

Al₂O₃-13%TiO₂ 绝缘防护复合涂层组织 及电偶腐蚀性能

吴护林¹, 张智峰², 彭冬¹, 杨钊², 宋凯强¹, 丛大龙¹,
李毅², 谢杨², 陈爽², 黄安畏¹, 李忠盛¹

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.中国核动力研究设计院, 成都 610094)

摘要: **目的** 研究等离子喷涂的 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层和封孔处理后的 Al₂O₃-13%TiO₂ 复合涂层对 TC4-H70 异种金属电偶对的腐蚀防护效果。**方法** 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、能谱仪对涂层的物相组成、组织形貌、元素分布进行表征分析, 使用电化学工作站和电偶腐蚀测量仪对涂层及对比试样的耐蚀性能进行分析研究。**结果** 等离子喷涂的 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层由 α -Al₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 两相组成, 以 γ -Al₂O₃ 相为主。Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层中存在微孔与微裂纹等缺陷, 腐蚀介质易渗入, 因此 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层的耐蚀性较差。经过封孔处理后的 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层, 表层缺陷被充分填充, 同时在陶瓷表层形成厚度为 20~40 μ m 的致密阻挡层, 有效阻隔了 NaCl 腐蚀介质的渗入, 涂层腐蚀电流密度相比于 H70 基体和 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层试样减小了 4 个数量级, 基底与涂层间的界面电荷转移电阻值相较于 H70 基体和 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层提高了 5 个数量级, 涂层耐蚀性和绝缘性显著提升。TC4-H70 电偶对经 15 d 电偶腐蚀试验后, H70 表面发生腐蚀, 封孔处理后的 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层可有效降低 TC4-H70 电偶对间的电偶腐蚀作用, 经 15 d 电偶腐蚀试验后, 试样未腐蚀, 且涂层完整。**结论** 封孔处理后的 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层优异的电偶腐蚀防护效果主要得益于其高电阻和表层的高致密性, 几乎阻隔了异种金属间的电子传输, 使得异种金属间的电偶电池作用极其微弱, 可有效延长异种金属海水管路的使用寿命, 在电偶腐蚀防护领域具有巨大的应用前景。

关键词: 大气等离子喷涂; Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层; 缺陷; 封孔处理; 电阻; 电偶腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0266-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.024

Microstructure and Galvanic Corrosion Properties of Al₂O₃-13%TiO₂ Insulation and Protection Composite Coatings

WU Hu-lin¹, ZHANG Zhi-feng², PENG Dong¹, YANG Zhao², SONG Kai-qiang¹, CONG Da-long¹,
LI Yi², XIE Yang², CHEN Shuang², HUANG An-wei¹, LI Zhong-sheng¹

(1. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;

2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610094, China)

收稿日期: 2022-02-13; 修订日期: 2022-05-01

Received: 2022-02-13; Revised: 2022-05-01

作者简介: 吴护林 (1964—), 男, 博士。

Biography: WU Hu-lin (1964-), Male, Doctor.

通讯作者: 李忠盛 (1980—), 男, 博士。

Corresponding author: LI Zhong-sheng (1980-), Male, Doctor.

引文格式: 吴护林, 张智峰, 彭冬, 等. Al₂O₃-13%TiO₂ 绝缘防护复合涂层组织及电偶腐蚀性能[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 266-275.

WU Hu-lin, ZHANG Zhi-feng, PENG Dong, et al. Microstructure and Galvanic Corrosion Properties of Al₂O₃-13%TiO₂ Insulation and Protection Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 266-275.

ABSTRACT: The work aims to study the galvanic corrosion protection effects of plasma sprayed Al_2O_3 -13% TiO_2 coatings and sealed Al_2O_3 -13% TiO_2 composite coatings on TC4-H70 dissimilar metal galvanic couples. The phase composition, microstructure and element distribution of the coating were characterized and analyzed by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. The corrosion resistance of the coating and the comparative samples were analyzed and studied by electrochemical workstation and galvanic corrosion testing instrument. XRD results showed that the plasma sprayed Al_2O_3 -13% TiO_2 coating was composed of α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 phases, with γ - Al_2O_3 as the main phase. SEM and dynamic potential polarization polarization curve indicated that there were defects such as micro-pores and micro-cracks in the Al_2O_3 -13% TiO_2 coating, the corrosive medium was easy to penetrate, and the corrosion current density was $(7.0 \pm 0.20) \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, which was greater than the corrosion current density of H70 substrate $[(4.6 \pm 0.63) \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}]$, so the corrosion resistance of Al_2O_3 -13% TiO_2 coatings was inferior and cannot provide corrosion protection to the H70 substrate. After sealing treatment, the defects in the surface layer of the Al_2O_3 -13% TiO_2 coating were fully filled, and a dense barrier layer with a thickness of about 20-40 μm was formed on the ceramic surface, which effectively blocked the infiltration of NaCl corrosion medium, and the corrosion current density of the coating was only $1.0 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, which was 4 orders of magnitude smaller than that of the H70 substrate and Al_2O_3 -13% TiO_2 coating sample, so the corrosion resistance of the coating was dramatically improved. The electrochemical impedance results demonstrated that the arc radius of capacitive resistance was in the order of sealing Al_2O_3 -13% TiO_2 coating > H70 substrate > Al_2O_3 -13% TiO_2 coating. It can be seen that the sealed Al_2O_3 -13% TiO_2 coating possessed the highest charge transfer resistance and the best corrosion resistance. The equivalent circuit analysis results manifested that the interfacial charge transfer resistance between the substrate and the coating of the sealed Al_2O_3 -13% TiO_2 coating was $1.9 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which was comparable to that of the H70 ($5.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$) substrate and the Al_2O_3 -13% TiO_2 coating ($2.2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$) increased by 5 orders of magnitude, indicating that the sealed Al_2O_3 -13% TiO_2 coating not only had the best corrosion resistance, but also presented the largest resistance to electron transport. This was beneficial to reduce galvanic corrosion between dissimilar metals. After 15 d galvanic corrosion test of TC4-H70 galvanic couple, the surface of H70 was corroded, and the Al_2O_3 -13% TiO_2 coating after sealing treatment could effectively reduce the galvanic corrosion between TC4-H70 galvanic couple. After 15 d galvanic corrosion test, none of the samples corroded and the coating was intact. The excellent galvanic corrosion protection effect of the sealed Al_2O_3 -13% TiO_2 coating is mainly due to its high resistance and high surface layer density, which almost block the electron transmission between dissimilar metals to make the effect of galvanic battery between dissimilar metals extremely weak. It can be seen that the coating could effectively prolong the service life of dissimilar metal seawater pipelines, and displace a great application prospect in galvanic corrosion protection.

KEY WORDS: atmospheric plasma spraying; Al_2O_3 -13% TiO_2 coating; defects; sealing treatment; resistance; galvanic corrosion

海水管路作为船舶推进、电力和辅助等系统的重要组成部分, 常年输送海水介质, 是船舶腐蚀最为严重的部位^[1]。基于材料特性、机构功能、成本等因素考虑, 不同材质的金属管路会通过物理方式进行组合连接使用, 组合形式主要包括不锈钢-铜合金、不锈钢-钛合金、铜合金-钛合金等, 使得管路中异种金属相互接触, 发生电偶腐蚀, 导致低自腐蚀电位金属腐蚀加剧^[2]。电偶腐蚀严重时, 甚至会诱发点蚀、应力腐蚀、缝隙腐蚀等, 加快管路发生泄漏, 影响行船安全^[3-4]。因此, 电偶腐蚀一直是船舶异种金属海水管路连接部位亟需解决的问题。

异种金属需在腐蚀电解质环境中形成电性通道才能发生电偶腐蚀, 基于电偶腐蚀发生机制, 海水管路的防护措施主要有: 在管路接触面设置“过渡”金属材料, 缩小异种金属间的电位差, 减弱电偶腐蚀; 通过表面防护技术在管路接触面制备耐蚀层, 提高接

触面的耐蚀性; 采用电绝缘材料阻断异种金属间的电路通道, 防止电偶腐蚀发生^[5-6]。前 2 种措施只能减缓电偶腐蚀对管路的破坏, 而电绝缘处理能够减缓甚至杜绝异种金属间电偶腐蚀, 因此其成为电偶腐蚀防护常用的有效手段^[7-8]。目前, 电偶腐蚀防护采用的电绝缘材料主要包括: 有机高分子材料, 如聚四氟乙烯、石棉纤维、酚醛树脂等; 无机陶瓷材料, 如氧化铝 (Al_2O_3) 及其复合物、二氧化钛 (TiO_2)、铝镁尖晶石 (MgAl_2O_4) 和氧化钇 (Y_2O_3) 等^[9-10]。有机高分子材料绝缘性能好, 但存在强度低、易蠕变、老化等缺点, 导致其使用寿命短, 需定期更换。无机陶瓷材料具有绝缘性高、硬度大、耐久性好等优点, 在电偶腐蚀防护领域备受关注^[11-14]。

在众多陶瓷绝缘材料中, Al_2O_3 及其复合物的介电常数高、耐磨耐蚀性能优异、价格低廉, 使之成为极具发展潜力的绝缘涂层材料之一, 被广泛用于半导

体器件和大规模集成电路衬底、核聚变反应堆磁体支撑结构以及海水管路等^[15]。胡裕龙等^[16]采用等离子喷涂直接在 BFe10-1-1 铜合金表面制备了 3 种配比 Al_2O_3 - TiO_2 复合陶瓷涂层,并研究了复合陶瓷涂层电绝缘处理对 10CrNiCu-B10 电偶对腐蚀行为的影响,发现 Al_2O_3 - TiO_2 陶瓷涂层可以有效抑制 10CrNiCu-B10 之间的电偶电池作用。但等离子喷涂制备的 Al_2O_3 - TiO_2 陶瓷涂层中不可避免地存在孔隙、微观裂纹等缺陷,这些缺陷在高盐、高湿的海水环境下易渗入腐蚀介质而成为电子的通道,使得涂层电偶腐蚀防护减弱,甚至导致基体腐蚀致涂层剥落而失效。

本文采用大气等离子喷涂工艺与刷涂工艺在 H70 铜合金与 TC4 钛合金表面制备了绝缘涂层,绝缘涂层由粘结层、陶瓷层和无机封孔层组成。其中,选用 NiCrAlY 合金作为粘结层,提高陶瓷层与基体的结合强度;选用 Al_2O_3 -13% TiO_2 (下面简称 AT13) 陶瓷作为绝缘层,实现涂层高绝缘性能;选用无机封孔剂为封孔层,封住陶瓷绝缘层表层缺陷,进一步保证涂层的绝缘性能。系统研究了 AT13 涂层和封孔处理的 AT13 复合涂层的组织形貌对其绝缘、极化腐蚀、电偶腐蚀等性能的影响。

1 试验

1.1 基体及粉末材料

异种金属电位差越大,低自腐蚀电位金属腐蚀的

趋势越大,通常自腐蚀电位由强到弱的顺序为:钛合金>不锈钢>铜合金,因此本研究选择 H70 铜合金和 TC4 钛合金作为基体材料。所需的 H70 铜合金试样包括 2 种规格, $\phi 30\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的样品主要用于物相、形貌、电化学性能和结合强度测试; $100\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的试样主要用于电偶腐蚀测试。TC4 钛合金试样规格为 $100\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,主要用于电偶腐蚀测试。喷涂涂层前,试样先后经历乙酸乙酯清洗、烘干、喷砂预处理等过程,以便获得喷涂面洁净且粗糙的试样。

本研究选用 NiCrAlY 粉体作为粘结层材料,粒度范围为 $20\sim 120\text{ }\mu\text{m}$,用于缓解 AT13 陶瓷涂层与 H70 铜合金和 TC4 钛合金基体间因物理性能差异产生的热应力。选用 AT13 粉体作为陶瓷层材料,粒度范围为 $15\sim 45\text{ }\mu\text{m}$,粉体中 Al_2O_3 组元用于提供高涂层绝缘性, TiO_2 组元用于改善涂层的韧性及致密性^[17]。喷涂粉体的微观形貌如图 1 所示。NiCrAlY 颗粒呈球形,表面较为光滑,而 AT13 颗粒呈无定形状。

1.2 涂层制备

采用 GP-80 型大气等离子喷涂系统制备 NiCrAlY 金属粘结层与 AT13 陶瓷绝缘层,喷涂工艺参数见表 1。喷涂过程中,保持喷枪与试样喷涂面垂直,以提高涂层的结合强度与粉体上粉率。首先在基体喷涂面沉积厚度为 $80\sim 120\text{ }\mu\text{m}$ 的 NiCrAlY 粘结层,而后在其表面制备厚度为 $250\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 的 AT13 陶瓷层,涂层试样标记为 AT13 涂层。

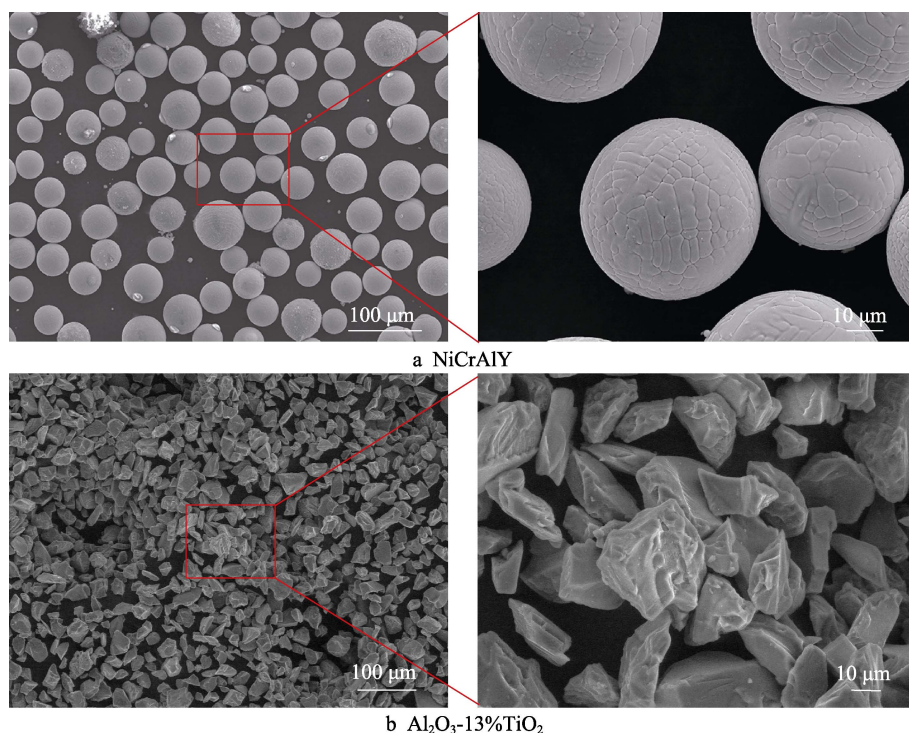


图 1 喷涂粉体的微观形貌

Fig.1 Morphologies of feedstock powders

表 1 喷涂工艺参数
Tab.1 Spraying process parameters

Sample	Current/A	Voltage/V	Spray distance/mm	$q_v(\text{Ar})/(\text{L}\cdot\text{h}^{-1})$	$P(\text{Ar})/\text{MPa}$	$q_v(\text{N}_2)/(\text{L}\cdot\text{h}^{-1})$	Powder wheel speed/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
NiCrAlY	470	60	150	80	0.8	150	10
AT13	550	65	90	80	0.8	200	10

1.3 封孔处理

待 AT13 涂层试样表面温度降至 30~40 ℃, 将适量 HKN-2 无机硅树脂封孔剂均匀涂刷于涂层试样表面, 静置约 30 min, 使其充分渗透。然后将试样转入 140~150 ℃ 的烘箱内, 保温约 30 min, 使封孔剂充分固化。H70 铜合金表面制备的 AT13 涂层封孔后, 标记为 H-AT13-HS, TC4 钛合金表面制备的 AT13 涂层封孔后, 标记为 T-AT13-HS。

1.4 表征及性能测试

采用 SmartLab-9 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对粉体及涂层的物相组成进行分析, 扫描范围为 10°~90°。利用 JSM-7800F 扫描电镜 (SEM) 及配套的能谱仪

(EDS) 对试样涂层表面及截面的形貌与化学成分进行观察和分析。参照 GB/T 8642—2002, 利用 GDL-100 kN 型万能电子拉伸试验机测试涂层试样的结合强度。采用普林斯顿 Parstat 2273 型电化学工作站测试试样动电位极化曲线和电化学阻抗 (EIS), 每个试样都准备了 3 个平行样。其中, 试样作为工作电极, 铂电极作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极。使用 CST508 型多通道电偶腐蚀测量仪对电偶对的电偶腐蚀进行监测 (如图 2 所示)。其中, 电偶对分别为 TC4/H70 和 T-AT13-HS/H-AT13-HS, 参比电极为饱和甘汞电极, 试验介质为 3.5% NaCl, 试验时间为 15 d, 试验温度为 (35±2) ℃, 约为海水平均温度 (17.4 ℃) 的 2 倍。试验中, 记录电偶电位和电偶电流密度。试验结束后, 观察试样腐蚀与涂层的完整情况。

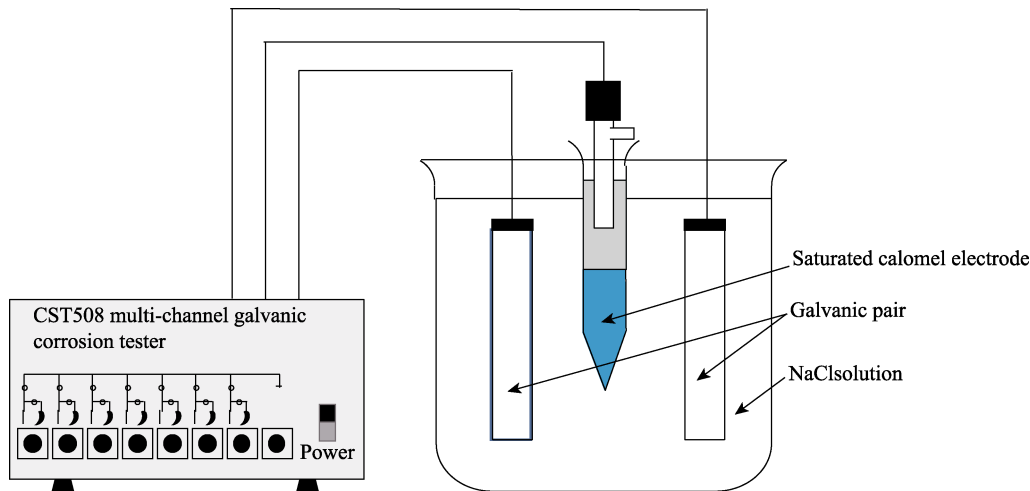


图 2 电偶腐蚀示意图
Fig.2 Schematic diagram of galvanic corrosion

2 结果分析

2.1 粉体及涂层物相

AT13 粉体、AT13 涂层和 H-AT13-HS 涂层的 X 射线衍射谱图如图 3 所示。通过与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-0173) 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 50-741) 的 XRD 标准卡片比对, AT13 粉体主要是稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。等离子喷涂沉积的 AT13 涂层则由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两相组成, 其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰更强, 表明 AT13 涂层以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相主要是由于熔融态 Al_2O_3 冷却过程中先形成临界形核自由能较低的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而熔融态 Al_2O_3 沉积到粘结层表面后以约 100 ℃/s 的速度急冷, 导致 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 无法转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而以亚

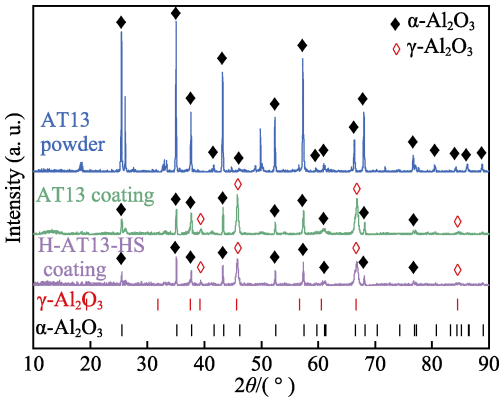


图 3 AT13 粉体、AT13 涂层及 H-AT13-HS 的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of AT13 powder, AT13 coating and AT13-HS

稳态 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相留存于涂层中^[18]。AT13 涂层中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 主要来源于少量未熔 AT13 粉体和持续喷涂导致涂层表面局部温度较高而引起部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[19]。H-AT13-HS 封孔涂层试样的 XRD 图谱与 AT13 涂层基本一致,只是特征峰强度略有减弱。此外,所有样品中均未检测到 TiO_2 相的特征峰,这可能是由于 Al_2O_3 抑制了 TiO_2 的晶化,使得涂层中晶化的 TiO_2 含量过低而无法检测到^[20-21]。

2.2 粉体形貌

AT13 涂层表面形貌和对应的元素分布如图 4 所示。AT13 涂层试样外观呈蓝黑色,表面平整,无宏观裂纹(见图 4a); AT13 涂层微观形貌为典型的薄片堆叠状结构,涂层中存在少量未熔粉体颗粒和微孔、微裂纹等缺陷(见图 4b、c)。粉体加热过程中,由

于 AT13 粉体在等离子焰流中的受热位置和时间存在差异,导致少量粉体未充分熔化而沉积在涂层表面(见图 4b)。此外,由于熔融颗粒碰撞产生的溅射、熔滴铺展及凝固过程中,卷吸气体的排出、片层间和未熔颗粒间以及片层与未熔颗粒间搭接不充分等因素,导致涂层中存在少量微孔(见图 4b 黄色箭头)。铺展熔滴冷却凝固期间,因存在垂直于沉积面的温度梯度,使得延展性差的 AT13 陶瓷在固化中产生了微裂纹(见图 4c 蓝绿色箭头)。涂层中的微孔与微裂纹等缺陷可能会降低其在高盐、高湿、高温环境下的绝缘性能。图 4b 对应的元素分布如图 4d—f 所示,可见涂层表面由 Al、Ti、O 元素组成,Al 与 Ti 元素呈非均匀分布。

AT13 涂层的截面微观形貌及对应的元素分布如图 5 所示,对应的 AT13 陶瓷层孔隙分布如图 6 所示。

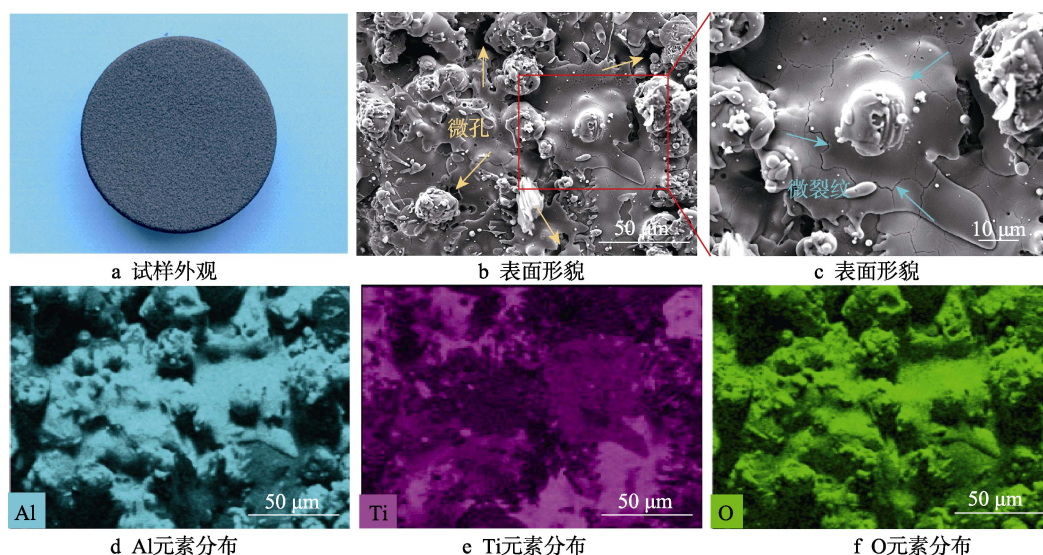


图4 AT13 涂层的表面形貌及元素分布

Fig.4 Morphologies of AT13 coating and corresponding elemental distributions: a) photography; b) surface morphology; c) surface morphology; d) distribution of Al; e) Distribution of Ti; f) Distribution of O

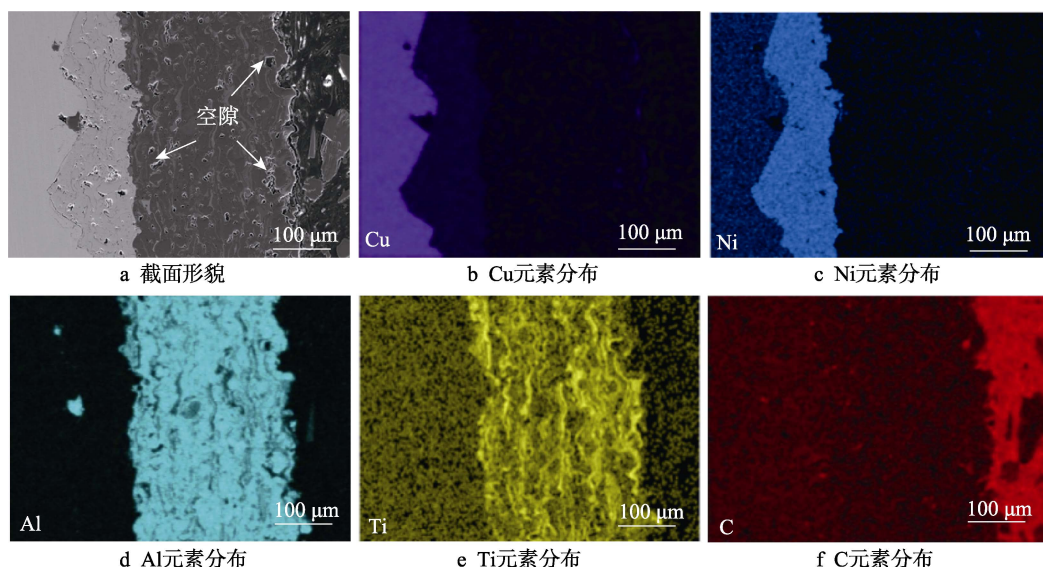


图5 AT13 涂层的截面形貌及元素分布

Fig.5 Cross-section micrographs of AT13 coating (a) and corresponding elemental distributions (b-f)

图 5a 中, 从左到右依次是 H70 基体、NiCrAlY 粘结层、AT13 陶瓷层以及镶嵌树脂, 其中粘结层厚度为 80~120 μm , 陶瓷层厚度为 260~300 μm 。基体与粘结层间、粘结层与陶瓷层间以凹凸结构互相嵌合, 粘结牢固。经测量, 3 件涂层试样的结合强度分别为 27.4、24.6、25.1 MPa, 均值为 25.7 MPa, 破坏形式均为基体与粘结层界面破坏。图 5a 对应的元素分布如图 5b—f 所示, 通过能谱分析可以确定, AT13 陶瓷层中深灰色部分的成分为 Al_2O_3 (见图 5d), 浅灰色长条部分的成分为 TiO_2 (见图 5e)。经充分溶化且硬度相对较低的 TiO_2 呈薄片状不均匀地分布在 Al_2O_3 中, 起到提高涂层致密度和增韧等作用^[15]。此外, 涂层中存在少量因层片搭接不完全、未熔颗粒磨抛脱落等因素形成的孔隙, 采用 Image J 图像分析软件计算出此处 AT13 陶瓷层的孔隙率约为 5.32% (见图 6a), 孔隙的面积主要集中在 0~1 μm^2 (见图 6b)^[22]。

H-AT13-HS 试样的表面形貌如图 7 所示, 用于观察封孔层状态及涂层封孔效果。H-AT13-HS 试样表面呈亮黑色 (见图 7a)。观察 H-AT13-HS 试样表面封孔层微观形貌可见, 封孔剂均匀完整地覆盖在 AT13 陶瓷层表面, 陶瓷层表面的孔隙与裂纹几乎被全封闭 (见图 7b)。进一步放大观察可以发现, 封孔层表面呈褶皱状, 表面无孔隙、裂纹等缺陷 (见图 7c), 在 AT13 陶瓷层表面形成一道致密的防护屏障。

为了确定封孔剂的渗透与封孔情况, 对 H-AT13-

HS 试样的截面微观形貌、元素分布进行了表征 (见图 8)。图 8a 中, 从左到右分别是 NiCrAlY 粘结层、AT13 陶瓷层、封孔层以及镶嵌树脂, 其中 AT13 表层与封孔层底层相互啮合, 两者粘结牢固。结合封孔层中 Si 元素在 AT13 陶瓷层中的分布 (见图 8e) 可知, 陶瓷表层的微孔与微裂纹等缺陷被充分填充, 同时在陶瓷表层形成厚度为 20~40 μm 的致密阻挡层, 封孔剂封孔效果良好, 可有效阻断腐蚀与导电介质渗入涂层的通道, 有利于提高涂层绝缘性和耐腐蚀性。

2.3 腐蚀分析

H70 铜合金基体、AT13 涂层和 H-AT13-HS 涂层在 3.5%NaCl 中的动电位极化曲线如图 9 所示, 拟合的结果见表 2。可以发现, H70 基体的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 (-0.44 ± 0.06) V 和 $(4.6 \pm 0.63) \times 10^{-5}$ A/cm²。在 H70 基体表面制备 AT13 涂层后, 由于涂层不导电, 化学稳定性高, 减少了基体与腐蚀介质的接触面积, 使得其腐蚀电位正移。然而结合等离子喷涂制备涂层的工艺特点和 SEM (图 4、5) 结果, AT13 涂层中存在贯穿的孔隙和微裂纹, 随着溶液的渗入并接触到喷砂处理的基体, 由于基体表面氧化物被去除, 导致其耐蚀性变差, 因此腐蚀电流密度增大至 $(7.0 \pm 0.20) \times 10^{-5}$ A/cm²^[23-25]。封孔处理后的 H-AT13-HS 涂层试样的腐蚀电位最正, 且展现了最低的腐蚀电流密度, 仅为 $(1.0 \pm 0.16) \times 10^{-9}$ A/cm², 相比于

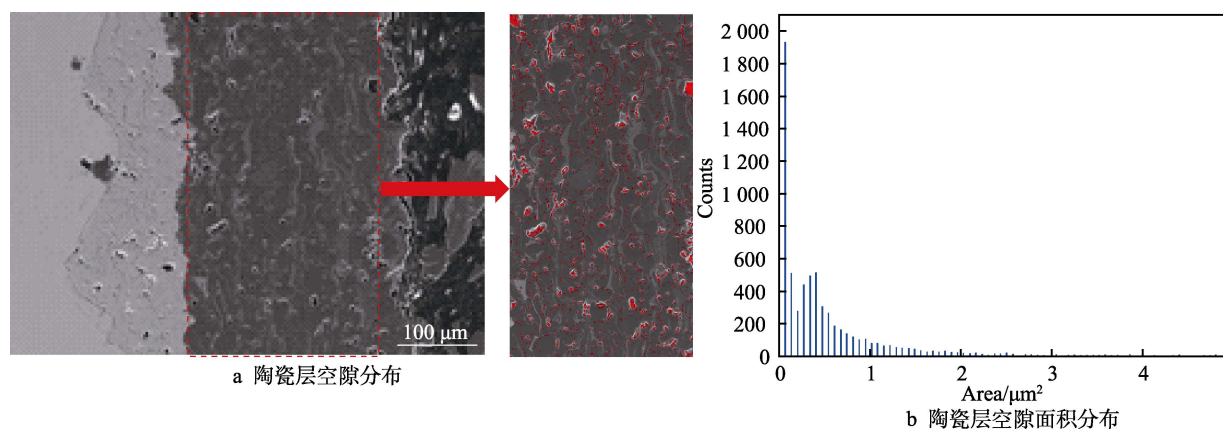


图 6 AT13 陶瓷层孔隙分布
Fig.6 Pore distribution of AT13 ceramic layer (a) and area distribution (b) of pores

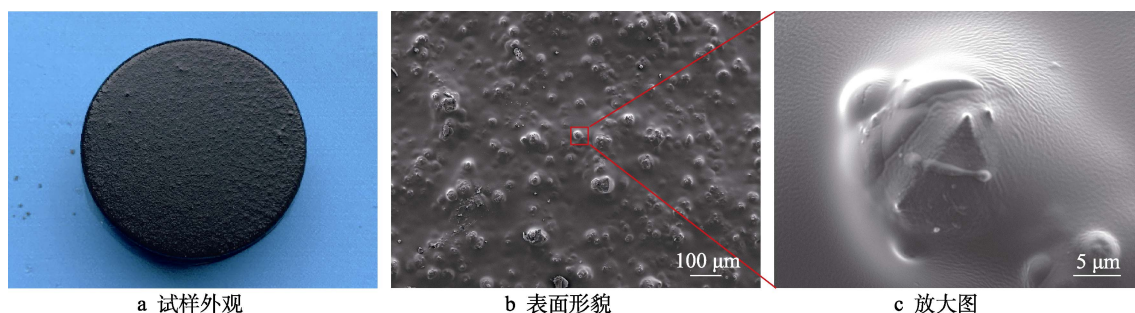


图 7 H-AT13-HS 涂层的表面形貌
Fig.7 Surface morphologies of H-AT13-HS coating: a) photography; b) surface morphology; c) enlarged view

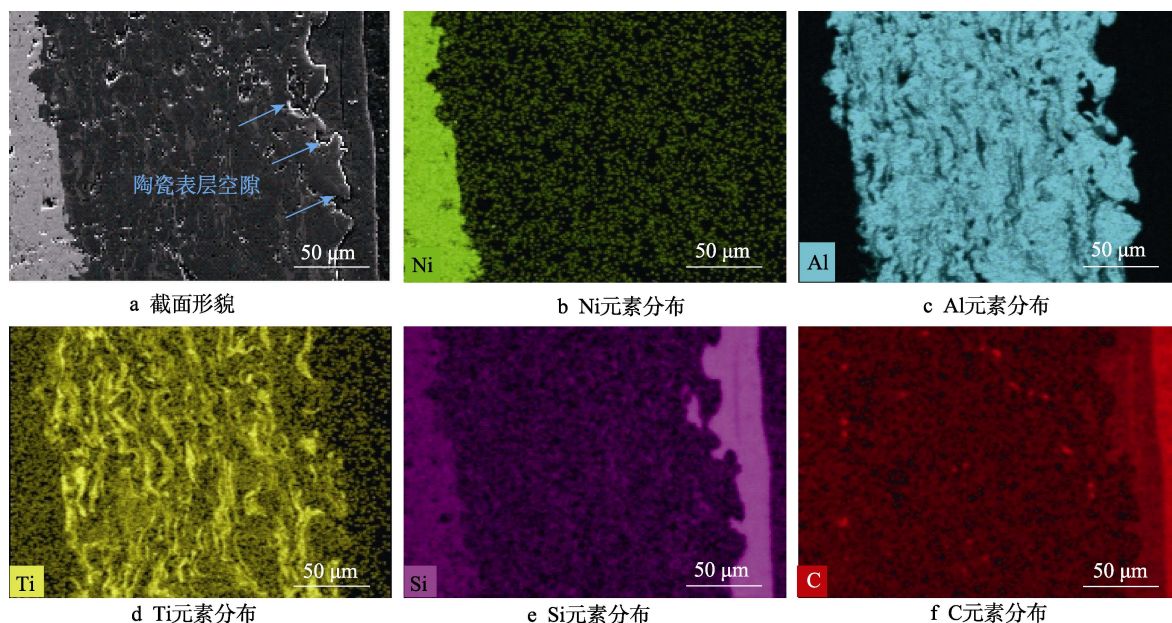


图8 H-AT13-HS 涂层的截面形貌及元素分布

Fig.8 Cross-section micrographs of H-AT13-HS coating (a) and corresponding elemental distributions (b-f)

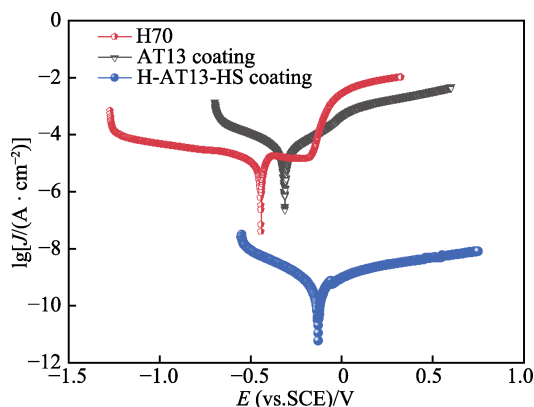


图9 H70 基体、AT13 涂层和 H-AT13-HS 涂层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的动电位扫描图

Fig.9 Potentiodynamic polarization measured in a 3.5wt.% NaCl solution of H70 copper alloy, AT13 coating and H-AT13-HS coating

表2 样品在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab.2 Corrosion potential and current density of all samples immersing in 3.5 wt.% NaCl solution

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
H70	-0.44 ± 0.06	$(4.6 \pm 0.63) \times 10^{-5}$
AT13 coating	-0.31 ± 0.03	$(7.0 \pm 0.20) \times 10^{-5}$
H-AT13-HS coating	-0.13 ± 0.04	$(1.0 \pm 0.16) \times 10^{-9}$

H70 基体和 AT13 涂层试样减小了 4 个数量级, 表明封孔处理后的 H-AT13-HS 涂层试样的耐蚀性显著增强。结合 SEM 结果可知, H-AT13-HS 样品中陶瓷表层的孔洞与裂纹等缺陷被封孔剂充分填充, 同时在陶瓷表层形成了一定厚度的致密阻挡层, 有效阻隔了 NaCl 腐蚀介质的渗入, 因此 H-AT13-HS 耐蚀性显著

改善。

H70 基体、AT13 涂层和 H-AT13-HS 涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 曲线和 Bode 图如图 10 所示。Nyquist 曲线容抗弧半径越大, 涂层的电荷转移电阻越大, 涂层的耐蚀性越好^[26]。对比图 10 a—c 可知, AT13 涂层的容抗弧半径最小, 表明其耐蚀性最差。这主要是由于 NaCl 溶液沿 AT13 涂层中贯穿的孔隙和微裂纹等缺陷渗入并接触到表面氧化物因喷砂处理而去除的基体, 使得电荷转移电阻减小^[23]。H-AT13-HS 涂层容抗弧半径最大, 电荷转移电阻最高, 耐蚀性最优, 表明 AT13 陶瓷表层缺陷被有效填补。此外, Bode 图低频区的模值大小同样能够反映涂层总的阻抗性能, 阻抗模值越大, 耐蚀性能越好^[27]。从 3 种试样的 Bode 图 (图 10 d) 可以看出, H70 基体、AT13 涂层和 H-AT13-HS 试样的低频 0.01 Hz 阻抗模值分别为 3.60×10^3 、 1.21×10^3 、 $5.92 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。可见 AT13 涂层试样的耐蚀性最差, 而 H-AT13-HS 涂层试样最优, 这一结果与动电位极化曲线和 Nyquist 曲线结果一致。由图 10e 可见, 不同试样均呈现 2 个容抗弧, 且封孔处理后的 H-AT13-HS 试样相位角最大值最大, 同样表明其保护作用最优。

为进一步研究不同试样在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀防护机理, 采用图 11 中的等效电路分别对 H70 基体、AT13 和 H-AT13-HS 试样的电化学阻抗谱进行拟合, 拟合结果见表 3。其中, R_s 表示溶液电阻, R_{out} 表示孔隙溶液电阻, R_{in} 表示基底与涂层界面的电荷转移电阻, CPE_{out} 表示涂层电容, CPE_{in} 表示界面层电容, α 表示电容相关性, 其值越接近 1, 代表 CPE 与电容 C 的相关程度越高^[28]。 CPE_{out} 和 R_{out} 构成的电路表示溶液和表层涂层的界面, R_{out} 值越大, 溶液

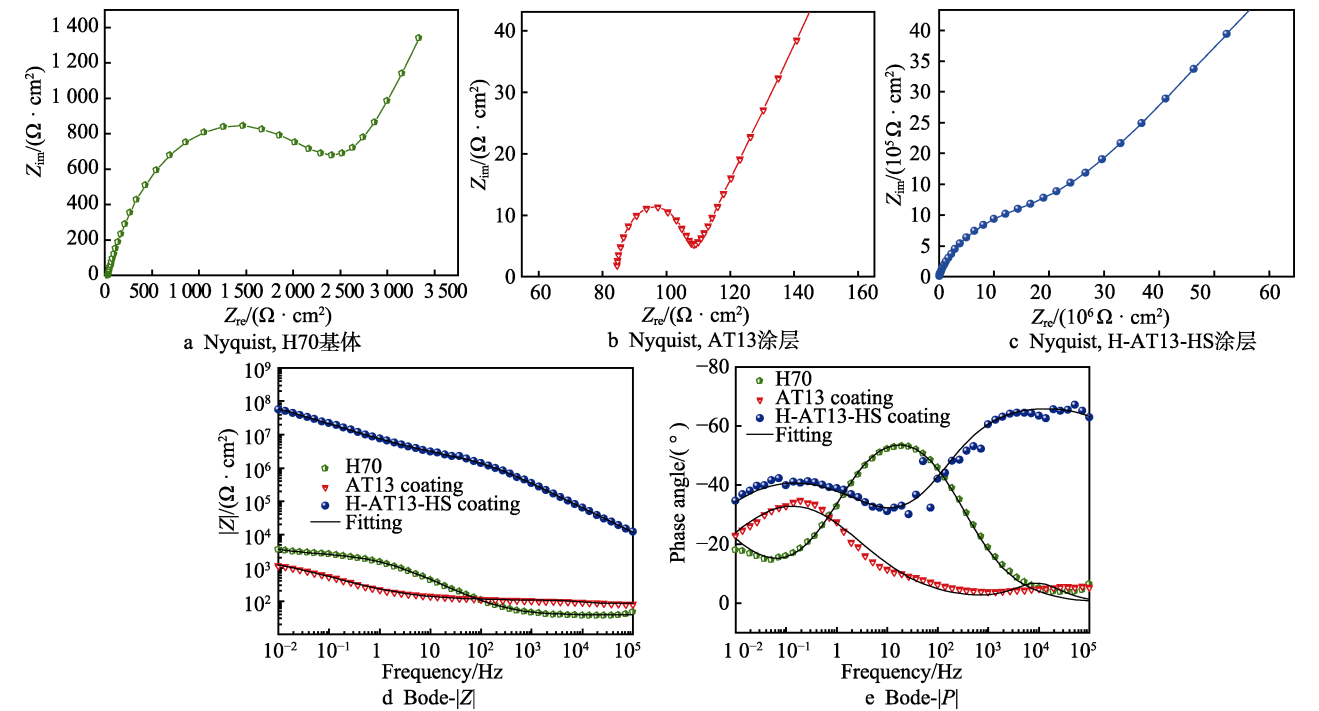


图 10 试样在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图及拟合结果
Fig.10 EIS and fitted results for different samples in 3.5% NaCl aqueous solution: a) Nyquist diagram of H70 matrix; b) Nyquist diagram of AT13 coating; c) Nyquist diagram of H-AT13-HS coating; d) Bode-|Z|; e) Bode-|P|

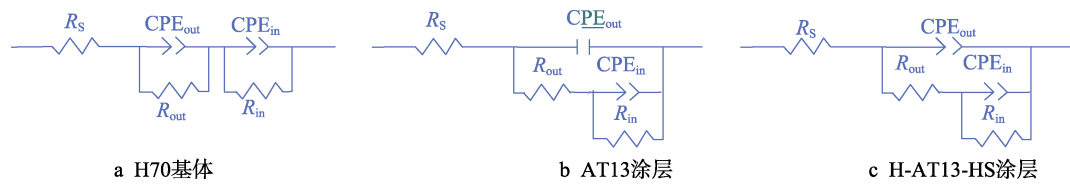


图 11 3 种试样在 3.5 %NaCl 溶液中的等效电路
Fig.11 Equivalent circuits of 3 samples in 3.5 %NaCl solution: a) H70; b) AT13 coating; c) H-AT13-HS coating

进入涂层表层孔隙的阻力越大^[29]。从表 3 中可以看出, AT13 涂层因孔洞、微裂纹等缺陷存在, 抗电解质渗透的能力差, 导致 Cl⁻ 富集于缺陷中, 因此 R_{out} 值最低。采用封孔剂处理后的 H-AT13-HS 涂层试样, 由于表层缺陷被充分填充, 抗电解质渗透的能力显著增强, 使得 R_{out} 远远大于另外 2 种试样。基底与涂层的界面层是腐蚀介质与基体间的最后屏障, 因此 R_{in} 与涂层的综合耐蚀性密切相关, R_{in} 越大, 试样的耐蚀性越好。H-AT13-HS 涂层的 R_{in} 值为 $1.9 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 其数值相较于 H70 基体和 AT13 涂层提高了 5 个数量级, 表明 H-AT13-HS 涂层具有最优的耐蚀性。此外, R_{in} 值越大, 电子传输的阻力也越大, 涂层绝缘性越好, 更有利于降低异种金属间的电偶腐蚀作用, 可见

H-AT13-HS 涂层还具有优异的电偶腐蚀防护作用^[30]。针对异种金属海水管路在高盐、高湿环境的电偶腐蚀与防护问题, 研究了 TC4/H70 电偶对和 T-AT13-HS/H-AT13-HS 电偶对在 3.5% NaCl 溶液中的电偶腐蚀行为。电偶对的电偶电位和电偶电流密度随时间的变化趋势如图 12 所示。TC4/H70 电偶对的初始电偶电位约为 204 mV, 随着试验时间的延长呈缓慢上升趋势, 15 d 时电偶电位升至约 257 mV (见图 12 a)。T-AT13-HS/H-AT13-HS 电偶对的电偶电位远低于 TC4/H70 电偶, 并且较为稳定, 15 d 时仅为 1 mV。TC4/H70 电偶对的电偶电流密度随时间呈逐渐减小的趋势, 试验 11 d 时, 电偶电流密度减至最小, 并趋于稳定, 约为 $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 电偶电流密度呈下降趋势

表 3 EIS 拟合参数
Tab.3 Fitted parameters for EIS

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{out}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	α_{out}	$R_{out}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{in}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	α_{in}	$R_{in}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	χ^2
H70	37.66	1.1×10^{-4}	0.74	2192	2.4×10^{-3}	0.59	5095	5.9×10^{-3}
AT13 coating	84.51	8.2×10^{-7}	1	22.12	2.3×10^{-3}	0.55	2152	6.1×10^{-3}
H-AT13-HS coating	52.34	3.7×10^{-7}	0.76	2.3×10^6	5.7×10^{-8}	0.53	1.9×10^8	3.1×10^{-3}

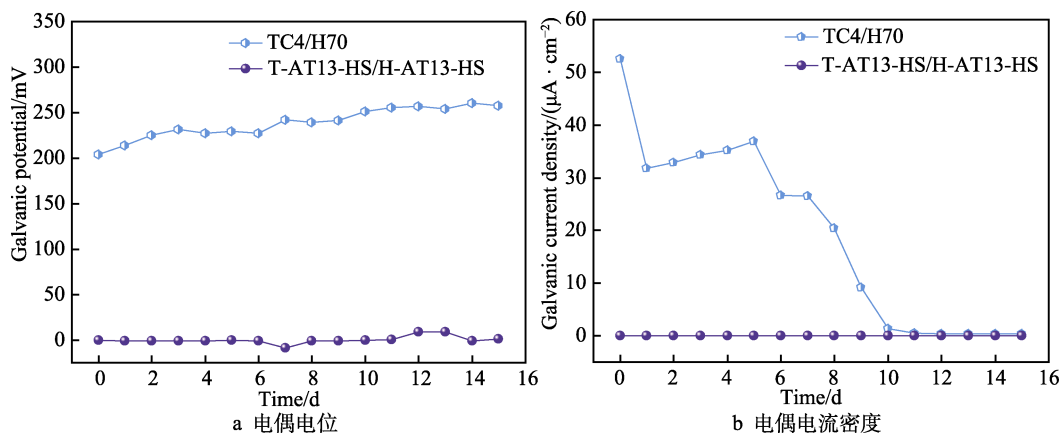


图12 TC4、H70、T-AT13-HS 和 H-AT13-HS 样品的电偶电位、电偶电流密度
Fig.12 Galvanic potential (a) and galvanic current density (b) of TC4, H70, T-AT13-HS and H-AT13-HS

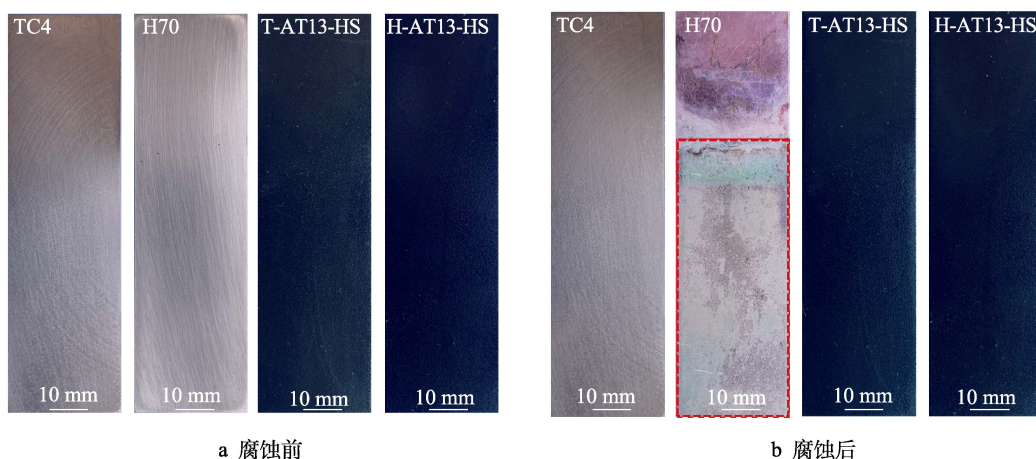


图13 电偶腐蚀前后外观
Fig.13 Photographs before and after galvanic corrosion.

可能与 H70 表面腐蚀产物膜的生成有关 (见图 13)。T-AT13-HS/H-AT13-HS 电偶对的电偶电流密度小且稳定, 约为 $0.002 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 较 TC4/H70 的电偶对稳定后的电偶电流密度低 2 个数量级, 电偶腐蚀 15 d 后, 涂层完整, 且表面无腐蚀产物, 可见封孔后的 AT13 涂层可显著降低异种金属间的电偶腐蚀作用。结合 SEM 和 EIS 表征可知, 封孔处理后的 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的表层致密且具有较大电阻, 几乎阻隔了异种金属间的电子传输, 使得异种金属间的电偶电池作用极其微弱, 因此 H-AT13-HS 样品具有优异的耐电偶腐蚀性能。

3 结论

1) 采用等离子喷涂在 H70 铜合金基体表面制备的 AT13 涂层结合强度约为 25.7 MPa, 陶瓷层孔隙率约为 5.32%。经封孔处理后, AT13 陶瓷表层缺陷被封孔剂充分填充, 同时在陶瓷表层形成厚度约为 $20 \mu\text{m}$ ~ $40 \mu\text{m}$ 的致密阻挡层, 可有效阻隔腐蚀与导电介质渗入。

2) 耐蚀性由强到弱的顺序为: H-AT13-HS 涂层>H70 铜合金基体>AT13 涂层。AT13 涂层耐蚀性较差主要归结于陶瓷中孔隙、微裂纹等缺陷。H-AT13-HS 涂层优异的耐蚀性主要是由于陶瓷表层的孔洞与裂纹等缺陷被封孔剂充分填充, 同时在陶瓷表层形成了一定厚度的致密阻挡层, 有效阻隔了腐蚀介质的渗入。

3) TC4/H70 电偶对电偶腐蚀 15 d 后, H70 表面发生腐蚀, 电偶电流密度随基体表面腐蚀产物的生成而减小。T-AT13-HS/H-AT13-HS 电偶对电偶腐蚀 15 d 后, 涂层完整, 且表面无腐蚀产物, 电偶电流密度远小于 TC4/H70 电偶对, 具有优异的电偶腐蚀防护效果。这主要得益于封孔后的 AT13 涂层的高电阻和表层高致密性几乎阻隔了异种金属间的电子传输, 使得异种金属间的电偶电池作用极其微弱。

参考文献:

- [1] 田志定, 武兴伟. 舰船海水管系电偶腐蚀及其防护措施[J]. 船舶, 2012, 23(5): 52-56.
TIAN Zhi-ding, WU Xing-wei. Galvanic Couple Corrosion

- and Countermeasures for Sea Water Piping[J]. Ship & Boat, 2012, 23(5): 52-56.
- [2] 钱江, 赵满, 姜祎. 钛合金海水管路上舰应用影响与关键技术问题[J]. 舰船科学技术, 2019, 41(9): 55-60.
QIAN Jiang, ZHAO Man, JIANG Yi. Application Influence and Key Technology Problems of Titanium Seawater Pipelines Used on Navy Ships[J]. Ship Science and Technology, 2019, 41(9): 55-60.
- [3] 张天宇, 何宇廷, 张腾, 等. 异种结构材料电偶腐蚀及防护技术的研究现状及发展方向[J]. 装备环境工程, 2020, 17(5): 40-46.
ZHANG Tian-yu, HE Yu-ting, ZHANG Teng, et al. Research Status and Development Direction of Galvanic Corrosion and Protection Technology for Heterogeneous Structural Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(5): 40-46.
- [4] 刘华剑, 邓春龙, 王佳, 等. 海洋环境中电偶腐蚀研究进展[J]. 装备环境工程, 2011, 8(2): 58-61.
LIU Hua-jian, DENG Chun-long, WANG Jia, et al. Research Progress of Galvanic Corrosion in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(2): 58-61.
- [5] 单世超, 胡晓明, 刘吉飞, 等. 海洋油气平台管道异种金属法兰连接电偶腐蚀控制措施探讨[J]. 石油工程建设, 2017, 43(2): 66-70.
SHAN Shi-chao, HU Xiao-ming, LIU Ji-fei, et al. Discussion for Control Measures of Galvanic Corrosion between Dissimilar Metal Piping Flanges of Offshore Oil and Gas Platforms[J]. Petroleum Engineering Construction, 2017, 43(2): 66-70.
- [6] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(第三版)[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(3): 165.
CAO Chu-nan. Principles of Corrosion Electrochemistry (3rd Edition)[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(3): 165.
- [7] 孙宝库, 李宁, 杜敏, 等. B10铜镍合金与Tup紫铜的电偶腐蚀及电绝缘[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(7): 544-547.
SUN Bao-ku, LI Ning, DU Min, et al. Galvanic Corrosion and Electric Insulation between Cu-Ni Alloy B10 and Tup Copper[J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(7): 544-547.
- [8] 金蓓, 沈伟杰. 舰船海水管系电绝缘技术[J]. 机电设备, 2006, 23(5): 72-74.
JIN Bei, SHEN Wei-jie. Electrical Insulative Technology of Seawater Pipe System on Vessels[J]. Mechanical and Electrical Equipment, 2006, 23(5): 72-74.
- [9] 路广明, 刘宏伟, 乌日开西·艾依提. 等离子喷涂氧化铝复合涂层的研究进展[J]. 热加工工艺, 2018, 47(6): 5-8.
LU Guang-ming, LIU Hong-wei, WURIKAIXI Aiyiti. Research Progress of Alumina Composite Coatings Prepared by Plasma Spraying[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(6): 5-8.
- [10] MALANG S, BORGSTEDT H U, FARNUM E H, et al. Development of Insulating Coatings for Liquid Metal Blankets[J]. Fusion Engineering and Design, 1995, 27: 570-586.
- [11] 林新华, 周霞明, 黄静琪, 等. 等离子喷涂超细氧化铝-3wt%氧化钛涂层的电学性能研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 623-628.
LIN Xin-hua, ZHOU Xia-ming, HUANG Jing-qi, et al. Electrical Properties of Nanostructured Al_2O_3 -3wt% TiO_2 Coating Deposited by Plasma Spraying[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(3): 623-628.
- [12] 王超, 陈小明, 宋仁国. 纳米 TiO_2 含量对等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 涂层耐磨性的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(10): 192-196.
WANG Chao, CHEN Xiao-ming, SONG Ren-guo. Effect of Nano- TiO_2 Content on Wear Resistance of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2018, 43(10): 192-196.
- [13] VICENT M, BANNIER E, BENAVENTE R, et al. Influence of the Feedstock Characteristics on the Microstructure and Properties of Al_2O_3 - TiO_2 Plasma-Sprayed Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220: 74-79.
- [14] WAHAB J A, GHAZALI M J, SAJURI Z, et al. Effects of Micro-Grooves on Tribological Behaviour of Plasma-Sprayed Alumina-13%titania Coatings[J]. Ceramics International, 2017, 43(8): 6410-6416.
- [15] 杨焜, 牛少鹏, 邓春明, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层结构及加载绝缘性能[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 63-72.
YANG Kun, NIU Shao-peng, DENG Chun-ming, et al. Microstructure and Load-Insulation Performance of Plasma-Sprayed Al_2O_3 -3% TiO_2 Coating[J]. Surface Technology, 2020, 49(8): 63-72.
- [16] 胡裕龙, 艾建阳, 卜世超. 氧化铝复合陶瓷涂层电绝缘处理对 10CrNiCu-B10 电偶对腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(1): 150-160.
HU Yu-long, AI Jian-yang, BU Shi-chao. Effect of Electrical Insulating Treatment with Alumina Composite Ceramic Coating on Galvanic Corrosion Behavior of 10CrNiCu-B10 Couple[J]. Surface Technology, 2022, 51(1): 150-160.
- [17] BANNIER E, VICENT M, RAYÓN E, et al. Effect of TiO_2 Addition on the Microstructure and Nanomechanical Properties of Al_2O_3 Suspension Plasma Sprayed Coatings[J]. Applied Surface Science, 2014, 316: 141-146.
- [18] 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, 43(17): 15392-15401.
- [19] 张斌, 张向军, 林丽, 等. 超音速等离子喷涂 Al_2O_3 涂层的绝缘性能[J]. 材料保护, 2019, 52(9): 83-87.
ZHANG Bin, ZHANG Xiang-jun, LIN Li, et al. Insulation Performance of Al_2O_3 Coating Deposited by Supersonic Plasma Spraying[J]. Materials Protection, 2019, 52(9): 83-87.