2016年5月 May 2016

文章编号: 1004-0609(2016)-05-1084-08

纳米 ZrO₂ 对环保型锌铝合金 涂层耐蚀性能的影响



林玉划,姚正军,梁文萍,罗西希,陶学伟

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院,南京 211106)

摘 要:采用锌铝合金粉制备水性锌铝涂层,通过向涂层中添加纳米 ZrO₂,制备出纳米复合锌铝涂层。通过电化 学测试、中性盐雾试验、扫描电镜观察、能谱分析和 X 射线衍射分析,研究纳米 ZrO₂对锌铝涂层耐蚀性能的影 响。结果表明:纳米 ZrO₂ 能增大锌铝粉活化溶解电阻,延缓锌铝合金粉的消耗,提高涂层阴极的保护周期。当 纳米 ZrO₂的添加量为 5%(质量分数)时,涂层的耐蚀性最佳,腐蚀电流密度降低至 2.156×10⁻⁶ A/cm²。纳米 ZrO₂的添加填补了锌铝粉之间的孔隙,使涂层组织均匀致密,增强了涂层阻挡离子渗透能力,阻止涂层表面孔蚀的发 生及内部微裂纹的产生,延长涂层的防护时间。

关键词: ZrO₂; 锌铝涂层; 纳米复合涂层; 耐蚀性 中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A

水性无铬锌铝涂层作为锌铝铬涂层的替代品,除 了继承其良好的耐蚀性、耐热性和无氢脆等优点,还 具有对环境友好的特性^[1-2]。随着社会环保意识的增 强,环保型锌铝涂层逐渐取代电镀锌、热浸镀锌和磷 化等传统防腐技术,应用于钢结构的防护^[3-4]。但由于 锌铝涂层失去了铬酸盐的缓蚀和自修复作用,其耐蚀 性能还有待进一步提高,此外其较低的硬度及耐磨性 也限制了该涂层的应用领域^[5]。

近年来,纳米颗粒用于增强涂层耐蚀性成为涂层 发展趋势。其中,纳米 ZrO₂具有优良的耐化学性、高 硬度和耐磨性特点,是防腐涂层中最有前景的增强颗 粒之一^[6-7]。ARGHAVANIAN等^[8]利用电沉积法制备 Ni-ZrO₂纳米复合涂层,研究表明纳米 ZrO₂改变涂层 微观组织及腐蚀路径,与纯 Ni 层相比,其耐蚀性得到 明显提高。BEHZADNASAB等^[9]利用纳米 ZrO₂增强 了环氧涂层的物理屏蔽作用与离子抗渗性,延长了涂 层的防护寿命。SHU等^[10]通过化学沉积制备了 Ni-P/Ni-P-ZrO₂复合涂层,纳米 ZrO₂的加入使涂层腐 蚀电流密度降低了一个数量级,硬度也得到提升。 LEPULE等^[11]研究发现,ZrO₂增强 NiTi 涂层耐蚀性 的同时,还减小其摩擦因数和磨痕深度。

目前,尚无利用纳米 ZrO2 增强锌铝涂层耐蚀性的 研究。本文作者在满足环保要求的基础上,通过向锌

铝涂层添加纳米 ZrO₂制备纳米复合锌铝涂层,研究不同纳米 ZrO₂添加量对涂层耐蚀性能的影响,并探讨纳 米复合锌铝涂层的耐蚀机理。以期为锌铝涂层的进一 步研究及工业应用提供一定的参考。

1 实验

1.1 实验材料及涂料配方

实验选用 Q235 钢为基体,尺寸 15 mm×15 mm×3 mm。涂层涂料配方如下:25%锌铝合金粉(4.5 g),6.7%粘结剂-硅烷(1.2 g),13%润湿剂-乙二醇(2.4 g),5.5%分散剂-吐温(1 g),6.7%缓蚀剂-钼酸钠(1.2 g),0.05 g 消泡剂,0.04 g 增稠剂羟乙基纤维素,2%、5%和8%(占锌铝粉的质量分数)的纳米 ZrO₂(平均粒径 50 nm),余量为蒸馏水。

1.2 涂层制备工艺

配制涂层涂料时将锌铝合金粉、润湿分散剂与水 以一定比例混合,搅拌均匀后添加适量缓蚀剂和其他 助剂,配制粘度适中的水性涂料。制备纳米复合锌铝 涂层时,等金属粉完全分散后,缓慢向涂液中加入 ZrO,纳米颗粒,并在冰水浴中超声搅拌处理 15 min,

基金项目: 江苏省科技支撑计划基金项目(BE2013124); 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 江苏省"六大人才高峰"第十二批高层次人才资助项目(YPC16005-PT)

收稿日期: 2015-08-11; 修订日期: 2015-11-06

通信作者:姚正军,教授,博士:电话: 13951818597; E-mail: yaozj1921@126.com

再逐步加入其他成分。以浸涂方法涂覆涂层,并用甩 液装置甩液 3 min。固化工艺为先在 100 ℃烘干 10 min,再于 280 ℃进行 25 min 热处理,得到涂层 试样。

1.3 涂层测试分析

涂层耐蚀性能采用电化学测试和中性盐雾试验两种方法。采用 CHI660E 电化学工作站完成涂层极化曲线测试。实验采用标准三电极体系:涂层试样为工作电极、铂片为辅助电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。极化曲线测试参数为:起始电位-1.5 V、终止电位 0.5 V、扫描速率 5 mV/s。中性盐雾试验具体操作按 GB/T10125-1997《人造气氛腐蚀试验-盐雾腐蚀》中规定要求进行。

涂层孔隙率测试。采用 Image-pro plus 图像分析 软件对涂层扫描图片灰度值进行处理计算,测定涂层 的孔隙率。

涂层的显微组织及表征成分分析。采用 S-4800 型 扫描电镜(SEM)观察涂层显微组织形貌,并使用其配备 的能谱(EDS)分析涂层成分;采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对涂层腐蚀前后进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌和成分分析

锌铝涂层及 ZrO₂ 纳米复合锌铝涂层的表面形貌

如图 1 所示。由图 1 可以看出,涂层表面鳞片状的锌 铝合金粉相互交叠、平行搭接,锌铝合金粉之间存在 少量孔隙。ZrO₂纳米颗粒添加至涂层中,其分布如图 1(b)~(c)右上角所示,纳米颗粒不仅分布在片状锌铝粉 表面,同时还填补锌铝粉之间的缝隙。采用 Image-pro plus 图像分析软件测试涂层孔隙率,其结果如表 1 所 列。由表 1 可知,未添加纳米 ZrO₂的涂层孔隙率较大, 达到 6.65%。添加纳米 ZrO₂后分别使涂层孔隙率降至 4.85%、2.31%和 1.53%。随着纳米 ZrO₂添加量的增加, 涂层孔隙量逐渐减少。与锌铝涂层相比,纳米复合锌 铝涂层更加均匀致密,屏蔽性更强。但添加量为 8% 时,纳米 ZrO₂出现了局部团聚现象。

图 2 所示为锌铝涂层及 5%ZrO₂纳米复合锌铝涂 层截面形貌,黑色区域为不导电的镶嵌料。从图 2 可 见,两种涂层的厚度均匀,并与基体结合良好。片状 锌铝粉平行于基体排列,构成层状相叠的结构,且没 有出现直达基体表面的孔洞缺陷。这种片状相叠结构 形成了有效的物理屏蔽,延长了 H₂O、O₂和 CL等腐 蚀介质到达基体的路径,从而提高了涂层的耐蚀 性^[12-13]。

锌铝涂层及 5%ZrO₂纳米复合锌铝涂层的 EDS 谱 及 XRD 分析结果如图 3 所示。由图 3 可知, 锌铝涂 层主要有 Al、Zn 和 Si 组成, Si 来源于涂层中硅烷偶 联剂。锌铝涂层只存在富锌相与富铝相,未出现其他 氧化物相(见图 3(b)),说明涂层在加热固化过程中, 锌铝合金粉未发生明显氧化。而 ZrO₂纳米复合锌铝涂 层不仅出现了 ZrO₂相,还出现了 Al₂O₃相。这是因为



图1 涂层表面的 SEM 像

Fig. 1 Surface SEM images of coatings: (a) Zn-Al coating; (b) 2%ZrO₂ Zn-Al coating; (c) 5%ZrO₂ Zn-Al coating; (d) 8%ZrO₂ Zn-Al coating

表 1 冻层的扎限率	
Table 1 Porosity of coatings	
Coating	Porosity/%
Zn-Al	6.65
2%ZrO ₂ Zn-Al	4.85
5%ZrO ₂ Zn-Al	2.31
8%ZrO ₂ Zn-Al	1.53



图 2 涂层截面的 SEM 像

Fig. 2 Cross section SEM image of coatings: (a) Zn-Al coating; (b) 5%ZrO₂ Zn-Al coating

纳米 ZrO₂ 是一种具有氧化性的过渡金属氧化物, 对氧 化反应具有催化作用^[14]。而且 ZrO₂ 纳米颗粒具有高比 表面积和丰富表面缺陷, 分布在锌铝合金粉表面可提 高合金粉表面活性, 从而促进局部区域氧化物膜生长。 根据下列热力学反应式^[15], 铝氧化的吉布斯自由能改 变(ΔG)比锌的低很多, ΔG 越低说明越容易被氧化, 因此, 涂层在加热固化过程中部分铝优先被氧化生成 氧化铝膜。氧化铝膜的生成使涂层更加均匀致密, 增 强了涂层的屏蔽作用, 一定程度上提高涂层耐蚀性能。

 $4Al+3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$, $\Delta G_{280} = -976 \text{ kJ/mol}$

 $2Zn+O_2 \rightarrow 2ZnO$, $\Delta G_{280} = -585 \text{ kJ/mol}$

2.2 涂层电化学测试

图4所示为锌铝涂层及ZrO₂纳米复合锌铝涂层在 3.5%(质量分数)NaCl溶液中的极化曲线,一般选用自 腐蚀电位和自腐蚀电流作为材料耐蚀性的判定标 准^[16]。表2所列为相应的自腐蚀电位和腐蚀电流密度。 从表2可知,锌铝涂层和纳米复合锌铝涂层的腐蚀电 位均低于基体,可对基体起到阴极保护作用。纳米复 合锌铝涂层的腐蚀电流较低,而腐蚀电流越小说明其 腐蚀速率越低,涂层提供阴极保护周期越长,对基体





Fig. 3 EDS and XRD analysis of ZnAl nanocomposite coating (a, a1) and Zn-A coating (b, b1): (a), (a1) EDS pattern; (b), (b1) XRD pattern



图 4 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线



第26卷第5期

表 2 涂层在 3.5%NaCl 溶液中自腐蚀电位和腐蚀电流密度 Table 2 Corrosion potential and corrosion current density of coatings in 3.5% NaCl solution

Coating	<i>φ</i> /V	$J_{\rm corr}/({\rm A}{\cdot}{\rm cm}^{-2})$
Q235	-0.643	2.814×10^{-5}
Zn-Al	-1.112	4.041×10^{-5}
2%ZrO ₂ Zn-Al	-1.057	2.523×10^{-5}
5%ZrO ₂ Zn-Al	-0.954	2.156×10^{-6}
8%ZrO ₂ Zn-Al	-0.906	1.218×10^{-5}

的防护效果越好^[17]。

ZrO₂ 纳米颗粒具有高电阻率和优异的耐化学稳 定性,分布在锌铝粉表面及缝隙中,阻碍去极化剂 Cl⁻ 在锌铝粉表面的去极化反应,增加极化率和锌铝粉活 化溶解电阻,从而降低腐蚀电流密度,延缓了锌铝合 金粉的消耗。随着 ZrO₂纳米颗粒添加量的增加,纳米 复合锌铝涂层的自腐蚀电位逐渐增加,但自腐蚀电流 密度出现先减小后增加的变化。当添加量为 2%时, 腐蚀电流密度降低较少,是由于添加量较少,其作用 效果有限。而当添加量为 8%时,腐蚀电流密度开始 增加。这可能是因为纳米颗粒具有高表面积和高表面 自由能,随着添加量的增加,纳米颗粒出现较严重的 团聚现象如图 1(d)所示。团聚后的纳米粒子粒度较大, 存在于锌铝粉之间,破坏了原本致密的平行层状结构, 成为腐蚀介质渗透的通道,极化率降低,从而使涂层 的腐蚀电流密度开始增大。

因此,当 ZrO₂纳米颗粒添加量为 5%时增强效果 最佳,纳米颗粒能均匀的分布于锌铝粉之间,提高涂 层的耐蚀性能。

2.3 中性盐雾试验

锌铝涂层及 ZrO₂ 纳米复合锌铝涂层盐雾腐蚀 1200 h 后宏观形貌如图 5 所示。由图 5 可看出, 锌铝 涂层表面有大量红色锈斑出现; 2%和 8%ZrO₂纳米复 合锌铝涂层表面有少量点状红锈出现; 而 5%纳米复 合锌铝涂层没有出现锈点。ZrO₂纳米复合锌铝涂层的 耐盐雾腐蚀性能均比锌铝涂层强, 且添加量为 5%时 耐蚀性最佳, 与电化学测试结果相一致。

图 6(a)和(b)所示为锌铝涂层与 5%ZrO₂纳米复合 锌铝涂层经过盐雾试验后的表面腐蚀形貌。由图 6(a) 可以看出,锌铝涂层中鳞片状锌铝粉表面变成为针孔 状组织结构,进行局部放大(如右上角所示),发现其



图 5 中性盐雾腐蚀后涂层宏观形貌

Fig. 5 Macroscopic morphologies of coatings after neutral salt spray test: (a) Zn-Al coating; (b) 2%ZrO₂ Zn-Al coating; (c) 5%ZrO₂ Zn-Al coating; (d) 8%ZrO₂ Zn-Al coating



图 6 涂层表面与截面腐蚀形貌

为细小的针片状结构。这种多边形片状组成的层片状 结构为锌合金涂层典型的腐蚀形貌^[18]。此外,涂层表 面出现了许多孔洞缺陷,在锌铝粉边界处出现微裂纹。 由于腐蚀介质易在锌铝粉边界处渗入和集聚,导致此 处优先发生腐蚀,形成孔隙。腐蚀通过孔隙渗入涂层 内部,加剧孔隙处腐蚀,使其拓展延伸形成微裂纹^[19]。 由图 6(b)可以看出,涂层表面针状腐蚀产物较少,锌 铝金属片依然呈鳞片状相互交叠,均匀致密且结构相 对完整,与锌铝涂层相比,其腐蚀程度明显降低。

涂层截面腐蚀形貌如图 6(c)和(d)所示, 锌铝涂层 表面原有明显的层状结构遭到破坏,且出现微裂纹拓 展延伸至涂层内部,成为腐蚀介质到达基体的通道, 涂层的屏蔽保护作用下降。而纳米复合锌铝涂层依然 保持层状结构,未发现明显孔洞和微裂纹,涂层整体 腐蚀较轻,仍可对基体起到良好的保护作用。这是因 为添加的纳米 ZrO₂填补了锌铝粉的缝隙,使涂层均匀 致密,孔隙减少,且其良好的耐化学性能有效阻止 CF 的侵蚀,使腐蚀过程没有腐蚀通道产生,涂层内部未 发生缝隙腐蚀和孔蚀,涂层耐蚀性能得到提高。

5%ZrO₂纳米复合锌铝涂层盐雾腐蚀后 XRD 物相 分析结果如图 7 所示,腐蚀产物主要为 ZnO 和 Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O,没有检测到铝的腐蚀产物。这是因 为锌铝合金发生腐蚀时,由合金中的富锌相优先发生 腐蚀,而富铝相还未发生腐蚀或则其产生的腐蚀产物 较少,X射线光束穿透了较薄的腐蚀产物层^[20]。在盐 雾试验过程中,随着水、氧气和氯离子等腐蚀介质的 渗入,富锌相逐渐发生腐蚀,生成碱式氯化锌水合物 (Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O),具体反应过程如下所示^[21]:

 $Zn(s)+1/2O_2+H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO+H_2O$ (1)

 $5ZnO+2Cl^{-}+6H_2O \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O+2OH^{-}$ (2)

纳米 ZrO₂填充在锌铝粉孔隙处,增强了纳米复合 锌铝涂层的抗渗透性,增大了 H₂O, O₂和 CΓ等腐蚀 介质的渗入阻力,从而延缓了锌铝合金粉的腐蚀消耗, 使涂层耐蚀性能提高。

2.4 涂层耐蚀机理

锌铝涂层防护作用主要体现在如下两个方面: 1) 片状锌铝粉层状相叠,起到阻挡的物理屏蔽作用,在 一定程度上延长了腐蚀介质的渗透过程; 2)由于锌铝 合金粉与基体构成腐蚀微电池,通过自身失电子先于 铁基体被腐蚀,起到了牺牲阳极的保护作用。

锌铝涂层往往存在少量孔隙,成为腐蚀通道,此 外,由于锌铝涂层摒弃了铬酸盐的使用,失去了缓释 和自修复功能,锌铝合金粉消耗较快,阴极保护周期 变短。而 ZrO2纳米颗粒的添加可以弥补锌铝涂层的上 述缺陷,其涂层防护机理如图8所示。首先,ZrO2纳 米颗粒分布在锌铝合金粉表面和填补锌铝合金粉缝隙

Fig. 6 Surface and cross section SEM image of coating after corrosion: (a), (c) Zn-Al coating; (b), (d) 5%ZrO₂ Zn-Al coating

中,提高涂层致密性,增强涂层的物理屏蔽作用,阻 止涂层表面孔腐和缝隙腐蚀的发生。其次,ZrO₂纳米 颗粒具有高电阻率和良好化学稳定性,可阻碍 Cl⁻的 去极化,降低涂层在腐蚀介质中的腐蚀电流密度,从 而减小锌铝粉的消耗速率,延长涂层在腐蚀环境中的 工作时间。此外,纳米 ZrO₂的加入促进了局部区域保 护性氧化铝膜的生成,使涂层组织更加均匀致密,从 而进一步提高了涂层的耐腐蚀性能。



图 7 ZrO₂纳米复合锌铝涂层腐蚀后的 XRD 谱





图 8 涂层的防护机制示意图

Fig. 8 Schematic diagram of protective mechanisms of coatings: (a) Zn-Al coating; (b) ZrO₂ Zn-Al coating

3 结论

 1) 锌铝涂层中锌铝合金粉平行搭接,交叠排列, 没有出现直通基体的孔隙。ZrO2纳米颗粒的分布在锌 铝粉表面及缝隙中,减小涂层孔隙量,提高致密性, 延长了腐蚀介质到达基体的时间。

2) 纳米 ZrO₂ 的添加增大锌铝粉活化溶解电阻和 极化率,降低腐蚀电流密度,从而增强阴极保护作用。 5%ZrO₂纳米复合锌铝涂层的耐蚀性能最佳,腐蚀电流 密度为 2.156×10⁻⁶ A/cm²,比锌铝涂层的降低了一个 数量级。

3) ZrO₂ 纳米颗粒加入涂层中提高了涂层的化学 稳定性和离子抗渗透性,减缓了锌铝合金粉的消耗速 率,阻止涂层孔蚀和微裂纹的产生,从而使锌铝涂层 耐盐雾腐蚀得到提高。

REFERENCES

- HU Hu-li, LI Ning, CHENG Jin-ning, CHEN Li-jiao. Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1): 219–224.
- [2] LIU J G, YAN C W. Electrochemical characteristics of corrosion behavior of organic/Dacromet composite systems pretreated with gamma-aminopropyltriethoxysilane[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16): 4976–4986.
- [3] JIANGUO L, GAOPING G, CHUANWEI Y. EIS study of corrosion behaviour of organic coating/dacromet composite systems[J]. Electrochimica acta, 2005, 50(16): 3320–3332.
- [4] 周文娟, 许立坤, 王 佳, 李 宁, 薛丽莉, 陈光章. 碳钢表 面硅烷锌铝涂层的腐蚀电化学行为[J]. 金属学报, 2007, 43(9): 983-988.

ZHOU Wen-juan, XÜ Li-kun, WANG Jia, LI Ning, Chen Guang-zhang. Corrosion electrochemical nehavior of Zn-Al silane coating on carbon steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(9): 983–988.

- [5] 唐谊平, 尉成栋, 曹华珍, 侯广亚, 郑国渠. 无铬达克罗涂料 的研究进展[J]. 材料保护, 2012, 45(5): 44-47. TANG Yi-pin, WEI Cheng-dong, CAO Hua-zhen, HOU Guang-ya, ZHENG Guo-qu. The research progress of chromium-free dacromet[J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(5): 44-47.
- [6] KOZHUKHAROV S, TSANEVA G, KOZHUKHAROV V, GERWANN J, SCHEM M, SCHMIDT T, VEITH M. Corrosion protection properties of composite hybrid coatings with involved nanoparticles of zirconia and ceria[J]. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2008, 43(1): 73–80.

- [7] GUSMANO G, MONTESPERELLI G, RAPONE M, PADELETTI G, CUSMA A, KACIULIS S, DI MAGGIO R. Zirconia primers for corrosion resistant coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(12): 5822–5828.
- [8] ARGHAVANIAN R, AHMADI N P, YAZDANI S, BOSTANI B. Investigations on corrosion proceeding path and EIS of Ni–ZrO₂ composite coating[J]. Surface Engineering, 2012, 28(7): 508–512.
- [9] BEHZADNASAB M, MIRABEDINI S M, KABIRI K, JAMALI S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 89–98.
- [10] SHU X, WANG Y, LIU C, ALJAAFARI A, GAO W. Double-layered Ni-P/Ni-P-ZrO₂ electroless coatings on AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 261: 161–166.
- [11] LEPULE M L, OBADELE B A, ANDREWS A, OLUBAMBI P A. Corrosion and wear behaviour of ZrO₂ modified NiTi coatings on AISI 316 stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 261: 21–27.
- [12] 蒋 穹, 缪 强, 姚正军, 魏小昕. 水性 Al-Zn-Si 合金涂层微 观组织及腐蚀性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(4): 311-316.

JIANG Qiong, MIAO Qiang, YAO Zheng-jun, WEI Xiao-xin. Microstructure corrosion behavior of water-bone Al-Zn-Si coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(4): 311–316.

- [13] 田东波,高 瑾,李晓刚,李辛庚. 锌防护层修复涂料组分对 防护性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 983–989. TIAN Dong-bo, GAO Jing, LI Xiao-gang, LI Xin-geng. Effect of components of protective zinc layer repairing paint on protective performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 983–989.
- [14] 宋 宁, 胡一璁. 纳米氧化锆的研究进展[J]. 广州化工, 2009, 37(5): 65-68.
 SONG Ning, HU Yi-cong. The research progress of nano-zirconia[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(5):

65-68.

- [15] 孙 跃,胡 津. 金属腐蚀与控制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业 大学出版社, 2003: 156.
 SUN Yue, HU Jin, Metal corrosion and control[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2003: 156.
- [16] 张鉴清. 电化学测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011:160.

ZHANG Jian-qing. Electrochemical measurement technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 160.

- [17] SHEN G X, CHEN Y C, LIN L, LIN C J, SCANTLEBURY D. Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals[J]. Electrochemical Acta, 2005, 50(25): 5083–5089.
- [18] VERA R, GUERRERO F, DELGADO D, ARAYA R. Atmospheric corrosion of galvanized steel and precipitation runoff from zinc in a marine environment[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2013, 24(3): 449–458.
- [19] 周文斌,姚正军,魏东博,蒋 穹,罗西希,朱俊谋,冯立新. 热等静压处理对 Zn-Al-Si 合金涂层耐蚀性能的影响[J].中国 有色金属学报,2013,23(10):2882-2889.
 ZHOU Wen-bin, YAO Zheng-jun, WEI Dong-bo, JIANG Qiong, LUO Xi-xi, ZHU Jun-mou, FENG Li-xin. Effect of hot isostatic pressing on corrosion resistance of Zn-Al-Si alloy coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2882-2889.
 [20] 王 珂,缪 强,梁文萍,蒋 穹,刘志梅.电弧喷涂
- [20] 王 珂, 缪 强, 架义泙, 将 弓, 刘志梅. 电弧喷涂 Al-Zn-Si-RE 合金涂层与 Al-Zn 伪合金涂层的耐蚀性能对比[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 58-66. WANG Ke, MIAO Qiang, LIANG Wen-ping, JIANG Qiong, LIU Zhi-mei. Comparison of the corrosion resistance of Al-Zn-Si-RE and Al-Zn pseudo-alloy coatings by arc spraying[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 58-66.
- [21] LIU Y, LI H, LI Z. EIS investigation and structural characterization of different hot-dipped zinc-based coatings in 3.5% NaCl solution [J] International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8: 7753–7767.

Effect of ZrO₂ nanoparticles on corrosion resistance of environmental friendly Zn-Al alloy coating

LIN Yu-hua, YAO Zheng-jun, LIANG Wen-ping, LUO Xi-xi, TAO Xue-wei

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: The waterborne Zn-Al coating was prepared with Zn-Al alloy powder and Zn-Al nanocomposite coating was prepared through adding ZrO_2 to the as-prepared coating. The corrosion resistance of coatings was evaluated employing electrochemical experiment, neutral salt spray test, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and X-ray diffraction. The results show that the ZrO_2 nanoparticles can increase the active dissolution resistance and delay the consumption rate of Zn-Al powder and improve the cathodic protection period of coating. The corrosion resistance of Zn-Al alloy powder, and the corrosion current density decreases to 2.156×10^{-6} A/cm². The ZrO₂ nanoparticles filling the gap between the Zn-Al particles improve the compactness and anti-penetrant efficiency of Zn-Al coating. The additions of ZrO₂ nanoparticles prevent the pitting corrosion and micro crack in the coating and prolong the protective time of coating.

Key words: ZrO₂; Zn-Al coating; nanocomposite coating; corrosion resistance

Foundation item: Project (BE2013124) supported by the Science and Technology Program of Jiangsu Province, China; Project supported by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China; Project (YPC16005-PT) supported by "Six Talent Peaks" of Jiangsu Province, China

Received date: 2015-08-11; Accepted date: 2015-11-06

Corresponding author: YAO Zheng-jun; Tel: +86-13951818597; E-mail: yaozj1921@126.com

(编辑 龙怀中)