

新型电弧喷涂用 Zn-Cu-Ti 线材及其金属涂层性能研究

倪雅^{1,2}, 吴国光¹, 闫远方², 周春侠²

(1.中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221000;
2.江苏中矿大正表面工程技术有限公司, 江苏 徐州 221000)

摘要: 目的 开发一种能够在服役期内免维护或少维护的钢结构电弧喷涂合金线材。方法 通过二元相图以及探究试验确定新型 Zn-Cu-Ti 合金线材的最优配方, 通过盐雾试验及电化学实验研究涂层的防腐性能。采用 SEM 观察金属涂层腐蚀前后的表面形貌, 采用 XRD 谱图表征不同腐蚀状态下涂层表面的化学成分。结果 3.5%NaCl 腐蚀溶液浸泡 10 d 后, 涂层表面钝化, 腐蚀溶液对涂层的影响趋于平稳。盐雾试验进行 1080 h 后, 腐蚀速率开始下降, 2160 h 时腐蚀速率降到最低, 为 0.044 g/(m²·h)。新型 Zn-Cu-Ti 涂层的腐蚀电位较负, 短时间内能发生氧化反应形成钝化膜并保护基体。被腐蚀涂层的 X 射线衍射谱图显示, 2θ 为 36.4°、39.1°、54.1° 处均出现了 Zn 的氧化物, 主要氧化物包括 $Zn(OH)_2$ 和 $Zn(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, 各元素峰强度随腐蚀时间的变长而逐渐减弱。**结论** 以新型 Zn-Cu-Ti 合金线材为原料的金属涂层的耐腐蚀性能优异。

关键词: Zn-Cu-Ti; 合金线材; 金属涂层; 防腐; 电化学; 表征

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0182-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.029

Properties of Zn-Cu-Ti Wires and Their Metal Coating for New Arc Spraying

NI Ya^{1,2}, WU Guo-guang¹, YAN Yuan-fang², ZHOU Chun-xia²

(1.School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221000, China;
2.Jiangsu CUMT Dazheng Surface Engineering Technology Co. Ltd, Xuzhou 221000, China)

ABSTRACT: The work aims to develop an electric arc spraying alloy wire of steel structure requiring no maintenance or less maintenance during service period. Optimum formula of the new Zn-Cu-Ti alloy wire was determined based upon binary phase diagram and exploratory experiment. Corrosion resistance of the coating was studied by performing salt spray test and electrochemical experiment. Surface morphology of the original and corroded metallic coating was observed with SEM. Chemical composition of the coating surfaces under different corrosion conditions was characterized with XRD. The coating surfaces were completely passivated after immersion in 3.5%NaCl corrosion solution for 10 days, and effects of corrosion solution on the coatings tended to be stable. Corrosion rate began to decrease as salt spray test lasted 1080 h, and reduced to the lowest rate, 0.044 g/(m²·h) at 2160 h. Due to negative corrosion potential of the new Zn-Cu-Ti coating, a passive film might take shape and protect the substrate as a result of oxidizing reaction in a short time. The XRD spectra of the corroded coating showed that Zn oxides were present at $2\theta=36.4^\circ$, 39.1° and 54.1° . Main oxides included $Zn(OH)_2$ and $Zn(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, and peak intensity of each element gradually decreased as corrosion time prolonged. The metallic coating made from new Zn-Cu-Ti alloy wire exhibits excellent corrosion resistance.

KEY WORDS: Zn-Cu-Ti; alloy wire; metallic coating; anti-corrosion; electrochemistry; characterization

收稿日期: 2017-09-20; 修订日期: 2017-11-07

Received: 2017-09-20; Revised: 2017-11-07

作者简介: 倪雅 (1984—), 男, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为表面工程技术、金属腐蚀与防护技术、电化学保护技术。

Biography: NI Ya (1984—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: surface engineering, metal corrosion and protection, electrochemical protection.

通讯作者: 吴国光 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为洁净煤技术、水煤浆制备及煤炭转化技术。

Corresponding author: WU Guo-guang (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: clean coal technology, coal slurry preparation and coal conversion technology.

电弧喷涂技术,是 20 世纪 80 年代之后再次兴起的热喷涂技术^[1],利用不同的热源(如等离子体、火焰、电弧等)来加热被喷涂材料(包括金属、合金、陶瓷、塑料及复合材料等)至熔融状态,并借助于雾化气流的加速使其形成“微粒雾流”,高速喷射到经表面预处理的工件上,从而形成与基体紧密结合的堆积状涂层^[2-3]。图 1 是热喷涂原理示意图。整个热喷涂过程可分为材料熔化、雾化和加速、粒子束飞行和涂层形成四个部分^[4]。用电弧将丝状材料加热到熔融状态并雾化加速形成高速熔滴,当高温熔融颗粒以高速撞击基体表面时,将发生液体的瞬间流动,导致扁平化,同时经快速冷却、凝固粘附在基体表面,整体涂层由大量粒子逐次沉积形成。

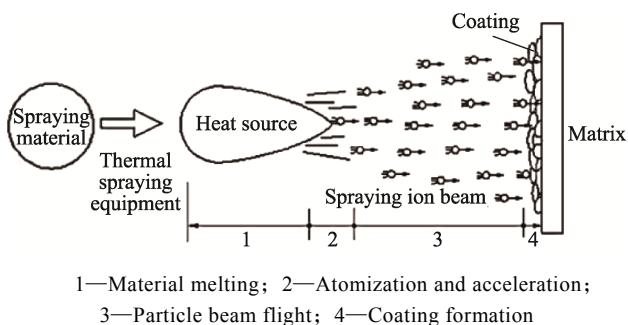


图 1 热喷涂原理示意图

Fig.1 Principle diagram of thermal spraying

热喷涂材料是热喷涂技术的物质基础,从成分及结构上划分,热喷涂材料可分为纯金属线材、合金线材(实芯线材)和复合线材(粉芯线材或管状线材)^[5-7]。锌丝和铝丝是工业早期较常见的热喷涂材料,但随着工业的发展,对长效防腐提出了更高的要求,特别是在苛刻环境下的防腐问题,为此国内外专家研制出了锌基合金丝和铝基合金丝^[8-9]。锌基合金按照合金成分的不同大致可以分为四大类:锌铜合金、锌铝合金、锌铅合金和锌铅铝合金^[10-13]。研究过程中发现,在锌铜合金中添加微量 Ti 能够细化晶粒,提高合金的强度并改善锌的抗蠕变性能^[14],因此锌铜合金一直含有微量钛,即 Zn-Cu-Ti 合金。

本文设计制备了新型 Zn-Cu-Ti 合金线材,对新型 Zn-Cu-Ti 合金涂层进行了电化学实验和耐中性盐雾试验,研究其对基体金属的牺牲阳极保护作用及耐腐蚀性能。通过 SEM 及 XRD 对腐蚀后的涂层孔结构和化学成分进行表征研究。

1 试验

1.1 Zn-Cu-Ti 合金线材的制备

通过 Cu-Zn、Ti-Zn、Cu-Ti 二元相图确定合金线材的配方比例。根据 GB/T 12608—2003《热喷涂火焰和电弧喷涂用线材、棒材和芯材 分类供货技术条

件》的规定,并参考 Q/KYC1-002-1999《喷涂用锌丝》中相关技术要求,确定电弧喷涂用 Zn-Cu-Ti 合金线材的技术指标:表面光洁,线径均匀;直径 3 mm(+0、-0.07);力学性能软态下适于热喷涂设备连续输送。Zn-Cu-Ti 合金线材的具体生产工艺步骤为:称量,配料,合金熔炼,合金浇铸,铸棒表面处理,预挤压前热处理,预挤压,拉拔成丝。

1.2 涂层性能表征

采用江苏中矿大正表面工程技术有限公司自主研发的 PTJ-II 喷涂设备,将生产得到的合金线材进行现场喷涂,喷涂后的试样分别进行中性盐雾试验及电化学试验。

中性盐雾试验设备采用本公司定制的多功能环境模拟试验系统,利用环境模拟技术,人工模拟各种自然环境、工业环境的单一因素或综合因素作用(包括温度、日照、淋雨、盐雾及大气、CO₂、SO₂ 等气体环境)。根据 GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行盐雾试验,试验技术指标包括:温度(35±2)℃,氯化钠溶液 NaCl 质量浓度(收集溶液)(50±5) g/L, pH 值(收集溶液)6.5~7.2,喷雾压力 70~170 kPa。

电化学试验根据 GB/T 24196—2009《金属和合金的腐蚀 电化学试验方法 恒电位和动电位极化测量导则》进行。采用德国 IM6eX 电化学工作站测试开路电位,每次测试须将试样静置于测试溶液中 10 min, 测试时间为 1 min, 测试完毕后, 取其平均值作为某一点时间的开路电位。同时测量未喷涂钢基体的开路电位,用以确定复合金属涂层的性质。金属涂层的电化学阻抗测试采用三电极体系,测试频率为 100 mHz~100 kHz, 激励信号振幅为 5 mV, 腐蚀介质为 3.5%NaCl 混合溶液。极化曲线采用经典的三电极体系。测试原理如图 2 所示,涂层作为工作电极,面积为 1 cm² 的铂片作为对电极,Ag/AgCl 作为参比电极。

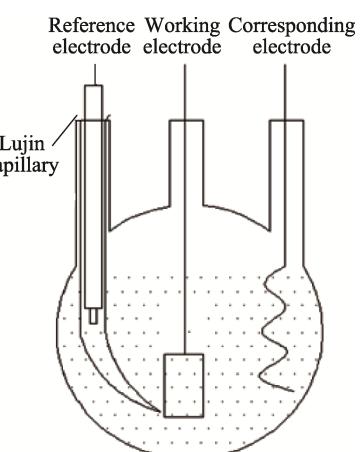


图 2 电化学三电极测试体系
Fig.2 Electrochemical three-electrodes test system

极化曲线测量采用强极化测试方法，在开路电位基础上增加 ± 500 mV，测试速度为 2 mV/s。

采用美国 FEI 公司生产的 Quanta TM-250 型扫描电子显微镜观察金属喷涂涂层腐蚀前后的整体形貌和微观孔隙结构。测试条件：分辨率 22 nm（高真空模式），加速电压 0.2~30 kV，放大不同的倍数。采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对涂层腐蚀后的表面物质进行检测，衍射线为 Cu-K α 线，衍射角 2θ 范围为 20° ~ 80° ，扫描速度为 $3(^{\circ})/\text{min}$ 。

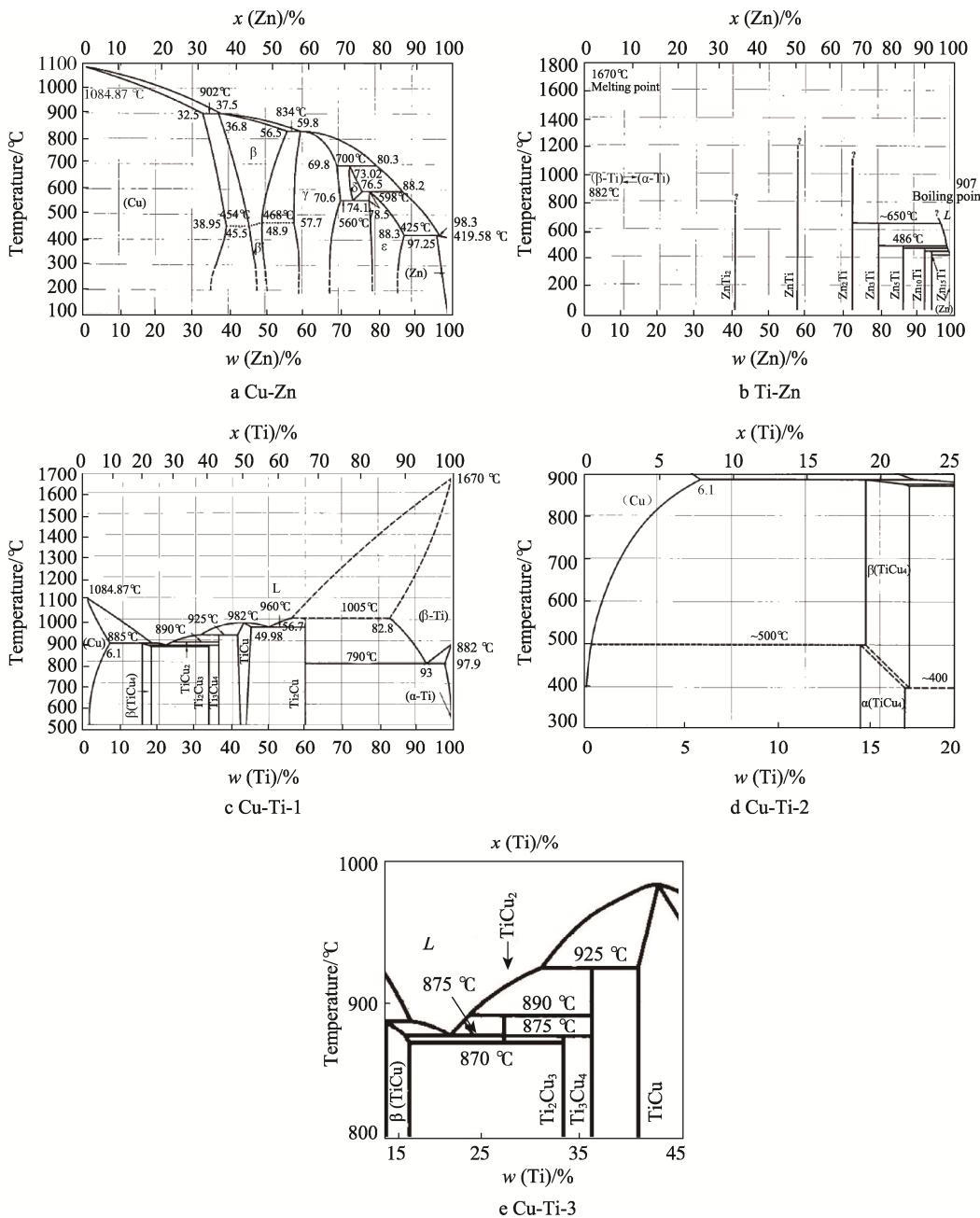


图 3 Cu-Zn、Ti-Zn、Cu-Ti 的二元合金相图^[15]
Fig.3 Binary alloy phase diagrams of Cu-Zn, Ti-Zn and Cu-Ti

最大溶解度约为 0.0006%，化合物 $TiZn_{15}$ 、 $TiZn_{10}$ 及 $TiZn_5$ 分别在 445、468 及 486 °C 经包晶反应形成，化合物 $TiZn_3$ 在 650 °C 也经包晶反应形成。化合物 $TiZn_3$

为 AuCu_3 型有序立方晶型，晶格参数 $a=0.3022 \text{ nm}$ 。化合物 TiZn 为 CsCl 型简单立方晶格，化合物 Ti_2Zn 为 MoSi_2 型四方结构。 Cu-Ti 二元相图中生成六种化

合物, 其中 $\text{CuTi}_2(\gamma)$ 在 (1010 ± 5) °C 下和 $\text{CuTi}(\delta)$ 在 (984 ± 5) °C 下固液同成分熔化, 其余四种化合物 $\text{Cu}_4\text{Ti}(\xi)$ 、 $\text{Cu}_2\text{Ti}(\lambda)$ 、 $\text{Cu}_3\text{Ti}_2(\theta)$ 、 $\text{Cu}_4\text{Ti}_3(\varepsilon)$ 按包晶反应生成, 相在 890~800 °C 内存在并按共析反应分解。

表 1 Zn-Cu-Ti 合金线材配方
Tab.1 Formula of Zn-Cu-Ti alloy wire

Raw material	Ti ($\geq 99.2\%$)	Cu ($\geq 99.95\%$)	Rare earth (La and Ce)	Impurity	Zn ($\geq 99.95\%$)
Content/at%	0.15	0.30	0.02	<0.06	Margin

2.2 中性盐雾试验

盐雾试验可通过观察涂层表面得到其腐蚀度随时间的变化规律。当腐蚀时间为 720 h 时, 试样表面的变化不明显; 当腐蚀时间为 1440 h 时, 试件表面出现了随机分布的黑色斑点, 受到腐蚀的影响; 当腐蚀时间为 2060 h 时, 试样表面出现了些许绢帛状的形貌特征, 黑色斑点减少, 这与试板表面 TiO_x 氧化物的屏蔽和自我修复作用有关。随着腐蚀时间的增大, 试样的质量损失均增大。经过 2160 h 腐蚀后, 涂层试板的质量损失为 1.996 g。Zn-Cu-Ti 金属涂层试板的质量损失及平均腐蚀速率变化规律如图 4 所示。平均腐蚀速率 v (单位 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) 的计算公式^[17]如下:

$$v = \Delta m / (s \cdot t) \quad (1)$$

式中: Δm 为试样腐蚀前后的质量变化 (g); s 为试样腐蚀面积 (m^2); t 为试样腐蚀时间 (h)。

Zn-Cu-Ti 合金线材喷涂的金属涂层作为一种锌基合金, 其内部组成元素在与氧的作用下均可生成氧化膜, 能够减缓腐蚀速率, 因此试验进行 1080 h 后腐蚀速率开始下降, 2160 h 时腐蚀速率降到最低, 为 $0.044 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。综合分析, 随着时间的推移, Zn-Cu-Ti 金属涂层表现出良好的抗腐蚀性能, 质量损失缓慢, 失重速率逐渐降低。

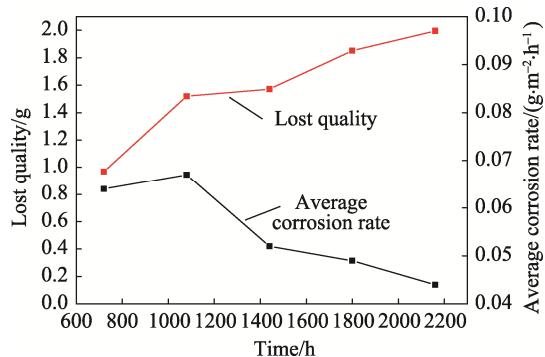


图 4 质量损失及平均腐蚀速率随时间的变化趋势
Fig.4 Variation trend of mass loss and average corrosion rate as a function of time

2.3 电化学试验

Zn-Cu-Ti 金属涂层在 3.5%NaCl 溶液中的开路电

合金成分设计的原则是在尽量提高钛元素含量的基础上, 适量地增加铜, 但是二者之和不大于 0.65%^[16]。经多次探究实验, 确定 Zn-Cu-Ti 合金线材的最优配方如表 1 所示。

位、腐蚀电流密度及强极化曲线如图 5 所示。涂层与介质发生电化学反应初期, 开路电位并不稳定, 出现

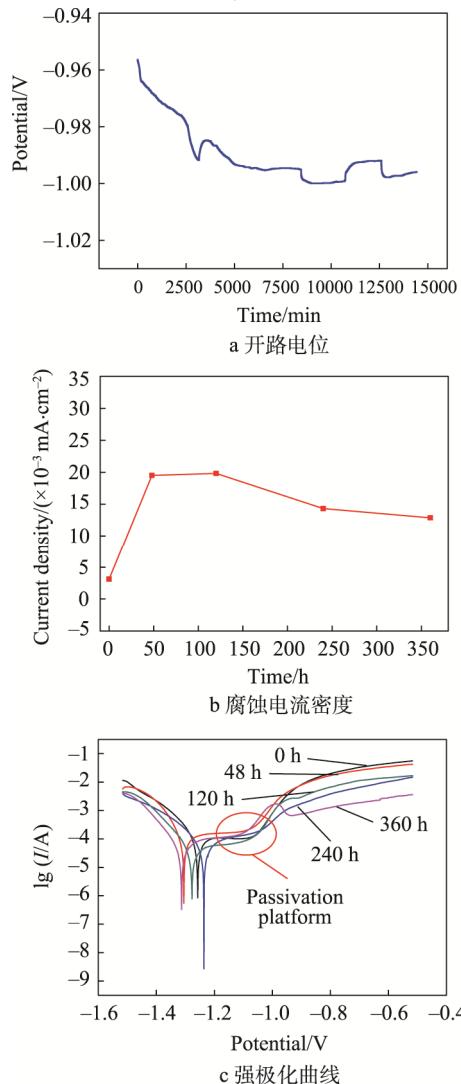


图 5 开路电位、腐蚀电流密度及强极化曲线变化趋势
Fig.5 Variation trend of open circuit potential (a), corrosion current density (b) and strong polarization curve

较大的下降趋势, 浸泡腐蚀一段时间后电位趋于稳定。稳定的各涂层出现较负的腐蚀电位, 说明 Zn-Cu-Ti 金属涂层先发生腐蚀, 更易保护基体。涂层的腐蚀电流密度呈现先增长后缓慢降低的趋势, 腐蚀电流密度最大不超过 $0.002 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 说明 Zn-Cu-Ti

金属涂层对于该腐蚀环境下的服役是有利的。数据采集初期，强极化曲线均出现了非常明显的钝化平台，说明涂层表面在腐蚀溶液中形成了钝化膜，钝化膜对腐蚀有很强的抑制作用。随着时间的推移，钝化平台虽然在缩小，但仍然存在，说明 Zn-Cu-Ti 金属涂层会减慢牺牲阳极的速度，减缓涂层的腐蚀。

2.4 表面形貌分析

对电化学试验中用 3.5%NaCl 腐蚀溶液浸泡过的涂层试样进行 SEM 分析。图 6 分别是未受腐蚀涂层和腐蚀 10、15 d 涂层的扫描电镜图，扫描放大 200 倍。通过腐蚀前后表面形貌对比，发现涂层浸泡 10 d 时，表面大部分区域变化显著，开始出现层状、颗粒状孔结构；浸泡 15 d 时，孔结构变化不大，表面凹

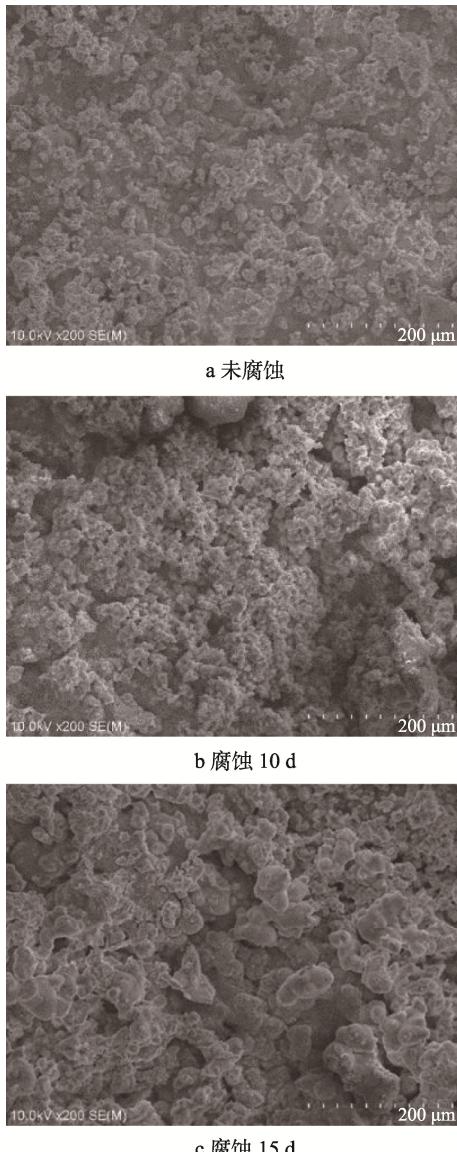


图 6 涂层放大 200 倍的 SEM
Fig.6 200×SEM of coatings uncorroded (a), being corroded for 10 d (b) and 15 d (c)

凸情况与 5 d 前相似。

图 7 分别是扫描放大 1000 倍条件下未受腐蚀涂层和腐蚀 10、15 d 涂层的扫描电镜图片。可以看出，未受腐蚀的涂层表面颗粒少，孔结构稀疏，腐蚀 10 d 的涂层已有大量孔道存在，腐蚀 15 d 的涂层表面结构与 5 d 前的差别不明显。这说明 10 d 以后，腐蚀溶液对涂层的影响不大，涂层表面趋于稳定。

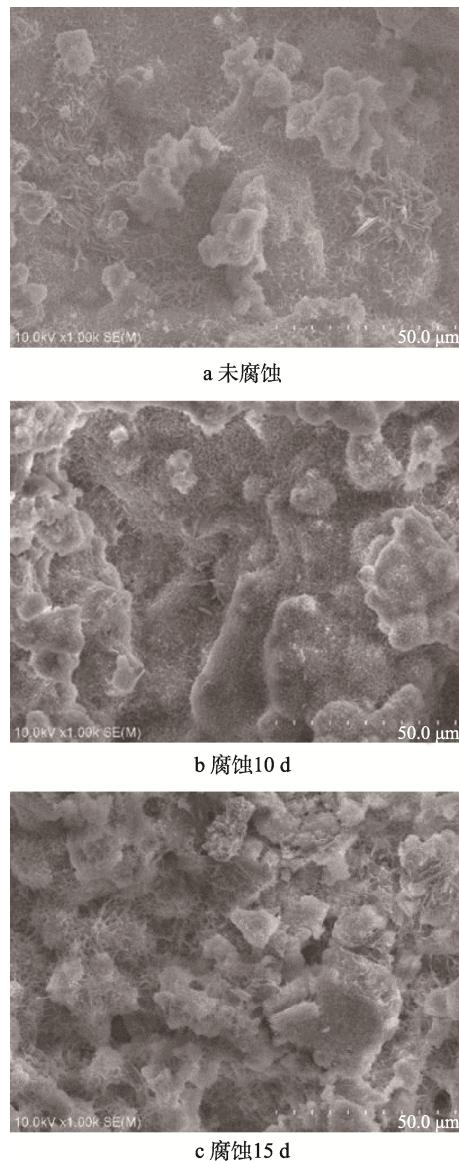


图 7 涂层放大 1000 倍的 SEM
Fig.7 1000×SEM of coatings uncorroded (a), being corroded for 10 d (b) and 15 d (c)

2.5 X 射线衍射谱图

在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Zn-Cu-Ti 金属涂层的 XRD 谱图如图 8 所示。各化学物质的出峰位置没有变化，峰强度随着腐蚀时间的推移逐渐减弱，说明涂层表面发生了氧化反应而保护基体免受腐蚀。金属涂层中的 Ti 和 Cu 都是以 $TiZn_{15}$ 和 $CuZn_4$ 的形式存在，二者电位均比较高，在腐蚀溶液中作阴

极, 不易被腐蚀。

谱图中 2θ 为 36.4° 、 39.1° 、 54.1° 处对应的衍射峰均为腐蚀过后 Zn 的氧化物, 主要氧化物包括 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 不稳定, 进一步分解成 ZnO 和 H_2O 。 $2\theta=43.1^\circ$ 处对应的衍射峰主要是 Zn 和 ZnO , 在未发生腐蚀之前以单质的形式存在。金属 Zn 的电解反应如方程式(2) — (4) 所示, 氧化反应和分解反应如方程式(5) — (7) 所示。

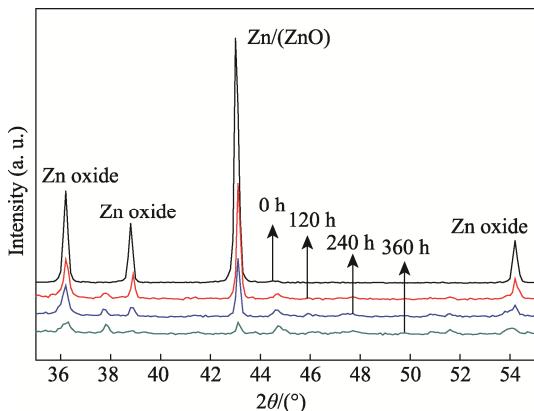
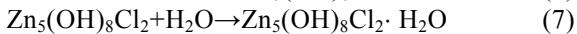
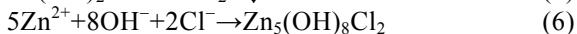


图 8 涂层腐蚀产物的 XRD 谱图

Fig.8 XRD spectra of coating corrosion products

3 结论

1) 在 3.5%NaCl 腐蚀溶液中浸泡 10 d 后, Zn-Cu-Ti 金属涂层钝化完成, 涂层表面不再发生大的腐蚀现象, 涂层结构趋于稳定, 孔结构缓慢扩充, 钝化后涂层形成致密的氧化膜保护基体免于被腐蚀。

2) 盐雾试验表明, 试验进行 1080 h 后腐蚀速率开始下降, 2160 h 时腐蚀速率降到最低, 为 $0.044 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。随着时间的推移, Zn-Cu-Ti 金属涂层表现出良好的抗腐蚀性能。

3) 根据电化学实验分析结果, Zn-Cu-Ti 金属涂层保护基体的过程为: Zn-Cu-Ti 涂层的腐蚀电位较负, 短时间内涂层发生氧化反应而使基体免于腐蚀; 反应生成物在涂层表面形成致密而均匀的钝化膜, 隔绝了外界环境中的氧气和水分; 钝化膜阻断了涂层进一步反应, 并保护基体, 达到长期防腐的目的。

4) XRD 谱图显示 Cu 及 Ti 的氧化物在 Zn-Cu-Ti 金属涂层的腐蚀过程中作为阴极不发生反应, Zn 及 Zn 的氧化物作为阳极首先发生反应, 反应主要生成物为 ZnO 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

参考文献:

- [1] 杜小红. 电弧喷涂技术在中国的发展和应用[J]. 表面技术, 2000(5): 21-23.
DU Xiao-hong. Development and Application of Arc Spraying Technology in China[J]. Surface Technology, 2000(5): 21-23.
- [2] SHAKHOVA I, MIRONOV E, AZARMI F, et al. Thermo-electrical Properties of the Alumina Coatings Deposited by Different Thermal Spraying Technologies [J]. Ceramics International, 2017(8): 80-92.
- [3] VAEN R, KANER H, STUKE A, et al. Advanced Thermal Spray Technologies for Applications in Energy Systems[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(18): 4432-4437.
- [4] 覃恩伟, 黄骞, 季骅, 等. 电弧喷涂熔滴雾化效果及其熔滴飞行速率的影响[J]. 热喷涂技术, 2016(2): 21-24.
TAN En-wei, HUANG Qian, JI Hua, et al. Effect of Arc Spray on Droplet Atomization and Its Droplet Flying Rate[J]. Thermal Spraying Technology, 2016(2): 21-24.
- [5] CHIU L H, CHEN C C, YANG C F. Improvement of Corrosion Properties in an Aluminum-Sprayed AZ31 Magnesium Alloy by a Post-hot Pressing and Anodizing Treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191(2): 181-187.
- [6] SAMANA T, KIATSIRIROAT T, NUNTAPHAN A. Enhancement of Fin Efficiency of a Solid Wire Fin by Oscillating Heat Pipe under Forced Convection[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2014(2): 36-41.
- [7] KIM H G, KIM S M, LEE J Y, et al. Microstructural Evaluation of Interfacial Intermetallic Compounds in Cu Wire Bonding with Al and Au Pads[J]. Acta Materialia, 2014(64): 356-366.
- [8] 李逸泰, 庞兴志, 曾建民, 等. 高铝锌基合金的耐腐蚀性研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2006(7): 403-405.
LI Yi-tai, PANG Xing-zhi, ZENG Jian-min, et al. Corrosion Resistance of high Aluminum Zinc Based Alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2006(7): 403-405.
- [9] DONG H, HU W, DUAN Y, et al. Dissimilar Metal Joining of Aluminum Alloy to Galvanized Steel with Al-Si, Al-Cu, Al-Si-Cu and Zn-Al Filler Wires[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212 (2): 458-464.
- [10] TANG Q G, MENG J P, LIANG J S, et al. Effects of Copper Based Alloys on the Nucleation and Growth of Calcium Carbonate Scale[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 491(1): 242-247.

- [11] JIA L, SHICHUN J, YAN S, et al. Effects of Zinc on the Laser Welding of an Aluminum Alloy and Galvanized Steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 224: 49-59.
- [12] ALWAELI M. Application of Granulated Lead-Zinc Slag in Concrete as an Opportunity to Save Natural Resources[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 83: 54-60.
- [13] YOLSHINA L A, KUDYAKOV V Y, MALKOV V B, et al. Process of Electroless Deposition of Zinc and Lead on Aluminum in Electrolyte Melt by Contact Exchange Method[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204 (24): 4057-4065.
- [14] 耿占吉. 合金化与热处理对锌铜钛合金应力腐蚀性能和蠕变性能的影响研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
GENG Zhan-ji. Effect of Alloying and Heat Treatment on Stress Corrosion and Creep Property of Zn-Cu-Ti Alloy[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [15] 王艳. 含微量 Cr、Mg 的 Zn-1.0Cu-0.2Ti 合金的组织与性能[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
WANG Yan. Microstructure and Properties of Zn-1.0 Cu-0.2Ti Alloy Containing Trace Amounts of Cr and Mg [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [16] 张喜民. 变形锌铜钛合金蠕变行为及其组织与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
ZHANG Xi-min. Study on Creep Behavior and Microstructure and Properties of Deformed Zn-Cu-Ti Alloy [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [17] 唐子龙, 李超, 李辉. NaCl 液膜下碳钢腐蚀速率及其与环境因素的关联性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010(1): 67-71.
TANG Zi-long, LI Chao, LI Hui. Corrosion Rate of Carbon Steel under NaCl Film and Its Relation with Environmental Factors[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010(1): 67-71.