

文章编号: 1000-5013(2012)02-0168-04

# 不锈钢表面 Ti-O-Y 涂层的防腐性能

颜琦<sup>1</sup>, 李巍<sup>1,2</sup>, 张绍锦<sup>1,2</sup>, 张浩<sup>2</sup>

(1. 福建工程学院 材料科学与工程系, 福建 福州 350108;

2. 福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法, 经过涂覆、固化、烧结, 在不锈钢表面获得不同 Ti 和 Y 摩尔比的 Ti-O-Y 复合涂层, 并通过 X 衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、电化学腐蚀和高温氧化测试方法, 研究其结构和耐蚀性能. 结果表明: Ti 与 Y 摩尔比为 10:3 的涂层的自腐蚀电位最高, 效果最好; 不锈钢基材的氧化速率降低, 是由于 Y 离子的掺杂阻碍的氧的向内扩散, 起到高温抗氧化的作用.

**关键词:** 不锈钢; 钇; 防腐涂层; 溶胶-凝胶法

**中图分类号:** TG 174.445

**文献标志码:** A

奥氏体不锈钢不仅有优良的耐腐蚀性能和抗高温氧化性能, 而且还具有良好的综合力学性能和工艺性能, 在机械设备制造、石油化工和航空航天等领域有广泛的应用. 然而, 在许多介质环境中, 奥氏体不锈钢常发生点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀破裂和疲劳腐蚀. 特别是在卤素离子介质中, 由于其表面夹杂物、第二相、成分不均匀等表面结构不均匀性, 当介质中某一金属达到临界电位后, 奥氏体不锈钢极易发生点蚀, 从而引发机件的破坏<sup>[1]</sup>. 稀土元素是界面活性物质, 从其原子半径与铁的原子半径尺寸来看, 稀土元素很难以间隙原子形式固溶在基体中. 在不锈钢中添加稀土元素特别是钇(Y)<sup>[2~4]</sup>和铈(Ce)<sup>[5]</sup>, 不仅改变了不锈钢中夹杂物尺寸、形态, 而且与稀土同晶界作用有密切关系, 如净化晶界, 改变晶界低熔点与基体金属间的表面张力等. 因此, 广泛应用在提高马氏体不锈钢<sup>[6]</sup>、铁素体不锈钢<sup>[7]</sup>和奥氏体不锈钢<sup>[5]</sup>的防腐性能中. 添加改性的方法有很多, 如化学法、机械法、等离子喷涂法<sup>[8]</sup>、离子注入法<sup>[2]</sup>、热浸镀法<sup>[9]</sup>和表面防腐法<sup>[10]</sup>等. 溶胶-凝胶法是有用的表面防腐法, 它制备简单, 能够容易获得成分与组织均匀的涂层. 朱立群等<sup>[11]</sup>在不锈钢表面涂覆了钛溶胶-凝胶/有机硅树脂复合膜层, 并研究了其在 800 °C 下的高温氧化性能. 目前, 有关掺杂稀土的 TiO<sub>2</sub> 涂层提高不锈钢耐蚀性能的报道极少. 本文采用溶胶-凝胶法将 Y 掺入制备 TiO<sub>2</sub> 耐腐蚀涂层, 研究不锈钢在电化学腐蚀和高温氧化中耐蚀性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试样的制备

将 304 不锈钢(国际标号为 00Cr19Ni10)裁剪成 20 mm×20 mm 的试片, 并对不锈钢的表面分别进行打磨、除油脱脂和酸洗等表面预处理. 以有机物钛酸四正丁酯作为氧化钛的前驱体, 硝酸作为催化剂, 酒精用作溶剂, 分别按 Ti 和 Y 的摩尔比为 10:2, 10:3 和 10:4 进行配比; 然后, 在溶胶中加入配置好的硝酸钇溶液, 制得溶胶后将其陈化 24 h, 并采用浸渍法在不锈钢片表面涂覆一层溶胶, 在红外灯下进行干燥固化. 最后, 在 500 °C 下持续 2 h 进行烧结处理.

### 1.2 测试方法

采用荷兰 Philips 公司 X' Pert-MPD 型 X 衍射仪对样品进行 X 射线衍射分析. 分析条件: Cu 靶 (K $\alpha$ 1), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围为 5°~85°. 采用美国 FEI 公司的 Nova Nano SEM 230 型扫

收稿日期: 2011-11-11

通信作者: 颜琦(1960-), 男, 教授, 主要从事钛阳极与不锈钢防护的研究. E-mail: yanqi2000@163.com.

基金项目: 福建工程学院人才引进科研启动项目(GY-Z10007); 福建工程学院横向课题(GY-H-10005)

描电镜(SEM)分析样品表面的微观形貌.

图 1 为电化学装置示意图. 采用上海辰华 CHI660C 电化学工作站(三电极体系:参比电极为 232 型饱和 KCl 甘汞电极,辅助电极为纯钛板,研究电极为涂覆后的钢片)进行电化学测试,在 3.5% 的 NaCl 溶液中测得其塔菲尔(Tafel)曲线以进行耐腐蚀性能分析,实验温度为室温.

采用热重法分析涂层的高温抗氧化性能. 将涂覆有 Ti-O-Y 涂层置于 850 °C 环境下,总共测试 50 h,最后绘制其在 850 °C 下的热重曲线.

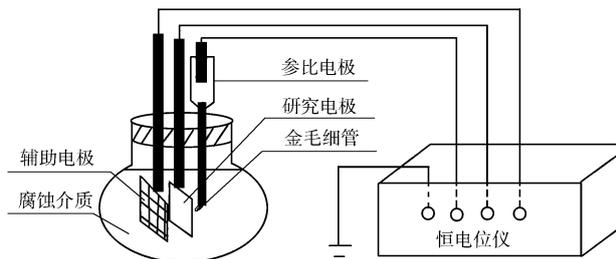


图 1 电化学装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical devices

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 分析

图 2 是 Ti 和 Y 的摩尔比为 10 : 3 样品的 X 射线衍射(XRD)图. 从图 2 可以看出:在  $2\theta$  为 28° 时的衍射峰为  $\text{TiO}_2$ ,衍射谱线强,峰很尖锐,说明结晶度好. 将其与  $\text{TiO}_2$  的标准图谱对照得知,所得的产物的晶体结构为锐钛矿型. 图谱中还存在  $\text{YTi}_2\text{O}_6$  的衍射峰,表明加入的稀土元素钇(Y)已与钛结合成新的氧化物. 这与文献[1]用机械熔炼法得到  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和化学冶金法制备得到的  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  有所不同.

### 2.2 SEM 分析

图 3 是 Ti 和 Y 的摩尔比为 10 : 3 样品的扫描电镜(SEM)形貌图谱. 从图 3(a)可看出,在放大 500 倍下,涂层表面整体均匀,从不锈钢表面清晰的加工痕迹来看涂层较薄. 从图 3(b)可看出,放大 10 000 倍下,涂层表面为均匀的裂纹状,涂层整体完好,并没有出现剥落的现象. 出现微裂纹的原因与高温氧化后涂层的线膨胀系数较高引起应力开裂有关.

从裂缝间隙的形貌中,可以看到裂缝之间并不是完全分离,而是存在团絮状物质. 产生这种现象的原因可能是由于制备的溶胶黏度较低,涂覆时依附在不锈钢表面的量较少,导致制成的薄膜比较薄. 在溶胶干燥和凝胶热处理过程中,有机物不断分解、挥发,而由于涂覆的涂层较薄,导致没有足够的物相对挥发和分解的部分进行补充,最后导致这些部位出现裂纹. 裂纹之间团絮状物质就是涂层部分挥发分解后留下的残余.

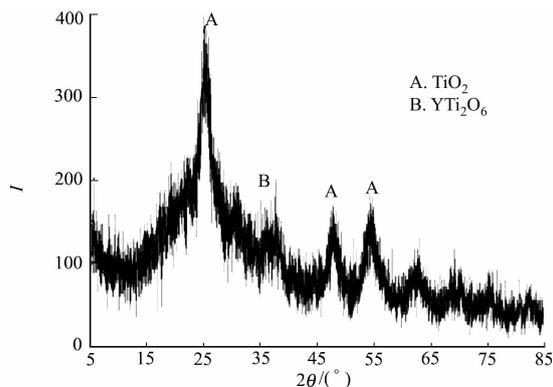
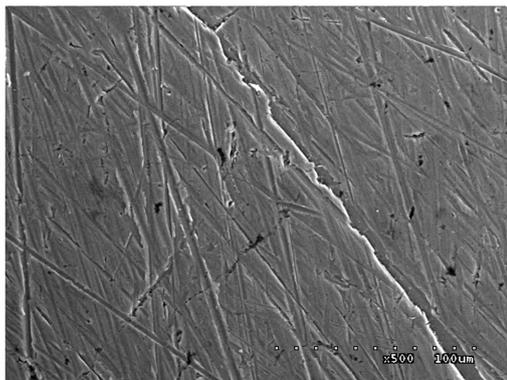
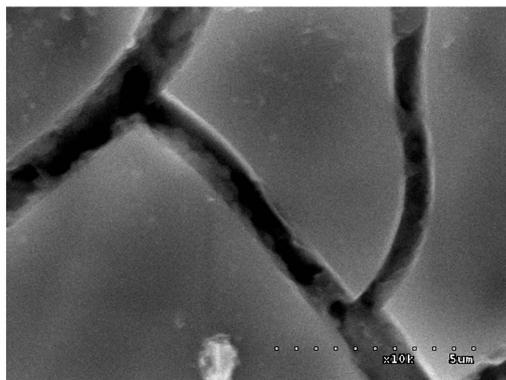


图 2 样品的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of samples



(a) 放大 500 倍



(b) 放大 10 000 倍

图 3 样品的扫描电镜显微图

Fig. 3 SEM micrographs of samples

### 2.3 电化学测试

在热处理温度为 500 ℃ 下, 未经处理前后不锈钢的耐腐蚀曲线如图 4 所示. 从图 4 可知: 涂层中 Ti 与 Y 摩尔比为 10 : 2, 10 : 3, 10 : 4 共 3 组试样的自腐蚀电位分别为 0.187, 0.265, 0.216 V; 而未经处理的不锈钢的自腐蚀电位为 -0.233 V. 由此可判断无论采用何种热处理方式或者配比, 涂覆涂层后的不锈钢耐氯化钠 (NaCl) 溶液腐蚀能力都提高了. 这是因为先添加 Y 的 TiO<sub>2</sub> 表面涂层生成含有 YTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 的钝化膜, 阻碍了不锈钢与 NaCl 的接触, 从而提高钢铁的耐腐蚀性.

从图 4 还可以看出: 虽然试样表面有些裂缝, 但絮状涂层还是能较好填充其间的缝隙, 屏蔽 Cl<sup>-</sup> 与不锈钢的接触; 含 Y 溶胶凝胶涂层还能抑制须状 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成, 促进保护性的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成.

此外, 采用低温热处理试样的自腐蚀电位普遍高于采用高温热处理的试样. 产生这种现象的原因可能是由于采用高温处理过程中由于有机物的挥发, 造成凝胶结构中产生孔洞, 而随着温度升高空洞倒塌, 伴随着较大的体积收缩, 从而导致涂层开裂, 破坏涂层的完整性. 扫描电镜的图像也证明了这一点. 这些缺陷处的金属相对于表面来说电极电位较负, 成为微电池的阳极, 腐蚀从此处萌生. 故可能导致经高温热处理的涂层抗腐蚀能力差.

### 2.4 高温氧化测试

不同摩尔比的 3 个组分在 850 ℃ 持续 50 h 的高温氧化曲线, 如图 5 所示. 图 5 中:  $\Delta m$  为质量增长. 从图 5 可以看出: 前 30 h, 3 个组分的氧化动力曲线大致都呈抛物线状; 后 20 h, 3 个组分的氧化动力曲线呈直线状, 且斜率降低. 这是因为涂层本身是起机械阻碍的稳定氧化物层, 其防护作用是基于使扩散的原子的扩散路程增至最大, 因此有涂层的试样的氧化速率较低.

从图 5 可知: 涂覆的试样在后期质量增长基本属于直线规则, 说明涂层起到了对氧扩散的控制作用. 同时, 从图 5 也可以看出: Ti 与 Y 的摩尔比为 10 : 3 和 10 : 4 的两组试样的质量增长速率小于 Ti 与 Y 的摩尔比为 10 : 2 的试样. 由直线规律公式  $dy/dt = k$  可计算出, 当 Ti 与 Y 的摩尔比为 10 : 2, 10 : 3, 10 : 4 时, 其氧化速率  $k$  分别为 0.009 75, 0.004 00, 0.005 30  $\text{mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ . 由此可知: 试样中 Ti 与 Y 的摩尔比为 10 : 3 的涂层保护能力最好.

有研究<sup>[6]</sup>表明, 稀土元素特别是 Y 的添加能够提高 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化皮的化学稳定性, 防止或推迟 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的变质崩溃. Y 的添加还能够产生伸入基体的氧化皮“钉子”, 提高氧化皮的附着能力. 分散分布的氧化皮内的稀土氧化物颗粒可能改变氧化皮内的缺陷结构, 如和阳离子空位联合构成空位复合体, 使空位难以移动; 或堵塞扩散通道, 使扩散难以进行. 稀土氧化物对 Fe<sup>3+</sup> 扩散的阻碍作用更为明显, 使氧化皮表面 Fe<sup>3+</sup> 的供应大为减少. 稀土进入氧化皮后亦可降低氧化皮中氧的溶解分压, 从而提高了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学稳定性, 使其不易发生化学变化而崩溃. 同样, 在含 Y 溶胶凝胶涂层中, Y 的添加能有效阻止氧穿透涂层并向内扩散, 因此提高了不锈钢的高温抗氧化能力.

## 3 结论

以有机物钛酸四正丁酯作为氧化钛的前驱体, 硝酸作为催化剂, 酒精用作溶剂添加配置好的硝酸钇

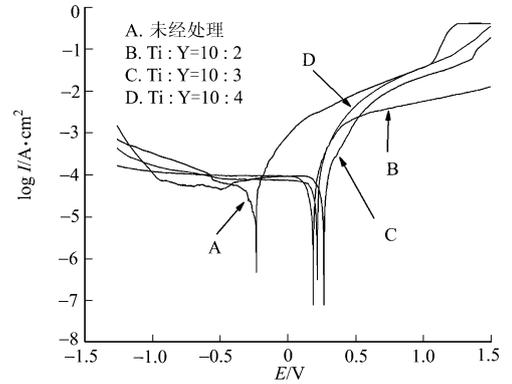


图 4 各组分的 Tafel 曲线

Fig. 4 Tafel curves of each component

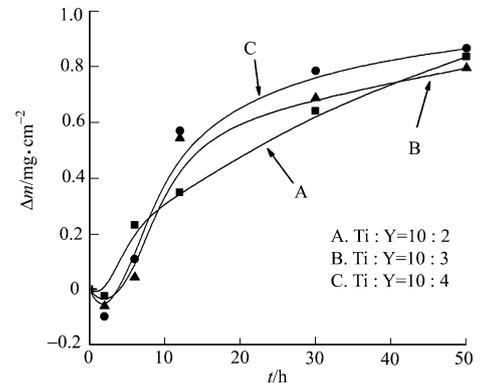


图 5 高温氧化热动力曲线

Fig. 5 High-temperature oxidation thermal power curve

陈化后形成了凝胶涂覆在不锈钢表面上,得到了抗腐蚀涂层. 测试结果表明:絮状涂层能较好地屏蔽  $\text{Cl}^-$  与不锈钢的接触, Ti 和 Y 摩尔比为 10 : 3 掺杂得到的涂层具有较好电化学腐蚀性能的抗高温氧化性能. 分析认为 Y 的添加能有效阻止氧穿透涂层并向内扩散,可以提高不锈钢的高温抗氧化能力.

#### 参考文献:

- [1] ZHANG Yong, CHEN Ming-biao, WU Cheng-jian. Relationship of the yttrium compounds with the alloying method in ODS ferritic stainless steel: An AES analysis[J]. Journal of Rare Earths, 1995, 13(4): 305-307.
- [2] 吴卫民, 吴松茂, 陆福全. 钇离子注入不锈钢的抗腐蚀研究[J]. 核技术, 1994, 17(1): 13-19.
- [3] MA Yan-hong, HUANG Yuan-wei. Improving corrosion resistance of stainless steel by yttrium addition: An AES analysis[J]. Journal of Rare Earths, 2000, 18(3): 249-252.
- [4] 赵莉萍, 王锦飞, 麻永林, 等. 稀土元素 Y 对 0Cr13 不锈钢组织及腐蚀性能影响[J]. 钢铁, 2010, 45(4): 65-67.
- [5] 佟世华, 高国忠, 贺维勇, 等. 铈、钇及混合稀土对 316 不锈钢热塑性的影响[J]. 稀土, 1983, 2: 8-12.
- [6] 高唯, 赵先存. 钇和铈对马氏体时效不锈钢 00Cr11Ni10Mo2Ti 抗高温氧化性的影响[J]. 钢铁研究总院学报, 1983, 3(4): 547-553.
- [7] 张勇, 陈明彪, 吴承建. 铁素体不锈钢中含钇化合物和复合工艺的关系[J]. 中国稀土学报, 1995, 13(2): 145-148.
- [8] CHEN Fei, ZHOU Hai, LÜ Tao. High temperature oxidation resistance of plasma sprayed NiCrAl+(ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) graded coating on stainless steel surface[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007(s1): 871-873.
- [9] 樊学双, 杨志刚, 张驰. 热浸镀 Al-Si-Y 对 S304 不锈钢高温性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(s1): 571-574.
- [10] SAINZ M A, OSENDI M I, MIRANZO P. Protective Si-Al-O-Y glass coatings on stainless steel in situ prepared by combustion flame spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(9): 1712-1717.
- [11] 朱立群, 刘晨敏, 李雪源, 等. 钛溶胶-凝胶/有机硅树脂复合膜层抗高温氧化性能的研究[J]. 功能材料, 2001, 32(4): 422-424.

## Research on the Anticorrosion Protective Coating with Ti-O-Y of the Stainless Steel

YAN Qi<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Shao-jin<sup>1,2</sup>, ZHANG Hao<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** A series of Ti-O-Y anticorrosion protective oxide coatings on stainless steel were fabricated by a sol-gel method. The structural feature and anti-corrosive properties of the Ti-O-Y coatings were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electrochemical corrosion and high-temperature oxidation. The results demonstrated that self-corrosive potential of the coating reaches a maximum value when the corrosion potential the molar ratio of Ti : Y is 10 : 3. It suggests the decreases of the oxidation rate of the stainless steel relates to the doping of Y ion to hinder the inward diffusion of the O<sup>2-</sup> at the high temperature.

**Keywords:** stainless steel; yttrium; anticorrosion protective coating; sol-gel method

(责任编辑: 黄晓楠      英文审校: 熊兴泉)