

低压冷喷涂 Cu-Zn 复合涂层的耐蚀性能

冯力^{1,2}, 畅继荣¹, 李洞亭¹, 安国升^{1,2}, 李文生^{1,2}

(1. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

(2. 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 使用低压冷喷涂技术, 分别在 45# 钢基体与 45# 钢加镀铬层基体上制备铜锌涂层试样。通过静态浸泡与铜加速醋酸盐雾腐蚀试验(CASS)对涂层和涂层加镀铬层试样的腐蚀性能进行研究; 采用 SEM、XPS 对腐蚀前后涂层与镀铬层的微观形貌与元素价态进行表征。结果表明: 静态腐蚀过程中, 铜锌涂层的耐腐蚀性能优于铜锌涂层加镀铬层; CASS 试验中, 随着原始粉体中锌含量的增加, 涂层试样与涂层加镀铬层试样的耐腐蚀性能提高, 当铜/锌比为 6:4 时, 对应涂层试样、涂层加镀铬层试样与纯镀铬层的耐腐蚀性能达到六级。铜锌涂层在腐蚀液中由于电化学腐蚀及氯化作用, 导致铜锌均发生了腐蚀, 其腐蚀产物主要为 $Zn(OH)_2$ 、 Cu_2O 与 $CuCl_2$ 。铜锌涂层加镀铬层试样在腐蚀过程中, 锌的腐蚀在一定程度上可以起到减缓镀铬层腐蚀的作用, 这种减缓的作用与镀铬层上析出的铜膜共同保护镀铬层, 增强其耐腐蚀性能。

关键词: 低压冷喷涂; 铜锌涂层; 镀铬层; 静态浸泡; CASS

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2029-10

液压支架立柱是煤矿开采所用的重要部件之一, 其立柱表面通常使用镀铬层进行耐腐蚀防护^[1]。立柱在采煤过程中易受到煤块、矸石等撞击而导致镀铬层受损, 造成镀铬层下的基体裸露在含有大量 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等酸性环境中, 从而引起基体失效^[2,3]。

众多学者采用多种表面处理技术对受损的立柱(镀铬杆)进行修复研究。黎文强等人^[4]采用激光熔覆技术对液压支架表面进行熔覆, 结果表明, 熔覆后支架的耐磨、耐蚀性能显著提高。陈艳红等人^[5]采用堆焊技术在液压支架表面焊接 ER50-6 焊丝, 制定了堆焊、车削及镀硬铬修复方案。丁卫东等人^[6]采用等离子熔覆技术在支架立柱表面制备了一层铁基合金涂层, 涂层在经过 1000 h 的盐雾试验后未出现腐蚀点, 这个研究结果表明铁基合金涂层能提高支架立柱表面的耐腐蚀性能。彭雪峰等人^[7]采用复合电镀工艺在液压支架表面电沉积了 $Ni-Al_2O_3$ 镀层, 喷雾腐蚀 9 d 后测得镀层的腐蚀速率为 $0.0042 \text{ mg}/(\text{mm}^2 \cdot \text{d})$, 表明该修复工艺下的镀层具有优异的耐腐蚀性。

采用上述技术得到的涂层具有优异的耐腐蚀性能, 但使用上述技术与其说是在修复镀铬层, 不如说是使用其他技术制备耐磨耐蚀表面, 从而取代镀铬层。例如: 采用上述技术修复镀铬杆都要去除镀铬杆表面

的镀铬层。针对这个问题, 众多研究人员开展了寻找成本低、性能优的修复工艺的探索。

冷喷涂技术具有喷涂温度低, 喷涂过程中粒子不易发生氧化、相变等优点。此外, 低压冷喷涂设备操作轻便、简单^[8,9]。对于受损液压支架, 可在受损部位进行有效修复, 避免对周围镀铬层产生影响。本工作采用低压冷喷涂技术, 使用工业上常用的耐腐蚀金属材料铜锌^[10,11], 在受损镀铬杆上制备耐腐蚀保护层。研究受损镀铬杆表面上低压冷喷涂铜锌复合涂层的耐腐蚀性能。

1 实验

1.1 喷涂粉末

图 1 是实验所用的粉体材料的形貌特征。图 1 中的粉末都是普通的商用粉末, 图 1a 是锌粉, 由雾化法制备得到; 图 1b 是 $\alpha-Al_2O_3$ 粉, 由机械破碎法得到; 图 1c 是铜粉, 由电解法制备得到; 图 1d 是 3 种粉体颗粒的粒度分布, 3 种粉体的平均粒度分别为 $20.3 \mu\text{m}$ (锌粉)、 $38.7 \mu\text{m}$ (Al_2O_3 粉)、 $27.5 \mu\text{m}$ (铜粉)。实验中, 将铜粉与锌粉分别按质量比 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 的比例配制, 在配制好的金属粉末中分别加入体积含量 10% 的 Al_2O_3 粉, 通过机械混合至均匀。

收稿日期: 2019-06-25

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFE0111400); 甘肃省重点研究项目(17YF1WA159); 中国博士后科学基金项目(2018-63-200618-34)

作者简介: 冯力, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973563, E-mail: fenglils@lut.edu.cn

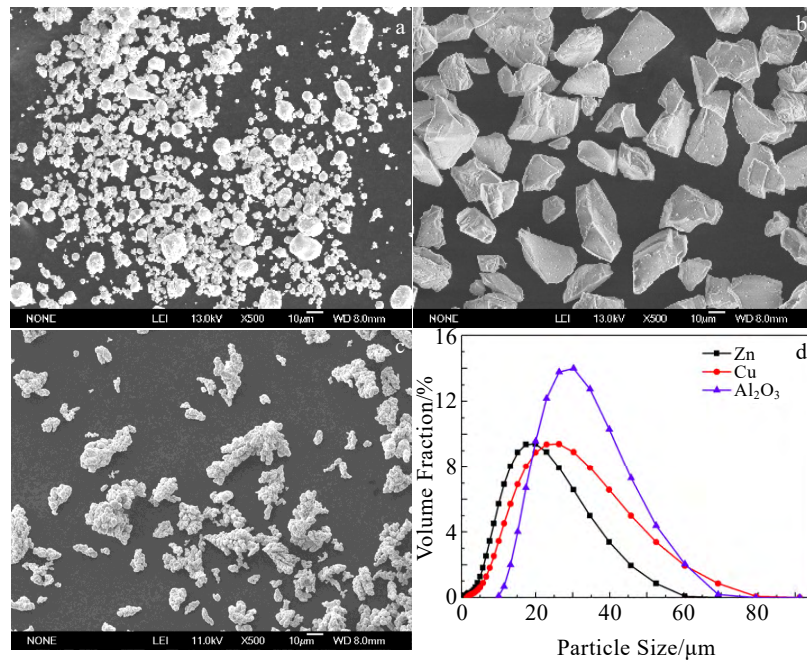


图 1 喷涂粉体微观形貌及粉末的粒度分布

Fig.1 Micro-morphologies of Zn powder (a), Al₂O₃ powder (b), Cu powder (c), and particle size distribution of powder (d)

1.2 试样制备与检测

使用白俄罗斯国立技术大学设计并制造的 GDU-3-15 低压冷喷涂设备进行喷涂,喷涂参数如表 1 所示。

实验采用 2 种基体材料,1 种是 45#钢,另 1 种是 45#钢加受损镀铬层。在 45#钢加受损镀铬层表面制备涂层试样的方法如图 2 所示。使用砂轮机对完整镀铬层试样的中间部位进行打磨,直至露出新鲜基体(绿色区域),试样两边留有镀铬层(红色区域),使用冷喷涂设备对镀铬层受损部位进行喷砂并进行涂层(蓝色区域)制备。本研究将这种试样称为涂层加镀铬层试样,直接用 45#钢制备涂层的试样称为涂层试样。

使用 JSM6700F 型扫描电子显微镜对腐蚀前后试样表面与截面微观形貌进行观察;使用 ES-CALAB 250Xi 光电子能谱仪对腐蚀后试样表面进行表征。

1.3 腐蚀试验

试样在腐蚀试验前对非涂层(镀铬层)面进行密封处理。使用 YWR-150 盐雾试验箱依照 GB6460-86 进行铜加速醋酸盐雾试验(CASS),试验周期为 120 h,依照 GB6461-2002 对腐蚀后试样表面的腐蚀等级进行

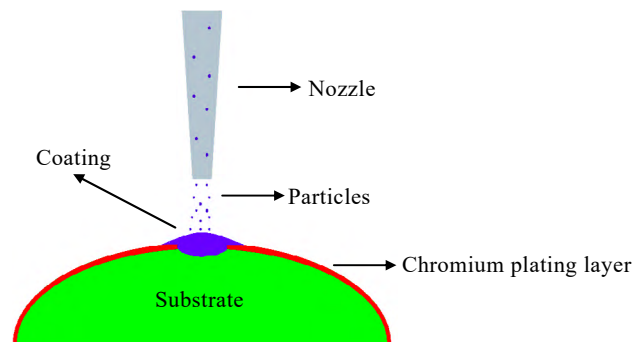


图 2 涂层加镀铬层试样制备示意图

Fig.2 Schematic diagram of preparation of coating plus chrome plating sample

评判。静态浸泡试验的腐蚀液成分与 CASS 试验腐蚀液相同,室温浸泡 120 h,腐蚀速率计算公式如式(1)所示。腐蚀数据依照 GB12336-90 统计;腐蚀产物依照 GB16545-1996 清除。

$$V = \frac{W_0 - W_1}{st} \quad (1)$$

式中: V 为涂层的腐蚀速率($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$); W_0 为涂层试样的初始质量(g); W_1 为清除涂层腐蚀产物后试样的质量(g); s 为涂层面积(m^2); t 为腐蚀进行的时间(h)。

表 1 喷涂参数

Table 1 Spray parameters

Carrier gas	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Pressure/ MPa	Distance/ mm
Air	280~320	0.6~0.8	25~35

2 实验结果

2.1 静态腐蚀结果

图 3 是不同铜/锌配比下涂层试样和涂层加镀铬层试样在 CASS 溶液中的静态腐蚀速率。由图可知，相同粉体配比下对应涂层试样的腐蚀速率要低于涂层加镀铬层试样的腐蚀速率。随着原始粉体中锌含量的增加，涂层加镀铬层试样的腐蚀速率呈先减后增的趋势，当原始粉体中铜/锌比为 6:4 时，所对应涂层加镀铬层试样的腐蚀速率最小。涂层试样的腐蚀速率变化较为复杂，当铜/锌比为 10:0 时，所对应涂层腐蚀速率较低，随着锌的加入，所对应涂层腐蚀速率开始增大，当锌的含量继续增加时，涂层的腐蚀速率呈先减后增的趋势，原始粉体中铜/锌比为 6:4 时，所对应涂层加镀铬层试样的腐蚀速率与纯镀铬层的腐蚀速率相接近。

2.2 CASS 结果

对涂层与涂层加镀铬层试样在 CASS 试验中的结果进行记录，如表 2 所示。可以观察到当铜/锌比为 10:0 时，涂层与涂层加镀铬层试样在 72 h 时出现轻微点蚀；随着锌含量的增加，涂层与涂层加镀铬层试样出现点蚀的时间逐渐延缓。当铜/锌比为 6:4 与 5:5 时，对应涂层与涂层加镀铬层试样在腐蚀 96 h 时出现轻微点蚀。

图 4 为 CASS 试验 120 h 时涂层试样、涂层加镀铬层试样、镀铬层试样的宏观形貌。由图可以观察到，当铜/锌比为 10:0, 9:1, 8:2, 7:3 时，对应涂层与涂层加镀铬层试样表面均被腐蚀产物覆盖。当铜/锌比为 6:4, 5:5 时，对应涂层与涂层加镀铬层试样表面出现严重点蚀。根据表 2 中点蚀出现的时间对涂层与涂层加镀铬层试样的耐腐蚀性能进行判断，当铜/锌比为 6:4, 5:5 时，涂层与涂层加镀铬层试样的耐腐蚀性能最好，该配比下

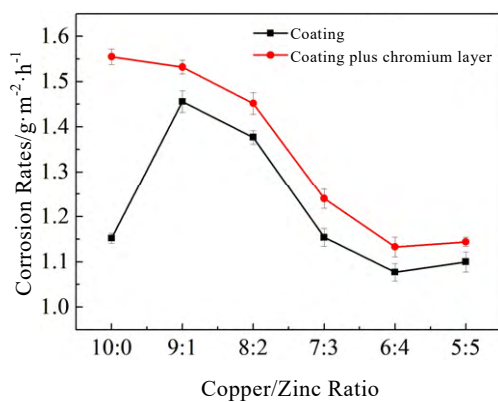


图 3 不同锌含量涂层、涂层加镀铬层试样的腐蚀速率

Fig.3 Corrosion rate of coatings, coatings plus chrome-plated samples with different zinc contents

表 2 冷喷涂涂层与涂层加镀铬层试样 CASS 结果(试样编号 a~f 分别代表铜/锌配比为 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, g 代表镀铬层; A 表示涂层试样, B 表示涂层加镀铬层试样; ⊙ 表示轻微点蚀, ⊗ 表示严重点蚀, ⊕ 严重腐蚀产物)

Table 2 CASS results of cold spray coating and coating plus chrome plating sample (sample a~f represents copper/zinc ratio of 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, respectively; g represents chrome plating; A represents the coating sample, B represents the coating plus chrome layer sample; ⊙ indicates slight pitting, ⊗ indicates severe pitting, ⊕ severe corrosion products)

Time/h	Sample No.												
	a		b		c		d		e		f		g
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
24													
48													
72													
96													
120													

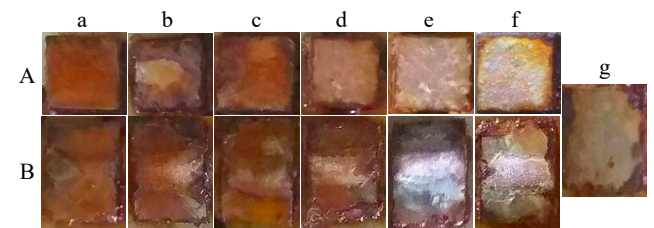


图 4 涂层试样(A)与涂层加镀铬层试样(B)在 CASS 试验 120 h 时的宏观形貌(a~f 分别表示铜/锌粉体配比为 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, g 表示镀铬层)

Fig.4 Macroscopic morphologies of the coating sample (A) and the coating plus chrome layer sample (B) in the CASS test for 120 h (where a~f are copper/zinc ratios of 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, respectively; g represents chrome plating)

的涂层试样、涂层加镀铬层试样、镀铬层三者的耐腐蚀性能基本上是一致的，均达到了耐腐蚀六级。

2.3 镀铬层与涂层试样的微观形貌

图 5 为镀铬层与不同锌含量所对应涂层试样的表面微观形貌。可以观察到，当铜/锌比为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4 时，其所对应涂层中铜锌粒子形变比较充分，未发现明显未变形的粒子。但随着原始粉体中锌含量进一步增加，即铜/锌配比为 5:5 时，其对应涂层中未形变或形变量较小的球形粒子明显增多。根据图 1 可知，该球形粒子为锌粒子，并且可以观察到这些锌粒子周围存在明显的裂纹，如图 5f 中右上角所示。与此同时，也可以观察到 6 种涂层表面均存在孔隙，如图 5a~5f 黄色圈内所示。采用 Image 软件对涂

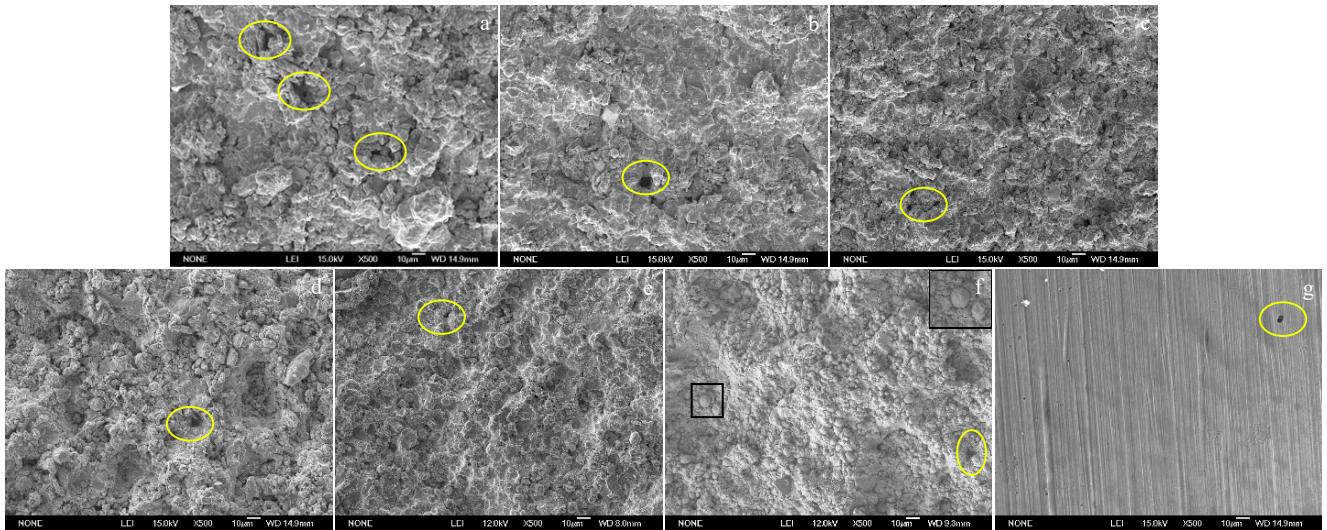


图 5 镀铬层试样与不同锌含量的涂层试样的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of chrome-plated sample and coating samples with different zinc contents: (a~f) copper/zinc ratios of 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5; (g) chrome-plated

层表面的孔隙率进行计算，图 5 中涂层 a~f 的孔隙率依次为 1.02% , 0.8% , 0.72% , 0.57% , 0.44% , 0.51% , 可知涂层表面的孔隙率随着原始粉体中锌含量的增加呈先减小后增大的趋势，当铜/锌配比为 6:4 时，涂层孔隙率最小，涂层最致密。图 5g 为镀铬层表面微观形貌。由图可以看出，镀铬层表面平整光滑，其表面也存在较少的孔隙，如图 5g 中黄色区域所示。

图 6 为镀铬层与不同锌含量所对应涂层试样的截

面微观形貌。其中白色箭头所指为涂层截面中的氧化铝颗粒；可以观察到，当铜/锌比为 10:0 时，对应涂层截面中存在较多的孔隙，如图 6a 中黄色圈内所示；随着原始粉体中锌含量的增加，对应涂层截面中的孔隙逐渐减少。当铜/锌比为 6:4 时，对应涂层截面中未发现明显孔隙，涂层组织最为致密；随着原始粉体中锌含量的进一步增加，即铜/锌比为 5:5 时，对应涂层截面中出现了孔隙，如图 6f 中黄色圈内所示。图 6g 为

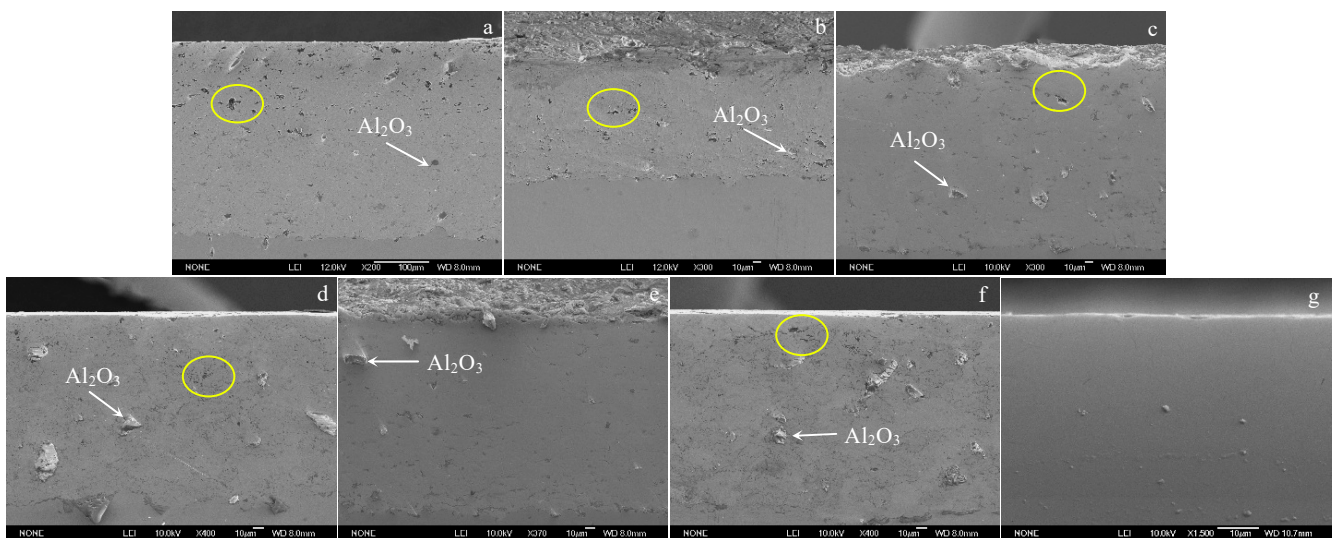


图 6 镀铬层试样与不同锌含量的涂层试样腐蚀前截面形貌

Fig.6 Cross-section morphologies of chrome-plated sample and coating samples with different zinc contents before corrosion: (a~f) copper/zinc ratios of 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5; (g) chrome-plated

镀铬层截面的微观形貌。可以观察到，镀铬层截面组织致密，截面中未发现孔隙。

图 7 为不同锌含量对应的涂层加镀铬层试样腐蚀前截面的微观形貌。其中，白色箭头所指为涂层内部的氧化铝颗粒，深灰色区域 A 为镀铬层。由图可以观察到，铜/锌配比为 10:0 时，对应涂层加镀铬层试样中的涂层内部存在较多的孔隙，如图 7a 中黄色区域所示，这与涂层试样的表面表征结果基本一致。随着原始粉体中锌含量的增加，涂层加镀铬层试样中的涂层内部孔隙逐渐减少，当铜/锌配比为 6:4 时，对应试样中的涂层内部组织较为致密，涂层与镀铬层，镀铬层与基体结合紧密，涂层内部孔隙最少。随着锌含量的进一步增加，当铜/锌配比为 5:5 时，对应试样中涂层内部出现少数孔隙，如图 7f 所示。

图 8a~8f 分别为不同铜/锌配比下所对应涂层在静态浸泡后涂层截面的微观形貌。其中白色箭头所指为涂层截面中的氧化铝颗粒；由图 8 可以观察到，涂层的截面中出现了腐蚀层(黄色箭头区域)与未腐蚀层(红色箭头区域)。可以看出，腐蚀层呈现出多孔粗疏的结构，未腐蚀层呈现出少孔致密的结构。5 种涂层截面的腐蚀区域随着原始粉体中锌含量的增加呈先增大后减小趋势。当铜/锌配比为 6:4 时，涂层试样中未出现明显的腐蚀层区域，整个涂层截面组织较为致密，涂层耐腐蚀性能最优；随着原始粉体中锌含量进一步增加，即铜/锌比为 5:5 时，所对应涂层试样截面的上表

层区域出现少数腐蚀孔洞，如图 8f 中黄色圈内所示。图 8g 为镀铬层静态浸泡后的截面微观形貌。可以观察到，镀铬层截面中存在腐蚀孔洞，如图 8g 中黄色圈内所示。

2.4 涂层加镀铬层试样的微观形貌

图 9a~9f 为不同锌含量的涂层加镀铬层在静态浸泡后表面(去除腐蚀产物)的微观形貌。其中图 9a 为铜/锌比 10:0 所对应涂层加镀铬层的形貌。该图右上角为图中黑色方框区域的放大图。可以观察到，该配比下的镀铬层发生了严重的腐蚀，镀铬层表面出现大小不一的腐蚀坑，其表面的腐蚀非常严重。随着原始粉体中锌含量的增加，镀铬层表面的腐蚀坑逐渐减少，如图 9b~9f 中黄色圈内所示。与此同时，涂层表面也出现少数腐蚀坑，如图中白色箭头所指。由图 9e 可以看出，当铜/锌比为 6:4 时，其对应腐蚀后涂层表面组织致密，未出现明显的腐蚀坑，并且其对应的镀铬层腐蚀也最为轻微。当锌含量进一步增加，即铜/锌比为 5:5 时，可以看出，其对应腐蚀后的涂层与镀铬层也发生了轻微的腐蚀。由此可见，锌的加入对镀铬层的腐蚀起到了一定的减缓作用。

2.5 X 光电子能谱(XPS)结果

由上述实验结果可知，当原始粉体中铜/锌比为 6:4 时，其对应涂层与涂层加镀铬层试样的耐腐蚀性能较优。为进一步探究造成这种规律的原因，对该配比下涂层及涂层加镀铬层试样在 CASS 溶液中静态浸泡

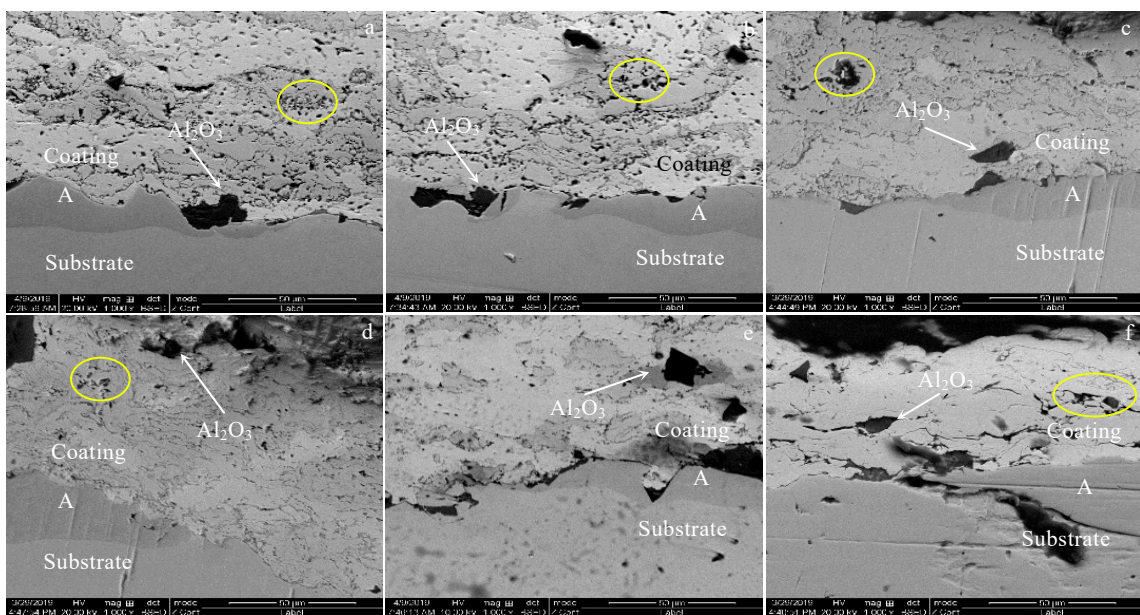


图 7 不同锌含量的涂层加镀铬层试样腐蚀前截面微观形貌

Fig.7 Cross-section micro-morphologies of coating samples with different zinc contents plus chrome plating before corrosion: (a~f) copper/zinc ratios of 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5

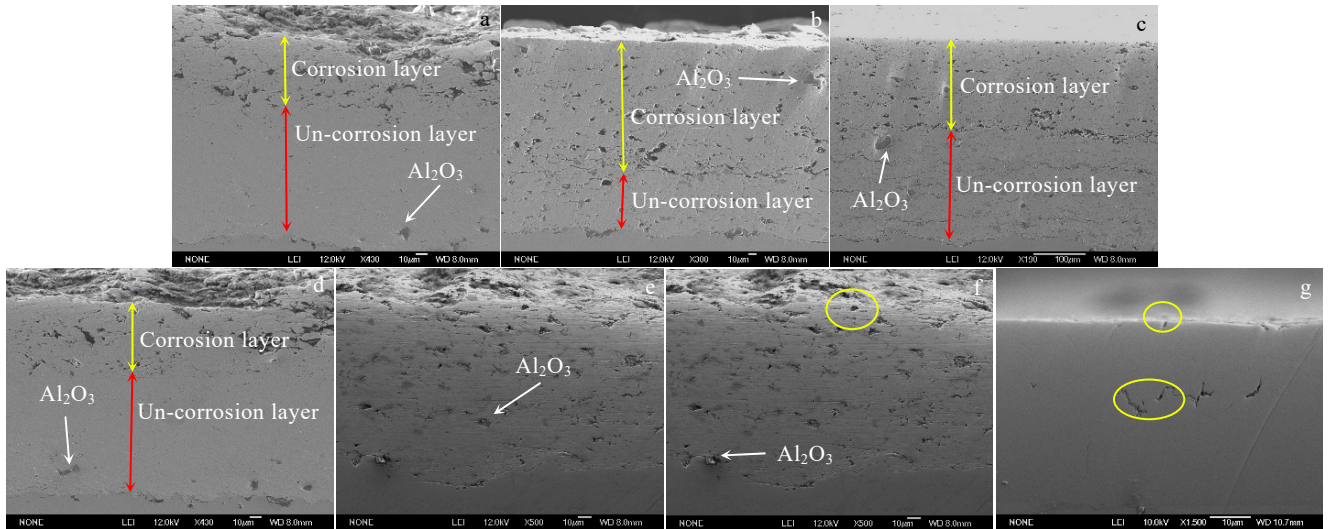


图 8 镀铬层试样与不同锌含量的涂层试样腐蚀后截面形貌

Fig.8 Cross-section morphologies of chrome-plated sample and coating samples with different zinc contents after corrosion: (a~f) copper/zinc ratios of 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5; (g) chrome-plated

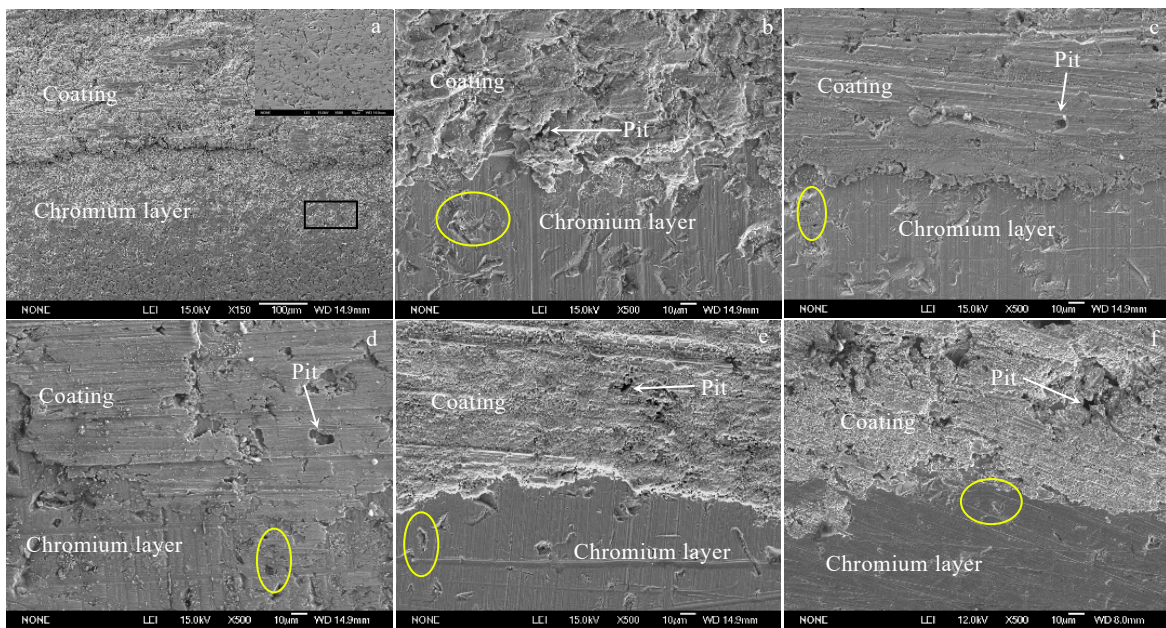


图 9 不同锌含量的涂层加镀铬层试样静态浸泡后表面微观形貌

Fig.9 Surface morphologies of coatings with different zinc content plus chrome plating after static soaking: (a~f) copper/zinc ratios of 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5

后的试样表面(未去除腐蚀产物)进行了 XPS 表征, 结果如图 10 所示。

由图 10a 的全扫描图中可以观察到, 除了 Cu 2p、Zn 2p 等谱带外, 还有 O 1s、C 1s、Cl 2p 等谱带。说明在溶液中腐蚀后, 涂层表面中的铜、锌均发生了腐蚀; 根据对应的分扫描图可知, 涂层表面的腐蚀产物中铜

价态主要为 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 。由图 10b 的全扫描图中可以观察到, 除了 Cu 2p、Zn 2p、Cr 2p 等谱带外, 还有 O 1s、C 1s、Cl 2p 等谱带, 表明在溶液中腐蚀后, 涂层表面中的铜、锌、铬均发生了腐蚀; 根据对应的分扫描图可知, 涂层的浅表层中铜锌铬价态主要为 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 。

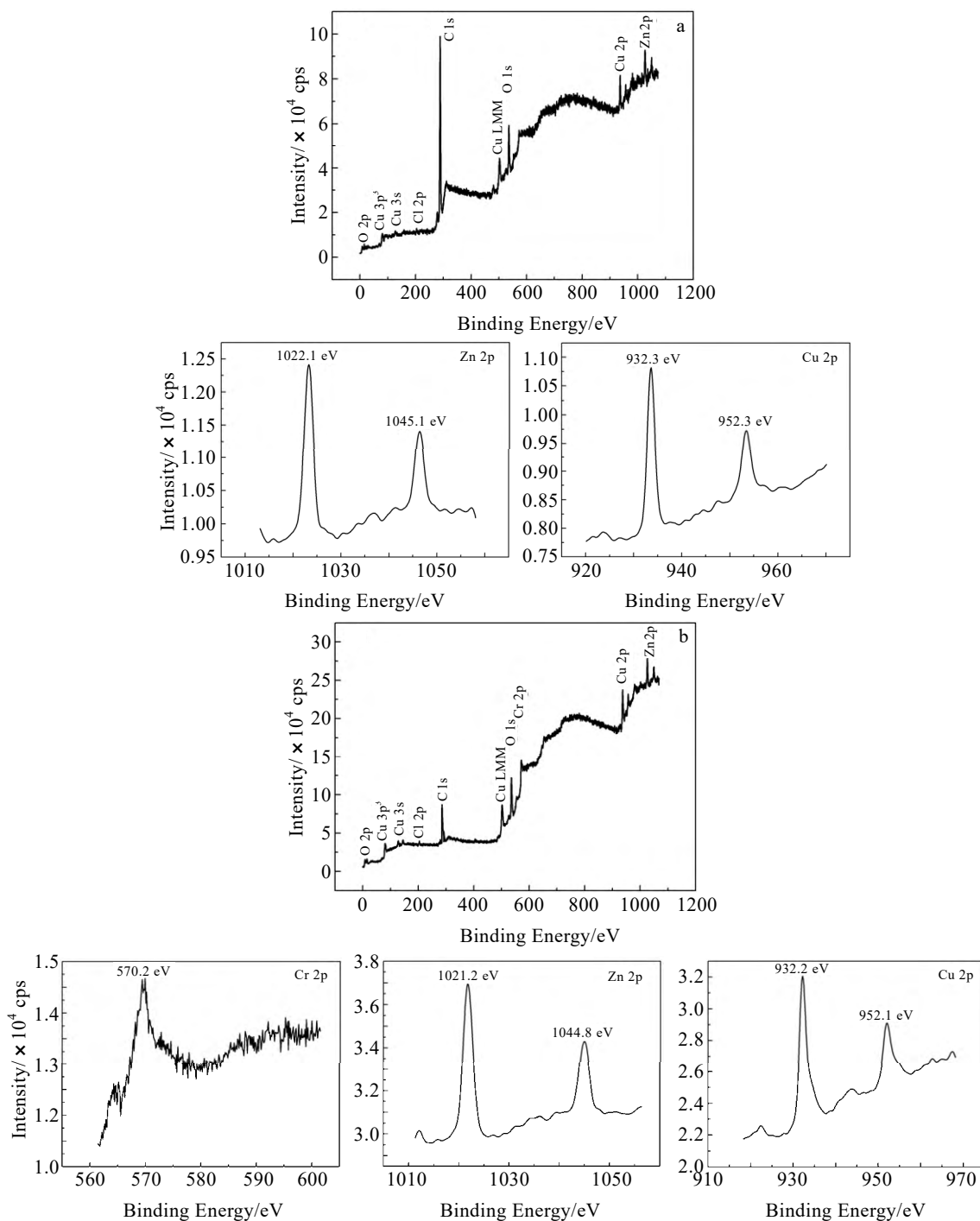


图 10 铜/锌比为 6:4 涂层试样与涂层加镀铬层试样在 CASS 溶液中静态浸泡后表面的 XPS 全扫描图与分扫描图

Fig.10 XPS full scan and sub-scan of the surface of copper/zinc ratio of 6:4 coating (a) and the coating plus chrome layer sample (b) after static immersion in CASS solution

3 分析与讨论

3.1 锌含量对涂层与涂层加镀铬层试样腐蚀的影响

孔隙是影响涂层腐蚀性能的主要原因之一，孔隙率越小，涂层的耐腐蚀性能越好^[12]。由实验结果部分的内容可知，当铜/锌比为 10:0 时，对应涂层表面与内

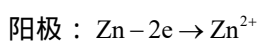
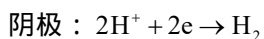
部的孔隙最多，但涂层的耐腐蚀性能较好，如图 3 与图 8a 所示，这是因为铜的热力学稳定性高，即铜很难发生离子化。随着原始粉体中锌含量的增加，涂层表面与截面中的孔隙逐渐减少。这是因为与球形锌粒子相比，树枝状铜粒子表面的氧化层面积更大，冷喷涂时粒子所获得的动能不足以破坏表面氧化层，导致涂

层的孔隙率增大^[13]。由于锌粒子的加入,减少了涂层的孔隙率,从而减少腐蚀介质的渗入,提高涂层的耐腐蚀性能。但是随着锌含量进一步增加,即铜/锌比为 5:5 时,涂层的耐腐性能开始下降;这是因为在涂层表面,未变形或变形量较小的锌粒子周围存在明显的裂纹或孔隙,如图 5f 中右上角所示,从而导致腐蚀介质通过涂层表面的孔隙渗入涂层内部,导致涂层的耐腐蚀性能下降。

由 2.1 可知,涂层加镀铬层试样的腐蚀速率高于涂层试样的腐蚀速率。当铜/锌比为 10:0 时,腐蚀后涂层加镀铬层试样中的镀铬层发生严重腐蚀,如图 9a 所示。这是由于铬的电位低于铜,因此纯铜涂层与镀铬层试样在 CASS 溶液介质中会产生原电池效应,虽然铬在空气中可以很快地形成一层钝化膜,从而阻止腐蚀介质的进入,但这种钝化膜在原电池效应下会被击穿。当钝化膜消失后,金属铬会作为阳极会很快发生腐蚀而被溶解,而铜作为阴极受到保护;与该配比下的涂层试样的耐腐蚀性能相比,涂层加镀铬层试样的电化学腐蚀倾向更加严重,因此涂层加镀铬层试样的耐腐蚀性能要弱于涂层试样。随着原始粉体中锌含量的增加,涂层加镀铬层试样中的镀铬层腐蚀倾向逐渐减弱,如图 9b~9f 黄圈所示,镀铬层中腐蚀坑减少。这是因为锌的电位低于铬与铜,因此在 CASS 溶液介质中,涂层加修复层试样发生了选择性腐蚀,即锌替代镀铬层优先发生阳极腐蚀,从而在涂层上留下腐蚀坑,如图 9 中白色箭头所指。由此可以推断出,涂层中锌的腐蚀在一定程度上能够减缓镀铬层的腐蚀,从而起到保护镀铬层的作用。

3.2 涂层试样的腐蚀机理

涂层中的氧化铝并不参与腐蚀电化学反应,其作用只是促进涂层沉积与颗粒变形^[14]。由 2.1,2.2 可知,当铜/锌比为 10:0,即涂层中不含锌时,纯铜涂层发生了腐蚀。由于铜在非氧化性酸中是稳定的,因此不会与醋酸发生析氢腐蚀,但 CASS 腐蚀液中其他粒子(Cu^{2+} 、 Cl^-)的存在导致了铜的腐蚀,即: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} + 4\text{Cl}^- \rightarrow 2[\text{CuCl}]^-$ 。由 2.5 的结果分析可知,当铜/锌比为 6:4 时,铜锌涂层在 CASS 腐蚀液中发生了腐蚀。根据其中各粒子的价态可判定铜锌涂层在 CASS 腐蚀液中发生氢的去极化腐蚀反应:



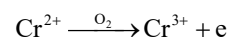
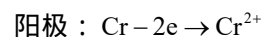
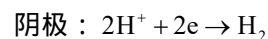
根据 XPS 结果的分析与文献[15]的研究结果,可以推断, Zn^{2+} 在静态腐蚀过程中会发生水解反应,即: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$,因此腐蚀后涂层表面存在有 Zn^{2+} 。与此同时,在腐蚀后涂层表面也存在

Cu^+ 、 Cu^{2+} ,表明腐蚀后涂层表面亦存在平衡关系: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ 。由于腐蚀液中本身存在 Cu^{2+} ,因此该方程会极大地向右移动生成 Cu^+ ,在含 Cl^- 的溶液中, Cu^+ 会被消耗转化为 CuCl_2^- ^[16]。由 2.5 分析可知,腐蚀后涂层表面存在有 O 1s、C 1s、Cl 2p 谱带。因此确定腐蚀后涂层表面存在氧化亚铜与氯化铜,这也与腐蚀后涂层表面的 XPS 中存在 Cu^+ 和 Cu^{2+} 的事实相吻合;与此同时,也可断定 CASS 试验后,涂层表面的白色和红色腐蚀产物中存在氢氧化锌、氯化亚铜及氯化铜。

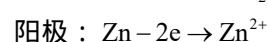
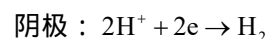
对于不同锌含量的涂层试样而言,其腐蚀过程中均存在上述反应,但是不同锌含量对应的涂层表面的腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的含量不同,腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 具有很好的绝缘性,并且可以紧密地附着在涂层表面,提高涂层的耐腐蚀性能^[17]。随着原始粉体中锌含量的不断增加,对应腐蚀后涂层表面的腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 也就越多,腐蚀产物的增多对致密的涂层表面起到增强防护的作用。对于表面存在微裂纹的涂层而言,腐蚀液易通过微裂纹渗入涂层内部发生腐蚀,微裂纹中的腐蚀产物会造成腐蚀裂纹扩展加快,导致涂层的耐腐蚀性能下降。从上述实验结果中可以推断,锌含量不同,对涂层耐腐蚀性能有两个方面的影响。一方面,锌含量不同导致涂层表面孔隙率不同,孔隙率越高,涂层中的腐蚀通道就越多,涂层的耐腐蚀性能就越低;另一方面,锌作为阳极,锌含量越多,对应涂层表面的腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 也就越多,涂层表面 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的含量也会影响到涂层的耐腐性能。与纯镀铬层相比,在冷喷涂工艺条件下制备的涂层孔隙率较高,孔隙对涂层耐腐蚀性能的影响占主要地位。

3.3 涂层加镀铬层试样的腐蚀机理

由 3.1 的分析可知,当不含锌时,涂层加镀铬层试样在腐蚀液中形成电化学腐蚀,导致镀铬层表面发生严重腐蚀,其主要发生氢的去极化反应:



当粉体材料中铜/锌比为 6:4 时,涂层加镀铬层试样在 CASS 溶液中存在有 2 种腐蚀机理,如图 11 所示。1 种是存在于镀铬层上的化学腐蚀,即: $\text{Cr} + \text{CuCl}_2 = \text{CrCl}_2 + \text{Cu}$,由于 Cr^{2+} 极不稳定,极易被氧化成 Cr^{3+} ,因此溶液中的铬以三价状态存在,并且在镀铬层上会析出铜膜;另 1 种是镀铬层与铜锌涂层构成的电化学腐蚀,且主要发生氢的去极化反应:



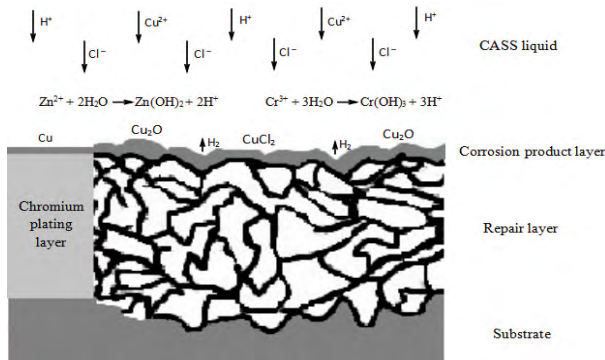
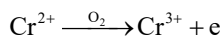
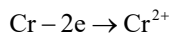


图 11 铜/锌比为 6:4 的涂层加镀铬层试样在 CASS 溶液中的腐蚀机理

Fig.11 Corrosion mechanism of copper/zinc ratio of 6:4 coating plus chrome plating in CASS solution



由 2.5 可知，腐蚀后涂层表面存有 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 。

这是由于随着腐蚀液中 H_2 的不断产生，腐蚀液的 pH 增高， Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 进一步发生水解反应生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等腐蚀产物，其反应方程式如图 11 中所示。与此同时，涂层表面亦存在 Cu^+ 、 Cu^{2+} ，这与 3.2 中所描述的情况相同，即涂层表面的腐蚀产物中同样存在 Cu_2O 与 CuCl_2 。

对于不同锌含量的涂层加镀铬层试样而言，其腐蚀过程中均存在上述反应。锌含量越多，因阳极反应牺牲的锌也就越多，涂层加镀铬层试样中的镀铬层的腐蚀也就越轻微。正如 3.2 中所述，锌含量过多，也会造成涂层加镀铬层试样中的涂层表面存在更多的微裂纹，从而造成涂层加镀铬层试样的耐腐蚀性能下降。

4 结 论

1) 在静态腐蚀过程中，随着原始粉体中锌含量的增加，涂层加镀铬层试样的耐蚀性能逐渐增高，涂层试样的耐蚀性能先降低后增高，涂层的耐蚀性能优于涂层加镀铬层。在 CASS 过程中，涂层与涂层加镀铬层的耐蚀性基本一致。当铜/锌比为 6:4 时，所对应涂层与涂层加镀铬层试样的耐蚀性能最优。CASS 实验结果表明，该配比下的涂层试样、涂层加镀铬层试样的耐蚀性能与纯镀铬层的耐蚀性能相接近，均达到耐蚀六级标准。

2) 纯铜涂层试样在 CASS 溶液中被 Cu^{2+} 与 Cl^- 腐蚀。当铜/锌比为 6:4 时，铜锌涂层试样发生选择性锌腐蚀，腐蚀产物主要为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ；由于腐蚀液中的氯

化作用， Cu^+ 与 Cu^{2+} 会进一步生成 Cu_2O 与 CuCl_2 。

3) 当不含锌时，涂层加镀铬层试样在腐蚀后，镀铬层表面发生严重腐蚀。当涂层中铜/锌比为 6:4 时，涂层加镀铬层试样中锌与铬均发生腐蚀，其腐蚀产物主要为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，涂层中锌的腐蚀在一定程度上可以有效减缓镀铬层的腐蚀。

参考文献 References

- [1] Liu Huntian(刘混田). *Shaanxi Coal*(陕西煤炭)[J], 2017, 36(2): 78
- [2] Qi Shuai(祁 帅). *Scientific and Technological Innovation*(科学技术创新)[J], 2018(12): 175
- [3] Wang Zhihua(王志华). *Mining & Processing Equipment*(矿山机械)[J], 2011, 39(9): 16
- [4] Li Wenqiang(黎文强), Ma Zongbin(马宗彬), Ding Ziyang(丁紫阳). *Coal Mine Machinery*(煤矿机械)[J], 2016, 37(11): 122
- [5] Chen Yanhong(陈艳红), Xu Junbo(许俊博). *Coal Mine Electro-mechanical*(煤矿机电)[J], 2017(6): 61
- [6] Ding Weidong(丁卫东), Li Zhuoxin(栗卓新), Li Guodong(李国栋) et al. *Welding & Joining*(焊接)[J], 2015(11): 40
- [7] Peng Xuefeng(彭雪峰). *Electroplating and Environmental Protection*(电镀与环保)[J], 2013, 33(4): 9
- [8] Assadi H, Kreye H, Gärtner F et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 116: 382
- [9] Bu Hengyong(卜恒勇), Lu Chen(卢 晨). *Material Engineering*(材料工程)[J], 2010(1): 94
- [10] Koivuluoto H, Lagerbom J, Vuoristo P. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2007, 16(4): 488
- [11] Chavan N M, Kiran B, Jyothirmayi A et al. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2013, 22(4): 463
- [12] Wang Xiaoming(王晓明), Zhu Sheng(朱 胜), Yang Baijun(杨柏俊) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3779
- [13] Heli Koivuluoto, Petri Vuoristo. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2010, 19(5): 1081
- [14] Qiu Shanguang(邱善广). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013: 35
- [15] Bai Y, Wang Z H, Li X B et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 719: 194
- [16] Li Wensheng(李文生), Wang Zhiping(王智平), Lu Yang(路阳) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(3): 511
- [17] Bai Yu, Wang Z H, Li X B et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 719: 194

Corrosion Resistance of Low Pressure Cold Sprayed Cu-Zn Composite Coatings

Feng Li^{1,2}, Chang Jirong¹, Li Dongting¹, An Guosheng^{1,2}, Li Wensheng^{1,2}

(1. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Copper-zinc coated samples were prepared by a low-pressure cold spray technique on 45# steel substrate and 45# steel plus chrome-plated substrate. Corrosion performance of coatings and coatings plus chrome plating layer was investigated by static soaking and copper accelerated acetate spray corrosion test (CASS). The microstructure and elements valence stage of the coating and chrome plating layer before and after corrosion were characterized by SEM and XPS. The results show that the corrosion resistance of copper-zinc coating is better than that of copper-zinc coating plus chrome plating layer during static corrosion. In the CASS test, with the increase of zinc content in the original powder, the corrosion resistance of the coating sample and the coating plus chrome plating sample is improved. When the copper-zinc ratio is 6:4, the corrosion resistance of the corresponding coating sample, the coating plus chrome layer sample and the pure chrome layer reaches the sixth grade. Copper and zinc coatings are corroded in the corrosive liquid due to electrochemical corrosion and chlorination. The corrosion products are mainly $Zn(OH)_2$, Cu_2O and $CuCl_2$. In the process of corrosion of copper-zinc coating plus chrome-plated layer samples, the corrosion of zinc can play a role in slowing the corrosion of chrome plating. The effect of the mitigation together with the copper film deposited on the chrome-plated layer protects the chrome-plated layer and enhances its corrosion resistance.

Key words: low pressure cold spray; copper zinc coating; chrome plating; static soaking; CASS

Corresponding author: Li Wensheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973563, E-mail: liws@lut.edu.cn