硅烷涂层对 316L 不锈钢耐腐蚀性能的影响

林元华[1a]，马毓聪[1b]，Mohd Talha[1b]，李冰[1b]，石云升[1b]，孙志鹏[1b]，唐亮[2]

（1.西南石油大学 a.油气藏地质与开发国家重点实验室，b.材料科学与工程学院，成都 610500；
2.重庆欣雨压力容器制造有限责任公司，重庆 402560）

摘 要：目的 提高 316L 不锈钢的耐腐蚀性能。**方法** 在 316L 不锈钢样品表面涂覆主要成分为 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷（BTSE）的硅烷涂层。通过电化学分析测试，评价涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢的耐蚀性，并通过扫描电子显微镜和扫描电化学显微镜对其表面形貌进行分析。**结果** 在相同的腐蚀环境下，与未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品相比，涂覆硅烷涂层样品的表面更加光滑，点蚀现象明显好转。电化学测试结果显示，涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的腐蚀电位为−565.02 mV，未涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电位为−796.01 mV，前者明显高于后者，其腐蚀倾向明显减小。另外，涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的腐蚀电流为 2.5177 μA，未涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电流为 5.4291 μA，涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电流明显更小，表现出了更好的耐腐蚀性能。通过观察扫描电化学显微镜图像可以得出，未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的电流范围为-3.144×10^{-9}～-1.957×10^{-9} A，涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的电流范围为-3.004×10^{-9}～-1.975×10^{-9} A，涂覆硅烷涂层样品的电流范围更窄，腐蚀程度明显减轻。**结论** 在 316L 不锈钢表面涂覆硅烷涂层可以在一定程度上减缓样品的腐蚀程度，硅烷涂层起到了物理屏障的作用，显着提高了 316L 不锈钢的耐腐蚀性。

关键词：腐蚀；硅烷涂层；电化学；不锈钢；点蚀

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2019)02-0220-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.02.031

Effect of Silane Coating on Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel

***LIN Yuan-hua*[1a], *MA Yu-cong*[1b], *Mohd Talha*[1b], *LI Bing*[1b], *SHI Yun-Sheng*[1b], *SUN Zhi-peng*[1b], TANG Liang[2]**

(1.a.State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Development,
b.School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2.Chongqing Xinyu Pressure Vessel Manufacturing Co., Ltd, Chongqing 402560, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of 316L stainless steel. The silane coating with 1,2-bis (triethoxysilyl) ethane (BTSE) as main component was coated on the surface of the 316L stainless steel sample. The corrosion resistance of coating on 316 stainless steel was evaluated by electrochemical analysis. The surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy and scanning electrochemical microscopy. The silane-coated sample surface was smoother and pitting corrosion was significantly improved when compared to the silane-coated 316L stainless steel sample in the same corrosive environment. From the electrochemical test results, the corrosion potential of the silane-coated 316L stainless steel sample was −565.02 mV and the corrosion potential of the uncoated-silane sample was −796.01 mV. The corrosion potential of si-

收稿日期：2018-07-20；修订日期：2018-09-19

Received：2018-07-20；**Revised**：2018-09-19

作者简介：林元华（1971—），男，教授，主要研究方向为油气井建井工艺、油井管力学及腐蚀。邮箱：yhlin28@163.com

Biography：LIN Yuan-hua (1971—), Male, professor, Research focus: well construction technology of oil and gas wells and the mechanics and corrosion of oil well tube. E-mail: yhlin28@163.com

lane-coated 316L stainless steel sample was significantly higher than that of uncoated-silane sample, and the corrosion tendency was significantly reduced. In addition, the silane-coated 316L stainless steel sample had a corrosion current of 2.5177 μA and the uncoated sample had a corrosion current of 5.4291 μA. The silane-coated sample exhibited lower corrosion current and showed better corrosion resistance. From the scanning electrochemical microscopy image, the uncoated 316L stainless steel sample had a current range of -3.144×10^{-9} ~ -1.957×10^{-9} A, and the silane-coated 316L stainless steel sample had a current range of -3.004×10^{-9} ~ -1.975×10^{-9} A. The silane-coated sample had a narrower current range and less corrosion. Therefore, silane coating on the surface of 316L stainless steel can slow the corrosion of the sample to a certain extent. The silane coating acts as a physical barrier and significantly improves the corrosion resistance of 316L stainless steel.

KEY WORDS: corrosion; silane coating; electrochemistry; stainless steel; pitting

随着社会的快速发展，金属腐蚀问题越来越严重。腐蚀对国民经济发展有着巨大影响，美国发布的第 7 次腐蚀损失调查结果表明，其每年的直接腐蚀损失是 2760 亿美元，约占其 GDP 的 3.1%[1]。在 2014 年我国腐蚀总成本超过 2.1 万亿元人民币，约占当年 GDP 的 3.34%，相当于每个中国人当年承担 1555 元的腐蚀成本，世界各国因腐蚀而造成的经济损失远超其他各种自然灾害引起的经济损失的总和。通过对石油化工行业每一年发生的事故进行统计分析，爆炸事故中 70%是由于设备受到腐蚀破坏且没有及时进行更新，最终造成了严重的事故，因此，了解金属腐蚀与防护具有重要的社会和经济意义[2]。为了减少金属腐蚀给各行各业带来的巨大损失，科研人员开始研究各种金属防腐技术，由于涂层技术在防腐和经济效益方面表现出的卓越性，使其成为防腐蚀技术中应用最广泛的方法之一，尤其在石油产品生产加工，机器、仪表制造及石油化工生产过程中，涂层技术已成为比较主要的防腐蚀手段。在现代工业中，涂层防腐技术也越来越受到人们的重视[3]。

如今无论从经济上还是从环境保护上看，都必须研究开发从源头上减少或无污染的绿色涂层防腐技术。有机涂层技术因其环境友好性和耐腐蚀性引起了全世界研究人员的关注，越来越多的科研人员认为有机涂层在防腐蚀领域具有很好的发展前景。硅烷是一类有机化合物，其主要成分为硅和氧，同时也具有烷基和氟代烷基等其他官能团，它们可以通过不同的组合使用和添加纳米颗粒达到理想的性能[4]。硅烷的化学结构一般为 $X_nS_i(CH_2)_mY$，其中，X 代表任何可以水解的烷氧基团，Y 是功能团，Y 的水解性决定了由此产生的硅烷涂层的屏障特性。硅烷涂层为金属和合金提供了重要的防腐保护，可以提高金属表面与后续油漆系统的兼容性[5-6]，另外，硅烷还具有易于加工和对各种基材良好粘合的优点。综上所述，可以将硅烷涂层技术运用在不锈钢腐蚀保护上。

近几年，国外对硅烷的成膜过程、有机硅烷脂类对金属的防腐蚀性能[7]和影响硅烷涂层防腐蚀性能的因素等都有相当的研究，并取得了一定的成效。来自卡尔斯鲁厄研究中心和卡尔斯鲁厄大学的科学家们使用硅烷进行深度浸渍，可以保护钢筋混凝土桥梁在 15~20 年，甚至更长的时间里避免因潮湿和盐侵蚀造成破坏，这种新技术将大大节省高额的桥梁养护费用[8]。国内对硅烷涂层技术的研究较少，需要多做该领域的一些尝试和探讨。本文研究的硅烷涂层的主要成分是 1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷（1.2-Bis (triethoxysilyl)ethane，简称 BTSE），BTSE 涂层是一种典型的硅烷涂层[9]，具有生物相容性，而且在国内外很少有在 316L 不锈钢表面涂覆硅烷涂层从而提高其耐腐蚀性能的研究。本文将通过一系列实验来论述硅烷涂层对 316L 不锈钢抗腐蚀性能的影响。

1　实验

1.1　制备涂料溶液

实验所用的 BTSE 从上海阿拉丁生化科技股份有限公司购买。配制 1000 mL 的涂料溶液，首先需要将 BTSE 水解，BTSE 的水解条件可以从相关文献中查阅[10]。本文采用的简便方法是将 4%的 BTSE、0.4%的醋酸、6%的去离子水和 89.6%的甲醇混合，并用搅拌机搅拌 1 h 后于室温下静置 2 天，所得溶液即为涂料溶液。

1.2　涂覆过程

为了能够提高 316L 不锈钢样品的湿润性，首先将 316L 不锈钢样品在 2.5%的 NaOH 溶液中浸泡 10 min 左右，然后将不锈钢样品在制备好的涂料溶液中浸泡 30 min，最后将前面所制得的样品在 100 ℃的烘箱中干燥 1 h，得到测试样品。

1.3　电化学测试

将两块 316L 不锈钢钢块制作成适合进行电化学测试的样品尺寸（一般情况下为 10 mm×10 mm×10 mm），并在其表面焊上铜丝导电，然后留出 1 cm^2 的样品表面用于测试，其余部分用环氧树脂密封。接着用 400#、600#、800#、1000#和 1200#砂纸按从小到大的顺序打磨，直至露出金属光泽表面。最后对制作好的样品进行上述涂覆过程，涂覆结束后用棉花

蘸取少许酒精擦拭其表面，并密封放置。空白对照样品只需用棉花蘸取少许酒精清洁其表面，并密封放置即可。

本实验将使用 AUTOLAB PGSTAT302N 电化学工作站测试被测样品的极化曲线和 EIS。本实验过程将采用三电极测试方法，被测试样品为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂片电极为对电极。在测试 EIS 之前，至少需要监测开路电位 1 h 以上，以确保电化学工作站的稳定性[11]。待其稳定后，通过在开路电位上应用正弦电位扰动，测试在 3.5%Nacl 溶液中浸泡相同时间的所有样品的极化曲线，在 0.1 Hz~0.1 MHz 之间的频率下测量样品的阻抗。实验所得到的数据用 ZSimDemo 3.30d 阻抗分析软件进行处理与分析。

1.4　扫描电子显微镜

使用在 20 keV 下操作的 ZEISS EV0 MA15 扫描电子显微镜（SEM）表征未涂覆和涂覆 BTSE 涂层的样品在电化学腐蚀测试后的形态。为了检查样品上 BTSE 涂层是否完好，对 BTSE 涂覆的样品进行 EDS 元素分析。在 SEM 之前对所有样品进行涂覆，以避免对导电性较低的硅烷层进行充电，影响测试结果。

1.5　扫描电化学显微镜

使用 CHI900C 扫描电化学显微镜（SECM）表征未涂覆和涂覆 BTSE 的 316L 不锈钢样品腐蚀后的形态。通常情况下，SECM 以电化学原理为基础，探针在非常靠近基底电极的表面扫描，其氧化还原电流除了具有反馈的特性外，还直接与基底电极表面特性和液组分等密切相关[12-13]。因此，在基底电极表面不同位置上微探针的法拉第电流图像即可表征基底电化学活性分布和电极的表面形貌[14]。

2　结果和分析

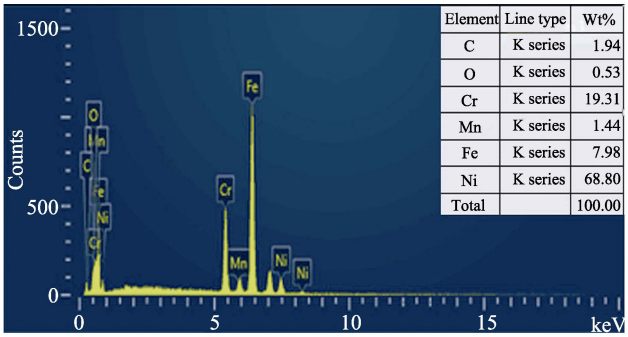
2.1　EDS 元素分析

将未涂覆和涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品分别进行 EDS 元素分析测试，所得结果如图 1 所示。因为硅烷为有机化合物，其主要成分为硅和氧，从 EDS 元素分析图中可以清楚发现，与图 1a 相比，图 1b 中出现了 Si 元素，O 元素含量明显增大。这表明第二个样品表面确实已经有了硅烷涂层[15]，可以进行接下来的测试实验。

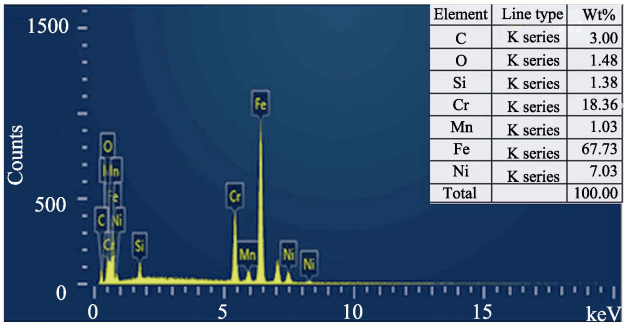
2.2　电化学分析

2.2.1　极化曲线图分析

图 2 为未涂覆和涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品同时放在 3.5%NaCl 的溶液中浸泡 1 h 后得到的动电位极化曲线图，表 1 为极化曲线的参数值。涂覆硅



a 未涂覆硅烷涂层



b 涂覆硅烷涂层

图 1　涂覆和未涂覆硅烷涂层 316L 不锈钢样品的 EDS 能谱图

Fig.1 EDS spectrum of silane-coated and uncoated 316L stainless steel: a) uncoated; b) silane-coated

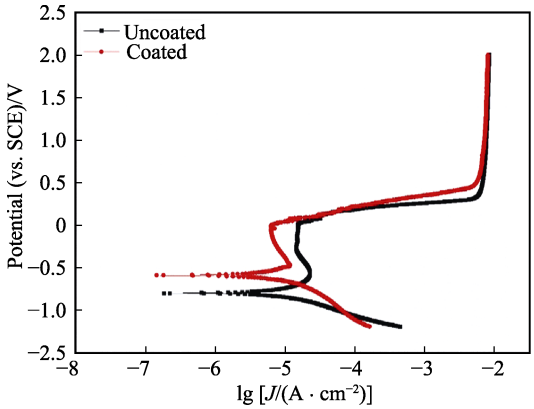


图 2　涂覆和未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢的极化曲线

Fig.2 Polarization plots of silane-coated and uncoated 316L stainless steels

烷涂层样品的腐蚀电位（E_{corr}）为−565.02 mV，未涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电位（E_{corr}）为−796.01 mV，涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电位比未涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电位更高，其腐蚀倾向明显减小。另外，未涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电流为 5.4291 μA，涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电流为 2.5177 μA，涂覆硅烷涂层样品的腐蚀电流是未涂覆涂层样品的 50%左右。硅烷涂层样品的腐蚀电流越小，表明硅烷涂层是一种有效的防腐蚀屏障[16]。最后通过对比表 1 中两个样品的腐蚀速率可知，涂覆硅烷涂层样品的腐蚀速率明显更小，也表明腐蚀过程受到了抑制。

表 1　涂覆和未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢的极化曲线参数值

Tab.1 Polarization plots parameter values of silane-coated and uncoated 316L stainless steels

Inhibitor	$E_{corr,calc}$/mV	I_{corr}/μA	b_a/(mV·dec^{-1})	b_c/(mV·dec^{-1})	Corrosion rate/(mm·a^{-1})	Polarization resistance/kΩ
uncoated	−796.010	5.42910	174.940	193.980	0.063086	7.35830
coated	−565.02	2.51770	174.910	142.510	0.029256	13.5460

2.2.2　交流阻抗谱图分析

图 3 和图 4 分别为未涂覆和涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品同时放在 3.5%NaCl 的溶液中浸泡 1 h 后得到的交流阻抗谱图和等效电路图。从图 3 中可以分析得知：在相同的实验条件下，涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的阻抗值较大，且明显高于未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品。这一现象表明硅烷涂层作为一个屏蔽层，可隔绝腐蚀介质与 316L 不锈钢样品的直接接触，缓解不锈钢样品受到的腐蚀作用[17]，从而在一定程度上抑制了腐蚀介质对 316L 不锈钢样品的腐蚀。

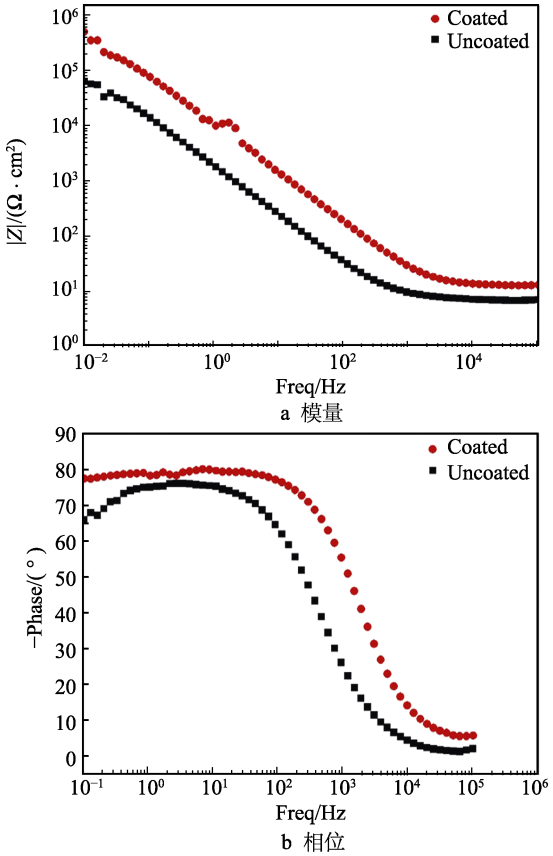


图 3　涂覆和未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢的交流阻抗谱

Fig.3 EIS of silane-coated and uncoated 316L stainless steels
a) bode modulus plot; b) bode phase plot

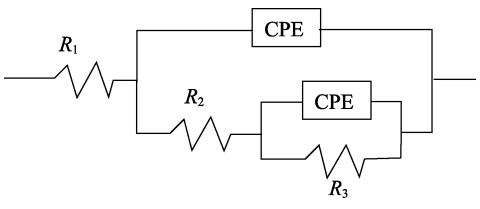


图 4　涂覆和未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢的等效电路

Fig.4 Equivalent circuit diagram of silane-coated and uncoated 316L stainless steels

2.3　表面特征分析

2.3.1　扫描电子显微镜

如图 5a 所示，可以清楚地看到该样品表面明显广泛分布了直径较大的蚀坑，因此认为该样品表面产生了明显的点蚀现象。说明经过电化学腐蚀测试后，没有硅烷涂层的样品经历了较为严重的腐蚀过程。如图 5b 所示，在相同的放大倍数下，通过与图 5a 的比较可以看出，该样品表面蚀坑直径变小，点蚀程度有所减轻。说明在经过相同程度的腐蚀后，有硅烷涂层比没有硅烷涂层的 316L 不锈钢的腐蚀程度更小，更耐腐蚀，认为硅烷涂层具有缓解腐蚀的效果[18]。

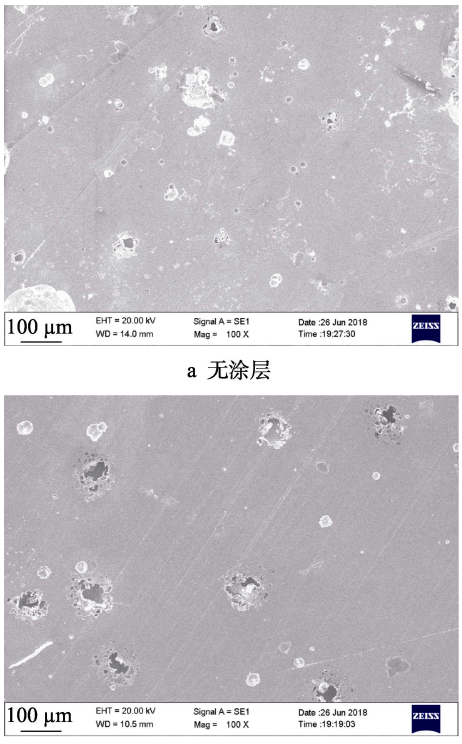


图 5　316L 不锈钢样品的表面形貌

Fig.5 SEM of 316L stainless steel sample:
a) uncoated; b) coated

2.3.2　扫描电化学显微镜

通过比较图 6a 和 6b 可以看出，涂覆比未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的更加光滑。另外，在相

同的腐蚀条件下，涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的电流范围为–3.004×10^{-9}～–1.975×10^{-9} A，未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的电流范围为–3.144×10^{-9}～–1.957×10^{-9} A。涂覆硅烷涂层的样品比未涂覆硅烷涂层样品的电流范围更窄，表明未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的腐蚀程度比涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品更深[19-20]，说明硅烷涂层在一定程度上起到了缓解腐蚀的作用。

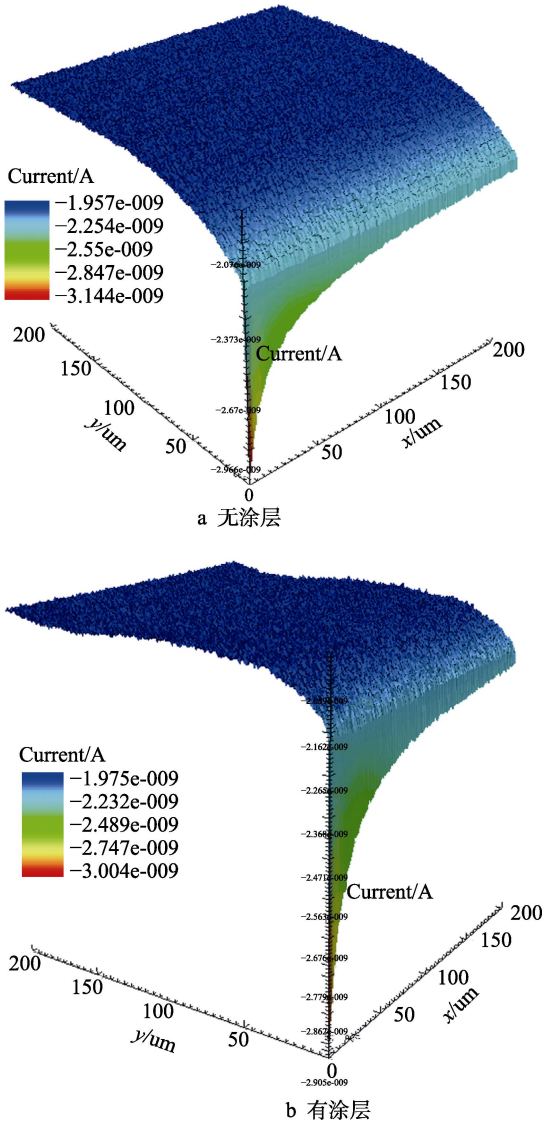


图 6　涂覆和未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢的 SECM 图像

Fig.6 SECM diagrams of silane-coated and uncoated 316L stainless steels: a) uncoated; b) coated

3　结论

硅烷涂层对 316L 不锈钢具有一定程度的腐蚀保护。无论是腐蚀后的形貌特征观察，还是电化学测试结果分析均表明，涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢具有更光滑的表面和更小的腐蚀电流密度，同时其腐蚀速率也比未涂覆硅烷涂层的 316L 不锈钢样品的更小。这些实验结果都表明，硅烷涂层显著提高了 316L 不锈钢的耐腐蚀性能。

参考文献：

[1] 李雪爱, 王文彪. 浅谈金属腐蚀危害与防护[J]. 化工管理, 2013(12): 158.
LI Xue-ai, WANG Wen-biao. Talking about metal corrosion hazard and protection[J]. Chemical enterprise management, 2013(12): 158.

[2] 陶琦, 李芬芳, 邢健敏. 金属腐蚀及其防护措施的研究进展[J]. 湖南有色金属, 2007, 23(2): 43-46.
TAO Qi, LI Fen-fang, XING Jian-min. Research progress on metal corrosion and its protective measures[J]. Hunan nonferrous metals, 2007, 23(2): 43-46.

[3] 康永, 柴秀娟. 有机高分子缓蚀剂的研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2011, 42(1): 5-8.
KANG Yong, CHAI Xiu-juan. Research progress of organic polymer inhibitor[J]. Total corrosion control, 2011, 42(1): 5-8.

[4] AKHTAR S, MATIN A, KUMAR A M, et al. Enhancement of anticorrosion property of 304 stainless steel using silane coatings[J]. Applied surface science, 2018, 440: 1286-1297.

[5] SUBRAMANIAN V, OOIJ W J V. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes[J]. Corrosion -houston tx-, 1998, 54(3): 204-215.

[6] OOIJ W J V, ZHU D, STACY M, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes—An overview[J]. Journal of Tsinghua University natural science edition (English), 2005, 10(6): 639-664.

[7] 吝大亮, 刘瑛, 尹晓爽, 等. 有机硅烷涂层对 3A21 铝合金耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2011, 44(4): 25-27.
LIN Da-liang, LIU Ying, YIN Xiao-shuang, et al. Effect of organosilane coating on corrosion resistance of 3A21 aluminum alloy[J]. Materials protection, 2011, 44(4): 25-27.

[8] 佚名. 硅烷涂层可防止桥梁受盐侵蚀[J]. 有机硅氟资讯, 2005(12): 34.
Anon. Silane coating prevents bridges from salt attack[J]. Silicone and fluorine information, 2005(12): 34.

[9] PAN G R, HYUN Y, KENT M, et al. Neutron reflectivity investigation of bis-amino silane films[J]. Journal of adhesion science & technology, 2003, 17(16): 2175-2189.

[10] TAMILSELVI S, RAMAN V, RAJENDRAN N. Surface modification of titanium by chemical and thermal meth-

ods â electrochemical impedance spectroscopic studies[J]. British corrosion journal, 2014, 46(4): 585-591.

[11] ACUÑA N, ORTEGA-MORALES B O, VALADEZ-GONZÁLEZ A. Biofilm colonization dynamics and its influence on the corrosion resistance of austenitic UNS S31603 stainless steel exposed to gulf of mexico seawater[J]. Marine biotechnology, 2006, 8(1): 62-70.

[12] 骆鸿, 魏丹, 董超芳, 等. 金属腐蚀微区电化学研究进展(1)扫描电化学显微镜技术[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(7): 437-441.
LUO Hong, WEI Dan, DONG Chao-fang, et al. Development of electrochemical studies in microzone of metallic corrosion (1) scanning electrochemical microscopy scanning electrochemical microscopy[J]. Corrosion and protection, 2009, 30(7): 437-441.

[13] GRAEVE I D, VEREECKEN J, FRANQUET A, et al. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties[J]. Progress in organic coatings, 2007, 59(3): 224-229.

[14] BARD A J, MIRKIN M V, UNWIN P R, et al. Scanning electrochemical microscopy. 12. Theory and experiment of the feedback mode with finite heterogeneous electron-transfer kinetics and arbitrary substrate size[J]. Journal of physical chemistry, 1992, 96(4): 1861-1868.

[15] ZHU D, OOIJ W J V. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection[J]. Corrosion science, 2003, 45(10): 2177-2197.

[16] EDUOK U, SULEIMAN R, GITTENS J, et al. Anticorrosion/antifouling properties of bacterial spore-loaded sol-gel type coating for mild steel in saline marine condition: a case of thermophilic strain of Bacillus licheniformis[J]. Rsc advances, 2015, 5(114): 93818-93830.

[17] DEFLORIAN F, FEDRIZZI L, ROSSI S, et al. Organic coating capacitance measurement by EIS: Ideal and actual trends[J]. Electrochimica acta, 1999, 44(24): 4243-4249.

[18] HERNÁNDEZ GAYOSSO M J, ZAVALA OLIVARES G, RUIZ ORDAZ N, et al. Evaluation of a biocide effect upon microbiologically influenced corrosion of mild steel [J]. Materials & corrosion, 2015, 56(9): 624-629.

[19] RAMAN R K S, BANERJEE P C, LOBO D E, et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4040-4045.

[20] PEREZ N. Electrochemistry and corrosion science[M]. Berlin: Springer Netherlands, 2004.