

# 超音速电弧喷涂 NiAl 复合涂层的电化学反应研究

王楠, 周勇

(西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065)

**摘要:** 目的 研究 NiAl 复合涂层在腐蚀环境下的腐蚀行为及其失效机理, 为其在工程中的实际应用提供理论依据。方法 采用超音速电弧喷涂技术在 20<sup>#</sup> 钢基体表面制备了 NiAl 复合涂层, 在此基础上对涂层的组织结构进行了表征, 并对涂层与基体在 3.5%NaCl 溶液中的极化行为和交流阻抗谱行为进行了对比研究。结果 NiAl 复合涂层的表层主要由 Ni 固溶体、NiAl 金属间化合物和少量通过孔隙扩散到表层的 Al 组成。涂层呈典型的层状结构, 结合较致密, 表层 (Ni) 的孔隙率为 5.3%, 底层 (Al) 的孔隙率为 4.4%。NiAl 复合涂层的自腐蚀电位低于基体的自腐蚀电位, 能起到良好的阴极保护效果。在测试初期, 由于涂层厚度高达 380  $\mu\text{m}$ , 腐蚀介质通过涂层中存在的微裂纹和孔隙进入涂层内部, 涂层快速消耗, 形成较少的不溶性腐蚀产物, 涂层阻抗较小, 腐蚀速率较快。随腐蚀时间延长, 不溶性腐蚀产物逐渐在孔隙内堆积, 涂层内的极化电阻迅速增大, 起到延缓腐蚀的作用。结论 NiAl 复合涂层更好地发挥了 Ni 的耐蚀作用和 Al 的钝化保护作用, 结合了两者的长处, 表现出更好的耐蚀性能。涂层的自封闭作用是涂层阻抗值增加的主要原因。

**关键词:** 超音速电弧喷涂; NiAl 复合涂层; 极化; 电化学阻抗

**中图分类号:** TG174.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)02-0184-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.030

## Electrochemical Behavior of NiAl Composite Coating by Supersonic Arc Spraying

WANG Nan, ZHOU Yong

(School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China)

**ABSTRACT:** The work aims to provide a theoretical basis for practical application to engineering by studying the corrosion behavior and failure mechanism of NiAl composite coating in corrosive environment. NiAl composite coating was prepared on 20<sup>#</sup> steel substrate by virtue of supersonic arc spraying technology. On this basis, organizational structure of the coating was characterized, and comparative study was performed to explore polarization behavior and EIS behavior of coating and 20 steel substrate in 3.5% NaCl solution. The surface layer of NiAl composite coating was mainly composed of Ni solid solution, NiAl intermetallic compound and few Al diffusing into the surface of the composition through pores. The coating was a typical dense

收稿日期: 2016-09-12; 修订日期: 2016-10-31

Received: 2016-09-12; Revised: 2016-10-31

基金项目: 陕西省重点学科专项资金资助项目 (ys37020203); 西安石油大学优秀硕士学位论文培育项目资助 (2015yp140512)

Fund: Supported by Special Funded Projects of Shanxi Province Key Disciplines (ys37020203); Xi'an Shiyu University Papers Project Funding Cultivate(2015yp140512)

作者简介: 王楠 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要从事石油工程材料表面工程技术研究。

Biography: WANG Nan(1991—), Female, Master, Research focus: welding materials and surface engineering technology.

通讯作者: 周勇 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事石油工程材料表面工程技术研究。

Corresponding author: ZHOU Yong(1963—), Male, Doctor, Professors, Research focus: petroleum engineering materials surface engineering technology.

layered structure, of which the porosity of surface layer (Ni) was 5.3% while that of base layer (Al) was 4.4%. The self-corrosion potential of NiAl composite coating was lower than that of the substrate, hence it could play favorable cathodic protection. During early test, corrosive medium pored entered the internal coating through microcracks and pores in the coating since thickness of the composite coating was up to 380  $\mu\text{m}$ . The coating was consumed quickly and few insoluble corrosion products were produced. Coating impedance was lower and corrosion rate was smaller. With the extension of corrosion time, insoluble corrosion products gradually accumulated in the pores and the polarization resistance increased rapidly, playing a role in delaying corrosion. NiAl composite coating exhibits better corrosion resistance after combining the corrosion effect of Ni and the passivation effect of Al. The increase of coating impedance is mainly due to self-sealing effect of the coating.

**KEY WORDS:** supersonic speed arc spraying; NiAl composite coating; polarization; electrochemical impedance

近年来,复合涂层因为具有良好的综合性能而受到研究者的广泛关注。复合涂层通常是由金属基及其增强颗粒,如非金属固体粒子、硬金属粒子或短纤维构成<sup>[1-4]</sup>。Al 金属对钢铁材料具有自我牺牲的阴极保护作用,且 Al 其极易形成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜,具有阻挡腐蚀介质的隔离防护作用<sup>[5-8]</sup>,而 Ni 具有工作温度高、组织稳定以及优良的抗高温腐蚀性能<sup>[9-12]</sup>。研究者提出在普通碳钢表面利用表面技术制备 NiAl 复合涂层,将会很好地结合二者的优点,来提高碳钢表面的耐蚀性和抗氧化性,这样不仅能延长碳钢的使用寿命,而且节省了资源,这将会是一种具有极大潜力的高温防腐涂层材料<sup>[13]</sup>。超音速电弧喷涂技术能赋予普通材料特殊的表面性能,具有工作效率高、涂层结合力强、质量易控等优点,受腐蚀工程界的青睐<sup>[14-15]</sup>。近年来,有关电弧喷涂单涂层的腐蚀行为已有较多的研究,但有关电弧喷涂双层复合涂层及电弧喷涂层在腐蚀介质中腐蚀行为的研究极少。本文采用超音速电弧喷涂技术在 20<sup>#</sup> 钢基体表面制备 NiAl 双层复合涂层,对涂层显微组织结构和相结构进行表征,用自然浸泡、动电位极化和电化学阻抗谱技术,研究了 NiAl 双层复合涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为,考察涂层的耐腐蚀性,以期 NiAl 复合涂层在实际工况中的应用提供试验数据和理论依据。

1 试验方法

本文采用 20<sup>#</sup>钢冷却水化学处理标准腐蚀试片作为制备涂层的基体材料,尺寸为 50 mm×25 mm×2 mm。20<sup>#</sup>钢属于低质低碳碳素钢,具有良好的韧性、塑性和焊接性。喷涂材料为 $\phi$ 2.0 mm 的实芯 Al 丝和 Ni 丝。其中 Al、Ni 丝材纯度均达到 99.9%以上,以上丝材由西安赛特金属材料开发有限公司提供。

喷涂前对基体表面进行预处理,包括用丙酮清洗(除油、除锈)及喷砂处理(棕刚玉颗粒),使净化处理后的基体表面充分粗化,表 1 为喷砂处理的参

数。喷砂处理后立即进行喷涂。

表 1 喷砂处理参数  
Tab.1 Parameters used in sand blasting

喷砂机类型	空气压力/MPa	喷砂磨料	喷砂粒度/mm	喷砂角度
射吸式喷砂机	0.5	石英砂	0.5~1.4	70°~80°

实验采用美国 UniqueCoat 公司生产的 TRS300H 型喷涂系统对试样表面进行喷涂,在 20<sup>#</sup>钢基体上制备 Al 为底层、Ni 为表层的 NiAl 复合涂层,其工艺参数如表 2 所示。喷涂后的试样采用电火花线切割加工出 10 mm×10 mm 的小块,经粗磨、细磨、抛光后,获得金相试样。采用 JSM6390A 扫描电镜观察涂层的截面形貌,涂层的总厚度均约为 380  $\mu\text{m}$ 。

表 2 超音速电弧喷涂工艺参数  
Tab.2 Technological parameters used in supersonic arc spraying

喷涂材料	工作电压/V	工作电流/A	空气压力/MPa	燃气压力/MPa	喷涂距离/mm	喷涂角度/(°)	喷涂速度/( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
Al	28	70	0.85	0.77	150	90	10~12
Ni	32	150	0.85	0.77	150	90	10~12

将制得的复合涂层试样在 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(封闭式 X 射线衍射管,阳极靶为 Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA)上进行定性分析,使用连续扫描,扫描速度 2 (°)/min,扫描范围 10°~90°,步长为 0.02°。

采用三电极系统在 PARSTAT2273 型电化学工作站测量试样的极化曲线和交流阻抗谱,以 Pt 为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,试样为工作电极,面积为 1  $\text{cm}^2$ 。选取 3.5%NaCl 溶液,用分析纯 NaCl 及去离子水配制。极化曲线的电位扫描速度为 1 mV/s,交流阻抗谱的振幅为 10 mV,频率为  $10^{-2}$ ~ $10^5$  Hz,采用 ZsimpWin 软件拟合计算电化学阻

抗谱的等效电路。

2 结果与讨论

2.1 涂层 XRD 分析和显微形貌

图 1 为 NiAl 复合涂层表层的 X 射线衍射图谱。从衍射图中可以看出, NiAl 复合涂层的表层主要由 Ni 固溶体、NiAl 金属化合物和少量的通过孔隙扩散到表层的 Al 组成, 图谱中未出现氧化物的衍射峰。这表明涂层在制备过程中, 金属的氧化现象并不严重, 即虽然 Al 比较活泼, 但是它在喷涂、沉积过程中未来得及发生氧化或者氧化很少, 以至于未能通过 XRD 检测出来。在喷涂底层时, 铝丝 (熔点 660 ℃) 端部在电弧热源作用下, 被快速加热至熔化, 沉积在基体表面。在喷涂表层镍 (熔点 1453 ℃) 时, 增大了工作电压和工作电流, 熔滴在雾化时变形充分导致涂层表面温度局部上升, 有少量网状结构的铝粒子通过孔隙快速扩散, 界面上的铝粒子快速与熔化过热的 Ni 发生放热反应, 在界面上反应生成 NiAl, 最终形成 NiAl 金属化合物, 此时, 会从 (Ni) 固溶体析出铝, 并通过孔隙或者夹杂物扩散至表层。这与 XRD 分析得出的结论一致。

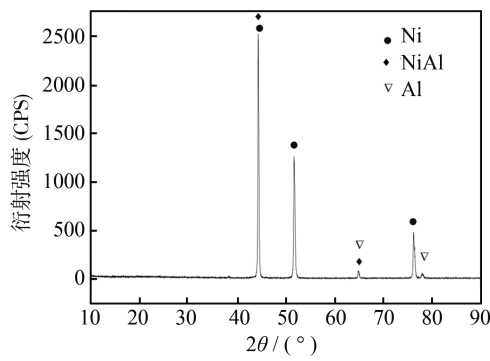


图 1 涂层表层的 XRD 衍射图谱  
Fig.1 The XRD diffraction pattern of the surface coating

图 2 为 NiAl 复合涂层的截面 SEM 形貌, 具有明显的热喷涂层状结构特征, 其中离散分布有大量片条状黑色相, 经微区能谱分析认为, 这种黑色相为底层 (Al), 平均厚度为 150 μm; 呈现出典型的多相交错的层状组织的白色区域为表层 (Ni), 平均厚度为 230 μm。涂层的层与层之间结合致密。采用金相检验软件系统, 通过“计算孔度的大小和分布 (自动评级)”模块对涂层的孔隙率进行自动评定。该软件利用灰度法分析金相照片的灰度值, 捕捉孔隙的位置和大小, 并确定涂层的孔隙率。涂层的孔隙率测试结果如表 3 所示。

表 3 涂层孔隙率测试结果  
Tab.3 Porosity test results

涂层	孔隙率 $\eta$ / %			平均孔隙率 $\eta$ / %
	1	2	3	
表层 (Ni)	5.8	5.2	4.9	5.3
底层 (Al)	4.5	3.9	4.8	4.4

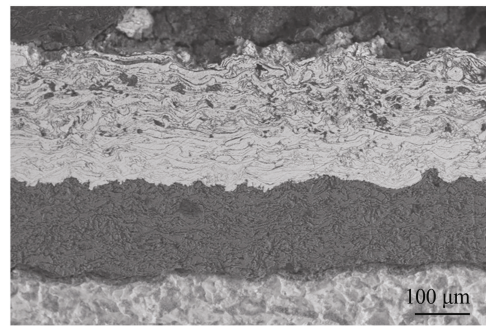


图 2 涂层的截面显微组织  
Fig.2 Sectional microstructure of the coating

2.2 涂层的耐腐蚀性

2.2.1 极化曲线

图 3 是复合涂层和基体在 3.5%NaCl 溶液中静置 1 h 后所测得的动电位极化曲线, 可以看出, 三种涂层在 3.5%NaCl 溶液中的阴极过程受活化极化控制, 阳极电流密度随电位的增加而增加。通过塔菲尔外推法可分别测出复合涂层和基体的自腐蚀电位和腐蚀电流密度。复合涂层的自腐蚀电位为 -961.3 mV, 负于基体的自腐蚀电位 (-898 mV), 说明 NiAl 复合涂层较基体更容易腐蚀, 能够起到很好的阴极保护作用。自腐蚀电位为 -900 mV 时, NiAl 复合涂层的电流密度增长缓慢, 并发生钝化, 原因是由于 Ni-Al 复合涂层生成了致密的钝化膜。由表 4 的拟合结果可知, 镍铝复合涂层包含富镍相和富铝相, 涂层中的铝粒子之间呈网状结构, 在腐蚀初期, 大量的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}^+$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等腐蚀介质沉积在 (镍基) 涂层表面, 随着腐蚀时间的延长, 涂层中腐蚀电位低的合金元素以离子形式进入腐蚀介质中, 与腐蚀介质离子结合, 形成不溶性腐蚀产物。另外, NiAl 复合涂层还会产生致密的氧化膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。网状结构的铝粒子能更好地吸附住致密的腐蚀产物, 减少腐蚀产物的流失, 形成尖晶石结构氧化物 ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) 的水合物, 这些腐蚀产物较致密, 能堵塞涂层中的孔隙, 起到很好的自封闭效果。所以 NiAl 复合涂层更好地发挥了 Ni 的耐蚀作用和 Al 的钝化保护作用, 结合了两者的长处, 表现出更好的耐蚀性能。

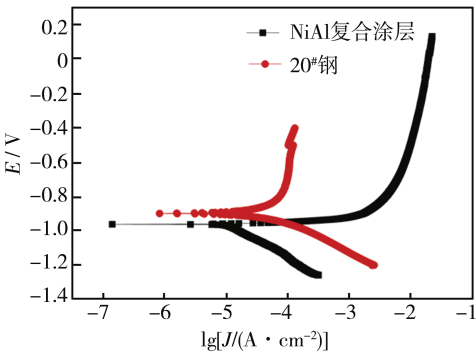


图 3 涂层与 20#钢的极化曲线  
Fig.3 Polarization curves of coating and 20# steel substance

表 4 涂层与 20#钢的腐蚀参数  
Tab.4 Corrosion parameters of coating and 20# steel substance

材料	自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	自腐蚀电流密度 $J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
NiAl 复合涂层	-961.3	14.18
20# 钢	-898	31.57

2.2.2 电化学交流阻抗谱

在 3.5%NaCl 溶液中测量涂层开路电位下的电化学阻抗谱 (EIS)，图 4 为涂层在溶液中稳定后的 Nyquist 谱图。为了简化电极系统的电化学阻抗谱，根据 NiAl 复合涂层的腐蚀行为和显微组织结构，采用 ZsimpWin 软件拟合一个等效电路  $R(Q(R(QR)))$  型，对电化学阻抗数据进行拟合分析，见图 5，其中  $R_s$  为溶液电阻， $R_r$  为腐蚀产物电阻， $R_t$  为电极反应界面的电荷转移电阻， $n$  为弥散常数。由于电弧喷涂涂层表面凹凸不平，较粗糙，腐蚀过程中表面的腐蚀产物种类和数量也不尽相同，所以弥散常数的值为  $0 < n < 1$ 。双电层电容与纯电容元件有一定的差距，频响特性不同。涂层腐蚀产物膜的厚度不均匀，元素构成复杂，孔隙和腐蚀产物膜的电容会产生弥散效应，所以在等效电路中的电容元件用常相位角元件 CPE 来代替，以弥补系统的不均匀性。CPE1 和 CPE2 分别为涂层电容 (腐蚀产物层电容) 和双电层电容。

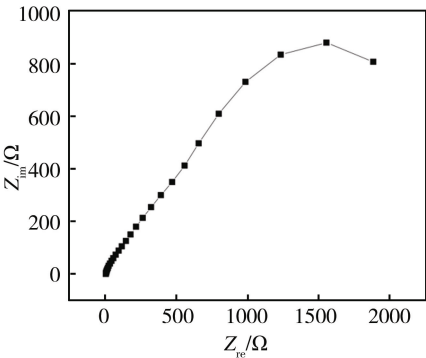


图 4 涂层的 Nyquist 谱  
Fig.4 Nyquist plots of coating

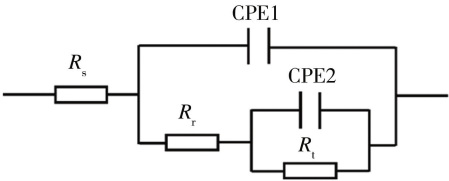


图 5 等效电路  
Fig.5 Fitted equivalent circuit

从图 4 可以看出，涂层在与溶液接触初期，容抗弧的半径较小，阻抗谱表现为两个时间常数，高频峰反映涂层金属的整体特征，低频峰反映涂层局部腐蚀的效果。测试初期，由于涂层厚度高达 380  $\mu\text{m}$ ，腐蚀介质不可能在极短的时间内通过涂层与基体接触，且涂层中存在熔化颗粒、半熔化颗粒和未熔化颗粒，组织均匀性差，导致在涂层内部存在微裂纹和孔隙，腐蚀介质通过涂层缺陷进入涂层内部，大量具有强氧化性的  $\text{Cl}^-$  与镍、铝反应，涂层快速消耗，形成不溶性腐蚀产物，该腐蚀产物的结构细小，但生成的腐蚀产物较少，自封闭作用有限，因此涂层的阻抗较小，腐蚀速率较快。根据图 5 对涂层在腐蚀介质的电化学阻抗谱进行拟合，结果见表 5。由拟合结果得知，随测试时间的延长，由于不溶性的腐蚀产物逐渐在孔隙内堆积，能够有效地充斥于弥散分布的网状铝粒子构架以及涂层孔隙中，涂层内的极化电阻迅速增大，起到了延缓腐蚀的作用。同时，反应生成的尖晶石结构氧化物阻碍了孔隙物质的传输，伴随腐蚀产物的增多，涂层金属消耗速率下降，孔隙内的腐蚀电阻增大。与此同时，涂层表层中 Ni 组分逐渐消耗，铝组分也出现了腐蚀消耗，而铝腐蚀产物具有一定的钝化作用，也同样会导致涂层阻抗值增大。由此可知，涂层的自封闭作用是涂层阻抗值增加的主要原因。

表 5 电化学阻抗谱 (EIS) 拟合结果  
Tab.5 The fitted results for EIS

材料	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_r/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
NiAl 复合涂层	3.959	191.3	1598

3 结语

- 1) 采用超音速电弧喷涂技术在 20# 钢基体上成功制备了 NiAl 复合涂层，涂层的表层中含有 Ni 固溶体、NiAl 金属化合物和少量的通过孔隙扩散到表层的 Al。涂层呈典型的层状结构，结合较致密，表层 (Ni) 的孔隙率为 5.3%，底层 (Al) 的孔隙率为 4.4%。
- 2) NiAl 复合涂层的自腐蚀电位低于基体的自腐蚀电位，能起到良好的阴极保护效果。
- 3) NiAl 复合涂层的底层会产生致密的氧化膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，Al 粒子的网状框架结构减少了腐蚀产物的

流失,且涂层的腐蚀产物更致密,良好的自封闭效果提升了涂层的耐蚀性。

4) NiAl 复合涂层更好地发挥了 Ni 的耐蚀作用和 Al 的钝化保护作用,结合了两者的长处,表现出更好的耐蚀性能。

#### 参考文献:

- [1] WANG J X, LIU J S, ZHANG L Y, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Twin-wire Arc Sprayed Ni-Al Composite Coatings on 6061-T6 Aluminum Sheet[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2014, 21(5): 469—478.
- [2] 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 Yu, CHENG Xi-yun. Anticorrosion Mechanism and Application Status of Arc-Sprayed Zn-Al Alloy Coating[J]. Thermal Processing, 2014, 43(4): 9—11.
- [3] TSAI P C, TSENG C F, YANG C W, et al. Thermal Cyclic Oxidation Performance of Plasma Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings with Modified High Velocity Oxygen Fuel sprayed Bond Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228(S1): S11—S14.
- [4] 陆玖鹏, 吴玉萍, 高文文, 等. 高速电弧喷涂 Zn-Al 和 Zn-Al-Mg-RE 涂层在模拟海洋环境中的耐腐蚀性能[J]. 理化检验(物理分册), 2013, 49(8): 522—532.  
LU Jiu-peng, WU Yu-ping, GAO Wen-wen. Corrosion Resistant of High-speed Arc Sprayed Zn-Al and Zn-Al-Mg-RE Coatings in Simulated Marine Environment[J]. Physical Testing (Physical Volumes), 2013, 49(8): 522—532.
- [5] 蒋建敏, 董娜, 贺定勇, 等. 电弧喷涂 NiCrMo 涂层耐蚀性能研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(1): 34—38.  
JIANG Jian-min, DONG Na, HE Ding-yong, et al. Corrosion Resistance Properties of Arc Sprayed NiCrMo Coatings[J]. Precious Metals, 2006, 30(1): 34—38.
- [6] 张安峰, 张军虎, 彭锋. 镍基涂层在腐蚀介质中的腐蚀特性与电化学行为[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 28(3): 20—23.  
ZHANG An-feng, ZHANG Jun-hu, PENG Feng. Corrosion Characteristic and Electrochemical Behavior of Ni-based Coatings in Acid Corrosion Media[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2005, 28(3): 20—23.
- [7] 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 Zhong-li. Application of Thermal Spraying Technology For Corrosion Protection[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(6): 354—358.
- [8] 李雪峰. 热喷涂用粉芯丝材的生产和应用[J]. 金属加工, 2010(18): 43—45.  
LI Xue-feng. Production and Application of Cored Wire with Thermal Spraying[J]. Metal Working, 2010 (18): 43—45.
- [9] 尹志坚, 王数保, 傅卫, 等. 热喷涂技术的演化与展望[J]. 无机材料学报, 2011, 26(3): 225—231.  
YI Zhi-jian, WANG Shu-bao, FU Wei, et al. Evolution and Prospect of Thermal Spraying Technique[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(3): 225—231.
- [10] 柳伟, 郑玉贵, 姚治铭, 等. 金属材料的空蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(4), 250—255.  
LIU Wei, ZHENG Yu-gui, YAO Zhi-ming, et al. Research Progress on Cavitation Corrosion of Metallic Materials[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2001, 21(4): 250—255.
- [11] CHENG J B, LIANG X B, XU B S, et al. Characterization of Mechanical Properties of FeCrBSiMnNbY Metallic Glass Coatings[J]. J Mater Sci, 2009, 44: 3356—3363.
- [12] WANG Yong-qi, SAYRE G. Commercial Thermal Barrier Coatings with Adouble-Layer Bond Coat on Turbine Vanes and the Process Repeatability[J]. Surface & Coating Technology, 2009, 203(2): 2186—2188.
- [13] TANG Feng, LEONARDO A, JULIE M. Characterization of Oxide Scales Formed on HVOF NiCrAlY Coatings with Various Oxygen Contents Introduced during Thermal Spraying[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(5): 25—26.
- [14] SINGH H, PRAKASH S, PURI D. Some Observations on the High Temperature Oxidation Behaviour of Plasma Sprayed Ni3Al Coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 444(11): 1231—1233.
- [15] CHEN L, WANG L, ZENG Z, et al. Influence of Pulse Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Electrodeposited Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 599—605.