

Al-Ti-Si-RE 涂层在模拟深海压力下的耐蚀机理

童 辉^{1,2}, 魏世丞², 刘 毅², 王新坤², 刘文超², 徐滨士²

(1. 北京工业大学, 北京 100124)

(2. 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 通过电化学测试技术与微观分析等手段研究了高速电弧喷涂 Al-Ti-Si-RE 涂层在模拟深海压力下的耐蚀机理。结果表明: Al-Ti-Si-RE 涂层在静水压力条件下具有良好的耐蚀性能。电化学分析表明, 在 3 MPa 浸泡 480 h 后动电位极化曲线阳极区上出现了 1 个类似钝化区间的“平台”, 主要是由于腐蚀产物阻塞腐蚀通道的原因; 电化学阻抗谱 (EIS) 分析则表明, 在高压下涂层 Al 钝化膜在浸泡 6 h 左右后已溶解, 12 h 后逐步趋于稳定, 300~480 h 区间几乎无变化; 电化学噪声 (EN) 测试对比了涂层在常压和高压条件下 0~64 ks 的腐蚀情况, 定量描述了涂层“钝化膜溶解-腐蚀产物快速形成-进入稳定阶段”的腐蚀过程。最后通过微观形貌观察和 XRD 等测试手段分析, Al-Ti-Si-RE 涂层中的富 Ti 相 (主要成分为 TiAl、TiAl₃ 等金属间化合物) 具有良好的耐蚀特性, 且呈现为多孔结构, Al 在高压下快速腐蚀溶解填充富 Ti 相“骨架”孔隙, 形成的涂层表面致密, 其结构能够有效阻塞腐蚀通道, 抑制腐蚀进行。

关键词: 高速电弧喷涂; 涂层; 深海腐蚀; 电化学测试; 微观分析

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-2918-07

深海环境对材料性能要求极高, 任何关键材料失效都有可能造成极为严重的后果^[1]。

印度学者 R. Venkatesan 等^[2-6]在印度洋阿拉伯海和孟加拉海湾浅海以及 500、1200、3500 和 5100 m 等深海海域研究了 22 种结构材料暴露 1 年的腐蚀行为规律。结果表明: 除 Ti 及其合金等少数金属外, 深海环境 (高压、低温、低氧等) 对其它金属都有着不同程度的腐蚀影响。除实海暴露外, 一些学者还在实验室利用模拟深海试验装置对材料深海腐蚀行为进行研究。学者们更多地通过不同手段研究金属在深海环境下的腐蚀行为, 却鲜有在材料应用方面提出行之有效且较为经济的防护手段。因此, 探索节能高效的深海材料腐蚀防护方法将具有十分重要的科学意义和实用价值。

出于造价考虑, 海洋工程结构材料多以钢铁为主, 利用电弧喷涂技术对钢铁表面喷涂 Zn、Al 以及 Zn-Al 合金涂层是高效经济的防护手段, 一般防护年限均在 15 年以上。Zn、Al 等金属比 Fe 电位低, 在腐蚀过程中能够起到牺牲阳极、保护基体的作用。同时, Zn、Al 等金属及合金在电化学腐蚀过程中形成的腐蚀产物能够阻塞腐蚀通道, 抑制腐蚀。在此理论基础上, 徐滨士等^[7]又研发了封闭效果更强的 Zn-Al-Mg-RE 涂层, 防腐效果更

好; K. Liu 等^[8]在已有 Zn-Al-Mg-RE 涂层基础上加入 3% 的 Si 元素, 其耐蚀性更高。这类涂层的腐蚀产物在浅海以及海洋大气环境下可以有效阻挡腐蚀介质的侵入, 但在深海条件下, Zn、Al 等金属涂层作为优先反应的阳极在压力作用下电极反应速度较大, 同时在水分子剧烈撞击作用下, 腐蚀产物易于从涂层基体剥离, 扩散到环境中而失效。

魏世丞课题组之前研究了钛铝双丝伪合金涂层在模拟深海压力条件下的耐蚀性能, 效果良好。Ti 及其合金在深海条件下耐蚀性能良好^[4], 但处在钝态时比 Fe 电位高。因此, 不宜作为电弧喷涂层单独使用。同时选用 Al 丝的目的主要是通过以富 Ti 相作为“骨架”结构, Al 被牺牲后其腐蚀产物填充到“骨架”结构中形成高致密性涂层, 抑制腐蚀进行。但钛铝双丝熔点温度相差较大 (Al 熔点 660 °C, Ti 熔点 1660 °C), 在接触起弧过程中 Al 丝率先熔化, 容易引起断弧。因此, 在喷涂过程中必须适当加大 Al 丝送丝速度, 使其达到动态平衡, 这就对喷涂工艺和操作者的经验提出了更高要求。同时该伪合金涂层的孔隙率较高, 达到腐蚀稳态的时间也比较长, 因此将其制成合金丝材或粉芯丝材更为合理。在上述思路的基础上, 基于材料制备成形一体化理论, 本工作研

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51222510); 国家重点基础研究发展计划 (“973”计划) (2011CB013403), 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (2013AA040203)

作者简介: 童 辉, 男, 1984 年生, 博士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-66718541, E-mail: abcbest1001@163.com

制了 Al-Ti-Si-RE 粉芯丝材, 并对其经高速电弧喷涂后的涂层腐蚀过程和耐蚀机理进行了分析研究。

1 实 验

采用高速电弧喷涂技术制备 Al-Ti-Si-RE 涂层。喷涂基材选用 A3 钢, 并进行喷砂前处理。自动化电弧喷涂系统由 Motoman 机器人控制 HAS-02 型高速喷枪, 喷涂电源采用 CDMAS300 电源, 喷涂材料为直径 2 mm 的 Al-Ti-Si-RE 粉芯丝材 (Si 为自熔剂元素, 喷涂过程中易与 O 结合, 达到除 O 目的^[9]; RE 为混合稀土镍粉, 主要成分为 Ni、La、Ce, 其作用在于提高涂层润湿性, 降低孔隙率, 但不宜加入过多, 以质量分数 0.5% 左右为宜^[10])。粉芯丝材采用 Al 带作为外皮, 其中填充 Ti 粉、Si 粉和 RE 粉, 填充率约为 30%。丝材成分为: Ti 粉 27%, Si 粉 1%, RE 粉 0.5%, Al 为余量。喷涂工艺参数为: 喷涂电压 32~34 V, 喷涂电流 120~140 A, 压缩空气压强为 0.7 MPa, 喷涂距离 150~180 mm。

涂层面试样尺寸为 10 mm×10 mm, 经 200#, 400#, 600#, 800# 和 1000# 金刚砂纸逐级打磨后, 用丙酮清洗, 在试样背面焊接导线并将除工作面外的部分用环氧树脂封装备用。

深水压力试验在实验室自行设计的模拟深海腐蚀试验装置上进行, 测试压力为 3 MPa (相当于约 300 m 的海水深度)。主要考察 Al-Ti-Si-RE 涂层在静水压力下的腐蚀行为, 因此未对腐蚀介质进行调氧处理。模拟试验装置将腐蚀电信号输出, 利用 ZAHNER IM6ex 电化学工

作站进行动电位极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS) 和电化学噪声 (EN) 原位测试。

动电位极化曲线和 EIS 测量均采用三电极测试体系, 工作电极为被测涂层, 辅助电极为 Pt 片, 参比电极为 Ag/AgCl 固态参比电极, 腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液, 测试温度为 10 °C。动电位极化曲线的初始电位为相对于开路电位 -300 mV 处的电位, 终止电位为阳极电流密度达到 10 mA cm⁻² 时的电位, 扫描速度为 20 mV/min, 测试结果用 CView 2 软件进行拟合处理; EIS 测试在开路电位下进行, 激励电压信号振幅为 5 mV, 频率范围为 10⁵~10⁻² Hz, 测试结果用 ZSimpWin 3.21 拟合处理。

EN 测试回路由 2 个相同 Al-Ti-Si-RE 涂层电极和 Ag/AgCl 固态参比电极组成, 选用 IM6ex 电化学噪声探头 (N probe) 进行测量, 采样间隔时间为 0.5 s, 测量时间为 64 ks。

采用 JSM-6510 型 SEM 对涂层形貌进行观察和能谱分析, 并利用布鲁克 D8 型 X 射线衍射仪对腐蚀前后的涂层成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 Al-Ti-Si-RE 涂层成分分析

Al-Ti-Si-RE 涂层截面 SEM 形貌如图 1a 所示。该涂层较致密, 孔隙较少。通过 EDS 面扫分析可知, Ti 元素和 Al 元素在涂层中分布较均匀, 个别部位有 Ti 或 Al 富集现象, 如图 1b、1c 所示。又通过 EDS 点扫描分析, 可知这些区域为 Ti 和 Al 的金属间化合物, 如图 1d、1e 所示。

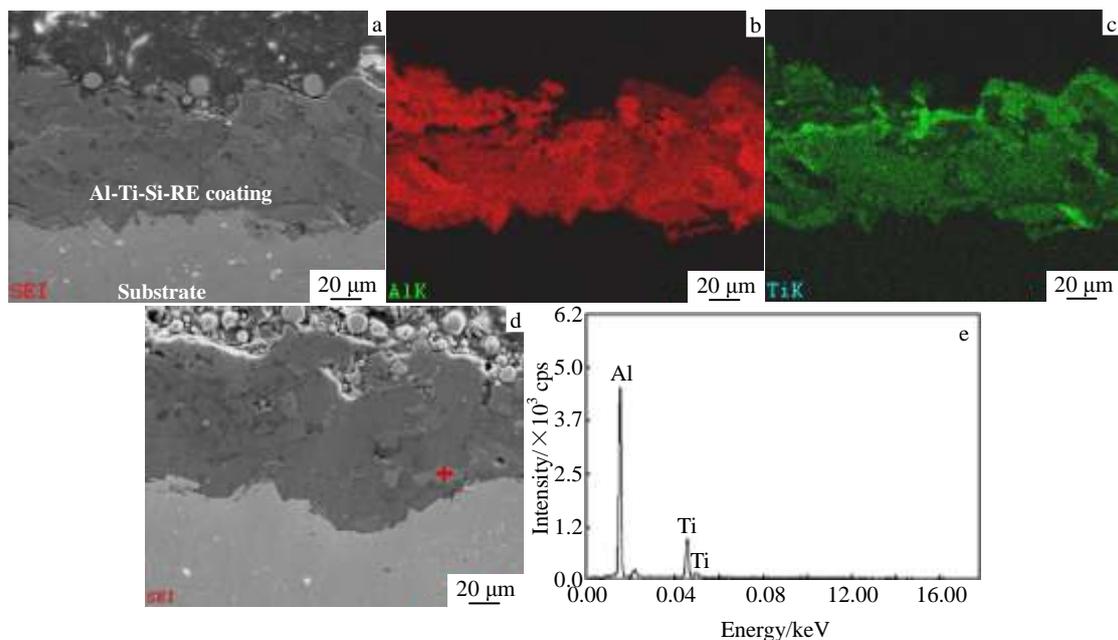


图 1 Al-Ti-Si-RE 涂层形貌及 EDS 分析

Fig. 1 SEM images and EDS analysis of Al-Ti-Si-RE: (a) coating section morphology, (b) rich Al phase morphology by EDS plane scanning, (c) rich Ti phase morphology by EDS plane scanning, (d) EDS chosen point of SEM image, and (e) corresponding EDS result

2.2 电化学分析

2.2.1 动电位极化曲线分析

分别在常压 (0.1 MPa) 和高压 (3 MPa) 条件下测量 Al-Ti-Si-RE 涂层的动电位极化曲线, 如图 2 所示。在初始浸泡的 0.5 h 内, 常压浸泡和高压浸泡下的极化曲线形状相似。通过表 1 拟合数值比较, 高压浸泡比常压浸泡时的自腐蚀电流密度稍高, 但两者基本处于同一数量级。而经过 480 h 浸泡后, 常压和高压下的极化曲线形状发生了明显变化。3 MPa 条件下的极化曲线阳极区出现了一个类似钝化区间的“平台”。若涂层为氧化膜较厚的钝化金属, 则此“平台”可认为是阳极区的“钝化区间”。但根据前期研究和相关文献可知^[11], Al 在高压静水条件下与 O 结合速度较大, 其氧化膜迅速被击破, 点蚀敏感性增加, 因此不可能是 Al 氧化膜的钝化现象。出现“平台”的原因可能是在 480 h 内形成的腐蚀产物较为连续、致密, 这些腐蚀产物对腐蚀液的渗透具有明显阻滞作用。对比于高压浸泡, 常压浸泡 480 h 后的极化曲线则没有“平台”出现, 且自腐蚀电流密度 I_{corr} 比高压浸泡时高 1 个数量级, 说明 Al-Ti-Si-RE 涂层在高压条件下具有更好的耐蚀性能。

2.2.2 EIS 分析

为进一步研究 Al-Ti-Si-RE 涂层在高压静水条件下的腐蚀过程, 对涂层连续高压浸泡, 并分别在 0.5、6、12、72、300 和 480 h 时对其进行电化学阻抗谱 (EIS) 测量和拟合, 如图 3 所示。利用图 4a 等效电路拟合 0.5、6、12 和 72 h 时的 EIS, 300 和 480 h 时的 EIS 则通过图 4b 拟合, 拟合数值如表 2 所示。其中, R_s 为溶液电阻, CPE-1 为富 Ti 相常相位角元件, R_p 为富 Ti 相极化电阻, CPE-2 为 Al 相常相位角元件, R_t 为 Al 电荷转移电阻。由于电极表面为非理想电容结构, 因此用常相位角元件 CPE (constant phase angle element) 来代替, 其导纳 Y_Q 定义如下^[12]:

$$Y_Q = Y_0(j\omega)^n \quad (1)$$

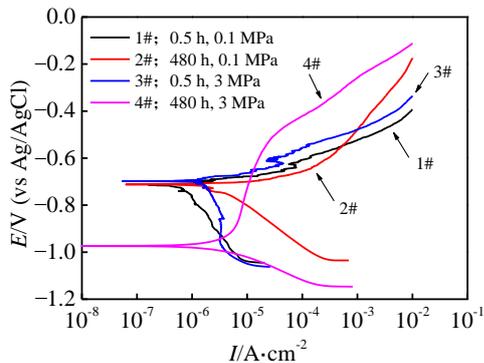


图 2 不同腐蚀条件下 Al-Ti-Si-RE 涂层动电位极化曲线

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of Al-Ti-Si-RE coating in different corrosion conditions

表 1 动电位极化曲线拟合结果

Sample	1#	2#	3#	4#
Immersion time/h	0.5	480	0.5	480
Pressure/MPa	0.1	0.1	3	3
E_{corr}/V	-0.7175	-0.7177	-0.6985	-0.9727
$I_{corr}/\times 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$	2.52	1.65	3.46	3.64
$R_p/\Omega \cdot cm^2$	10334	5780	7535	7177

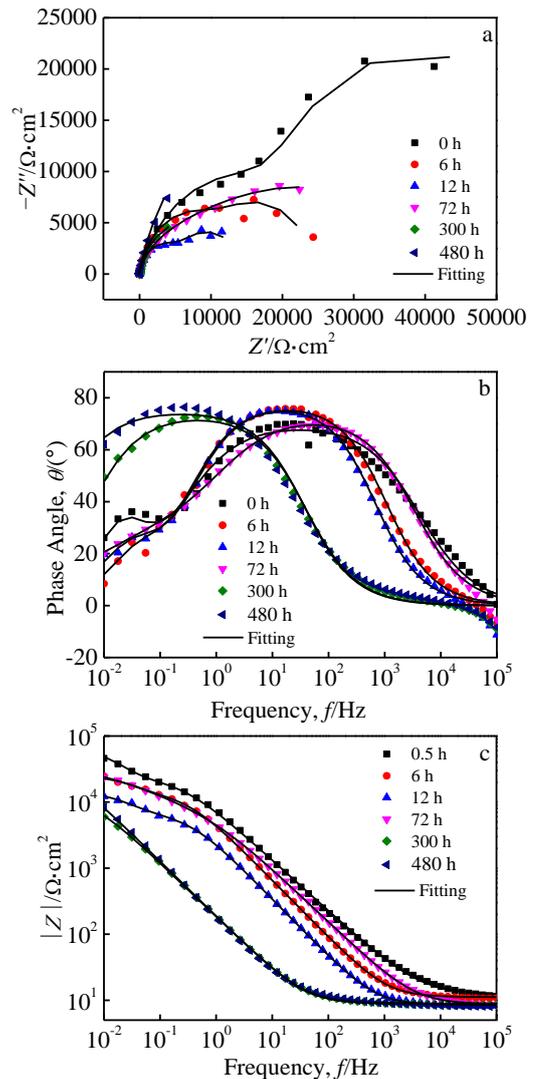


图 3 Al-Ti-Si-RE 涂层在高压下不同浸泡时间的电化学阻抗谱 Fig.3 EIS of Al-Ti-Si-RE coating with prolonged immersion time at hydrostatic pressure: (a) Nyquist; (b) Bode: $f-\theta$; (c) Bode: $f-|Z|$

式中, Y_0 为 CPE 常数, j 为虚数单位, n 为 CPE 指数 ($0 \leq n \leq 1$, 当 $n = 1$ 时, CPE 为理想电容元件; $n=0$ 时, CPE 为理想电阻元件), ω 为角频率。

在最初的 72 h 浸泡时间里, 图 3a Nyquist 图表现为 2 个容抗弧, 图 3b Bode 图的 $\theta-f$ 曲线也始终表现出 2 个时间常数, 说明控制电极反应速度的变量有 2 个^[13]。根

据 Al-Ti-Si-RE 涂层结构特点,可认为富 Ti 相和 Al 相分别具有不同的电极反应速度。如图 3c 所示,在最初 0.5 h

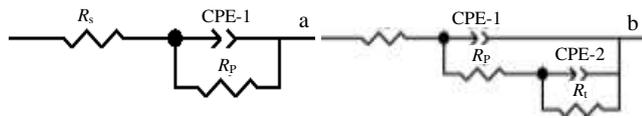


图 4 Al-Ti-Si-RE 涂层在高压下不同浸泡时间的等效电路

Fig.4 Equivalent circuits of Al-Ti-Si-RE coating with prolonged immersion time at hydrostatic pressure: (a) 0.5, 6, 12 and 72 h of immersion; (b) 300 and 480 h of immersion

时,阻抗模值较高。这主要是由于 Al 表面存在钝化膜的缘故。但在高压下,Al 钝化膜非常不稳定,6 h 后测量时,阻抗模值已大幅下降,12 h 时较最初阶段已下降约 1 个数量级。随着浸泡时间延长,阻抗模值上升,同时容抗弧渐渐由 2 个向 1 个转变,说明随着反应时间的延长,电极表面的反应速度趋于平均,这可能是 Al 的腐蚀产物不断覆盖电极表面的结果。当涂层高压浸泡 300 h 后,Bode 图上的时间常数变为 1 个,480 与 300 h 时 EIS 没有明显区别,说明此时电极表面在 3 MPa 高压静水条件下已达到稳定状态。Al 腐蚀产物已完全覆盖在电极表面,且十分稳定。

2.2.3 EN 分析

为了更加细致地研究 Al-Ti-Si-RE 涂层的耐蚀机理,在腐蚀初期对常压 (0.1 MPa) 和高压 (3 MPa) 条件下的涂层进行了电化学噪声 (EN) 测试。电化学噪声是一种原位、无损的电化学检测方法,通过测量电极表面电学状态参量随时间发生随机非平衡波动的信号,做数据处理后可对其腐蚀体系机理进行研究^[14]。对 0~64 ks 时间段的电位噪声和电流噪声进行测量,并进行去除直流漂移处理,如图 5、图 6 所示。Al-Ti-Si-RE 涂层中 Al 相最初表面存在氧化膜,氧化膜反复被击破、修复,再击破、再修复,直到不能再被修复,形成稳定的腐蚀产物为止。这个过程表现在电位噪声中就是电位值不断剧烈波动,这主要与氧化膜的电容结构有关。图 5 为电位噪声图谱。从电位噪声来看,常压和高压在 0~30 ks 离零位的偏差大体相似,高压下略小,说明在高压下 Al 相的氧化膜更不稳定,静水压力加速了 Al 氧化膜的溶

解。而在约 38 ks 之后,高压下的电位噪声标准偏差更高,这与形成连续、致密的腐蚀产物有关。

再分析电流噪声,如图 6a 所示。电流噪声反应腐蚀信息较多,因此有必要对其分段研究。如图 6b 所示,在 0~2 ks 阶段,常压下电流噪声信号波动剧烈,且不平均,说明 Al 氧化膜较为稳定。而高压下电流波动较为平均,说明氧化膜被迅速地击破、溶解。到 2~18 ks 阶段,如图 6c 所示,常压和高压下电流偏差大体相似,说明这一阶段常压钝化膜也已被溶解,与高压阶段一样不断生成腐蚀产物,但高压下腐蚀产物形成的速度更快。而在 18~64 ks 阶段,如图 6d 所示,高压下的电流偏差则明显小于常压下的情况,说明这一阶段高压下腐蚀产物更加致密,有效阻挡了腐蚀液体进入涂层和基体,减缓了活性金属腐蚀。

随着腐蚀速率的增大,电流噪声的标准偏差 S_I 随之增加,而电势噪声 S_E 的标准偏差随之减少^[15],因此可利用噪声电阻来表征材料耐蚀性能。噪声电阻 R_n 的计算公式为:

$$R_n = \frac{S_E}{S_I} \quad (2)$$

式中, S_E 和 S_I 分别为电位噪声和电流噪声的标准偏差。以 1 ks 为时间间隔,计算不同腐蚀时间内的噪声电阻,如图 7 所示。可以看出,在初始阶段(0~20 ks),常压和高压下噪声电阻基本相似,此阶段对应 Al 氧化膜的溶解和腐蚀产物初步形成。在中间阶段(约 20~36 ks),高压下噪声电阻高于常压,对应于腐蚀产物在高压环境下加速形成。而进入到稳态阶段(36~64 ks),在高压下腐蚀产物已大量形成,有效阻塞了腐蚀通道。因此噪声电阻明显升高,涂层表面腐蚀逐步进入稳定阶段,这与 EIS 反应出来的信息是一致的。

2.3 腐蚀形貌分析

通过形貌观察对 Al-Ti-Si-RE 涂层腐蚀前后的情况进行对比分析,如图 8a 所示。常压腐蚀下的 Al-Ti-Si-RE 涂层表面布满了白色腐蚀产物,如图 8a、8b 所示,其主要成分为 Al 氧化物,在常压下较为稳定,因此保留在了涂层表面;而高压下的 Al-Ti-Si-RE 涂层表面却呈灰黑色,且结构致密,如图 8c 所示,这是由于 Al 氧化物在高压条件下更易散失。为了更直观地描述 Al 在高压下的

表 2 Al-Ti-Si-RE 涂层高压不同浸泡时间的拟合等效电路参数

Table 2 Equivalent circuit element values of Al-Ti-Si-RE coating with prolonged immersion time at hydrostatic pressure							
Time/h	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE-1-}Y_0/\times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$	$Q_{\text{Ti-n}}$	$R_p/\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\text{CPE-2-}Y_0/\times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$	$Q_{\text{Al-n}}$	$R_i/\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$
0.5	12.160	3.007	0.7762	2.624	2.858	1.0000	3.715
6	11.100	4.178	0.8683	1.429	4.335	0.9128	1.038
12	8.470	7.915	0.8728	0.6881	7.738	0.8614	0.7831

72	8.607	3.459	0.8142	0.6479	1.046	0.4524	3.893
300	8.787	1.209	0.8227	1.360	-	-	-
480	8.865	1.159	0.8352	4.360	-	-	-

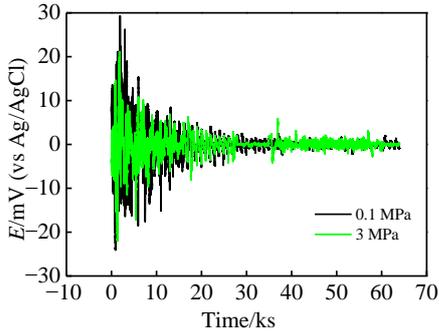


图5 Al-Ti-Si-RE 涂层在不同压力下的电位噪声

Fig.5 Potential noise of Al-Ti-Si-RE coating at different hydrostatic pressures

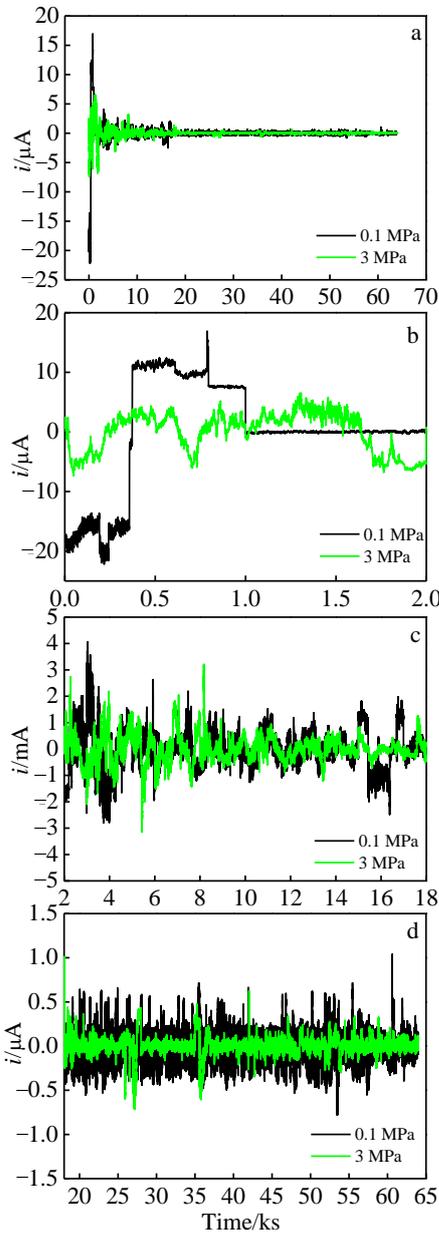


图6 Al-Ti-Si-RE 涂层在不同时段的电流噪声

Fig.6 Current noise of Al-Ti-Si-RE coating at different time frames:

(a) 0~64 ks, (b) 0~2 ks, (c) 2~18 ks, and (d) 18~64 ks

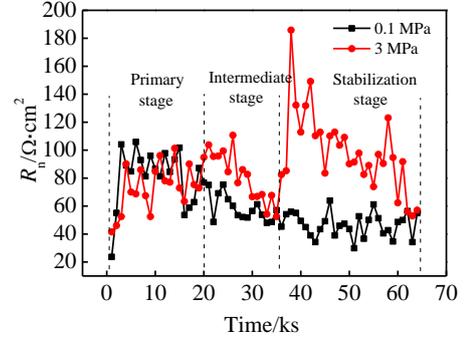


图7 Al-Ti-Si-RE 涂层在不同压力下的噪声电阻

Fig.7 Noise resistances of Al-Ti-Si-RE coating at different hydrostatic pressures

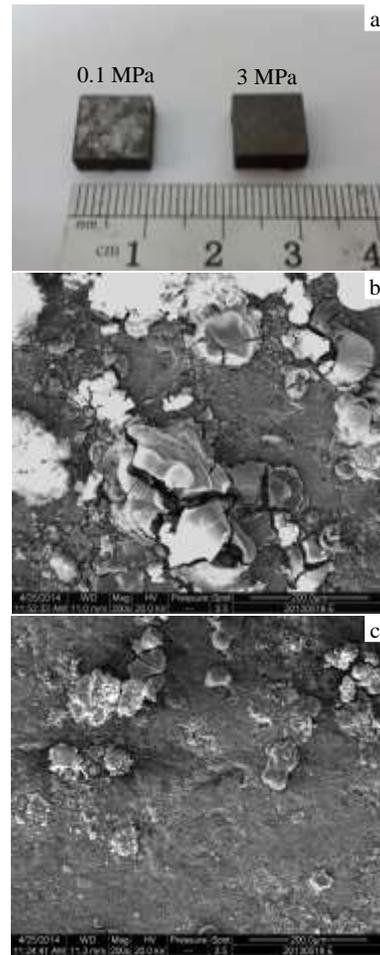


图8 Al-Ti-Si-RE 涂层腐蚀形貌

Fig.8 Al-Ti-Si-RE coating corrosion morphologies: (a) macrostructure, (b) microstructure at 0.1 MPa, and (c) microstructure at 3 MPa

腐蚀状态,对 3 MPa 浸泡 72 h 下的纯 Al 涂层进行微观形貌分析。纯 Al 涂层在高压下点蚀倾向明显^[16],易形成明显孔洞,如图 9a 所示,同时纯 Al 涂层在高压下的腐蚀产物呈疏松的粉状,更易散失到环境当中,如图 9b 所示,因此 Al 涂层在高压环境中极易失效。

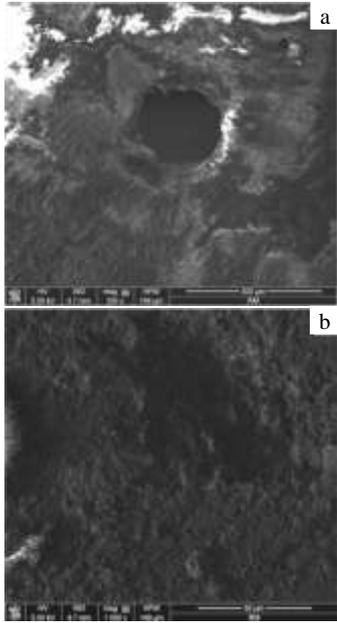


图 9 纯 Al 涂层腐蚀形貌

Fig.9 Corrosion morphologies of Al coatings of 72 h immersion at hydrostatic pressure: (a) pitting hole and (b) corrosion products

再通过图 10 的 XRD 物相分析高压腐蚀前后的涂层成分可知,富 Ti 相主要为 TiAl 和 TiAl₃,腐蚀后 TiAl、TiAl₃ 峰明显变高,也说明在高压腐蚀条件下 Al 相被快速消耗散失,而 TiAl、TiAl₃ 等相未受影响。

由以上分析可知,Al-Ti-Si-RE 涂层主要由富 Ti 相和 Al 及其氧化物组成,Al-Ti-Si-RE 涂层腐蚀以 Al 相腐蚀为主。Al-Ti-Si-RE 涂层通过在喷涂过程中预置稳定的富 Ti 相惰性电极“骨架”结构,将在高压下形成的 Al 腐蚀产物牢固地固定在其孔隙当中,形成高度致密的涂层结构,以此来阻塞腐蚀通道,抑制腐蚀进行,Al-Ti-Si-RE 涂层也因此高压下具有更好的耐蚀性能。

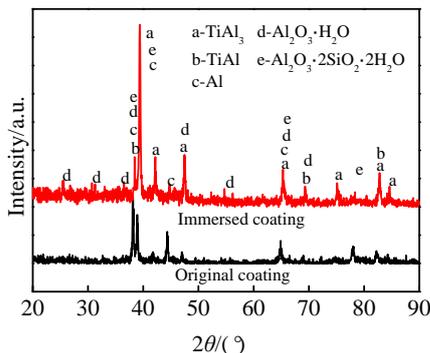


图 10 高压腐蚀前后 Al-Ti-Si-RE 涂层 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of Al-Ti-Si-RE coating before and after immersion at hydrostatic pressure

3 结 论

1) Al-Ti-Si-RE 涂层主要由富 Ti 相(主要成分为 TiAl、TiAl₃)结构和 Al 及其氧化物组成,涂层表面致密,孔隙率较低。

2) 在高压腐蚀条件下,Al-Ti-Si-RE 涂层中 Al 相电极反应速度较大。在开始阶段 Al 氧化膜快速溶解,同时 Al 氧化产物迅速生成,在大约 18 ks 后进入腐蚀稳态阶段。在 480 h 高压浸泡后,Al-Ti-Si-RE 涂层防护性能良好,没有出现失效迹象。

3) Al-Ti-Si-RE 涂层在高压腐蚀下主要以 Al 相腐蚀溶解为主,富 Ti 相则表现出良好的耐蚀性能。Al-Ti-Si-RE 涂层中的富 Ti 相为涂层提供了坚实的“骨架”结构,而 Al 相则快速被腐蚀并快速填满富 Ti 相的“骨架”结构孔隙,形成高致密性涂层结构。这种涂层结构可以有效阻塞腐蚀通道,抑制腐蚀进行。因此,在高压下 Al-Ti-Si-RE 涂层表现出了更好的耐蚀特性。

参考文献 References

[1] Tong Hui(童 辉), Wei Shicheng(魏世丞), Chen Yongxiong(陈永雄) et al. *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2012, 25(5): 21

[2] Sawant S, Venkat K, Wagh A. *Indian Journal of Technology*[J], 1993, 31(12): 862

[3] Venkatesan R, Venkatasamy M, Bhaskaran T et al. *British Corrosion Journal*[J], 2002, 37(4): 257

[4] Venkatesan R, Dwarakadasa E, Ravindran M. *Corrosion Prevention Control*[J], 2004, 51(3): 98

[5] Heiser J, Soo P. *Corrosion of Barrier Materials in Seawater Environments*[M]. New York: Long Island, 1995: 23

[6] Venkatesan R. *Studies on Corrosion of Some Structural Materials In Deep Sea Environment*[D]. Bangalore: Department of Metallurgy Indian Institute of Science, 2000

[7] Liu Yi(刘 毅), Xu Binshi(徐滨士), Wei Shicheng(魏世丞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(S1): 161

[8] Liu K, Ma P, Pu N et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28(2): 378

[9] Tian Haoliang (田浩亮). *Remanufacturing on Heavy Duty/High*

- Impact Shaft Wear-Resistance Mechanism of Spray Coatings*[D]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2014
- [10] Amadeh A, Pahlevani B, Heshmati-Manesh S. *Corrosion Science* [J], 2002, 44: 2321
- [11] Sun Feilong(孙飞龙), Li Xiaogang(李晓刚), Lu Lin(卢琳) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(10): 1219
- [12] Cao Chunan(曹楚南), Zhang Jianqing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论)[M]. Beijing: Science Press, 2002, 26
- [13] Cao Chunan(曹楚南). *Principles of Electrochemistry of Corrosion*(腐蚀电化学原理)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 199
- [14] Zhang T, Shao Y, Meng G *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 53: 561
- [15] Hu Huili(胡会利), Li Ning(李宁), Jiang Xiong(蒋雄). *Electrochemical Measurement*(电化学测量)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2011: 270

Anti-corrosion Mechanism of Al-Ti-Si-RE Coating in the Pressure Environment of Simulated Deep Sea

Tong Hui^{1,2}, Wei Shicheng², Liu Yi², Wang Xinkun², Liu Wenchao², Xu Binshi²

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: The anticorrosion mechanism of Al-Ti-Si-RE coating in the environment of simulated deep sea was investigated using electrochemical measurement and micro-analysis. The result shows that Al-Ti-Si-RE coating possesses better corrosion resistance at hydrostatic pressure than at atmospheric pressure. After 480 h immersion at 3 MPa, a platform similar to a passivation region occurs in the anode of the potentiodynamic polarization curve because corrosion products block the corrosion channels. At the same time, at hydrostatic pressure, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) indicates that Al passive film dissolves within 6 h of immersion, then tends to be stable after 12 h, and hardly changes between 300 and 480 h. To further analyze the original corrosion process, electrochemical noise (EN) of 0~64 ks at 0.1 and 3 MPa was measured, which quantitatively described the corrosion process from passive film dissolving to corrosion product fast-forming to stabilization. From morphology observation and X-ray diffraction (XRD) analysis, the rich Ti phase (Ti-Al intermetallics, etc) of the coating is cellular and has good corrosion resistance, whose construction could fix the Al oxide inside the coating, and thicken the coating to inhibit the corrosion.

Key words: high velocity arc spraying; coating; deep sea corrosion; electrochemical measurements; micro-analysis

Corresponding author: Wei Shicheng, Professor, National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, P. R. China, Tel: 0086-10-66719083, E-mail: wsc33333@163.com