

等离子喷涂耐冲蚀陶瓷涂层的性能研究

李守彪^{1,2} 许立坤² 沈承金¹ 李相波²

(1. 中国矿业大学材料科学与工程学院 徐州 221116;
2. 中船重工七二五所 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室 青岛 266101)

摘要: 采用等离子喷涂工艺在高锰铝青铜基体上制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 两种耐冲蚀复合涂层, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、激光扫描显微镜 (LSM) 等手段观察分析了两种涂层的组织形貌, 测试了两种涂层的显微硬度和结合强度, 用电化学测量和失重测量分别研究了两种涂层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学反应以及耐海水冲刷腐蚀性能。结果表明, $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层组织致密, 无明显层状结构; 陶瓷涂层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为主要取决于涂层的孔隙率; $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层试样在动态海水中的冲刷腐蚀失重约为基体试样的 1/9, 表现出较 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层更优异的耐海水冲刷腐蚀性能。

关键词: 等离子喷涂 电化学 陶瓷涂层 冲刷腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 03-0196-06

1 前言

海洋环境中, 船舶螺旋桨在工作过程中除了受到海水的电化学腐蚀外, 还因海水冲刷腐蚀、空泡腐蚀造成其表面损伤严重, 服役寿命大大缩减, 目前普遍采用的阴极保护技术无法满足其长效防护的要求^[1~4]。

等离子喷涂具有焰流温度高、速度快及气氛可控等优点, 是目前广泛使用的热喷涂技术之一。利用等离子喷涂技术可以在现有材料表面获得硬度高、化学稳定性强以及耐磨损、耐气蚀等性能优异的陶瓷涂层, 目前已广泛应用于海水轴承等往复运动件及汽轮机叶片等旋转部件中。为了弥补单组分氧化物陶瓷涂层 (如纯 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 等) 固有的高脆性、多孔隙以及较低的结合性能等缺陷, 通常添加低熔点 TiO_2 或 SiO_2 粉末形成多元复合粉末, 以改善粉末的喷涂工艺性能, 获得更优异的涂层性能^[5~12]。本实验以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 两种复合粉末为喷涂材料, 采用等离子喷涂工艺在螺旋桨基体 (高锰铝青铜) 上制备涂层, 对比分析两种复合涂层的组织性能、电化学腐蚀行为和冲刷腐蚀性能。

2 实验方法

实验所用基材为高锰铝青铜 (ZQAl12-8-3-2),

定稿日期: 2011-03-23

作者简介: 李守彪, 男, 1986 年生, 硕士生, 研究方向为海洋腐蚀与防护

通讯作者: 许立坤, E-mail: xulk@sunrui.net

粘结层材料为自粘结铝青铜粉末, 陶瓷材料为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ (烧结制粉, 不规则状) 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ (气雾化制粉, 球形) 粉末, 粉末成分及粒度见表 1。用 SULZER METCO 公司 9MB 型等离子喷涂设备制备复合涂层, 喷涂工艺参数如表 2 所示。喷涂前对基体表面进行喷砂处理, 粘结层喷涂厚度为 $50\ \mu\text{m}\sim 80\ \mu\text{m}$, 陶瓷层喷涂厚度为 $180\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 。

用 HXD-1000 数字式显微硬度计在研磨抛光的涂层截面上进行显微硬度测试, 压制载荷为 1.96 N, 保载时间 20 s。涂层结合强度的测定按国标 GB8642-2002《热喷涂 抗拉结合强度的测定》进行, 拉伸试验用 DWD-20 型微机控制电子万能拉伸试验机, 拉伸速度为 10 mm/min。

电化学测试用美国 AMETEK 公司 PAR-STAT2273 电化学测试系统, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂铱丝, 工作电极为涂层试样, 工作面积为 $1\ \text{cm}^2$, 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。动电位极化扫描速度 $0.5\ \text{mV/s}$, 扫描范围 $-250\ \text{mV}(vs.\text{OCP})\sim 1000\ \text{mV}$ 。电化学阻抗谱测量频率范围为 $100\ \text{kHz}\sim 10\ \text{mHz}$, 交流激励信号幅值为 $\pm 10\ \text{mV}$ 。冲刷腐蚀试验在 CF-97 型旋转圆筒冲刷腐蚀试验机上进行, 试样尺寸为 $70\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$, 中心通 $\phi 6.5\ \text{mm}$ 圆孔用于固定试样。实验周期为 10 d, 流速为 8 m/s, 实验介质为青岛天然海水。

用 Philips XL-30 型环境扫描电子显微镜对喷涂态涂层表面及冲刷腐蚀后的形貌进行观察, 涂层

Table 1 Characteristics of powders used for plasma spraying

Powder materials	Powder composition /mass%	Size range / μm
Self-bonding Al-bronze	Al 10.4; Fe 0.52; Cu balance	40~104
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$	TiO_2 13.2; SiO_2 0.5; Al_2O_3 balance	20~40
$\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$	TiO_2 3.1; SiO_2 5.2; Cr_2O_3 balance	20~40

Table 2 Plasma spraying operating parameters

Parameters		Self-bonding Al-bronze	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$
Arc current /A		550	600	600
Working gas flow rate / $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	Ar	50	45	32
	H_2	8	10	10
Carrier gas flow / $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$		210	190	180
Powder feed rate / $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$		28	32	32
Spray distance /mm		90	95	95

截面形貌观察采用 Keyence VK-9710 型激光扫描显微镜 (LSM)。腐蚀后涂层下界面缺陷情况用 Sonoscan C-SAM D9000 型超声波扫描显微镜观察。

3 结果与讨论

3.1 涂层组织形貌观察

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层喷涂态表面及截面形貌如图 1 所示。从图中可以看出, 两种涂层表面均呈现凹凸不平, 存在一定数量的微孔, 未见明显的微裂纹。与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层相比, $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层表面粒子铺展性更好, 未熔颗粒较少。这是由于球形 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 复合粉末流动性较好, 在喷涂过程中熔化充分^[11]。从涂层截面 (图 1b,d) 可见, 铝青铜粘结层与陶瓷层, 粘结层与基体之间形成了良好的结合界面。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层呈明显的层状结构, 孔隙较多、尺寸较大; $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层层状结构不明显, 孔隙数量及尺寸明显小于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层。

3.2 电化学腐蚀行为

3.2.1 动电位极化曲线 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0.5 h, 待开路电位稳定后, 进行动电位极化测试, 测试结果如图 2 所示。可以看出, $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层自腐蚀电位较铝青铜基体及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层更正, 这说明 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层的腐蚀热力学倾向最低^[13]。铝青铜基体属于活化极化控制腐蚀体系, 阳极区符合塔菲尔方程。陶瓷涂层覆盖的铜合金基体在极化初期属于浓度极化控制腐蚀体系, 主要为腐蚀液的渗透过程, 阳极不发生溶解反应, 阳极区几乎为平行于电位轴的直线; 在极化后期, 腐蚀液渗透到粘结层界面, 变为活化极化和浓度极化

同时存在的混合控制体系。从图中可以看出, 铝青铜基体及两种涂层体系的阳极溶解电流密度大小关系为: $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层 < $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层 < 铝青铜基体, $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层表现更优异的耐蚀性能。涂层体系的阴极过程均为氧去极化反应。

Penttinen 等证明涂层渗透性缺陷是影响涂层耐腐蚀性能的重要因素, 小孔隙率涂层具有较好的保护性能^[7,14,15]。电化学方法可以测试硬质涂层的孔隙率, 就电化学惰性涂层而言, 极化电阻比值法最为简便^[7,16~18]。根据文献 [16], 陶瓷涂层孔隙率可以表示为

$$P = \frac{R_{p,m}}{R_p}$$

式中, P 为涂层体系的孔隙率, $R_{p,m}$ 、 R_p 分别为基体金属的极化电阻和涂层体系的极化电阻。表 4 给出了铝青铜基体及涂层体系的 R_p 拟合及孔隙率计算结果。可知, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层孔隙率约为 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层的 2 倍多, 此孔隙率可被认作涂层体系的通孔率, 显示出腐蚀介质到达涂层/粘结层 (基体) 界面的难易程度。

3.2.2 电化学阻抗谱 图 3 是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层在 3.5% NaCl 溶液中开路电位下的电化学阻抗谱。由阻抗谱特征可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层呈现两个时间常数, 高频段容抗弧表征陶瓷涂层阻抗, 低频段对应于 NaCl 溶液通过陶瓷涂层到达铝青铜粘结层表面的腐蚀反应。与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层不同, $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层在中频段出现一个新的相位角 (图 3c), 此相位角与粘结层腐蚀产物膜有关^[14,19,20]。造成上述腐蚀过程差异的原因分析为 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层孔隙率较低, 粘结层腐蚀反应形成的腐蚀产物不易扩散

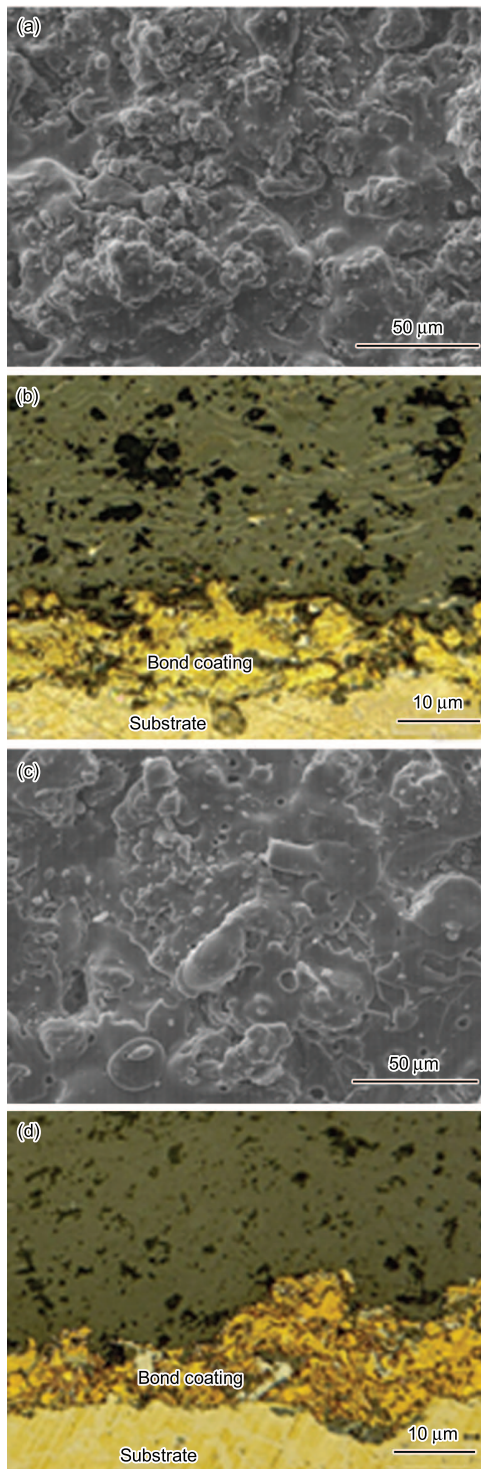


Fig.1 SEM as-sprayed surface and LSM cross-section morphologies of plasma spraying coatings. (a,b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$, (c,d) $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$

或交换至溶液中, 因而形成稳定存在的膜层。从相位角图中还可以观察到, 中高频区 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层相位角明显高于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层, 表明前者电极表面粗糙度较小, 具有更好的表面状况和致密度^[21], 因此可以更好地抵抗腐蚀溶液的侵蚀, 这与极化曲线测试结果(图2)一致。

图4为两涂层阻抗谱拟合等效电路, 其中 R_s 为

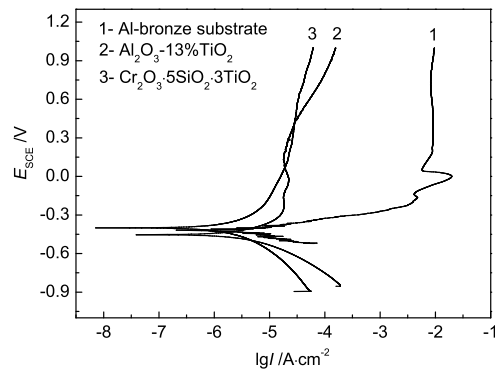


Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of Al-bronze substrate, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ coated Al-bronze in 3.5% NaCl solution

Table 3 R_p and porosity values of coating samples which was measured with electrochemical method

Samples	$R_p / \Omega \cdot \text{cm}^2$	Porosity / %
Al-bronze substrate	2762.8	—
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$	10665.0	0.26
$\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$	22918.0	0.12

溶液电阻, C_c 为陶瓷涂层电容, R_{po} 为陶瓷涂层微孔电阻, C_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻; C_f 和 R_f 分别对应于 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层腐蚀过程中的粘结层腐蚀产物膜电容和电阻^[13,22]。根据等效电路拟合获得涂层体系的等效电路元件 (R_{po} 、 R_{ct}) 如表4所示。可知 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层的电荷转移电阻明显高于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层, 表明前者具有更优异的耐蚀性。

超声波扫描电子显微镜测试涂层下界面腐蚀后缺陷情况, 结果如图5所示, 图中红色标记处为孔洞缺陷。可以看出, 由于制样影响, 两涂层试样的边缘孔洞较多。 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层下界面孔洞数量少于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层, 且尺寸较小。这是由于 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层孔隙较少, 导致涂层下粘结层腐蚀轻微, 同时腐蚀介质在涂层中的扩散缓慢, 已发生腐蚀处迅速生成腐蚀产物并成膜, 腐蚀反应难度增大。这也验证了 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层阻抗谱拟合等效电路图中 R_f 存在的合理性。

3.3 冲刷腐蚀试验

冲刷试样腐蚀失重结果如表5所示。可以明显看出, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 两涂层试样的腐蚀失重远小于高锰铝青铜基体试样, 分别约为后者的 1/7 和 1/9。材料的硬度是影响冲刷性能的一个重要因素^[1]。由表6可以看出, 两陶瓷涂层的显微硬度远高于铜合金基体, 因此能够更好的抵抗高速紊流的冲刷。 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层试样的平均腐蚀速率略低于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 涂层, 除较高的硬度外, 良好的结合强度也是其表现出更优异的耐冲刷性能的原因。

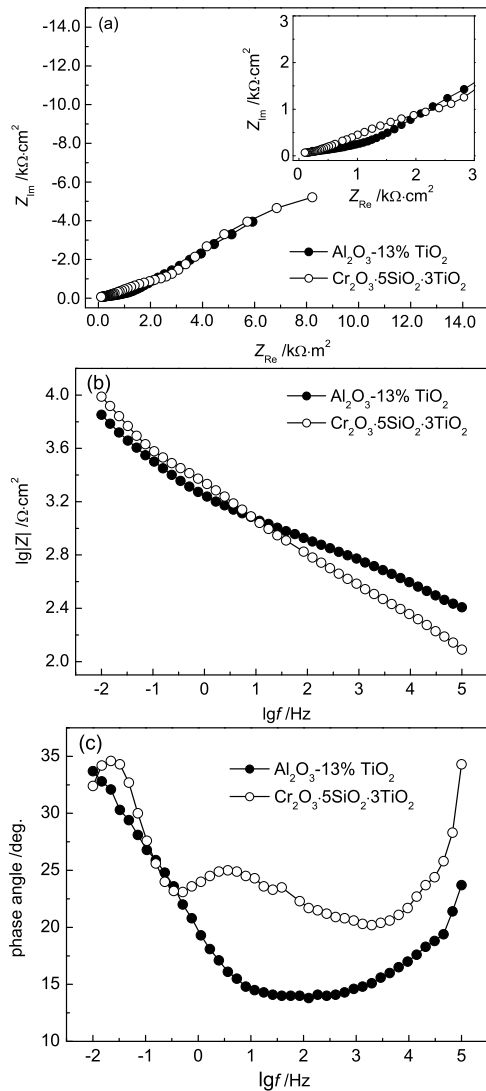


Fig.3 EIS of coating samples at open circuit potential in 3.5% NaCl solution for different time (a) Nyquist plots, (b) Bode plots of magnitude vs. angular frequency, (c) Bode plots of phase angle vs. angular frequency

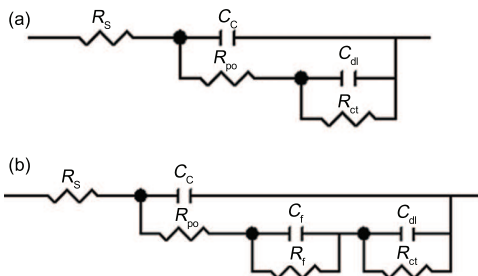


Fig.4 Equivalent circuits of coating sample in 3.5% NaCl solution (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$, (b) $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$

Table 4 Fitted results for EIS of two coatings in 3.5% NaCl solution

Coating samples	$R_{po} / \Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{ct} / \Omega\cdot\text{cm}^2$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$	233.2	1681.0
$\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$	213.8	6769.0

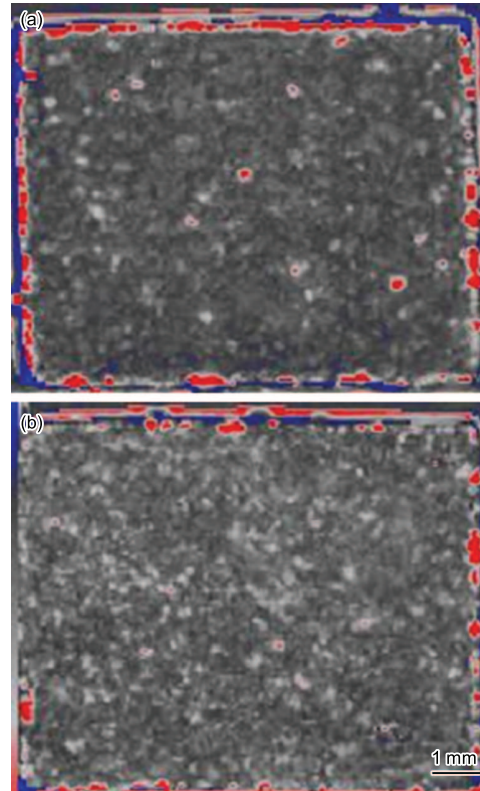


Fig.5 SAM morphologies of corroded coating samples in 3.5% NaCl solution (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$, (b) $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$

Table 5 Erosion- corrosion results of Al-bronze substrate and coating samples in flowing seawater

Samples	Average mass loss/g	Average corrosion rate/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$
Al-bronze substrate	0.2420 ± 0.0030	7.0554
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$	0.0340 ± 0.0034	0.9910
$\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$	0.0287 ± 0.0063	0.8365

Table 6 Results of microhardness and adhesion strength measurements of coatings

Coating samples	Microhardness ($\text{HV}_{0.2}$)	Adhesion strength /MPa
Al-bronze substrate	195 ± 18	—
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$	802 ± 84	27.2 ± 2.6
$\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$	1102 ± 60	30.4 ± 1.3

图 6a-c 分别为高锰铝青铜基体以及涂层试样冲刷腐蚀后表面形貌。高锰铝青铜表面腐蚀破坏较为严重, 显示出不同的区域。 α 相 (富铜固溶体) 由于硬度较低在冲刷过程中发生溶解脱落, 而高硬度的 β 相受冲刷腐蚀较轻^[2]。从图 6a 中可以看出, β 相中形成部分微孔, 分析可能是速度较高产生空泡造成 κ 相腐蚀。陶瓷涂层 (图 6b,c) 表面可以发现少量的片层脱落的现象, 脱落处形成类脆性断裂状的微孔。

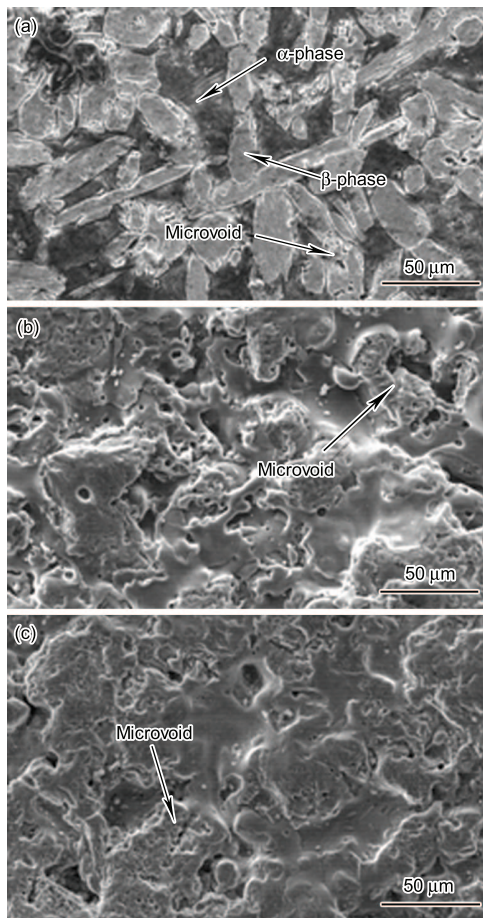


Fig.6 SEM micrographs of (a) Al-bronze substrate, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\% TiO}_2$, and (c) $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ coated Al-bronze samples after erosion-corrosion in flowing seawater

4 结论

(1) 相对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$ 涂层, $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层组织更致密, 无明显层状结构, 涂层孔隙数量和尺寸均较小。电化学方法计算得到 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层的孔隙率只有 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$ 涂层的 1/2。

(2) 两涂层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为取决于涂层的孔隙率。 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层阳极溶解电流密度较低, 电荷转移电阻较大, 耐蚀性优于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$ 涂层。

(3) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层均可以为高锰铝青铜基体提供抗冲蚀保护; $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ 涂层冲蚀失重只有铝青铜基体的 1/9, 耐流动海水冲刷腐蚀性能更优异。

参考文献

[1] Niebuhr D. Cavitation erosion behavior of ceramics in aqueous solutions [J]. *Wear*, 2007, 263(1-6)

[2] Li X Y, Yan Y G, Ma L, et al. Cavitation erosion and corrosion behavior of copper-manganese-aluminum alloy

weldment [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2004, A382: 82-89

- [3] Wood R J K. The sand erosion performance of coatings [J]. *Mater. Des.* 1999, 20: 179-191
- [4] Wood R J K, Speyer A J. Erosion-corrosion of candidate HOVF aluminium-based marine coatings [J]. *Wear*, 2004, 256(5): 545-556
- [5] Bolelli G, Cannillo V, Lusvardi L, et al. Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings [J]. *Wear*, 2006, 261(11-12): 1298-1315
- [6] Celik E, Avci E, Yilmaz F. Evaluation of interface reactions in thermal barrier ceramic coatings [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1997, 97: 361-365
- [7] Celik E, Ozdemir I, Avci E, et al. Corrosion behaviour of plasma sprayed coatings [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, 193: 297-302
- [9] Tao S H, Yin Z J, Zhou X M, et al. Sliding wear characteristics of plasma-sprayed Al_2O_3 and Cr_2O_3 coatings against copper alloy under severe conditions [J]. *Tribol. Int.*, 2010, 43: 69-75
- [10] Li C F, Wang R, Niu Y H, et al. Influence of doped nanoparticles on the anticorrosion performance of the plasma spraying $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+13 mass\%TiO}_2$ coatings [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2008, 28(6): 331-335
(李春福, 王戎, 牛艳花等. 纳米掺杂对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+13\% TiO}_2$ 等离子喷涂涂层耐蚀性能的影响 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(6): 331-335)
- [11] Zhang J X, He J N, Dong Y C. Microstructure characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\% TiO}_2$ coating plasma spray deposited with nanocrystalline powders [J]. *J. Mater. Process. Technol.*, 2008, 197: 31-35
- [12] Li Z D, Wu Z J, Zeng L K, et al. Study on properties of plasma sprayed nanostructured $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ coating [J]. *Nonferrous Met.*, 2007(Suppl.): 72-74
- [13] Tian W, Wang Y, Zhang T, et al. Sliding wear and electrochemical corrosion behavior of plasma sprayed nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\% TiO}_2$ coatings [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 118: 37-45
- [14] Wang Y, Tian W, Zhang T, et al. Microstructure, spallation and corrosion of plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\% TiO}_2$ coatings [J]. *Corros. Sci.*, 2009, 10: 1016-1023
- [15] Penttinen I M, Korhonen A S, Harju E, et al. Comparison of the corrosion resistance of TiN and (Ti, Al) N coatings [J]. *Surf. Coat. Technol.* 1992, 50: 161-168
- [16] Yang H G, Zhu X M, Lei M K. Evaluation of porosity of hard coating by corrosion electrochemistry [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2005, 17(6): 413-417
(杨海钢, 朱雪梅, 雷明凯. 腐蚀电化学方法评价硬质涂层孔隙率 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(6): 413-417)
- [17] Tato W, Landolt D. Electrochemical determination of the porosity of single and duplex PVD coatings of titanium and titanium nitride on brass [J]. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145: 4173-4181
- [18] Creus J, Mazille H, Idrissi H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel through electrochemical techniques [J]. *Surf. Coat. Technol.* 2000, 130: 224-232
- [19] Cao C N, Zhang J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002, 151-166
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002, 151-166)

- [20] Hu J M, Zhang J T, Zhang J Q, et al. A novel methods for determination of diffusion coefficient of corrosive species in organic coating by EIS [J]. *J. Mat. Sci.* 2004, 39: 4475-4479
- [21] Guo J H, Wu J W, Ni X J. Electrochemical behavior of Fe-based coating containing amorphous phase prepared by electric arc spraying [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2007, 43(7): 780-784
(郭金花, 吴嘉伟, 倪晓俊. 电弧喷涂非晶相的 Fe 基涂层的电化学行为 [J]. *金属学报*, 2007, 43(7): 780-784)
- [22] Hu J M, Zhang J T, Zhang J Q, et al. Corrosion electrochemical characteristics of red iron oxide pigmented epoxy coatings on aluminum alloys [J]. *Corros. Sci.*, 2005, 47: 2607-2618

PERFORMANCE OF EROSION-RESISTANT CERAMIC COATINGS DEPOSITED BY PLASMA SPRAYING

LI Shoubiao^{1,2}, XU Likun², SHEN Chengjin¹, LI Xiangbo²

1. *School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116;*
2. *State key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266101*

Abstract: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ erosion-resistant ceramic coatings were deposited on Al-bronze alloy using plasma spraying process. The morphologies of the two coatings were investigated by means of scanning electron microscope (SEM) and laser scanning microscope (LSM). Microhardness and adhesion strength have been evaluated, respectively. The corrosion behavior of two coatings in 3.5% NaCl solution were characterized by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. SEM analysis of corroded surface and weight loss technique were used to study the erosion-corrosion of coated samples and uncoated sample in flowing seawater. The results indicated that $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ coating has a much dense microstructure and the laminar microstructure was not obviously observed. The corrosion behavior of ceramic coatings was mainly related to the porosity of the coatings. Due to higher microhardness and adhesion strength, the weight loss of $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot 3\text{TiO}_2$ coated sample was nearly 1/9 of that of uncoated one, indicating better resistance to erosion-corrosion in flowing seawater than $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ coating.

Key words: plasma spraying, electrochemistry, ceramic coating, erosion-corrosion