

高速电弧喷涂铝涂层在模拟深水下的腐蚀行为

童辉¹, 苏倩¹, 姜亮杰¹, 崔建军², 高俊奎³, 蔡德军³, 安超⁴, 党文杰⁴

(1. 中国石油集团工程技术研究院, 天津 300451; 2. 中国石油长庆油田分公司第三采油厂, 银川 750006;
3. 中国石油集团海洋工程有限公司 钻井事业部, 天津 300280; 4. 中国石油塔里木油田分公司, 新疆
库尔勒 841000)

摘要: **目的** 探究高速电弧喷涂铝涂层在深水压力环境下的腐蚀行为。**方法** 利用电化学阻抗谱、扫描电镜微观形貌观察、物相衍射和红外光谱等锈层分析手段, 分析高速电弧喷涂铝涂层在不同实验条件下的腐蚀行为, 并对实验结果进行了对比研究。**结果** 3 MPa 高压浸泡 72 h 的铝涂层表面腐蚀产物呈现疏松粉状, 并出现了腐蚀坑洞, 铝涂层快速失效。常压浸泡 72 h 后的铝涂层表面腐蚀较轻, 常压浸泡 720 h 后的铝涂层表面则已被腐蚀产物完全覆盖。经 XRD 分析, 三种条件下的铝涂层腐蚀产物基本一致。进一步利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析可知, 3 MPa 高压条件下, 压力加速了碱式氯化铝水合物 $\text{Al}_3\text{Cl}_6(\text{OH})_{21} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_5\text{Cl}_3(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等腐蚀产物的形成。这些腐蚀产物在高压下不能有效结合, 且易于流失, 致使涂层耐蚀性能快速下降。**结论** 铝涂层在高压条件下形成的腐蚀产物不能有效覆盖在涂层表面阻止腐蚀介质侵入, 导致铝涂层的耐蚀性能下降。

关键词: 高速电弧喷涂; 铝涂层; 腐蚀; 深水; 锈层分析

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0039-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.008

Corrosion Behavior of High Velocity Arc Sprayed Al Coatings in Simulated Deep Water

TONG Hui¹, SU Qian¹, LOU Liang-jie¹, CUI Jian-jun², GAO Jun-kui³, CAI De-jun³,
AN Chao⁴, DANG Wen-jie⁴

(1. CNPC Research Institute of Engineering Technology, Tianjin 300451, China; 2. Third Oil Extraction Factory of CNPC Changqing Oil Field Company, Yinchuan 750006, China; 3. Drilling Division, CNPC Offshore Engineering Co. Ltd, Tianjin 300280, China; 4. CNPC Tarim Oil Field Company, Korla 841000, China)

ABSTRACT: The work aims to study corrosion behavior of high velocity arc sprayed (HVAS) Al coatings. Corrosion behavior of HVAS Al coatings in different experimental conditions was analyzed in rust layer analysis methods including electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscope (SEM) microstructure observation, X-ray diffractometer (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The experimental results were studied comparatively. After 72 h immersion

收稿日期: 2017-07-12; 修订日期: 2017-10-10

Received: 2017-07-12; Revised: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51222510, 51675533); 中国石油集团工程技术研究院-哈尔滨工程大学防腐保温联合实验室项目 (YJ2-16-03F)

Fund: Supported by National Science Foundation of China (51222510, 51675533), Foundation of Anti-corrosion Insulation Joint Laboratory of CNPC Research Institute of Engineering Technology & Harbin Engineering University (YJ2-16-03F)

作者简介: 童辉 (1984—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为金属腐蚀与防护、表面工程。

Biography: TONG Hui(1984—), Male, Ph. D., Engineer, Research focus: metal corrosion and protection, surface engineering.

at 3 MPa, corrosion products on the Al coatings became loose powder-like, corrosion pits appeared and the Al coatings failed quickly. After 72 h immersion at atmosphere, the Al coatings were slightly corroded; after 720 h immersion at atmosphere, the Al coatings were completely covered by corrosion products. XRD analysis showed that corrosion products of the Al coatings were similar. FTIR analysis showed that pressure accelerated generation of corrosion products including basic aluminium chloride hydrate $\text{Al}_9\text{Cl}_6(\text{OH})_{21} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_5\text{Cl}_3(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 3 MPa. The corrosion products could not adhere to each other and would easily run off at high pressure, hence corrosion resistance of the coatings degraded quickly. Corrosion products of Al coatings at high pressure can not effectively block corrosive medium invading, hence corrosion resistance of Al coatings degraded.

KEY WORDS: high velocity arc spraying; Al coatings; corrosion; deep water; rust layer analysis

铝涂层由于具有优良的耐蚀性能和牺牲阳极功能, 经常被用来保护钢基体。利用高速电弧喷涂法 (High Velocity Arc Sprayed, 简称 HVAS) 制备铝涂层具有高效、经济的特点, 尤其适用于大型海洋钢结构保护, 如桥梁、海洋平台、大坝等。

铝涂层对于铁具有牺牲阳极的保护作用, 在空气中, 其表面易形成一层致密的 Al_2O_3 膜, 可有效保护铝涂层免受氧的侵蚀。然而在海洋环境下, 铝涂层在含 Cl^- 的海水中易出现点蚀^[1-2]。许多研究都集中于海洋材料在浅海和海洋大气区的耐蚀性能和腐蚀过程机理等方面^[3-4], 仅有少量文献提及这些材料在深水下的腐蚀行为。Venkatesan 发现 1060 铝合金和 2000 铝合金随着海水深度的增加, 腐蚀速率变大^[5]。但深海的腐蚀规律有别于浅海的腐蚀规律, 因此并不能断言所有材料的腐蚀均随着海水深度的增加而加剧, 例如 Reinhart 研究了镍在深水 760、2100 m 处的腐蚀行为, 结果显示镍的腐蚀速率随着深度的提高和氧含量的下降而下降^[6-8], Delluccia 也得出了相似的结论^[9]。钢铁材料在深水环境下的腐蚀行为差异较大: Yang 等研究了 Ni-Cr-Mo-V 高强钢在高压下的腐蚀规律, 结果表明静水压力提高了材料的点蚀敏感性^[10]; Zhang 等的研究发现静水压力加速了 Fe-20Cr 的点蚀, 但却使其以一个较低的腐蚀速率趋向于均匀腐蚀^[11]; Liu 等的研究则表明成分不同的低合金钢在深水环境下会出现不同的腐蚀产物, 这些腐蚀产物直接影响了低合金钢的腐蚀速率^[12]。同时, 深水条件下影响腐蚀的因素众多, 如压力、温度、溶解氧浓度、盐度、pH 值、流速、海洋生物等, 这些因素受地理位置、地形地貌、海底火山以及季节、气候、洋流等诸多因素的交互作用, 往往十分复杂。

综上所述, 不同材料在深水下的腐蚀行为各异, 深水环境也是千差万别。铝涂层作为常用的海洋钢结构防护涂层, 尚未有学者对其在深水条件下的腐蚀行为进行过系统深入分析。为简化实验, 本文暂且忽略深水其他因素, 只考察压力对腐蚀的影响, 通过电化

学测量、微观分析等方法对 HVAS 铝涂层在模拟深水下的腐蚀行为进行了研究。

1 实验

1.1 试样材料和制备

电弧喷涂丝材选用纯度为 99.7% 以上的 2 mm 铝丝, 喷涂基体为 A3 钢。优化的工艺参数为: 喷涂电压 32~34 V, 喷涂电流 120~140 A, 喷涂距离 180~200 mm, 压缩空气气压 0.7 MPa, 涂层厚度 200 μm 。电化学测试试样尺寸为 10 mm×10 mm×4 mm, 分别用 100#、200#、400#、600#、800# 和 1000# 砂纸对试样进行打磨, 再用丙酮除污以及去离子水清洗, 最后用环氧树脂进行封装待测。

1.2 电化学阻抗谱测试

电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, 简称 EIS) 信号用 ZAHNER IM6ex 电化学工作站进行测量, 采用三电极体系, 涂层为工作电极, Pt 电极和 Ag/AgCl 电极分别为辅助电极和参比电极。所有的阻抗测试均在开路电位下进行, 扰动电压为 5 mV, 测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液, 温度为 10 $^{\circ}\text{C}$, 铝涂层试样分别在常压下浸泡 72、720 h, 在高压下浸泡 72 h。高压腐蚀实验在高压釜系统中进行, 压力为 3 MPa (相当于 300 m 水深的压力)。

1.3 微观分析

涂层微观形貌观察采用美国 FEI 公司生产的 NOVA NANO SEM650 型场发射扫描电镜 (scanning electron microscope, 简称 SEM)。物相分析采用德国布鲁克 AXS 公司生产的 D08 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, 简称 XRD) 进行, 采用 Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 060\ \text{nm}$), 加速电压为 45 kV, 电流为 100 mA, 衍射范围为 $20^{\circ} \sim 100^{\circ}$, 衍射速度为 $2\ (^{\circ})/\text{min}$,

步长为 0.02° 。傅里叶红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, 简称 FTIR) 测试采用德国布鲁克 TENSOR27 红外光谱仪进行测试, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2 铝涂层失效分析

图 1 显示了在不同浸泡时间和浸泡压力下的铝涂层 EIS。从图 1a 的阻抗模值曲线来看, 铝涂层高压下的阻抗模值低于其在常压下的阻抗模值, 相同的结论从图 1b 中也可以得出 (高压浸泡下的涂层容抗弧较小)。从图 1a 的相位角曲线来看, 常压浸泡 72 h 和 720 h 的曲线形状相似, 这说明其腐蚀过程类似。但是, 常压曲线和高压曲线则明显不同, 这说明铝涂层在常压和高压条件下的腐蚀机理差别较大^[13-14]。

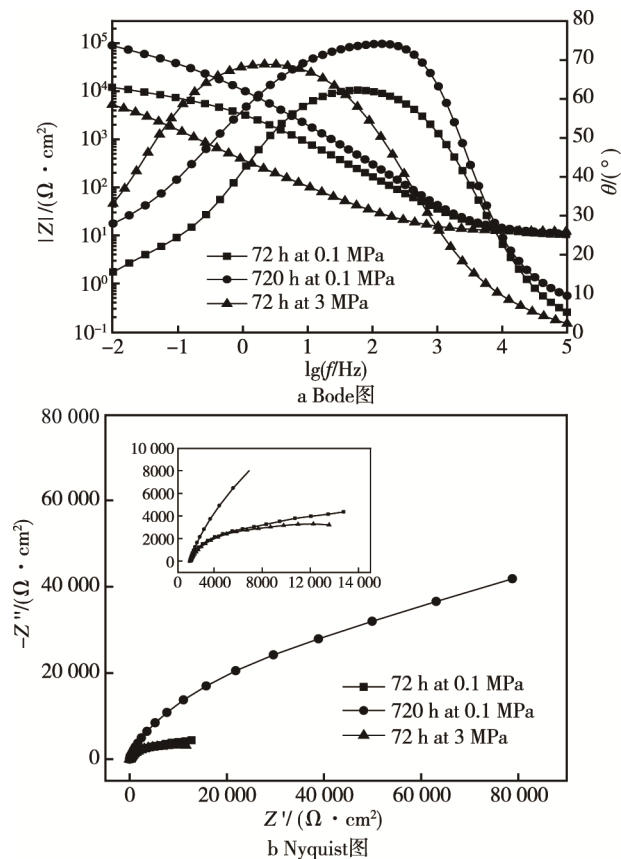


图 1 铝涂层在不同实验条件下的 EIS

Fig.1 EIS image of Al coatings in different experiment conditions: a) Bode plot, b) Nyquist plot

铝涂层的腐蚀产物在不同浸泡时间和不同浸泡压力下的形貌差别很大, 如图 2 所示。试样在 72 h 常压浸泡后, 只有少量白色的腐蚀产物出现, 这说明铝涂层只发生了轻微腐蚀。随着浸泡时间延长至 720 h, 腐蚀形貌发生了很大变化, 铝涂层表面覆盖了一层致密腐蚀产物, 这些腐蚀产物的导电性很差, 并且阻塞了腐蚀通道, 所以铝涂层的阻抗模值增大了一个数量级。然而, 高压浸泡下的腐蚀产物形貌和常压下

的腐蚀产物形貌差异较大。在高压下浸泡 72 h 后, 涂层的腐蚀产物呈疏松粉状, 且由于腐蚀产物的流失, 涂层表面出现了腐蚀坑洞。这些粉状腐蚀产物在高压下不易牢固覆盖在涂层表面, 并且不能有效阻挡腐蚀介质侵入涂层内部, 涂层耐蚀性能变差。

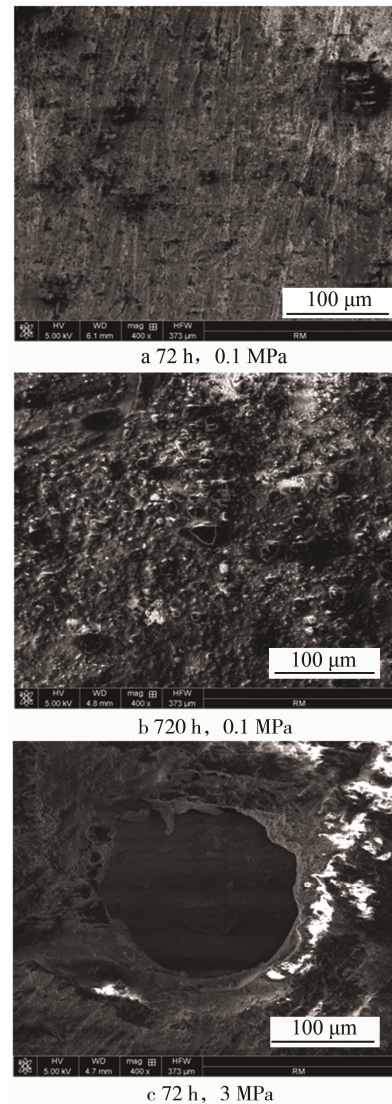


图 2 铝涂层在不同实验条件下的扫描电镜形貌
Fig.2 SEM images of Al coatings in different test conditions

XRD 图谱显示了铝涂层在三种条件下的腐蚀产物物相, 如图 3 所示。由图可见, 被腐蚀的铝涂层在三种条件下的物相组成没有变化, 说明其腐蚀产物的种类基本相同。

从 XRD 图谱上可以得出腐蚀产物的物相种类, 但不能解释腐蚀产物对阻抗模值变化的影响, 因此采用 FTIR 分析是十分必要的。图 4 显示了铝涂层在三种实验条件下的 FTIR 曲线。由图可知, 常压浸泡 72 h 后腐蚀产物的 FTIR 曲线上只有较弱的 O—H 特征峰, 而常压浸泡 720 h 和 3 MPa 高压浸泡 72 h 后腐蚀产物的 FTIR 曲线都显示出了较强的 O—H 特征峰 ($3600\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 伸缩振动峰, 中心峰位为

3300 cm^{-1})。这说明大量的 O—H 和腐蚀产物结合, 形成了分子内氢键和分子间氢键^[15]。根据溶液系统可知, 在官能团区 (3600~1300 cm^{-1}), 常压浸泡 720 h 后腐蚀产物的 FTIR 曲线显示有 1 个 O—H 的特征宽谱带, 这主要是在常压腐蚀 720 h 后, 大量的 O—H 连接在了腐蚀产物上。然而, 高压腐蚀 72 h 后腐蚀产物的 FTIR 曲线也出现了 O—H 的特征宽谱带, 这说明压力加速了碱式氯化铝水合物 $\text{Al}_3\text{Cl}_6(\text{OH})_{21} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_5\text{Cl}_3(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等的形成。同时, 在高压下, 高速运动的水分子迅速破坏了腐蚀产物之间的结合力, 从而使得这些水合物极易在溶液中流失。疏松的腐蚀产物不能有效保护钢基体, 因此铝涂层在高压下的耐蚀性能急剧下降。

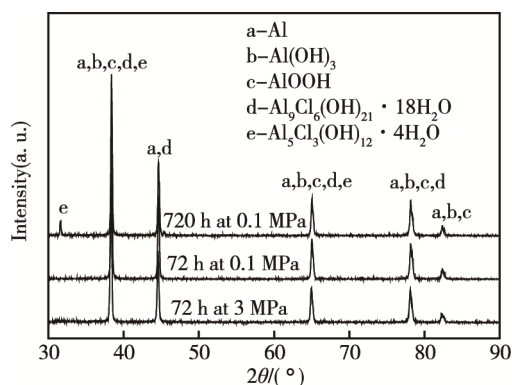


图3 铝涂层在不同腐蚀条件下的腐蚀产物 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of corrosion products generated by Al coatings in different corrosion conditions

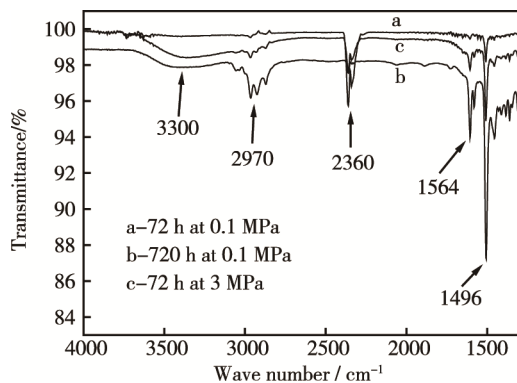


图4 铝涂层在不同腐蚀条件下的腐蚀产物 FTIR 图谱
Fig.4 FTIR pattern of corrosion products generated by Al coatings in different corrosion conditions

3 结论

HVAS 铝涂层在高压下的耐蚀性能明显低于常压下的耐蚀性能, 这是因为其腐蚀产物呈疏松粉状, 易于流失, 不能对钢基体形成有效保护。同时, 静水压力加速了碱式氯化铝水合物的形成, 并减弱了腐蚀产物分子间的结合力, 使腐蚀产物之间难以像常压腐蚀时那样紧密结合, 导致铝涂层在高压条件下的耐蚀性能急剧下降。

参考文献:

- [1] TRUEMAN A R. Determining the Probability of Stable Pit Initiation on Aluminium Alloys Using Potentiostatic Electrochemical Measurements[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 2240-2256.
- [2] ULANOVSKII I, EGOVA V. Metal Corrosion at Different Depths in Sea[J]. Protection of Metals, 1978, 14: 137-139.
- [3] VENKATESAN R, VENKATASAMY M A, BHASKARAN T A, et al. Corrosion of Ferrous Alloys in Deep Sea Environments[J]. British Corrosion Journal, 2002, 37: 257-266.
- [4] CHEN S, HARTT W, WOLFSON S. Deep Water Cathodic Protection: Part 2—Field Deployment Results [J]. Corrosion, 2003, 59: 721-732.
- [5] VENKATESAN R. Studies on Corrosion of Some Structural Materials in Deep Sea Environment[D]. Bengaluru: India Institute of Science, 2000.
- [6] BECCARIA A M, POGGI G, ARFELLI M, et al. The Effect of Salt Concentration on Nickel Corrosion Behavior in Slightly Alkaline Solutions at Different Hydrostatic Pressures[J]. Corrosion Science, 1993, 34: 989-1005.
- [7] REINHART F M. Corrosion of Materials in Hydrospace[M]. Alexandria Virginia: Naval Facilities Engineering Command, 1964.
- [8] REINHART F M. Nickel and Nickel Alloys[M]. Alexandria Virginia: Port Hueneme, 1971.
- [9] DELUCCIA J J. Evolution of Metals in Deep Ocean Environments[J]. Material Protection, 1966, 6: 26-27.
- [10] ZHANG T, YANG Y G, SHAO Y W, et al. A Stochastic Analysis of the Effect of Hydrostatic Pressure on the Pit Corrosion of Fe-20Cr Alloy[J]. Corrosion Science, 2009, 54: 3915-3922.
- [11] YANG Y G, ZHANG T, SHAO Y W, et al. Effect of Hydrostatic Pressure on the Corrosion Behavior of Ni-Cr-Mo-V High Strength Steel[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 2697-2706.
- [12] 刘杰, 李相波, 王佳. 模拟深海压力对 2 种低合金钢腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(6): 697-705. LIU Jie, LI Xiang-bo, WANG Jia. Effect of Hydrostatic Pressure on the Corrosion Behaviors of Two Low Alloy Steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(6): 697-705.
- [13] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002. CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [14] DONG Chao-fang, XIAO Kui, XU Lin, et al. Characterization of 7A04 Aluminum Alloy Corrosion under Atmosphere with Chloride Ions Using Electrochemical Techniques[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40: 275-279.
- [15] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009. WENG Shi-fu. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.