

压力辅助固态成形法制备钢板表面铝涂层

赵雪妮, 尹琴月, 赵振洋, 刘家豪, 王朋义, 王贤贤

(陕西科技大学 机电工程学院, 西安 710021)

摘要: **目的** 获得厚度可控的 Fe-Al 合金层, 提高 Q235 钢板的耐腐蚀性能和成形加工性能。**方法** 通过创新涂层制备方法, 以 Q235 为基体金属, 以铝箔为镀层金属, 采用压力辅助固态成形法在 Q235 钢板表面制备耐腐蚀铝涂层 (Alp/Q235)。通过三点弯曲实验研究 Alp/Q235 的成形性能, 通过全浸泡腐蚀失重实验、电化学实验分析研究 Alp/Q235 的腐蚀性能, 利用扫描电子显微镜及其附带的能谱仪对铝涂层弯曲变形后的显微结构、微观组织和元素组成进行表征。探讨压力辅助固态成形铝涂层对基体的保护行为, 并阐明铝涂层的腐蚀防护机理。**结果** 在采用压力辅助固态成形法制备的铝涂层钢板中, 铝箔与 Q235 基体实现了冶金结合, 生成了厚度大约为 44 μm 的 Fe-Al 合金层, 合金层主要由“颗粒状”的 FeAl_3 和“锯齿状”的 Fe_2Al_5 相层组成。通过三点弯曲试验测得 Alp/Q235 的弯曲强度为 255 MPa, 与 Q235 相比, 提高了 11.8%。在 NaCl (质量分数为 3.5%) 溶液中全浸泡腐蚀 25 d 后, Alp/Q235 的平均静态腐蚀速率为 0.21 $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$, 约为 Q235 的 1/10。在 NaCl (质量分数为 3.5%) 溶液中浸泡, 并进行电化学实验, 测得 Alp/Q235 的电流密度 J_{corr} 为 1.583 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 约为 Q235 的 1/27。**结论** 采用压力辅助固态成形法制备的 Alp/Q235, 获得了厚度可控的 Fe-Al 合金层, 有效提高了其耐腐蚀性能和成形加工性能。

关键词: 铝涂层; 成形加工性能; 压力辅助固态成形; 冶金结合; 静态腐蚀速率; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)06-0296-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.026

Preparation of Aluminum Coating on Steel Plate by Pressure-assisted Solid State Forming

ZHAO Xue-ni, YIN Qin-yue, ZHAO Zhen-yang, LIU Jia-hao, WANG Peng-yi, WANG Xian-xian

(College of Mechanical & Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare aluminum coating on Q235 steel plate by pressure-assisted solid state forming, which is an innovative coating preparation method, and can improve its corrosion resistance and formability without damaging the properties of the matrix material. The corrosion resistance and formability of aluminum coated Q235 (Alp/Q235) steel plate are studied.

收稿日期: 2022-04-26; 修订日期: 2022-09-30

Received: 2022-04-26; Revised: 2022-09-30

基金项目: 陕西省重点研发计划 (2018GY-168); 陕西高校青年创新团队建设项目 (2019); 陕西省教育厅青年创新团队建设科研计划 (21JJP018)

Fund: Key Research and Development Program of Shaanxi Province (2018-GY618); Youth Innovation Team of Shaanxi Universities (2019); Science Research Plan Program of Youth Innovation Team Construction of Education Department of Shaanxi Province (21JJP018)

作者简介: 赵雪妮 (1974—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为多层金属复合板材制备及变形, 金属板材表面防腐涂层, 生物材料及涂层。

Biography: ZHAO Xue-ni (1974-), Female, Doctor, Professor, Research focus: preparation and deformation of multi-layer metal sheet, corrosion-resistance coating on metal sheet, biomaterials and coating.

引文格式: 赵雪妮, 尹琴月, 赵振洋, 等. 压力辅助固态成形法制备钢板表面铝涂层[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 296-306.

ZHAO Xue-ni, YIN Qin-yue, ZHAO Zhen-yang, et al. Preparation of Aluminum Coating on Steel Plate by Pressure-assisted Solid State Forming [J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 296-306.

A Q235 steel plate and an aluminum foil were sanded and polished and then cleaned and dried. An aluminum foil with a thickness of 100 μm and a Q235 steel with a thickness of 1 mm were stacked and pressed in a mold for 1 h. The pre-pressed aluminum foil and Q235 steel were sintered in a hot pressing sintering furnace under a vacuum of 10 MPa, a temperature of 630 $^{\circ}\text{C}$ and a pressure of 30 MPa. The surface morphology, cross-section morphology and element composition of the samples were observed and analyzed by super depth of field three-dimensional microscope, electron scanning microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The phase structure of the coating was characterized by X-Ray diffraction (XRD). The formability and corrosion resistance of the aluminum coated Q235 steel plate were tested by three-point bending test, full immersion test and electrochemical test, and the corrosion protection mechanism of Al_P/Q235 was clarified.

The thickness of Fe-Al alloy layer was uniform and about 44 μm . The Fe-Al alloy layer was composed of "granular" FeAl₃ phase layer and "serrated" Fe₂Al₅ phase layer. In the Al-Fe alloy layer, the Fe₂Al₅ phase accounted for the main component, and the FeAl₃ phase accounted for only a small part of the intermetallic compound. The bending strength of Al_P/Q235 was 255 MPa, which was 11.8% higher than that of Q235. The results of full immersion test showed that the static corrosion rate of Al_P/Q235 was 0.21 mg/(dm²·d), which was about 1/10 of Q235. The open circuit potential test results showed that the E_{ocp} value of Q235 decreased from -0.5 V to -0.7 V. The E_{ocp} of Al_P/Q235 was stable at -0.725 V. An oxide film was formed on the surface of aluminum coating. The polarization test results showed that the self-corrosion current densities of Q235 and Al_P/Q235 were 43.404 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 1.583 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectively. The polarization resistance was 642.3 Ω/cm^2 and 5214.6 Ω/cm^2 respectively. According to the fitted polarization curve, the self-corrosion potentials of Q235 and Al_P/Q235 were -0.73 V and -0.64 V respectively. The corrosion resistance of Al_P/Q235 was improved compared with that of Q235 steel. The corrosion process of Al_P/Q235 included charge transfer and diffusion process. Based on the results of the above research, the corrosion protection mechanism of Al_P/Q235 was elucidated. Aluminum coating mainly provided protection for low carbon steel through surface Al₂O₃ oxide layer, self-sealing of corrosion products, barrier of alloy layer and electrochemical protection of aluminum atoms.

The metallurgical bonding and Fe-Al alloy layer with controllable thickness are obtained in the Al_P/Q235 prepared by pressure-assisted solid state forming. The Al_P/Q235 improves the formability and corrosion resistance and can be used in the structural parts of buildings, bridges, ships and automobiles in corrosive environments.

KEY WORDS: aluminum coating; formability; pressure-assisted solid state forming; metallurgical bonding; static corrosion rate; corrosion resistance

钢材的力学性能优良,是现代工业中的重要材料^[1]。由于钢铁极易被腐蚀,易形成疏松多孔的腐蚀产物^[2],导致钢材失效,造成巨大的安全隐患和经济损失^[3-4],因此必须采取有效措施提高钢的耐腐蚀性能^[5]。表面工程技术是延长钢材使用寿命的一种重要手段^[6]。在近些年的钢材表面保护研究中发现,金属铝具有良好的耐腐蚀性能,常被用作钢材表面保护层^[7-9]。

常见的钢板表面铝涂层制备技术包括固态成形技术^[10]、热浸镀法^[11-13]、热喷涂法^[14-15]等。热浸镀法是铝涂层的制备方法之一,涂层由 Al 层(外层)和 Fe-Al 合金层(内层)组成,Fe-Al 合金层主要由 FeAl₃、Fe₂Al₅ 相等组成^[16-17],其中 η -Fe₂Al₅ 相为主要成分,呈锯齿状结构,生长速度较快,且较厚,与钢基体之间具有不规则的界面,为脆性相,其结构和厚度对铝涂层钢板的力学性能有着显著影响^[18]。热喷涂也是制备铝涂层的常见方法之一,它具有工序灵活、操作较少、恢复快速、制备时限较短等特点^[19-20]。在喷涂铝涂层时,喷涂的铝层由单独的铝颗粒构成,铝容易被氧化,使得颗粒之间的结合更易受阻,造成制备的铝涂层具有较高的孔隙率,并与基体的结合强

度不高^[21-22]。基于热浸镀法和热喷涂法的优缺点,近些年来国内外在生产与研究过程中常采用固态成形技术制备铝涂层。在生产与研究过程中发现,通过调节铝箔厚度,使得铁铝复合板具有良好的显微结构及变异性的潜力^[23]。当钢板与铝箔发生固态反应时,生成的金属间化合物层显著降低了 Al-Fe 复合材料的力学性能。在拉伸试验中,断裂主要发生在 Fe₂Al₅ 或 FeAl₃ 金属间化合物层^[24]。Liu 等^[25]采用压力辅助固态扩散结合技术,在 430 (Fe-Cr) 和 304 (Fe-Cr) 不锈钢基体上制备了 Fe-Al 基金属间化合物层,并与在纯铁上制备的铝化合物层进行比较。Al 与 Fe 基体之间发生相互扩散,在 Fe₄Al₁₃ 基体上生成了弥散分布的 Cr₂Al₁₃ 网状结构,具有很好的耐腐蚀性能。Springer 等^[26]研究了 Q235 与工业纯 Al (99.99%), Q235 与 Al-Si 合金 (Al-5wt.%Si) 之间,在 600 和 675 $^{\circ}\text{C}$ 条件下发生的固体/固态、固体/半固态和固体/液态扩散反应,以及生成金属间化合物的过程。结果表明,反应层的总厚度主要受到 Fe₂Al₅ 互相扩散的抛物线式生长的控制,在 16 h 后达到 36 μm ,反应层界面形状不规则,与 Al 之间的界面呈锯齿状,在靠近

钢基体一侧的合金层呈大尺度波浪状,存在反应时间过长及界面形状不规则等缺点。在该研究基础上采用固/固结合法制备 Al 涂层时,可向表面施加一定压力,在保证结构主要成分为 Fe_2Al_3 的同时,有效缩短了制备时间,优化了 Al-Fe 合金反应层的界面形状。

这里针对铝涂层钢板 Fe-Al 合金层厚度不可控、成形加工性能较差等问题,提出基于固态成形技术制备铝涂层钢板,通过工艺调整及创新涂层制备方法,采用压力辅助固态成形技术在 Q235 钢板表面制备铝涂层 ($\text{Al}_p/\text{Q235}$),在不影响耐腐蚀性能的前提下,制备合金层厚度可控的 $\text{Al}_p/\text{Q235}$,优化铝涂层的组织结构界面,提高铝涂层钢板的成形加工性能,有效缩短涂层的制备时长。采用三点弯曲实验研究 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 的成形性能,通过全浸泡实验和电化学实验研究 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 的腐蚀性能,并分析铝涂层的腐蚀防护机理。

1 实验

1.1 材料和方法

采用压力辅助固态成形技术在 Q235 钢表面制备铝涂层,流程如下。

1) 准备工作。将 Q235 钢切割成 $35\text{ mm}\times 35\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的方形板,将铝箔切割成 $34\text{ mm}\times 34\text{ mm}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 的方形箔。其中,铝箔的尺寸略小于 Q235 钢板的尺寸。因为铝的延展性能优异,因此在压力作用下会向外围扩展。

2) 表面处理。将切割好的 Q235 钢板依次用 400[#]、800[#]、1200[#]、2000[#] 的 SiC 砂纸打磨,用抛光布进行表面抛光至镜像状态。用 400[#] 砂纸将铝箔表面的氧化皮打磨去除。经打磨处理后,将样品依次用无水乙醇和蒸馏水超声清洗 10 min,然后快速干燥备用。

3) 预压。将干燥后的材料按 Al—Q235—Al 的顺序堆叠在一起,放入模具中,利用手动压力机在 60 MPa 压力下保压 1 h,保证各层紧密结合在一起,实现材料的预压。

4) 压力辅助固态成形。将预压后的材料放入石墨模具,在真空度为 10 MPa、温度为 630 °C、压力为 30 MPa 的热压烧结炉中进行压力辅助固态成形,保压时间为 30 min,获得样品 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 。

1.2 表征与性能测试

利用 SiC 砂纸 (400[#]、800[#]、1200[#]、2000[#]) 在 LAP-1X 高级金相磨抛机上对试样的切割断面进行打磨,无划痕后再用粒度为 W1.5 的金刚石抛光膏在抛光布上精磨至镜面。采用 DSX510 型超景深三维显微镜、Vega-3-SBH 型电子扫描显微镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS) 对试样的表面微观形貌、截面微观形貌及涂层厚度进行测试分析,并对涂层的元素组成进行测试和表征。

将 Q235 和 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 样品沿厚度方向切割 ($10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$),用于失重实验和电化学测试。在失重实验中,样品数量为 5 个,将 Q235、 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 试样浸入 NaCl (质量分数均为 3.5%) 溶液中,每隔 5 d 更换 NaCl 溶液。在开始腐蚀后的第 25 天取出试样,用去离子水超声清洗 20 min,以去除表面腐蚀产物,经干燥后,使用 BSA124S—CW 电子天平 (精度 10^{-4} g) 称量,并计算样品的腐蚀失重。在电化学实验中,将 Q235、 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 连接电线,并单面封装固定于环氧树脂胶中,将涂层面裸露于空气中。采用上海辰华 CHI604E 电化学工作站,以及三电极装置在室温下进行电化学试验,以测试样品的开路电位 (OCP)、阻抗谱及动电位极化曲线。利用 SEM 和 EDS 对腐蚀后试样的表面形貌、元素组成和含量比进行检测分析。

通过三点弯曲试验,研究了 Q235 和 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 样品的成形性能。在实验中,下方测试夹具的跨度为 30 mm,将试样放置在下方夹具中心,以 0.5 mm/min 的恒定速率弯曲。当弯曲位移为 4 mm 时,取下试样,用环氧树脂包埋样品,对其横截面进行打磨抛光,使用超景深三维显微镜观察变形样品的微观结构。

2 结果与分析

2.1 形貌与物相成分

样品 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 的截面形貌和 EDS 扫描图如图 1 所示。如图 1a 所示,金属间化合物层与 Al 的界面呈均匀锯齿状,与 Q235 钢的界面呈舌状^[27]。此外,舌状结构向基体延伸,金属间化合物层向基体侧生长,说明 Al 的扩散有利于金属间化合物的生长。Al 涂层、合金层和基体中的元素变化情况如图 1b 所示,从涂层到基体,Al 元素含量逐渐降低,Fe 元素的含量逐渐升高,在金属间化合物层出现了少量 O 元素,可能形成化合物。在金属间化合物层中,Fe 元素含量和 Al 元素含量基本不变,呈过渡状态。以上结果表明,铁铝相互扩散,合金层使得涂层与基体实现了冶金结合,厚度约为 44 μm 。王瑶等^[28]采用热浸镀法制备铝涂层,Fe-Al 合金层的厚度约为 $(150.37\pm 4.95)\text{ }\mu\text{m}$,可见采用该方法大幅度减小了 Fe-Al 合金层的厚度。 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 的 SEM 截面形貌图中位置 1 和 2 处的点扫描图如图 1c—d 所示,其中位置 1 处 C 原子出现的主要原因是石墨模具中的碳扩散到铁铝界面处,O 原子出现的主要原因是铁铝界面上存在氧化物,Al 的原子数分数与 Fe 的原子数分数之比约为 2.7 : 1,与 FeAl_3 的原子数分数之比接近,表明与铝涂层相邻的金属间化合物主要为 FeAl_3 相。另外位置 2 处由原子数分数 71.43% 的 Al 原子与原子数分数 28.57% 的 Fe 原子组成。此处 Al 与 Fe 的原子数分数之比约为 5 : 2,与 Fe_2Al_3 相的原子数分数之比一致,表明与基体相邻的

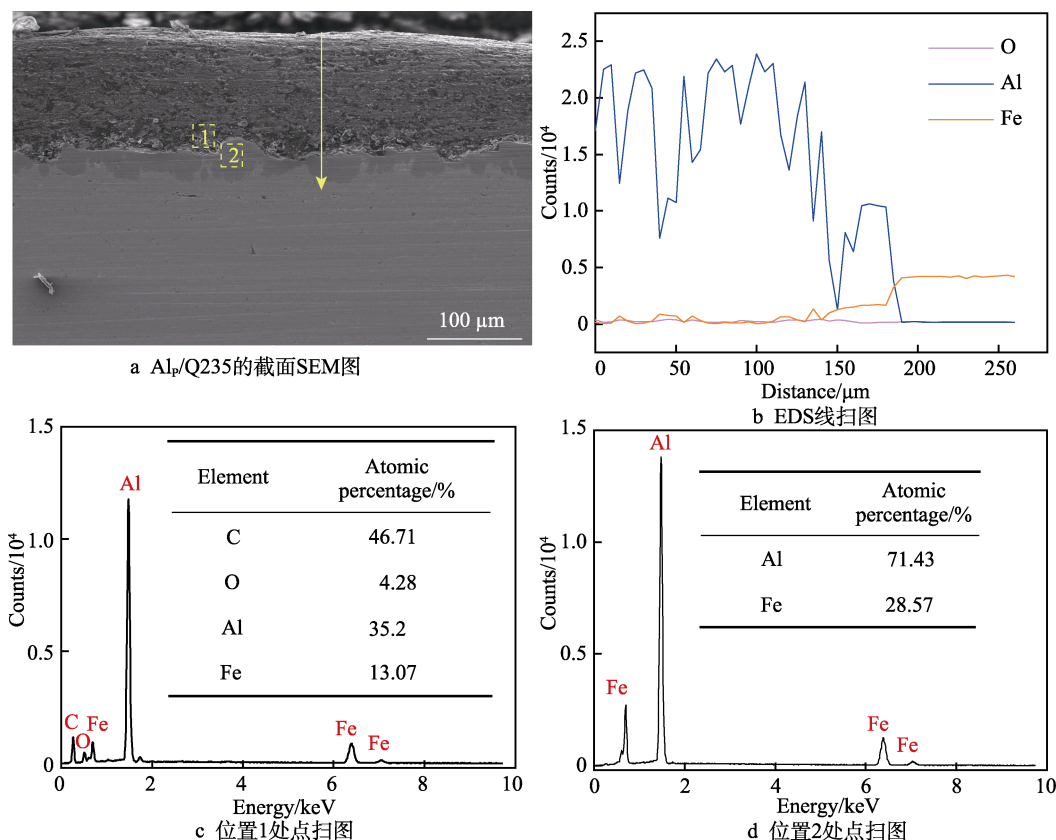


图 1 Alp/Q235 的截面 SEM 图和 EDS 图

Fig.1 Cross-sectional SEM morphology and EDS scanning spectra of Alp/Q235; a) cross-sectional SEM morphology of Alp/Q235; b) EDS line scanning spectra; c) EDS scanning spectra at point 1; d) EDS scanning spectra at point 2

金属间化合物主要为 Fe_2Al_5 相, 与 EDS 线扫图 (图 1b) 的结果一致。由于界面处形成了少量的 FeAl_3 相, 未形成连续层, 所以 EDS 线扫图无法准确反映 FeAl_3 相的厚度。综上所述, 在 Al 与 Fe 之间的反应层中, Fe_2Al_5 相为主要成分, FeAl_3 相只占形成的金属间化合物的一小部分。

2.2 弯曲性能

Q235、Alp/Q235 在弯曲荷载作用下的力-位移曲线如图 2 所示, Alp/Q235 弯曲变形后的截面形貌如图 3 所示。由图 2 可知, 当变形量为 2.95 mm 时, 曲线突然下降, 说明此时 Q235 内部产生了裂纹; 在弹性变形的初始阶段, Alp/Q235 的曲线斜率较小, 这可能与设备相关。经计算, Alp/Q235 的弯曲强度为 255 MPa, 略高于 Q235 钢的弯曲强度, 这可能是因合金层的存在使得 Alp/Q235 的弯曲强度增大。虽然合金层的硬度较高、脆性较大, 易发生脆性断裂, 但并未影响涂层的完整性, 因此曲线平稳上升。即使变形量为 3 mm, 也未出现突然下降现象, 说明此时 Alp/Q235 仍然保持相对完整。

由图 3a 可知, 在弯曲变形时 Alp/Q235 涂层仍相对完好地覆盖在钢基体表面, 未出现大面积脱落现象。Alp/Q235 弯曲变形后位置 1 (拉伸变形区) 的局部放大图如图 3b 所示, 在拉应力作用下合金层出现

垂直于涂层方向的微裂纹, 横穿合金层, 对表面铝层未产生较大影响, 铝层仍然平整、均匀分布。Alp/Q235 在弯曲变形后位置 2 (压缩变形区) 的局部放大图如图 3c 所示。在剪切应力的作用下, 未对 Alp/Q235 的合金层产生显著影响, 涂层与合金层结合紧密, 合金层未出现裂纹。

金属在热力学作用下会发生原子间的相互扩散。Al 由 Alp/Q235 表面向基体扩散, Fe 由基体开始向 Alp/Q235 表面扩散。在 630 °C 和 30 MPa 下, 扩散结合能达到 Al-Fe 化合物的形成条件, 因此在 Alp/Q235

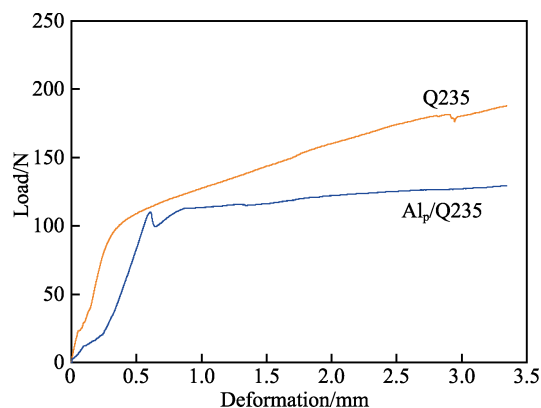


图 2 弯曲荷载作用下材料的力-位移曲线
Fig.2 Force-displacement curve of the materials under bending load

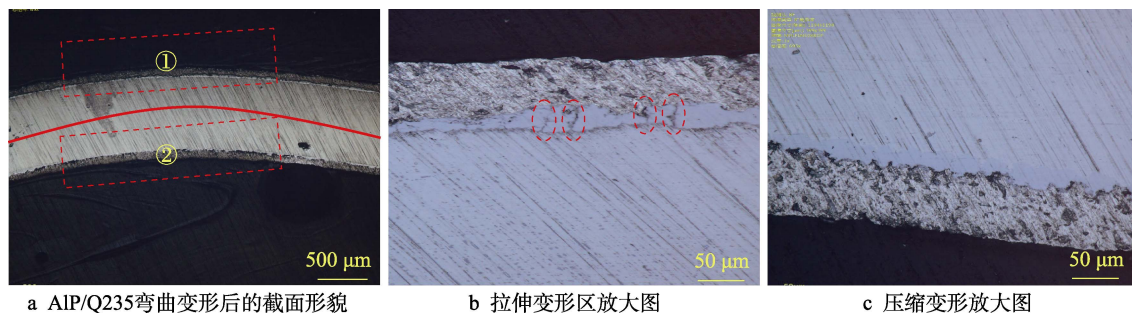
图3 Al_p/Q235 弯曲变形后的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphology of Al_p/Q235 after bending deformation: a) cross-sectional morphology of Al_p/Q235 after bending deformation; b) magnified image of tensile deformation area; c) magnified image of compression deformation zone

表面形成了 Al-Fe 金属间化合物层。由此说明,采用压力辅助固态成形技术制备的 Al_p/Q235 降低了 Fe-Al 合金层的厚度,优化了铝涂层的组织结构,涂层与合金层结合紧密,合金层未出现裂纹,塑性变形能力增强,提高了 Al_p/Q235 的成形性能。

2.3 静态腐蚀行为

Q235 和 Al_p/Q235 在 NaCl (3.5%) 溶液中浸泡 25 d 后,通过浸泡前后质量的变化情况计算腐蚀速率,如图 4 所示。Q235 的腐蚀速率为 2.02 mg/(dm²·d),Al_p/Q235 的腐蚀速率为 0.21 mg/(dm²·d),约为 Q235 的 1/10。结果说明铝涂层显著提高了 Q235 的腐蚀性能。

Q235 浸泡腐蚀 25 d 后,表面阴极部位的形貌和能谱图如图 5 所示。在 Q235 的阴极部位吸附了大量的氧,累积了大量的颗粒状腐蚀产物,使其表面粗糙,如图 5a 所示。从放大图可以看到,在 Q235 表面堆积着块状的松散腐蚀产物,体积膨胀,使得腐蚀产物中的局部内应力增大,在腐蚀产物周围产生裂纹,如图 5b 所示。选择腐蚀表面的部分区域进行元素检测,结果如图 5c 所示。可以发现,腐蚀产物主要由 Fe、O、C 组成。Q235 中的铁元素与溶液中的氧元素结合,生成了氢氧化亚铁,进一步分解生成氧化铁,然后附着在碳钢表面。

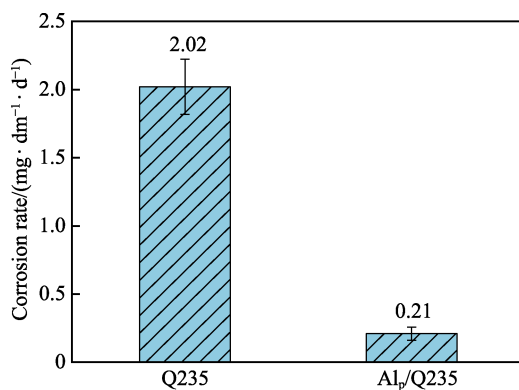
图4 Q235 和 Al_p/Q235 在 NaCl (3.5%) 溶液中的腐蚀速率

Fig.4 Corrosion rate of Q235 and Al_p/Q235 in 3.5wt.% NaCl solution

在浸泡腐蚀 25 d 后, Q235 表面阳极部位的形貌和能谱图如图 6 所示。如图 6a 所示, Q235 的表面阳极部位出现波浪形水流冲刷痕迹,可能由 Fe 元素的溶解所致。从放大图可以看到,表面阳极部位出现明显的腐蚀凹坑,凹坑的面积较大,内壁附着部分腐蚀产物,这可能与氯离子的侵蚀有关。

对比图 5c 和图 6c 可知,其腐蚀产物表面的元素一样、含量不同。图 5c 中的氧元素明显多于图 6c 中

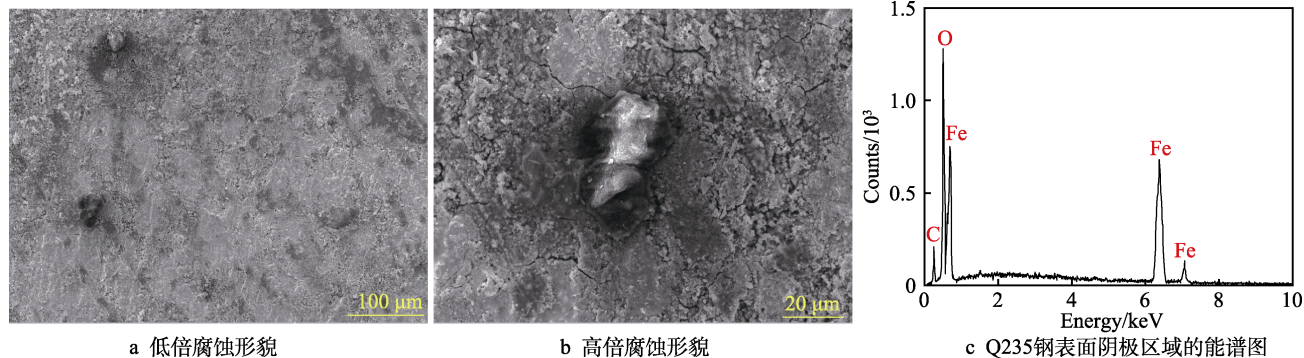


图5 浸泡腐蚀 25 d 后 Q235 钢表面阴极腐蚀形貌图和能谱图

Fig.5 Corrosion morphology and energy spectrum of the cathode region on the Q235 steel surface after immersion corrosion for 25 days: a) corrosion morphology at low magnification; b) corrosion morphology at high magnification; c) energy spectrum of the cathode region on the Q235 steel surface

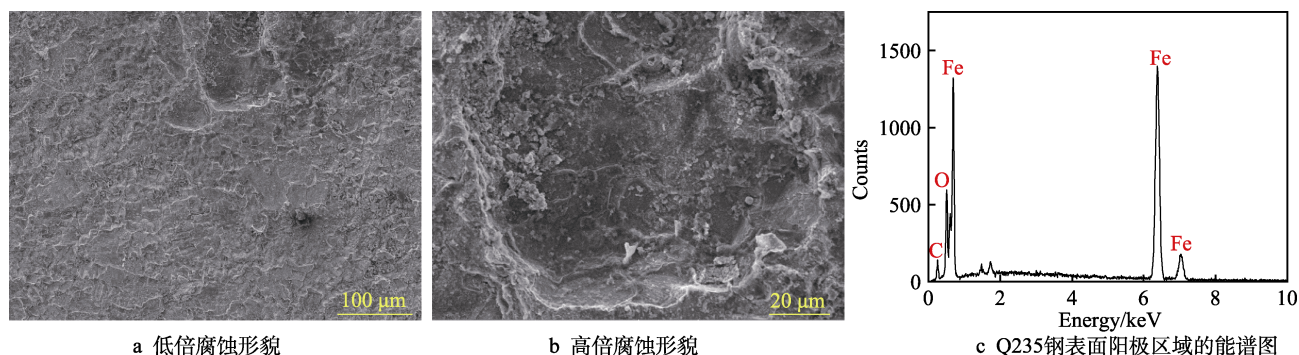


图 6 浸泡腐蚀 25 d 后 Q235 钢表面阳极腐蚀形貌和能谱图

Fig.6 Corrosion morphology and energy spectrum of the anode region on the Q235 steel surface after immersion corrosion for 25 days: a) corrosion morphology at low magnification; b) corrosion morphology at high magnification; c) energy spectrum of the anode region on the Q235 steel surface

的氧元素,说明 Q235 表面的氧元素含量分布不同,形成了阳极区和阴极区。通过形貌图可知,阳极区的腐蚀较严重,阴极区的腐蚀较轻。

在浸泡腐蚀 25 d 后, Al_p/Q235 的表面形貌和能谱图如图 7 所示,可以发现 Al_p/Q235 仅在局部位置出现微小腐蚀凹坑,说明表面溶解的氧元素对铝涂层的影响不大。铝涂层表面氧化膜较薄弱部位被氯离子侵蚀,形成了腐蚀凹坑,周围存在白色腐蚀产物^[29],如图 7a 所示。由于腐蚀产物的累积,腐蚀凹坑的体积

膨胀,内应力增大^[30],生成裂纹,并向周围扩展,如图 7b 所示。腐蚀凹坑的元素分布如图 7c 所示,发现存在 Fe、Al、O、C 等元素,说明主要有 Fe₂O₃、Al₂O₃ 等腐蚀产物沉积在腐蚀凹坑中,减缓了腐蚀速度。

在浸泡腐蚀 25 d 后, Q235 和 Al_p/Q235 的表面物相组成如图 8 所示。经过浸泡腐蚀后, Q235 表面主要由 Fe₂O₃ 和 Fe 组成。经过浸泡腐蚀后, Al_p/Q235 表面主要由 Al、Al₂O₃、AlO(OH)、Fe₂O₃ 和 Fe 组成,其中 Al 来源于初始制备的涂层, Al₂O₃ 一方面来自氧

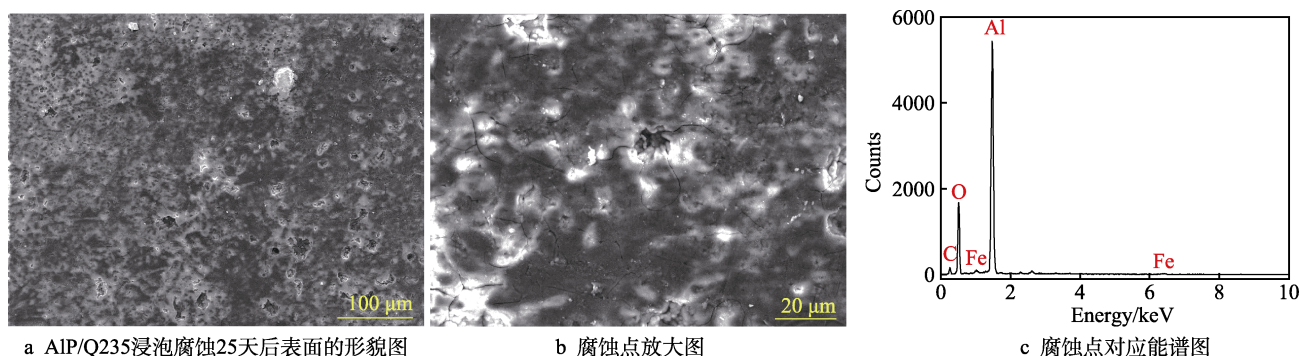
图 7 Al_p/Q235 在 NaCl (3.5%) 溶液中浸泡腐蚀 25 d 后的表面形貌和能谱图

Fig.7 Surface morphology and energy spectrum of Al_p/Q235 immersed in 3.5wt.% NaCl solution for 25 days: a) surface morphology of Al_p/Q235 immersed for 25 days; b) magnified image of corrosion point; c) energy spectrum of corrosion point

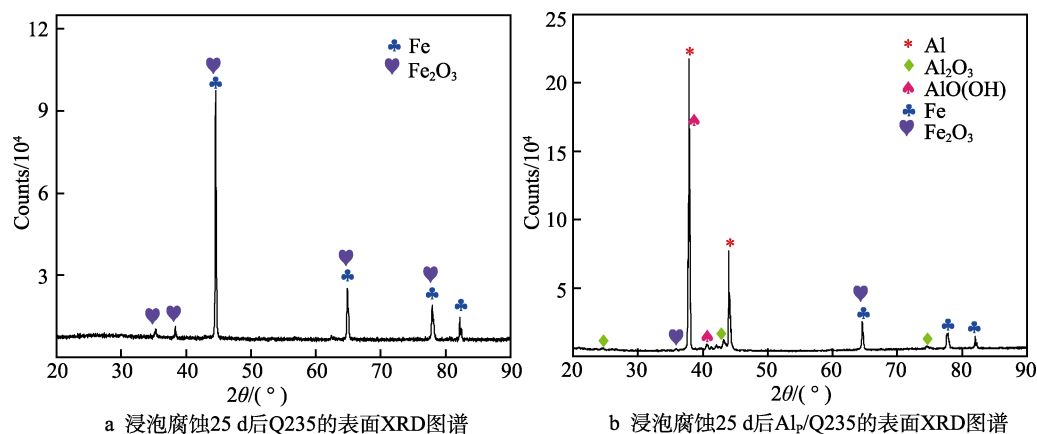
图 8 Q235 和 Al_p/Q235 在 NaCl (3.5%) 溶液中浸泡腐蚀 25 d 后的表面形貌和能谱图

Fig.8 Surface morphology and energy spectrum of Al_p/Q235 immersed in 3.5wt.% NaCl solution for 25 days: a) XRD spectra of Q235 immersed for 25 days; b) XRD spectra of Al_p/Q235 immersed for 25 days

气环境下其表面生成的氧化膜,另一方面来自 Al 与溶液中溶解氧的反应生成物。AlO(OH)则是由在腐蚀过程中产生的 Al(OH)₃ 未完全分解而残留在涂层表面产生的。通过 XRD 得到的物相成分与 EDS 分析得到的成分一致。

2.4 电化学腐蚀

2.4.1 开路电位

Q235 和 Al_p/Q235 在 NaCl (3.5%) 溶液中浸泡 24 h 内,开路电位 (E_{OCP}) 的变化曲线如图 9 所示。在实验过程中,Q235 的 E_{OCP} 从 -0.5 V 持续降至 -0.7 V 左右^[23]。初始电位的降低与氯离子在氧化铁表面的吸附、渗透、氧化物溶解、氧还原(阴极反应)、铁氧化(阳极氧化)等因素有关。在开路电位下,阴极和阳极同时发生电化学反应。Al_p/Q235 的 E_{OCP} 与 Q235 不同,铝涂层表面形成了 Al₂O₃ 氧化膜,降低了 Al_p/Q235 的腐蚀倾向,Al_p/Q235 的 E_{OCP} 在 -0.725 V 上下波动。

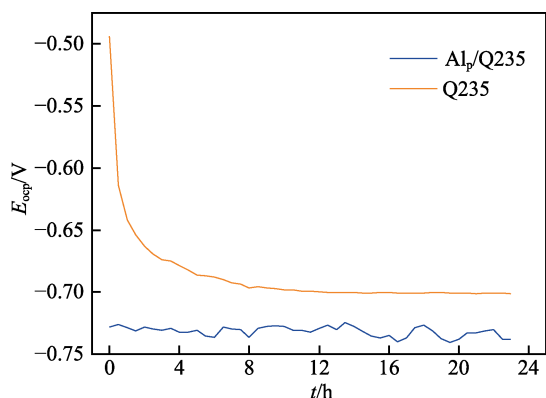


图9 Q235 和 Al_p/Q235 浸泡 24 h 后的开路电位
Fig.9 EOCP of Q235 and Al_p/Q235 immersed for 24 h

2.4.2 动电位极化曲线

Q235 低碳钢和 Al_p/Q235 在 NaCl (3.5%) 溶液中浸泡腐蚀 24 h 后,其动电位极化曲线如图 10 所示。从图 10 看出, Q235 和 Al_p/Q235 的极化均从阴极阶段开始,然后到阳极阶段结束。在阴极的极化阶段,两者的极化曲线形状基本一致,此阶段主要发生典型的氧还原反应。在阳极阶段,两者的极化曲线差别明显。Q235 在阳极阶段的极化曲线光滑,Al_p/Q235 的极化曲线则在 -0.6 V 左右发生小范围波动,且在 -0.556 V 时腐蚀电流出现突变。这一情况表明,在该电位铝涂层表面的氧化膜被氯离子击穿,造成点蚀,使腐蚀电流迅速增大。

对 Q235 和 Al_p/Q235 的动电位极化曲线进行 Tafel 拟合,如表 1 所示。通过 Tafel 拟合可知, Q235 和 Al_p/Q235 的自腐蚀电位分别为 -0.73、-0.64 V,自腐蚀电流密度分别为 43.404、1.583 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,极化电阻分别为 642.3、5 214.6 Ω/cm^2 。Al_p/Q235 的自腐蚀

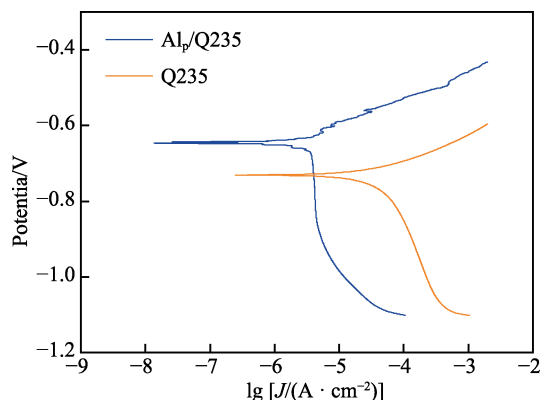


图10 Q235 和 Al_p/Q235 浸泡 24 h 后的动电位极化曲线

Fig.10 Potentiodynamic polarization curves of Q235 and Al_p/Q235 immersed for 24 h

表1 Q235 和 Al_p/Q235 浸泡腐蚀 24 h 后的动电位极化参数

Tab.1 Potentiodynamic polarization parameters of Q235 and Al_p/Q235 immersed for 24 h

Material ID	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	b_c/mV	b_a/mV	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Q235	-0.73	43.404	332.9	78.125	642.3
Al _p /Q235	-0.64	1.583	276.43	65.777	5 214.6

电流密度约为 Q235 的 1/27,说明铝涂层可以提高钢基体的耐腐蚀性能。

2.4.3 阻抗谱

Al_p/Q235 在 NaCl (3.5%) 溶液中长期浸泡下的 EIS 测量结果如图 11 所示。如图 11a—b 所示,在整个浸泡过程中,反应体系由动力学控制和传质控制两者共同作用。随着浸泡时间的延长,Al_p/Q235 的抗腐蚀性能有所提高,这可能是由于腐蚀产物在涂层/基体界面上积累,减缓了腐蚀过程。在 Al_p/Q235 的任何时期都未观察到感应环,表明氯离子在氧化铝表面的强吸附产生了一个大的电容半圆,阻碍了在中频和高频区域观察到感应环^[31]。EDS 显微分析结果表明,在 Al_p/Q235 的表面未检测到氯离子,表明如果在涂层表面形成了一些羟基氯化铝,它会溶解,使氯离子游离在溶液中。

在浸泡过程中,Bode 相图中显示了 2 个时间常数,如图 11c—d 所示。在 NaCl 溶液中,在开路电位附近电位下 Al 很容易被氧化,因此高频范围的时间常数可能与一个过程(氧化膜的腐蚀)有关,也可能与 2 个过程(氧化膜的腐蚀和铝的氧化)有关,这可能是 2 个时间常数完全重叠的结果。Al_p/Q235 在低频范围内的时间常数与氧化铝的溶解有关。当浸泡时间小于 10 d 时,Al_p/Q235 的阻抗模量逐渐增加。这可能是因腐蚀产物的堆积减缓了腐蚀速率。在浸泡 16 d 后,Al_p/Q235 的阻抗模量开始下降。在浸泡 25 d 时阻抗模量低于第 5 天时的阻抗模量,这明显与氯离

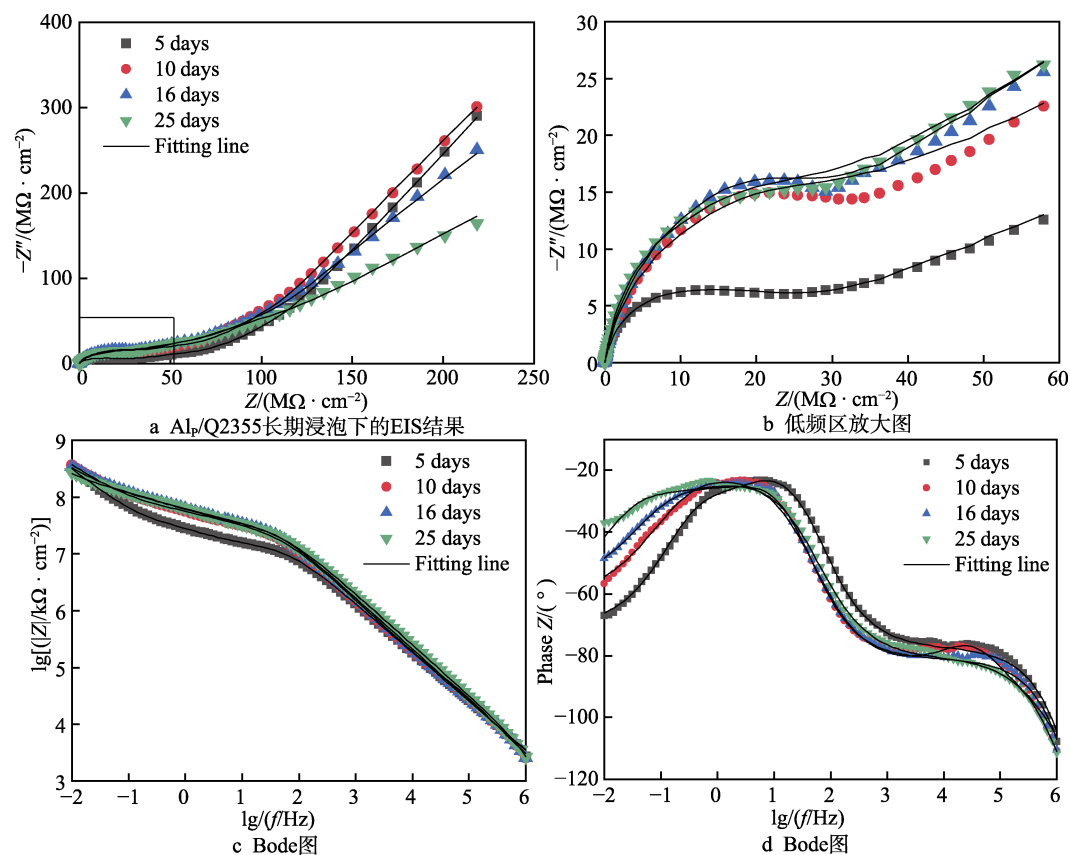


图 11 AlP/Q235 在 NaCl (3.5%) 溶液中长期浸泡下的 EIS 结果
Fig.11 EIS results of AlP/Q235 for a long time of immersion in 3.5wt.% NaCl solution a: a) EIS results of AlP/Q235 for a long time of immersion; b) magnified image of low frequency area; c-d) Bode

子的侵蚀、氧化物的溶解有关。AlP/Q235 在整个时间段内低频区域 ($<0.1\text{ Hz}$) 的阻抗模量都随着频率的降低而增大, 进一步说明反应体系存在扩散控制^[32]。

拟合等效电路如图 12 所示, 其中 R_s 为溶液电阻, C_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{film} 为膜电容, R_{film} 为膜电阻, Z_w 为 Warburg 阻抗。由前面定性讨论 Bode 相图时可知, 频率较高的时间常数可以由 2 个完全重叠的时间常数得到: 一种归因于氧化铝本身; 另一种归因于铝氧化。低频区域 ($<0.1\text{ Hz}$) 的时间常数归因于氧化膜的溶解/扩散。在涂层钢的电化学腐蚀中, 氯离子或其他反应物的扩散在微观上局限于孔隙或晶界内, 因此 Al 涂层的结构可能会影响扩散行为。

对 EIS 数据进行拟合, 如表 2 所示。在浸泡 5 d 时, R_{film} 较大。在浸泡 10 d 后, R_{film} 降低。这是因为

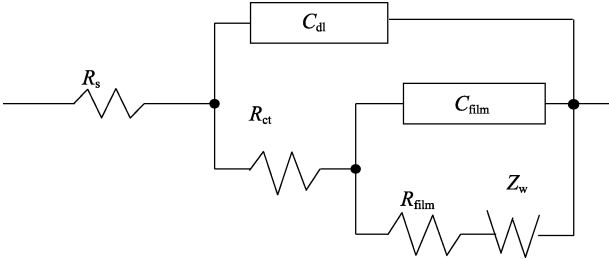


图 12 拟合 EIS 数据的等效电路
Fig.12 Electrical equivalent circuits for fitting the EIS data

随着浸泡时间的延长, Al_2O_3 氧化膜不断被氯离子侵蚀, 局部被破坏, 使得金属铝暴露在外而被腐蚀。在浸泡 16 d 时, R_{film} 再次增大, 表明新的氧化膜形成, 或腐蚀产物堆积在腐蚀凹坑处, 起到了保护作用。由于氯离子的不断侵蚀, 腐蚀产物不断增多、增厚, 导

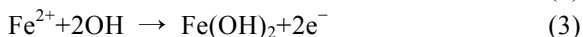
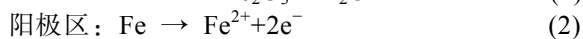
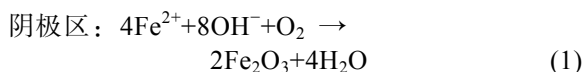
表 2 AlP/Q235 浸泡不同时间的交流阻抗谱拟合参数
Tab.2 EIS parameters of AlP/Q235 immersed for different time

Time/d	$R_{ct}/(\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_{dl}, Y_{dl}/(10^{-10}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n_{dl}})$	n_{dl}	$R_{film}/(\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_{film}, Y_{film}/(10^{-10}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n_{film}})$	n_{film}	$Z_w/(\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
5	4.16	55.10	0.84	15.17	3.97	0.86	51.74
10	20.49	1.93	0.86	0.14	0.41	1	114
16	87.41	65.10	0.64	32.82	2.24	0.9	18.9
25	21.92	1.99	0.89	0.21	0.38	0.91	318

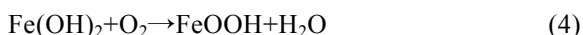
致镀层的 R_{ct} 不断增大 (在 5~16 d 内), 涂层的耐蚀性增强。在浸泡 25 d 时, 由于腐蚀产物的脱落, 涂层的 R_{film} 和 R_{ct} 都减小, 但仍比第 10 天时高, 表明腐蚀产物的脱落相较于氧化膜破坏, 具有更好的耐腐蚀效果。在浸泡后期, 铝涂层表现出较低的 Y_{film} 和较高的 R_{ct} , 表明铝涂层在氯离子环境中具有良好的耐腐蚀性能。

2.5 腐蚀防护机理

Q235 钢在 NaCl 溶液中, 由于溶解氧在其表面不均匀分布, 造成表面状态存在差别, 形成了阴极区和阳极区, 发生了电化学反应, 因此低碳钢在 NaCl 溶液中主要发生电化学腐蚀。腐蚀反应方程式如式 (1) — (3) 所示。



Fe^{2+} 继续被溶解氧氧化, 最终生成 Fe^{3+} , 反应方程式见式 (4)。



在 NaCl 溶液中, Q235 低碳钢表面会吸附一层含有 H_2O 、 O_2 、 CO_2 、 OH^- 的水膜, 在低碳钢表面形成一层具有导电、传输电荷作用的电解质层, 它与低碳

钢中的铁和碳构成了无数个微小原电池。只要体系内的状态不发生改变, 电子的定向移动就会一直进行下去, 负极的铁持续被溶解, 腐蚀一直发生, 并不断向周围扩展, 最终使低碳钢完全腐蚀。

铝涂层钢在 NaCl (3.5%) 溶液中的腐蚀机理如图 13 所示。Alp/Q235 的涂层由外部 Al 层和内部连续的 Al-Fe 金属间化合物层组成, 涂层与基体间的合金层改善了涂层与基体的界面结合。在冷却过程中, Al-Fe 合金层中会形成微小的缩孔和裂纹^[18], 这种缺陷会对镀层的耐蚀性形成不良影响。由此, 将 Alp/Q235 的腐蚀过程分为以下 4 个阶段。

1) 铝涂层表面的天然氧化层起着保护屏障的作用。

2) 随着铝涂层钢在 NaCl (3.5%) 溶液中腐蚀时间的增加, 表面氧化膜薄弱的地方被氯离子击穿, 形成腐蚀凹坑, 铝暴露在 NaCl 溶液中, 在溶液中溶解氧的作用下, 发生溶解, 反应如式 (5) — (7) 所示。



腐蚀凹坑周围的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 慢慢转化为 Al_2O_3 , 这种氧化物在氯离子存在时不能提供足够的保护, 会通过排队机制溶解。由于氯离子的体积较小, 能够穿透

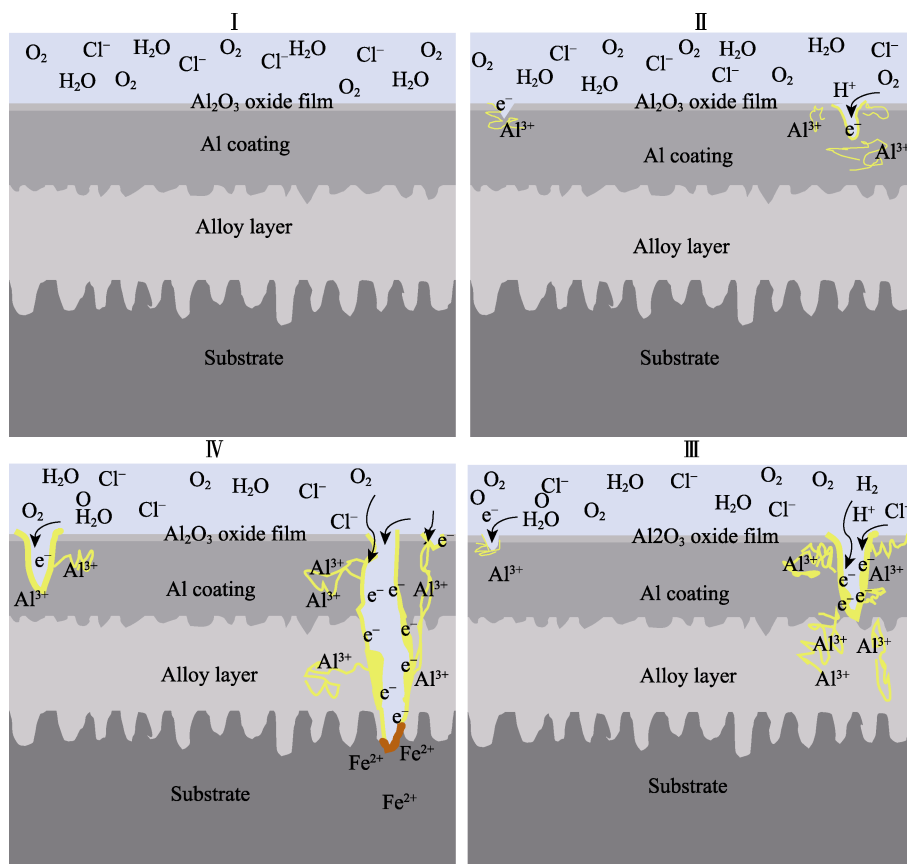
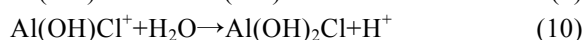


图 13 Alp/Q235 的腐蚀机理
Fig.13 Corrosion mechanism of Alp/Q235

钝化膜, 引发氧化铝的溶解, 因此会发生如下反应, 见式 (8) — (10)。



生成的 $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 稳定存在, 并维持坑内较低的 pH 值, 延缓腐蚀介质的渗入。腐蚀产物不断累积, 内应力增大, 出现裂纹, 腐蚀介质沿着裂纹向凹坑周围渗透, 持续发生第 2 阶段的腐蚀过程。当裂纹扩展到合金层, 发生第 3 阶段腐蚀。

3) 当损伤达到铁铝合金层, 表面铝层成为合金层的牺牲阳极, 先被腐蚀, 表现出较低的腐蚀电位, 腐蚀速率也很低, 在 NaCl (3.5%) 溶液中腐蚀敏感性很低。钢基体未暴露时, 铁铝合金层通过屏障机制来保护钢基体^[33]。

4) 当涂层出现严重损伤时, 钢基体暴露在溶液中, 具有极高的自腐蚀速率, 使得钢基体在 NaCl (3.5%) 溶液中具有高腐蚀敏感性, 加速了基体的腐蚀。

综上所述, 铝涂层钢在 NaCl (3.5%) 溶液中主要发生点蚀行为, 并集中在氧化膜薄弱处, 属于局部腐蚀, 涂层钢表面的大部分面积仍然保持金属光泽, 而低碳钢表面出现了明显的分区现象, 并在面积较大的阳极区出现了较为严重的腐蚀凹坑。由此可见, 铝涂层可以提高钢板的耐腐蚀性能, 主要通过表面 Al_2O_3 氧化层、腐蚀产物的自封闭、合金层的屏障、铝原子的电化学保护对低碳钢提供保护。

3 结论

1) 采用压力辅助固态成形技术制备 $\text{Al}_p/\text{Q235}$, 实现了冶金结合, 合金层的厚度约为 44 μm , Fe-Al 合金层由“颗粒状” FeAl_3 层和“锯齿状” Fe_2Al_3 层组成。

2) $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 的弯曲强度为 255 MPa, 比 Q235 的弯曲强度提高了 11.8%。在 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 的伸长区出现了微小裂纹, 在压缩区涂层与合金层结合紧密, 合金层无裂纹, 较小的 Fe-Al 合金层厚度使得其成形性能优于 Q235。

3) 采用压力辅助固态成形工艺制备 $\text{Al}_p/\text{Q235}$, 其表面致密均匀。在全浸泡试验中, $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 的腐蚀速率约为 Q235 的 1/10。电化学测试结果表明, 铝涂层钢的 E_{OCP} 低于 Q235 的 E_{OCP} , 但铝涂层钢的 E_{OCP} 在 24 h 内基本趋于稳定, 约为 -0.725 V。极化曲线表明, $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 和 Q235 的自腐蚀电流密度分别为 1.583、43.404 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 极化电阻分别为 642.3、5 214.6 Ω/cm^2 。阻抗谱表明, $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 的腐蚀过程受到电荷传递和扩散过程共同控制。以上结果表明, 压力辅助固态成形铝涂层提高了 Q235 的耐腐蚀性能。

4) Q235 在浸泡期间, 由于溶解氧的不均匀分布, 在四周形成了阴极区, 在中间形成了阳极区。在阴极区腐蚀较轻, 主要沉积腐蚀产物。在阳极区腐蚀较重, 形成了大面积的腐蚀凹坑。表面的腐蚀产物主要为 Fe_2O_3 。 $\text{Al}_p/\text{Q235}$ 在浸泡期间, 仅在周围局部氧化膜薄弱位置出现了腐蚀凹坑, 在中间大部分区域未发生明显腐蚀。表面的腐蚀产物主要为 Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 Fe_2O_3 。腐蚀产物沉积在凹坑中, 减缓了腐蚀介质对基体的进一步腐蚀, 提高了涂层的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] AHMADI M, SALGIN B, KOOI B J, et al. Cracking Behavior and Formability of Zn-Al-Mg Coatings: Understanding the Influence of Steel Substrates[J]. *Materials & Design*, 2021, 212: 110215.
- [2] 马少政, 孙虎元, 孙立娟, 等. 3 种钢材在东海初期腐蚀速率的空间变异分析[J]. *装备环境工程*, 2021, 18(10): 63-68.
MA Shao-zheng, SUN Hu-yuan, SUN Li-juan, et al. Analysis of the Spatial Variability of the Initial Corrosion Rate of Three Steel in the East China Sea[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2021, 18(10): 63-68.
- [3] 郭宏超, 张思嘉, 李彤宇, 等. 海洋环境下锈蚀 Q690 高强度钢力学性能退化研究[J]. *工业建筑*, 2021, 51(8): 184-189.
GUO Hong-chao, ZHANG Si-jia, LI Tong-yu, et al. Research on Mechanical Property Degradation of Corroded Q690 high-Strength Steel in the Marine Environment[J]. *Industrial Construction*, 2021, 51(8): 184-189.
- [4] CHENG W J, WANG C J. Characterization of Intermetallic Layer Formation in Aluminide/Nickel Duplex Coating on Mild Steel[J]. *Materials Characterization*, 2012, 69: 63-70.
- [5] WU Liang, GRAVES J E, COBLEY A J. Mechanism for the Development of Sn-Cu Alloy Coatings Produced by Pulsed Current Electrodeposition[J]. *Materials Letters*, 2018, 217: 120-123.
- [6] 吴笛, 刘炳, 易大伟. 热浸镀铝技术的研究进展及应用[J]. *电镀与精饰*, 2008, 30(2): 7-10.
WU Di, LIU Bing, YI Da-wei. Application and Research Progress of Hot Dip Aluminizing Technology[J]. *Plating & Finishing*, 2008, 30(2): 7-10.
- [7] GOLI E, AGHAJANI H. A Study on Corrosion Resistance of Al Magnetron Sputtering Coated AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Vacuum*, 2018, 152: 231-238.
- [8] MURMU U K, GHOSH A, DUTTA M, et al. Influence of Deposition Time and Surface Roughness on Microstructure and Corrosion Behavior of Sputter-Deposited Pure Al Coating on 4130 Chromalloy Steel[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 59: 705-714.
- [9] YANG T C, CHIN T S, CHANG Jun-kai, et al. Oxidation Resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Nanocomposite Coating on Hot-Dip Galvanized Steel Deposited by Chemical Immersion and Sol-Gel Coating[J]. *Surface and Coatings*

- Technology, 2020, 404: 126457.
- [10] WANG Qian, LENG Xue-song, YANG Tian-hao, et al. Effects of Fe—Al Intermetallic Compounds on Interfacial Bonding of Clad Materials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 279-284.
- [11] HUILGOL P, BHAT K U, UDUPA K R. Hot-Dip Aluminizing of Low Carbon Steel in Al & Al-5wt.% Cr Baths[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(11): 24702-24709.
- [12] 郭丽娟, 张潇华, 徐继昌, 等. 35CrMo 钢热浸镀铝工艺研究[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 186-191.
GUO Li-juan, ZHANG Xiao-hua, XU Ji-chang, et al. Hot-Dip Aluminizing Technology of 35CrMo Steel[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 186-191.
- [13] ZHAO Pan-pan, SHEN Ming-li, GU Yan, et al. Oxidation Behavior of NiCrAlY Coatings Prepared by Arc Ion Plating Using Various Substrate Biases: Effects of Chemical Composition and Thickness of the Coatings[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 317-323.
- [14] 孙佳, 李方, 谢莹莹. 退火处理对P355NL1钢电弧喷涂铝涂层性能的影响[J]. 机车车辆工艺, 2021(4): 27-28.
SUN Jia, LI Fang, XIE Ying-ying. Impact of Annealing Treatment on the Properties of Arc Sprayed Aluminum Coating on P355NL1 Steel[J]. Locomotive & Rolling Stock Technology, 2021(4): 27-28.
- [15] GRINON-ECHANIZ R, REFAIT P, JEANNIN M, et al. Study of Cathodic Reactions in Defects of Thermal Spray Aluminium Coatings on Steel in Artificial Seawater[J]. Corrosion Science, 2021, 187: 109514.
- [16] DE GRAEVE I, SCHOUKENS I, LANZUTTI A, et al. Mechanism of Corrosion Protection of Hot-Dip Aluminium-Silicon Coatings on Steel Studied by Electrochemical Depth Profiling[J]. Corrosion Science, 2013, 76: 325-336.
- [17] YIN Fu-cheng, ZHAO Man-xiu, LIU Yong-xiong, et al. Effect of Si on Growth Kinetics of Intermetallic Compounds during Reaction between Solid Iron and Molten Aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 556-561.
- [18] TAKATA N, NISHIMOTO M, KOBAYASHI S, et al. Morphology and Formation of Fe-Al Intermetallic Layers on Iron Hot-Dipped in Al-Mg-Si Alloy Melt[J]. Intermetallics, 2014, 54: 136-142.
- [19] 童辉, 苏倩, 娄亮杰, 等. 高速电弧喷涂铝涂层在模拟深水下的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 39-42.
TONG Hui, SU Qian, LOU Liang-jie, et al. Corrosion Behavior of High Velocity Arc Sprayed Al Coatings in Simulated Deep Water[J]. Surface Technology, 2017, 46(12): 39-42.
- [20] JIANG Qiong, MIAO Qiang, TONG Fei, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Arc Sprayed Al-Zn-Si-RE Coatings on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2713-2722.
- [21] LÓPEZ-ORTEGA A, ARANA J L, RODRÍGUEZ E, et al. Corrosion, Wear and Tribocorrosion Performance of a Thermally Sprayed Aluminum Coating Modified by Plasma Electrolytic Oxidation Technique for Offshore Submerged Components Protection[J]. Corrosion Science, 2018, 143: 258-280.
- [22] BERTONCELLO J C B, SIMONI L, TAGLIARI M R, et al. Effects of Thermal Spray Aluminium Coating on SSC and HIC Resistance of High Strength Steel in a Sour Environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 399: 126156.
- [23] WANG Yu, VECCHIO K S. Microstructure Evolution in Fe-Based-Aluminide Metallic-Intermetallic Laminate (MIL) Composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 649: 325-337.
- [24] ARABI J R, EMAMI M, SHAFIEE O, et al. Study on formation and characterization of iron aluminide coatings on 9Cr-1Mo steel substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 240: 365-372.
- [25] LIU Wen-juan, WANG Yu, GE Hong-bin, et al. Microstructure Evolution and Corrosion Behavior of Fe-Al-Based Intermetallic Aluminide Coatings under Acidic Condition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(10): 2028-2043.
- [26] SPRINGER H, KOSTKA A, PAYTON E J, et al. On the Formation and Growth of Intermetallic Phases during Interdiffusion between Low-Carbon Steel and Aluminum Alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(4): 1586-1600.
- [27] TAKATA N, NISHIMOTO M, KOBAYASHI S, et al. Crystallography of Fe₂Al₅ Phase at the Interface between Solid Fe and Liquid Al[J]. Intermetallics, 2015, 67: 1-11.
- [28] 王瑶, 赵雪妮, 党新安, 等. 钢表面梯度结构耐腐蚀铝涂层的制备及研究[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 148-154.
WANG Yao, ZHAO Xue-ni, DANG Xin-an, et al. Preparation and Research of Structure-Gradient and Corrosion-Resistant Aluminium Coatings on Steel Surface[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(11): 148-154.
- [29] LEE H S, SINGH J K, PARK J H. Pore Blocking Characteristics of Corrosion Products Formed on Aluminum Coating Produced by Arc Thermal Metal Spray Process in 3.5 WT.% NaCl Solution[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 905-916.
- [30] GULEMANY J M, FERNÁNDEZ J, DELGADO J, et al. Effects of Thickness Coating on the Electrochemical Behaviour of Thermal Spray Cr₃C₂-NiCr Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153(2/3): 107-113.
- [31] DE WIT J H W, LENDERINK H J W. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool to Obtain Mechanistic Information on the Passive Behaviour of Aluminium[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(7/8): 1111-1119.
- [32] KRISHNAKUMAR R, SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z. Optical and Impedance Characteristics of Passive Films on Pure Aluminum[J]. Materials Science Forum, 1992, 111/112: 565-580.
- [33] COUTO C P, ANDREATTA F, LANZUTTI A, et al. Depth Profiling Approach to Evaluate the Influence of Hot Stamping on the Local Electrochemical Behaviour and Galvanic Series of Hot-Dip Al-Si Coating on 22MnB5 Steel[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109435.