

Al-SiC-TiO₂ 陶瓷涂层对 304 不锈钢基体的防腐研究

舒 心 刘朝辉 杨宏波 刘 娜 罗 伟

(陆军勤务学院军事设施系,重庆 401311)

摘 要 为了提高硅酸盐基陶瓷涂层对金属基体的腐蚀防护性能,在 304 不锈钢表面制备了 4 种不同 Al 含量的硅酸盐基陶瓷涂层(简记为 S1—S4)。运用扫描电子显微镜对涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡后的微观形貌进行分析,并分别研究了涂层试样腐蚀前后单位面积上的质量变化情况以及涂层的电化学腐蚀行为。结果表明,S3 涂层经 400h 腐蚀液浸泡后基本保持表面平整,相同腐蚀条件下,S3 涂层的单位面积质量损失最小,经 800℃ 熔烧,S3 涂层能形成较为稳定的钝化区间,表现出最佳的耐腐蚀性能。

关键词 金属腐蚀,硅酸盐基,陶瓷涂层,电化学腐蚀,钝化区间

Corrosion behavior of 304 stainless steel with Al-SiC-TiO₂ coating

Shu Xin Liu Zhaohui Yang Hongbo Liu Na Luo Wei

(Military Facility Department, Army Logistics University of PLA, Chongqing 401311)

Abstract In order to improve the corrosion protective performance of silicate-based ceramic coating on metal substrate, four kinds of silicate-based ceramic coatings (denoted as S1—S4) including different Al contents were prepared on the 304 stainless steel surface. The microstructure of coatings after immersion in 3.5% NaCl solution was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The mass change of coating sample before and after corrosion and the electrochemical corrosion behavior were also studied. The results showed that the S3 coating remained basically flat after immersion in the etching solution for 400h. Under the same corrosion condition, the mass loss per unit area of S3 coating was the smallest. After melted at 800℃, S3 coating can form a relatively stable passivation and showed the best corrosion resistance.

Key words metal corrosion, silicate base, ceramic coating, electrochemical corrosion, passivation interval

金属基体长期暴露于海洋性的环境中,其表面的晶格会发生移动,引起化学腐蚀。在我国,随着经济发展,许多大型的工业设备都需要材料长时间在恶劣的环境中服役,单一的金属材料很难满足性能要求。为了延长金属材料的使用寿命,常常在其表面制备防护性涂层。硅酸盐基陶瓷涂层是以硅酸盐水溶液(水玻璃)为成膜物质,添加金属 Al 粉、Al₂O₃、MgO 等陶瓷骨料在一定的温度下混合制备陶瓷料浆,然后涂覆在金属基体表面,在一定的温度条件下(600~800℃)熔烧而成。由于硅酸盐价格低廉、易于批量生产,还具有环保无污染、耐腐蚀性能好等特点而日益受到人们的青睐。

目前,关于以硅酸盐为成膜物质、并添加金属

Al 粉制备硅酸盐基陶瓷涂层的研究尚少有报道,本研究利用料浆喷涂法,在 304 不锈钢金属基体表面制备了硅酸盐基 Al-SiC-TiO₂ 陶瓷涂层,研究了不同 Al 含量的涂层在腐蚀性溶液中的腐蚀行为,提出了对不锈钢金属基体的新防护措施^[1-6]。

1 实验部分

1.1 涂层制备

实验用金属基材为 304 不锈钢,经线切割后加工为 100mm×50mm×1.5mm 和 20mm×20mm×1.5mm 的试样,使用 2# 砂纸对试样待喷涂面进行十字交叉打磨,以去除试样表面沉积的锈蚀物,同时增加金属基体的粗糙度。然后依次将试样放置在丙

酮溶液和去离子水中各浸洗 30min,彻底清除表面的杂质,放置在箱式电阻炉内烘干备用。

根据前期基础研究,设定陶瓷骨料体系的配方见表 1。称取不同含量的陶瓷骨料,混合球磨 2h(球料比 1:1,转速 600r/min),烘干后备用。配制 Na₂SiO₃:K₂SiO₃=1:2(固含量之比)的混合型硅酸盐溶液作为粘结剂,按照表 2 的配方分别添加不同含量的陶瓷骨料、固化剂(Na₂SiF₆)、助剂(包括分散剂、消泡剂、成膜助剂、OP-10 非离子乳化剂)和去离子水,得到硅酸盐-陶瓷浆料。将浆料置于砂磨分散机高速(1800r/min)分散 2h,得到混合均匀的涂料体系,利用高压喷枪将涂料喷涂在烘干备用的 304 不锈钢板表面,喷涂工艺参数为空压 1.2MPa、喷涂距离 300mm、喷涂角度 45°。初步得到液相的涂层。待液相涂层在室温条件下阴干后,置于箱式电阻炉内,以 20℃/min 的升温速率加热至 800℃,高温熔烧 120min,然后随炉冷却至室温,即得到固化成型的金属基体涂层试样,根据陶瓷骨料体系配方的不同,4 种涂层试样编号分别记为 S1—S4。液相涂层阴干后,用涂层测厚仪测量涂层厚度,控制其厚度为 120~135μm。

表 1 陶瓷骨料体系配方 %

试样编号	Al 粉	SiC	B ₄ C	钛白粉	玻璃粉
S1	2	12	6	4	4
S2	5	9	6	4	4
S3	8	6	6	4	4
S4	11	3	6	4	4

注:上表中配方含量为陶瓷骨料在涂料体系中的固含量百分比。

表 2 硅酸盐-陶瓷涂料体系配方

组分	硅酸盐基料	陶瓷骨料	助剂	固化剂	去离子水
质量分数/%	55.0	28.0	1.5	2.5	13.0

1.2 性能测试

1.2.1 微观形貌分析

使用扫描电镜对涂层浸泡不同时间后的微观形貌进行分析,以研究涂层的腐蚀情况,为展开其腐蚀机理研究提供理论依据。

1.2.2 腐蚀液浸泡测试

腐蚀液为 3.5% 的 NaCl 溶液,将涂层试样采用环氧树脂封边后完全浸没于盛放腐蚀液的烧杯中。同一个烧杯可以放置多个试样,但试样之间需保持 10mm 以上的距离,保证涂层能够完全与腐蚀溶液接触。放好试样后,烧杯口用保鲜膜封闭,保证腐蚀

溶液的浓度不会发生变化。浸泡腐蚀 200h、400h、600h 后分别取出 1 个试样,使用吹风机冷风吹干,然后用软毛刷刷掉涂层上的疏松物质,放入水中用超声波清洗,再用冷风吹干,最后用电子天平进行称量,结果精确到 0.1mg。以涂层的单位面积质量损失量 σ 来表征涂层的腐蚀程度,其中 σ 根据式(1)计算。

$$\sigma = \frac{m_1 - m_2}{2A} \quad (1)$$

式中, m_1 表示涂层浸泡腐蚀前的质量,mg; m_2 表示涂层浸泡腐蚀后的质量,mg; A 表示涂层试样与腐蚀液的接触面积,mm²。

1.2.3 电化学测试

采用美国 Princeton 公司生产的 2273 型电化学工作站对涂层进行 Tafel 曲线测试。电解池为经典的三电极体系,工作电极为涂层待测面,测试面积为 1cm²,参比电极为饱和甘汞(SCE),对电极为铂电极。电位的扫描范围选择为开路电位稳定时 ± 500 mV,扫描速率为 0.10mV/S。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观形貌

图 1 是 4 种涂层试样在腐蚀液中浸泡 400h 后的微观形貌图。由图 1 可以看出,S1 涂层表面在部分区域呈现珊瑚状,这可能是硅酸盐涂层体系在腐蚀后的产物堆积,在另一部分区域出现了较多的裂缝,裂缝的直径在 1~3μm 之间,这说明 S1 涂层在 400h 腐蚀后基本形态被破坏。S2 和 S4 涂层表面除了有珊瑚状的产物堆积,在局部区域分布着较多的孔洞以及少量的微裂纹,这表明 S2 和 S4 涂层在腐蚀后形态在一定程度上被破坏。相比而言,S3 涂

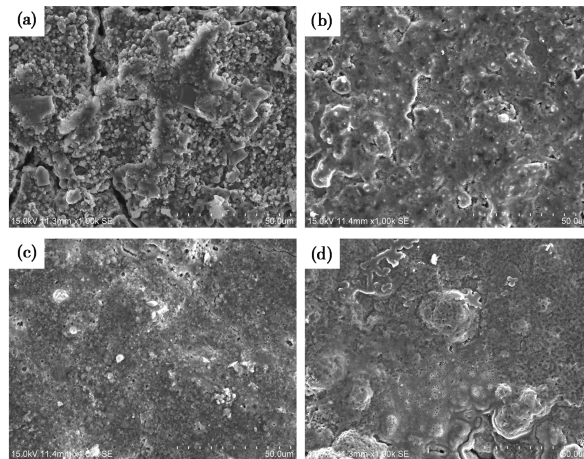


图 1 4 种涂层试样浸泡 400h 后的微观形貌图

[(a)S1;(b)S2;(c)S3;(d)S4]

层经 400h 腐蚀后,表面除了呈现略微的褶皱状^[7-11],几乎没有孔洞和裂纹产生,这表明 S3 涂层的形态结构保持基本完整,受腐蚀的程度最低。

2.2 腐蚀动力学分析

图 2 显示的是 4 种涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中分别浸泡 200h、400h、600h 后的质量变化情况。可以看出,随着腐蚀时间的延长,4 种涂层试样单位面积上的质量损失量持续增加,但增加的速率逐渐减小,直至 600h 后趋于平稳。同时可以看出,在相同的腐蚀条件下,S1 涂层试样单位面积上的质量损失量最大,经 600h 腐蚀后其最大损失量为 $5.6 \times 10^{-5} \text{ mg/mm}^2$,其他依次为 S4 涂层和 S2 涂层,S3 涂层经 600h 腐蚀后最大损失量为 $3.1 \times 10^{-5} \text{ mg/mm}^2$,相比 S1 减少了 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mg/mm}^2$ 。研究结果表明,在相同的实验条件下,4 种涂层试样的腐蚀程度从高到低排列依次为 $S1 > S4 > S2 > S3$ 。

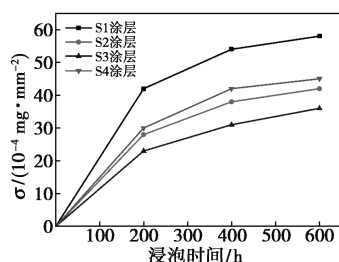


图 2 4 种涂层试样经腐蚀浸泡后的质量变化情况

2.3 电化学曲线分析

图 3 显示的是 4 种涂层分别经 500℃、800℃ 熔烧后在 3.5% NaCl 溶液中电化学测试得到的极化曲线。表 3 是 4 种涂层的 Tafel 曲线参数拟合结果。可以看出,S1 涂层在两种温度条件下熔烧后,经电化学测试得到的极化曲线均没有形成钝化区间,500℃ 和 800℃ 熔烧后的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度没有太大差别,说明其腐蚀速率比较一致。对于 S2 涂层来说,在 500℃ 熔烧后形成了钝化区间^[1,11-13],800℃ 熔烧后并无明显的钝化区间出现,其维钝电流密度为 $5.56 \mu\text{A/cm}^2$ 。S4 涂层与 S2 涂层的电化学变化趋势大致相同,经 500℃ 熔烧后形成了一段较宽且不太稳定的钝化区间,其自腐蚀电位、自腐蚀电流密度以及维钝电流密度与 S2 涂层均处于同一数量级,说明二者在腐蚀速率上差别不大。S3 涂层在 500℃、800℃ 熔烧后均形成了钝化区间,其中 800℃ 熔烧后的涂层自腐蚀电流密度和维钝电流密度相比 500℃ 均低了一个数量级,说明此种温度下熔烧得到的涂层具有更低的腐蚀速率。同时可以发现,较之其他涂层试样而言,S3 涂层的钝化趋

势更明显、稳定,这是因为在合理的陶瓷骨料级配条件下(即 S3 的配方比),金属 Al 粉经高温熔烧后,成为液相流动的传输介质,在空气中氧化性气氛的作用下,涂层表面生成一层致密的 Al_2O_3 氧化性钝化膜,其在一定程度上阻止了外界腐蚀性因素向涂层内部的侵蚀,进而提高涂层对金属基体的防护性

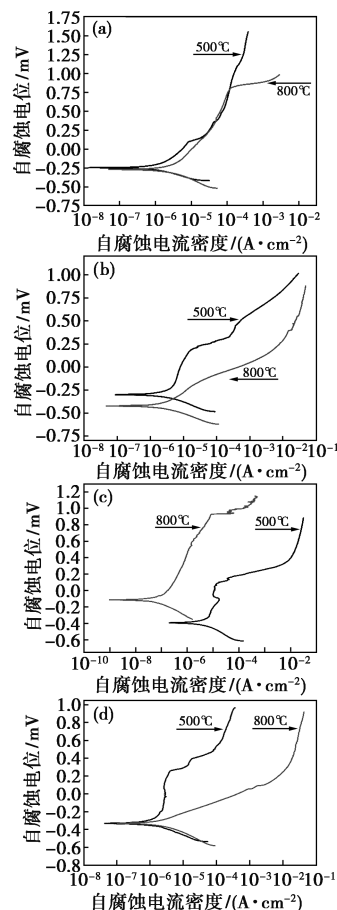


图 3 4 种涂层试样的 Tafel 曲线

[(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4]

表 3 4 种涂层的 Tafel 曲线参数拟合结果

试样 编号	熔烧 温度/ ℃	$E_{\text{corr}}/$ mV	$I_{\text{corr}}/$ ($10^{-2} \mu\text{A} \cdot$ cm^{-2})	$E_p/$ mV	$E_b/$ mV	$I_p/$ ($\mu\text{A} \cdot$ cm^{-2})
S1	500	-245.6	1.34			
	800	-268.2	4.94			
S2	500	-301.9	8.61	-163.6	221.3	5.56
	800	-423.8	4.58			
S3	500	-392.3	0.20	-302.0	122.0	7.13
	800	-113.5	0.09	202.3	966.1	0.44
S4	500	-333.2	4.23	-197.9	286.2	2.11
	800	-333.4	1.00			

注: E_{corr} 表示自腐蚀电位; I_{corr} 表示自腐蚀电流密度; E_p 表示维钝电位; E_b 表示击穿电位; I_p 表示维钝电流密度。

能^[14]。相比于其他3种涂层试样而言,S3具有最低的腐蚀速率,表现出最佳的耐腐蚀性能。

3 结论

(1)腐蚀液浸泡实验表明,S3涂层试样经400h浸泡后表面保持基本平整,在相同腐蚀条件下,其单位面积的腐蚀失重量最小,腐蚀程度最低。

(2)S3涂层试样在电化学测试过程中形成了稳定的钝化区间,其自腐蚀电位和自腐蚀电流密度均远小于其他3种涂层试样,表现出最佳的耐腐蚀性能。

(3)在S3涂层的配方基础上,800℃熔烧得到的涂层试样耐腐蚀性能更好,可以此作为提高硅酸盐基Al涂层耐腐蚀性能的技术途径。

参考文献

- [1] 闫实.有机硅耐高温涂层的制备和防护机理研究[D].重庆:后勤工程学院,2015.
- [2] 王成,江峰,李民,等.Al/有机硅涂层对304不锈钢在400℃盐和水蒸汽综合作用下的防护作用[J].腐蚀科学与防护技术,2005,25(5):301-303.
- [3] 付广艳,俞立艳,刘群,等.Al-Si涂层对不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J].材料保护,2016,49(12):5-9.
- [4] 赵越超,高红,马状,等.料浆法SiO₂基陶瓷涂层耐蚀性能研究[J].热加工工艺,2007,36(2):37-38.
- [5] 朱子新,徐滨士,陈永雄.Al含量对Zn-Al合金涂层电化学腐蚀行为的影响[J].中国表面工程,2011,24(6):58-61.
- [6] 宋复斌,张琦.盐雾腐蚀对Al-Si涂层循环氧化行为的影响[J].腐蚀科学与防护技术,2003,15(2):75-78.
- [7] 陈平虎.金属表面玻璃陶瓷涂层的制备及其腐蚀性能研究[D].南华大学,2013.
- [8] 管相杰.金属基陶瓷涂层的制备及耐磨、耐腐蚀性能研究[D].青岛科技大学,2008.
- [9] 陈涵.电化学原理和应用[J].试题与研究,2017(23):68-74.
- [10] Melkon T, Harry K, Stefan K, et al. Crystallization of zeolite X coatings on stainless steel by microwave heating[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(2): 347-352.
- [11] 陈永雄,朱子新,刘燕,等.Zn-Al合金防腐涂镀层制备技术的研究进展[J].金属热处理,2004,29(12):45-49.
- [12] 赵慧萍,赵文娟,张晓芳.金属电化学腐蚀与防腐浅析[J].化学工程与装备,2013(10):135-136.
- [13] 王珂.电弧喷涂Al-Zn-Si合金涂层的制备及耐海洋腐蚀性能研究[D].南京航空航天大学,2015.
- [14] 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,2002,23(12):526-528.
- [15] 闫实.有机硅耐高温涂层的制备和防护机理研究[D].重庆:后勤工程学院,2015.
- [16] 王成,江峰,李民,等.Al/有机硅涂层对304不锈钢在400℃盐和水蒸汽综合作用下的防护作用[J].腐蚀科学与防护技术,2005,25(5):301-303.
- [17] 付广艳,俞立艳,刘群,等.Al-Si涂层对不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J].材料保护,2016,49(12):5-9.
- [18] Kano K, Nishiyabu R, Yamazaki T, et al. Convenient scaffold for forming heteroporphyrin arrays in aqueous media[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(35): 10625-10634.
- [19] 徐璿,张丽霞,张瀛溟,等.色胺修饰环糊精的合成及其对胆酸分子的选择性键合[C].长沙:全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会,2016.
- [20] Xue M, Yang Y, Chi X, et al. Development of pseudorotaxanes and rotaxanes; from synthesis to stimuli-responsive motions to applications[J]. Chem Rev, 2015, 115(15): 7398-7501.
- [21] Jeon W S, Moon K, Park S H, et al. Complexation of ferrocene derivatives by the cucurbit[7]uril host: a comparative study of the cucurbituril and cyclodextrin host Families[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(37): 12984-12989.
- [22] Bruns C J, Stoddart J F. Rotaxane-based molecular muscles[J]. Acc Chem Res, 2014, 47(7): 2186-2199.
- [23] 孙贺略,张衡益,刘育.基于偶氮桥连二茂铁与环糊精和葫芦脲构筑的杂[4]轮烷[C].长沙:全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会,2016.
- [24] Sun H L, Chen Y, Zhao J, et al. Photocontrolled reversible conversion of nanotube and nanoparticle mediated by β -cyclodextrin dimers[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(32): 9376-9380.
- [25] 戴震,陈湧,孙贺略,等.基于偶氮桥连卟啉构筑的超分子纳米网[C].长沙:全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会,2016.
- [10] 赵倩,张陈湧,刘育.四苯乙烯环糊精聚合物与磺基罗丹明B的荧光共振能量传递[C].长沙:全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会,2016.
- [11] Zhao J, Zhang Y M, Sun H L, et al. Multistimuli-responsive supramolecular assembly of cucurbituril/cyclodextrin pairs with an azobenzene-containing bispyridinium guest[J]. Chem Eur J, 2014, 20(46): 15108-15115.
- [12] Li Z Q, Zhang Y M, Chen Y, et al. A supramolecular tubular nanoreactor[J]. Chem Eur J, 2014, 20(28): 8566-8570.
- [13] 韩旭,石瑞娟,陈湧,等.基于四羧基卟啉与香豆素修饰的全甲基化 β -环糊精构筑的线状超分子聚合物[C].长沙:全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会,2016.
- [14] Nishiyabu R, Ushikubo S, Kamiya Y, et al. A boronate hydrogel film containing organized two-component dyes as a multi-color fluorescent sensor for heavy metal ions in water[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(38): 15846-15852.
- [15] Li Z, Liang T, Lv S, et al. A Rationally designed upconversion nanoprobe for *in Vivo* detection of hydroxyl radical[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(34): 11179-11185.
- [16] 程妮,陈湧,刘育.基于卟啉修饰环糊精的超分子纳米粒子的构筑及其对锌离子的荧光传感[C].长沙:全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会,2016.
- [17] Wang H, Cao R, Ke C F, et al. Diastereomeric molecular recognition and binding behavior of bile acids by *L/D*-tryptophan-modified β -cyclodextrins[J]. J Org Chem, 2005, 70(22): 8703-8711.

收稿日期:2018-04-02

收稿日期:2016-12-26

修稿日期:2017-02-21