

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170724001

纳米微粒增强水性无铬锌铝合金涂层的制备及其性能

蒋穹¹, 高欣¹, 季铁安¹, 孙瑜¹, 苏桂花¹, 缪强²

(1. 盐城工学院材料科学与工程学院, 江苏盐城 224051; 2. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 211106)

摘要: 针对水性无铬锌铝合金涂层硬度低的问题, 采用向涂层中添加硬质纳米颗粒的方法分别制备了 SiO₂、TiO₂、ZnO、Al₂O₃ 和 TiC 纳米颗粒增强锌铝合金涂层, 利用显微硬度测试和 Tafel 曲线研究纳米颗粒种类及含量(质量分数)对涂层硬度和腐蚀性能的影响, 并采用电化学阻抗谱技术研究优化涂层的电化学腐蚀行为。结果表明: 在不影响涂层腐蚀性能前提下, 添加 1% 纳米 ZnO 的锌铝合金涂层综合性能最好, 显微硬度从 132.8 HV_{0.025} 提高到 175.0 HV_{0.025}, 而自腐蚀电流密度仅从 3.124 μA/cm² 增至 3.157 μA/cm²。纳米 ZnO 增强涂层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀过程经历 4 个阶段: 一是初期涂层本身的屏蔽作用; 二是涂层中金属粉的活化腐蚀阶段; 三是腐蚀介质到达涂层-基体界面时涂层的阴极保护作用; 四是后期腐蚀产物的物理屏蔽作用。

关键词: 水性无铬锌铝合金涂层; 纳米颗粒; 显微硬度; 电化学阻抗谱; 腐蚀行为

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)01-0123-08

Preparation and Properties of Water-based Chromium-free Zn-Al Alloy Coatings Enhanced by Nanoparticles

JIANG Qiong¹, GAO Xin¹, JI Tie-an¹, SUN Yu¹, SU Gui-hua¹, MIAO Qiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, Jiangsu; 2. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106)

Abstract: Zn-Al alloy coatings reinforced by SiO₂, TiO₂, ZnO, Al₂O₃ or TiC nanoparticle were prepared by adding hard nanoparticles to the coating solution to increase the hardness of water-based chrome-free coating, respectively. Microhardness testing and Tafel plots were used to study the influence of the type and content of nanoparticles on the microhardness and corrosion resistance of the coating. The electrochemical corrosion behavior of the optimized coating in 3.5%NaCl solution was studied by electrochemical impedance spectroscopy. The results show that Zn-Al alloy coating with addition of 1% ZnO nanoparticles exhibits the best comprehensive performance without degradation of the corrosion performance. The microhardness of the coating increases from 132.8 HV_{0.025} to 175.0 HV_{0.025}, while the corrosion current density only increases from 3.124 μA/cm² to 3.157 μA/cm². The corrosion process of the coatings reinforced by ZnO nanoparticles in 3.5%NaCl solution goes through four stages: ① the shielding effect of the coating itself initially; ② the activation corrosion of metal powders in the coating; ③ the sacrificial anode protection of the coating when the corrosive medium reaches the coating/substrate interface; ④ the physical shielding effect of the corrosion products lately.

Keywords: water-based chromium-free Zn-Al alloy coating; nanoparticles; microhardness; electrochemical impedance spectroscopy(EIS); corrosion behavior

收稿日期: 2017-07-24; 修回日期: 2017-11-10

网络出版日期: 2018-01-05 11:39; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180105.1139.010.html>

通讯作者: 蒋穹(1982—), 女(汉), 讲师, 博士; 研究方向: 金属表面防腐涂层; E-mail: jiangjiangqiong@126.com

基金项目: 高校人才引进项目(xj201531); 江苏省科技厅前瞻性联合研究项目(BY2015057-09); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015A025)

Fund: Supported by Higher School Talent Introduction Project(xj201531), Jiangsu Provincial Department of Science and Technology Prospective Joint Research Project(BY2015057-09) and Flagship Major Development of Jiangsu Higher Education Institutions(PPZY2015A025)

引文格式: 蒋穹, 高欣, 季铁安, 等. 纳米微粒增强水性无铬锌铝合金涂层的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 123-130.

JIANG Q, GAO X, JI T A, et al. Preparation and properties of water-based chromium-free Zn-Al alloy coatings enhanced by nanoparticles [J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 123-130.

0 引言

水性无铬锌铝涂层作为达克罗(锌铝铬涂层)的代替品,因彻底摒弃有毒的六价铬的使用,是一种更加环保的表面处理体系,但其防腐性能不如达克罗,且涂层的硬度、耐磨性能不佳,这将限制该技术的广泛应用。因此,进一步提高水性无铬锌铝涂层的硬度、耐磨性及耐蚀性能具有重要意义。

前期采用锌铝合金粉末为颜料,代替传统无铬锌铝涂层中的锌、铝混合粉,制备无铬锌铝合金涂层,微观尺度下成分更加均匀,显著改善了涂层的耐蚀性能^[1-5],但涂层的硬度低,抗划伤性差强人意。考虑涂层中加入一些硬质颗粒提高涂层的力学性能,但是硬质颗粒的加入不可避免地会对涂层有一定的割裂作用,增大涂层孔隙率,降低涂层防护性能。因此,为减少粒子对涂层的负面影响,应尽量控制微粒尺寸,通常选用纳米尺寸微粒。

对于采用纳米粒子改善锌铝涂层综合性能已有一些研究。林玉划^[4]向水性锌铝涂层中添加纳米 ZrO_2 制备出纳米复合锌铝涂层,纳米 ZrO_2 的添加量为质量分数 5% 时,涂层的耐蚀性最佳。朱俊谋^[6]向无铬锌铝涂层中分别加入 ZnO 、 TiO_2 和 SiO_2 制备纳米复合涂层,3 种纳米复合涂层耐蚀性均优于无铬锌铝涂层,其中纳米 SiO_2 复合涂层耐蚀性最佳。吴小凤^[7]在无铬锌铝涂层中添加 TiO_2 纳米颗粒制备 TiO_2 纳米复合涂层,在 20% 的硝酸铵溶液和 3.5% $NaCl$ 溶液中耐蚀性能均优于无铬锌铝涂层。但是,纳米微粒因表面能高而存在自发团聚的现象,尚需对纳米粒子进行表面改性,而前面提到文献中并未对此进行说明。全飞^[5]对纳米微粒进行预处理,之后制备 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 纳米锌铝合金涂层,研究发现纳米微粒的加入对提高涂层硬度和耐蚀性均有利,但对于纳米颗粒增强涂层的腐蚀行为未作系统研究。因此,继续优化纳米颗粒增强锌铝涂层组分,研究纳米颗粒对涂层的性能影响作用具有重要的实际意义。

文中通过向涂液中添加改性纳米颗粒制备纳米颗粒增强锌铝合金涂层,以期改善无铬涂层硬度和抗划伤性,研究纳米颗粒种类及添加量对锌铝合金涂层的性能的影响,确定最佳纳米颗粒及其添加量,最后利用电化学阻抗谱(Electrochemical

impedance spectroscopy, EIS) 技术研究优化涂层的电化学腐蚀行为。此法将为水性无铬锌铝涂层的制备提供一种新的方法,对进一步研究和改进无铬锌铝合金涂层有一定的技术参考价值。

1 材料与方法

1.1 纳米微粒表面改性处理

参考文献[8-9]中方法,硅烷偶联剂经一定比例的醇水混合液充分水解后,获得足量的小分子硅醇单体,加入纳米粉体,采用电磁搅拌器高速搅拌和超声分散交替进行预处理(电磁搅拌 10 min+超声分散 5 min+电磁搅拌 10 min);然后用蒸馏水洗涤多次,去除表面未被吸附的硅烷偶联剂,之后真空抽滤并在 90 °C 真空干燥约 20 h 后,密封备用。

1.2 涂层制备

$Zn-20Al$ 合金粉末片径为 15~20 μm ,厚度约为 0.5 μm ,片厚比(平均粒度:平均厚度)大于 30。 TiC 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 和 SiO_2 纳米颗粒粒径为 50~100 nm。配置涂液过程参考文献[1],在配置偶联剂钝化液过程中加入纳米颗粒,其他流程一致。

Q235 钢基体除油除锈后,采用浸涂-离心甩液方式涂覆获得均匀厚度涂层,90 °C 预烘 8~10 min,290 °C 烧结 25~30 min,文中采用二涂二烘工艺,获得涂层厚度约为 10~15 μm 。

1.3 涂层性能表征

采用 Quanta 200 扫描电镜(SEM)观测涂层表面和截面微观形貌。采用 HVS-1000 数显显微硬度计测试涂层硬度,试验加载力为 0.245 N,加载时间 10 s。电化学测量在 CHI660d 型电化学测试系统上进行,采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为面积 4 cm^2 的铂片,研究电极为用环氧树脂密封暴露面积约为 1 cm^2 涂层试样,电解质溶液为自然曝气的质量分数为 3.5% $NaCl$ 溶液。EIS 测量在开路电位下进行,测试频率范围为 10~100 mHz,正弦波激励信号幅值为 5 mV,从高频向低频扫描。

2 结果与讨论

2.1 纳米种类的选择

图 1 是添加 1% 不同种类纳米颗粒后涂层的

显微硬度。其中, 未加纳米颗粒的锌铝合金涂层硬度约为 132.8 HV_{0.025}, 添加 1% 的 TiC、TiO₂、Al₂O₃、ZnO 和 SiO₂ 其硬度分别为 177.8、174.4、176.5、175.0 和 174.6 HV_{0.025}。由图可见, 硬质纳米微粒的加入均可以显著增加涂层的显微硬度。

图 2 是添加 1% 不同种类纳米颗粒的锌铝合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电流密度相对施加电压的函数关系曲线 (Tafel 曲线), 可根据 Tafel 斜率拟合来估计自腐蚀电流密度值。表 1 是添加 1% 不同种类纳米颗粒的锌铝合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数。

腐蚀电位是腐蚀体系不受外加极化条件下的稳定电位, 它反映材料的热力学特性和电极的表面状态, 涂层 E_{corr} 越负, 则腐蚀倾向越大。但腐蚀倾向问题属于热力学范畴, 只是说明腐蚀发生的难易程度, 衡量涂层在介质中的反应速率要看

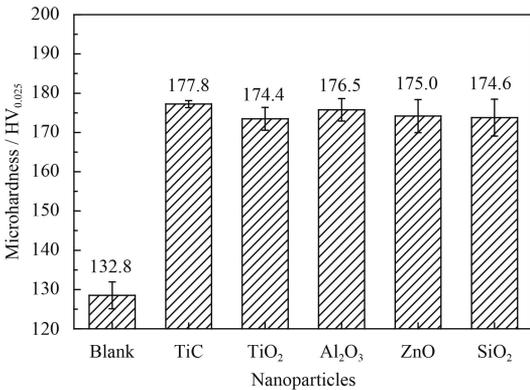


图 1 添加不同纳米微粒的锌铝合金涂层显微硬度

Fig.1 Microhardness of Zn-Al alloy coatings with different nanoparticles

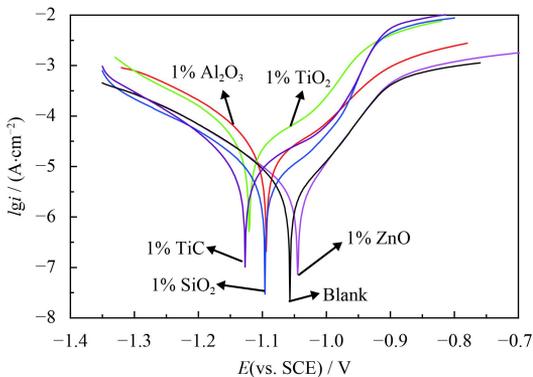


图 2 添加不同纳米颗粒的锌铝合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig.2 Tafel plots of Zn-Al alloy coatings with different nanoparticles immersing in 3.5%NaCl solution

实际发生反应的自腐蚀电流密度 (i_{corr}) 的大小^[10]。

由表 1 可知, 添加 1% 纳米颗粒后, 锌铝合金涂层的 i_{corr} 有不同程度的提高, 其中添加纳米 TiO₂、Al₂O₃ 和 TiC 涂层自腐蚀电流密度分别为 30.10、17.61、10.03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 相对于未添加纳米颗粒锌铝合金涂层 (2.224 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 增加了一个数量级, 而 SiO₂ 和 ZnO 腐蚀电流密度增大幅度相对较小, 分别为 3.157 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 5.585 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 与未加纳米颗粒涂层仍保持同样数量级, 且纳米 ZnO 涂层腐蚀电流最接近无纳米颗粒的涂层。

腐蚀速率 $v(\text{mm}\cdot\text{year}^{-1})$ 可用式 (1)^[11-12]来计算:

$$v = K \times (i_{\text{corr}}/\rho) \times E_w \quad (1)$$

K 为腐蚀速率常数, $K=3.27 \times 10^{-3} \text{ mm}\cdot\text{g}\cdot\mu\text{A}^{-1}$; i_{corr} 为自腐蚀电流密度, $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; E_w 为涂层质量当量, g ; ρ 为合金涂层密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^3$ 。而涂层质量当量 E_w 可由下式 (2)^[11]估算:

$$E_w = \sum (n_i f_i / A_i)^{-1} \quad (2)$$

式中, n_i 为合金元素的价态, f_i 为合金元素的质量分数, A_i 为合金元素原子重量。因涂层中纳米颗粒添加量很少, 近似认为其对涂层质量和体积影响小, 可忽略不计, 因此, 若将 Zn-20Al 粉末涂层视作一个整体, 则涂层的 E_w 和 ρ 为定值, 则公式 (1) 可简化为

$$v = i_{\text{corr}} \times (K \times E_w) / \rho = k i_{\text{corr}} \quad (3)$$

k 为一常量, 因此涂层腐蚀速度与腐蚀电流成正比关系, 则有几种锌铝合金涂层腐蚀速度顺序为: $v_{\text{Blank}} < v_{\text{ZnO}} < v_{\text{SiO}_2} < v_{\text{TiC}} < v_{\text{Al}_2\text{O}_3} < v_{\text{TiO}_2}$ 。

因此, 结合表 1 可以得出, 添加纳米 ZnO 可

表 1 添加不同纳米颗粒的锌铝合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数

Table 1 Electrochemical corrosion parameters of Zn-Al alloy coatings with different nanoparticles in 3.5%NaCl solution

Coatings	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
Blank	3.124	-1.057	116.2	60.36
TiO ₂	30.100	-1.121	132.9	102.50
Al ₂ O ₃	17.610	-1.094	120.3	99.50
ZnO	3.157	-1.045	117.5	60.00
TiC	10.030	-1.127	110.8	144.00
SiO ₂	5.585	-1.096	123.8	71.89

* The amount of nanoparticles added is 1%.

以在不显著降低涂层耐蚀性前提下显著提高锌铝合金涂层的硬度。

2.2 纳米 ZnO 含量对涂层性能的影响

向涂层中加入不同含量的纳米 ZnO, 考察其含量对涂层硬度和耐蚀性能影响。由图 3 可见添加 0%、0.5%、1%、1.5% 和 2% ZnO 纳米颗粒后涂层硬度分别为 132.8、140.7、175.0、185.1 和 187.4 HV_{0.025}。这说明添加 ZnO 纳米粒子可以显著提高锌铝合金涂层的硬度, 且涂层硬度随着纳米 ZnO 粒子添加量的增加而增大, 这是由 ZnO 硬质粒子的固有属性决定的。试验发现, 纳米 ZnO 含量 ≤ 1.5% 时只 2~6 h 即可实现均匀分散, 而当纳米 ZnO 含量 ≥ 2% 时, 需要电磁搅拌超过 24 h, 才能相对分散均匀, 且涂层的硬度偏差较大, 说明微观尺度下涂层各区域硬度不均匀。

观察添加不同含量纳米 ZnO 涂层的宏观形貌 (见图 4) 发现, 涂层中纳米 ZnO 含量 ≤ 1.5% 时,

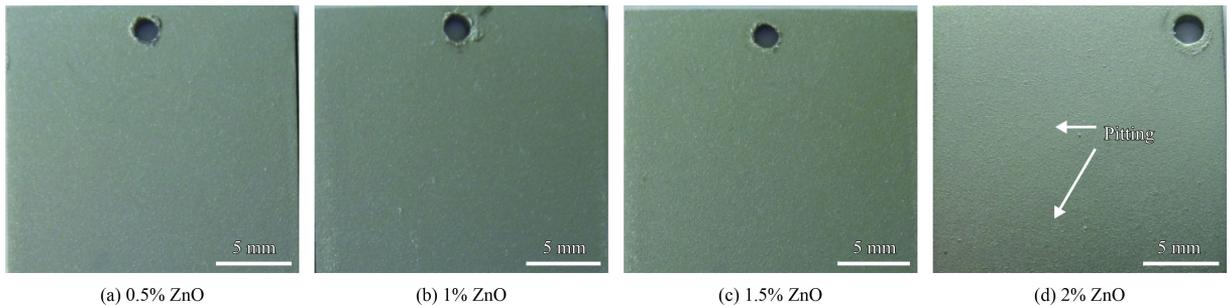


图 3 添加不同含量纳米 ZnO 的锌铝合金涂层的显微硬度
Fig.3 Microhardness of Zn-Al alloy coatings with different content of ZnO nanoparticles

图 4 添加不同含量纳米 ZnO 的锌铝合金涂层的宏观形貌

Fig.4 Macroscopic morphologies of Zn-Al alloy coatings with different content of ZnO nanoparticles

以添加 2% 纳米 ZnO 涂层微观形貌为例, 观察纳米颗粒的分布情况 (见图 5)。从图 5(a) 的表面微观形貌可清晰的观察到, 片状锌铝合金粉以及附在金属粉表面或金属粉间隙的纳米颗粒。从图 5(b) 可以观察到, 涂层中局部存在纳米颗粒团聚现象。图 5(c) 的截面形貌可更直观的观测纳米颗粒的分布情况, 金属粉与基体近似平行排列, 纳米 ZnO 颗粒分散在金属粉层间 (见图 5(d)), 增加了涂层致密度。

因此, 硬质纳米微粒除了分布吸附在涂层表面, 还有一部分填充于片状金属粉之间空隙处, 一定程度上起到增强作用, 提高涂层致密度, 并使得涂层的硬度得到提高。然而, 若纳米微粒发生团聚, 又会割裂了涂层的整体连续性, 从而影

涂层的外观基本保持不变, 但是当纳米含量达到 2% 时, 涂层表面有少量麻点出现。这是因为纳米微粒尺寸小, 使得同等质量纳米粉的体积比微米级金属粉末要大得多, 要实现均匀分散也很困难, 因此, 纳米微粒的添加量不可能无限制增加。

响涂层阻挡腐蚀介质向基体渗透的能力, 进而降低了涂层的耐蚀性。纳米颗粒团聚越严重, 这种影响越显著。

图 6 和表 2 给出了添加不同含量纳米 ZnO 颗粒的锌铝合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线及其电化学腐蚀参数。由图 6 和表 2 可以看出, 随着纳米 ZnO 含量的增加, 涂层腐蚀电位发生正移, 而腐蚀电流先降低后逐渐升高。这是因为纳米粒子在金属粉间隙沉积, 可提高涂层致密性, 但是当纳米含量增加到一定程度后, 由于纳米微粒因表面活性大、容易在金属粉表面团聚, 会增加片粉涂层的孔隙率, 进一步破坏涂层的连续性, 进而降低涂层防护性能。

由表 2 中添加不同含量 ZnO 纳米颗粒的锌铝

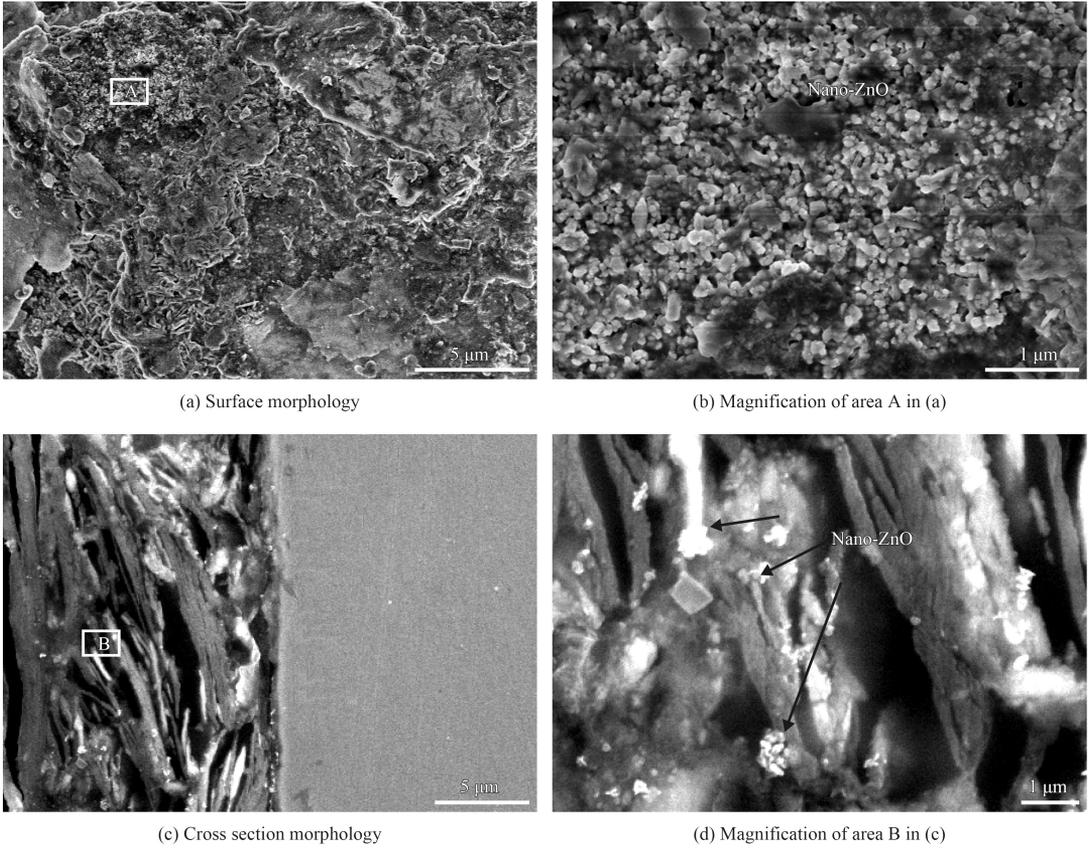


图 5 添加 2% 纳米 ZnO 颗粒的锌铝合金涂层的表面和截面微观形貌

Fig.5 Surface and cross section morphologies of Zn-Al alloy coatings with 2% ZnO nanoparticles

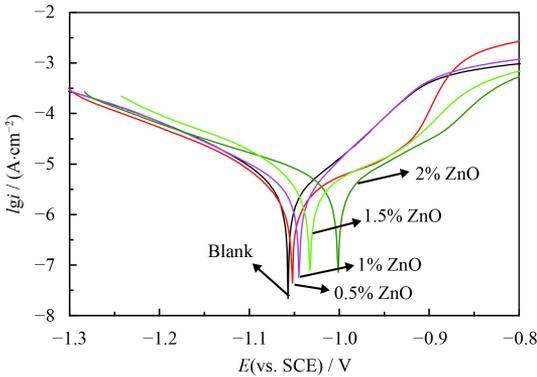


图 6 添加不同含量 ZnO 纳米颗粒的锌铝合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的 Tafel 曲线

Fig.6 Tafel plots of Zn-Al alloy coatings with different content of ZnO nanoparticles in 3.5%NaCl solution

合金涂层的自腐蚀电流密度值可知, 不同含量 ZnO 纳米颗粒增强涂层的腐蚀速率关系有: $v_{0.5\%} < v_{Blank} < v_{1\%} < v_{1.5\%} < v_{2\%}$ 。其中, $v_{0.5\%}$ 、 v_{Blank} 和 $v_{1\%}$ 非常接近, 结合图 3, 纳米颗粒含量过低提高涂层硬度和抗划伤性有限, 过多不易分散, 综合考虑, 采用添加量为 1% 纳米 ZnO 作为涂层增强体, 制备的涂层综合性能较好。

表 2 添加不同含量 ZnO 纳米颗粒的锌铝合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数

Table 2 Electrochemical corrosion parameters of Zn-Al alloy coatings with different content of ZnO nanoparticles in 3.5%NaCl solution

$w_{Nano-ZnO}/\%$	$I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$E_{corr}/(vs. SCE)/V$	$\beta_c/(V \cdot dec^{-1})$	$\beta_a/(V \cdot dec^{-1})$
0	3.124	-1.057	0.116 2	0.060 36
0.5	3.118	-1.052	0.139 8	0.052 25
1	3.157	-1.045	0.117 5	0.060 0
1.5	4.535	-1.033	0.133 9	0.102 4
2	5.901	-1.001	0.178 8	0.103 8

2.3 优化涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为

对 1% 纳米 ZnO 增强涂层进行电化学阻抗谱测试, 进一步探究其腐蚀行为。图 7 是添加 1% 纳米 ZnO 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时期的电化学阻抗谱。根据电化学阻抗谱的形状变化, 将涂层腐蚀过程可分为 4 个阶段。

由图 7(a1) 可以看出, 涂层第一阶段的 Nyquist 上均有两个清晰的容抗弧, 即高频一个大容抗弧, 低频一个小容抗弧, 对应的 Bode 图 7(a2)

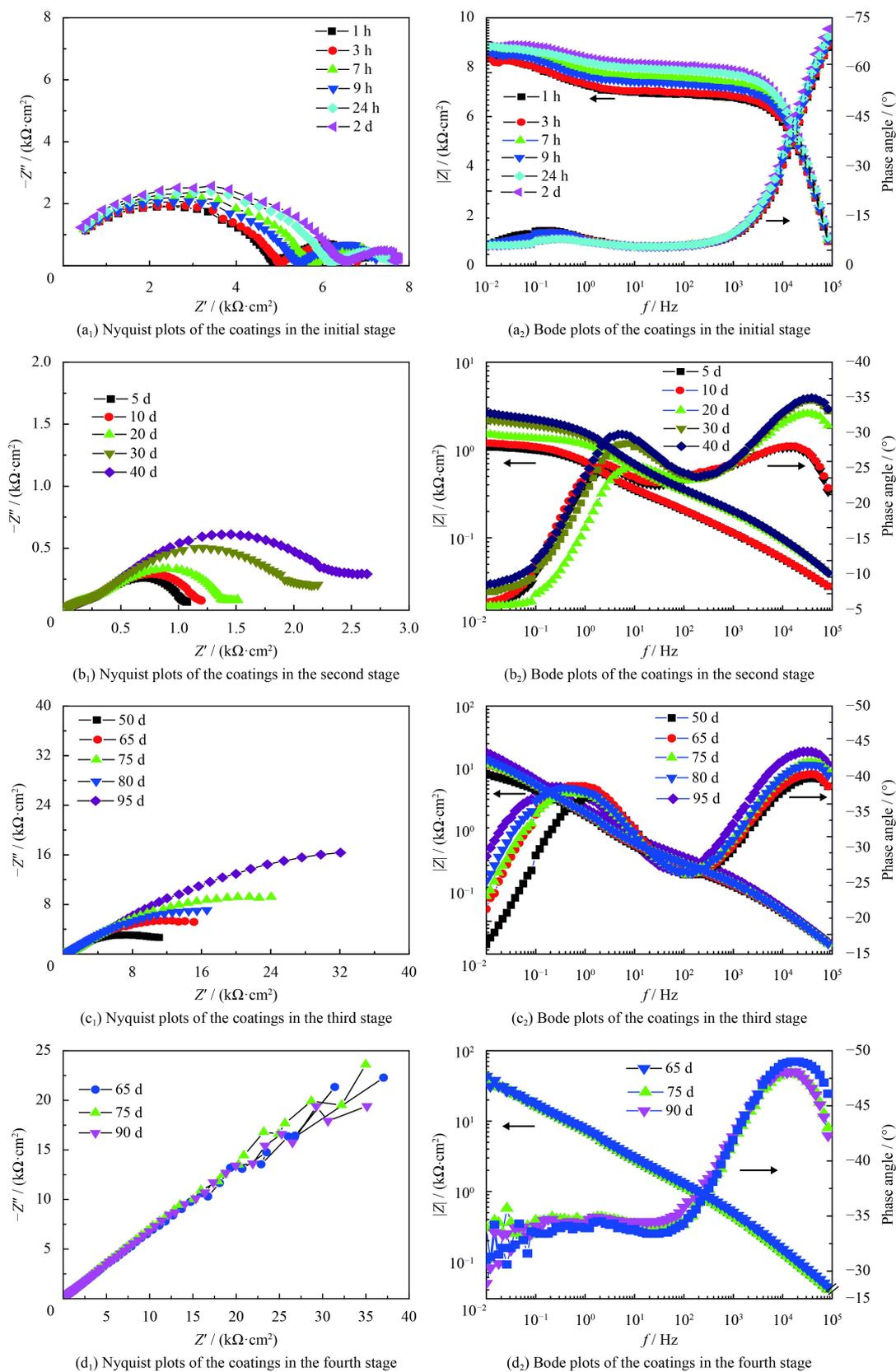


图7 添加1%纳米ZnO增强Zn-Al合金涂层在3.5%NaCl溶液中不同腐蚀阶段的阻抗谱

Fig.7 Impedance spectra of Zn-Al alloy coatings enhanced by 1% ZnO nanoparticles immersing in 3.5%NaCl solution at different corrosion stages

上相位角 $-f$ 曲线出现2个拐点,表明了该阶段阻抗谱存在两个时间常数。在Nyquist图(见图7(a₁))能看出浸泡初期,随时间延长阻抗谱图形状未发生明显改变,仅是高频容抗弧半径随时间延长逐渐增大,低频容抗弧半径减小。这说明浸泡初期,浸泡时间对高频区影响较大,对低频区影响相对较小。高频时间常数代表涂层的阻抗,而低频时间常数对应于涂层中合金粉末与纳米颗粒之间的信息^[13]。试样浸泡初期,随着腐蚀的进行,涂层电阻逐渐增加,但是涂层中金属粉末活化腐蚀抗力减小,说明更多金属粉末发生溶解。

第二阶段图7(b₁)(b₂),试验浸泡进行40d左右,与浸泡初期相比,图7(b₁)中Nyquist其形状有所变化,高频容抗弧显著变小,低频容抗弧突出,且随着浸泡时间延长,低频容抗弧的半径继续变大,这表明涂层的电化学反应电阻在升高,活化腐蚀受到一定程度的抑制;该阶段Bode图相位角 $-f$ 曲线出现3个拐点(见图7(b₂)),跟第一阶段相比,多了一个时间常数,但低频阻抗模值随腐蚀时间延长逐渐增大,表明涂层体系腐蚀机制变得更加复杂。这是因为随腐蚀持续进行,腐蚀介质也渐渐沿着涂层孔隙渗透到涂层不同区域,跟涂层中物质反应,生成的产物沉积在活化金属粉表面,在涂层中形成新电容而产生这种变化。

在涂层浸泡50d后进入腐蚀的第三阶段,其形状与前两个阶段相比,产生较大的变化,图7(c₁)中高频容抗半弧变得几乎分辨不出,涂层阻抗变小,腐蚀介质继续向涂层内部渗透,到达涂层与基体界面,形成腐蚀微电偶,此时涂层电极电位较基体低,作为阳极,优先腐蚀,为基底提供牺牲阳极保护。该阶段涂层阻抗谱又变为两个时间常数。低频容抗弧随时间变化先增大后减小而又迅速变大,结合Bode图(见图7(c₂))看出,其低频模值总体上也是先增大后减小又增大,在腐蚀过程中亦一直有不太明显的上下浮动现象。

这主要是因为随腐蚀介质渗透,更多金属粉末参与活化或电化学腐蚀,涂层电化学反应电阻降低。但是,金属粉消耗腐蚀介质,生成腐蚀产物沉积在金属粉表面,腐蚀产物增多抑制了金属粉的继续活化腐蚀,从而使涂层的牺牲阳极作用也减弱,腐蚀产物的屏蔽作用增强^[14]。

试样在NaCl腐蚀液泡制90d后,到达腐蚀

的第四阶段,从图7(d₁)(d₂)看出,在这个阶段其阻抗谱形状的变化趋势与之前出现巨大差异,尤其是Nyquist图,高频容抗半圆图形较第三阶段变得更加不明显,低频容抗弧呈斜率近似为1的直线,且该阶段涂层阻抗较腐蚀前几阶段增加一个数量级,说明涂层的腐蚀抗力得到极大提高。这是因为生成的腐蚀产物阻塞了涂层的孔隙,覆盖了涂层基体界面,使得电化学反应受到阻碍,涂层的保护机制变成腐蚀产物的物理屏蔽作用。

与文献[2]报道的涂层腐蚀行为最大区别在于腐蚀第一阶段,涂层本身电阻所占比例更大,这与纳米颗粒填充涂层孔隙增加涂层致密度,从而提高涂层屏蔽作用有关。

3 结论

(1) 为了提高无铬锌铝合金涂层的综合性能,向涂层中添加1%的SiO₂、TiO₂、ZnO、Al₂O₃和TiC硬质纳米颗粒均能有效提高涂层硬度,但都使涂层的耐蚀性下降,其中,ZnO对涂层耐蚀性能影响最小。

(2) 添加1%ZnO颗粒时,涂层综合性能最好。

(3) 根据阻抗谱的形状变化,优化涂层在3.5%NaCl溶液中的腐蚀过程可分为4个阶段:一是腐蚀初期主要为涂层的屏蔽作用;二是腐蚀介质渗入涂层,涂层中金属粉发生活化腐蚀;三是腐蚀介质到达基体时涂层的牺牲阳极保护作用;四是腐蚀后期腐蚀产物的物理屏蔽作用。

参考文献

- [1] 蒋穹.基于达克罗技术的Zn-Al合金涂层的制备及耐蚀机制研究[D].南京:南京航空航天大学,2014.
JIANG Q. Research on preparation and corrosion mechanism of Zn-Al-based alloy coatings based on dacromet coating[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014 (in Chinese).
- [2] 蒋穹,缪强,梁文萍,等.碳钢表面Al-Zn-Si-RE多元合金涂层在3.5%NaCl溶液中的腐蚀行为[J].中国腐蚀与防护学报,2015,35(5):429-437.
JIANG Q, MIAO Q, LIANG W P, et al. Corrosion behavior of Al-Zn-Si-RE alloy powder containing water-borne coating on carbon steel in 3.5%NaCl solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(5): 429-437 (in Chinese).
- [3] 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 properties of waterborne Zn-Al-Si alloy coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(4): 311-316 (in Chinese).
- [4] 林玉划, 姚正军, 梁文萍, 等. 纳米 ZrO_2 对环保型锌铝合金涂层耐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 1084-1091.
- LIN Y H, YAO Z J, LIANG W P, et al. Effect of ZrO_2 nano-particles on corrosion resistance of environmental friendly Zn-Al alloy coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(5): 1084-1091 (in Chinese).
- [5] 全飞. 微纳米材料增强无铬锌铝涂层研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- TONG F. Study on chromium-free zinc-aluminum coatings enhanced by nano materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014 (in Chinese).
- [6] 朱俊谋, 姚正军, 蒋穹, 等. 无铬纳米锌铝涂层的微观组织及腐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(5): 425-429.
- ZHU J M, YAO Z J, JIANG Q, et al. Microstructure and corrosion resistance of Cr-free nanocomposite Zn/Al coatings[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(5): 425-429 (in Chinese).
- [7] 吴小凤, 姚正军, 魏东博, 等. TiO_2 纳米颗粒增强无铬锌铝涂层的组织及耐蚀性[J]. 材料热处理学报, 2014(S1): 210-215.
- WU X F, YAO Z J, WEI D B, et al. Microstructure and corrosion resistance of chromium-free zinc-aluminum coatings enhanced by TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Materials and Heat Treatment, 2014(S1): 210-215 (in Chinese).
- [8] 单芙蓉, 于志明, 罗丽丝, 等. 硅烷偶联剂 KH550 表面改性纳米 Al_2O_3 的研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(5): 169-170, 185.
- SHAN F R, YU Z M, LUO L S, et al. Study on surface modification of nano-alumina by silane coupling agent KH550[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(5): 169-170, 185 (in Chinese).
- [9] 谭秀民, 冯安生, 赵恒勤. 硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面接枝改性研究[J]. 中国粉体技术, 2011, 17(1): 14-17.
- TAN X M, FENG A S, ZHAO H Q. Graft modification of SiO_2 nano-particles with silane coupling agent[J]. China Powder Science and Technology, 2011, 17(1): 14-17 (in Chinese).
- [10] 徐丽娟, 肖树龙, 陈玉勇. Mo 含量对牙科用 Ti-Mo 合金显微组织及性能的影响[J]. 功能材料, 2007, 38(A05): 1789-1792.
- XU L J, XIAO S L, CHEN Y Y. Effect of Mo content on microstructure and properties of dental Ti-Mo alloy[J]. Functional Materials, 2007, 38(A05): 1789-1792 (in Chinese).
- [11] PERSAUD-SHARMA D, BUDIANSKY N. In vitro degradation behavior of ternary Mg-Zn-Se and Mg-Zn-Cu alloys as biomaterials[J]. Journal of Biomimetics, Biomaterials, and Tissue Engineering, 2013, 18(1). doi: 10.4172/1662-100X.1000101.
- [12] BHOLA R, BHOLA S M, MISHRA B, et al. Electrochemical behavior of titanium and its alloys as dental implants in normal saline[J]. Advances in Physical Chemistry, 2009. doi: 10.1155/2009/574359.
- [13] ZHANG K, ZHANG M, QIAO J, et al. Enhancement of the corrosion resistance of zinc-aluminum-chromium coating with cerium nitrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692: 460-464.
- [14] JIANG Q, MIAO Q, LIANG W P, 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.

(责任编辑: 常青)