引用格式：王冰洁，丛胜乙，周红霞.退火处理对冷喷涂Zn-Al合金涂层组织和性能的影响[J].材料工程，2025，53(12)：43-55.
WANG Bingjie，CONG Shengyi，ZHOU Hongxia.Influence of annealing treatment on microstructure and properties of cold-sprayed Zn-Al alloy coatings[J].Journal of Materials Engineering，2025，53(12)：43-55.

退火处理对冷喷涂Zn-Al合金涂层组织和性能的影响

Influence of annealing treatment on microstructure and properties of cold-sprayed Zn-Al alloy coatings

王冰洁，丛胜乙，周红霞*
（青海大学 机械工程学院，西宁 810016）
WANG Bingjie，CONG Shengyi，ZHOU Hongxia*
（College of Mechanical Engineering，Qinghai University，Xining 810016，China）

摘要：冷喷涂Zn-Al复合涂层可以为镁合金提供良好的耐腐蚀性。以AZ31B镁合金为基体进行Zn-Al复合涂层沉积，为进一步提高冷喷涂Zn-Al复合涂层的性能，对涂层进行200、250、300 ℃退火处理，并采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、显微硬度计、电化学工作站和盐雾腐蚀实验对热处理前后的冷喷涂Zn-Al复合涂层进行组织形貌和性能分析。结果表明：在经过不同温度退火处理后，涂层未发生氧化和相变，并且退火处理涂层的组织更加致密，耐腐蚀性得到提高。随着退火温度的升高，涂层表现出退火硬化现象，当退火温度为250 ℃时，复合涂层最致密，孔隙率为0.3998%。电化学及盐雾实验表明，退火处理后的涂层形成致密腐蚀层，使涂层耐腐蚀性提高，退火温度为250 ℃时，涂层的耐腐蚀性最好。

关键词：冷喷涂；Zn-Al复合涂层；热处理；耐腐蚀性
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000284 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000284
中图分类号：TB37 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2025)12-0043-13

Abstract：Cold-sprayed Zn-Al composite coatings can provide good corrosion resistance for magnesium alloys. This experiment employs AZ31B magnesium alloy as the substrate for the deposition of a Zn-Al composite coating. To further improve the performance of cold-sprayed Zn-Al composite coatings, the coatings are subjected to annealing treatment at 200, 250 ℃, and 300 ℃. The microstructure morphology and properties of the cold-sprayed Zn-Al composite coatings before and after heat treatment are analyzed by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), microhardness tester, electrochemical workstation, and salt spray corrosion test equipment. The results show that after annealing treatment at different temperatures, the coatings do not undergo oxidation or phase transformation, and the microstructure of the coatings becomes denser and the corrosion resistance improves after annealing treatment. With the increase of annealing temperature, the coatings show the phenomenon of annealing hardening. When the annealing temperature is 250 ℃, the composite coatings are the densest, and the porosity is 0.3998%. Electrochemical and salt spray tests show that the coatings after annealing treatment form a dense corrosion layer, which improves the corrosion resistance of the coatings. When the annealing temperature is 250 ℃, the corrosion resistance of the coatings is the best.

Key words：cold spraying；Zn-Al composite coating；heat treatment；corrosion resistance

镁合金因其具有轻质、良好的抗震性、阻尼性、导电、导热性以及易加工等优异的特性，在航空航天、电子器材、汽车零件等领域有着广泛的应用。但其耐腐蚀性较差，使得镁合金在工程应用中的寿命大幅降低[1]。目前，为了提高其耐腐蚀性有两种途径：合金化[2]和涂层技术[3-4]。其中，涂层技术由于经济性较高，得到广泛应用。常用的涂层技术主要有热浸镀、热喷涂等，然而，由于其具有高的热输入，在涂层的制

备过程中会不可避免地产生热缺陷，造成大的孔隙[5-6]，从而影响涂层的质量和性能。冷喷涂（cold spraying，CS）作为一种新型的涂层制备技术，具有热输入低、喷涂材料不易氧化、涂层致密、涂层加工性能优异等优点，在温度敏感材料的涂层制备方面有着广泛的应用前景。

在Zn-Al复合涂层中，Zn元素因具有较高的电化学活性，能够发生电化学反应，形成阴极保护效应；同时，Al元素在氧化过程中会生成具有自修复特性的氧化铝保护层，这种协同作用显著提升了复合涂层的整体耐腐蚀性。Zn-Al复合涂层既可以作为钢铁材料与腐蚀介质的隔离层，又可以实现牺牲阳极保护作用，被广泛应用于工程领域的表面防腐中[7-8]。孙永江等[9]利用低压冷喷涂技术在Q235碳素钢基体表面沉积不同Al含量（质量分数，下同）的Zn-Al复合涂层，并采用电化学工作站测试其在3.5%NaCl溶液中的耐腐蚀性，结果表明，随着Al质量分数的增加，涂层的耐腐蚀性提高，且当Al质量分数大于35%时，涂层的耐腐蚀性更加优越，并且Zn-Al复合涂层在3.5%NaCl溶液中的腐蚀机制表现为均匀腐蚀、点蚀、局部点蚀等。徐龙等[10]采用低压冷喷涂技术在Q235碳素钢基体上制备了冷喷涂锌（CS-Zn）涂层和锌铝合金涂层（CS-Zn15Al），通过电化学表征和分析，发现CS-Zn涂层在NaCl电解液中腐蚀严重，而CS-Zn15Al涂层的腐蚀速率降低，耐腐蚀性较高，原因在于在电化学腐蚀过程中，Zn元素的主要腐蚀产物为多孔结构ZnO，导致产物层的致密结构被破坏，促使腐蚀的发生；而冷喷涂Zn-Al涂层，由于Al元素的加入，使腐蚀产物成为能够保护涂层的$Zn_5(OH)_8Cl_2\cdot H_2O$和层状双氢氧化物$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$，显著提高了对腐蚀介质的屏蔽作用。

冷喷涂虽有诸多优点，但粒子之间的不完整结合仍然是涂层固有的缺陷，需要通过后处理来改善。喷涂后的热处理（heat treatment，HT）是最常用的后处理手段。饶宇琴[11]使用冷喷涂技术在轧制7075 Al合金基体上制备了7075 Al合金沉积体，分析了冷喷涂7075 Al合金在T6热处理前后的显微组织和力学性能，并优化了热处理工艺参数，检测并分析了涂层的微观结构、力学性能、耐腐蚀性和耐磨性。结果表明，经过T6热处理后，冷喷涂7075 Al合金涂层中的细晶结构消失，晶粒尺寸变大，加工硬化消除，综合性能提高。Zhou等[12]研究了不同温度（150、250、350 ℃）和时间（2、8、16 h）的热处理对镁合金基体表面上冷喷涂Zn涂层的影响。结果表明，热处理后的Zn涂层具有较低的腐蚀电流，除了在350 ℃下加热2 h后的涂层与基体界面处出现裂纹外，其余热处理后的Zn涂层表面被多层薄而灰暗的腐蚀产物所覆盖，通过显微组织观察，没有出现腐蚀介质向基体渗透的现象，表明在低于350 ℃下加热的Zn涂层能够保护镁合金基体免受腐蚀，提高了基体的耐腐蚀性。苏欣等[13]利用低压冷喷涂技术成功在45号钢表面沉积Zn-Ni复合涂层，对Zn-Ni复合涂层进行了400 ℃热处理，分析了热处理对涂层组织和性能的影响。结果表明，热处理后球形Zn粉末基本消失，并均匀分布在涂层中。电化学测试结果表明，热处理后涂层的电阻值比未热处理过的涂层增加了1个数量级，耐腐蚀性有明显的提高。

本工作以AZ31B镁合金作为基体，采用冷喷涂技术将Zn-Al合金粉末沉积在基体上，然后对涂层进行不同温度（200、250、300 ℃）退火处理，研究退火前后冷喷涂Zn-Al涂层的组织和性能，揭示退火温度对涂层组织和耐腐蚀性的影响规律。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

采用尺寸为10 mm×10 mm×5 mm的AZ31B镁合金作为基体，在实验开始前，将60%的纯Zn和40%的纯Al粉末进行球磨混合，球磨转速200 r/min，球磨时间3 h。图1为原始Zn、Al粉末及混合后粉末的微观形貌及粒度分布。可知，Al粉末的粒径范围为20～40 μm，平均粒度为30 μm，而Zn粉末的粒径范围为20～60 μm，平均粒度为40 μm。可以观察到粉末主要以球形颗粒为主，在较大粒径粉末表面吸附有细小的粉末颗粒。粉末颗粒表面完整、致密，无明显孔隙缺陷。图1(c)为Zn、Al粉末球磨混合后的形貌，可以看到两种粉末均匀分布，少量粉末由于在混合过程中与研磨球发生碰撞，从而发生一些变形。

1.2 实验方法

1.2.1 冷喷涂涂层制备

采用氮气作为工作气体，通过冷喷涂设备（PCS-800）在镁基体表面沉积Zn-Al复合涂层，冷喷涂参数如表1所示。涂层制备完成后，采用SiC砂纸（400目、600目、800目、1200目、2000目）对样品的截面及表面进行打磨，然后用0.05 μm的二氧化硅抛光液（SiO_2∶H_2O=1∶10，质量比）进行机械抛光，最后用无水乙醇超声波清洗和干燥。

1.2.2 退火处理工艺

采用KSL-1100X型号电阻管式炉对Zn-Al涂层进行喷涂后的退火处理。在退火处理实验前，将样品涂上耐高温密封胶，以防止退火处理过程中发生氧

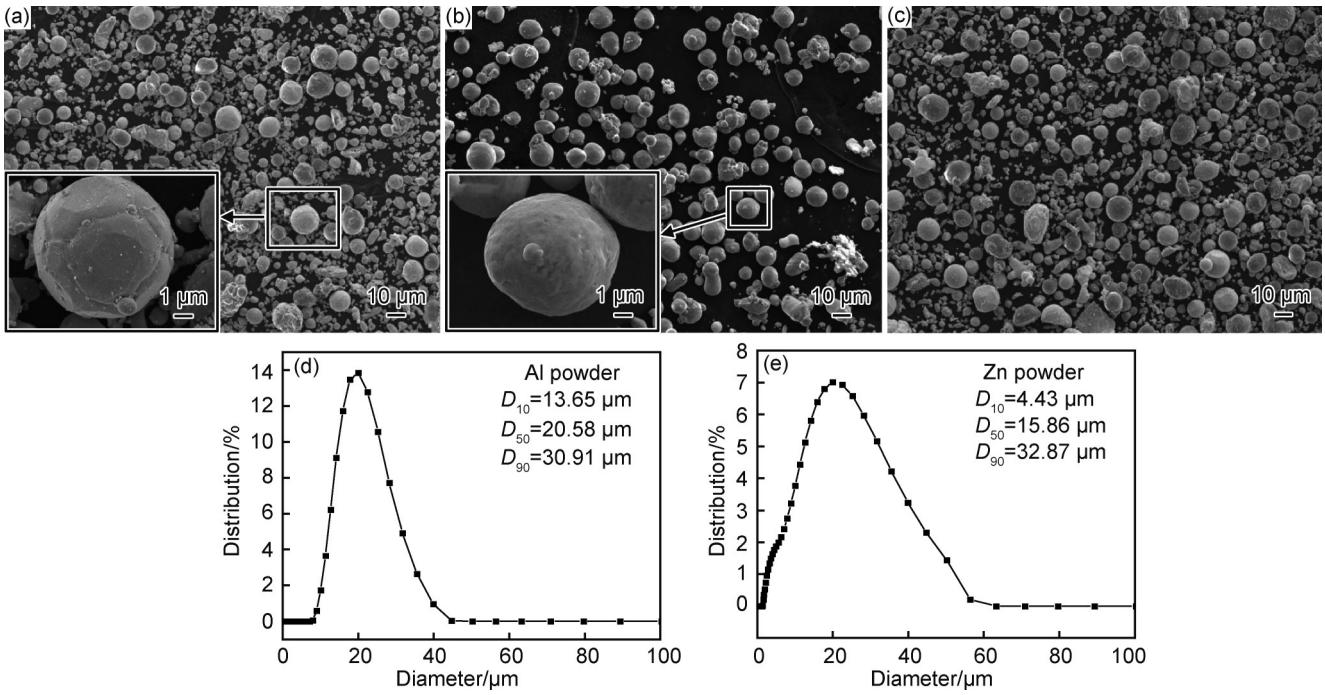


图 1　粉末的 SEM 图和粒度分布

(a)Al 粉末;(b)Zn 粉末;(c)Zn-Al 混合粉末;(d),(e)Al 和 Zn 粉末粒度分布

Fig.1　SEM images and particle size distributions of powders

(a)Al powder;(b)Zn powder;(c)Zn-Al mixed powder;(d),(e)particle size distributions of Al and Zn powder

表 1　冷喷涂工艺参数

Table 1　Process parameters of cold spraying

Gas temperature/℃	Gas pressure/MPa	Spraying speed/(mm·s^{-1})	Spraying distance/mm	Powder feed rate/ (g·min^{-1})	Spraying angle/(°)
400	2	6	15	50	90

化,并将涂好后的样品放置在通风处风干 12 h,然后将实验样品置于 Al_2O_3 坩埚中放入炉腔。退火工艺为:温度 200、250 ℃和 300 ℃,保温时间 1 h,升温速率 10 ℃/min,随炉冷却至室温(约 25 ℃)后取出。将 200、250 ℃和 300 ℃退火的涂层分别命名为 200 HT Zn-Al、250 HT Zn-Al 和 300 HT Zn-Al。

1.2.3　物相分析及孔隙率测试

采用 Cu-Kα 作为 X 射线源,在 40 kV/200 mA 下对粉末和涂层的相组成进行分析。扫描范围设置为 20°～90°,步长为 0.02°。使用扫描电子显微镜(JSM-6610LV,JEOL)观察粉末和涂层的显微形貌,并使用 X 射线光谱仪(Bruker)分析特定区域的元素组成和元素分布。随机采集 10 张扫描电镜横截面图像,利用 Image J 软件的灰度阈值分割法对孔隙进行识别,并计算涂层的孔隙率,最后取其平均值作为涂层孔隙率。

1.2.4　显微硬度测试

采用 HV1000-Z 型显微硬度计对涂层进行显微硬度测试,金刚石压头,载荷 2.94 N,保压时间 15 s,在 10 个位置进行测量,取平均值作为涂层的显微硬度,观察涂层硬度的变化趋势。

1.2.5　电化学测试

利用电化学工作站(CHI706E)进行电化学性能测试,采用标准三电极体系(铂片为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极、Zn-Al 涂层为工作电极)。测试前,将待测样品用环氧树脂进行密封(暴露面积为 1 cm^2 的工作面),用去离子水配置 3.5%NaCl 溶液作为电解液,在进行电化学测试前,将样品放入电解液中静置 4 h,以确保开路电位(open circuit potential, OCP)达到稳定,进而测试电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)和 Tafel 极化曲线。

1.2.6　中性盐雾腐蚀测试

采用盐雾试验机进行中性盐雾腐蚀实验,测试前采用环氧树脂对非测试表面进行封闭处理,然后放入盐雾箱中。根据 GB/T 10125—2021 标准,采用 3.5%NaCl 溶液作为喷雾试剂,其 pH 值约为 6.5～7.2,根据标准推荐的实验周期,本次测试时间采用 168 h。实验结束后,将样品取出,并用去离子水冲洗并吹干,

以防止后续继续腐蚀。对腐蚀后的样品进行腐蚀产物的 XRD 物相分析，并在扫描电子显微镜（JSM-6610LV，JEOL）下对样品表面微观形貌进行观察。实验前，对待测表面进行研磨、抛光和超声波清洗，以确保腐蚀表面的均匀性。在实验过程中，严格遵守盐雾腐蚀标准，保证实验结果的准确性和可靠性，并确保表面腐蚀产物的均匀分布。在随后的测试中，随机使用 SEM 选择涂层的表面位置进行分析，以确认腐蚀均匀。整体实验过程示意图如图 2 所示。

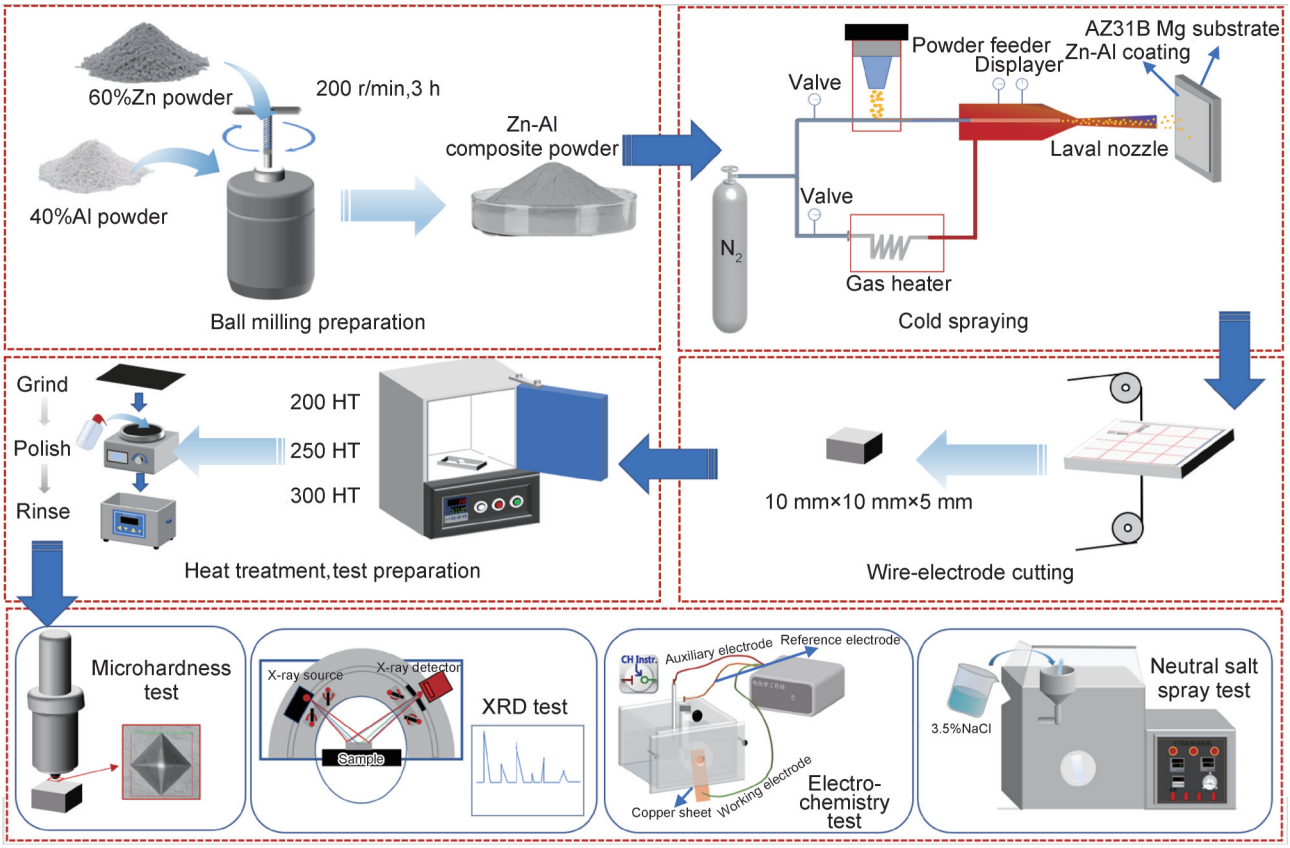


图 2 实验过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of experimental process

2 结果与分析

2.1 涂层物相分析

图 3 为 Zn、Al 粉末和 Zn-Al 涂层退火处理前后的 XRD 谱图。可知，Zn 的特征衍射峰（002）、（100）、（101）、（102）、（103）、（110）、（112）、（201）与标准衍射卡片 PDF#87-0713 完全匹配，Al 的特征衍射峰（111）、（200）、（220）、（311）与标准衍射卡片 PDF#85-1327 完全吻合，且经过不同温度退火处理后的涂层中没有出现新的衍射峰，说明涂层在退火处理过程中没有发生相变和氧化现象，这与退火处理温度低和在退火处理前采取的良好防护措施有关。

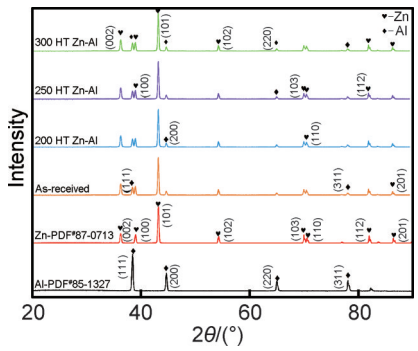


图 3 Zn、Al 粉末和 Zn-Al 涂层退火处理前后 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Zn and Al powders and Zn-Al coatings before and after annealing treatment

2.2 涂层显微组织

原始涂层及退火处理后 Zn-Al 涂层的横截面 SEM 图如图 4 所示。可以看出，经过热处理后涂层与基体的结合良好，涂层内存在灰色与黑色区域的双相分布特征。对横截面选定区域进行能谱面扫（EDS），结果见图 5。EDS 分析证实，灰白区域为 Zn，黑色区域为 Al，涂层为 Zn、Al 双相涂层。图 4 原始涂层平整、致密，但也存在极少的孔隙，这是由于粒子在冷喷涂过程中，由于相互搭接不充分，导致少量的孔隙产生。

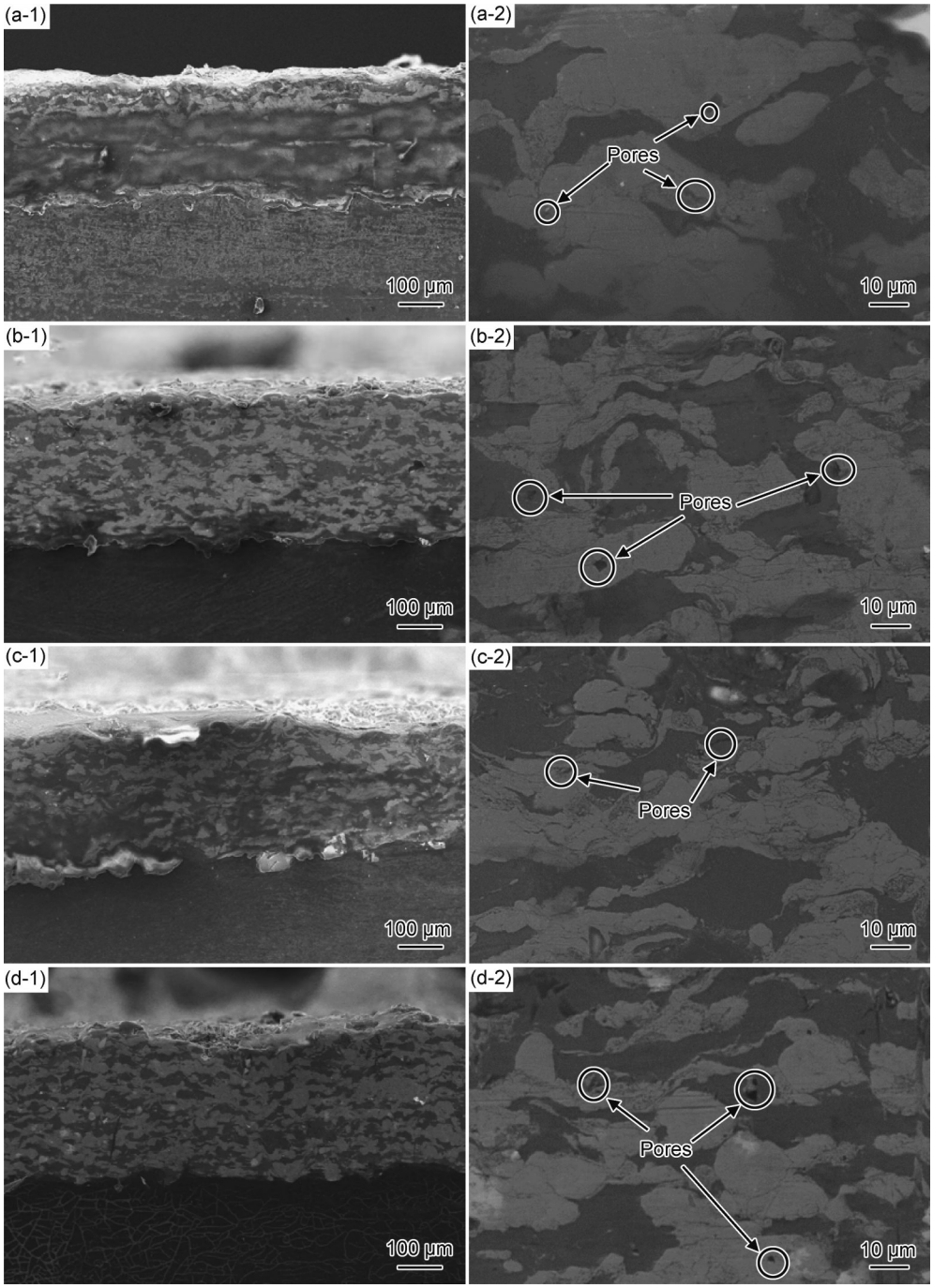


图 4　Zn-Al 涂层截面 SEM 图(1)及其放大图(2)

(a)原始涂层;(b)200 HT Zn-Al;(c)250 HT Zn-Al;(d)300 HT Zn-Al

Fig.4　SEM images of cross-section for Zn-Al coatings(1) and its enlarged images(2)

(a)as-received;(b)200 HT Zn-Al;(c)250 HT Zn-Al;(d)300 HT Zn-Al

经过退火处理后,涂层更加致密、均匀,但由于原始颗粒的不完全变形,本工作选取的低温处理仍然没有完全消除涂层中的孔隙。根据能谱测试结果可以看出(图 5),经过三种不同温度的退火处理后,涂层内部氧化和相变程度较低,退火前后没有产生氧化物和金属间化合物相。

2.3　涂层孔隙率

孔隙率作为材料微观结构的表征参数,其数值的大小是衡量涂层质量好坏的关键指标。由图 4 可以明显看出,冷喷涂 Zn-Al 涂层中存在小孔隙,对涂层进行退火处理后,运用 Image J 进行孔隙率分析,结果见图 6。可以看出,当退火温度在 200～250 ℃时,孔隙率呈下降趋势,这是因为热处理后,其烧结效应对于小孔隙具有较好的消除作用,使得组织均匀化,降低了孔隙率[14]。但当退火温度为 300 ℃时,孔隙率上升,这是因为粒子通过冷喷涂沉积而形成涂层的过程中,由于部

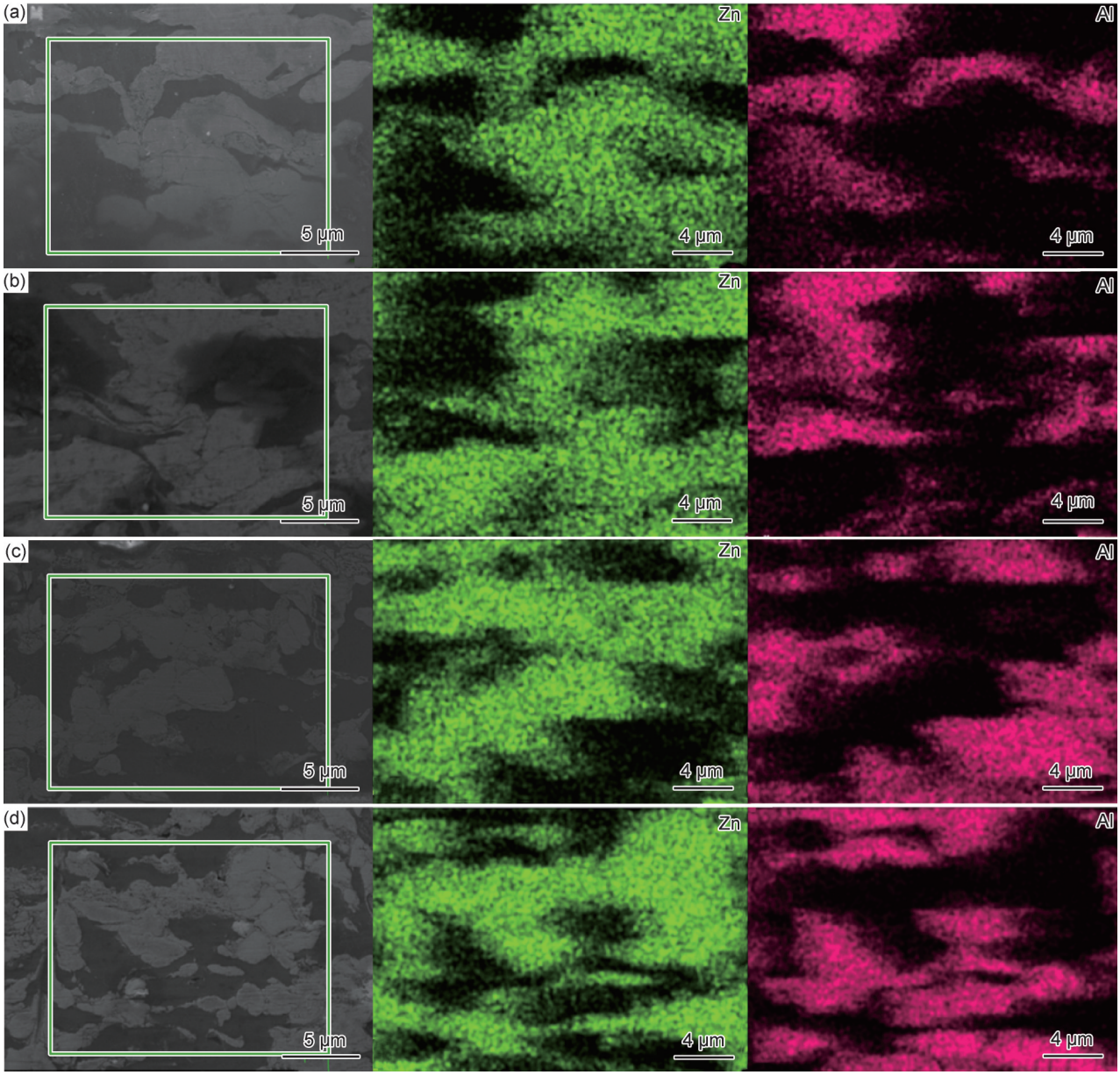


图5 Zn-Al涂层EDS面扫描结果

(a)原始涂层;(b)200 HT Zn-Al;(c)250 HT Zn-Al;(d)300 HT Zn-Al

Fig.5 EDS surface scanning results of Zn-Al coatings

(a)as-received;(b)200 HT Zn-Al;(c)250 HT Zn-Al;(d)300 HT Zn-Al

分颗粒的速度较低,内部存在部分微弱搭接的结合面和未结合面,而当退火温度较高时,涂层内粒子结合不紧密的区域发生球化和聚合,导致内部气孔增大,产生微小孔隙[15],使得孔隙率上升。因此,当退火温度为250 ℃时,孔隙率最低,能够达到较好的致密化。

2.4 涂层显微硬度

硬度作为材料的关键力学性能指标,表征其抵抗局部塑性变形的能力,其在一定程度上反映涂层的耐磨性[16]。在制备涂层的过程中,粒子被加速至临界速度后,撞击在基体上发生严重的塑性变形从而沉积形成涂层。但也有些许粒子未达到临界速度,其会对已经发生沉积的涂层产生一定的喷丸强化作用,导致涂层内产生变形硬化效果[17-18]。

图7为未处理和不同温度退火处理后涂层的显微硬度及250 HT Zn-Al涂层线性扫描SEM图和曲线测试结果。可知,随着退火温度的上升,显微硬度提高,表现出明显的退火硬化现象。热处理后硬度上升的情况在冷喷涂涂层中较为常见,张阳明等[19]在变形Zn-Al合金中也发现了类似的退火硬化现象,他们发现在Zn-Al合金的共析转变点(277 ℃)以上进行退火时,会出现退火硬化现象,合金组织从粒状晶粒转变为层状晶粒,使硬度较低的亚稳态富Zn相分解为硬度

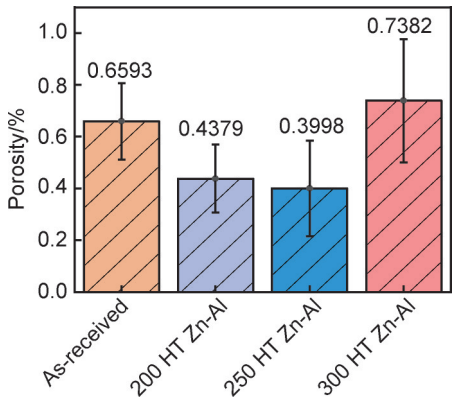


图 6　退火处理前后 Zn-Al 涂层孔隙率

Fig.6　Porosity of Zn-Al coatings before and after annealing treatment

较高的平衡态富 Al 相和富 Zn 相，使得硬度升高。梁永立[7]也发现，在较低的退火温度下，涂层的显微硬度随退火温度的上升呈现明显的升高趋势，这主要归因于涂层中层片状共析组织的形成及位错数量的变化。在冷喷涂过程中，由于通过机械混合进行喷涂后得到的涂层中元素分布并不均匀，而热处理可以使涂层中的元素发生扩散，如图 7(b)，(c)所示。可以看到，退火处理后 Zn 和 Al 元素发生明显的扩散，经测量该扩散区域宽度达到 5 μm。这是由于退火过程中 Zn 和 Al 元素获得足够的激活能，从而突破晶格束缚进行迁移，这种扩散使 Al 颗粒扩散入 Zn 颗粒的晶格中，由此而产生的固溶强化效应随着退火温度的升高而增强，因此退火处理后 Zn-Al 涂层的硬度升高。

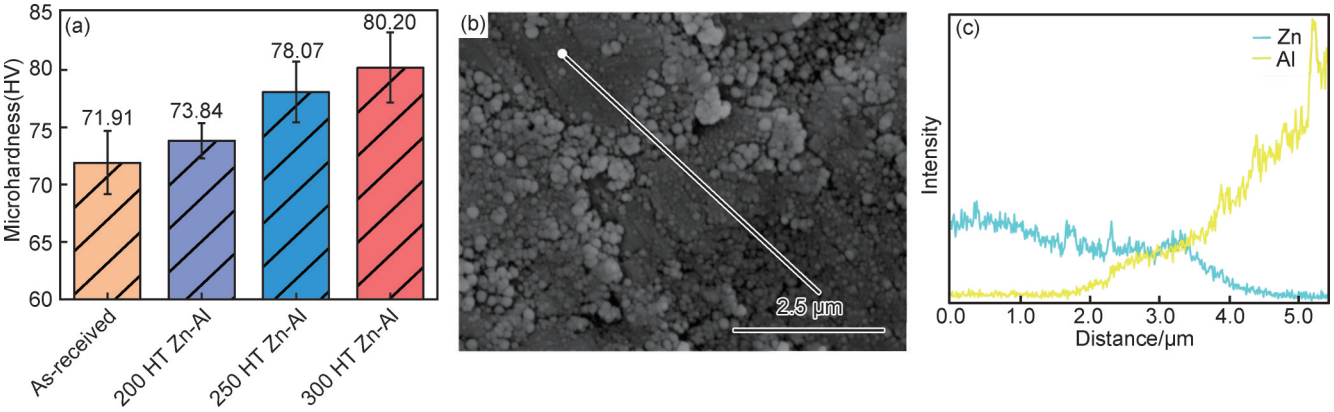


图 7　Zn-Al 涂层不同温度退火处理后显微硬度(a)和 250 ℃退火处理后横截面线扫图(b)，(c)

Fig.7　Microhardness of Zn-Al coatings after annealing treatment at different temperatures(a) and cross-sectional line scan mapping after annealing treatment at 250 ℃(b)，(c)

2.5　涂层耐腐蚀性

2.5.1　开路电位

图 8 为退火处理前后 Zn-Al 涂层的开路电位测试结果。可以看出，在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 4 h 后，4 个样品的开路电位均表现为稳定状态，其中 250 HT Zn-Al 涂层具有最高的开路电位，而 300 HT Zn-Al 涂层的开路电位较低，表明适当的热处理能够使 Zn-Al 复合涂层的耐腐蚀性得到提高。

2.5.2　极化曲线

极化曲线是表示电极电位与极化电流或极化电流密度之间的关系曲线，其分为 4 个区：活性溶解区、过渡钝化区、稳定钝化区和过钝化区。极化曲线是了解金属腐蚀的内在规律、揭示腐蚀机理以及探讨如何控制腐蚀途径的基本方法之一。图 9 为不同退火温度

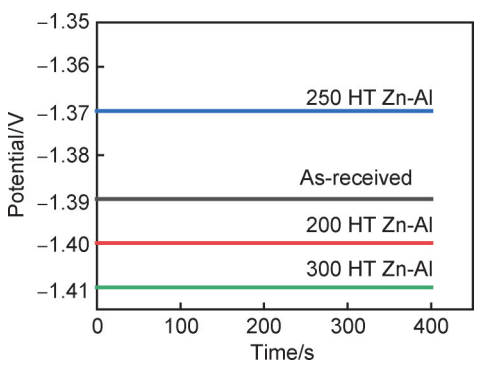


图 8　Zn-Al 涂层开路电位

Fig.8　Open-circuit potential of Zn-Al coatings

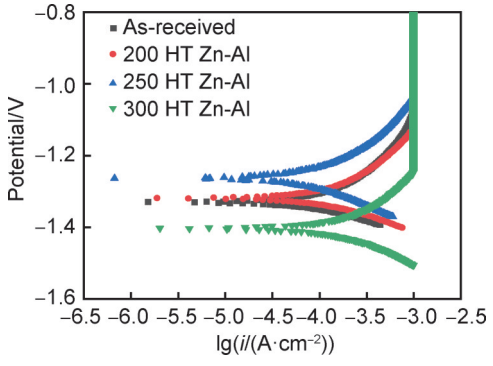


图 9　涂层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.9　Polarization curves of coatings in 3.5%NaCl solution

下冷喷涂 Zn-Al 涂层在 3.5%NaCl 溶液中以 10 mV/S 的扫描速度测量的极化曲线，拟合后得到表 2 所示的测试结果。从极化曲线可以看出，退火后涂层的自腐蚀电流密度 I_{corr} 减少，在 250 ℃退火处理下，冷喷涂 Zn-Al 涂层的自腐蚀电位 E_{corr} 最高，为−1.262 V，腐蚀电流密度最小，为 1.989×10^{-5} A/cm^2，说明 250 HT Zn-Al 涂层的耐腐蚀性得到改善，此与开路电位的结果一致。

表 2　试样在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电流密度和自腐蚀电位

Table 2　Corrosion current density and corrosion potential of sample in 3.5%NaCl solution

Coating	I_{corr}/(A·cm^{-2})	E_{corr}/V
As-received	3.195×10^{-5}	−1.329
200 HT Zn-Al	3.692×10^{-5}	−1.319
250 HT Zn-Al	1.989×10^{-5}	−1.262
300 HT Zn-Al	6.026×10^{-5}	−1.405

2.5.3　电化学阻抗

在开路状态下进行 EIS 测试，频率为 0.01～100000 Hz。图 10 为原始涂层和经过不同温度退火后的冷喷涂 Zn-Al 涂层的交流阻抗谱及等效电路图，Z' 为实部阻抗，Z'' 为虚部阻抗。在图 10(b)的等效电路图中，R_s 为由导线阻抗、电极阻抗与电解液阻抗共同构成的总阻抗，CPE1 和 CPE2 作为相位恒定元件，用于表征实际电容的非理想特性，R_1 为电子迁移阻力，R_2 反应涂层内部致密结构的阻抗特性。根据电化学腐蚀理论，当 R_1 和 R_2 的阻抗值显著增大时，表明涂层体系对腐蚀介质具有更强的阻隔能力，材料的耐腐蚀性强[17]。图 11 为不同温度退火处理后 Zn-Al 涂层的 Bode 谱图，其中图 11(a)为阻抗幅值谱图，图 11(b)为相位角谱图。

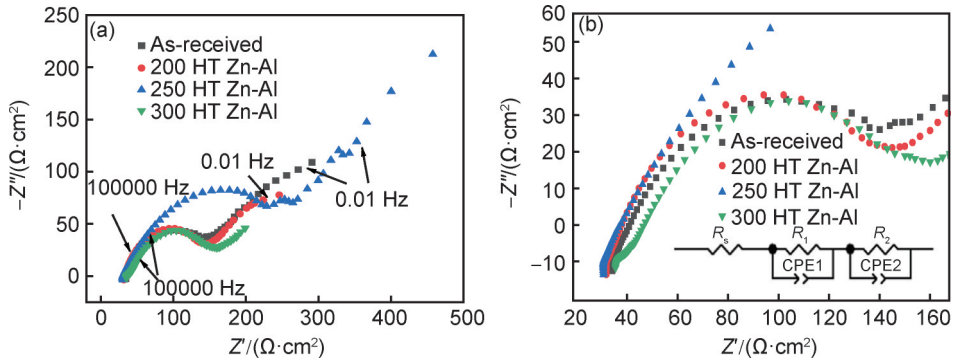


图 10　退火前后冷喷涂 Zn-Al 涂层交流阻抗谱(a)及其放大图(b)

Fig.10　AC impedance spectra(a) and its magnification spectra(b) of cold-sprayed Zn-Al coatings before and after annealing

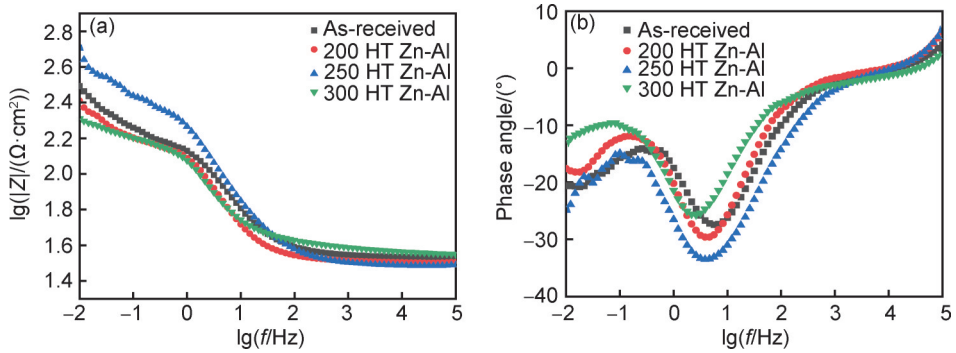


图 11　不同温度退火处理后 Zn-Al 涂层的 Bode 谱图　(a)阻抗幅值；(b)相位角

Fig.11　Bode spectra of Zn-Al coatings after annealing treatment at different temperatures　(a)impedance amplitude; (b)phase angle

在电化学测试中，容抗弧的半径变化直观反映电极表面电荷迁移的阻碍程度，这种特征参数可作为评估涂层防护效果的量化指标，半径值越大，表明材料表面形成的保护屏障对腐蚀性离子的阻隔作用越显著。从图 10 中可以看出，未处理及三种不同退火温度处理下 Zn-Al 涂层的拟合 Nyquist 模型均在高频区表现出一个高频容抗弧，在低频区展现出一个直线扩散过程。这是因为在腐蚀初期，Zn-Al 涂层中化学活泼性好的 Zn 元素作为阳极被迅速腐蚀，而 Al 元素因极易与氧发生反应生成氧化膜层而处于钝化状态。腐蚀后期，随着大量腐蚀产物附着在涂层表面，并且腐蚀介质逐渐深入到涂层的内部，导致钝化膜被破

坏，腐蚀随之加剧；后期阻抗行为趋于稳定，这是因为 Zn 的持续腐蚀使得溶液中 Cl^- 及 H^+ 浓度不断升高，进一步加速涂层的腐蚀，而 Al 通过自溶解生成氧化膜起到了减缓腐蚀的作用[20]，在二者的共同作用下腐蚀进程趋于稳定。表 3 为交流阻抗谱图的拟合数据结果，CPE-T 和 CPE-P 是描述特定界面非理想电容特性的参数，其中 T 反映电容相关的量级，P 反映偏离理想电容的程度，二者共同用于电化学阻抗谱的定量分析，以揭示材料的腐蚀行为或界面电化学特性。结合表 3 及图 10 可以看出，涂层经过退火后，容抗弧的半径随之增大，其中 250 HT Zn-Al 涂层容抗弧半径、R_1 和 R_2 值最大，代表此参数优化下 Zn-Al 涂层表面氧化膜的耐腐蚀性最优异。

表 3　交流阻抗谱图拟合数据结果

Table 3　Fitting data results of AC impedance spectra

Coating	R_s/Ω	R_1/Ω	CPE1-T/(S・s^n)	CPE1-P	R_2/Ω	CPE2-T/(S・s^n)	CPE2-P
As-received	35.21	114.2	0.00106	0.75902	388.4	0.02629	0.67198
200 HT Zn-Al	33.16	116.5	0.00123	0.80205	198.8	0.05326	0.81171
250 HT Zn-Al	30.19	165.9	0.00110	0.76917	1.127×10^{15}	0.01158	0.42866
300 HT Zn-Al	35.39	76.49	0.00177	0.90579	1.927×10^{9}	0.02220	0.27829

2.6　中性盐雾腐蚀实验

2.6.1　腐蚀形貌

图 12 为不同温度退火处理后 Zn-Al 复合涂层在 3.5%NaCl 中连续放置 168 h 后的表面腐蚀产物形貌。可以看出，未经过处理的 Zn-Al 涂层腐蚀产物中存在大量呈分散状的白色絮状物，以及呈网络状相连的白色絮状团簇产物（图 12(a)）；经过 200 ℃退火处理后的 Zn-Al 涂层中，腐蚀产物为絮状及片状产物的相互交叠状态（图 12(b)）；经过 250 ℃退火处理后的 Zn-Al 涂层，腐蚀表面的腐蚀产物为致密的片状和针状产物（图 12(c)）；而 300 ℃退火处理后的 Zn-Al 涂层腐蚀表面存在大量的颗粒状腐蚀产物，且存在较多的孔洞（图 12(d)）。

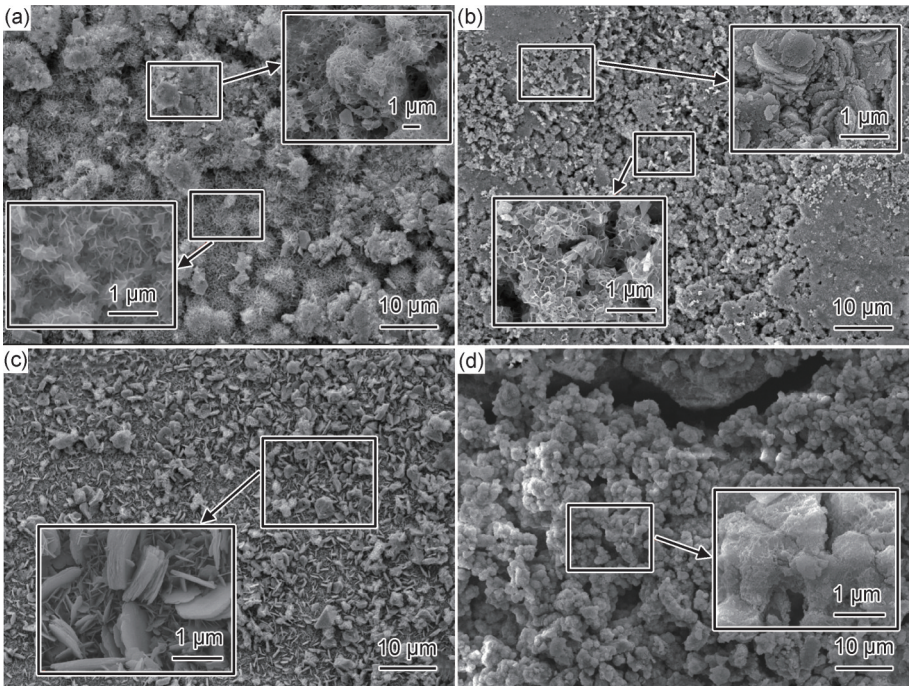


图 12　Zn-Al 涂层腐蚀 168 h 的 SEM 图

(a)原始涂层；(b)200 HT Zn-Al；(c)250 HT Zn-Al；(d)300 HT Zn-Al

Fig.12　SEM images of Zn-Al coatings corroded for 168 h

(a)as-received；(b)200 HT Zn-Al；(c)250 HT Zn-Al；(d)300 HT Zn-Al

图 13，14 分别为盐雾腐蚀 168 h 后 Zn-Al 涂层表面腐蚀产物的 XRD 谱图和 SEM 图，表 4 为图 14 中不同点的 EDS 元素分析结果。结合 XRD 和 EDS 元素分析可以推断，原始涂层经过盐雾腐蚀后的主要腐蚀产

物是$Zn_5(OH)_8Cl_2·H_2O$和AlO(OH)，在中性盐雾气氛下，由于Zn的活性较高，Zn-Al复合涂层容易发生溶解生成ZnO[21]，但由于ZnO耐腐蚀性较弱，容易发生水化反应，并且与气氛中的Cl^-结合生成碱性氯化物($Zn_5(OH)_8Cl_2·H_2O$)。研究表明[22]，$Zn_5(OH)_8Cl_2·H_2O$微溶于水，可以在孔隙和裂纹中累积，从而阻碍涂层被进一步腐蚀，具有一定的耐腐蚀性；200 HT Zn-Al涂层中氧含量很高，其次是Al，没有Cl，说明Al溶解生成了大量稳定的铝氧化物($Al(OH)_3$和AlO(OH))，其耐腐蚀性很好[23]，根据图12，发现其表面仍存在细小的裂纹和腐蚀坑，这主要是因为腐蚀产物分布不均匀，因此使Cl^-在腐蚀产物覆盖的薄弱区域聚集，$Al(OH)_3$的稳定性被破坏，发生点蚀现象；250 HT Zn-Al涂层被腐蚀后，主要腐蚀产物不仅有$Zn_5(OH)_8Cl_2·H_2O$，还存在Al腐蚀形成的$Al(OH)_3$吸附Zn^{2+}和Al^{3+}而产生的$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3·4H_2O$，其在水中的溶解性比$Zn_5(OH)_8Cl_2·H_2O$更差，因此粘附在涂层表面并堵塞孔隙，可以防止涂层腐蚀，在两者的共同作用下，腐蚀产物更加致密且均匀分布在涂层中，使涂层耐腐蚀性显著提高[24-25]；而300 HT Zn-Al涂层，其表面主要为球状堆积形成的多孔腐蚀产物，分析可知该腐蚀产物主要为ZnO颗粒和$Al(OH)_3$，其中ZnO的耐腐蚀能力有限，不能够有效地对涂层进行保护。研究表明[10,26]，ZnO因其多孔状的结构特点和半导体属性会破坏产物层的致密结构，降低电荷转移电阻，促进涂层腐蚀反应的发生。虽然Al相生成了耐腐蚀性好的钝化膜，但随着腐蚀的持续进行，Cl^-会大量吸附在$Al(OH)_3$中，破坏钝化膜的稳定性，引发点蚀坑，成为裂纹的萌生源，因此产生严重的腐蚀坑及裂缝，从而降低涂层的耐腐蚀性。综合分析，250 HT Zn-Al涂层的耐腐蚀性最好。

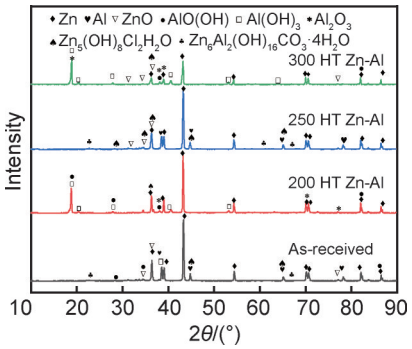


图13 Zn-Al涂层腐蚀168 h后腐蚀产物的XRD谱图

Fig.13 XRD patterns of corrosion products for Zn-Al coatings after 168 h of corrosion

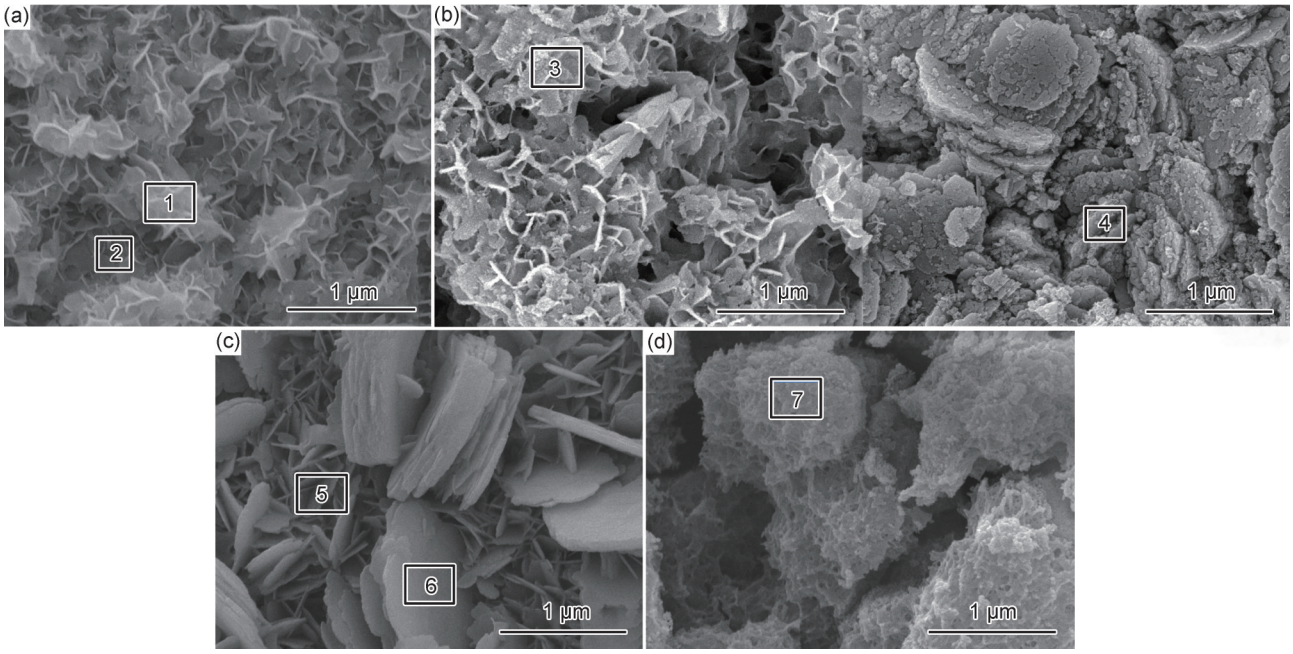


图14 Zn-Al涂层腐蚀168 h后腐蚀产物的SEM图

(a)原始涂层；(b)200 HT Zn-Al；(c)250 HT Zn-Al；(d)300 HT Zn-Al

Fig.14 SEM images of corrosion products for Zn-Al coatings after 168 h of corrosion

(a)as-received；(b)200 HT Zn-Al；(c)250 HT Zn-Al；(d)300 HT Zn-Al

2.6.2 腐蚀机理

Zn因其电化学活性好，能够给基体提供阴极保护。但实际应用发现，其在海洋环境、弱酸性等环境中的耐腐蚀性较差，会很快被消耗，不仅影响基体寿

表 4　图 14 中选定点的腐蚀产物成分

Table 4　Compositions of corrosion products in selected points in Fig.14

Point	Mass fraction/%				
	Zn	Al	Cl	O	C
1	35.53	22.67	3.93	28.42	9.45
2	39.14	27.56	5.06	21.54	6.69
3	3.02	31.04		52.91	5.87
4	0.57	40.64		52.91	5.87
5	62.00	9.33	2.18	21.73	4.76
6	52.14	9.37	0.84	29.31	8.34
7	6.44	4.09	1.29	75.28	12.70

命，而且 Zn 的烧损也会对环境造成严重的危害[27]。Al 极易与氧发生氧化反应，生成耐腐蚀性好且有一定自愈能力的钝化膜，抗腐蚀性较好。但研究发现，其腐蚀产物对水中的 Cl^- 非常敏感，容易发生点蚀现象[28]。而 Zn-Al 复合涂层能够很好地综合两者的性能优点，为基体的防腐提供更好的保护。Zn-Al 体系形成的腐蚀产物较为复杂，因此深入研究腐蚀产物的形成过程可以更好地理解涂层的腐蚀机理。

图 15 为 Zn-Al 涂层腐蚀过程的示意图。以 250 HT Zn-Al 涂层进行盐雾腐蚀为例，对其腐蚀机理进行分析。在腐蚀初期，涂层中的 Zn 相和 Al 相发生溶解反应，产生 Zn^{2+} 和 Al^{3+}，与空气中的 O_2 发生吸氧反应，产生 OH^-（见图 15 中步骤Ⅰ），反应式为：

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (2)$$

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \quad (3)$$

随着 OH^- 的大量产生，阴极区 pH 值逐渐升高，而阳极区的 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 会与 OH^- 发生反应，生成沉淀产物 $Zn(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$（见图 15 中步骤Ⅱ），反应式为：

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \quad (4)$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \quad (5)$$

而在盐雾环境中，由于水蒸气使其系统内温度升高，产生的氢氧化物会进一步脱水生成更稳定的氧化物 ZnO 和 Al_2O_3[29]，进而降低 pH 值：

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad (6)$$

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \quad (7)$$

ZnO 和 Zn^{2+} 会与 Cl^- 反应生成微溶于水的碱性氯化物 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$（见图 15 中步骤Ⅲ）：

$$4ZnO + 5H_2O + Zn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O \quad (8)$$

随着腐蚀的持续进行，Al 相及其钝化产物在 OH^- 含量充足的气氛下溶解生成 $Al(OH)_4^-$，并与 Zn^{2+} 和 CO_3^{2-} 反应生成更难在水中溶解的 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$（见图 15 中步骤Ⅳ），堵塞 Zn-Al 涂层的孔隙与缺陷处，防止 Cl^- 进一步渗入，从而提高涂层的耐腐蚀性，反应式如式(9)～(11)所示[29]：

$$Al + 4OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + 3e^- \quad (9)$$

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow 2Al(OH)_4^- \quad (10)$$

$$2Al(OH)_4^- + 8OH^- + 6Zn^{2+} + CO_3^{2-} + 4H_2O \rightarrow Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O \quad (11)$$

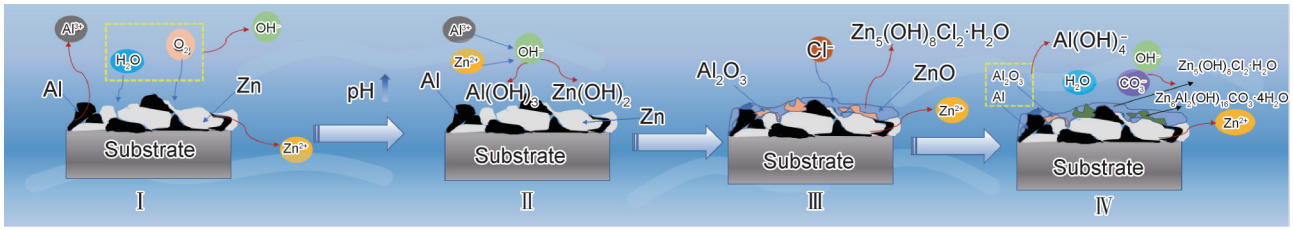


图 15　Zn-Al 涂层腐蚀过程示意图

Fig.15　Schematic diagram of corrosion process of Zn-Al coatings

3　结论

(1)冷喷涂 Zn-Al 涂层及经过不同温度退火处理后的涂层没有发生相变和氧化现象。

(2)退火处理后的 Zn-Al 涂层与基体结合处未发现明显的缺陷，经过 200、250 ℃退火处理后，两相分布更加均匀且致密；300 ℃退火处理后，由于温度过高，导致涂层内部存在较大的孔隙，致密度下降。孔隙率测试结果表明，退火温度为 250 ℃时孔隙率最小，为 0.3998%。

(3)随着退火温度的上升，显微硬度显著提高，发生明显的退火硬化现象。

(4)适当的热处理能够提高冷喷涂 Zn-Al 复合涂层的耐腐蚀性。退火温度为 250 ℃时，Zn-Al 涂层耐腐蚀性最好。250 HT Zn-Al 涂层的腐蚀产物主要为 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 和 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$，两者在水中都很难溶解，因此可以聚集在孔隙等缺陷当中，阻碍 Cl^- 的腐蚀，提高涂层的耐腐蚀性。

参考文献

[1] 朱怀清. AZ91D镁合金表面低压冷喷涂Ni基复合涂层的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2024.
ZHU H Q. Preparation and performance study of low-pressure cold spraying Ni-based composite coating on the surface of AZ91D magnesium alloy [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2024.

[2] LIU J H, SONG YW, CHEN J C, et al. The special role of anodic second phases in the micro-galvanic corrosion of EW75 Mg alloy[J]. Electrochimica Acta, 2016, 189: 190-195.

[3] WANG X J, XU D K, WU R Z, et al. What is going on in magnesium alloys? [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(2): 245-247.

[4] 邓楠, 董浩, 车洪艳, 等. 冷喷涂制备金属涂层及其在增材制造应用中的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 57-66.
DENG N, DONG H, CHE H Y, et al. Research progress on the preparation of metal coatings by cold spraying and its application in additive manufacturing [J]. Surface Technology, 2020, 49 (3): 57-66.

[5] 黄继波, 张科杰, 兰海明, 等. 冷喷涂增材制造技术研究进展与应用现状[J]. 有色金属工程, 2024, 14(12): 108-121.
HUANG J B, ZHANG K J, LAN H M, et al. Research progress and application status of cold spray additive manufacturing technology[J]. Non-Ferrous Metal Engineering, 2024, 14(12): 108-121.

[6] 胡晓娜, 陈威, 邹晋, 等. 冷喷涂制备纯铜研究进展[J]. 热处理技术与装备, 2024, 45(3): 62-72.
HU X N, CHEN W, ZOU J, et al. Research progress on the preparation of pure copper by cold spraying [J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2024, 45(3): 62-72.

[7] 梁永立. 退火及表面纳米化对冷喷涂Zn-Al涂层与IF钢基体结合性能的影响研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
LIANG Y L. Study on the influence of annealing and surface nanoscale on the bonding performance of cold-sprayed Zn-Al coating and IF steel substrate[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.

[8] 任正茂. 铝合金表面处理技术在耐腐蚀性提升中的应用[J]. 冶金与材料, 2024, 44(12): 79-81.
REN Z M. The application of aluminum alloy surface treatment technology in enhancing corrosion resistance [J]. Metallurgy and Materials, 2024, 44(12): 79-81.

[9] 孙永江, 张金玲, 翟海民, 等. Zn-Al冷喷涂复合涂层耐3.5wt.%NaCl溶液腐蚀行为[J]. 兰州理工大学学报, 2023, 49(2): 17-23.
SUN Y J, ZHANG J L, ZHAI H M, et al. The corrosion resistance behavior of Zn-Al cold spray composite coating to 3.5wt.% NaCl solution [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2023, 49(2): 17-23.

[10] 徐龙, 李继文, 崔传禹, 等. 冷喷涂Zn15Al合金涂层在NaCl溶液中的腐蚀行为和防护机制[J]. 材料研究学报, 2024, 38(3): 208-220.
XU L, LI J W, CUI C Y, et al. Corrosion behavior and protective mechanism of cold-sprayed Zn15Al alloy coating in NaCl solution[J]. Journal of Materials Research, 2024, 38(3): 208-220.

[11] 饶宇琴. 后处理对冷喷涂7075铝合金组织与性能的影响[D]. 长沙: 湖南大学, 2021.
RAO Y Q. The influence of post-treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed 7075 aluminum alloy[D]. Changsha: Hunan University, 2021.

[12] ZHOU Z, CHEN X, HU X, et al. Influence of heat treatment on microstructure, mechanical property, and corrosion behavior of cold-sprayed Zn coating on Mg alloy substrate [J]. Materials, 2022, 15:6721.

[13] 苏欣, 邢路阔, 程旭东, 等. 热处理对冷喷涂锌镍涂层组织结构及电化学性能的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(3): 96-99.
SU X, XING L K, CHENG X D, et al. The influence of heat treatment on the microstructure and electrochemical properties of cold-sprayed zinc-nickel coatings[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(3): 96-99.

[14] EKBERG J, GANVIR A, KLEMENT U, et al. The influence of heat treatments on the porosity of suspension plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2018, 27(3): 391-401.

[15] 李文亚, 陈亮, 余敏, 等. 热处理对冷喷涂Fe涂层组织和性能影响研究[J]. 中国表面工程, 2010, 23(2):90-94.
LI W Y, CHEN L, YU M, et al. Research on the influence of heat treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Fe coatings [J]. China Surface Engineering, 2010, 23 (2):90-94.

[16] 解永杰. 反应等离子喷涂纳米AlN/TiN复相涂层的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2005.
XIE Y J. Research on nano-AlN /TiN multiphase coatings by reactive plasma spraying[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2005.

[17] 董彩常. 冷喷涂铝涂层表面特性表征及其腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
DONG C C. Research on surface characteristics characterization and corrosion behavior of cold-sprayed aluminum coatings [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.

[18] 娄昆鹏. 冷喷涂Al复合涂层的组织结构与腐蚀行为的研究[D]. 厦门: 集美大学, 2017.
LOU K P. Research on the microstructure and corrosion behavior of cold-sprayed Al composite coatings [D]. Xiamen: Jimei University, 2017.

[19] 张阳明, 赵亚东, 何强, 等. 变形Zn-Al合金的退火硬化现象研究[J]. 热加工工艺, 2020, 49(24): 129-132.
ZHANG Y M, ZHAO Y D, HE Q, et al. Research on annealing hardening phenomenon of deformed Zn-Al alloy[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(24): 129-132.

[20] 樊家麟. 不锈钢表面冷喷涂纯铝涂层的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.
FAN J L. Preparation and performance research of cold-sprayed pure aluminum coating on stainless steel surface [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2023.

[21] YASODA R D, HUANG Y, QI X N. Corrosion performance of wire arc deposited zinc aluminum pseudo alloy and zinc 15 aluminum alloy coatings on steel in chloride environment[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2022, 31(6): 1918-1933.

[22] YOO J D, VOLOVITCH P, ABDEL A A, et al. The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel[J]. Corrosion Science, 2013, 70: 1-10.

[23] 苏枫. 高铝锌基合金涂层的耐蚀机理研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
SU F. Research on the corrosion resistance mechanism of high alumina zinc-based alloy coatings[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.

[24] LIU Y, LI H Y, LI Z G. 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(6): 7753-7767.

[25] 刘畅, 高名传, 袁振南, 等. 火焰喷涂纯锌和 Zn-Al 合金涂层的耐腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2024, 48(8): 9-17.
LIU C, GAO M Z, YUAN Z N, et al. Corrosion resistance of flame sprayed pure zinc and Zn-Al alloy coatings[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2024, 48(8): 9-17.

[26] 李海祥, 李相波, 孙明先, 等. 冷喷涂 Zn-50Al 复合涂层在海水中的耐蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 62-66.
LI H X, LI X B, SUN M X, et al. Corrosion resistance of cold-sprayed Zn-50Al composite coating in seawater[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2010, 30(1): 62-66.

[27] 康云峰, 李礼, 何林春. 热喷涂 Zn-Al 系列防腐涂层的应用与发展[J]. 装备与技术, 2005(1): 27-28.
KANG Y F, LI L, HE L C. The application and development of thermal spraying Zn-Al series anti-corrosion coatings[J]. Equipment and Technology, 2005(1): 27-28.

[28] FISCHER K P, THOMASON W H, ROSBROOK T, et a1. Performance history of thermal-sprayed aluminum coatings in offshore service[J]. Materials Performance, 1995, 34(4): 27-34.

[29] 狄增文, 王宏斌, 贾建平, 等. 拉拔应变量对承荷探测电缆用 Zn-5Al 镀层钢丝组织与性能的影响[J]. 材料保护, 2025, 58(3): 49-59.
DI Z W, WANG H B, JIA J P, et al. The influence of drawing strain on the microstructure and properties of Zn-5Al-coated steel wire for load-bearing detection cables[J]. Materials Protection, 2025, 58(3): 49-59.

基金项目:青海省重点研发与转化计划国际合作专项(2024-HZ-809);国家自然科学基金地区基金项目(52365028)

收稿日期:2025-05-21;**录用日期**:2025-07-01

通讯作者:周红霞(1983—),女,副教授,博士,研究方向为冷喷涂涂层及增材制造技术,联系地址:青海省西宁市城北区二十里铺镇宁大路 251 号青海大学机械工程学院(810016),E-mail:zhouhx@qhu.edu.cn

(本文责编:王　晶)