

# 碳钢低压冷喷涂铝涂层的海水耐蚀性

李相波<sup>1\*</sup>, 许立坤<sup>1</sup>, 邱善广<sup>1,2</sup>, 王佳<sup>2</sup>, 黄国胜<sup>1</sup>, 董彩常<sup>1,2</sup>

(1. 海洋腐蚀与防护重点实验室, 中船重工七二五所, 山东 青岛 266101; 2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 本文以 Al 和 10% 体积比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混合粉末为原料, 使用便携式低压冷喷涂设备, 在 Q235 碳钢基体上喷涂了 Al 涂层. 测试涂层自腐蚀电位及动电位极化曲线, 结合扫描电镜观察涂层表面及截面微观形貌, 研究了低压冷喷涂 Al 涂层在海水中电化学腐蚀行为, 并与高压冷喷涂和热喷涂铝涂层的耐蚀性比较. 结果表明, 低压冷喷涂铝涂层结构较为致密, 其耐蚀性比高压冷喷涂铝涂层的略低, 而明显优于热喷涂铝涂层.

**关键词:** 低压冷喷涂; 铝涂层; 热喷涂; 耐蚀性能

**中图分类号:** O646.6

**文献标识码:** A

海洋为严酷的腐蚀环境, 暴露在海洋大气、潮差以及飞溅区的钢铁构筑物通常采用涂料防护, 而涂料易于老化破损, 难以达到长效防腐效果. 喷涂金属防护涂层技术是解决海洋环境长效防护问题的重要手段之一<sup>[1]</sup>, 在钢基体上可采用阳极喷锌或喷铝涂层. 以往腐蚀工程主要用热喷涂涂层 (如火焰喷涂、电弧喷涂等). 冷喷涂技术即在远低于金属粒子熔点的温度下, 通过粒子高速撞击基体而形成的涂层, 近年得到快速发展. 高压冷喷涂技术制备各种防护涂层已日渐成熟, 且已部分得到实用<sup>[2]</sup>, 但高压冷喷涂设备庞大, 只能局限于室内使用, 难以在工程现场施工. 因此, 便携式的低压冷喷涂设备得到越来越多的青睐<sup>[3]</sup>. 低压冷喷涂技术, 需在喷涂粉末中加入一定量的陶瓷相, 该相起着清洁喷嘴、增加表面活性和喷丸强化的作用, 这可降低喷嘴堵塞、提高涂层沉积率及致密性<sup>[4-5]</sup>.

目前, 国内外对高压冷喷涂铝涂层和热喷涂铝涂层的沉积特性及电化学性能都有较多研究和报道<sup>[6-8]</sup>, 而对低压冷喷涂涂层的电化学性能报道却甚少. 本文通过微观形貌观察、测试开路电位和动电位极化曲线, 研究了低压冷喷涂铝涂层在海水的腐蚀电化学行为, 并与高压冷喷涂铝涂层以及热喷涂铝涂层的耐蚀性比较.

## 1 实 验

### 1.1 试验材料

低压冷喷涂铝涂层: Q235 碳钢基体经喷砂处理, 90 °C 真空烘干, 使用 DYMET-413 低压冷喷涂设备, 压缩空气以 0.6 MPa 左右将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Al 的混合粉末 (1:9, by volume) 喷涂于基体即可.

高压冷喷涂铝涂层使用自制高压冷喷涂设备, 压缩空气载气温度 400 °C, 载气压力 2.7 MPa, 喷涂距离 20 mm, 喷涂于 Q235 碳钢基体 (基体表面喷砂预处理).

热喷涂铝涂层采用国产 CMD-AS-1620 型半自动电弧设备喷涂, 喷涂材料采用直径 2 mm 的纯铝丝, 喷涂于 Q235 碳钢基体 (电压 32 V, 电流 150 A, 喷距 150 mm, 空气压力 0.7 MPa).

### 1.2 试验方法

#### 1) 腐蚀电位

介质为青岛海域天然海水, 室温, 参比电极为饱和甘汞电极. 在上述条件下测定各种材料的腐蚀电位随时间变化的情况.

#### 2) 动电位曲线

由 Q235 碳钢基体涂层试片、饱和甘汞参比电极、铂片辅助电极组成三电极体系, 采用 PAR-STAT2273 电化学测试系统测试动电位极化曲线, 扫描速率 20 mV·min<sup>-1</sup>, 电位区间 -200 mV ~ 600 mV (vs. OCP).

#### 3) 扫描电镜图

采用 Philips XL30 型环境扫描电镜观察铝涂

层表面、涂层截面以及腐蚀涂层表面形貌,操作电压 20 kV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铝涂层的形貌

图 1 为 3 种不同喷涂工艺铝涂层表面微观形貌. 低压冷喷涂铝涂层的喷涂态表面比较平整, 铝粉变形显著, 而有的颗粒变形不够充分, 颗粒间还存在孔隙(A). 高压冷喷涂铝涂层的喷涂态表面更加致密、孔隙率较低(B). 热喷涂铝涂层表面有明显的液态金属喷溅, 局部仍有孔隙(C). 可以发现, 冷喷涂和热喷涂制得的铝涂层表面形貌存在明显差异, 这与冷喷涂铝涂层和热喷涂铝涂层不同的沉积行为有关. 冷喷涂过程一定塑性的高速固态粒子碰撞后, 产生强烈的塑性变形而形成沉积涂层, 粒子碰撞过程并不发生熔化. 而热喷涂过程先高温熔化材料, 然后通过压缩气流将其雾化成喷射粒子, 依靠空气流加速喷射到基体上.

图 2 为 3 种铝涂层横截面微观形貌, 照片中暗色区域为铝涂层, 亮色区域为碳钢基体. 低压冷喷涂铝涂层和钢基体结合良好, 铝涂层中掺杂了少量白色发亮的颗粒, 这是沉积过程中夹杂的部分

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . 铝涂层通过铝粉颗粒与基体高速碰撞发生塑性变形, 再加上陶瓷相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的冲击, 而与基体机械地结合在一起(A)<sup>[6]</sup>.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为铝涂层中的均匀分散的第二相, 可增强铝涂层的力学性能, 但也易增加界面缺陷及涂层孔隙. 从金相图像分析可知, 与热喷涂铝涂层相比两种冷喷涂铝涂层均较致密, 低压冷喷涂铝涂层的孔隙率低于 5%, 由于抛光过程  $\text{Al}_2\text{O}_3$  脱落, 造成稍大孔隙率. 高压冷喷涂铝涂层的孔隙率只有 1% 左右, 高压冷喷涂载气压力更高, 铝粉粒子撞击过程中变形更充分, 因而形成的涂层更为致密一些(B). 而热喷涂铝涂层存在较多缺陷, 并且缺陷的尺寸较大(图 C 箭头所示), 其内部孔隙率达到 10% 左右, 甚至存在贯通的孔隙, 这对于涂层耐蚀性能不利.

### 2.2 铝涂层开路电位

图 3 所示低压冷喷涂铝涂层、高压冷喷涂铝涂层和热喷涂铝涂层 3 种试样在海水中开路电位-时间曲线. 热喷涂铝涂层(RS-Al)浸泡 500 h 左右表面已经出现大量白色产物, 并且电位趋于稳定(停止测量). 而其它两种冷喷涂铝涂层试样在浸泡接近 1500 h 后其表面仅有局部出现白色锈点.

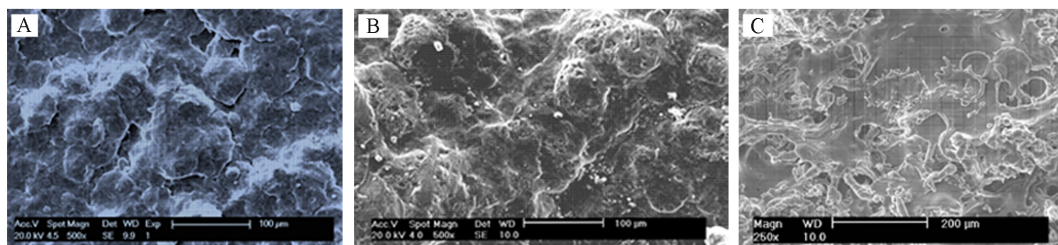


图 1 涂层喷涂态表面 SEM 照片

A. 低压冷喷涂铝涂层; B. 高压冷喷涂铝涂层; C. 热喷涂铝涂层

Fig. 1 SEM micrographs of as-sprayed aluminum coatings prepared by low pressure cold spray (A), high pressure cold spray (B) and thermal spray procedures (C)

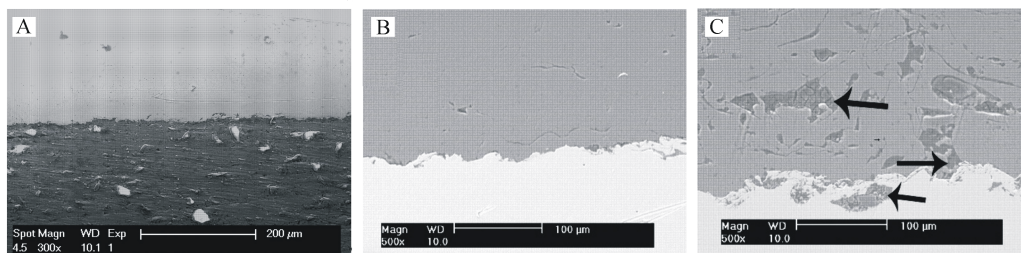


图 2 涂层横截面 SEM 照片

A. 低压冷喷涂铝涂层; B. 高压冷喷涂铝涂层; C. 热喷涂铝涂层

Fig. 2 Cross section SEM micrographs of the cross section of aluminum coatings prepared with different methods: low pressure cold spray (A), high pressure cold spray (B) and thermal spray (C)

高压冷喷涂铝涂层(HC-Al)的腐蚀电位在浸泡初期比较正,约  $-0.76\text{ V}$ 、100 h、达到  $-0.81\text{ V}$ 、浸泡 200 h 就趋于稳定,在  $-0.79\text{ V}$  上下波动,其变化幅度要远小于其它两种涂层材料. 低压冷喷涂铝涂层(LC-Al)的起始电位较负( $-0.92\text{ V}$  左右),在几个小时内迅速正移至  $-0.74\text{ V}$ ,然后又负移到  $-0.85\text{ V}$  左右,随之在  $-0.80\text{ V}$  上下波动,接近于高压冷喷涂铝涂层的开路电位,由于其表面状态和涂层内部致密程度不如高压冷喷涂铝涂层,在 1500 h 试验期间其开路电位有较大波动.

热喷涂铝涂层的腐蚀电位明显低于冷喷涂铝涂层,浸泡初期其电位较正( $-0.71\text{ V}$ ),该涂层制备过程产生的氧化物覆盖层阻止了涂层腐蚀,故其腐蚀电位较正. 随浸泡时间增加,其腐蚀电位快速负移,40 h 达到  $-0.98\text{ V}$ ,说明这层氧化膜在腐蚀介质

氯离子作用下被破坏,涂层处于腐蚀活化态. 当腐蚀产物在涂层表面再堆积,腐蚀电位又正移,最后达到稳定( $-0.88\text{ V}$  左右).

3 种铝涂层的开路电位均比 Q235 钢基体的电位更负<sup>[2]</sup>,故涂层破损时,均可对钢基体提供阴极保护作用. 热喷涂铝涂层的电位最负,因而驱动电压较高,消耗也更快. 而冷喷涂铝涂层保护寿命更长.

## 2.3 铝涂层极化曲线

图 4A 为低压冷喷涂铝涂层在海水中的浸泡的动电位极化曲线,浸泡初期其阳极极化率较低,表面处于活化控制态,随浸泡时间的延长和表面腐蚀产物膜的形成,该涂层的阳极极化率逐渐增大. 当阳极电位进一步升高时,腐蚀产物膜可能发生溶解,导致电流密度快速增大. 通过其极化曲线分析,拟合得到不同的电化学参数,如开路电位,阳极和阴极 Tafel 斜率,自腐蚀电流密度等(见表 1). 其拟

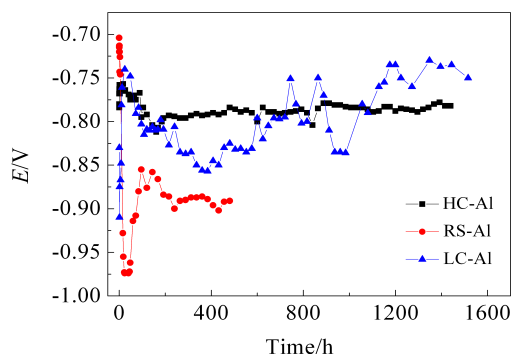


图 3 不同涂层材料在海水中开路电位-时间曲线

Fig. 3 Variation of  $E_{ocp}$  with time in seawater for the low pressure cold spray coating (LC-Al), high pressure cold sprayed coating (HC-Al) and thermal sprayed coating (RS-Al)

表 1 低压冷喷涂铝涂层浸泡 30 d 期间的动电位极化曲线拟合参数

Tab. 1 The fitting parameters from the potentiodynamic polarization curves for low-pressure cold sprayed aluminum coatings in seawater for 30 d

Immersion time/h	$B_a/\text{mV}$	$B_c/\text{mV}$	$i_{cor}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{ocp}/\text{V}$
2	49.281	188.05	0.71	-0.754
24	50.242	10.168	1.32	-0.644
72	259.95	510.57	2.93	-0.662
120	186.99	46.42	0.91	-0.687
168	175.54	117.32	0.24	-0.736
360	106.69	107.29	0.33	-0.758
720	90.45	120.08	0.40	-0.777

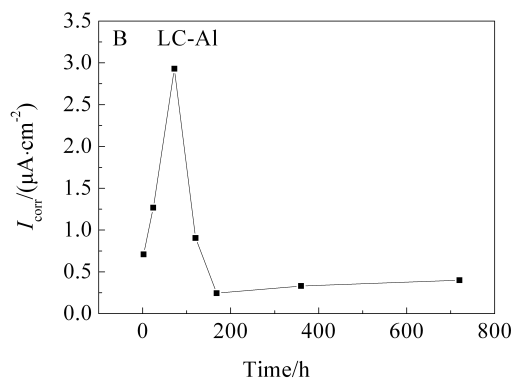
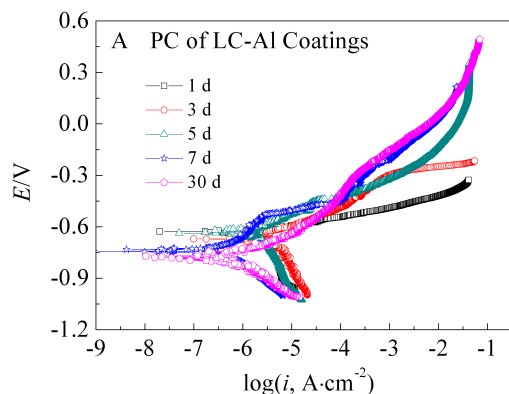


图 4 低压冷喷涂铝涂层浸泡的动电位极化曲线(A)和拟合腐蚀电流密度-时间曲线(B)

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves (A) and corrosion current density-time plot (B) of low pressure cold sprayed coating (LC-Al) immersed in seawater for 30 d

合的自腐蚀电流密度-时间曲线(图 4B)可知,浸泡初始低压冷喷涂铝涂层自然腐蚀电流迅速增大,第 5 d 时达到最大值,然后又逐步下降,恢复至初始值甚至更低( $0.2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  左右)。

图 5 为低压冷喷涂铝涂层、高压冷喷涂铝涂层和热喷涂铝涂层海水浸泡 7 天的动电位极化曲线。从极化曲线看出,冷喷涂铝涂层和热喷涂铝涂层均无明显的钝化区,极化电位升高,腐蚀电流增长较快。经拟合计算,低压冷喷涂铝涂层的腐蚀速率约为  $0.245 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 高于高压冷喷涂铝涂层  $0.103 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 但都远低于热喷涂铝涂层的自腐蚀速率( $3.513 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),这反映了冷喷涂铝涂层在海水的耐蚀性更好。耐蚀性能的差异与 3 种铝涂层的微观形貌和结构密切相关(图 1、2),冷喷涂铝涂层更致密,低孔隙率,所以其耐蚀性明显优于高孔隙率的热喷涂铝涂层。

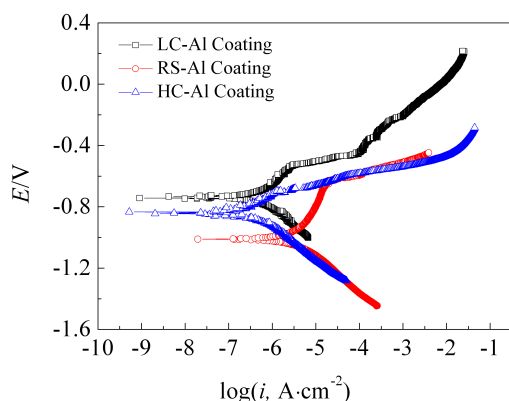


图 5 3 种涂层海水浸泡 7 天的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of three types of coatings after 7 d immersion in seawater

### 3 结 论

1) 低压冷喷涂铝涂层与钢基体结合良好,涂层较为致密,其孔隙率高于高压冷喷涂铝涂层,而远低于普通电弧喷涂铝涂层。

2) 低压冷喷涂铝涂层在海水中的稳定电位接近于高压冷喷涂铝涂层,正于热喷涂铝涂层,故可降低涂层的消耗,延长涂层的使用寿命。低压冷喷涂

铝涂层的耐蚀性比高压冷喷涂铝涂层稍差,而明显优于普通电弧喷涂铝涂层。

3) 低压冷喷涂可采用便携式设备,此工艺适用于现场防腐工程的施工。

### 参考文献(References):

- [1] Dykhuizen R C, Smith M F. Gas dynamic principles of cold spray[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7(2): 205-212.
- [2] Dong C C(董彩常), Wang H R(王洪仁), Huang G S(黄国胜), et al. Corrosion behavior of cold-sprayed aluminum coating in seawater[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2010, 22(2): 90-93.
- [3] Dzhurinskiy D, Maeva E, Leshchynsky V, et al. Corrosion protection of light alloys by cold spray[C]// Villafuerte V, DoD Corrosion Conference. Centerline (Windsor) Ltd Windsor, ON, Canada: University of Windsor, 2009.
- [4] Djordjevic B B, Maev R G. Application for aerospace corrosion protection and structural repair, building on 100 years success[C]// Marple B R, Hyland M M, Lau Y C, et al. Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference, May 15-18, 2006, Seattle, Washington, USA, ASM International, 2006: 185-189.
- [5] hokodkin A, Kashirin A, Klyuev O, et al. The basic principles of DYMET technology, building on 100 Years success[C]// Marple B R, Hyland M M, Lau Y C, et al. Proceedings of the 2006 international thermal spray conference, May 15-18, 2006, Seattle, Washington, USA, ASM International, 2006: 1443-1445.
- [6] Koivuluoto H, Vuoristo P. Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of  $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings prepared by using low-pressure cold spray process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19: 1081-1092.
- [7] Koivuluoto H, Lagerbom J, Kylmalahti M, et al. Microstructure and mechanical properties of low-pressure cold-sprayed (LPCS) coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(5/6): 721-727.
- [8] Liu C(刘存), Zhao W M(赵为民), Al H(艾华), et al. Electrochemical corrosion behaviors of arc-sprayed aluminium coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 2011, 31(1): 62-66.

## Corrosion Resistance of Low Pressure Cold Sprayed Al Coating on Q235 Steel in Seawater

LI Xiang-bo<sup>1\*</sup>, XU Li-kun<sup>1</sup>, QIU Shan-guang<sup>1,2</sup>, WANG Jia<sup>2</sup>, HUANG Guo-sheng<sup>1</sup>,  
DONG Cai-chang<sup>1,2</sup>

(1. *State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSRMI), Qingdao 266101, Shandong, China*; 2. *Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China*)

**Abstract:** Taking aluminum (Al) powder mixed with 10% (by volume) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder as raw materials, the Al coating was prepared on the Q235 carbon steel substrate using a portable low pressure cold spraying equipment. Through the measurements of the corrosion potential and potentiodynamic polarization, the electrochemical corrosion behavior of the low pressure cold sprayed Al coating in seawater was studied in comparison with those of the Al coatings deposited with high pressure cold spray and thermal spray processes. At the same time, the surface and cross-section morphologies of these coatings were observed with scanning electron microscope. The results showed that the corrosion resistance of the low-pressure cold spraying Al coating, which is compact, is lower than that of the high pressure cold sprayed Al coating, while much higher than that of the thermally sprayed Al coating.

**Key words:** low pressure cold spraying; aluminum coating; thermal spraying; corrosion resistance