

## 锌铝/富铝复合涂层在海洋环境中的耐蚀性研究

舒畅<sup>1</sup>, 刘彬<sup>2</sup>, 周漪<sup>1</sup>

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039; 2. 中国人民解放军驻 296 厂军事代表室, 重庆 400054)

**[摘要]** 在锌铝涂层表面喷涂 HD590 富铝涂液形成复合涂层, 对比了锌铝涂层与复合涂层的附着强度、耐磨性、微观形貌, 并通过中性盐雾试验、海洋平台棚下大气暴露试验和海水周期喷淋试验, 对比研究了二者的耐蚀性。结果表明: 复合涂层的附着强度比锌铝涂层提高了 30%, 耐磨性好, 涂层厚度满足紧固件工件的配合精度要求; 复合涂层的抗盐雾腐蚀性能和耐海洋环境腐蚀性能优于锌铝涂层, 其防腐机理为屏蔽作用、钝化作用和阴极保护相结合; 防腐过程中, 富铝层发生活化反应, 产生一定的牺牲阳极保护作用, 同时使涂层腐蚀电位负移, 提高了其阴极保护作用。

**[关键词]** 海洋环境; 锌铝涂层; HD590 富铝涂层; 复合涂层; 耐蚀性

**[中图分类号]** TG174.44

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)05-0056-04

### Research on Corrosion Resistance of Zn-Al/Rich-Al Composite Coatings in Marine Environment

SHU Chang<sup>1</sup>, LIU Bin<sup>2</sup>, ZHOU Yi<sup>1</sup>

(1. No. 59 Research Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

(2. PLA Military Representatives of 296 Factory, Chongqing 400054, China)

**[Abstract]** Composite coating was prepared by spraying the HD590 rich-Al dope on Zn-Al coating. Comparing the adhesion intensity, abrasion resistance, micro-morphology of composite coating with Zn-Al coating, and their anticorrosion performance were studied by salt spray test, marine platform outdoor exposure and seawater periodic spraying test. The results show that the adhesion intensity of composite coating is improved 30% than Zn-Al coating, the abrasion resistance is excellent and the thickness settles for precision of fasteners; The composite coating exhibits obviously better anticorrosion performance than Zn-Al coating in salt spray and marine environment. The corrosion mechanism is that composite coating protects substrate steel by combining action of sheet shield, passivating and cathodal protection; In the anticorrosive process, the rich-Al coating activating dissolves and exerts sacrificial anode effects, also it enhances the cathodal protection by change the corrosion potential of composite coating to more negative.

**[Key words]** marine environment; Zn-Al coating; HD590 rich-Al coating; composite coating; corrosion resistance

海洋环境具有高温、高湿、高盐雾的特点。在海洋环境中服役的紧固件, 由于各因素的综合作用, 会发生严重腐蚀, 导致拆卸困难, 连接强度下降, 装置操纵费力, 给主体产品的正常服役和维修保养造成极大的困难<sup>[1]</sup>。紧固件在海洋环境中的腐蚀防护成为亟需解决的问题。

锌铝涂层无氢脆, 渗透性强, 具有较好的耐蚀性, 用于紧固件可解决其在大气环境中的腐蚀问题<sup>[2-4]</sup>; 但该涂层存在具有水敏感性、硬度较差等问题, 在海洋环境下无法满足紧固件的防腐要求。近几年, 在锌铝

涂层上覆膜以提高其防腐性能成为了研究热点<sup>[5-6]</sup>。

文中针对海洋环境的特点, 设计了实验室模拟海洋环境试验和自然环境试验, 将锌铝/富铝复合涂层的各项性能与单一锌铝涂层进行对比, 拟考察复合涂层用于紧固件防腐在海洋环境中的适用性。

### 1 试验

基体试样为尺寸 100 mm×100 mm×3 mm 的 Q235 钢, 经喷丸、磷化除锈后, 采用浸涂离心方式, 两

**[收稿日期]** 2012-05-02; **[修回日期]** 2012-06-25

**[基金项目]** 国防基础科研计划资助项目(A1020110014)

**[作者简介]** 舒畅(1982—), 女, 重庆人, 硕士, 工程师, 主要从事装备环境适应性的研究。

次标准涂覆并固化烧结,获得锌铝涂层,涂液中锌铝质量比约为 0.45 : 0.55。之后,采用喷涂法,将 HD590 富铝涂液(沈阳市航达科技有限责任公司)喷涂在制备好的锌铝涂层试样上,于 240 ℃ 烘烤 40 min,制得锌铝/富铝复合涂层。文中主要对比研究锌铝涂层与锌铝/富铝复合涂层的附着强度、耐磨性、微观形貌以及耐蚀性,测试方法如下:

1) 用磁性测厚仪测试涂层的厚度,每种涂层取 3 个平行样,每个平行样随机取 6 个点进行测试。

2) 参照 GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附着力试验》的要求,用拉开法测试涂层的附着强度,每种涂层取 3 个平行样,每个平行样表面随机取 6 个点进行测试。

3) 参照 GB/T 1768 — 2006《色漆和清漆 耐磨性的测定 旋转橡胶砂轮法》的相关规定测试涂层的耐磨性,磨耗轮为 CS-17,负荷为 500 g,转数为 1000 r,用质量损耗表示涂层的耐磨性。

4) 用 quanta 200 型环境扫描电子显微镜及能谱仪(FEI 公司)对涂层进行微观组织观察和成分分析。

5) 每种涂层取 3 个平行样,在实验室开展中性盐雾试验,在海南万宁试验站开展海洋平台棚下大气暴露试验和海水周期喷淋试验。中性盐雾试验在 FY-10E 型盐雾箱中进行,试验介质为 5%(质量分数)的 NaCl 溶液,温度为 35 ℃,试样与垂直方向呈 30°放置,连续喷雾,盐雾沉降量为 1.5~1.6 mL/(80 cm<sup>2</sup> · h),试验时间为 2000 h。海洋平台棚下大气暴露试验参照 GB/T 6464—1997《金属及其覆盖层 大气腐蚀试验现场试验的一般要求》进行,将试样垂直悬挂在试验架上,放置于海洋平台棚下暴露,暴露时间为 1 年。海水

周期喷淋试验参照 GB/T 24517—2009《金属和合金的腐蚀 户外周期喷淋暴露试验方法》进行,将试样朝南 45°放置在试验架上,用万宁天然海水对其喷淋,喷淋 2 min、间歇 118 min 为一个循环周期,试验时间为 1 年。每种试验结束后,均参照 GB/T 6461—2002《金属基体上金属和其它无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》对涂层试样进行评级,以此评价涂层的耐蚀性。

6) 将两种涂层试样浸泡在 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液中,采用 273A 恒电位仪和 5210 锁相放大器组成的电化学测试系统测试试样浸泡不同时间的自腐蚀电位,评价涂层在海洋环境中的耐蚀性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 厚度、附着强度及耐磨性

经测试,锌铝涂层的厚度约为 10~15 μm,复合涂层厚度约为 15 μm ~20 μm,即在锌铝涂层表面喷涂富铝涂层后,产生了约 5 μm 的增厚,满足螺纹类工件的配合精度要求(<35 μm),不影响复合涂层在紧固件防腐方面的应用。

两种涂层附着强度和耐磨性的测试结果见表 1。从表 1 可以看出,锌铝涂层的附着强度相对较小,耐磨性极差,在紧固件防腐应用中,涂层易受到装配过程中的损伤,导致在实际服役过程中,紧固件尖角处过早出现腐蚀锈斑。在锌铝涂层表面再喷涂 HD590 富铝形成复合涂层后,其附着强度提高了近 30%,达到 9.0 MPa,且耐磨性得到明显改善,不易受到损伤,这说明复合涂层更适合紧固件的防护。

表 1 耐磨性和附着强度测试结果

Tab.1 Test results of abrasion resistance and adhesion intensity

试样	附着强度		耐磨性	
	破坏强度/MPa	破坏面积及性质	质量损耗/mg	外观变化
锌铝涂层	7.0(5.7~10.0)	100%内聚破坏		磨 400 r 时已露出底材
复合涂层	9.0(7.0~12.2)	100%内聚破坏	50	磨 1000 r 后表面变色,但未露出底材

### 2.2 抗盐雾腐蚀性能

表 2 为两种涂层试样的中性盐雾试验结果。锌铝涂层和复合涂层的腐蚀形式主要表现为白霜,基体的腐蚀则表现为出现锈点。中性盐雾试验 2000 h 后,锌铝涂层试样开始出现锈点,评级为 9 级;复合涂层试样表面出现白霜,但无锈点,评级为 10 级,说明复合涂层对金属基体仍然具有一定的保护能力。由此可以看出,复合涂层具有相对较好的抗盐雾腐蚀性能。

图 1、图 2 分别为锌铝涂层和复合涂层试验前和 2000 h 中性盐雾试验后的 SEM 照片。可以看出,两种

表 2 中性盐雾试验结果

Tab.2 Results of salt spray test

试样	试验时间/h	外观描述	外观评级	保护评级
锌铝涂层	1000	较多白霜	2mC	10
	2000	3 个小锈点及重度白霜	8sE,0xC	9
复合涂层	1000	少量白霜	9sC	10
	2000	较多白霜	4mC	10

涂层的原始表观形貌均表现为金属片状物层层交叠,复合涂层具有更好的致密性,其物理屏蔽作用较好。经 2000 h 中性盐雾试验后,两种涂层的表观形貌均发

生了较大变化。

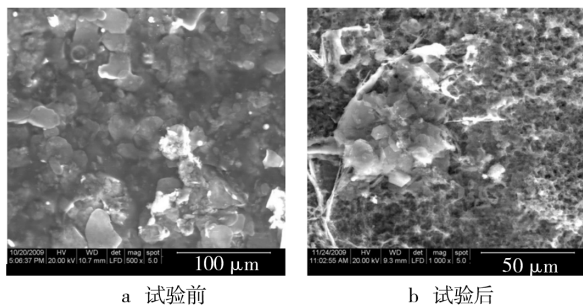
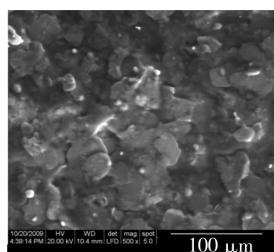
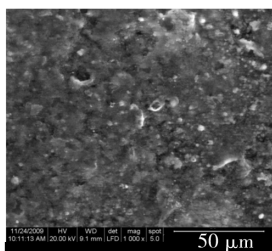


图 1 锌铝涂层试样的 SEM 照片

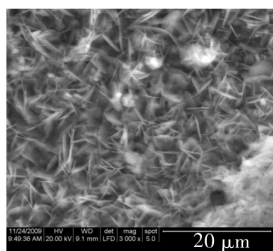
Fig. 1 The SEM photos of Zn-Al coating



a 试验前



b 试验后(低倍)



c 试验后(高倍)

图 2 复合涂层试样的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM photos of composite coating

从图 1b 可以看出,锌铝涂层原有的金属片状物分解成细小蓬松的蜂窝状物质,且在涂层表面有凸起的花状物。用能谱分析其表面化学成分,结果见表 3。可以看出,锌铝涂层的化学成分发生了很大的变化,主要成分锌、铝被氧化,金属片状物重叠形成的屏蔽作用消失,不能阻挡水、氧、Cl 离子等腐蚀介质的入侵。铝含量下降,说明铝在空气中形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜已被破坏,失去了对锌和基体的保护作用;锌含量增加,说明基体表面还存在大量的锌或锌氧化物,对金属基体仍有一定的阴极保护作用;铁含量略有上升,说明金属基体还未发生严重腐蚀。整个过程中,锌铝涂层的防腐机理为屏蔽作用、钝化作用和阴极保护相结合<sup>[7]</sup>。

表 3 锌铝试样表层化学成分

Tab.3 Chemical composition of Zn-Al coating surface

试样	测点位置	原子数分数/%					
		C	O	Al	Cl	Fe	Zn
原始样		26.99	19.70	39.54		1.12	12.83
盐雾	凸起花状物	1.09	32.89	3.57	9.04	1.81	51.59
试验后	蜂窝状小孔	1.27	38.29	4.45	2.46	1.92	51.61

从图 2b 可以看出,复合涂层经 2000 h 盐雾试验后,其表面形貌表现为细小颗粒,表面仍旧比较完整、致密,没有可见的孔隙,可有效阻挡水、氧、Cl 离子等腐蚀介质的入侵,说明涂层的耐蚀性较好;但局部有凸起的针状物(图 2c)出现,长度约为  $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 。用能谱仪分析复合涂层中性盐雾试验前后的表面化学成分,结果见表 4。可以看出,与锌铝涂层相比,复合涂层原始表面 Al 的含量高,而 Zn 的含量低。2000 h 盐雾试验后,C 的含量下降,复合涂层中部分改性树脂发生分解,富铝层的物理屏蔽作用削弱。细小颗粒物中含有 Na 和 Cl,说明涂层表面有 NaCl 的堆积;针状物中,只检测到 Cl 的存在,而无 Na 的存在,说明针状物中无 NaCl。根据针状物中各元素的原子数分数,推断针状物可能为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{AlCl}_3$  与聚合物形成的晶体,这可能是由于氯离子半径小,穿透了复合涂层中的改性树脂,致使富铝层局部活化生成  $\text{AlCl}_3$ 。由于针状物只在微观下可见,因此无法用 XRD 进一步检测针状物的成分与结构以确认此推断。盐雾试验后,复合涂层中 Al 的含量下降,而 Zn 的含量增加,其防腐机理与锌铝涂层类似,为屏蔽作用、钝化作用和阴极保护相结合。此外,富铝层发生活化反应,有一定的牺牲阳极保护作用,也使复合涂层腐蚀电位负移,阴极保护作用得以提高<sup>[6,8]</sup>。

表 4 复合涂层表层化学成分

Tab.4 Chemical composition of composite coating surface

试样	测点位置	原子数分数/%						
		C	O	Na	Al	Cl	Fe	Zn
原始样		31.06	22.11		44.43		0.86	1.54
盐雾	针状物	4.45	48.74		19.86	6.27	2.02	18.67
试验后	细小颗粒物	4.36	44.31	3.66	26.91	6.34	2.15	12.26

## 2.3 耐海洋环境腐蚀性能

表 5 为两种涂层试样的自然环境试验结果。显然,复合涂层耐海洋环境腐蚀的性能优于锌铝涂层。海洋平台棚下大气暴露 1 年,两种涂层试样表面仅出现轻微白霜和黑斑,保护评级均为 10 级,说明两种涂层对基体均具有良好的保护作用。海洋平台棚下大气环境真实地模拟了紧固件在车体内腔的使用环境,其试验结果最接近紧固件实际使用后的腐蚀状况,但由于试验时间局限,无法评判两种涂层耐蚀性的优劣。因此,对两种涂层试样开展了环境条件更为严酷的海水周期喷淋试验,研究两种涂层在海水干湿交替条件下的耐蚀性。在海水周期喷淋条件下,两种涂层试样的腐蚀特征均首先表现为涂层表面泛黄,起泡。锌铝涂层试样腐蚀程度较重(图 3a),表面已出现轻微点蚀且有 5% 涂层脱落,涂层的保护评级下降到 7 级,金属基材开始腐蚀。复合涂层试样腐蚀程度较轻(图 3b),

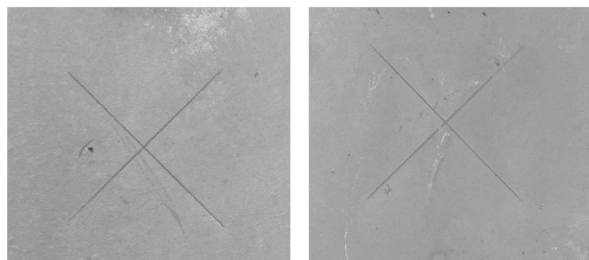


这是因为富铝层中的改性树脂分解后,其表面仍完整、致密,孔隙较少,有效地阻挡了腐蚀介质的入浸。

表 5 自然环境试验结果

Tab.5 Results of nature environment tests

试验方法	试样	外观描述	外观评级	保护评级
海洋平台棚下 大气暴露 1 年	锌铝涂层	表面有轻微白霜和黑斑, 一个小腐蚀点	7sC,9vsA,9vsE	10
	复合涂层	表面有轻微白霜和黑斑	7sC,9vsA	10
海水周期喷淋 1 年	锌铝涂层	表面泛黄,轻微点蚀,较 多小泡,约 5%涂层脱落	0mC,8sE,6mG,4mF	7
	复合涂层	表面轻微泛黄,轻微白霜小泡	7sC,8sG	9



a 锌铝涂层

b 复合涂层

图 3 海水周期喷淋 1 年后的涂层外观形貌

Fig. 3 The morphology of coatings after seawater periodic spraying test for 1 year

## 2.4 电化学性能

图 4 为两种涂层试样在 NaCl 溶液中浸泡 60 天的  $E_{\text{corr}}-t$  曲线。浸泡开始时,锌铝涂层的自腐蚀电位为  $-0.934 \text{ V}$ ,复合涂层的自腐蚀电位为  $-0.983 \text{ V}$ 。浸泡初期,锌铝涂层的腐蚀电位变化缓慢,这是因为表面生成了致密的氧化膜,阻碍了腐蚀介质的入浸;随着浸泡时间的延长,涂层表面的金属片状物发生反应消耗,腐蚀电位正移。浸泡 60 天后,锌铝涂层的腐蚀电位为  $-0.738 \text{ V}$ ,已接近金属基体的腐蚀电位,涂层的保护作用消失。与锌铝涂层不同的是,复合涂层在浸泡初期出现明显的腐蚀电位负移现象,这是其表面的富铝层发生活化所致。比较两种涂层的  $E_{\text{corr}}-t$  曲线,可以看出复合涂层的电位一直负于锌铝涂层,由此说明,复合涂层在整个浸泡过程中都能为基体提供较好的阴极保护作用,耐海水腐蚀性能较好。

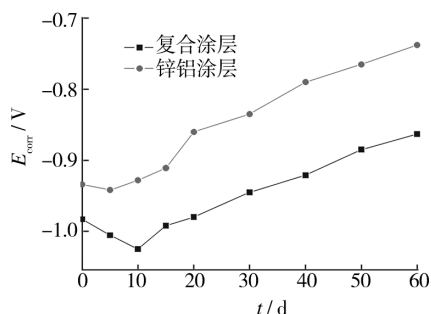


图 4  $E_{\text{corr}}-t$  曲线

Fig. 4 The  $E_{\text{corr}}-t$  curve

## 3 结论

1) 锌铝/富铝复合涂层比锌铝涂层增厚约  $5 \mu\text{m}$ ,满足紧固件类工件的配合精度,且其附着强度比锌铝涂层提高了约 30%,耐磨性好,适合紧固件的防护。

2) 无论是在实验室模拟海洋大气环境条件下,还是在热带海洋自然环境条件下,锌铝/富铝复合涂层均显示出很好的耐蚀性。复合涂层的防腐机理与锌铝涂层类似,为屏蔽作用、钝化作用和阴极保护相结合。防腐过程中,富铝层发生活化反应,产生一定的牺牲阳极保护作用,同时使涂层腐蚀电位负移,提高了其阴极保护作用。

## [参 考 文 献]

- [1] 郁春娟,黄桂桥.常用金属紧固件在水环境中的腐蚀行为[J].装备环境工程,2010,7(5):4-7,12.
- [2] 张巧云.低碳钢表面锌-铝复合涂层的研究[J].表面技术,2011,40(1):53-55.
- [3] 李秉忠,王昌辉,董志红,等.电弧喷涂 Zn/Al 伪合金涂层耐蚀性能研究[J].材料保护,2008,41(4):31-32.
- [4] 边飞龙,黄燕滨,时小军,等.海洋环境下螺纹紧固件复合防腐技术[J].电镀与涂饰,2010,29(10):64-66.
- [5] 薛丽莉,许立坤,李庆芬,等.紧固件防护涂层的制备及耐蚀性能研究[J].涂料工业,2007,37(7):5-7.
- [6] 王俊,李宁,王佳,等.有机覆膜对热烧结锌铝涂层耐腐蚀性能的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2009,29(6):476-480.
- [7] MATSUZAKI A, YAMAJI T, YAMASHITA M. Development of a New Organic Composite Coating for Enhancing Corrosion Resistance of 55% Al-Zn Alloy Coated Steel Sheet[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169:655-657.
- [8] XIAO Y X, JIANG X H, XIAO Y D, et. al. Research on Zn-Al15 Thermal Spray Metal Coating and Its Organic Painting Composite System Protection Performance[J]. Procedia Engineering, 2012, 27:1644-1653.