

电弧喷涂铝涂层的腐蚀电化学行为

刘存 赵卫民 艾华 王勇 董立先

(中国石油大学(华东)机电工程学院 东营 257061)

摘要: 用电弧喷涂方法在钢表面制备铝涂层,研究其在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为。采用电子探针技术(EPMA)分析研究浸泡 30 d 后涂层横截面的成分分布特征,发现腐蚀介质可沿孔隙或夹杂物向涂层内部渗入,且已有部分 Cl^- 渗达涂层深处。动电位极化实验结果显示,原始铝涂层具有明显的钝化现象,这与胶冻状腐蚀产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的附着力较强以及 Al_2O_3 膜的形成有关。电化学阻抗谱(EIS)测试结果表明,铝涂层在测试期内的 EIS 图谱变化可分成 4 个阶段:孔蚀萌生阶段、孔内酸化析氢阶段、介质渗达钢基体后涂层作为牺牲阳极的阶段和孔蚀群急剧发展阶段。提出电极在腐蚀过程中的不同阻抗模型。

关键词: 电化学阻抗谱 电弧喷涂 金属涂层 铝涂层

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2011)01-0062-06

1 前言

海水是具有很强腐蚀性的天然电解质,长期处于海洋环境中的钢质结构物所遭受的腐蚀要比在其它环境所受到的腐蚀更为严重。目前,在海洋环境下对钢质金属材料的防护一般采用涂漆工艺,尽管这种工艺具有工作方便等优点,但其防护效果相对较差。铝涂层是一种高效的耐腐蚀防护材料,电弧喷涂具有高效节能、操作灵活、适合大面积喷涂、易于现场施工等特点^[1,2]。热喷涂铝涂层在海上钢结构的防腐工程上已获得成功应用^[3],具有广阔的前景。1984 年 Hutton 张力支柱平台(TLP)采用热喷涂铝涂层加硅树脂封孔处理复合涂层进行防护,8 a 后对飞溅区、海水全浸区进行观察没有发现腐蚀现象,也没有检测到褐色渗漏效应。1987~1988 年间热喷涂铝涂层被用于北海南部 9 个平台飞溅区的防护。热喷涂铝涂层在近海最大的应用工程是 Heidrun 张力支柱平台,该平台设计寿命为 50 a。此外,英国、挪威、美国等针对热喷涂铝涂层还制定了专门的喷涂工艺规范^[4,5]。

铝涂层虽已成功应用多年,但是在海洋腐蚀环

境的不同区域,其失效形式和防护效果存在较大差异,失效机理尚未完全揭示。电化学阻抗谱(EIS)是研究电极界面电化学特性和揭示腐蚀机理的有效手段,目前的研究工作大多围绕有机涂层、陶瓷涂层以及金属钝化层等展开^[6~12],EIS 技术在研究金属阳极涂层方面的应用相对较少^[13,14]。本文采用电弧喷涂技术在碳钢表面制备纯铝涂层,利用 EIS 测试涂层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀失效过程,结合动电位极化和电子探针(EPMA)分析技术揭示铝涂层在海洋全浸区腐蚀环境下的防护及其失效机理。

2 实验方法

基体材料选用 Q235 钢,规格为 50 mm×30 mm×3 mm。喷涂材料采用 $\phi 2$ mm 的纯铝丝,纯度 $\geq 99.7\%$ 。按国标 GB/T9793-1997^[15] 要求,钢样喷砂除锈后,用国产 CMD-AS-1620 型半自动电弧设备喷涂,喷涂工艺参数:电压 32 V,电流 150A,喷涂距离 150 mm,空气压力 0.7 MPa,涂层厚度为 200 μm ± 10 μm 。

喷涂层静态挂片腐蚀实验介质为 3.5% NaCl 溶液,用去离子水配制,试剂为分析纯。实验温度控制在 50 $^{\circ}\text{C} \pm 1$ $^{\circ}\text{C}$,连续腐蚀 30 d。实验结束后用 JXA-8100 型 EPMA 仪对试样横截面进行背散射电子相分析和线扫描分析。

EIS 谱和动电位极化测量用典型的三电极体系。喷涂层待测试表面用水砂纸逐级打磨和金刚石研磨抛光后,冲洗、脱脂、干燥后备用。腐蚀电池应用 K0235 平板电池,被测试样为工作电极,有效

定稿日期: 2010-04-07

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划海洋技术领域项目(2008AA09A106)和山东省科技攻关项目(2007GG30004008)资助

作者简介: 刘存,男,1982 年生,硕士生,研究方向为材料失效与表面改性

通讯作者: 赵卫民, E-mail: zhaowm@hdpu.edu.cn

工作面积为 1 cm^2 , 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 腐蚀介质为 3.5% NaCl 水溶液, 用恒温水浴控制在 $30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。动电位极化曲线和 EIS 谱测量采用 Perkin-Elmer 公司生产的 M283 恒电位/恒电流仪与 M1025 频率响应仪, 配合 M352、PowerSuite 进行数据采集、用 352 SofrCorr III 软件拟合分析极化曲线, 用 ZsimpWin Version 3.10 软件分析阻抗谱。动电位极化曲线扫描速度为 0.166 mV/s , 扫描范围为 $-250 \text{ mV} \sim 1000 \text{ mV}$ (相对于开路电位)。EIS 谱测定在开路自腐蚀电位下进行, 激励电压信号振幅 10 mV , 测试频率范围 $100 \text{ kHz} \sim 5 \text{ mHz}$ 。

3 结果与讨论

3.1 涂层的腐蚀形貌和介质渗透

图 1 为腐蚀浸泡后涂层试样横截面的背散射电子像, 左侧灰色部分为铝涂层, 右侧明亮部分为钢铁基体。由图可见, 电弧喷涂铝涂层是由变形颗粒呈波浪式堆叠在一起的层状结构, 铝颗粒铺展充分, 颗粒之间咬合紧密, 有的颗粒连成了一体, 涂层组织均匀致密。

沿图 1 中直线对腐蚀后的试样进行电子探针线

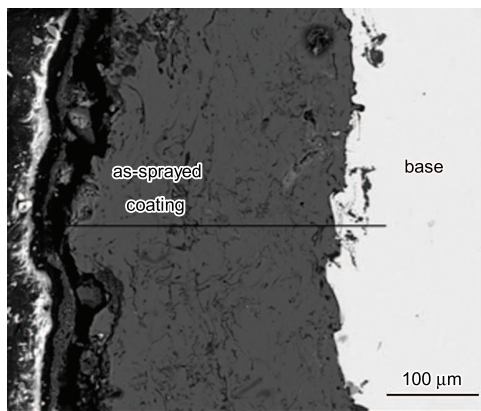


Fig.1 Backscattered electron image of aluminum coating cross-section after corrosion

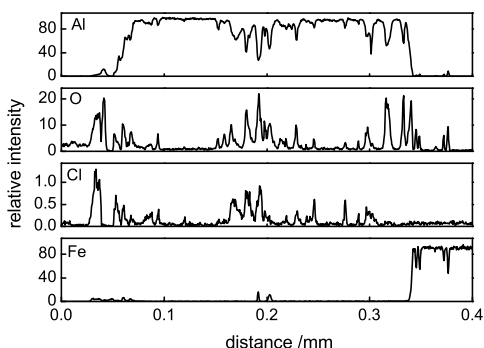


Fig.2 EPMA analysis for aluminum coating cross section showing the intensities of Al,O,Cl and Fe signals

扫描分析 (图 2), 由沿涂层厚度方向 Al、O、Cl 元素的分布情况可知, 大面积浅灰色的相为 Al; 深灰色的局部区域 Al 含量低而 O 含量高, 对应于孔隙、Al 的氧化物夹杂或腐蚀产物。同时, 有部分 Cl^- 渗透涂层深处, 而且 Cl^- 含量高的位置对应 O 含量高的位置, 说明腐蚀过程中腐蚀介质主要沿孔隙和氧化物向涂层内部渗入。

3.2 喷态涂层的电化学腐蚀行为

图 3 为喷态铝涂层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位扫描极化曲线, 反映的是涂层腐蚀初期的电化学行为, 从图中可以看出, 铝涂层在浸泡初期存在明显的钝化倾向。这主要是由于 Al 在水溶液中发生腐蚀生成 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的缘故。Al 在 3.5% NaCl 溶液中发生腐蚀, 经历胶状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 Al_2O_3 膜^[16] 两个阶段形成腐蚀产物。胶冻状腐蚀产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 附着力较强, 不易脱落。因 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不稳定, 随着时间的推移, 逐渐转化为 Al_2O_3 。Al 本身也是极易钝化的材料, 表面容易形成 Al_2O_3 钝化膜, 其溶解度更低, 铝涂层钝化和腐蚀生成的 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 附着在涂层表面, 限制腐蚀介质的渗入, 形成一层优良的阻挡层^[17]。电位扫描极化曲线拟合后得到铝涂层的自腐蚀电流密度 I_{corr} 约为 $16.43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

3.3 涂层腐蚀失效过程的 EIS 分析

图 4a~4c 为铝涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 谱。可见, 浸泡 3 h 的 Nyquist 图呈现两个容抗弧 (图 4a)。阻抗半圆弧反映涂层金属与介质的界面反应特征, 而电弧喷涂铝涂层本身就存在着微孔, 所以在测试初期便呈现出两个容抗半圆弧的特征, 其中, 高频区半圆弧为涂层/介质界面容抗弧, 低频区半圆弧反映的是孔隙内金属涂层/介质界面。

浸泡 3 h 后 Nyquist 图低频区尾部出现实部收缩现象。这是由于受制备工艺因素影响, 涂层自身存在孔隙或气孔, 与侵蚀性介质接触后, 介质沿孔隙侵入涂层, 涂层孔隙/溶液界面发生电化学反应, 导致

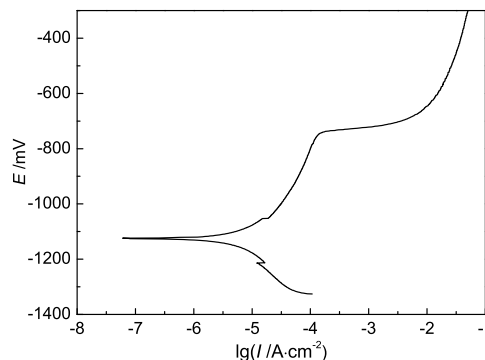


Fig.3 Polarization curve of as-sprayed aluminum coating in 3.5% NaCl solution

极化电阻减小^[18]。本工作中电弧喷涂铝涂层因未做封孔处理,所以 Cl^- 很快便通过涂层表面的微孔或优先遭受腐蚀的氧化物相渗入,使原有的微孔隙加深或在涂层表面形成新的蚀孔,表现在EIS谱上即在低频区尾部实部收缩。通过软件拟合得到该阶段电极系统的等效电路为 $R(Q(RO(QR)))$,如图5a所示。其中, R_1 为溶液电阻; Q_c 为涂层表面/介质界面常相位角元件,通常用导纳 Y_0 和 n 两个参数表示。当 $n=0$ 时代表纯电阻, $n=1$ 时代表纯电容。 $R_{1,p1}$ 为涂层孔隙电阻; O 代表有限长度扩散元件,是由细小的微孔隙孔径引起的; Q_a , R_t 分别为孔隙内界面反应常相位角元件和反应电阻。浸泡5 h以后, Nyquist图低频尾部电容性实部收缩现象趋于消失。

随着浸泡时间的延长(29 h),腐蚀介质沿涂层表面的微孔隙不断向涂层内部渗入,涂层局部腐蚀加剧。起初,蚀孔口径较小,腐蚀产物难以顺利扩散出去,粘堵在孔隙内部,使得缝隙内部介质不能与溶液

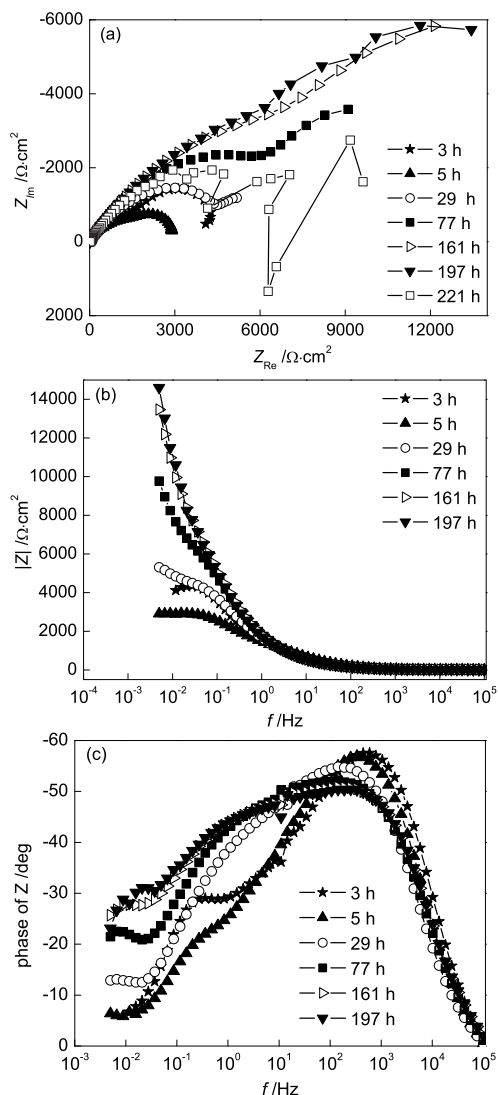


Fig.4 Impedance spectra of aluminum coating for different exposure times in 3.5% NaCl solution (a) Nyquist plots; (b) $|Z|$ plots and phases plots

本体顺利交换,孔隙内部介质逐渐酸化,其pH值降至3~4,加速涂层的溶解,生成大量的 H_2 气泡^[5]。当孔蚀深度和孔隙口径增大到一定程度时,借助孔隙内部生成气体的压力,孔隙内部传质通道逐渐被打通,腐蚀介质可以顺利地在涂层孔隙内外进行交换。此时,部分蚀孔已经深达钢基体。对应的电极系统拟合等效电路为 $R(Q(R(Q(R(CR))))))$,如图5b所示。其中, $R_{1,p1}$ 为表层孔隙电阻; Q_v 为涂层表层蚀孔内部金属/介质间的常相位角元件; $R_{1,p2}$ 为深达涂层深处的孔隙电阻; C_a 、 R_t 分别为深达基体的蚀孔内发生牺牲阳极溶解的金属与介质间的界面电容和反应电阻。

根据图5所示的等效电路对不同腐蚀时间下获得的阻抗谱图进行拟合,结果见表1。实验初期,抵达涂层与基体界面的蚀孔比较细小,数目也有限,扩散过程不明显,反应阻力较大。由表1中拟合后的 R_t 值变化可以看出,随着腐蚀的进行,蚀孔不断变大,反应电阻逐渐减小并趋于平稳。随着时间的延长,涂层表面的粗糙度和电流分布不均匀程度减弱,

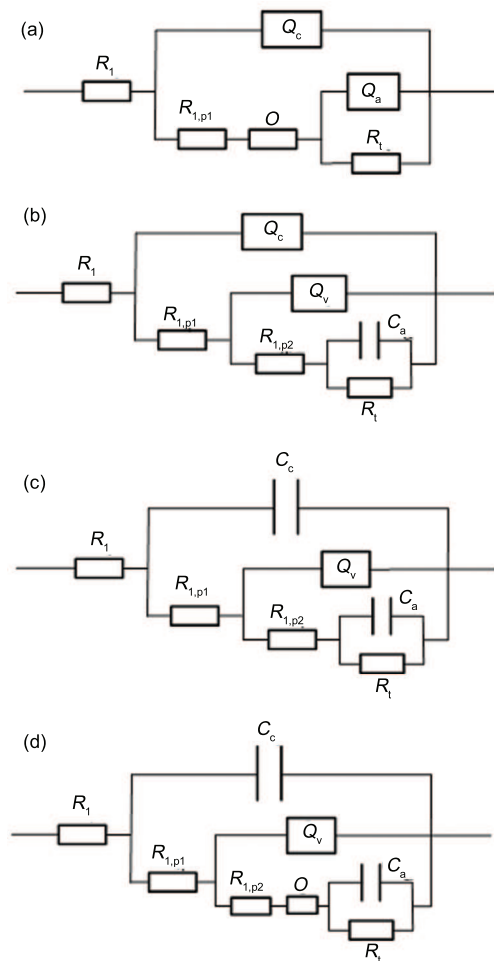


Fig.5 Equivalent circuits for impedance spectroscopy of the aluminum coating in 3.5% NaCl solution (a) 0~5 h, (b) 5 h~29 h, (c) 29 h~161 h, (d) 161 h~221 h

Table 1 Equivalent circuit parameters for aluminum coating in 3.5% NaCl solution

		3 h	5 h	29 h	77 h	161 h	197 h
Q_c	R_1	10.4	11.13	10.49	11.24	11.54	11.15
	$Y_0/10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	7.373	10.94	43.69	-	-	-
	n	0.8867	0.8699	0.7686	-	-	-
	$C_c/10^{-6}\text{F}$	-	-	-	2.211	1.929	1.982
Q_v	$R_{1,p1}/\Omega$	14.98	29.3	4.96	6.45	4.98	5.95
	$Y_0/10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	-	-	151.5	163.3	177.8	178.8
	n	-	-	0.529	0.563	0.542	0.544
	$R_{1,p2}/\Omega$	-	-	5328	9449	14160	8569
Q_a	$Y_0/10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	224.8	197.4	-	-	-	-
	n	0.391	0.425	-	-	-	-
	$C_a/10^{-6}\text{F}$	-	-	32920	6791	3118	1846
	R_t/Ω	2332	2478	25520	6407	9421	9087
O	$Y_0/10^{-6}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-n}$	727	2128	-	-	-	128

反映涂层/介质界面弥散效应的常相位角元件 Q_a 的 n 值趋于 1, 常相位角元件 Q_a 被纯电容 C_a 取代。这一阶段测得的 EIS 谱为图 4a 中 77 h 和 161 h 对应的曲线。对应的电极系统拟合等效电路为 $R(C(R(Q(R(CR))))))$, 如图 5c 所示, 从 EIS 谱对应的拟合电路元件 $R_{1,p1}$ 和 Q_v 参数值的变化可知, 涂层表层的蚀孔口径和深度虽然也在不断变大, 但是由于有 Al 的腐蚀产物形成的保护膜覆盖, 该处反应逐渐变慢。

由腐蚀进行到 197 h 对应的 Nyquist 图和拟合等效电路 (图 5d) 也可知, 孔蚀底部涂层与钢铁基体界面处, 由于发生牺牲阳极反应生成的大量腐蚀产物来不及扩散出去, 闭塞电池作用使得孔内介质不同于溶液本体, 孔内的扩散过程属于有限长度扩散, 腐蚀产物对涂层起到一定封闭效果, 由此阶段低频区对应的等效电容 C_a 值逐渐减小也可以印证这一趋势。该阶段对应的等效电路为 $R(C(R(Q(RO(CR))))))$, 见图 5d, 其中, O 代表有限长度扩散元件。

从图 4b、4c 所示的幅频图和相频图则可以获得更多的涂层腐蚀过程信息。发生析氢之前应为一个阶段, 相频图中的图谱形状相近且均存在两个峰值, 随时间延长反映局部腐蚀特性的低频区相角减小, 而幅频图中低频区的阻抗值降低。发生析氢腐蚀后到 161 h 应同属于一个阶段, 从相频图可以看出, 在更低频率范围 0.05 Hz~5 Hz 之间出现新的峰且随时间的延长此区的相角变化趋势相同 (逐渐增大); 而从幅频图也可以看出, 此频率范围的阻抗峰随时间延长的变化趋势也相同 (逐渐升高), 结合上述对 Nyquist 图的分析, 此阶段属于介质渗透和局部腐蚀的发展期。图 4c 中刚开始出现三个峰时, 低频区 0.05 Hz~5 Hz 频率范围内尾部峰的形状并不明显, 随着腐

蚀过程的进一步进行相角峰升高, 分析认为主要是由于深达涂层与基体界面的孔蚀逐渐增多, 孔径也在不断变大, 涂层孔隙深处发生牺牲阳极保护钢铁基体的作用增强。161 h 和 197 h 的幅频图基本重合, 而相频图也基本一致, 说明此时腐蚀体系达到一种稳定状态。

当实验进行到 221 h 以后, 测得的 Nyquist 图低频出现离散现象 (图 4a)。这种低频离散型频谱特征并非测量干扰, 它反映电弧喷涂铝涂层在 3.5% NaCl 溶液中发生剧烈的孔蚀诱导和发展情况。由于涂层本身存在微孔隙、氧化物或氮化物夹杂, 特别是在微孔隙内部发生的局部析氢反应使得微孔隙急剧长大, 引起表面膜的不均匀性, 在发生孔蚀的临界状态附近, 活性阴离子 Cl^- 优先吸附在其表面上, 形成吸附的氯化物, 该氯化物可以在某局部位置上出现, 也可以从该位置上消失; 吸附氯化物在一定条件下与涂层表面膜作用而导致膜的破坏, 同时也阻滞膜的修复而维持表面活性。这种局部阳极溶解-修复-再溶解-再修复的无规则过程, 致使孔蚀源形成。在整个表面上生成不止一个孔核, 而是孔核群, 这些孔核群的随机发生、长大和消亡的过程, 导致电极界面电化学参数发生随机起伏的剧烈变化。该过程一旦发生, 便很快进行, 使局部溶解位置的电特性产生很大变化。这种不规则循环过程反映在阻抗谱上就造成低频区数据点的离散分布现象^[18]。

4 结论

(1) 腐蚀介质主要沿涂层中的孔隙和氧化物向内渗入。

(2) 铝涂层浸泡初期由于表面生成 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 在动电位极化曲线上表现出明显的钝化

倾向。

(3) 铝涂层孔隙较多, 在浸泡起始阶段便体现出孔蚀的特征, 测试后期铝涂层 EIS 谱低频离散现象说明有孔蚀诱发和发展的剧烈变化过程, 铝涂层在 3.5% NaCl 溶液中的主要失效形式为孔蚀。

参考文献

- [1] Xu B S, Li C J, Liu S S, et al. Surface engineering an thermal spraying technology and their developments [J]. Chin. Surf. Eng., 1998, 38(1): 3-10
(徐滨士, 李长久, 刘世参等. 表面工程与热喷涂技术及其发展 [J]. 中国表面工程, 1998, 38(1): 3-10)
- [2] Li J G, Zheng J S. Surface Engineering Technology and Corrosion Inhibitors [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007
(李金桂, 郑家燊. 表面工程技术和缓蚀剂 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2007)
- [3] Xiao W G. Application of electric arc thermal spraying technique with wire material to anticorrosion of offshore steel structures in Shengli oilfield [J]. Pet. Eng. Constr., 2004, 30(3): 33-34
(肖文功. 线材电弧喷涂技术在浅海钢结构防腐中的应用 [J]. 石油工程建设, 2004, 30(3): 33-34)
- [4] Fischer K P, Thomason W H. Performance history of thermal-sprayed aluminum coatings in offshore service [J]. Mater Perform., 1995, 34(4): 27-35
- [5] Yin Y S, Huang X, Dong L H. Marine Engineering Materials [M]. Beijing: Science Press, 2008
(尹衍生, 黄翔, 董丽华. 海洋工程材料学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008)
- [6] Meroufel A, Touzain S. EIS characterization of new zinc-rich powder coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2007, 59(3): 197-205
- [7] O'Donoghue M, Garrett R, Datta V, et al. Electrochemical impedance spectroscopy: Testing coatings for rapid immersion service [J]. Mater. Perform., 2003, 42(9): 36-41
- [8] Marchebois H, Keddou M, Savall C, et al. Zinc-rich powder coatings characterization in artificial sea water EIS analysis of the galvanic action [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(11): 1719-1729
- [9] Popa M V, Drob P, Vasilescu E, et al. Electrochemical characterization of electrodeposited organic coatings [J]. Mater. Corros., 2002, 53(2): 91-97
- [10] He J, Yan R, Ma S N. Study on corrosion behaviors of epoxy coatings/substrate immersed in 3.5% NaCl solution by electrochemical methods [J]. China. Surf. Eng., 2006, 19(2): 47-50
(何杰, 阎瑞, 马世宁. 电化学方法研究环氧涂层/基体在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(2): 47-50)
- [11] Sami M. Electrochemical impedance spectroscopy of epoxy-coated steel exposed to dead sea water [J]. J. Miner. Mater. Charact. Eng., 2005, 4(2): 75-84
- [12] Abreu C M, Cristóbal M J, Losada R, et al. High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium [J]. J. Electroanal. Chem., 2004, 572(2): 335-345
- [13] El-Mahdy G A, Nishikata A, Tsuru T. AC impedance study on corrosion of 55%Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers [J]. Corros. Sci., 2000, 42(9): 1509-1521
- [14] Shibli S M A, George S. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of activation of Al-Zn alloy sacrificial anode by RuO₂ catalytic coating [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(18): 7510-7515
- [15] GB/T 9793-1997, Metallic and other inorganic coatings-thermal spraying-zinc, aluminium and their alloys [S]. (GB/T 9793-1997, 金属和其他无机覆盖层热喷涂锌、铝及其合金 [S].)
- [16] Yang Z H, Xu N, Qiu Z X. Measurement of aluminium of corrosive potential-pH and the polarization curve [J]. J. Northeast. Univ. (Nat. Sci.), 2000, 21(4): 401-403
(杨振海, 徐宁, 邱竹贤. 铝的电位 -pH 图及铝腐蚀曲线的测定 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2000, 21(4): 401-403)
- [17] Hou B R, Marine Corrosive Environment Theory and Application [M]. Beijing: Science Press, 1999
(侯保荣. 海洋腐蚀环境理论及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1999)
- [18] Creus J, Mazille H, Edrissi H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques [J]. Surf. Coat Technol., 2000, 130(2-3): 224-232

ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIORS OF ARC-SPRAYED ALUMINUM COATING

LIU Cun, ZHAO Weimin, AI Hua, WANG Yong, DONG Lixian

School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Petroleum, Dongying 257061

Abstract: Aluminum was deposited on steel using arc spraying, and the corrosion electrochemical behavior of the coatings in 3.5% NaCl aqueous solution was investigated. The electron probe micro-analysis (EPMA) was used to examine composition profiles of the coating cross section after 30 day immersion. The results showed that the corrosion medium could penetrate into the coatings along the pores or inclusions, and chloride ions have penetrated into the depth of the coatings. The potentiodynamic polarization curves showed the passivation phenomenon of the original aluminum coating, which was related to the strong adhesion of jelly corrosion product $\text{Al}(\text{OH})_3$ and the existence of Al_2O_3 films. The corrosion failure process of aluminum coating was investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. On the basis of the impedance diagram changes during the testing, the process can be separated into four stages: initiation of cavitations, acidification and hydrogen evolution in the hole, coating as the sacrificial anode when the corrosion medium penetrates into steel substrate and rapid development of cavitation groups. Finally various models for the electrode in the corrosion process were proposed.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy, arc spraying, metal coating, aluminum coating