

热喷涂高铝含量 Zn-Al 合金涂层热带岛礁 大气环境腐蚀行为研究

郭强¹, 赵巍², 张冲¹

(1.北京机械设备研究所, 北京 100854; 2.空军装备部驻北京地区第一军事代表室, 北京 100854)

摘要: **目的** 研究 Zn-Al 合金涂层在热带海洋大气环境中的腐蚀行为, 为低合金钢长效防护涂层的选用提供依据。**方法** 采用电弧热喷涂和高铝合金丝制备高铝含量 Zn-Al 合金涂层, 通过户外暴露试验, 采用目视、扫描电镜及能谱仪、金相显微镜、XRD、电化学交流阻抗谱和动电位极化曲线等方法, 对不同暴露周期的涂层宏观、微观表面形貌、成分组成、截面形貌、腐蚀产物组成、电化学性能和腐蚀速率等进行观察、测试。**结果** Zn-Al 合金涂层是以质量比为 50%:50% 的 Zn/Al 合金组成。在 0~540 d 周期内, 涂层腐蚀产物主要由碱式锌铝碳酸盐化合物 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和羟基锌铝碳酸盐化合物 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.145}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等组成, 其对涂层孔隙进行填充。相对于初始涂层, 180、360、540 d 腐蚀后, 涂层的极化电阻增加 1 个数量级, 自腐蚀电位增加了约 200 mV, 自腐蚀电流密度降低至 30% 左右。**结论** 该 Zn-Al 合金涂层在腐蚀后保持较低且稳定的腐蚀速率, 具有较好的耐腐蚀性能, 致密且黏性的腐蚀产物对涂层孔隙起到了自封闭作用, 显著提高了涂层的耐蚀性。

关键词: 电弧热喷涂; 高铝锌基合金; 涂层; 热带岛礁; 大气腐蚀; 腐蚀规律

中图分类号: TG172

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)03-0129-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.03.017

Corrosion Behavior of Thermal Sprayed Zinc-Aluminum Alloy Coating with High Aluminum Content in Tropical Island-reef Atmospheric Environment

GUO Qiang¹, ZHAO Wei², ZHANG Chong¹

(1. Beijing Institute of Machinery and Equipment, Beijing 100854, China; 2. First Military Representative Office of Air Force Equipment Department in Beijing, Beijing 100854, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the corrosion behavior of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings with high aluminum content in the tropical marine atmospheric environment, so as to provide selection evidence of long-term protective metal coatings on low alloy steel. An outdoor exposure test in a tropical island-reef atmospheric environment was conducted to research the corrosion behavior of Zn-Al alloy coatings with high content of Al on low alloy steel. By the means of visual observation, scanning electron microscope (SEM), energy diffraction spectrum (EDS), optical microscope, X-ray diffraction, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potential-dynamic polarization curve, et al, the macroscopic and microscopical surface morphology, chemical composition, section morphology, corrosion product composition, electrochemical properties and corrosion

收稿日期: 2023-10-31; 修订日期: 2024-02-18

Received: 2023-10-31; Revised: 2024-02-18

引文格式: 郭强, 赵巍, 张冲. 热喷涂高铝含量 Zn-Al 合金涂层热带岛礁大气环境腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2024, 21(3): 129-137.

GUO Qiang, ZHAO Wei, ZHANG Chong. Corrosion Behavior of Thermal Sprayed Zinc-Aluminum Alloy Coating with High Aluminum Content in Tropical Island-reef Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(3): 129-137.

rate were observed and tested. The weight ratio of Zn and Al in Zn-Al alloy coatings was 50%: 50wt%. The corrosion product layer on the Zn-Al alloy coating mainly consisted of basic zinc aluminum carbonate compound $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and hydroxy zinc aluminum carbonate compounds such as $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.145} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, which sealed the pores in the Zn-Al alloy coating. Compared with the uncorroded coating, the coating after 180 d, 360 d and 540 d exposure increased by an order of magnitude, and the free corrosion potential increased about 200 mV, and the self-corrosion current density decreased to about one-third of the uncorroded coating. After corrosion, the Zn-Al alloy coating shows low and stable corrosion rate, which shows excellent anti-corrosion properties. Dense and viscous corrosion products seal the pores of the coating, improving the corrosion resistance of the Zn-Al alloy coating.

KEY WORDS: arc thermal spraying; high Al-Zn based alloy; coating; tropical island-reef; atmospheric corrosion; corrosion rule

由于纬度较低、远离大陆等地理原因,我国某热带海域腐蚀等级较高,按照 ISO 9223—2012《金属和合金的腐蚀大气的腐蚀性分类》的规定,其腐蚀等级达到了 C5 或 CX 级,该海域是我国乃至世界腐蚀等级极高的海域之一^[1-3]。该热带海域常年具有高湿度、高温、高盐雾、多降水、多台风、多风暴潮和强太阳辐射等环境特征,并且降水、暴晒频繁交替。常年监测数据显示,该海域大气环境的最高温度可达到 34℃左右^[3-4],但实际上,暴晒后金属表面温度能够达到 60~80℃,在 0~80℃内,金属表面温度越高,金属及金属涂层的腐蚀速率越快。由于湿度高和频繁的降水,金属表面长时间处于润湿状态,随着暴晒持续作用下,钢铁表面水膜逐渐变薄,氯化物浓度不断沉积富集,钢铁腐蚀速率显著加快。另外,低合金钢腐蚀产物一直处于润湿状态,无法形成稳定、致密、保护性的锈层,而是保持结构相对疏松、电化学活性较高的物理化学状态^[4-5],所以低合金钢的腐蚀将持续不断发展,直至构件完全蚀穿或破坏^[5]。因此,严酷的腐蚀度对低合金钢应用造成了一定的安全隐患,选用一种长效防腐蚀涂层才能满足低合金钢构件在热带海洋环境长期安全稳定的使用需求。

热喷涂技术是一种利用热源将熔融态材料喷射在零件表面形成喷涂涂层的表面处理技术^[6-8]。热喷涂技术具有操作简单、经济节能等优点,具有结合强度高、耐蚀性好、使用寿命长、受喷涂材料基体范围广等特点,可实现在产品上广泛采用。其中,电弧热喷涂具有性能优良、效率高、节能、经济、设备简单,是钢结构热喷涂技术中应用最为广泛的技术^[9-11]。热喷涂纯 Zn 或纯 Al 已经在海洋环境中长期、广泛应用,被人们认为是金属基体的长效防腐蚀涂层^[12-13]。热喷涂 Zn-Al 涂层具有更加优良的耐腐蚀性能,比纯铝或纯锌耐蚀性更加优异,Zn-Al 涂层被认为是替代纯 Zn 和纯 Al 涂层更耐腐蚀的合金涂层^[14-17]。Zn-Al 涂层兼具纯 Zn 和纯 Al 涂层各自的优异特性及性能互补的复合涂层,不仅具有纯 Zn 涂层的阴极保护能力,同时具有纯 Al 的高耐蚀性能,又能弥补喷涂 Al 对点蚀

和机械损伤较为敏感的缺陷^[18-22]。研究表明,铝的质量分数为 0~60%时,Zn-Al 涂层的耐蚀性随着铝含量的增加而增强;当铝的质量分数为 50%~60%时,其耐蚀性最高;当铝的质量分数为 60%~85%时,Zn-Al 涂层的耐蚀性反而会随着铝含量的增加而降低。主要是因为,随着 Zn-Al 涂层中 Zn 含量的减少,Zn-Al 涂层的阴极保护作用也相应降低^[23-26]。在工程应用中,采用纯锌、纯铝等原材料施工制备锌铝“伪合金”涂层的热喷涂技术较多,而采用热喷涂制备 Zn-Al 合金涂层的相对较少。采用合金丝制备 Zn-Al 合金涂层是近年来逐渐发展的热喷涂技术,尤其是高铝锌基合金涂层的耐腐蚀性能受到人们广泛的关注。在热带海洋大气环境中,关于高铝含量的 Zn-Al 合金涂层的腐蚀行为还没有研究报道,缺少应用的依据。

本文通过电弧热喷涂技术在低合金钢表面制备 Zn-50%Al 合金涂层,在热带岛礁大气环境中进行户外暴露试验,研究与分析低合金钢高铝含量 Zn-Al 合金涂层热带海洋大气环境的腐蚀规律和耐腐蚀性能。

1 试验

1.1 材料及涂层

低合金钢采用 40Cr,其主要化学成分检测结果如表 1 所示,均在 GB/T 3077—2015《合金结构钢》规定的标准范围内。试片尺寸为 150 mm×75 mm×6 mm,选用 Zn-Al 合金丝($w_{\text{Zn}}:w_{\text{Al}}=50\%:50\%$)作为涂层原材料。在热喷涂前,对试片进行喷砂除锈、高压气体清理。采用电弧热喷涂技术在 40Cr 钢表面制备 Zn-Al 合金涂层(简称“涂层”,下同)。

1.2 户外暴露试验

户外暴露试验参考 GJB 8893.2—2017《军用装备自然环境试验方法第 2 部分:户外大气自然环境试验》,试验地点选在某热带岛礁,试验周期为 180、360、540 d,每次取 3 件平行试片。

表 1 低合金钢 40Cr 主要化学成分
Tab.1 Main chemical elements of low alloy steel 40Cr

项目	C	Si	Mn	Cr	P	S	Cu	Ni	Fe
检测结果	0.42	0.24	0.60	0.85	0.020	0.007	0.05	0.06	Bal.
标准规定	0.37~0.44	0.17~0.37	0.50~0.80	0.80~1.1	≤0.035	≤0.035	≤0.20	≤0.30	Bal.

1.3 性能评级

参照 GB/T 6461—2002《金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》,对比空白(0 d)涂层,对户外暴露试验 180、360、540 d 等 3 个暴露周期的涂层进行腐蚀评级,包括保护评级(R_p)、外观评级(R_A)和性能评级(R_p/R_A)。

1.4 形貌观察

采用扫描电子显微镜(GeminiSEM300, Zeiss, 英国)对腐蚀前后涂层的表面形貌进行观察,并采用电镜附带的能谱仪(Aztclive UltimMax65, Oxford, 英国)对涂层表面成分进行测试。采用线切割的方法在试片截取 10 mm×10 mm 的试样,将试样采用环氧树脂镶嵌,经 400#、800#、1000#、2000#砂纸打磨,抛光膏精抛光后,采用金相显微镜(LeiCa, DM4000 M, 德国)对涂层截面形貌进行观察。

1.5 成分分析

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max- γ A, 日本)对涂层及其腐蚀产物进行测试,Cu-K α 辐射,40 kV,100 MA,扫描范围(2θ)为 10°~90°,扫描速度为 5 (°)/min,步宽为 0.02°。将 X 射线衍射图谱与标准衍射图谱卡进行对比,分析涂层及其腐蚀产物的物相组成。

1.6 电化学测试

采用电化学工作站(VersaSTAT MC-4, Ametek, USA)对涂层进行电化学测试。电化学测试采用传统的三电极体系,饱和 KCl 甘汞电极(KCl Saturated Calomel Electrode, SCE)作为参比电极,铂片电极作为对电极,待测涂层作为工作电极,测试面积为 1.1 cm²。电化学测试溶液为室温(25±1)℃下中性 3.5% NaCl 溶液。在电化学测试前,先进行至少 1 h 的开路电位测试,直至电位稳定为止。交流阻抗谱的测量频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz,正弦波扰动电压为±10 mV。动电位极化曲线扫描速率为 0.5 mV/s,电位扫描范围为-250 mV (vs. OCP)~250 mV (vs. SCE)。

2 结果与分析

2.1 腐蚀形貌、性能评级与成分分析

暴露 0、180、360、540 d 的涂层的宏观腐蚀形

貌、选定区域微观腐蚀形貌和相对应选区的 EDS 图谱如图 1 所示。不同周期的涂层性能评级结果如表 2 所示。试片表面涂层完整,且未出现损伤等现象,涂层表面附着的橙黄色浮锈忽略不计,表面黄色铁锈是由上方钢试片腐蚀流淌落在涂层表面沉积形成的。

空白涂层表面呈灰白色,光滑平整、相对均匀,涂层表面呈颗粒状附着,没有鼓包、裂纹、斑点等宏观可见的缺陷,涂层与基体附着力良好。暴露 180 d 时,涂层表面均匀,大部分变为黑灰色,表面 10%面积附着白锈。暴露 360 d 时,涂层表面均匀,白锈面积增多,40%面积覆盖白锈,涂层表面无脱落现象。暴露 540 d 时,涂层表面部分被黑灰色覆盖,60%面积被白锈覆盖,涂层完整且均匀、未被破坏。

在初始状态下,涂层微观表面形貌凹凸不平,呈热喷涂形成的颗粒状沉积形貌,较多的疏松粉末附着在涂层表面,Zn-Al 合金颗粒之间存在间隙。暴露 180 d 后,涂层表面保留了空白涂层的颗粒状表面形貌,涂层表面黏附一层较薄且致密的腐蚀产物,将涂层表面颗粒之间的孔隙填充,说明涂层处于腐蚀初期,涂层表面被腐蚀,腐蚀产物对涂层的孔隙进行了填充和覆盖。暴露 360 d 后,涂层表面原有的热喷涂颗粒状表面形貌消失,涂层表面相对平整,而且附着多孔、团絮状腐蚀产物,具有骨架团聚状和颗粒状特征。暴露 540 d 与 360 d 的涂层形貌类似,表面覆盖一层更细的多孔、团絮状腐蚀产物。与暴露 180 d 时的腐蚀形貌存在较大的差异,说明涂层腐蚀产物在腐蚀过程中发生了溶解、脱落,形成了多孔的腐蚀形貌。由于 Zn 的腐蚀产物(如 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O、Zn(OH)₂等)较为疏松易脱落^[27-28],所以暴露 360、540 d 的涂层表面的腐蚀产物应为 Zn、Al 腐蚀产物。由于 Al 耐蚀性较高,部分 Al 被钝化形成的 Al 骨架,并形成骨架状和颗粒状腐蚀产物等特征。

不同暴露周期涂层的 EDS 结果见表 3。涂层中主要含有 Zn、Al、C 和 O、Mg 等元素,其中空白涂层中 Zn 与 Al 的质量比接近 1 : 1,说明涂层中锌、铝合金元素分布较为均匀,热喷涂过程中 Zn、Al 是以合金形式沉积到钢铁基体上的。在 180 d 时,涂层中 Zn 与 Al 的质量比约为 1.4,相对于空白试样,Zn 的相对含量增加,Al 的相对含量降低。另外,O、C 含量也相对增加,结合微观腐蚀形貌分析,EDS 结果表明表面腐蚀产物中以 Zn 腐蚀产物为主,另外含有少量的 Mg,主要来源于海水环境。在 360 d 时,涂层中 Zn 与 Al 的质量比约为 6,相对于 Zn,Al 的含量

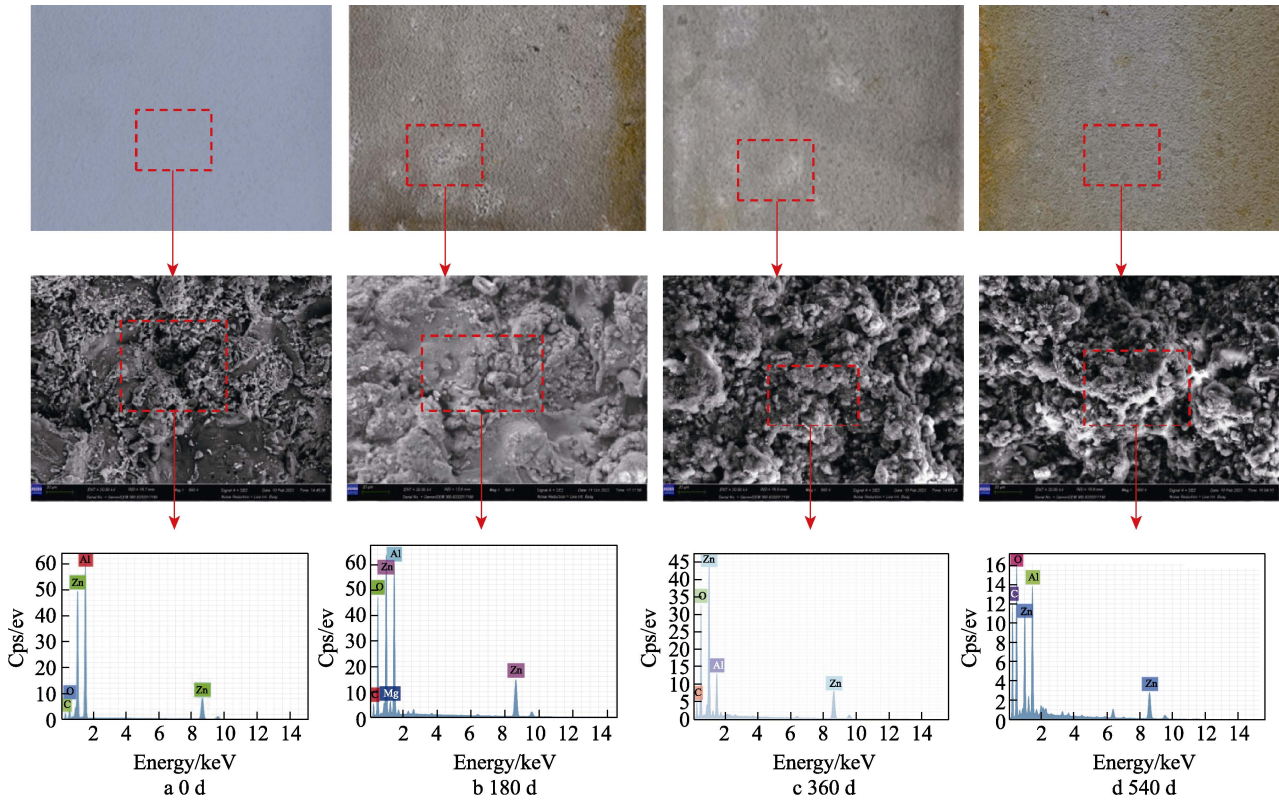


图1 不同暴露周期下热喷涂 Zn-Al 合金涂层宏观表面形貌、微观表面形貌和 EDS 图谱
Fig.1 Macroscopic, microscopic morphology, and EDS results of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings in different exposure periods

表 2 热喷涂 Zn-Al 合金涂层性能评级 (R_p/R_A)

Tab.2 Performance rating (R_p/R_A) results of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings

序号	试验时间/d	性能评级 R_p/R_A	表面腐蚀形貌
1	180	10/0vsB,3mC	大部分面积呈现黑灰色, 10%面积白锈覆盖
2	360	10/0vsB,1mC	大部分面积呈黑灰色, 40%面积白锈覆盖
3	540	10/0vsB,0mC	部分面积呈黑灰色, 60%面积被白锈覆盖

表 3 不同暴露周期的热喷涂 Zn-Al 合金涂层 EDS 结果

Tab.3 EDS results of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings in different exposure periods

元素	0 d		180 d		360 d		540 d	
	质量 分数/%	原子 分数/%	质量 分数/%	原子 分数/%	质量 分数/%	原子 分数/%	质量 分数/%	原子 分数/%
C K	13.06	12.53	11.30	21.53	15.90	28.35	37.89	52.09
O K	8.36	14.14	31.94	45.69	40.51	54.22	36.82	38.00
Al K	40.51	40.65	22.87	19.40	6.76	5.37	9.79	5.99
Zn K	38.07	15.76	31.32	10.96	36.83	12.06	15.51	3.92
Mg K	—	—	2.58	2.43	—	—	—	—

进一步降低,说明 Zn 的腐蚀产物进一步增多,Al 腐蚀后被溶解脱落,相对于 180 d, C、O 含量进一步增加。在 540 d 时,涂层中 Zn 与 Al 的质量比约为 2,相对于 360 d, Al 的相对含量增加,而且 C、O 含量进一步增加。涂层中成分测试结果说明,暴露 180~540 d 时,腐蚀产物中 Zn 含量较多,360 d 时涂层中锌含量最多,团聚状腐蚀产物由 Zn 和 Al 腐蚀产

物组成。

2.2 涂层截面形貌

暴露 0、180、360、540 d 的涂层的截面形貌如图 2 所示。从空白试样的截面形貌可以看出,涂层内呈波浪状层间分布,呈现出层状堆叠、镶嵌结构的形貌,具有明显的热喷涂过程形成的熔合状颗粒堆叠组

织的特征。涂层相对较为致密, 且含有一定数量的孔隙, 主要以非贯穿孔状态存在涂层内部。经过 180、360、540 d 腐蚀后, 涂层仍然保持层间堆叠分布形态, 涂层内部无变化, 无孔蚀、裂纹等产生, 钢铁基体无腐蚀, 涂层与钢铁基体保持良好的附着力。由于钢铁基体经喷砂后, 粗糙度较高, 涂层厚度不均匀, 因此

各个周期的厚度变化不能反映出涂层的腐蚀速率。暴露 180、360、540 d 涂层表面附着一层灰色的腐蚀产物, 腐蚀产物在孔隙中存在着填充作用, 且暴露 180 d 涂层表面腐蚀产物厚度较薄, 暴露 360、540 d 涂层表面腐蚀产物的厚度相对较厚, 与表面观察结果一致。

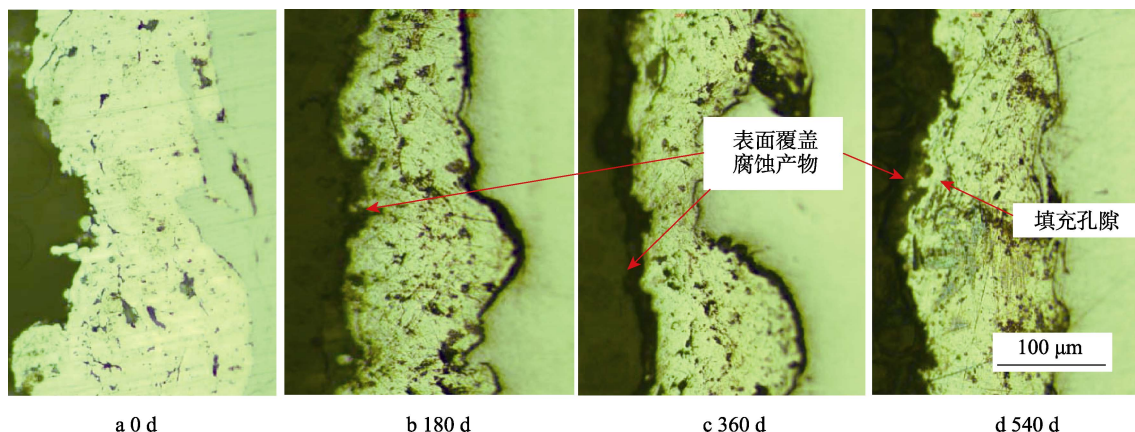


图 2 不同暴露周期热喷涂 Zn-Al 合金涂层截面形貌

Fig.2 Sectional morphology of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings in different exposure periods

2.3 X 射线衍射图谱

暴露 0、180、360、540d 涂层的 XRD 图谱如图 3 所示。在 XRD 图谱中, 衍射峰中没有较多的杂峰, 说明涂层表面物质较为单一, 没有被污染或转化成较多的腐蚀产物。初始状态下, 涂层中主要含有 Zn 和 Al 衍射峰, 说明涂层中主要由 Zn 和 Al 金属组成。根据 Zn、Al 衍射峰面积计算 Zn、Al 质量之比, 其质量之比与 EDS 测试结果一致。

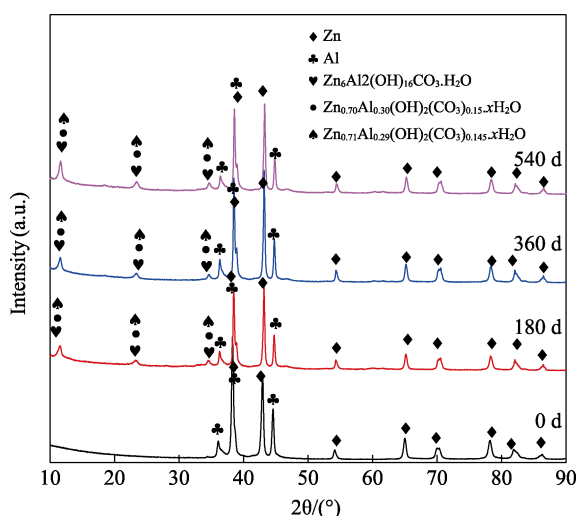


图 3 不同暴露周期热喷涂 Zn-Al 合金涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectroscopy figure of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings in different exposure periods

暴露 180、360、540 d 涂层的 XRD 图谱基本一致, 主要含有 Zn、Al 和腐蚀产物碱式碳酸盐化合物

$\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和锌铝羟基碳酸盐化合物 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.145} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰, 而且 Zn、Al 衍射峰的强度较高, $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.145} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度较低, 说明涂层表面腐蚀产物包括锌铝碳酸盐化合物的含量较少。在 180、360、540 d 等不同暴露周期内, 涂层表面物相组成没有发生变化, 由占主要成分的纯 Zn、纯 Al 等 2 种金属以及少量的 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.145} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等组成。这也说明涂层表面少量的 Zn、Al 发生了腐蚀, 并且腐蚀产物以碱式或羟基锌铝碳酸盐化合物的形式存在。在 XRD 图谱中, 没有出现明显的 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、铝的氧化物 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等衍射峰, 可能涂层表面含量较少, 或者在长期的干燥过程中已经转化成 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.145} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等多种锌铝碳酸盐化合物的腐蚀产物形式。

2.4 动电位极化曲线

经 0、180、360、540 d 腐蚀后, 涂层的动电位极化曲线如图 4 所示。在 180、360、540 d 时, 涂层的极化曲线几乎重合, 说明涂层具有相同或相近的阳极和阴极极化趋势。通过强极化区直线外推法计算腐蚀电位和腐蚀电流密度, 暴露 0、180、360、540 d 涂层的腐蚀电位和腐蚀电流密度结果见表 4。空白涂层腐蚀电位较低, 腐蚀电流密度较高, 说明空白涂层

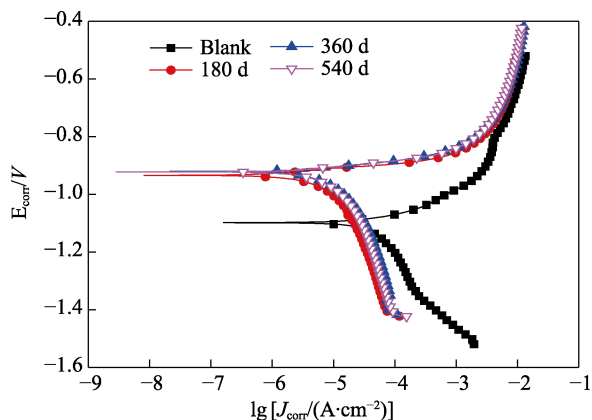


图4 不同暴露周期热喷涂 Zn-Al 合金涂层
动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings in different exposure periods

表4 不同暴露周期热喷涂 Zn-Al 合金涂层动
电位极化曲线计算结果

Tab.4 Potentiodynamic polarization calculated results of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings in different exposure periods

序号	暴露 周期/d	自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	自腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	0	-1 150	1.58×10^{-5}
2	180	-920	5.01×10^{-6}
3	360	-930	5.12×10^{-6}
4	540	-940	5.20×10^{-6}

的电化学活性较强、耐蚀性更低。在阳极极化过程中,空白涂层存在短暂钝化的趋势,这主要与涂层中高含量铝在极化过程中的钝化行为有关。

180、360、540 d 涂层的腐蚀电位和腐蚀电流密度相近。经过暴露试验的涂层,腐蚀电位发生了正移,腐蚀电流密度减小。腐蚀后的涂层由于 Zn/Al 腐蚀产物的作用,使得其耐蚀性提高。经过暴露腐蚀后,涂层在阳极极化区间,没有出现空白试样极化过程中出现的钝化区间。腐蚀电流密度与金属腐蚀速度成正比,如式(1)所示。式(1)表明,腐蚀电流密度越小,则金属腐蚀速率越慢。

$$v = 3.73 \times 10^{-4} \times \frac{M}{n} \times J_{\text{corr}} \quad (1)$$

式中: v 为腐蚀速率; J_{corr} 为自腐蚀电流密度; M 为金属的物质的量质量; n 为金属的原子价。

空白试样的腐蚀电位比腐蚀后的涂层低约 200 mV, 其腐蚀电流密度比腐蚀后涂层高出 1 个数量级, 腐蚀电流密度越高, 腐蚀速率越高, 因此空白试样的腐蚀速率远高于涂层腐蚀后的腐蚀速率。涂层暴露 180、360、540 d 等 3 个周期的自腐蚀电流密度、腐蚀电位相近, 说明在 180、360、540 d 暴露试验中, Zn-Al 合金涂层的腐蚀速率相近或一致, 腐蚀后的 Zn-Al 合金涂层具有较为稳定的腐蚀速率。

2.5 电化学交流阻抗谱

暴露 0、180、360、540 d 涂层的电化学交流阻抗谱的 Nyquist 图、Bode 相图和 Bode 模值如图 5 所示。

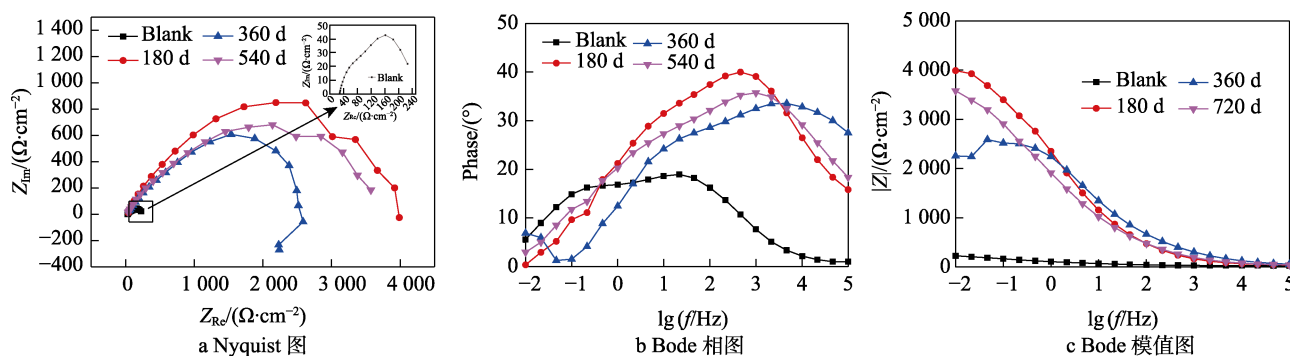


图5 不同暴露周期热喷涂 Zn-Al 合金涂层交流阻抗谱

Fig.5 EIS of thermal sprayed Zn-Al alloy coatings in different exposure periods: a) Nyquist plot; b) Bode phase plot; c) Bode model plot

在 Nyquist 图中, 180、360、540 d 涂层只有 1 个半圆, 空白涂层的阻抗弧存在 2 个不规则半圆, 且半径小于 $100 \Omega/\text{cm}^2$ 。180~540 d 的半圆半径比空白试样增加到 1 个数量级左右, 且 180 d 时的半圆半径最大, 增加至 $800 \Omega/\text{cm}^2$, 360 d 时的半圆半径降低, 540 d 时半圆半径相对于 360 d 时增大。说明腐蚀的涂层的阻抗增加, 耐蚀性增加, 而且耐蚀性远大于腐蚀前。随着涂层表面被腐蚀掉, 阻抗降低, 新的腐蚀产物产

生后, 使得阻抗值重新增加。

在 Bode 相图中, 空白涂层在中低频各表现 1 个时间常数, 180、360、540 d 涂层表现出 1 个高频时间常数, 这与涂层孔隙和腐蚀产物的形成有关。在 Bode 模值图中, 0、180、360、540 d 低频端阻抗模值呈现较大差别。空白涂层在低频时的阻抗模值 $|Z|_{(0.01)}$ 小于 $300 \Omega/\text{cm}^2$; 180 d 时, $|Z|_{(0.01)}$ 约为 $4000 \Omega/\text{cm}^2$; 360 d 时, $|Z|_{(0.01)}$ 降低至 $2300 \Omega/\text{cm}^2$; 而

在 540 d 时, $|Z|_{(0.01)}$ 增加到 $3\,600\,\Omega/\text{cm}^2$ 。0、180、360、540 d 涂层的低频阻抗值总的趋势呈先增加、后减小、再增加的变化规律。低频端空白涂层具有较小的阻抗, 腐蚀后, 其低频阻抗值远高于空白涂层, 说明空白涂层的耐蚀性相对较低。腐蚀后, 涂层的低频模值大幅增加, 说明涂层耐蚀性能增加。暴露 180 d 涂层具有最高的模值, 涂层在暴露 180 d 时具有较高的耐蚀性。

暴露 0、180、360、540 d 涂层的电化学交流阻抗谱等效模拟电路如图 6 所示。其中, R_{sol} 是溶液电阻, Q_c 是涂层表面/介质界面常相位角元件, R_c 是涂层中孔隙溶液电阻, Q_{dl} 、 R_{ct} 分别为双电层电容和电荷转移电阻。由于弥散效应的存在, 采用常相位角元件 Q 来代替电容 C , 如式 (2) 所示。不同暴露周期的涂层电化学阻抗谱等效电路模拟计算结果见表 5。

$$Q_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

(2)

式中: $j^2 = -1$; Y_0 为角频率; n 为 CPE 的幂次方; ω 为角频率, $\omega = 2\pi f$ 。指数 n 的范围为 0~1, 当 $n=1$ 时, CPE 为纯电容元件。

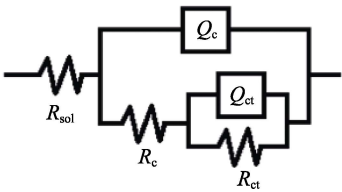


图 6 不同暴露周期热喷涂 Zn-Al 合金涂层交流阻抗谱相应的拟合等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit of EIS of thermal sprayed Zn-Al coatings in different exposure periods

表 5 不同暴露周期热喷涂 Zn-Al 合金涂层电化学交流阻抗谱拟合结果

Tab.5 EIS equivalent results of thermal sprayed Zn-Al alloy coating for different exposed periods

序号	周期/d	$R_{\text{sol}}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_c/(\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{S}^{n_1})$	n_1	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{S}^{n_2})$	n_2	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
1	0	28.09	1.206×10^{-3}	0.568 1	79.70	8.585×10^{-3}	0.594 3	141.5
2	180	32.64	5.627×10^{-5}	0.545 7	2 042	1.099×10^{-4}	0.622 7	1 999
3	360	27.58	2.837×10^{-5}	0.519 1	961	2.674×10^{-5}	0.726 3	1 588
4	540	28.72	6.259×10^{-5}	0.508 1	1 315	1.717×10^{-4}	0.494 1	2 489

涂层的耐蚀机制主要是依靠碳酸盐化合物等封闭作用提高涂层的耐蚀性。涂层孔隙溶液电阻 R_c 能够反映腐蚀产物对涂层孔隙的填充阻挡作用。根据表 5 的拟合结果, 暴露 0、180、360、540 d 涂层的 R_c 值变化顺序为 $R_{c(180\text{ d})} > R_{c(540\text{ d})} > R_{c(360\text{ d})} > R_{c(0\text{ d})}$ 。可见, 空白涂层的孔隙溶液电阻 R_{sol} 值很小, 说明熔融状 Zn-Al 合金沉积在钢铁表面, 在堆叠过程中形成较多孔隙, 因此涂层中存在一定数量的孔隙, 这些孔隙降低了涂层的电阻值。腐蚀后, 暴露 180、360、540 d 涂层的 R_c 值远高于空白涂层的 R_c 值。随着腐蚀发展, 腐蚀产物将涂层中孔隙填充, 使得孔隙的直径变小或扩散通道较为曲折, 致使孔隙溶液电阻增加。暴露 180 d 涂层的孔隙电阻 R_c 值明显高于 360、540 d 涂层。难溶性腐蚀产物可以堵塞涂层的孔隙, 从而增强涂层的阻隔性能。

相对于 Zn 的腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、碱式碳酸盐化合物 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和羟基碳酸盐化合物 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.145} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等具有较高的黏性和致密性, 该腐蚀产物对涂层的孔隙具有较好的封闭和填充效果^[18], 对涂层起到了物理隔离的作用。随着腐蚀的发展, 该类锌铝碳酸盐不断溶解和形成, 其对涂层致密性存在一定规律的变化。图 1 和表 3 中不同周期的涂层表面形貌和 Zn 和 Al 质量之比的变化证明了腐蚀产物转化反应的发生。图 1 和图 2 的微观表面形貌、截面形貌证实了腐蚀产物对 180 d 涂层孔隙的封闭隔离作用。

在 180 d 时, 涂层处于腐蚀初期, 涂层表面被轻微腐蚀, 腐蚀产物对孔隙进行填充, 涂层致密性高, 所以暴露 180 d 时涂层的 R_c 值最高。图 1c、1d 中的微观表面形貌表明, 暴露 360、540 d 时, 涂层表面形成多孔结构腐蚀产物, 对涂层致密性存在一定的影响, 因此 360 d 涂层孔隙电阻 R_c 值降低, 而 540 d 时涂层 R_c 值增加。

在暴露 180、360、540 d 时, 界面电荷转移电阻 R_{ct} 值比空白试样高 1 个数量级。其中, 540 d 电极界面的电荷转移电阻 R_{ct} 最大, 其次为 180 d 的 R_{ct} 值, 而 360 d 的 R_{ct} 值最低。这说明相对初始状态的涂层, 腐蚀后涂层的腐蚀电化学反应阻力增大, 腐蚀反应速率降低。另外, 在腐蚀过程中, 电荷转移电阻存在变化, 与腐蚀产物在生成、溶解、脱落、再生成等反复过程相关。

涂层的极化电阻 $R_p = R_c + R_{\text{ct}}$, 根据表 5 中 R_c 和 R_{ct} 值, 暴露 180、360、540 d 涂层的极化电阻 R_p 远大于空白涂层的极化电阻, 说明腐蚀后的锌铝合金涂层耐蚀性远大于空白涂层。在暴露 180、360、540 d 涂层的阻抗谱中, 涂层极化电阻的顺序为 $R_{p(180\text{ d})} > R_{p(540\text{ d})} > R_{p(360\text{ d})} > R_{p(0\text{ d})}$ 。其中, 暴露 180 d 涂层的极化电阻最高, 在暴露 360 d 时, 涂层表面的腐蚀产物呈团絮状, 极化电阻最低。暴露 540 d 时, 腐蚀产物中 Al 含量增加, 极化阻抗值高于暴露 360 d 时。一方面, 腐蚀产物自封闭作用延缓了涂层中 Zn 和 Al 的腐蚀速率; 另一方面, Zn、Al 牺牲阳极的阴极保

护作用对钢铁基体起到了良好的保护作用。

3 结论

1) 热喷涂 Zn-Al 合金涂层中 Zn/Al 的质量之比为 50% : 50%, 涂层表面附着的腐蚀产物主要由碱式锌铝碳酸化合物 $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、羟基锌铝碳酸化合物 $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.71}\text{Al}_{0.29}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.145} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等组成。

2) Zn-Al 合金涂层腐蚀产物具有良好的稳定性, 腐蚀产物对涂层孔隙进行了填充, 腐蚀后的涂层极化阻抗值高出腐蚀前 1 个数量级, 自腐蚀电流密度降至腐蚀前 1/3 左右, 腐蚀电位增加 200 mV 以上。

3) Zn-Al 合金涂层在腐蚀后具有较为稳定的腐蚀速率, 腐蚀产物自封闭作用和 Zn、Al 牺牲阳极的阴极保护作用对钢铁基体起到了良好的保护作用。

参考文献:

- [1] 郭强, 白鹏英, 孟庆保, 等. 电镀锌镍合金与热渗锌涂层热带海洋大气环境腐蚀规律对比分析[J]. 装备环境工程, 2023, 20(7): 127-134.
GUO Q, BAI P Y, MENG Q B, et al. Comparative Analysis on Corrosion Rule of Electrodeposited Zn-Ni Alloy and Hot Diffusion Zinc Coatings in Tropical Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(7): 127-134.
- [2] 郭强. 低纬度热带岛礁大气环境中高强度不锈钢螺栓断裂分析[J]. 失效分析与预防, 2022, 17(6): 415-420.
GUO Q. Fracture Analysis of High-Strength Stainless Steel Bolt in Tropical Reef Environment of Low Latitude[J]. Failure Analysis and Prevention, 2022, 17(6): 415-420.
- [3] 郭强. 热带岛礁大气环境车辆装备腐蚀规律与防护设计及控制措施[J]. 装备环境工程, 2023, 20(11): 121-132.
GUO Q. Corrosion Rule, Prevention Design and Control Countermeasures of Vehicle Equipment in Tropical Island-Reef Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(11): 121-132.
- [4] 刘雨薇, 赵洪涛, 王振尧. 碳钢和耐候钢在南沙海洋大气环境中的初期腐蚀行为[J]. 金属学报, 2020, 56(9): 1247-1254.
LIU Y W, ZHAO H T, WANG Z Y. Initial Corrosion Behavior of Carbon Steel and Weathering Steel in Nansha Marine Atmosphere[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(9): 1247-1254.
- [5] GUO Q, LIU J H, YU M, et al. Influence of Rust Layers on the Corrosion Behavior of Ultra-High Strength Steel 300M Subjected to Wet-Dry Cyclic Environment with Chloride and Low Humidity[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015, 28(2): 139-146.
- [6] 靳子昂, 朱丽娜, 刘明, 等. 热喷涂技术制备铝涂层及其在 3.5%NaCl 溶液中耐腐蚀性的研究现状[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 220-229.
JIN Z A, ZHU L N, LIU M, et al. Research Status of Aluminum Coating Prepared by Thermal Spraying Technology and Its Corrosion Resistance in 3.5% NaCl Solution[J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 220-229.
- [7] 张龙, 胡小红. 热喷涂涂层封孔处理及其耐蚀性能研究[J]. 热喷涂技术, 2014, 6(4): 45-48.
ZHANG L, HU X H. Study on Coating Sealing Treatment and Corrosion Resistance of Thermal Spraying[J]. Thermal Spray Technology, 2014, 6(4): 45-48.
- [8] 洪敏, 王善林, 陈宜, 等. 低压等离子喷涂技术及研究现状[J]. 精密成形工程, 2020, 12(3): 146-153.
HONG M, WANG S L, CHEN Y, et al. Low-Pressure Plasma Spraying Technology and Its Research Status[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(3): 146-153.
- [9] 李长久. 热喷涂技术应用及研究进展与挑战[J]. 热喷涂技术, 2018, 10(4): 1-22.
LI C J. Applications, Research Progresses and Future Challenges of Thermal Spray Technology[J]. Thermal Spray Technology, 2018, 10(4): 1-22.
- [10] 张中礼. 热喷涂技术在钢铁结构件防腐方面的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(6): 354-358.
ZHANG Z L. Application of Thermal Spraying Technology for Corrosion Protection[J]. Corrosion Science and Technology Protection, 2000, 12(6): 354-358.
- [11] 袁涛, 贺定勇, 蒋建敏. 钢结构热喷涂长效防腐技术的研究与发展[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(4): 207-210.
YUAN T, HE D Y, JIANG J M. Development of Thermal Spraying Technology for Long Term Corrosion Protection of Steel Structures[J]. Corrosion & Protection, 2008, 29(4): 207-210.
- [12] 杨康, 陈诚, 徐国正, 等. 冶金严苛服役环境中热喷涂技术的应用现状及展望[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 16-32.
YANG K, CHEN C, XU G Z, et al. Application Status and Prospects of Thermal Spraying Technology in Metallurgical Field under Harsh Service Environment[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 16-32.
- [13] 徐金勇, 吴庆丹, 魏新龙, 等. 电弧喷涂耐海水腐蚀金属涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(13): 13155-13159.
XU J Y, WU Q D, WEI X L, et al. Research Progress on Arc Sprayed Metal Coatings for Seawater Corrosion Protection[J]. Materials Reports, 2020, 34(13): 13155-13159.
- [14] 宋嘉良, 白子恒, 李墨亮, 等. Mg 和 RE 对电弧喷涂 Zn-Al 合金涂层耐腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2020, 53(2): 1-7.
SONG J L, BAI Z H, LI Z L, et al. Effect of Mg and RE on the Corrosion Resistance of Electric Arc Spraying Zn Al Alloy Coatings[J]. Materials Protection, 2020, 53(2): 1-7.

- [15] 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.
- [16] 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 Y X, XU B S, XU Y, et al. The Development of Thermal Spraying Zn-Al Alloy Anticorrosive Coating[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 70-73.
- [17] 段峻, 陈兆建, 靳娟, 等. 热喷涂层与电镀层的抗气蚀和耐腐蚀性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(8): 134-139.
DUAN J, CHEN Z J, JIN J, et al. Study on Cavitation and Corrosion Resistances of Thermally Sprayed Coatings and Electroplated Coatings[J]. Materials Protection, 2022, 55(8): 134-139.
- [18] 张永法, 高名传, 陈同舟, 等. 热喷涂高铝含量锌铝涂层的耐腐蚀性能研究[J]. 材料保护, 2021, 54(8): 28-33.
ZHANG Y F, GAO M C, CHEN T Z, et al. Study on the Corrosion Resistance of Thermal Spraying Zinc Aluminum Coating with High Aluminum Content[J]. Materials Protection, 2021, 54(8): 28-33.
- [19] PROSEK T, HAGSTRÖM J, PERSSON D, et al. Effect of the Microstructure of Zn-Al and Zn-Al-Mg Model Alloys on Corrosion Stability[J]. Corrosion Science, 2016, 110: 71-81.
- [20] JIANG Q, MIAO Q, LIANG W P, et al. Corrosion Behavior of Arc Sprayed Al-Zn-Si-RE Coatings on Mild Steel in 3.5wt% NaCl Solution[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 644-656.
- [21] 王珂. 电弧喷涂 Al-Zn-Si 合金涂层的制备及耐海洋腐蚀性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
WANG K. Study on the Preparation of Arc Sprayed Al-Zn-Si Alloy Coatings and Their Corrosion Resistance in Marine Environment[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015.
- [22] 苏枫. 高铝锌基合金涂层的耐蚀机理研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
SU F. Research on Anti-Corrosion Mechanism of High Al Zn-Based Alloy Coatings[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.
- [23] XIONG W, QI G T, GUO X P, et al. Anodic Dissolution of Al Sacrificial Anodes in NaCl Solution Containing Ce[J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1298-1303.
- [24] 潘应君, 张恒, 黄宁, 等. 热喷涂 Zn-15%Al 合金的耐蚀性研究[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(12): 526-528.
PAN Y J, ZHANG H, HUANG N, et al. Corrosion Resistance of Zn-Al Alloy Spray Coatings[J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(12): 526-528.
- [25] 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, 31(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, 31(8): 591-594.
- [26] 孙小东, 刘刚, 李龙阳, 等. 热喷涂锌铝合金超疏水涂层的制备及性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(7): 523-528.
SUN X D, LIU G, LI L Y, et al. Preparation and Properties of Superhydrophobized Sprayed Zn-Al Coating[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(7): 523-528.
- [27] 刘世念, 苏伟, 魏增福, 等. 热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 72-76.
LIU S N, SU W, WEI Z F, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 72-76.
- [28] 黄钰, 程西云. 电弧喷涂锌铝合金涂层的防腐机理和应用现状[J]. 热加工工艺, 2014, 43(4): 9-11.
HUANG Y, CHENG X Y. Anticorrosion Mechanism and Application Status of Arc-Sprayed Zn-Al Alloy Coating[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(4): 9-11.