现，RE 能细化涂层的微观结构，减小喷涂层的孔隙率，在 Zn-Al 合金中加入少量的 RE 能提高涂层的抗腐蚀性能[4-5]。热浸镀 55%Al-Zn-1.6%Si-RE 合金镀层既具有镀铝板的耐蚀性能和抗高温氧化性能，又具有镀锌板的阴极保护能力，张洪斌、黄永昌等人通过盐雾试验、曝气试验、浸泡试验、缝隙腐蚀试验和电化学技术对该镀层的耐蚀性能进行了研究，结果表明，在多种不同的腐蚀环境中，55%Al-Zn-1.6%Si-RE 合金镀层耐蚀性比锌镀层高 2～3 倍，且其耐缝隙腐蚀性能优于铝镀层与 Al-1.6 %Si 镀层[6-7]，在氨水中对钢材基体有良好的电化学保护作用[8]。但热浸镀工艺因温度过高易引起工件变形、污染严重等缺点限制了它的应用，若将相同成分的合金制备成喷涂丝材，采用喷涂工艺可沉积厚涂层，且成本低廉。为此，南京航空航天大学与无锡麟龙新材料有限公司共同研发，采用独特的熔炼、挤压、拉拔工艺制备出实心高铝的 Al-Zn-Si-RE 合金丝材。

关于常用的纯 Zn、纯 Al、Zn-15Al 和 Zn-Al 伪合金涂层的耐蚀性能，国内外科研工作者已经进行了大量的实验研究[9-11]，而对于高 Al 含量的 Al-Zn 伪合金与 Al-Zn-Si-RE 合金涂层的研究还鲜有报道。文中采用电弧喷涂技术在 Q235 钢基体上制备 Al-Zn-Si-RE 合金涂层和 Al 质量分数为 55%的 Al-Zn 伪合金涂层，对比研究此两种涂层的耐蚀性能。

1　试　验

1.1　涂层制备及表征

基材为 Q235 钢，尺寸为 10 cm×10 cm×0.7 cm。喷涂材料采用线径为 2 mm 的纯 Zn 丝、纯 Al 丝、Zn-15Al 和 55 %Al-Zn-1.6%Si-RE 合金丝，丝材成分见表 1。采用 PDJ2-400 电弧喷涂设备，喷涂工艺参数如下：喷涂电压 28 V，喷涂电流 160 A，压缩空气压力 0.7 MPa，喷涂距离 100 mm，55%Al-Zn-1.6%Si-RE、Zn-15Al 合金丝和 Al 丝的送丝速度 6.0 m/min，Zn 丝的送丝速度比为 2.0 m/min。涂层厚度约为 200 μm。涂层喷涂完成后，将基材切成尺寸为 1.5 cm×1.5 cm×0.7 cm 的试样备用。

表 1　4 种喷涂丝材的成分

Table 1　Composition of the four arc spraying cored wires

(w/%)

Materials	Al	Si	RE	Zn
Al-Zn-Si-RE	50-55	0.2-3.0	≤2.0	85-90
Zn				>99
Al	>99			
Zn-15Al	10-15			85-90

1.2　涂层耐蚀性能检测与表征

1.2.1　电化学测试

采用 CHI660d 型电化学测试系统测定极化曲线，电化学阻抗谱。电解质溶液为质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液。选取三电极体系，以饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极，Pt 片作为辅助电极，涂层试样作为工作电极。试样暴露面积为 1 cm×1 cm，其余部分用 AB 胶封装。

1.2.2　盐水全浸试验

为加快试验进程，缩短试验时间，选取 10%（质量分数）的 NaCl 溶液，涂层上端距液面 2 cm，温度为 35 ℃，每隔 6 d 更换一次介质，定期记录试样表面腐蚀情况，浸泡时间为 1 200 h。

1.3　涂层微观组织成分表征

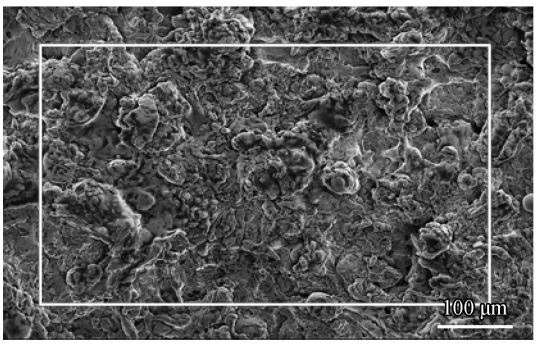
采用 Bruker D8 AD-VANCE 型 X 射线衍射仪（Cu，Kα）、NEOPHOT 金相显微镜和 SE-OLJSM-6360LV 型扫描电子显微镜分析涂层腐蚀前后的相结构组成和微观组织形貌。通过 genesis2000xm60 型 EDS 分析涂层的成分。

2　结果与讨论

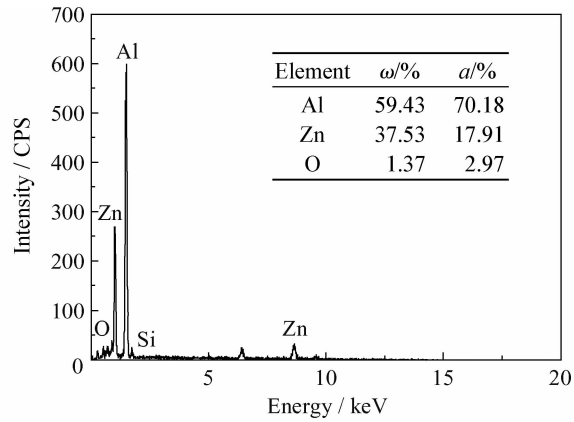
2.1　涂层形貌和成分分析

图 1 是 Al-Zn-Si-RE 合金涂层和 Al-Zn 伪

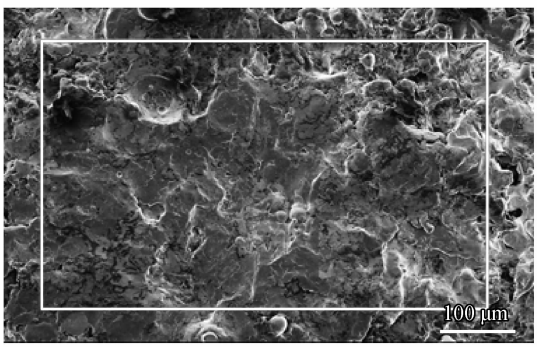
合金涂层的表面形貌和 EDS 图谱。由 SEM 形貌可以看出，两种涂层均较为平整，只存在少量孔隙，但整体上涂层组织较为均匀致密。没有明显的孔洞和缺陷，对基体起到良好的屏蔽作用，有利于提高涂层的耐蚀性。由 EDS 图谱可知，Al-Zn-Si-RE 合金涂层的主要成分为 Al、Zn 和少量的 Si、O，Al-Zn 伪合金涂层的主要成分为 Al、Zn 和少量的 O，且两种涂层的 Al 含量相差不大。两种涂层中都含有少量的氧，可能是因为在喷涂过程中发生轻微的氧化反应，而 Al-Zn-Si-RE 合金涂层含氧量相对较少，是因为该涂层中的稀土元素(La、Ce)化学活性高，在雾化过程中优先与空气中的氧发生反应，使涂层中含氧量降低。



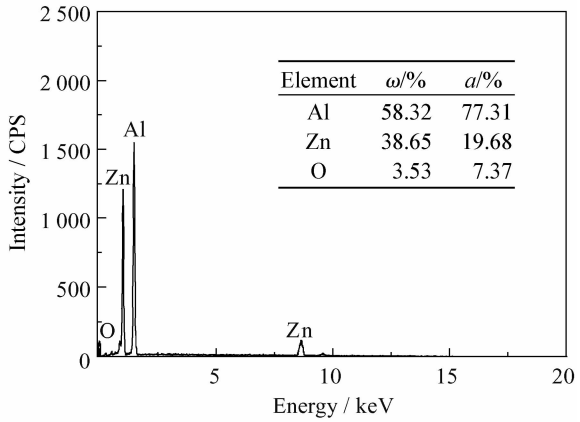
(a) Surface morphology of Al-Zn-Si-RE coating



(b) EDS of Al-Zn-Si-RE coating



(c) Surface morphology of Al-Zn pseudo-alloy coating



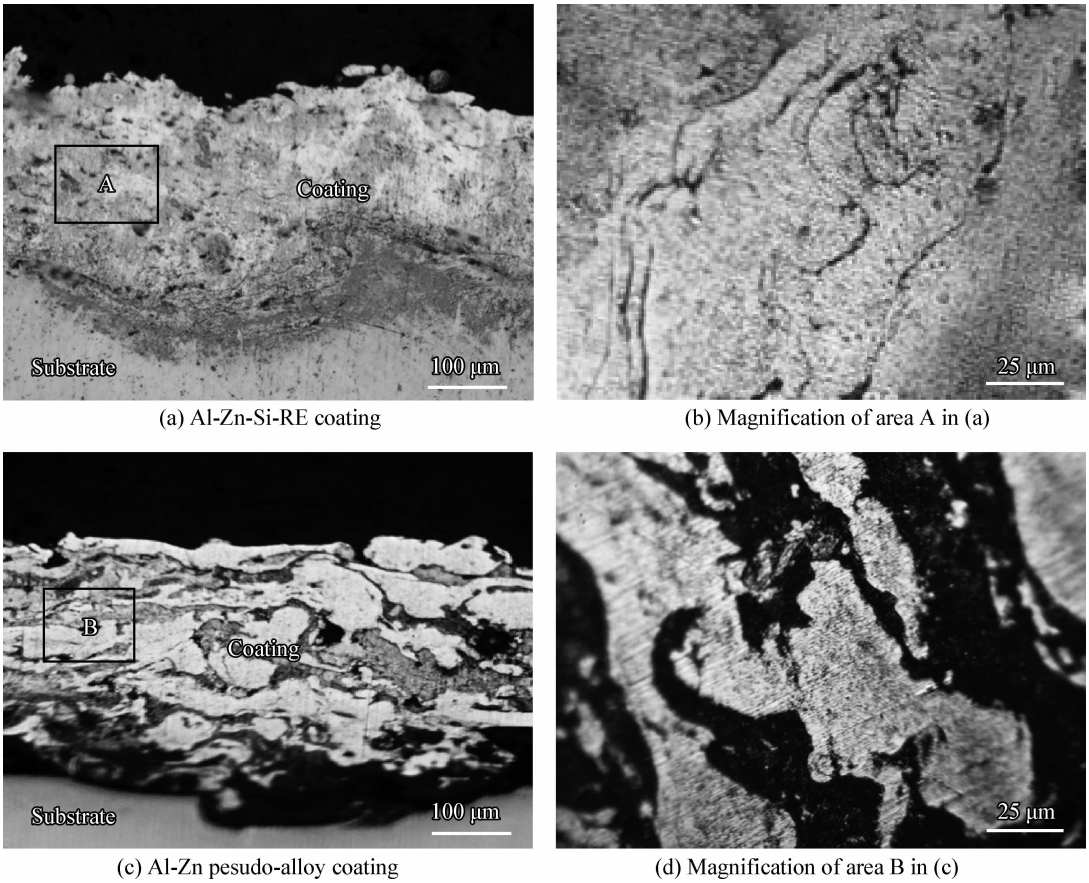
(d) EDS of Al-Zn pseudo-alloy coating

图 1 Al-Zn-Si-RE 涂层和 Al-Zn 伪合金涂层的表面形貌和 EDS 能谱

Fig. 1 Surface morphologies and EDS patterns of the Al-Zn-Si-RE coating and Al-Zn pseudo-alloy coating

图 2 是 Al-Zn-Si-RE 合金涂层和 Al-Zn 伪合金涂层在金相显微镜下低倍和高倍的截面微观组织形貌。

由图 2(a)(c)可知，两种涂层的厚度较均匀，存在少量微小孔洞，与基体结合良好，没有明显的裂缝。由图 2(a)(b)可知，Al-Zn-Si-RE 合金涂层颗粒间咬合紧密，组织成分均匀，这是因为在涂层制备过程中，喷涂丝材在融化、雾化、飞行、沉积过程中始终是合金成分，此外，由于 RE 的加入，提高了高铝合金丝的质量，减小熔滴的表面张力，提高了颗粒的流动性和雾化程度，使制备出的涂层致密性更好，结合强度更高。Al-Zn-Si-RE 合金涂层致密的组织结构为基体起到了良好的物理屏蔽作用。由图 2(c)(d)可知，Al-Zn 伪合金涂层由扁平化的层状颗粒相互叠加而成，涂层衬度差别明显，其中颜色最亮区域为 Al 含量最高，颜色最暗区域为 Zn 含量最高，异种金属丝材在涂层制备过程中混合不均匀，导致熔滴的成分不均，因此在微观上表现为富 Zn 相与富 Al 相交替分布，且各层成分不同，为典型的伪合金组织特征。Zn 富集区域与 Al 富集区域的不均匀分布引起涂层耐蚀性能的不稳定。



(a) Al-Zn-Si-RE coating　(b) Magnification of area A in (a)

(c) Al-Zn pesudo-alloy coating　(d) Magnification of area B in (c)

图 2　Al-Zn-Si-RE 涂层和 Al-Zn 伪合金涂层的截面形貌

Fig. 2　Cross section morphologies of the Al-Zn-Si-RE coating and Al-Zn pseudo-alloy coating

2.2　涂层的电化学性能

2.2.1　极化曲线的分析

图 3 为 Al-Zn-Si-RE、Al-Zn 伪合金、Zn-15Al、纯 Al 和纯 Zn 涂层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。由极化曲线分别获得了它们的自腐蚀电位和腐蚀电流密度数据，如表 2 所示。由图 3 和表 2 可以看出，5 种金属喷涂层的自腐蚀电位由大到小的顺序依次为：纯 Al＞Al-Zn-Si-RE＞Al-Zn 伪合金＞Zn-15Al＞纯 Zn。自腐蚀电位反应了金属在溶液中腐蚀倾向的大小，在阴、阳极反应相同的情况下，自腐蚀电位越低则金属越易氧化溶解[12]。其中纯 Al 涂层的自腐蚀电位最正，Al-Zn-Si-RE 合金涂层次之。纯 Al 涂层阳极极化曲线存在明显的钝化区间，在此区间，极化电位上升，电流保持不变，称之为维钝电流。这是因为纯 Al 涂层在腐蚀过程中，在电极表面生成连续致密、不溶于水的钝化膜，阻碍了腐蚀反应的进一步进行。一旦极化电位达到钝化膜的击穿电位，钝化膜瞬间被击穿，Al 涂层迅速被腐蚀，失去保护能力。Al-Zn 伪合金涂层在电位约－1.0 V 处出现点蚀现象，可能是因为 Al-Zn 伪合金涂层的组织成分不均匀，在富 Al 组织处发生点蚀，生成致密的 Al_2O_3 氧化膜所致[13]，随后腐蚀电流密度急剧增

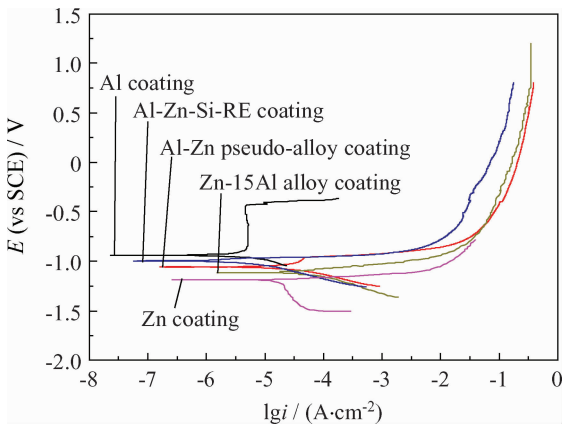


图 3　5 种金属喷涂层的动电位极化曲线

Fig. 3　Potential dynamic polarization curves of the five coatings

表 2 4 种金属喷涂层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion potential and corrosion current density of the four coatings in 3.5% NaCl solution

Coating	Al-Zn pseudo-alloy	Zn-15Al	Al	Al-Zn-Si-RE	Zn
E_{corr}/ V	-1.056	-1.062	-0.896	-0.995	-1.211
I_{corr}/ (10^{-6} A·cm^{-2})	19.83	50.80	2.68	3.319	62.30

加，涂层出现活化区，纯 Zn、Zn-15Al 和 Al-Zn-Si-RE 合金涂层不存在钝化区，在自腐蚀电位处即发生明显的活化反应，说明此 4 种涂层在质量分数为 3.5%NaCl 溶液中处于活化状态，对基体均可起到牺牲阳极保护作用。4 种金属喷涂层腐蚀速率由大到小的顺序依次为：纯 Zn>Zn-15Al>Al-Zn 伪合金>Al-Zn-Si-RE。可见，Al-Zn-Si-RE合金涂层的腐蚀速率最小，具有最优的耐蚀性能。

Al-Zn-Si-RE 合金涂层和伪合金涂层的腐蚀速度均较小，这是因为涂层中存在富铝相和富锌相，富锌相由于腐蚀电位较负，首先受到腐蚀，其腐蚀产物被富铝相的网络结构所滞留，填充在枝晶间的网隙处，并在涂层表面形成一层具有阻挡作用的产物膜，起到抑制腐蚀的作用[14]。涂层的阳极 Tafel 斜率明显小于阴极 Tafel 斜率，这表明涂层的电化学腐蚀行为属于阴极控制反应的过程，不利于在表面形成稳定钝化膜，说明涂层的保护机制为牺牲阳极的阴极保护作用。此外，Al-Zn-Si-RE 合金涂层中的 RE 能减少晶粒边界原子间的电荷转移，降低小的溶解速率，能提供更长效的阴极保护能力的原因。

2.2.2 电化学阻抗谱测量

图 4 为 Al-Zn-Si-RE 合金涂层、Al-Zn 伪合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 5 h 的 Nyquist 图。由图可知，Al-Zn-Si-RE 合金涂层和 Al-Zn 伪合金涂层在浸泡初期的 Nyquist 图均出现两个时间常数。在高频区和中频区出现一个大的容抗弧，在低频区出现一个感抗弧。高频区出现的容抗弧是由涂层扁平颗粒间的接触电阻引起的。中频区的容抗弧和低频区出现的感抗弧与腐蚀过程中的电荷传递、涂层与电解质形成的双电层有关[12,15]。另一方面，低频区的感抗弧通常是因为在局部区域吸附氯离子产生了弛豫过程，这预示着点蚀开始发生[16-17]。适当的点蚀是合金涂层活化的有利因素，电极表面侵蚀核一旦形成，极化电阻就会急剧下降。低频区的感抗弧成分的出现在相对稳定的点蚀诱导期，这可能是铝含量较高的缘故[17-18]。

Al-Zn-Si-RE 合金涂层的容抗弧幅值明显比 Al-Zn 伪合金涂层的大。容抗弧幅值是评价耐蚀性的重要指标，即幅值越大，电化学反应电阻越大。这可能是因为 Al-Zn-Si 中 RE 的加入减小了涂层的孔隙率，减少了电解质溶液渗入涂层到基体的通道，提高了涂层的耐蚀性能。

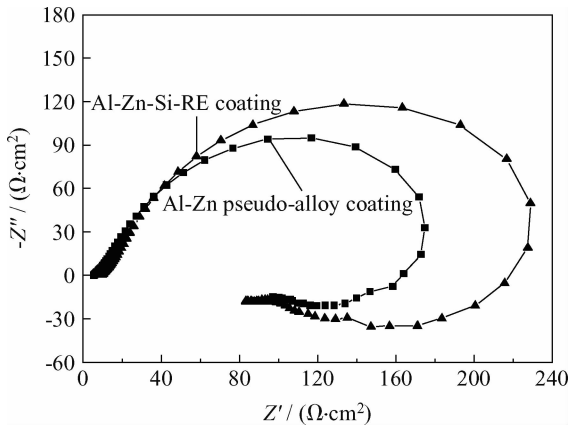


图 4 两种涂层在质量分数 3.5%NaCl 溶液中浸泡 5 h 的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist plots of the two coatings immersed in 3.5% NaCl solution for 5 h

2.3 涂层腐蚀形貌与 XRD 物相分析

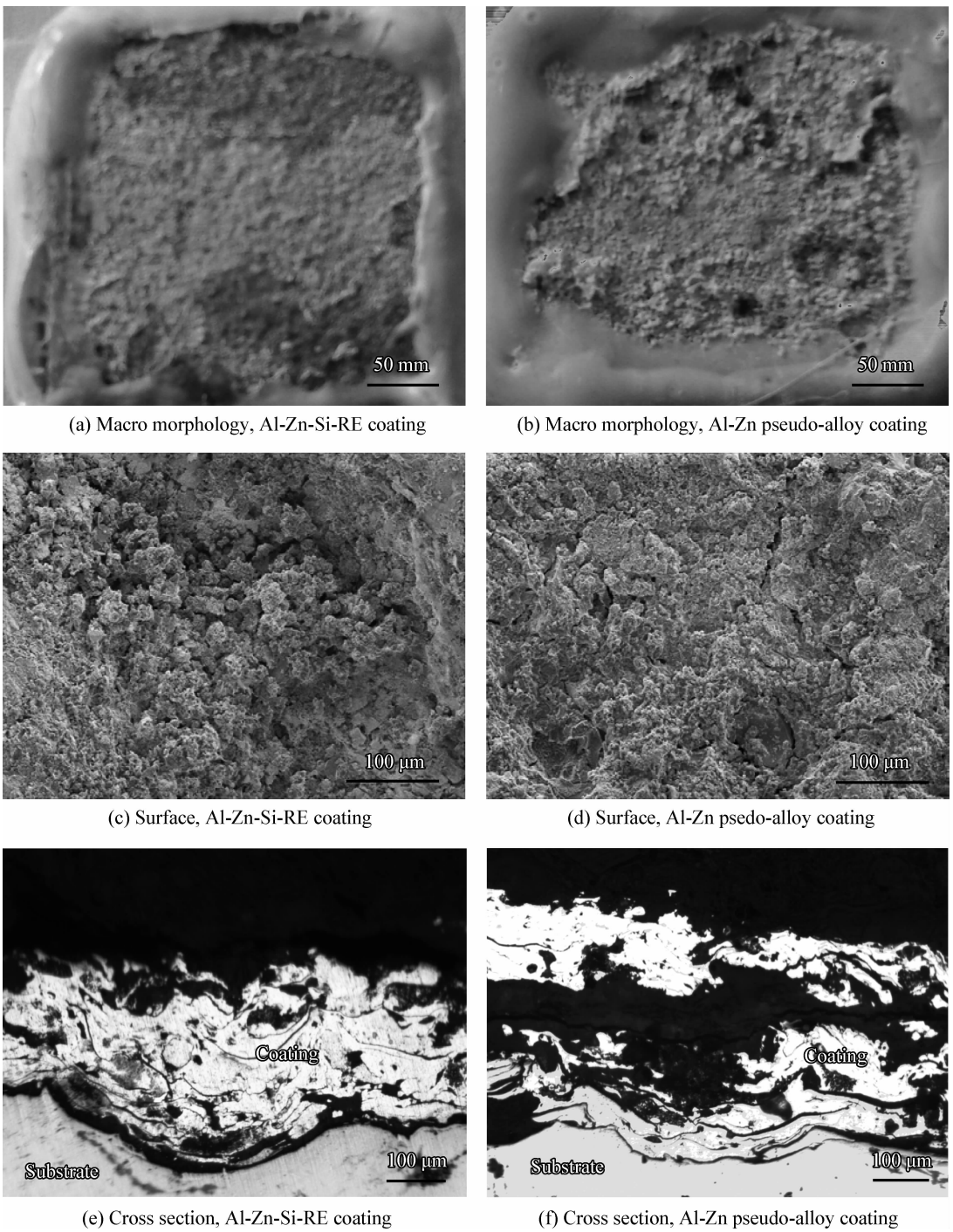
2.3.1 腐蚀形貌

图 5 为 Al-Zn-Si-RE 合金涂层与 Al-Zn 伪合金涂层经过 1 200 h 盐水全浸试验后的腐蚀形貌。表面宏观腐蚀形貌见图 5(a)(b)，由图可见，Al-Zn-Si-RE 合金涂层表面部分区域出现少量白锈，表面平整、致密，而 Al-Zn 伪合金涂层表面锈蚀较为严重，出现大量白锈，涂层产生腐蚀沟壑。

由图 5(c)(d)涂层表面的腐蚀形貌可知：在 10%NaCl 溶液中浸泡 1 200 h 后，Al-Zn-Si-RE 合金涂层表面白锈处出现少量裂纹，没有直通基体的孔隙，涂层对基体仍可起到有效的屏蔽保护作用，腐蚀较轻微。Al-Zn 伪合金涂层表面被腐蚀产物覆盖，涂层组织疏松多孔，有利于腐蚀介质穿过涂层到达基体，说明涂层对基体的保护作

用减弱，腐蚀相对严重。

截面腐蚀微观形貌如图 5(e)(f)所示。由图可知，Al-Zn-Si-RE 合金涂层仅涂层表面发生腐蚀，涂层中层状结构更加明显，出现少量孔洞和较细的黑色条带。涂层整体上受腐蚀破坏不严重，仍可对基体起到良好的保护作用。Al-Zn 伪合金涂层有清晰可见的裂纹，盐水对涂层的腐蚀破坏作用已达涂层内部，生成灰黑色腐蚀产物，且裂纹和腐蚀产物靠近基体，涂层受到严重的腐蚀破坏。两种涂层腐蚀行为的不同与涂层的显微组织结构有关。Al-Zn 伪合金涂层是由富 Al 相与富 Zn 相的扁平状颗粒机械混合而成，组织



(a) Macro morphology, Al-Zn-Si-RE coating　(b) Macro morphology, Al-Zn pseudo-alloy coating

(c) Surface, Al-Zn-Si-RE coating　(d) Surface, Al-Zn psedo-alloy coating

(e) Cross section, Al-Zn-Si-RE coating　(f) Cross section, Al-Zn pseudo-alloy coating

图 5　Al-Zn-Si-RE 与 Al-Zn 伪合金涂层经过 10%NaCl 溶液全浸 1 200 h 后的腐蚀形貌

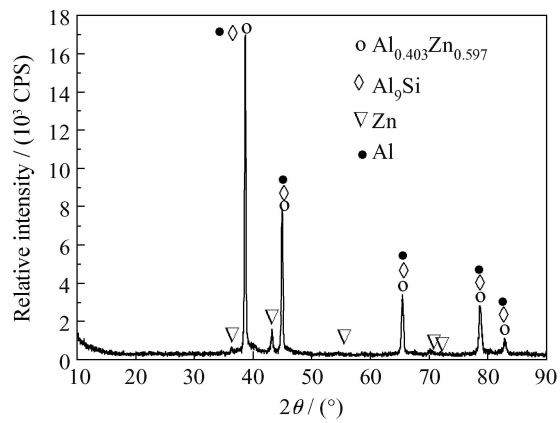
Fig. 5　Corrosion morphologies of the Al-Zn-Si-RE and Al-Zn pseudo-alloy coatings after immersion in 10% NaCl solution for 1 200 h

成分不均匀，导致涂层腐蚀过程的不稳定性，且有研究发现，在涂层制备过程中，第一批撞击到工件表面的铝粒子中的一部分没有发生沉积，在涂层中靠近基体的界面附近，铝粒子的数量显著少于锌粒子[19]，又因为在盐水腐蚀过程中，富 Al 粒子腐蚀速度较富 Zn 粒子慢，腐蚀介质沿涂层孔隙渗入，富 Zn 相优先腐蚀，腐蚀介质沿着富 Zn 相存在区域渗透腐蚀，所以，伪合金涂层在接近基体处腐蚀较严重。而 Al-Zn-Si-RE 合金涂层由于 RE 的加入，使扁平状颗粒细化[17]，相互叠加紧密，腐蚀过程中在表面形成一层致密的腐蚀产物膜，填充涂层孔隙，提高涂层的物理屏蔽作用，腐蚀介质难以进入涂层内部，阻止腐蚀的继续进行。

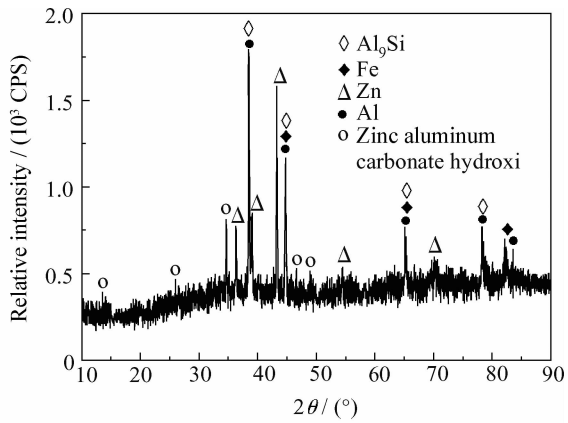
综上所述，Al-Zn-Si-RE 合金涂层相对于伪合金涂层具有更优异的耐腐蚀性能，此结论与电化学测试结果一致。

2.3.2 腐蚀产物

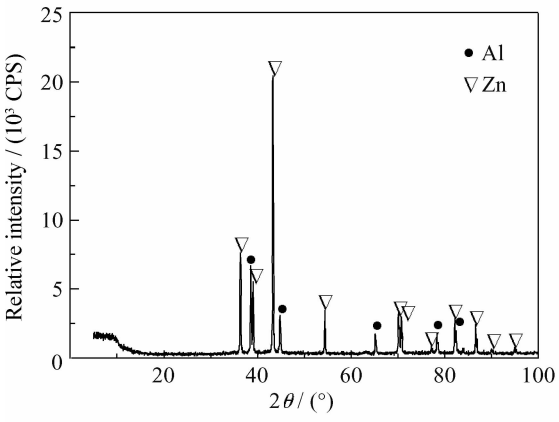
盐水全浸试验试样腐蚀前后 XRD 物相结果如图 6 所示。图 6(a)(b)为 Al-Zn-Si-RE 合金涂层浸泡试验前后的 XRD 物相结果，由图可见，Al-Zn-Si-RE 合金涂层中主要存在富锌相、富铝相、中间相 Al_9Si，$Al_{0.403}Zn_{0.597}$。腐蚀后涂层中存在富锌相、富铝相、Al_9Si、Fe，以不同分子式结构存在的碱式碳酸锌铝水合物为涂层在浸泡过程中的腐蚀产物。不溶于水的碱式碳酸锌铝水合物填充了涂层的空隙，在一定程度上阻止了溶液渗入涂层，延缓了腐蚀过程[20]。Al_9Si 是硬质合金相，可提高合金在铸造过程中的流动性，减小涂层的气孔率，有利于提高涂层的耐蚀性能。稀土元素的存在并没有影响腐蚀产物的相结构，仅提高了腐蚀产物的连续性、致密性，表现出更加明显稳定的“自愈合”过程[17]。涂层中有少量的 Fe 而没有 Fe 的氧化物，可能是因为 X 射线穿过涂层的孔隙达到基体，生成的 Fe 的氧化物太少或者 X 射线光束没有达到红锈处所致。涂层中没有检测到 ZnO，Al_2O_3，$Al(OH)_3$ 等锌和铝的腐蚀产物，这可能是因为这些腐蚀产物太少，X 射线光束穿透了较薄的腐蚀产物层[21]。



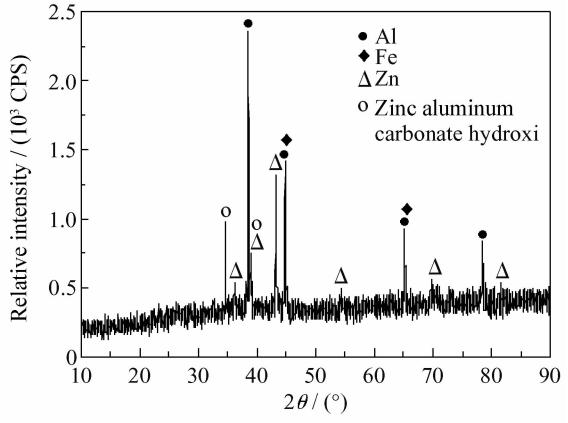
(a) Before test, Al-Zn-Si-RE alloy coating



(b) After test, Al-Zn-Si-RE alloy coating



(c) Before test, Al-Zn pseudo-alloy coating



(d) After test, Al-Zn pseudo-alloy coating

图 6 Al-Zn-Si-RE 合金涂层和 Al-Zn 伪合金涂层盐水全浸试验 1 200 h 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the Al-Zn-Si-RE and Al-Zn pseudo-alloy coatings immersed in 10% NaCl solution for 1 200 h

图 6(c)(d)为 Al-Zn 伪合金涂层浸泡试验前后的 XRD 物相结果，涂层中主要存在富锌相、富铝相。腐蚀后涂层中存在富锌相、富铝相、碱式碳酸盐化合物和 Fe。其中前两相为 Al-Zn 伪合金涂层中的相，碱式碳酸盐化合物为涂层在浸泡过程中的腐蚀产物，表现出几种不同的分子式结构，腐蚀产物提高涂层的物理屏蔽作用。

涂层中相结构的不同也是引起涂层耐蚀性能不同的原因，Al-Zn-Si-RE 合金涂层中的 Al_9Si 硬质合金相、Si 与 RE 使腐蚀产物膜更致密，阻挡腐蚀介质的渗入，使涂层具有更长效的腐蚀防护作用。

3　结　论

(1) 高 Al 含量的 Al-Zn 伪合金和 Al-Zn-Si-RE 合金涂层在 3.5 %NaCl 溶液中自腐蚀电位分别为 −1.056 V 和−0.995 V，腐蚀倾向小，较 Zn-15Al、纯 Al、纯 Zn 涂层有更优的耐蚀性能，且 Al-Zn-Si-RE 合金涂层较 Al-Zn 伪合金涂层能提供更长效的阴极保护作用。

(2) Al-Zn-Si-RE 合金涂层在 10% NaCl 溶液中浸泡 1 200 h 后，涂层表面较平整、致密，出现少量腐蚀产物，对基体仍能起到有效的屏蔽保护作用。Al-Zn 伪合金涂层因其组织成分不均匀，颗粒间相结构不同，导致其耐蚀性能不稳定，涂层受到严重的腐蚀破坏。两种涂层的耐盐水腐蚀顺序为：Al-Zn-Si-RE 合金涂层＞Al-Zn 伪合金涂层。

(3) XRD 物相分析结果说明，Al-Zn-Si-RE 合金涂层表面生成的腐蚀产物主要为碱式碳酸锌铝水合物，Al-Zn 伪合金涂层表面腐蚀产物主要为碱式碳酸盐化合物，且 Al-Zn-Si-RE 合金涂层腐蚀产物层更加致密。

(4) Al-Zn-Si-RE 合金涂层中的稀土元素能改善涂层的致密性，降低 Zn 相与 Al 相间的电极电势差，提高涂层的阴极保护能力，强化涂层在腐蚀过程中的“自愈合”过程，从而提高涂层的耐蚀性能。

参考文献

[1] 李言涛，姜信德，侯保荣. 喷涂锌铝(ZAZA)覆盖层在海洋环境中的腐蚀 [J]. 腐蚀与防护，2010(8)：591-594.
Li Y T，Jiang X D，Hou B R. Corrosion behavior of sprayed zinc-aluminum(ZAZA) coatings in marine environment [J]. Corrosion & Protection，2010(8)：591-594 (in Chinese).

[2] 萧以德，付志勇，朱鹏，等. 热喷涂锌-铝合金涂层对钢结构防护性能研究 [J]. 热喷涂技术，2010，2(2)：19-25.
Xiao Y D，Fu Z Y，Zhu P，et al. Study on corrosion resistance of spray Zn85Al alloy coating for steel construction [J]. Thermal Sprayed Technology，2010，2(2)：19-25 (in Chinese).

[3] 李春玲. Zn-Al 伪合金涂层的制备及耐海洋腐蚀性能研究 [D]. 北京：中国石油大学，2010.
Li C L. Preparation of Zn-Al pseudo alloy coatings and their corrosion resistance in marine environment [D]. Beijing：Chinese University of Petroleum，2010 (in Chinese).

[4] Amadeh A，Pahlevani B，Heshmati-Manesh S. Effects of rare earth metal addition on surface morphology and corrosion resistance of hot-dipped zinc coatings [J]. Corrosion Science，2002，44(10)：2321-31.

[5] Pardo A，Merino M C，Coy A E，et al. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media [J]. Electrochimica Acta，2008，53(27)：7890-902.

[6] 张洪斌. 55%铝-锌-1.6%硅合金镀层的耐蚀性能 [J]. 上海交通大学学报，1998，32(9)：121-125.
Zhang H B. Corrosion resistance of the hot dip 55% aluminum-zinc-1.6% silicon alloy coatings on steel [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University，1998，32(9)：121-125 (in Chinese).

[7] 张洪斌，黄永昌，潘健武，等. Al-Si 镀层和 Al-Zn-Si 合金镀层的缝隙腐蚀 [J]. 化工腐蚀与防护，1996(3)：1-4.
Zhang H B，Huang Y C，Pan J W，et al. Crevice corrosion of Al-Si and Al-Zn-Si alloy coatings [J]. Chemical Corrosion and Protection，1996(3)：1-4 (in Chinese).

[8] 郭永强. 热浸 55%Al-Zn-1.6%Si 合金镀层在氨水中的腐蚀行为研究 [J]. 材料开发与应用，2003，18(2)：25-27.
Guo Y Q，An investigation on the corrosion behavior of 55% Al-Zn-1.6% alloy coat in ammonia water [J]. Development and Application of Materials，2003，18(2)：25-27 (in Chinese).

[9] 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，2006，38(9)：30-34.
Li Y T，Hou B R. Theoretical study on corrosion resistance of Zn，Al and their alloy thermal spraying coatings in marine environment [J]. Materials Protection，2006，38(9)：30-34 (in Chinese).

[10] 刘安强，肖葵，董超芳，等. 电弧喷涂锌铝伪合金涂层的耐中性盐雾腐蚀性能 [J]. 材料保护，2012，44(12)：12-15.
Liu A Q，Xiao K，Dong C F，et al. Corrosion resistance of Al-Zn pseudo-alloy thermal spraying coatings in neutral-salt mist [J]. Materials Protection，2012，44(12)：12-15 (in Chinese).

[11] 李秉忠，王昌辉，董志红，等. 电弧喷涂锌铝伪合金涂层的耐中性盐雾腐蚀性能 [J]. 材料保护，2008，41(4)：31-32.

Li B Z, Wang C H, Dong Z H, et al. Corrosion resistance of Al-Zn pseudo-alloy thermal spraying coatings in neutralsalt mist [J]. Materials Protection, 2008, 41(4): 31-32 (in Chinese).

[12] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 323.
Cao C N. Principles of electrochemistry of corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1985: 323 (in Chinese).

[13] 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, 2012, 24(6): 58-61.
Zhu Z X, Xu B S, Chen Y X. Effect of Al content on electrochemical corrosion behavior of arc sprayed Zn-Al coatings [J]. China Surface Engineering, 2012, 24(6): 58-61 (in Chinese).

[14] 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.
Liu Y, Zhu Z X, Ma J, et al. Study on self-sealing mechanism of Zn and Zn-Al coating based on electrochemical impedance spectroscopy [J]. China Surface Engineering, 2005, 18(2): 27-30 (in Chinese).

[15] 何杰, 阎瑞, 马世宁. 电化学方法研究环氧涂层/基体在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(2): 47-50.
He J, Yan R, Ma S Y. Study on corrosion behaviors of epoxy coatings/substrate immersed in 3.5% NaCl solution by electrochemical methods [J]. China Surface Engineering, 2006, 19(2): 47-50 (in Chinese).

[16] He J, Wen J, Li X. Effects of precipitates on the electrochemical performance of Al sacrificial anode [J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1948-53.

[17] Jiang Q, Miao Q, Liang W, et al. Corrosion behavior of arc sprayed Al-Zn-Si-RE coatings on mild steel in 3.5 wt% NaCl solution [J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 644-656.

[18] Singh A K, Quraishi M A. Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution [J]. Corrosion Science, 2010, 52(1): 152-160.

[19] 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.
Zhang Z L, Geng W S, Liu A H, et al. Corrosion resistant Zn-Al pseudo-alloy thermal spraying coatings [J]. China Surface Engineering, 1992(3): 6-9 (in Chinese).

[20] 周文斌, 姚正军, 魏东博, 等. 热等静压处理 Zn-Al-Si 合金涂层耐蚀性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2882-9.
Zhou W B, Yao Z J, Wei D B, et al. Effect of hot isostatic pressing on corrosion resistance of Zn-Al-Si alloy coating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2882-9 (in Chinese).

[21] 蒋穹, 缪强, 姚正军, 等. 水性 Al-Zn-Si 合金涂层微观组织及腐蚀性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(4): 311-316.
Jiang Q, Miao Q, Yao Z J, et al. Microstructure and corrosion resistance of waterborne Al-Zn-Si alloy coating [J]. Joural of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(4): 311-316 (in Chinese).

作者地址: 江苏省南京市江宁区将军大道 29 号 211106
南京航空航天大学材料科学与技术学院
Tel: 158 5053 5297
E-mail: m15850535297@163.com

(责任编辑: 常青)