

几种合金涂层在变电站土壤中的腐蚀行为研究

徐松¹, 冯兵¹, 何铁祥¹, 胡波涛¹, 吴欣强²

(1. 国网湖南省电力公司电力科学研究院, 长沙 410007;

2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究 Al, AlSi, NiAl, 316L 不锈钢四种合金涂层在变电站土壤及其溶液中的腐蚀行为。方法 采用高速电弧喷涂方法在 Q235 钢表面上分别制备纯 Al, AlSi, NiAl, 316L 不锈钢合金涂层, 通过对四种涂层钢在湖南 220 kV 毛家塘变电站中进行埋样和土壤溶液里的电化学实验, 研究四种涂层在变电站土壤及其溶液中的耐蚀性能, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线电子能谱 (EDS) 对埋样的腐蚀产物进行观察和分析。结果 AlSi 涂层具有最好的耐土壤腐蚀性, 其次是 NiAl 涂层和 316L 不锈钢涂层, 而纯铝涂层长时间埋地容易鼓泡, 耐土壤腐蚀性不佳。结论 四种合金涂层显著提高了 Q235 钢的耐蚀性, 可用于接地网材料防腐。

关键词: 合金涂层; 土壤腐蚀; 电化学腐蚀; 高速电弧喷涂

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.04.011

中图分类号: TJ04; TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)04-0054-06

Investigation of Corrosion Behaviors of Different Alloy Coatings in the Soil of Transformer Substation

XU Song¹, FENG Bing¹, HE Tie-xiang¹, HU Bo-tao¹, WU Xin-qiang²

(1. State Grid Hunan Electric Power Corporation Research Institute, Changsha 410007, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the corrosion behaviors of four alloy coatings (Al, AlSi, NiAl, 316L) samples in the soil and soil solution of transformer substation. **Methods** Pure Al coating, AlSi alloy coating, NiAl alloy coating and 316L stainless steel coating were prepared on the surface of Q235 steel by high-speed arc spraying technology. The corrosion resistance of the four sprayed alloy coatings in the soil and soil solution of the Maojiatang 220kV transformer substation in Hunan was studied by buried specimens and electrochemical test. The corrosion products of the buried specimens were observed and analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and electron diffraction spectra (EDS). **Results** The results showed that AlSi coating had the best corrosion resistance among the four sprayed alloy coatings, followed by NiAl and stainless steel coating, and the Al coating was easily bouffant after buried for a long time in the

收稿日期: 2015-06-11; 修订日期: 2015-06-20

Received: 2015-06-11; Revised: 2015-06-20

基金项目: 国家电网公司科技项目(KG12K16004)

Fund: Supported by the Science and Technology Fund Project of State Grid(KG12K16004)

作者简介: 徐松(1981—),男,湖北孝感人,博士,高级工程师,主要研究方向为腐蚀与防护技术等工作。

Biography: XU Song(1981—),Male,from Xiaogan,Hubei,Doctoral candidate,Senior engineer,Research focus:corrosion and protection of metals.

underground, so that the corrosion resistance was not good. **Conclusion** The corrosion resistance of steel Q235 was significantly improved by the four sprayed alloy coatings, and the coated steel could be applied in protection of grounding grid materials.

KEY WORDS: alloy coating; soil corrosion; electrochemical corrosion; high-speed arc spraying

变电站接地网是保障电力设备安全稳定运行的重要设施,一般埋在变电站地面下60~80 cm的土壤中。由于资源、经济等原因,我国接地网材料主要采用热浸镀锌碳钢。根据文献报道,我国电力接地网腐蚀比较严重,尤其是潮湿多雨的华南、华中地区,运行3~5年的镀锌钢出现严重腐蚀,造成多起设备损坏和停电事故^[1-2]。因此,接地网防腐一直是电力系统的一个重要研究课题。目前,国内外接地网常用的主要防护措施有:铜和铜包钢;阴极保护;降阻剂;导电涂料^[3]。这些防护措施各有优缺点,如阴极保护施工简单,但是后续维护费用大;降阻剂施工难度大且防腐性能发挥依赖特定环境;铜和铜包钢在普通土壤中非常耐腐蚀,但是价格昂贵,不宜大范围使用;导电防腐涂料存在老化问题,涂料一旦破裂局部腐蚀非常严重。

热喷涂已经广泛应用于金属的防腐,如热喷锌、锌铝合金,其耐大气腐蚀优良,主要用于公路、桥梁、户外构架等防腐^[4-15]。目前关于热喷涂合金涂层用于接地网防腐的研究较少,理论上热喷涂合金涂层兼具防腐、导电性和热稳定性,是一种潜在的接地网防腐方法,具有良好的应用价值。文中使用高速电弧喷涂方法在Q235钢表面上制备Al, NiAl, AlSi, 316L不锈钢四种合金涂层,通过对四种涂层在变电站中进行埋样和土壤溶液中的电化学实验,研究了四种涂层在变电站土壤及其溶液中的耐蚀性能,为接地网的防腐提供参考依据。

1 试验

实验采DH8-TA-400电弧喷涂设备,实验中四种合金丝直径均为 $\phi 2$ mm,喷枪压缩空气流量为1.8 m³/min。以Q235扁钢为基材,表面先用酒精清洗除油,再进行喷砂粗化处理,随后进行6个面的喷涂,相同时间下,制备出Al, AlSi, NiAl, 316L不锈钢四种合金涂层。涂层的横截面如图1所示,Al涂层较厚,有大量空洞,最大厚度为791 μ m; AlSi涂层较致密,最大厚度为653 μ m; NiAl涂层较薄,最大厚度为257 μ m; 316L不锈钢涂层较致密,最大厚度为378 μ m。

通过Garmy600电化学 workstation在室温下进行电化学测量。动电位极化和电化学阻抗测量采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极

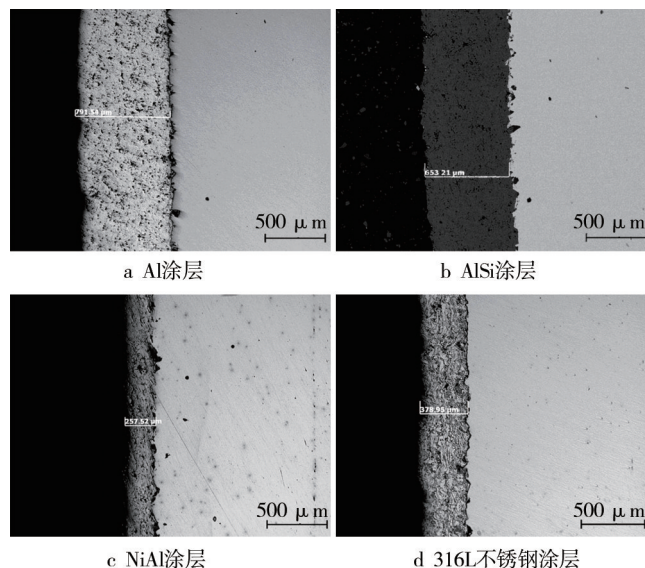


图1 四种涂层的横截面

Fig.1 The cross section of the four coatings

(SCE)。测试溶液为湖南毛家塘220 kV变电站土壤过滤液,水土比为3:1,土壤溶液中Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻的质量浓度分别为:14.15, 7.90, 4.90, 19.47, 9.10, 0.03, 0.62, 6.23 mg/L, pH值为6.06, 电导率为109.6 cm/s。该变电站土壤偏酸性,氯离子和硫酸根离子含量高,腐蚀性较强。涂层试样的工作面积为10 mm × 10 mm,为了对比,同时测试的还有Q235钢和SPA-H耐候钢, Q235钢的化学成分为: C 0.18%, Si ≤ 0.3%, Mn 0.45%, S ≤ 0.05%, P ≤ 0.045%, Fe为余量。SPA-H钢的化学成分为: C 0.19%, Si 0.45%, Mn 0.45%, S ≤ 0.005%, P 0.085%, Cu 0.27%, Cr 0.5%, Ni 0.07%, Fe为余量。动电位极化扫描速率为1 mV/s, 电化学阻抗谱测量在开路电位上进行,频率范围为0.01 Hz ~ 100 kHz,测量信号的幅值为10 mV,用自带软件对电化学阻抗数据进行解析拟合。

涂层样品埋片选在湖南毛家塘220 kV变电站,埋片土壤深度为60 cm,与变电站主接地网深度一致。为了对比,同时埋入Q235钢,埋地样品尺寸均为50 mm × 50 mm × 5 mm。样品埋地180天后取出,一部分样品按照文献[8]的方法清洗、称量,计算腐蚀速率,另一部分用Quanta400扫描电子显微镜进行样品表面腐蚀形貌和成分分析。

2 结果与讨论

2.1 电化学测试

2.1.1 线性极化测量

Q235钢、SPA-H钢、纯Al涂层、AlSi涂层、NiAl涂层、不锈钢涂层的线性极化阻抗拟合值 R_p 分别为15.4, 13.55, 12.26, 266.2, 158, 108.8 $k\Omega \cdot cm^2$ 。极化区间为 $-20 \sim 20$ mV(vs.OCP), 扫描速率为0.5 mV/s。根据线性极化阻抗值, AlSi涂层的线性极化阻抗值最大, 其耐蚀性最好, 其次是NiAl和316不锈钢涂层, 纯Al涂层耐蚀性最差, 而Q235钢与SPA-H耐候钢的耐蚀性相差不大。

2.1.2 动电位极化曲线测量

图2为Q235钢、SPA-H耐候钢及涂层样品的动电位极化曲线测量结果。所有电极在测量溶液中的阳极过程均表现为活性溶解特征, 无明显钝化电位区间, 316L不锈钢涂层的钝化趋势相对明显, 腐蚀电位最高。与Q235钢比较, 不锈钢涂层的阳极电流密度最小, 其次是NiAl涂层和AlSi涂层, SPA-H耐候钢与Q235钢相当, 而纯Al涂层阳极电流密度最大。

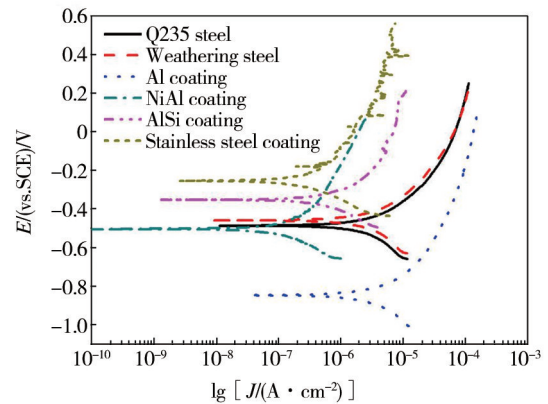


图2 极化曲线测量结果

Fig.2 The result of the potentiodynamic polarization curves test

比较之下, AlSi涂层的 I_{corr} 最小, 其次是NiAl和不锈钢涂层, 耐候钢的 I_{corr} 大于Q235钢, 纯Al涂层的 I_{corr} 最大。极化曲线的测量结果基本与线性极化结果一致, 说明AlSi涂层、NiAl涂层和不锈钢涂层具有较好的耐蚀性, 而纯Al涂层耐蚀性差, 耐候钢与Q235钢的耐蚀性相当。

2.1.3 电化学阻抗测量

图3为Q235钢、SPA-H耐候钢及涂层样品的电化学阻抗谱测量结果。图3a表明, AlSi涂层的低频容抗

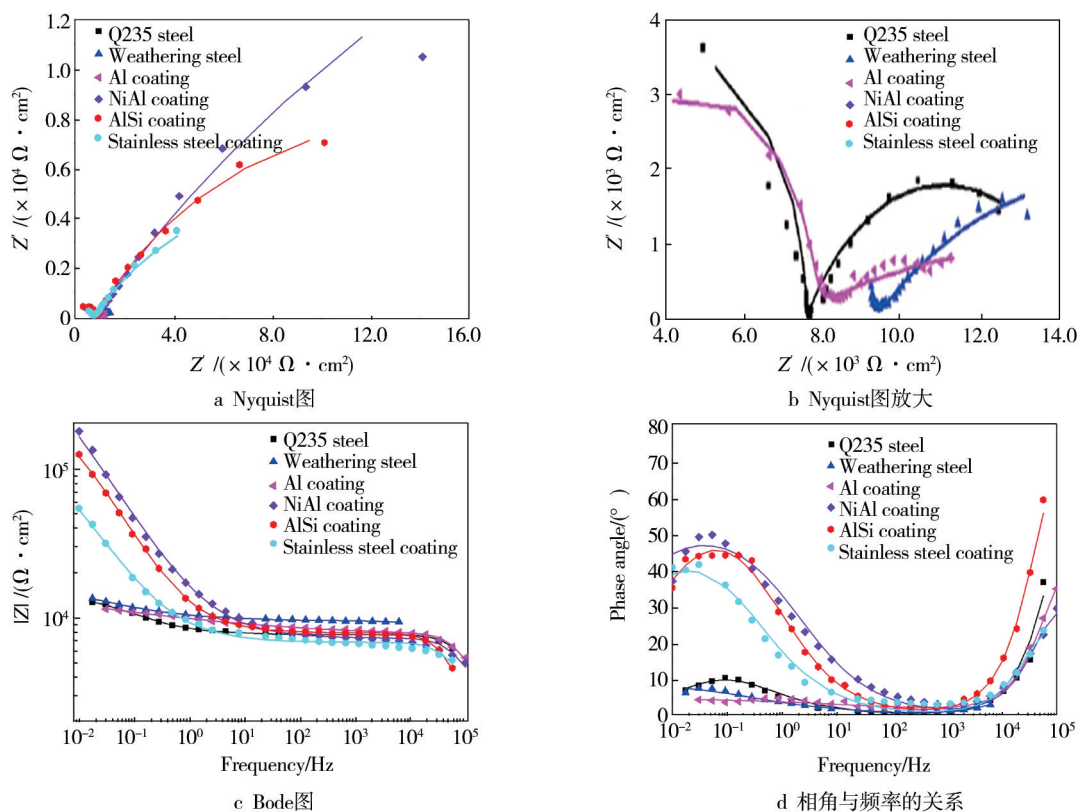


图3 电化学阻抗测试结果

Fig.3 The result of the EIS test

弧显著增大,其次是NiAl和不锈钢涂层,而纯Al的低频容抗弧明显小于Q235钢,耐候钢基本与Q235钢一致。图3b给出了阻抗模值 $|Z|$ 与频率 f 的关系。 $f \rightarrow 0$ 时 $|Z|$ 越大,说明电极的耐蚀性越好。显然,铝硅涂层的低频 $|Z|$ 明显大于其他涂层,耐蚀性最好;其次是镍铝涂层和不锈钢涂层的低频 $|Z|$,均明显高于Q235钢;而纯铝涂层和耐候钢的低频 $|Z|$ 与Q235钢相当。相角与频率的关系表明(图3c),各测试样品的阻抗谱均表现为一个时间常数,涂层样品的相角略微向低频方向移动,尤其是不锈钢涂层。

根据阻抗谱形状和经验选择等效电路,以图4中的等效电路图对阻抗谱进行拟合,其中其中 R_{sol} 是溶液电阻, C_{dl} 是双电层电容, R_{trans} 是转移电阻, Q_{film} 和 R_{film} 分别是膜的电容和电阻。图4上的符号和曲线分别为测量和拟合结果,可见,拟合结果较好。表1为阻抗谱的拟合参数。AlSi涂层具有最高的膜电阻,其次是NiAl涂层和不锈钢涂层,为Q235钢的40倍以上,说明这三种涂层对基体的保护性较好。纯Al涂层和SPA-H耐候钢的膜电阻稍高于Q235钢。

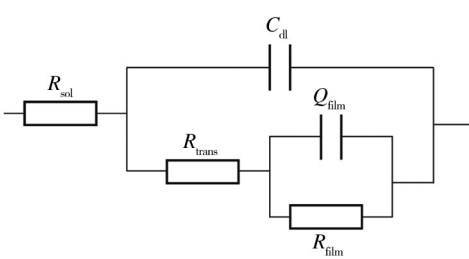


图4 拟合的等效电路
Fig.4 The simulated equivalent circuit

通常也可以简单地采用低频下如0.01 Hz的阻抗模值 $|Z|_{0.01}$ 相对地比较样品的耐蚀性, $|Z|_{0.01}$ 越大,表明样品耐蚀性越好。Q235钢、SPA-H耐候钢、纯Al涂层、AlSi涂层、NiAl涂层、不锈钢涂层的 $|Z|_{0.01}$ 分别为:12 556, 13 283, 11 255, 131 515, 90 240, 41 613 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。根据 $|Z|_{0.01}$ 数值,AlSi涂层的阻抗相对Q235钢提高了约10.5倍;NiAl涂层的阻抗相对Q235钢提高了约7.2倍;不锈钢涂层的阻抗相对Q235钢提高了约3.3倍;而耐候钢与纯Al涂层的阻抗基本与Q235钢相当。

表1 电化学阻抗谱拟合参数
Table 1 The parameters of the simulated EIS test

样品	$R_{sol}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{trans}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{film}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R_{film}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Q235 钢	3610	7.38×10^{-10}	4016	0.000 274	0.6274	4.02×10^3
SPA-H 钢	8104	8.42×10^{-9}	1222	0.000 395 4	0.3911	1.16×10^4
纯 Al 涂层	1536	3.335×10^{-10}	5814	0.000 226 8	0.1956	1.17×10^4
AlSi 涂层	2598	5.133×10^{-10}	4579	3.01×10^{-5}	0.6066	8.58×10^5
NiAl 涂层	1129	7×10^{-10}	6650	4.17×10^{-5}	0.6731	2.7×10^5
不锈钢涂层	2930	8.75×10^{-10}	3729	9.67×10^{-5}	0.5774	2.0×10^5

以上阻抗的测量结果与前面线性极化和动电位极化曲线的测量结果一致,均说明在毛家塘220 kV变电站土壤溶液中,AlSi涂层具有最好的耐腐蚀性,其次是NiAl涂层和不锈钢涂层,而纯Al涂层基本不具备保护性,SPA-H耐候钢与Q235钢的耐蚀性基本相当。

2.2 变电站埋片实验

图5为四种涂层样和Q235钢在湖南益阳毛家塘220 kV变电站埋片180天后的宏观腐蚀形貌照片。由图5可见:Q235钢腐蚀严重,表面生成大量黄色和黑色腐蚀产物;纯Al涂层样品无明显锈蚀,但局部出现鼓泡,说明土壤中的水已经渗透到涂层内部,涂层即将失效;AlSi涂层样品表面基本无腐蚀,涂层保护性能最好;NiAl涂层和不锈钢涂层样品表面有轻微腐蚀,

局部可见黄锈。Q235钢、纯Al涂层、AlSi涂层、NiAl涂层、不锈钢涂层埋片样品的腐蚀速率分别为:0.527, 0.026, 0.012, 0.034, 0.027 $\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{a})$ 。数据表明,四种涂层样品的腐蚀速率明显小于Q235钢,其中AlSi涂层耐蚀性最好,其次是不锈钢涂层、纯Al涂层和NiAl涂层。图6和表2为埋地样品SEM形貌图及对应的EDS分析,如图6a—e所示。Q235钢表面腐蚀产物膜已经破裂,主要成分为铁的氧化物,其中的Ca, Mg元素为土壤的成分;纯Al涂层表面轻微腐蚀,腐蚀产物为Al的氧化物,局部疏松,因此土壤中的水分容易渗透到涂层中与基体Q235钢接触,从而在涂层和基体交界处产生铁锈,体积膨胀最终导致涂层鼓泡,直至破裂失效,失去保护作用;AlSi涂层基本无腐蚀,表面主要为喷涂时形成的Al和Si的氧化物,且比较致密和光

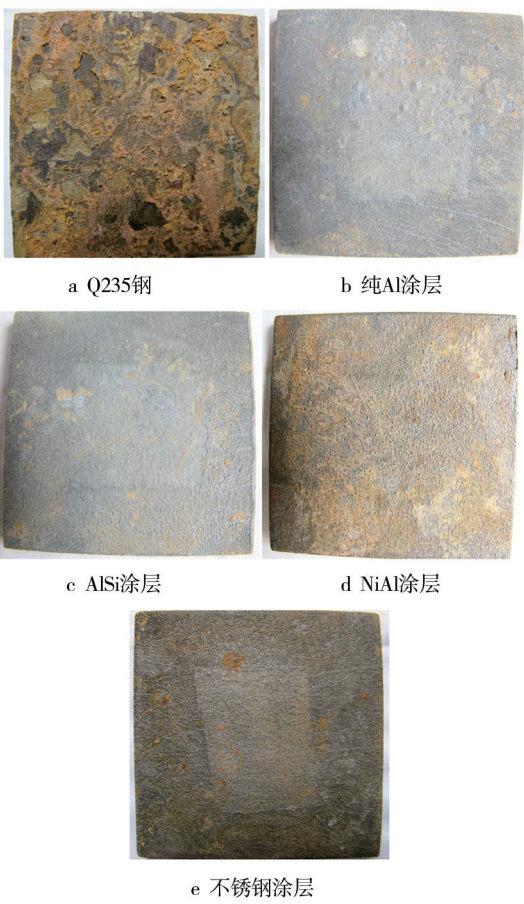


图5 四种涂层样和Q235钢在湖南某220kV变电站埋片6个月后的腐蚀形貌图

Fig.5 The corrosive morphology of four coating samples and Q235 steel buried for six months in the 220kV transformer substation in Hunan

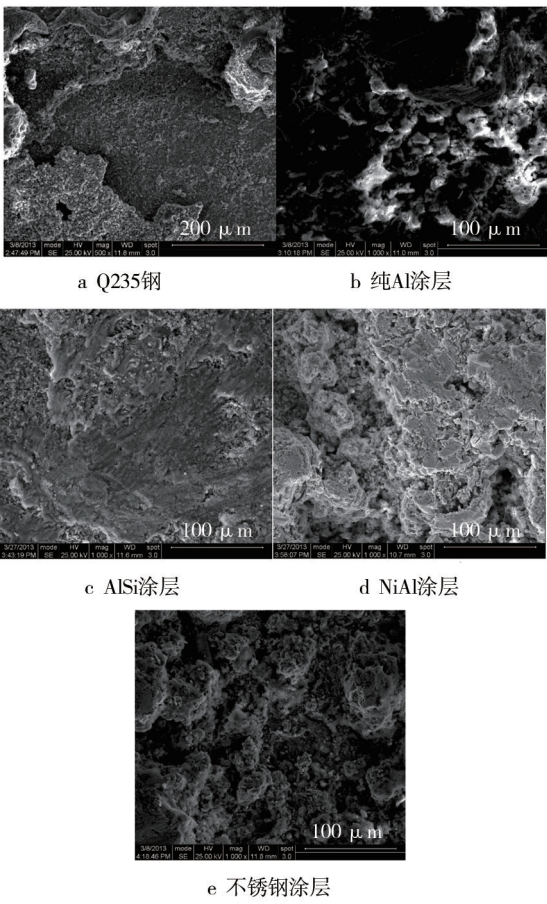


图6 四种涂层样和Q235钢在湖南毛家塘220kV变电站埋片6个月后的SEM形貌图

Fig.6 The SEM photographs of four coating samples and Q235 steel buried for six months in the Maojiatang 220kV transformer substation in Hunan

表2 图6中心区域EDS分析结果

Table 2 EDS analysis of the center region in fig.6

元素	O	Al	Si	Ca	Fe	Mg	Ni	Cr	K
Q235钢	78.42	0.5	0.91	6.27	13.9	0.36	0	0	0.18
纯Al涂层	65.68	27.61	3.94	1.04	0.2	1.53	0	0	0.26
AlSi涂层	68.13	22.53	5.07	0	0.68	0	0	0	0
NiAl涂层	56.13	10.78	4.15	0	2.14	0	24.87	0	0
不锈钢涂层	57.41	0.12	1.96	0.56	3.81	0	26.34	9.61	0.19

滑,有效地阻挡了土壤中的水和离子渗透到涂层中^[15],因此AlSi涂层的耐土壤腐蚀性最好;NiAl涂层表面较疏松,表蚀产物中有Fe元素,表明已经开始锈蚀,且腐蚀产物主要为Ni,Al,Fe氧化物,主要是由于涂层表面疏松,土壤中的水及离子容易进入涂层内部;不锈钢涂层与NiAl涂层类似,涂层疏松,因此也出现轻微腐蚀,腐蚀产物主要为Ni,Cr,Fe氧化物。

3 结论

1) 纯Al涂层、AlSi涂层、NiAl涂层和316L不锈钢涂层显著提高了Q235钢的耐蚀性,可用于接地材料防腐。

2) 电化学实验和变电站埋片结果表明,AlSi涂层

具有最好的耐土壤腐蚀性,其次是NiAl涂层和不锈钢涂层,而纯铝涂层长时间埋地容易鼓泡,耐土壤腐蚀性不佳。

3) AlSi涂层表面形成了致密和光滑的Al、Si氧化物,有效地阻挡了土壤中的水和离子渗透到涂层中,从而显著提高了涂层的耐土壤腐蚀性,而纯Al、NiAl、不锈钢涂层表面疏松多孔,因而耐腐蚀性较差。

参考文献:

- [1] 何金良,曾嵘. 电力系统接地技术[M]. 北京:科学出版社, 2007.
HE Jing-liang, ZENG Rong. The Grounding Technology of Power System[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [2] 周佩朋,王森,李志忠,等. 耐蚀性金属接地材料研究综述[J]. 电力建设, 2010, 31(8): 50—54.
ZHOU Pei-peng, WANG Sen, LI Zhi-zhong, et al. Review of Corrosion Resistant Metals for Grounding[J]. Electric Power Construction, 2010, 31(8): 50—54.
- [3] 陈建生,项昌富,黄显力. 电力接地网用导电防腐涂料[J]. 中国电力, 1997, (11): 63—66.
CHEN Jian-sheng, XIANG Chang-fu, HUANG Xian-li. Conductive Anti-corrosive Paint for Ground System[J]. China Power, 1997, (11): 63—66.
- [4] 潘应君,张恒,黄宁. 热喷涂Zn-15%Al合金的耐蚀性研究[J]. 腐蚀与防护, 2002(12): 526—528.
PAN Ying-jun, ZHANG Heng, HUANG Ning. Corrosion and Characteristics of Thermal Sprayed Zn-15%Al[J]. Corrosion and Protection, 2002(12): 526—528.
- [5] 林碧兰,路新瀛,李龙. 几种电弧喷涂金属涂层在酸性土壤模拟液中的腐蚀行为[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(5): 729—734.
LIN Bi-lan, LU Xing-ying, LI Long. Corrosion Property of the Thermal Spray Coatings in the Simulated Acid Soil[J]. Materials Science and Technology, 2010, 18(5): 729—734.
- [6] PAPA VINASAM S, ATARD M, ARSENAL B, et al. State-of-the-Art of Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection[J]. Corrosion Reviews, 2008, 26(23): 105—146.
- [7] WENG D, JOKIEL P, UEBLEIS A, et al. Corrosion and Characteristics of Zinc and Manganese Phosphate Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 88(1-3): 147—156.
- [8] 银耀德. 全国土壤腐蚀试验网站资料选编[K]. 第二集. 上海:上海交通大学出版社, 1992.
YING Yao-de. The Materials of the State Soil Corrosion Test Internet[K]. Second Chapter. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 1992.
- [9] KURODA S, KAWAKITA J, TAKEMOTO M. An 18-year Exposure Test of Thermal Sprayed Zn, Al, Zn-Al Coatings in Marine Environment[J]. Corrosion, 2006, 62(7): 635—644.
- [10] 陈永雄,刘燕,梁秀兵,等. 电弧喷涂Zn-Al-Mg-Re粉芯丝材及其涂层的制备[J]. 材料工程, 2009(3): 65—68.
CHEN Yong-xiong, LIU Yan, LIANG Xiu-bing, et al. Study on Preparation of Arc Sprayed Zn-Al-Mg-Re Cored Wire and the Coating[J]. J Mater Eng, 2009(3): 65—68.
- [11] 刘燕,徐滨士,朱子新,等. 热喷涂Zn-Al-Mg-RE涂层组织及耐蚀性能研究[J]. 金属热处理, 2008, 33(11): 52—54.
LIU Yan, XU Bin-shi, ZHU Zi-xin, et al. Micro-structure and Anti-corrosion Properties of Thermal Sprayed Zn-Al-Mg-RE Coating[J]. Heat Treat Met, 2008, 33(11): 52—54.
- [12] 李秉忠,王昌辉,董志红,等. 电弧喷涂Zn/Al伪合金涂层耐蚀性能研究[J]. 材料保护, 2008, 41(4): 31—32.
LI Bing-zhong, WANG Chang-hui, DONG Zhi-hong, et al. Corrosion Resistance of Arc-sprayed Pseudo Zn/Al Alloy Coating[J]. Mater Prot, 2008, 41(4): 31—32.
- [13] 孙建波,王勇,路民旭,等. 电弧喷涂铝涂层在海洋环境中的腐蚀机理[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(11): 1029—1033.
SUN Jian-bo, WANG Yong, LU Min-xu, et al. Corrosion Mechanism of Arc Spraying Aluminum Coatings in Marine Environment[J]. J Univ Sci Technol Beijing, 2006, 28(11): 1029—1033.
- [14] 魏巍,吴欣强,柯伟,等. 接地网材料腐蚀与防护研究现状与进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(3): 273—277.
WEI Wei, WU Xin-qiang, KE Wei, et al. A Review of the Investigation of Corrosion and Protection for Grounding Materials[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(3): 273—277.
- [15] WU Xin-qiang, XU Jian, KE Wei, et al. Effects of pH Value on Corrosion Behavior of Thermal Sprayed Al-Si Coated Q235 Steel in Simulated Soil Solutions[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23: 2265—2273.