

溶胶凝胶法制备 304 钢表面陶瓷涂层的耐蚀性研究

刘富, 相珺, 张越, 马胜男, 赵志伟

(辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要: **目的** 提高 304 不锈钢表面的耐蚀性。**方法** 选取 304 不锈钢为基体, 采用溶胶凝胶法, 制备陶瓷涂层。以异丙醇铝为前驱体制备 Al_2O_3 溶胶。通过 XRD 对干凝胶粉末进行物相分析, 并对陶瓷涂层的耐蚀性能进行了研究, 分析了制备溶胶的原料配比、胶溶剂的加入量、不同烧结温度对陶瓷涂层表面形貌和耐腐蚀性能的影响。**结果** n 异丙醇铝: n 无水乙醇: n 去离子水=1:1:100、水浴温度 70 °C、pH=4~5 时搅拌制备出的溶胶, 在 600 °C 下保温 30 min 可制备出无裂纹、均匀、高纯、表面质量良好的陶瓷涂层, 陶瓷涂层为高纯的 Al_2O_3 。**结论** 陶瓷涂层在 NaCl 溶液和盐雾中表现出优异的耐蚀性。

关键词: 陶瓷涂层; 溶胶凝胶法; Al_2O_3 涂层; 形貌分析; XRD; 耐蚀性

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0233-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.036

Corrosion Resistance of Ceramic Coating on 304 Steel in Sol-Gel Method

LIU Fu, XIANG Jun, ZHANG Yue, MA Sheng-nan, ZHAO Zhi-wei

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion resistance of 304 stainless steel surface. With 304 stainless steel as substrate and aluminum isopropoxide as precursor, Al_2O_3 sol was prepared in the sol-gel method. Xerogel powder was subject to phase analysis with XRD, and corrosion resistance of the ceramic coating was studied, effects of raw materials ratio, amount of peptizer and different sintering temperature on surface morphology and corrosion resistance of the ceramic coating were determined. The sol as-prepared was stirred provided with ratio of ethanol to deionized water of 1:1:100, water bath temperature of 70 °C and pH of 4~5. A crack-free ceramic coating featuring in uniformity, high purity and good surface quality could be prepared after thermal insulation at 600 °C for 30 min. Ceramic coating was composed of high purity Al_2O_3 . The ceramic coating exhibits excellent corrosion resistance in NaCl solution and salt fog.

KEY WORDS: ceramic coating; sol-gel method; Al_2O_3 coating; morphology analysis; XRD; corrosion resistance

工业的迅速发展对各种零部件表面性能的要求越来越高。不锈钢零部件易腐蚀, 而研究发现陶瓷涂

层可以保护金属基体, 从而提高其抗腐蚀和抗磨损能力。原因是多数陶瓷涂层具有离子键和共价键结构,

收稿日期: 2017-07-10; 修订日期: 2017-10-12

Received: 2017-07-10; Revised: 2017-10-12

基金项目: 辽宁省教育厅一般项目 (L2015238); 辽宁省科技厅博士启动项目 (201601342)

Fund: Supported by Liaoning Provincial Department of Education General Project (L2015238), Liaoning Provincial Science and Technology Department Dr. Start Project (201601342)

作者简介: 刘富 (1994—), 男, 硕士, 主要研究方向为材料表面强化和功能化。

Biography: LIU Fu(1994—), Male, Master, Research focus: material surface strengthening and functional.

通讯作者: 相珺 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能陶瓷和材料表面改性技术。

Corresponding author: XIANG Jun(1983—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: functional ceramics and surface modification technology materials.

键能高、原子间结合力强,具有高熔点、高硬度和优异的耐蚀性。金属基陶瓷涂层既有金属材料的良好韧性,又兼有陶瓷材料的耐高温、耐磨损、耐腐蚀等优良性能。为了提高 304 不锈钢表面的耐蚀性,可在其表面制备陶瓷涂层。获得陶瓷涂层的方法主要有溶胶凝胶法、料浆法、喷涂法和气相沉积法等,制备涂层过程中很容易出现开裂、不均匀、结合强度不高、气孔、气泡等缺点,而溶胶凝胶法具有设备简单、操作方便、成本低、能制备高纯度且高均质的涂层等优点,越来越受到人们的重视,并且 Al_2O_3 陶瓷涂层的耐腐蚀性能很好。因此,本实验选用溶胶凝胶法在 304 不锈钢表面制备 Al_2O_3 陶瓷涂层^[1-5]。

1 试验方法

1.1 陶瓷涂层制备

首先将异丙醇铝、无水乙醇与去离子水按 1:1:100 的摩尔比置于烧杯中,在 70 °C 恒温水浴中加热,敞口快速搅拌 40 min。然后,加入适量的胶溶剂 (HNO_3),调节 pH 到 4~5,再继续搅拌 30 min。将形成的水解产物在室温下陈化,形成勃姆石 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶。

以 304 不锈钢为基体材料,基体尺寸为 20 mm×20 mm×0.5 mm。首先对其进行去离子水清洗,再用砂纸打磨。将打磨好的不锈钢基体浸入 3%~5% 的 NaOH 溶液,在 80 °C 水浴中浸泡 20 min 进行碱洗,取出烘干后置于干燥器内备用。

把溶胶均匀涂覆在 304 不锈钢表面,使其表面覆盖一层平整、均匀的溶胶涂层,采用 80 °C 烘干箱烘干。将样品编号后放入马弗炉,烧结温度分别为 500、600、700 °C,升温速度为 1 °C/min,保温 30 min 后随炉冷却至室温取出,观察形貌,并进行缺陷分析^[6-9]。

1.2 陶瓷涂层结构和性能测试

采用 Rigaku 公司 D/Max-2500/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对烧结后的干凝胶进行物相分析。衍射仪为 Cu K α 靶辐射,衍射角 2θ 为 20°~80°,加速电压为 40 kV,电流为 100 mA。

分别配制 3.5%、5%、7% 和 10% (均为质量分数) 的 NaCl 溶液作为盐腐蚀液,采用失重百分比来分析涂层的耐蚀性,按 ISO 8407—2009《Corrosion of metals and alloys—Removal of corrosion products from corrosion test specimens》将腐蚀后的试样分别浸泡入 50% (体积分数) 的盐酸和六次甲基四胺缓蚀剂中,以除掉腐蚀产品,再在体积分数为 20% (体积分数) 的柠檬酸氢二铵水溶液中浸泡 10 min,然后在室温中先后用水和乙醇清洗,干燥后称重。用式 (1) 计算各试样腐蚀速率:

$$V_{\text{失重百分比}} = \frac{M_0 - M_n}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_0 为试样腐蚀前的质量, g; M_n 为试样腐蚀 n 天后的质量, g; n 取 1~7。

采用盐雾耐腐蚀试验机进行盐雾耐腐蚀实验,将样品用不锈钢丝固定在试验机上,涂层面对着盐雾喷口,设置温度为 35 °C,采用 3.5% NaCl 溶液进行喷雾腐蚀,腐蚀时间为 70 h。每 10 h 对样品进行一次称量和形貌观察,除锈方法按 ISO 8407—2009《Corrosion of metals and alloys—Removal of corrosion products from corrosion test specimens》执行,通过质量变化和涂层形貌来分析陶瓷涂层的耐腐蚀性能。

利用电化学工作站测量开路电位和腐蚀极化曲线,采用三电极体系,介质为 3.5% NaCl 溶液,开路电位测试时间为 1800 s。测腐蚀极化曲线时,电位扫描范围为 -1200~1800 mV,扫描速度为 1 mV/s,测试结果采用 origin、cview 软件进行拟合和分析^[9-15]。

2 结果与讨论

2.1 胶溶剂对溶胶性能的影响

以硝酸作为胶溶剂,为了确定其合适的添加量,实验研究加入不同量的硝酸来调节 pH 为 2~3、4~5、6~7。结果发现,当 pH=2~3 时,制出的溶胶过酸,将其涂到不锈钢基体上,会对基体产生腐蚀作用,并且不稳定,易于胶凝;当 pH=4~5 时,制出的溶胶未出现过酸,并且比较稳定、澄清;当 pH=6~7 时,会有不溶沉淀在底部。综合考虑各种因素,本实验研究加入的硝酸量应使 pH 值控制在 4~5。分析其原因,当向勃姆石沉淀中加入硝酸时, H^+ 被吸附在粒子表面, NO_3^- 则在液相中重新排布,从而在粒子表面形成双电层。双电层的存在使粒子间相互排斥,当排斥力大于吸引力时,聚集的粒子就分散成小粒子,形成溶胶。如果硝酸加入量不足,排斥力不足以克服粒子间的长程范德华引力,沉淀物就不能被彻底胶溶,从而在溶胶中残留未胶溶的白色沉淀。如果硝酸添加量过多,胶粒表面的电荷密度增大,液相中的 NO_3^- 浓度也增加,这样反而压缩双电层,使胶粒间排斥力变小,溶胶变得不稳定,易发生团聚。

2.2 烧结温度对陶瓷涂层性能的影响

图 1 为不同烧结温度陶瓷涂层的表面形貌。由图可见,经 500 °C 烧结后的陶瓷涂层表面呈白色且不均匀,在边缘部位存在开裂起皮现象,说明边缘部位的涂层与基体结合差。经过 600 °C 烧结后的陶瓷涂层表面呈白色且均匀,整体相对平整,几乎没有开裂、起皮现象,与基体结合很好,没有出现脱落和缩边的现象。而经 700 °C 烧结后的陶瓷涂层表面呈白色,存在严重的开裂、脱落现象,与基体结合差。综合分析,600 °C 为制备陶瓷涂层的最佳烧结温度。

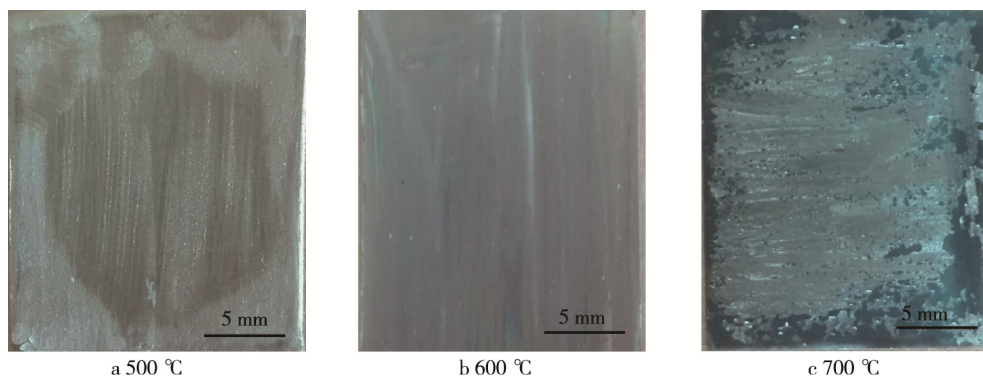


图 1 不同烧结温度陶瓷涂层表面形貌

Fig.1 Surface morphology of ceramic coatings at different sintering temperature

2.3 Al_2O_3 陶瓷涂层的缺陷分析

当烧结温度过低时, 制备出的陶瓷涂层存在开裂、起皮现象。这是由于实验以无水乙醇作为溶剂, 形成凝胶时, 凝胶气孔中存在物理和化学吸附的乙醇, 随着热处理温度的升高, 乙醇要挥发, 与基体间有空隙和气孔, 并且因为烧结温度不够高, 无法使有机添加剂在该阶段被烧尽, 制备出的陶瓷涂层不是纯相, 有许多杂质。

当烧结温度过高时, 制备的陶瓷涂层容易出现脱落、缩边现象。这是因为陶瓷涂层经过高温和升温热处理后, 陶瓷涂层材料与不锈钢基体的热膨胀系数不同, 导致脱落。此外, 涂覆过程中由于表面厚度不均匀, 干燥时随着水分的挥发, 聚合物粒子浓缩聚集, 导致出现缩边现象。同时, 热处理保温时间长, 涂层四周温度高于中心温度, 从而出现过烧现象。图 2 是陶瓷涂层部分缺陷的表面形貌。

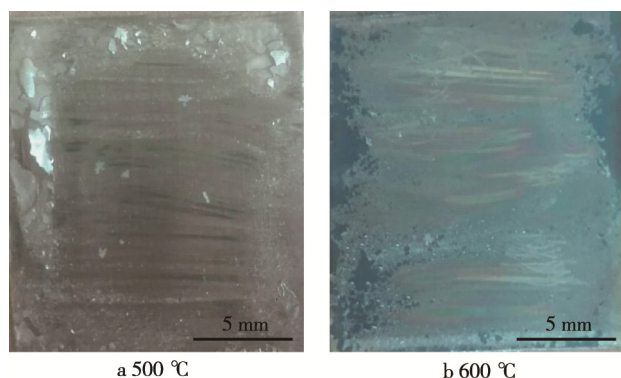


图 2 陶瓷涂层部分缺陷的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of partial defects on ceramic coatings

2.4 Al_2O_3 陶瓷涂层 XRD 物相分析

经 600 °C 保温 2 h 后的 Al_2O_3 溶胶粉末 XRD 图谱见图 3。通过比对 JCPDS 卡片, 发现与 Al_2O_3 的特征峰完全吻合, 并且没有出现其他可能的产物, 如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 杂峰。这说明异丙醇铝水解过程中的条件控制精准, 产物高纯、均相。

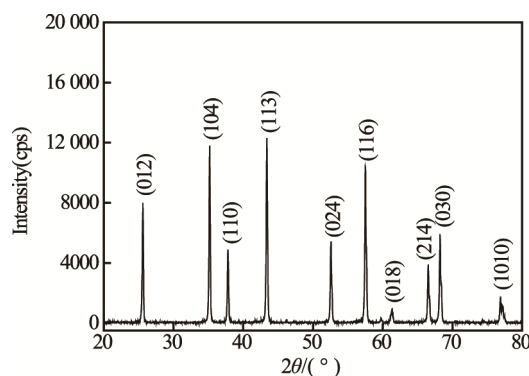


图 3 陶瓷涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of ceramic coatings

2.5 陶瓷涂层盐溶液腐蚀性能

图 4a 是试样在 3.5%NaCl 溶液中的失重百分比与时间的关系曲线。由图可以看出, 1~2 d 时, 陶瓷涂层质量变化不明显, 而不锈钢基体已经开始失重。3 d 时, 陶瓷涂层开始轻微失重, 而不锈钢基体则在继续失重。随着腐蚀时间的延长, 陶瓷涂层和不锈钢基体失重均增加, 但是, 不锈钢基体失重依然大过陶瓷涂层, 并且在 5~7 d 时的腐蚀速率越来越快, 由图中的误差棒可以看出试样的失重波动很大。而且, 304 不锈钢基体的质量变化比陶瓷涂层的质量变化大。这说明 Al_2O_3 陶瓷涂层基体的耐腐蚀性能比不锈钢基体的耐蚀性能更好, 为 1.5~2 倍。

图 4b 是陶瓷涂层试样在不同浓度 NaCl 溶液中的失重曲线。从图中可以看出, 3.5%NaCl 溶液中的失重现象不明显, 而 10%NaCl 溶液中的失重较明显, 说明 NaCl 浓度越高, 陶瓷涂层的腐蚀越严重。这是因为溶液中 Cl^- 浓度越高, 其穿透 Al_2O_3 薄膜的数量越多, 腐蚀越严重。另外, 随着腐蚀时间的增加, 腐蚀速率越来越快, 其中, 10%NaCl 溶液中的陶瓷涂层失重速率最快。

一般而言, 对于不锈钢来说, 3.5%NaCl 的腐蚀性最强, 这与溶解氧的数量和电导率均有关。陶瓷涂层的主要成分为 Al_2O_3 , 厚度大约为 0.2 mm, 晶粒细

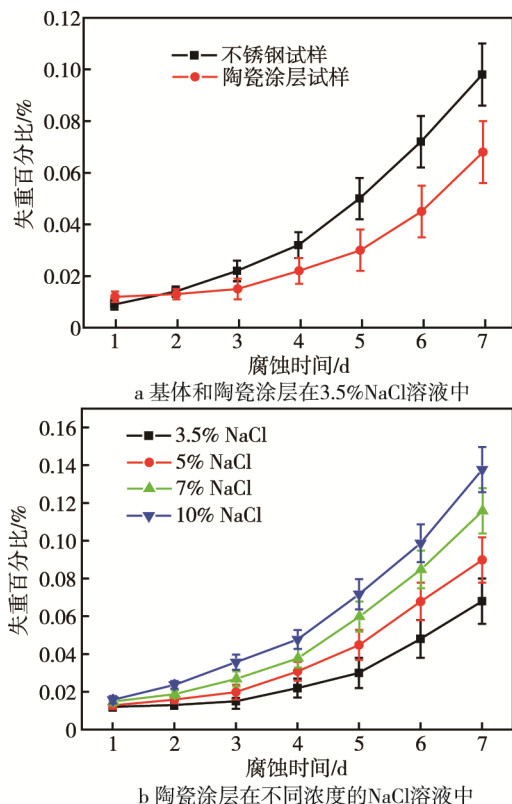


图4 试样在 NaCl 溶液中的失重曲线

Fig.4 Mass loss curve of sample in NaCl solution: weight loss curves of substrate and ceramic coating in 3.5% NaCl solution, b) weight loss curves of ceramic coating in NaCl solutions of different concentrations

小、均匀，与基体结合牢固，致密性良好，陶瓷涂层对基体形成了保护膜，隔绝了基体与盐溶液的接触。 Al_2O_3 陶瓷涂层与 304 不锈钢基体在盐溶液中溶解氧的数量和电导率均不相同。随着 NaCl 质量浓度的提高，陶瓷涂层的腐蚀越来越严重，是由于涂层中的 Al_2O_3 起到了决定的耐蚀作用。4~7 d 时，其腐蚀更加严重是由于盐溶液通过扩散穿过涂层 Al_2O_3 ，与不锈钢基体直接接触。

2.6 陶瓷涂层盐雾腐蚀性能

采用中性盐雾实验，试验温度为 35℃，采用 3.5% NaCl 盐水溶液，溶液 pH 值为中性范围（6~7），盐雾的沉降率在 1.5 mL/(80cm²·h)。结果采用称重判定法，根据质量变化做出质量损失曲线，如图 5 所示。

从图 5 中可以看出，10~20 h 时，不锈钢试样和陶瓷涂层试样的腐蚀速率很快，同时不锈钢试样的质量变化比陶瓷涂层的质量变化大。在 20~40 h 时，不锈钢试样和陶瓷涂层试样的腐蚀速率比前一阶段更快，说明这一阶段盐雾的腐蚀效果更强。在 40~70 h 时，不锈钢试样和陶瓷涂层试样的腐蚀速率相较于之前有所减慢， Al_2O_3 陶瓷涂层趋于平缓。但是，可以看出不锈钢基体的腐蚀速率比 Al_2O_3 陶瓷涂层的腐蚀速率大，说明 Al_2O_3 陶瓷涂层比不锈钢基体更加耐腐蚀。

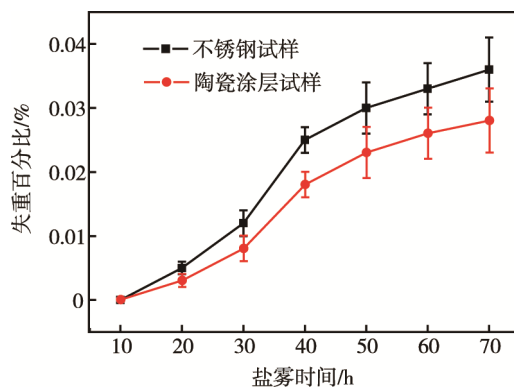
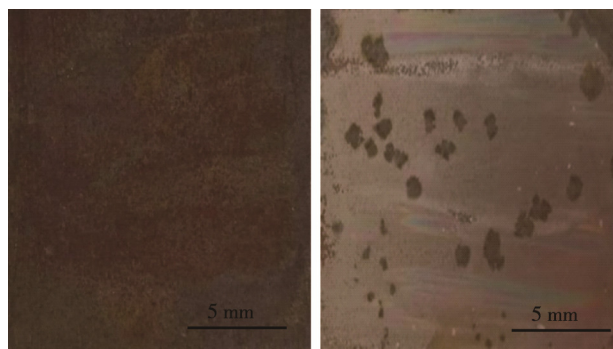


图5 试样在 3.5% NaCl 盐雾试验中的质量损失曲线

Fig.5 Mass loss curves of sample in 3.5% NaCl salt spraying tester

图 6 为盐雾腐蚀试验后的不锈钢基体和陶瓷涂层的表面形貌。从图可以看出， Al_2O_3 陶瓷涂层试样表面出现了腐蚀斑点，而不锈钢基体则大面积被腐蚀，腐蚀严重，说明 Al_2O_3 陶瓷涂层试样比不锈钢基体更耐腐蚀。



a 不锈钢基体

b 陶瓷涂层试样

图6 不锈钢基体与陶瓷涂层试样盐雾腐蚀后的宏观形貌
Fig.6 Macroscopic morphology of stainless steel substrate (a) and ceramic coating sample (b) after salt spray corrosion

2.7 陶瓷涂层腐蚀极化曲线

电流不随着电压的变化而变化的区域为钝化区，钝化区越大，材料的溶解速度越小，材料的耐腐蚀性能越好。从图 7 中可以看出， Al_2O_3 陶瓷涂层和 304 不锈钢基体都有明显的钝化区域，但是陶瓷涂层的钝

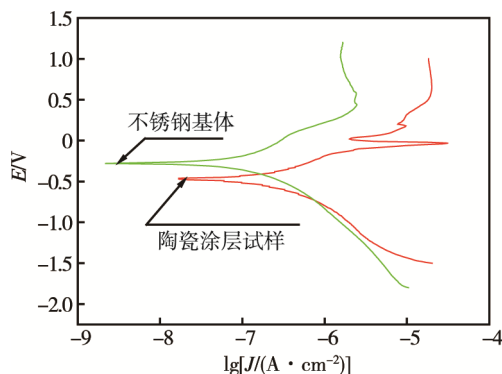


图7 试样在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of sample in 3.5% NaCl solution

化区比基体的钝化区大。这说明 304 不锈钢试样的耐腐蚀性能没有 Al₂O₃ 陶瓷涂层的耐腐蚀性能好，并且不锈钢溶解速度高于陶瓷涂层。

根据 cview 软件拟合和分析，得出极化曲线的电化学参数，如表 1 所示。由表可见，与不锈钢基体相比，Al₂O₃ 陶瓷涂层试样的自腐蚀电位较高，自腐蚀电流较低，说明陶瓷涂层的耐腐蚀性比不锈钢基体的耐腐蚀性好。

表 1 试样极化曲线反应的电化学参数
Tab.1 Electrochemical parameters of sample polarization curve reaction

Sample	304 stainless steel matrix	Ceramic coating samples
Corrosion potential/V	-0.458	-0.248
Corrosion current density/(A·cm ⁻²)	2.23×10 ⁻⁷	3.65×10 ⁻⁸

3 结论

1) 在异丙醇铝、无水乙醇与去离子水摩尔比 1:1:100、水浴温度 70 ℃、pH=4~5 的条件下搅拌制备出的溶胶，在 600 ℃下保温 30 min 可制备出无裂纹、均匀、高纯、表面质量良好的陶瓷涂层。

2) XRD 物相分析显示，陶瓷涂层的特征峰与 Al₂O₃ 的特征峰完全吻合，没有其他杂质，产物高纯、均相。

3) 陶瓷涂层在 NaCl 溶液和盐雾中表现出了优异的耐蚀性，并且陶瓷涂层在盐溶液中的耐蚀性为不锈钢的 1.5~2 倍。

参考文献：

[1] 张琦. 水润滑条件下耐腐蚀抗污陶瓷涂层的制备与研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
ZHANG Qi. Preparation and Study of Corrosion Resistant and Anti-adhesion Ceramic Coatings under Water-lubrication[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.

[2] 宋继芳. 溶胶-凝胶技术的研究进展[J]. 无机盐工业, 2005, 37(11): 14-17.
SONG Ji-fang. Progress in Research on Sol-Gel Technology[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(11): 14-17.

[3] CHANG C C, YEN S K. Characterization of Electrolytic ZrO₂/Al₂O₃ Double Layer Coatings on AISI 440C Stainless Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182: 242-250.

[4] 许淳淳. 化学工业中的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
XU Chun-chun. Corrosion and Protection in Chemical

Industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.

[5] 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: 青岛科技大学, 2008.
GUAN Xiang-jie. Study on the Preparation, Corrosion-resistance and Wear-resistance of Metal Matrix Ceramic Coatings[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2008.

[6] 周健儿, 李家科, 江伟辉. 金属基陶瓷涂层的制备、应用及发展[J]. 陶瓷学报, 2004, 25(3): 179-185.
ZHOU Jian-er, LI Jia-ke, JIANG Wei-hui. Ceramic Coatings Preparation, Application and Developing Direction to Metallic-matrix[J]. Journal of Ceramics, 2004, 25(3): 179-185.

[7] ZHANG Jia-liang, KOBAYASHI A. Corrosion Resistance of the Al₂O₃+ZrO₂ Thermal Barrier Coatings on Stainless Steel Substrates[J]. Vacuum, 2009, 83: 92-97.

[8] 张健泓, 陈优生. 溶胶-凝胶法的应用研究[J]. 广东化工, 2008, 35(3): 47-49.
ZHANG Jian-hong, CHEN You-sheng. Studies on the Application of Sol-Gel Method[J]. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(3): 47-49.

[9] SUN Zi-qi, LI Mei-shuan, LI Zhong-ping, et al. Hot Corrosion of γ-Y₂Si₂O₇ in Strongly Basic Na₂CO₃ Molten Salt Environment[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 259-265.

[10] 任小敏. 溶胶-凝胶法制备 Al₂O₃ 高温防护涂层及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
REN Xiao-min. Preparation and Properties of Al₂O₃ Coatings for High Temperature Oxidation Resistance Protective by Sol-Gel Process[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.

[11] GAO Ya-li, WANG Cun-shan, YAO Man, et al. The Resistance to Wear and Corrosion of Laser-cladding Al₂O₃ Ceramic Coating on Mg Alloy[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 5306-5311.

[12] 曾令可. 陶瓷材料表面改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
ZENG Ling-ke. Surface Modification Technology of Ceramic Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[13] 胡建朋, 刘智勇, 胡山山, 等. 304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 10-14.
HU Jian-peng, LIU Zhi-yong, HU Shan-shan, et al. Stress Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Simulated Deep and Shallow Seawater Environments [J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 10-14.

[14] 牛绍蕊. 不锈钢的电化学腐蚀性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010.
NIU Shao-rui. The Research of Electrochemical Corrosion Resistances of Stainless Steel[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010.

[15] ZHAO Hai-lei, HIRAGUSHI K, MIZATA Y. Mullite Formation of Colloidal Matrix Hybrid Aluminosilicate Gel[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 27: 287-291.