

磁悬浮道岔 Zn-Al 防护涂层的研究及应用

秦松, 夏光明, 周建桥, 严淑群, 张倩倩, 闵小兵

(湖南省冶金材料研究院, 长沙 410014)

摘要: 目的 设计和制备高性能热喷涂 Zn-Al 合金防护涂层, 为其在磁悬浮道岔上的应用提供必要的理论基础, 提高磁悬浮道岔的耐蚀性能, 延长道岔的使用寿命。方法 采用 3 种丝材火焰喷涂工艺, 分别在 Q235B 钢基体表面制备了 Zn-Al 合金涂层。通过磁性测量方法、中性盐雾腐蚀试验和划格附着力测试, 分析比较这 3 种工艺条件下制备的 Zn-Al 合金涂层的厚度、耐蚀性能和附着力。结果 热喷涂 Zn-Al 合金涂层表面光滑, 在其他工艺参数不变的情况下, 当火焰喷涂距离逐渐减小, 喷涂的道数逐渐增加时, 热喷涂层的厚度随之增加。当喷涂距离为 150 mm、喷涂道数为 10 时, 热喷涂层的厚度最大, 为 126 μm 。涂层厚度的增加提高了涂层的耐蚀性能, 并且涂层的附着力保持为 1 级。采用保守计算可知, 厚度为 126 μm 的热喷涂 Zn-Al 涂层的理论防腐寿命可以达到 40 年。结论 热喷涂 Zn-Al 合金涂层对基体兼具有屏蔽和阴极保护的双重防护作用, 保护性能较好, 延长了磁悬浮道岔的使用寿命, 降低了道岔的维修和维护成本。通过对工艺参数的分析和比较, 确定了最佳的热喷涂工艺参数。该工艺条件下制备的热喷涂层结合强度高, 耐蚀性能好。

关键词: Zn-Al 合金; 涂层; 中性盐雾试验; 耐蚀性; 磁悬浮; 道岔

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)09-0095-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.015

Zn-Al Protective Coating of Turnout of Maglev and Its Application

QIN Song, XIA Guang-ming, ZHOU Jian-qiao, YAN Shu-qun, ZHANG Qian-qian, MIN Xiao-bing

(Hunan Research Institute of Metallurgy and Materials, Changsha 410014, China)

ABSTRACT: **Objective** To provide a certain theoretical basis for the design and preparation of high-performance thermal spraying Zn-Al alloy coating and also its application to turnout of maglev vehicle so as to improve the corrosion resistance and extend the working life of the turnout of maglev. **Methods** The Zn-Al alloy coatings were prepared on Q235B steel substrate by means of 3 kinds of wire flame coating processes in the present work. The thickness, corrosion resistance and adhesion of the prepared coatings were analyzed and measured based on the method of magnetic measurement, neutral salt spray test and adhesion test. **Results** The thermal sprayed Zn-Al alloy coating had a smooth surface. Under the condition of other parameters not changed, the thickness of the coating increased with the gradual decrease of the spraying distance and the increase of the spraying times. When spraying distance was 150 mm and spray times was 10, the thickness of coating reached the maximum value 126 μm . The increase of the coating thickness improved the corrosion resistance of the coating, and the adhesion of the coating was maintained at level 1. The conservative calculation showed that the theoretical anti-corrosive life of a 126 μm thermal

收稿日期: 2016-04-05; 修订日期: 2016-05-03

Received: 2016-04-05; Revised: 2016-05-03

作者简介: 秦松 (1988—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事先进涂层技术的研究与开发工作。

Biography: QIN Song (1988—), Male, Master, Engineer, Research focus: research and development of advanced coating technology.

sprayed Zn-Al alloy coating might reach 40 years. **Conclusion** Thermal spraying Zn-Al alloy coating has a great double protective effect on the substrate, i.e. shielding and cathodic protection, which can extend the service life and reduce the maintenance cost for the turnout. Based on the analysis and comparison of the process parameters, the optimum spray parameters have been obtained. The coating made under such conditions shows high strength and good corrosion resistance.

KEY WORDS: Zn-Al alloy; coating; neutral salt spray test; corrosion resistant; maglev; turnout

磁悬浮列车具有速度快、能耗低、清洁环保等优点,作为一种新式交通工具而备受青睐,它是由非接触的电磁悬浮、导向和驱动系统所构成,保留了传统机车车辆的轨道、道岔和车辆转向架等组成部分。道岔作为铁道车辆交换运行线路的过渡线工具,是确保轨道车辆在线路上正常运行的一个关键零部件。磁悬浮列车道岔结构的主要构成单元包括:钢结构箱梁、驱动和控制系统。磁浮道岔的磨损性能、疲劳性能和腐蚀性能等特性的研究至关重要,这将对磁浮列车的平稳性和舒适性有着直接影响,以至于影响整个磁悬浮列车运行线路的安全性与可靠性^[1]。道岔结构长期暴露于大气环境,因此对大气腐蚀造成的危害必须加以足够的重视。金属构件的腐蚀与破坏给国民经济造成了巨大的损失,同时消耗和浪费了珍贵的自然资源^[2]。据不完全统计^[3-5],全世界每年生产的钢铁 30%~40% 因腐蚀而失效,净损失约 10%。因此,随着工业化的进一步发展,有效地阻止和延缓钢结构的腐蚀显得更加迫切。

热喷涂作为表面强化和防护的重要技术手段,在长效防腐领域得到了广泛的应用,例如,德国、日本在磁悬浮的钢制桥梁上,采用热喷涂锌涂层和铝涂层来提高其防腐性能;上海磁悬浮工程中,钢结构的防腐处理是基于稀土铝合金(Ac 铝)复合涂层^[6]。其中,火焰喷涂 Zn、Al 和 Zn/Al 合金涂层作为钢结构制品的防护涂层,是提高金属构件抗大气腐蚀的一种行之有效的方法。这是因为当 Al、

Zn 和 Zn/Al 合金涂覆于钢结构表面时,均通过牺牲阳极来保护基体。这三种涂层各有千秋,例如,Zn 涂层的阴极保护作用优于 Al 涂层,但耐蚀性较差,不如 Al 涂层性能好。Zn/Al 合金涂层电化学的静特性和动特性分别与 Zn 和 Al 相似,其复合性能优于 Zn 和 Al 涂层^[7-9]。Zn/Al 合金涂层的长效防护年限是锌或铝涂层的 1.5 倍。

本实验拟运用丝材火焰喷涂技术,在磁悬浮道岔用原材料 Q235B 钢表面制得 Zn-Al 合金涂层,研究其耐蚀性能,并获得优化的热喷涂工艺参数,为成功应用于国内首条自主研发的长沙磁悬浮工程提供技术支持。

1 试验

1.1 涂层制备

基体材料选用 Q235B,试样尺寸为 160 mm×80 mm×3 mm,基体成分见表 1。喷涂材料选用直径 ϕ 3 mm 的 Zn-15Al 合金丝,采用电动丝材氧乙炔气体喷涂设备,在 Q235B 表面制备 Zn-15Al 伪合金涂层。在喷涂前,对试样进行表面喷砂预处理,磨料选用 SiC。喷砂处理后的基体表面要求粗糙、均匀,清洁等级达到 Sa 3.0,表面粗糙度 R_z 为 70~100 μm 。热喷涂工艺流程为:基体→打磨→除锈蚀→喷砂→喷涂 Zn-Al 涂层→检测→验收。

表 1 Q235B 的化学成分
Tab.1 Composition of the Q235B steel

Element	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Fe
wt%	0.12~0.20	≤0.3	0.3~0.7	≤0.045	≤0.045	≤0.3	≤0.3	≤0.3	Remaining

1.2 涂层性能检测

1) 热喷涂 Zn-Al 合金涂层的厚度直接关系到防护涂层的预期使用寿命,热喷涂层的厚度由其最小局部厚度所确定。本工作采用磁性测量法,借助

JYW-47 TT260 覆层测厚仪,按照 GB/T 4956—2003《磁性基体上非磁性覆盖层 覆盖层厚度测量 磁性法》及相关标准,在 100 mm×50 mm 的喷涂试样上选取 5 个点测量厚度,计算平均值作为厚度值。

2) 热喷涂层附着力的测试采用划格法,基于

GB/T 9793—2012《热喷涂 金属和其他无机覆盖层 锌、铝及其合金》和相关标准，具体操作如下：用美工刀在喷涂材料表面横纵各划出 11 条划线，划线之间的距离为 3 mm，切口深至基体；用毛刷清除划线周围的喷涂粉末，将 3M 胶带一端从百格的最边缘，慢慢平贴在百格上面，用手轻压至无残留气泡；平压约 3 min 后，迅速撕除胶带，并用放大镜仔细观察百格上的涂层脱落情况；对照附着力标准，来判定涂层的附着力等级。

3) 通过中性盐雾腐蚀试验对涂层的耐腐蚀性进行考核和评估。本工作的盐雾实验按照 GB/T 10125—1997《人造气氛腐蚀试验——盐雾试验》及相关标准，采用 JYW-37 GT-7004-L 型盐水喷雾试验机进行。试样表面与垂直方向成 15°~20°，盐雾试验箱温度为 35 ℃，饱和桶温度为 47 ℃，喷雾压力为 1.0~1.5 kg/cm²。试验采用(50±5) g/L NaCl 水溶液，其中溶剂为去离子水，溶质采用分析纯的 NaCl，溶液的 pH 为 6.5~7.0，盐雾设备的喷雾量为 1.0~2.0 mL/(80 cm²·h)，收集液的密度为 1.029~1.036 g/cm³。试验结束后，为减少试样表面腐蚀产物的脱落，应小心取出并用自来水清洗表面，随后用纸轻轻吸干表面残留水分，并检查试样。

2 结果及分析

2.1 喷涂工艺参数的确定

丝材火焰喷涂制备的 Zn-Al 合金涂层与基体

表 2 火焰喷涂工艺参数
Tab.2 Parameters of the flame spraying

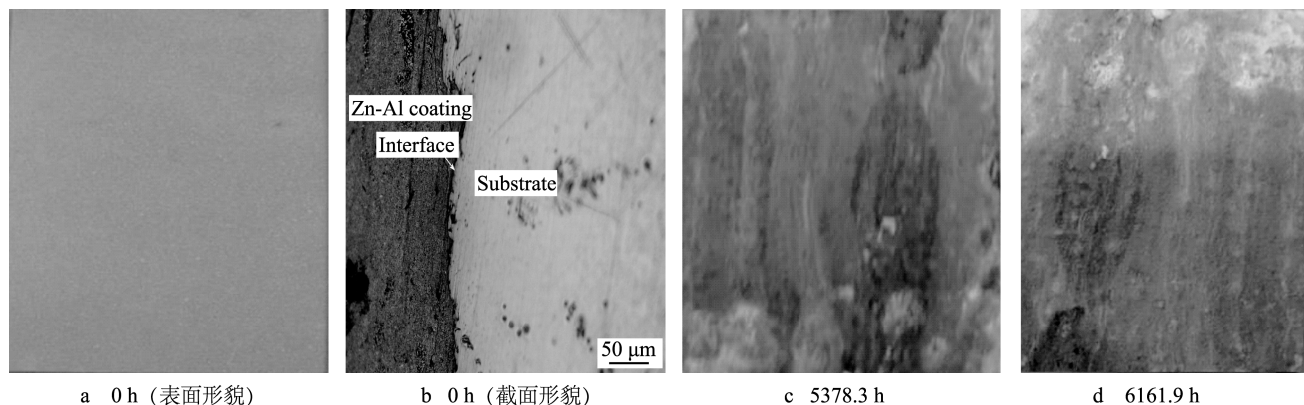
Samples	Air pressure/MPa	Ratio (O ₂ /C ₂ H ₂)	Spray distance/mm	Moving speed/(mm·s ⁻¹)	Spray range/mm	Nozzle caliber/mm	Spray angle/(°)	Spray times (channel)
1 [#]	0.6~0.7	2.5~2.7	180~200	100	300	3	80~90	8
2 [#]	0.6~0.7	2.5~2.7	160~200	100	300	3	80~90	9
3 [#]	0.6~0.7	2.5~2.7	150~200	100	300	3	80~90	10

2.2 涂层的中性盐雾腐蚀分析

图 1 为 3[#] Zn-Al 合金涂层在盐雾环境下暴露 0、5378.3、6161.9 h 后的腐蚀形貌。从图 1a 中可以看到，灰白色的 Zn-Al 合金涂层表面光滑，没有出现裂纹和鼓包等缺陷，经划格附着力测试涂层结合强度，附着力等级为 1 级。图 1b 是涂层的横截面金相照片，可以看出涂层与基体结合良好，没有明显

的结合主要以机械咬合为主，因而涂层与基体结合的强弱对基体材料的耐蚀性能和使用寿命有着重要影响，提高结合强度是获得高强度涂层的关键。喷涂距离是决定涂层性能的一个重要影响因素^[10]。这是因为喷涂距离与喷涂粒子撞击基体表面时的速度和温度有关，对粒子的沉积效率有着重要影响。在其他因素不变的情况下，喷涂距离过小（<50 mm），基体表面温度上升过快，容易造成工件变形与氧化；与此同时，基体与涂层之间由于温度不均匀产生的热应力也会相应增加，这将导致涂层的开裂和脱落。喷涂距离增大，熔融的喷涂粒子飞行时间较长，容易氧化或氮化而生成有害物质，降低喷涂粒子撞击基体的扁平能力，从而降低热喷涂层的沉积效率和致密度。实验过程中，喷涂气流方向与基体表面应尽量维持在 80°~90°的范围之间。这是因为喷涂角度过小或过大都会影响涂层与基体的结合强度，增加涂层的孔隙率。喷枪的移动速度主要影响每次喷涂的厚度，而对涂层质量和喷涂效率的影响不大。每次喷涂的厚度应控制在 5~10 μm 之间。喷枪移动速度太慢同样会造成涂层与基体之间的热应力增加，影响涂层的均匀性，甚至造成涂层的开裂或脱落。表 2 给出了本工作丝材火焰喷涂制备 Zn-Al 防护涂层的喷涂工艺参数。在该工艺参数下，用磁性法测定了涂层的厚度，1[#]、2[#]、3[#]涂层厚度分别为 103、115、126 μm。

的裂纹存在，保证了涂层与基体具有较高的结合强度。依据标准 GB/T 9793—1997，制备的合金涂层的质量符合要求。图 1c 中的涂层表面局部出现了白色腐蚀产物，但是腐蚀产物比较少，只在局部有一薄层，含量约为 5.0%，无红锈。图 1d 中腐蚀产物增多，试样表面约有 7.5%的白色腐蚀物，约有 0.01%的红锈，此外还出现了大量的鼓包。另外，局部涂层表面出现了剥落的现象，这部分剥落的涂

图1 3[#]Zn-Al合金涂层暴露在盐雾环境下的宏观腐蚀形貌Fig.1 Macrocorrosion morphology of 3[#] Zn-Al alloy coating exposed in salt-fog environment

层并非腐蚀所引起的,而是在试样后续的干燥中造成的。从图 1d 可以看出,在涂层剥落处存在腐蚀产物,这是由于在涂层内部发生了腐蚀,而腐蚀产物不断膨胀,最终导致涂层开裂和剥落。由实验结果可知,3[#] Zn-Al 合金涂层耐蚀性能好。

2.3 Zn-Al 合金涂层的结构及耐蚀性分析

图 2a 为 Zn-Al 合金的二元相图,Zn 和 Al 在液相中能无限溶解,固相时形成有限固溶体,没有中间相生成。当铝质量分数为 15%时,Zn-Al 合金的室温组织为(β Zn) + (α Al),这两种相是 Zn 和 Al 在室温形成的置换固溶体,固溶体相仍保持溶剂金属 Zn 和 Al 的晶体结构。图 2a 中的虚线区域是相应液相线的延长线所形成的亚稳相区。处于该相区的合金成分接近共晶成分,当冷却速度非常快时,非共晶成分的合金冷却时也会形成全部的共晶组织。制备热喷涂 Zn-Al 合金涂层时,涂层材料经历了从加热熔化到冷却结晶的过程,故 Zn-Al 合金在室温下实际上是“伪合金”组织。图 2b 为 Zn-Al 合金在平衡和 Gulliver-Scheil 条件下的凝固曲线,随着冷却速率的增大, (α Al)相的含量逐渐减少,共晶组织含量增加,合金组织细化,细晶强化作用增强,Zn-Al 合金涂层的力学性能(如耐磨性)也会相应提高。

热喷涂 Zn-Al 合金涂层形成层片状的共晶组织,同时表现出快速凝固的特点,因此涂层组织分布非常不均匀,存在富 Zn 相和富 Al 相交替存在的偏聚现象,但是这种组织特征却更好地发挥了 Zn 的牺牲保护和 Al 的钝化协同保护作用,在一定程度上使基体材料具有良好的耐蚀性能,延长了使用寿命。在 Zn-Al 合金涂层的腐蚀过程中,表面形成了较致密的腐蚀产物—— $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和碱式盐类。

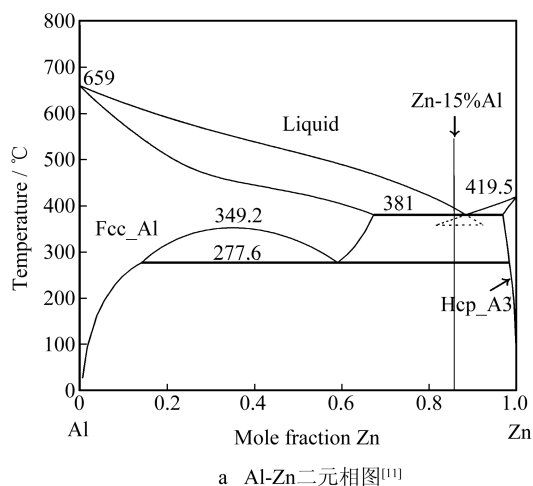
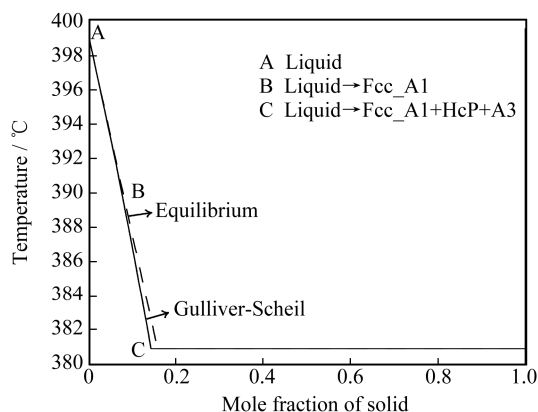
a Al-Zn二元相图^[11]b Zn-15%Al平衡和非平衡条件下的凝固曲线^[12]

图2 Al-Zn 二元相图和相应的凝固曲线

Fig.2 Al-Zn binary phase diagram and corresponding solidification curve: a) Al-Zn phase diagram; b) solidification curve of Zn-15%Al under equilibrium and non-equilibrium environment

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 主要形成骨架强化,这是因为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的性能稳定且耐蚀性强。而絮状 Zn 的腐蚀产物在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 周围弥散分布,形成网状而粘附于涂层表面^[13-14]。这种网状腐蚀产物的形成,一方面,使腐蚀产物的溶解降低,腐蚀过程减缓;另一方面,

腐蚀产物在涂层表面起到了封闭孔隙的作用,即具有“自封闭”效应^[15-16]。此外,Zn-Al 合金涂层的电极电位比钢的更负,在腐蚀介质中优先被腐蚀,从而保护钢基体,导致腐蚀过程减缓^[17]。

2.4 长效防护年限估算

测得电弧喷铝涂层在中性盐雾腐蚀试验中的腐蚀速率为 $0.001\ 29\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,即 $4.6\ \mu\text{m}/\text{a}$ ^[18]。因此厚度为 $126\ \mu\text{m}$ 的火焰喷铝涂层的耐蚀年限 $L_c=27\ \text{a}$ 。依据世界公认的最佳协同效应,火焰喷铝复合涂层的耐腐蚀寿命 L 为铝涂层寿命 L_c 的 $1.5\sim 2.3$ 倍。于是可以得出火焰喷铝复合涂层的耐腐蚀寿命 $L \geq L_c \times 1.5 = 40\ \text{a}$,即耐腐蚀寿命大于 40 年。由此可见,厚度为 $126\ \mu\text{m}$ 的锌铝合金复合涂层的长效防护年限至少达到 40 年。

3 结论

1) 热喷 Zn-Al 合金涂层具有良好的耐蚀性,腐蚀产物的自封闭效应降低了基体的腐蚀速率。

2) Zn-Al 复合涂层可采用丝材火焰喷涂法制备,厚度为 $126\ \mu\text{m}$ 的复合涂层长效防护年限预计可达 40 年。

3) 通过对热喷 Zn-Al 合金涂层的质量分析,确定了最佳喷涂工艺参数。该工艺简单,便于操作。

参考文献

- [1] 殷月俊,罗汉中,黄醒春. 高速磁浮道岔振动响应的原位实测[J]. 上海交通大学学报, 2007, 41(4): 658—663.
YIN Yue-jun, LUO Han-zhong, HUANG Xing-chun. In Situ Research of Dynamic Response of Maglev Turnout[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2007, 41(4): 658—663.
- [2] 徐滨士,朱绍华,刘世参. 材料表面工程[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2005.
XU Bin-shi, ZHU Shao-hua, LIU Shi-can. Materials Surface Engineering[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- [3] PRENGER F, SPRIESTERSBACH J, 张康. 锌及锌铝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.
PRENGER F, SPRIESTERSBACH J, ZHANG Kang. Study on Corrosion of Zinc and Zinc Aluminum Alloy Thermal Spraying Coating[J]. Thermal Spray Technology, 2012, 4(3): 71—75.
- [4] BAYLISS D A, CHANDLER K A. Steel Work Corrosion Control[M]. England: Taylor & Francis E-library, 1991: 1—3.
- [5] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1—8.
KE Wei. Investigation Report of Corrosion of China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1—8.
- [6] 张忠礼. 钢结构热喷涂防腐技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 12.
ZHANG Zhong-li. Thermal Spraying Anti-corrosion Technology of Steel Structure[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 12.
- [7] 张广智,陈马连,郭铭. 海洋环境下船体的长效保护技术[J]. 中国涂料, 2005, 20(1): 33—34.
ZHANG Guang-zhi, CHEN Ma-lian, GUO Ming. Long Term Protection Technology of Hull in the Marine Environment[J]. China Paint, 2005, 20(1): 33—34.
- [8] 秦熊浦. 设备腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1995: 20—23.
QIN Xiong-pu. Corrosion and Protection of Equipment[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1995: 20—23.
- [9] 徐滨士,马世宁,刘世参,等. 电弧喷涂技术在防腐工程中的应用及进展[J]. 装甲兵工程学院学报, 1999, 13(1): 1—5.
XU Bin-shi, MA Shi-ning, LIU Shi-can, et al. Application and Development of Arc Spraying Technology in Anti Corrosion Engineering [J]. Journal of the Academy of Armored Forces Engineering, 1999, 13(1): 1—5.
- [10] WANG Qun, CHEN Zhen-hua, LI Luo-xing, et al. The Parameters Optimization and Abrasion Wear Mechanism of Liquid Fuel HVOF Sprayed Bimodal WC-12Co Coating[J]. Surface and Coating Technology, 2012, 206: 2233—2241.
- [11] AN M S. Re-evaluation of Al-Zn System[J]. Metallkd, 1993, 84: 451—455.
- [12] SCHEIL E. Darstellung Von Dreistoff systemen[J]. Arch Eisenhuettenwesen, 1936, 9: 571—573.
- [13] 郝小军,宋诗哲. 铝锌合金在 3%NaCl 溶液中的电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(4): 213—217.
HAO Xiao-jun, SONG Shi-zhe. EIS Study of Activation Mechanism of Zinc in Aluminum Zinc Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(4): 213—217.
- [14] 刘毅,魏世丞,徐滨士. Zn-Al 涂层腐蚀电化学行为研究[J]. 功能材料, 2011(SII): 226—229.
LIU Yi, WEI Shi-cheng, XU Bin-shi. Electrochemical Behavior of Zn-Al Coating in CASS[J]. Journal of Functional Materials, 2011(SII): 226—229.
- [15] 陈永雄,徐滨士,许一,等. 热喷涂 Zn-Al 合金防腐涂层技术的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 70—73.
CHEN Yong-xiong, XU Bin-shi, XU Yi, et al. The Development of Thermal Spraying Zn-Al Alloy Anticorrosive Coating[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 70—73.
- [16] 王成虎,吴洵. 高速公路隔离栅热浸镀锌和锌铝合金镀层的对比分析[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 94—96.
WANG Cheng-hu, WU Xun. Comparative Analysis of Zinc Coat and Zn-Al Alloy Coat in Highway Fence[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 94—96.
- [17] 陈长江,李秉忠. 电弧喷涂 Zn-Al 伪合金涂层电化学腐蚀性能研究[J]. 航海工程, 2009, 38(6): 102—104.
CHEN Chang-jiang, LI Bing-zhong. Study on the Electrochemical Corrosion Properties of Arc Sprayed Pseudo Zn-Al Alloy Coating[J]. Ship & Ocean Engineering, 2009, 38(6): 102—104.
- [18] 范卫国,李森林,蔡伟成,等. 琼州海峡铁路栈桥钢梁长效防腐涂层试验研究[J]. 国防技术基础, 2005(3): 15—17.
FAN Wei-guo, LI Sen-lin, CAI Wei-cheng, et al. Experimental Study on the Long Term Corrosion Protection Coating of Steel Beam in the Steel Girder[J]. National Defense Technology Foundation, 2005(3): 15—17.