

# 几种电弧喷涂金属涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为

刘玉栋, 周勇, 马晓琳

(西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065)

**摘要:** 目的 研究喷涂涂层的组织与耐蚀性。方法 利用超音速电弧喷涂技术在 20<sup>#</sup>钢表面分别制备了 Zn-Al-Mg、Zn-Al 和 Zn 涂层。采用扫描电镜观察 Zn-Al-Mg 涂层的组织形貌, 用 X 射线衍射仪分析涂层的相结构。通过电化学试验, 分析比较三种涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为。利用灰度法分析金相照片的灰度值, 捕捉孔隙的位置和大小, 并确定涂层孔隙率。采用万能拉伸试验机进行拉伸试验, 测定涂层的结合强度。结果 Zn-Al-Mg 伪合金涂层的组织致密, 与基体结合良好, 孔隙率为 3.8%, 结合强度为 3.7 MPa, 厚度约为 300  $\mu\text{m}$ 。由于存在耐蚀性极强的尖晶石氧化物, 涂层的耐蚀性有所提高。Zn-Al-Mg 涂层的腐蚀电流密度为 1.249  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 低于 Zn-Al 涂层和纯 Zn 涂层; 电化学反应电阻率  $R_t$  达到 1356  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 约为纯 Zn 涂层的 2 倍。结论 Zn-Al-Mg 涂层组织致密, 与基体结合良好, 耐蚀性能优于 Zn-Al 涂层和纯 Zn 涂层。该涂层中存在耐蚀性极强的尖晶石结构氧化物, 在腐蚀过程中, 孔隙被腐蚀产物堵塞, 有效阻止了腐蚀反应的进一步进行, 自封闭特性起到了积极作用。

**关键词:** 耐蚀性; Zn-Al-Mg 涂层; 电化学; 腐蚀; 超音速电弧喷涂; 伪合金

**中图分类号:** TG174.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)09-0071-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.011

## Corrosion Behaviors of Several Kinds of Arc Sprayed Metal Coatings in 3.5%NaCl Solution

LIU Yu-dong, ZHOU Yong, MA Xiao-lin

(School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the microstructure and anti-corrosion properties of several thermal sprayed coatings. **Methods** Zn-Al-Mg, Zn-Al and Zn coatings were prepared on 20<sup>#</sup> steel substrate by supersonic arc spraying. SEM was used to analyze the surface morphologies of the Zn-Al-Mg coatings, and X-ray diffraction was employed in examining the structure and phases of the coatings. Electrochemical experiments were conducted to compare the corrosion behavior of the Zn-Al-Mg coating

收稿日期: 2016-03-18; 修订日期: 2016-06-03

Received: 2016-03-18; Revised: 2016-06-03

基金项目: 西安石油大学博士基金项目 (134010189); 陕西省重点学科专项资金资助项目 (ys37020203)

**Fund:** Supported by the Project of Doctoral Fund in Xi'an Shiyou University (134010189) and Key Discipline Foundation of Shaanxi Province (ys37020203)

**作者简介:** 刘玉栋(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事材料焊接及表面工程技术研究。

**Biography:** LIU Yu-dong (1989—), Male, Master, Research focus: material welding and surface engineering technology.

**通讯作者:** 周勇 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事材料焊接及表面工程技术研究。

**Corresponding author:** ZHOU Yong (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material welding and surface engineering technology.

with the pure Zn coating and Zn-Al coating in 3.5wt% NaCl solution. Gray method was used to analyze the gray value of the metallograph, capture the position and size of pores and determine the porosity of the coating. Tensile test was carried out by universal tensile testing machine to determine the bonding strength of the coating. **Results** The Zn-Al-Mg coating was compact and well bound with the substrate. The porosity of Zn-Al-Mg coatings was 3.8%, the bonding strength 3.7 MPa and the thickness 300  $\mu\text{m}$ . The highly corrosion-resistant spinel oxides in the coating were useful for improving the corrosion resistance. The Zn-Al-Mg coating showed low corrosion current density at  $1.249\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , which was lower than Zn-Al coating and pure Zn coating. The electrochemical resistivity of Zn-Al-Mg coating was  $1356\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ , which was 2 times of the pure Zn coating. **Conclusion** The Zn-Al-Mg coating is compact and well binds with the substrate. It has higher corrosion resistance than the pure Zn coating and Zn-Al coating. The spinel oxides contained in the coating is strongly corrosion-resistant. During corrosion, micro pores in the coating are blocked by corrosion products, which effectively prevents further corrosion reaction. The self-sealing characteristic plays a positive role.

**KEY WORDS:** corrosion resistance; Zn-Al-Mg coating; electrochemical; corrosion behavior; supersonic arc spraying; pseudo alloy

由于重工业的快速发展,再加上自然环境日渐恶化,钢结构的腐蚀状况愈演愈烈,带来了巨大的经济损失和安全隐患。长期以来,人们采用涂料涂装、电镀、热浸镀等方法制备涂层进行腐蚀防护,但对钢铁结构件进行长期的腐蚀防护,尤其是在特定的服役环境下要求 10 年、20 年内不维护或少维护的重要钢铁构件,热喷涂技术一直被认为是最经济有效的防护方法。

超音速电弧喷涂技术优化了喷涂枪的设计,显著提高了雾化粒子的喷射速度,从而提高了涂层的结合强度,降低了涂层的孔隙率。与普通电弧喷涂相比,超音速电弧喷涂涂层组织结构更致密,性能大幅度提高,因而在工业中得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。国内最早采用热喷涂纯锌或纯铝涂层进行腐蚀防护,但是在实际应用中,发现纯锌涂层的腐蚀速率较高,损耗较大。Al 涂层虽然具有硬度高、耐腐蚀和抗冲蚀性能好的特点,但纯铝涂层在大量氯离子存在的环境中,容易发生点蚀,对机械创伤较敏感<sup>[2-3]</sup>。热喷涂 Zn-Al 合金涂层结合了两者的优点,Zn 可以促进 Al 的活化,使涂层更好地发挥牺牲阳极作用,更好地保护基体<sup>[4-7]</sup>。在 Zn-Al 涂层中添加少量的 Mg,能显著提高涂层的耐蚀性能。有研究表明,向 Zn-Al 涂层中添加质量分数为 0.7%~1.4%的 Mg 后,涂层的抗红锈能力得到大幅度提升<sup>[8]</sup>。

本文尝试以纯 Zn 丝、纯 Al 丝和 Al-Mg 合金丝为原料,在 20<sup>#</sup>钢表面制备 Zn-Al-Mg 涂层、Zn-Al 涂层和纯 Zn 涂层,研究 Zn-Al-Mg 涂层的组织结构,并通过电化学试验对比分析三种涂层的耐蚀性能,拟为 Zn-Al-Mg 涂层的大规模应用提供技术参

考和科学依据。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

基体材料选用 20<sup>#</sup>钢,尺寸为 50 mm×25 mm×2 mm,喷涂材料为  $\phi 2.0\text{ mm}$  的实芯 Zn、Al 和 Al-Mg 合金丝,Zn 丝和 Al 丝的纯度均达到 99.9%,Al-Mg 合金丝的化学成分如表 1 所示。

表 1 Al-Mg 丝材化学成分  
Tab.1 Chemical composition of Al-Mg wire wt%

Si	Fe	Cu	Cr	Mg	Al
0.06	0.15	0.0001	0.18	2.45	余量

### 1.2 涂层制备

喷涂前,用丙酮清洗试样,然后对基体材料表面进行除油、除锈等清洁处理,再用棕刚玉颗粒对试样进行喷砂处理,使试样表面具有一定的粗糙度,从而增强涂层与基体的结合强度。采用 TRS300H 型超音速电弧喷涂系统(美国 UniqueCoat 公司)制备三种涂层<sup>[9-10]</sup>,其工艺参数均相同,见表 2。

表 2 超音速电弧喷涂工艺参数  
Tab.2 Technological parameters used in supersonic arc spraying

空气 压力 /MPa	燃气 压力 /MPa	喷涂 距离 /mm	喷涂 角度 /( $^{\circ}$ )	喷枪行 走速度 /( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	工作 电压 /V	工作 电流 /A
0.7	0.78	150	90	12~15	27.1	126

## 1.3 涂层性能检测

### 1.3.1 物相及形貌分析

将 Zn-Al-Mg 涂层试样在 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(日本岛津株式会社生产)上进行定性分析,使用连续扫描,扫描速度为  $2(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描范围为  $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ,步长为  $0.02^{\circ}$ 。用 JSM6390A 扫描电镜(日本电子株式会社生产)观察 Zn-Al-Mg 涂层的显微形貌。

### 1.3.2 电化学试验

采用的电化学工作站为 Princeton VMP3。采用三电极体系:工作电极为涂层试样,暴露面积为  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ;参比电极为饱和甘汞电极(SCE);辅助电极为大面积铂电极。测试温度为室温。腐蚀介质为 3.5%(质量分数) NaCl 溶液,一次蒸馏水配制,试剂为分析纯。扫描范围为  $-1400\sim -200\text{ mV}$ ,扫描速度为  $0.6\text{ mV/s}$ ,频率范围为  $0.01\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ ,测试激励信号为幅值  $5\text{ mV}$  的正弦波,用 Zsimpwin 软件对电化学阻抗数据进行拟合分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

图 1 为 Zn-Al-Mg 涂层的 XRD 图谱。可以看出, Zn-Al-Mg 涂层中主要相为 Zn 和 Al,此外还有  $\text{Al}_{0.56}\text{Mg}_{0.44}$  及少量的氧化物,这些氧化物主要是 ZnO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 。 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  是耐蚀性极强的尖晶石结构氧化物,有很好的自封闭效果,从而提升了 Zn-Al-Mg 涂层的耐蚀性<sup>[11-13]</sup>。

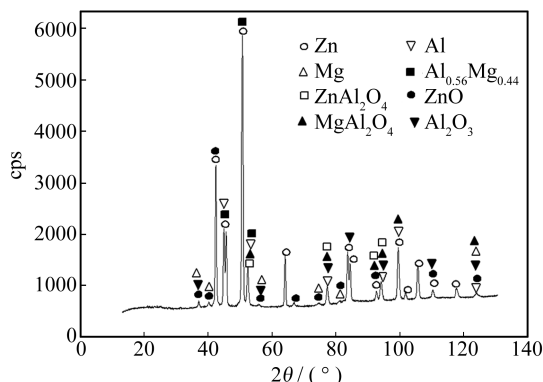


图 1 ZnAlMg 涂层的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Zn-Al-Mg coating

### 2.2 涂层显微组织分析

图 2 为 Zn-Al-Mg 涂层截面的 SEM 照片。可以看出,涂层的厚度均匀,约为  $300\text{ }\mu\text{m}$ 。涂层与基体结合良好,无明显的粗大孔隙和夹杂。由此可以看出,超音速电弧喷涂制备的涂层组织性能良好<sup>[10]</sup>。

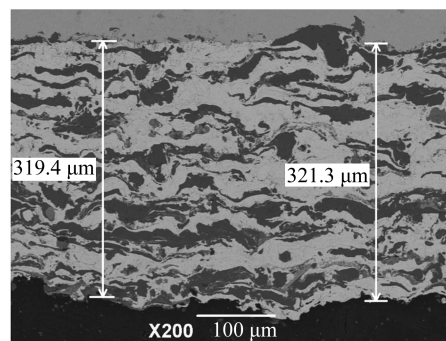


图 2 Zn-Al-Mg 涂层的截面 SEM 形貌

Fig.2 SEM micrographs of Zn-Al-Mg coating in section

图 3 为 Zn-Al-Mg 涂层截面的显微组织形貌,可见涂层组织致密,呈现出典型的层片状结构。通过对图中不同区域的成分进行能谱分析,发现在颜色较浅的 A 区域,锌的含量较高;在深色的 B 区域,铝和镁的含量较高。

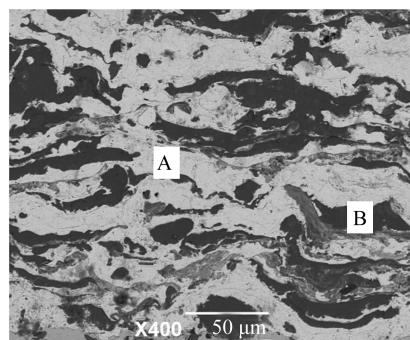


图 3 Zn-Al-Mg 涂层的截面 SEM 形貌

Fig.3 SEM micrographs of Zn-Al-Mg coating in section

### 2.3 涂层结合强度和孔隙率

涂层的结合强度是表征涂层性能的重要指标。按照 GB/T 8642 热喷涂涂层抗拉强度的测试要求,测得几个 Zn-Al-Mg 涂层试样,结合强度分别为 3.6、4.5、3.2、3.5 MPa,平均结合强度为 3.7 MPa。结合强度试验后,试样表面有少量残余涂层。喷砂粗化后的基体表面粗糙度增加,减小了涂层与基体之间的应力,降低了涂层与基体结合处的开裂倾向。涂层的结合强度包括涂层与基体之间的结合强度和涂层自身粒子之间的结合强度。涂层粒子之间的

结合强度主要和涂层成分、致密性和组织结构有关。试样表面的少量涂层残余,表明涂层与基体中的某些元素发生冶金结合,从而提高了涂层与基体的结合强度。

采用金相检验软件系统,通过“计算孔度的大小和分布(自动评级)”模块,对涂层进行孔隙率自动评定。该软件利用灰度法,分析金相照片的灰度值,捕捉孔隙的位置和大小,并确定涂层孔隙率。通过灰度法测得 Zn-Al-Mg 涂层的孔隙率为 3.8%, Zn-Al 涂层的孔隙率为 4.1%, Zn 涂层的孔隙率为 5.3%。可以看出, Zn-Al-Mg 涂层的孔隙率和 Zn-Al 涂层接近,明显低于纯 Zn 涂层。这是由于 Zn-Al-Mg 涂层在喷涂过程中, Zn 和 Al 的熔化温度不同,锌熔滴会填充到铝颗粒熔滴撞击时引起的缺陷中,降低了涂层的孔隙率。

## 2.4 涂层的耐蚀性能

图 4 为 Zn-Al-Mg 涂层与基体在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位与时间关系曲线,根据腐蚀电位相对于时间的变化,可以定性阐述涂层的耐蚀性能。由图 4 可知,涂层的自腐蚀电位低于基体,起到牺牲阳极保护基体的作用。Zn-Al-Mg 涂层在开始浸泡时,电位先上升后趋于平稳,说明涂层发生钝化,表面生成了腐蚀产物膜。

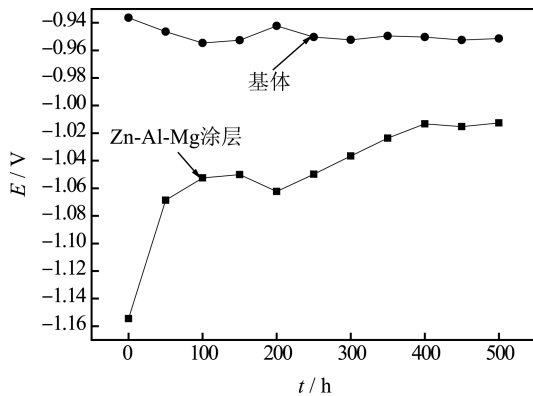


图 4 腐蚀电位-时间关系曲线

Fig.4 Relationship between erode potential and immersion time

三种涂层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线如图 5 所示。表 3 为根据极化曲线得到的电化学参数。结合图 5 及表 3 可以看出,三种涂层的自腐蚀电位很接近,都小于基体的自腐蚀电位,都能起到牺牲阳极的保护作用。由于实验开始时,涂层的钝化膜还没有完全形成,所以并没有明显的钝化平台<sup>[14-15]</sup>。材料的腐蚀电流密度与腐蚀速率成正比。Zn-Al-Mg 涂层的腐蚀电流密度最小, Zn-Al 涂层次之,纯 Zn

涂层的最高。Zn-Al-Mg 涂层的腐蚀电流密度约为纯 Zn 涂层的 1/3。

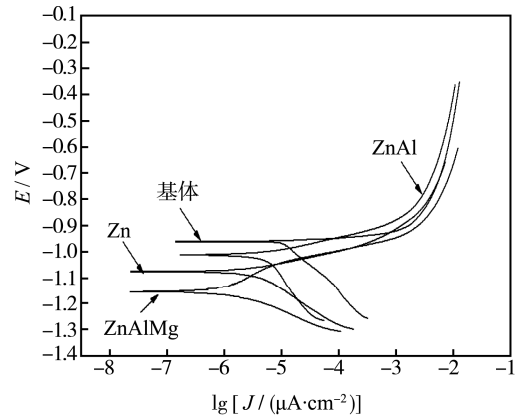


图 5 极化曲线

Fig.5 Polarization curves

表 3 相应的电化学参数

Tab.3 Electrochemical parameters

试样	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Zn	-1075.853	3.753
Zn-Al	-1012.111	1.260
Zn-Al-Mg	-1154.436	1.249

图 6 和图 7 为三种涂层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱及等效电路图。用 Zsimpwin 软件对电化学阻抗数据进行拟合分析。其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f$  为腐蚀产物电阻,  $R_t$  为电极反应界面电荷转移电阻。由于实际电化学体系中的电容频响特性与纯电容元件存在一定的差异,涂层孔隙及腐蚀产物膜不均匀,对等效电路中的电容元件用常相位角元件 CPE 来代替, CPE1 和 CPE2 分别为腐蚀产物层电容和双电层电容。

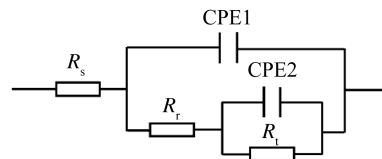


图 6 等效电路

Fig.6 Equivalent circuit

由图 7 可以看出,所有的阻抗谱均含有两个时间常数,分别为高频容抗环和低频容抗环。高频容抗环对应的是腐蚀产物电容和腐蚀产物电阻,低频容抗环对应的是双电层电容和电荷转移电阻。三种涂层高频区的表现相同。Zn-Al-Mg 涂层和 Zn-Al 涂层的阻抗谱低频部分的尺寸明显大于 Zn 涂层的阻抗谱尺寸,说明其电荷转移的阻力  $R_t$  较大。按照图 6 所示的等效电路得出的电化学阻抗谱拟合数据如表

4, 可以看出, Zn-Al-Mg 涂层的电化学反应电阻  $R_t$  达到  $1356 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 约为纯 Zn 涂层的 2 倍。

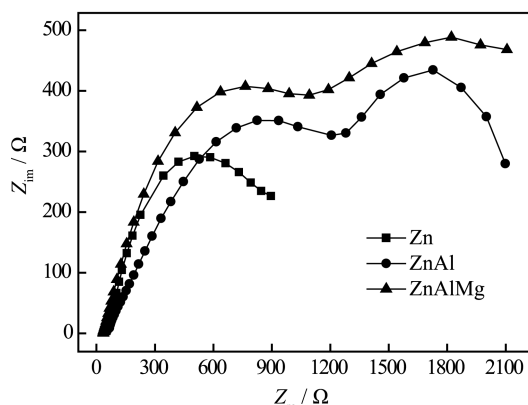


图7 涂层的Nyquist谱

Fig.7 Nyquist plots of coatings

表4 电化学阻抗谱(EIS)拟合结果

Tab.4 Fitting results of EIS

材料	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_r / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Zn	55.93	113.6	664.3
Zn-Al	82.84	249.2	1288
Zn-Al-Mg	43.19	239.1	1356

### 3 结论

1) 利用超音速电弧喷涂制备的 Zn-Al-Mg 涂层呈现出典型的层片状结构, 组织均匀致密, 孔隙率低, 无明显夹杂, 且与基体的结合良好。

2) Zn-Al-Mg 涂层中含有耐蚀性较好的尖晶石结构氧化物  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 因此其耐蚀性提高。

3) 电化学极化和交流阻抗谱测试结果表明, Zn-Al-Mg 涂层腐蚀电位低, 腐蚀电流小, 腐蚀速度慢。Zn-Al-Mg 的阻抗值较大, Zn-Al-Mg 涂层的耐蚀性能优于 Zn-Al 涂层和纯 Zn 涂层。

### 参考文献

- [1] 蔡宏图, 江涛, 周勇, 等. 热喷涂技术的研究现状与发展趋势[J]. 装备制造技术, 2014(6): 28—32.  
CAI Hong-tu, JIANG Tao, ZHOU Yong, et al. Research Status and Development of the Thermal Spray Technology[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2014(6): 28—32.
- [2] VENKATESAN R. Study of Corrosion Product of Zinc in Natural Sea Water[J]. British Corrosion Journal, 1998, 33(1): 77—79.
- [3] HIRINOBU N, TSUGUO, KZZUO I. Corrosion Resistance of Thermal Sprayed Zn, Al and Zn-Al Alloy against Atmosphere Corrosion[J]. Material and Environment, 2002, 51(9): 404—409.
- [4] 信绍广, 朱伟, 李军. 钢铁热喷涂金属涂层耐蚀性能的研究进展[J]. 金属世界, 2012(1): 16—20.

- XIN Shao-guang, ZHU Wei, LI Jun. Development on Corrosion Resistance of Steel with Thermal Spraying Metal Coating[J]. Metal World, 2012(1): 16—20.
- 刘安强, 肖葵, 董超芳, 等. 电弧喷涂铝锌合金涂层的耐中性盐雾腐蚀性能[J]. 材料保护, 2011, 44(12): 12—15.
- LIU An-qiang, XIAO Kui, DONG Chao-fang, et al. Corrosion Resistance of Zn-Al Coatings by Electric Arc Spraying[J]. Materials Protection, 2011, 44(12): 12—15.
- [5] FRANK P, JOCHEN S, 张康. 锌及铝锌合金热喷涂涂层的腐蚀防护研究[J]. 热喷涂技术, 2012, 4(3): 71—75.  
FRANK P, JOCHEN S, ZHANG Kang. Study on Corrosion of Zinc and Zinc Aluminum Alloy Thermal Spraying Coating[J]. Thermal Spray Technology, 2012, 4(3): 71—75.
- [6] 信绍广, 朱伟, 李军. 钢铁热喷涂金属涂层耐蚀性能的研究进展[J]. 金属世界, 2012(1): 16—19.  
XIN Shao-guang, ZHU Wei, LI Jun. Development of Corrosion Resistance of Steel with Thermal Spraying Metal Coating[J]. Metal World, 2012(1): 16—19.
- [7] LESTER T, KINGERLEY D J, HARRIS S J, et al. Thermally Sprayed Composite Coatings for Enhanced Corrosion Protection of Structures[C]// Thermal Spray Conference. France: Editions Eyrolles, 1998.
- [8] 黄国华, 陈安军. 电弧喷涂工艺参数对铝镁合金涂层结合强度的影响[J]. 材料热处理技术, 2009(3): 110—112.  
HUANG Guo-hua, CHEN An-jun. Effect of Supersonic Arc Spraying Parameters on Anchoring Strength of Al-Mg Alloy Coating[J]. Material Heat Treatment, 2009(3): 110—112.
- [9] 楼森, 芦玉峰, 刘振兴. 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.  
LOU Miao, LU Yu-feng, LIU Zhen-xing. Effect of Arc Spraying Parameters on Performances Zn-Al Alloy Coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(9): 34—37.
- [10] 刘燕, 徐滨士, 朱子新, 等. 热喷涂 Zn-Al-Mg-RE 涂层组织及耐蚀性能研究[J]. 金属热处理, 2008, 33(11): 52—54.  
LIU Yan, XU Bin-shi, ZHU Zi-xin, et al. Microstructure and Anti-corrosion Properties of Thermal Sprayed Zn-Al-Mg-RE Coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(11): 52—54.
- [11] 陈永雄, 魏世丞, 梁秀兵, 等. Zn-Al-Mg-RE 高速电弧喷涂工艺过程的氧化行为分析[J]. 装甲兵工程学院学报, 2012, 26(5): 95—99.  
CHEN Yong-xiong, WEI Shi-cheng, LIANG Xiu-bing, et al. Analysis of Oxidation Behavior of Zn-Al-Mg-RE Coating during the High Velocity Arc Spraying Process[J]. Journal of the Academy of Armored Forces Engineering, 2012, 26(5): 95—99.
- [12] 陆玖鹏, 吴玉萍, 高文文, 等. 高速电弧喷涂 Zn-Al 和 Zn-Al-Mg-RE 涂层在模拟海洋环境中的耐腐蚀性能[J]. 理化检验(物理分册), 2013, 49(8): 522—532.  
LU Jiu-peng, WU Yu-ping, GAO Wen-wen, et al. Corrosion Resistance of High-speed Arc Sprayed Zn-Al and Zn-Al-Mg-RE Coatings in Simulated Marine Environment[J]. PTCA(Part A: Phys Test), 2013, 49(8): 522—532.
- [13] 梁国, 魏伟, 王玉纯, 等. 超音速电弧喷涂铝锌合金涂层的制备及在海水中的腐蚀行为研究[J]. 全面腐蚀控制, 2014, 28(9): 55—57.  
LIANG Guo, WEI Wei, WANG Yu-chun, et al. Corrosion Behavior in Seawater of Zn-Al Alloy Coating Prepared by Supersonic Velocity Arc Spraying[J]. Total Corrosion Control, 2014, 28: 55—57.
- [14] 晁兵, 严生贵, 刘国彬. 电弧喷涂金属层电化学性能研究[J]. 热喷涂技术, 2013, 5(9): 24—28.  
CHAO Bing, YAN Sheng-gui, LIU Guo-bin. Study on the Electrochemical Properties of the Arc Sprayed Metal Coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2013, 5(9): 24—28.