

# Al/有机硅涂层对304不锈钢在 400℃盐和水蒸气综合作用下的防护作用

王成<sup>1</sup>, 江峰<sup>1</sup>, 李民<sup>2</sup>, 王福会<sup>1</sup>

1. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016;
2. 沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043

**摘要:**研究了304不锈钢在400℃、盐和水蒸气综合作用下的腐蚀行为及添加Al粉的有机硅涂层对不锈钢的防护作用。结果表明,304不锈钢裸样发生了较为严重的腐蚀。刷涂了有机硅涂层的304不锈钢在相同的条件下没有发生腐蚀,涂层对304不锈钢具有优异的防护作用。讨论了有机硅涂层的防护机理。

**关键词:**304 不锈钢;有机硅涂层;NaCl;水蒸气;综合作用

**中图分类号:**TG174.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2005)04-0301-03

## EFFECT OF Al/SILICONE COATING ON CORROSION RESISTANCE OF 304 STAINLESS STEEL UNDER SYNERGISTIC EFFECT OF NaCl AND WATER VAPOR AT 400℃

WANG Cheng<sup>1</sup>, JIANG Feng<sup>1</sup>, LI Min<sup>2</sup>, WANG Fu-hui<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,  
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;
2. Shenyang Aero-engine Group Cooperation LTD, Shenyang 110043

**ABSTRACT:**The corrosion behavior of 304 stainless steel and its corrosion prevention by Al/silicone coating in the presence of a pre-deposit solid NaCl and water vapor at 400℃ were studied. Results indicated that the bare 304SS suffered from severe corrosion under this environment. The steel coated with silicone coating was not corroded in the same environment, and the coating shows excellent protective-ness to the steel. A mechanism of the corrosion protection of the Al/silicon coating on the 304SS is proposed.

**KEY WORDS:**304 stainless steel; silicone coating; water vapor; NaCl; synergistic effect

研究表明,水蒸气和固态盐分如NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl可以明显加速材料的腐蚀<sup>[1-6]</sup>。一些不锈钢即使在中温、盐和水蒸气综合作用下的腐蚀也很严重<sup>[7,8]</sup>。盐和水蒸气对材料的腐蚀起到了加速的作用<sup>[9-11]</sup>。Kofstad综述了水蒸气在金属和合金的氧化中的作用<sup>[6]</sup>。对于在海洋环境下运行的不锈钢构件,由于海水的飞溅作用,NaCl不断沉积在其表面,NaCl的沉积量可达到数百mg/m<sup>2</sup>·d,加上高温、高湿度的作用,对长期运行的不锈钢构件会造成严重的腐蚀。采用有机涂层来防护高温、盐和水蒸气综合作用下金属材料的腐蚀未见报道。本文为了模拟实际工作环境,研究

了304不锈钢在中温、盐和水蒸气综合作用下的腐蚀行为及有机硅涂层的防护作用。

## 1 实验方法

实验用材料为厚度2mm的304不锈钢板,切割成10mm×20mm的试样后,用耐水砂纸打磨至800#。涂层为添加了30%(mass%)Al粉的有机硅涂层,Al粉为粒径约为2μm的球形颗粒。有机硅树脂连同Al粉在MiniZeta循环砂磨机上充分研磨后刷于304不锈钢表面,室温固化后待用。固态NaCl和水蒸气协同作用的腐蚀动力学实验在高温热天平中以连续称重方式进行,实验装置如文献<sup>[7]</sup>所述。固态NaCl的预沉积量约为4mg/cm<sup>2</sup>。试验时,以普通氧气为载体,经水蒸气发生器将水蒸气带入实验炉内。水蒸气的体积分数可用发生器的温度来调节,本实验中水蒸气发生器温度恒定在60℃,炉内水蒸气的体积分数约为20%。从天平上部通入普

收稿日期:2003-12-04 初稿;2004-03-19 修改稿

作者简介:王成(1971-),男,在读博士,助研。主要从事金属腐蚀与防护研究。

Tel:024-23915900 E-mail:wangcheng@imr.ac.cn

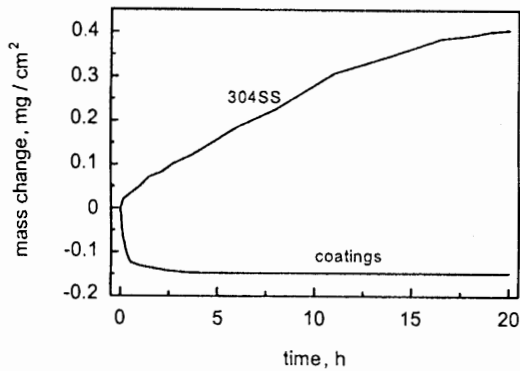


Fig. 1 Corrosion kinetics of 304 stainless steel without and with at 400°C

通氮气进行逆流保护以防止水蒸气凝结在悬挂试样的悬丝上. 实验中载气和保护气的流量分别控制在 60 ml/min 和 400 ml/min. 当进行实验时, 在炉子升温前, 先打开载气、保护气并加热水蒸气发生器, 将试样悬于天平悬丝上, 对天平进行配平, 然后将试样从炉内取出, 待炉子升到预定温度后将试样快速悬于天平悬丝上并开始记录试样重量变化.

实验后的样品经扫描电镜/能谱(SEM/EDX)、X-射线

衍射分析(XRD)分析, 以研究表面形貌及组成.

## 2 实验结果

### 2.1 腐蚀动力学

图 1 是 304 不锈钢裸样及刷涂了 Al/有机硅涂层的不锈钢在 400°C、盐和水蒸气综合作用下的腐蚀动力学曲线. 可以看出, 304 不锈钢裸样腐蚀增重较快, 近似符合抛物线规律. 在相同条件下, 刷涂有机硅涂层的 304 不锈钢没有增重现象, 只表现为初始阶段的连续失重, 这是有机成分在高温下分解挥发造成的. 实验 30 分钟后腐蚀动力学曲线趋于平稳, 表明有机成分的分解已完成, 涂层成分保持不变.

### 2.2 腐蚀形貌

图 2 是 304 不锈钢腐蚀后的表面形貌. 显然, 在 400°C, 304 不锈钢腐蚀严重, 腐蚀产物疏松, 部分已经脱落. XRD 分析表明, 在 400°C 条件下, 腐蚀产物为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (图 3a). 而刷涂了有机硅涂层的 304 不锈钢, 实验之后, 涂层没有破坏, 仍然完整覆盖了 304 不锈钢的表面. EDX 能谱分析表明, 表面膜主要含有 Si、O 和 Al 3 种元素, 而未检测到 Fe、Cr 等元素, 表明涂层完整, 基体金属未发生腐蚀. XRD 分析表明, 表面膜主要由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成 (图 3b).

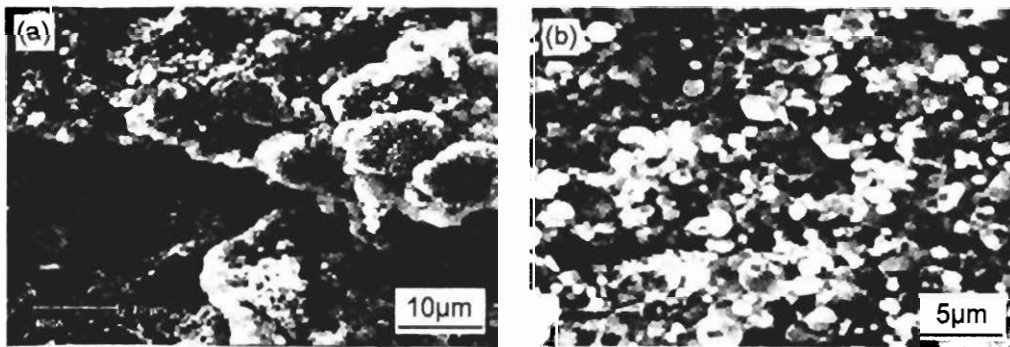


Fig. 2 Surface morphologies of 304SS after corrosion for 20 hours in  $\text{O}_2$  + water vapor with a NaCl deposit in air at 400°C (a) bare 304SS (b) 304SS with coating

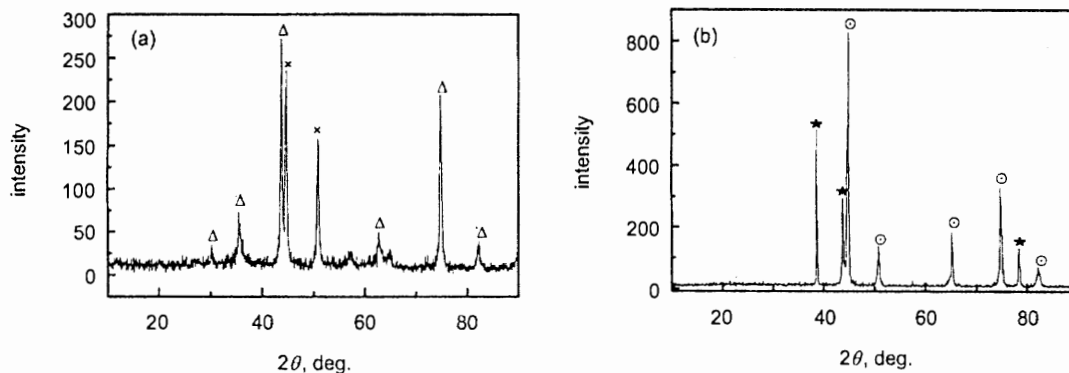


Fig. 3 XRD patterns of 304SS after corrosion for 20 hours in  $\text{O}_2$  + water vapor and with a solid NaCl deposit in air at 400°C (a) bare 304SS and (b) 304SS with coatings

Δ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; ×,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; ○,  $\text{SiO}_2$ ; ★,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

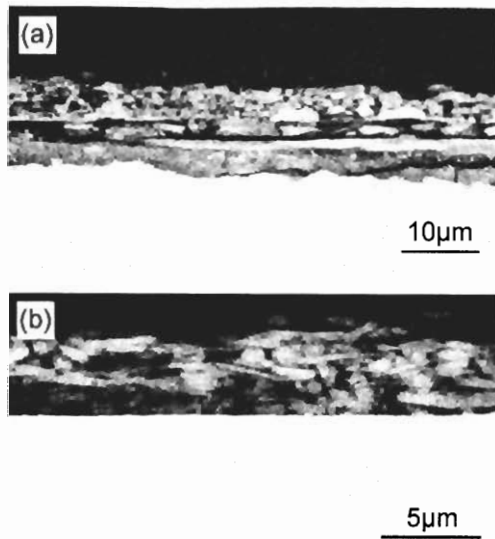
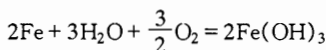


Fig. 4 Cross - sections of 304SS after corrosion for 20 hours in  $O_2$  + water vapor with a NaCl deposit in air at 400℃ (a) bare 304SS and (b) 304SS with coating

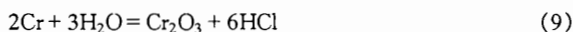
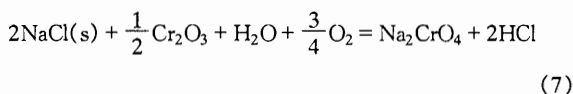
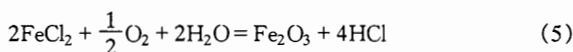
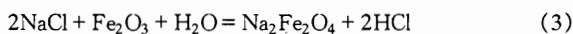
图 4 是 304 不锈钢腐蚀后的截面形貌. 可以看出, 腐蚀产物覆盖在 304 不锈钢裸样的表面, 腐蚀产物疏松、具有明显的层状结构(图 4a). 而刷涂了有机硅涂层的 304 不锈钢, 涂层则保持完好, 不锈钢基体没有受到腐蚀破坏(图 4b).

### 3 讨论

在盐和水蒸气综合作用下, 不锈钢发生腐蚀过程<sup>[4]</sup>:



然后  $Fe(OH)_3$  快速分解为  $Fe_2O_3$ :



在高温下, 有机硅涂层中的部分有机成分会发生分解而挥发, 有机硅涂层中的 Si-O 键能远大于 C-O, C-H, C-C 和 C-Si 键能<sup>[12]</sup>, 其他的键都会断裂, 最后全部转化为  $SiO_2$ <sup>[13]</sup>,  $SiO_2$  是一种在高温下很稳定的物质.

有机硅涂层中的添加剂 Al 粉对提高涂层的耐热、防腐性能具有重要作用, 事实上, 不锈钢表面只涂敷有机硅清漆时, 在实验开始阶段涂层即发生起泡剥落而失去了防护作

用. 涂层中的 Al 粉在高温下会发生氧化反应而形成  $Al_2O_3$ :



这样, 有机硅分解后形成的  $SiO_2$  充当粘合剂的作用, 把  $Al_2O_3$  牢固地粘附在不锈钢的表面, 形成了一种新的类似于无机物的涂层. 对于有涂层的 304 不锈钢来说, 氧、水蒸气和 NaCl 不与基体金属直接接触, 因此上述(1), (6) 和 (9) 式不能顺利进行, 进而其他反应也受到抑制, 因此腐蚀反应得到有效控制. 另外, 由于有机涂层的存在, 金属离子向外扩散也受到抑制, 这对 304 不锈钢起到了良好的防护作用.

### 4 结论

1. 在 400℃ 时, 304 不锈钢在盐和水蒸气的综合作用下发生腐蚀严重, 有机硅涂层有效抑制了不锈钢的腐蚀.

2. Al/有机硅涂层中的有机成分在高温下分解而形成稳定的  $SiO_2$ , 并与 Al 粉的氧化产物  $Al_2O_3$  粘合, 牢固地粘附着在不锈钢表面, 对不锈钢具有优异的防护作用.

### 参考文献:

- [1] Evans H E, Hilton D A, Holm RA, et al. The oxidation of a stainless steel with limited quantities of sea salt [J]. *Oxid. Met.*, 1981, 16(3/4):327.
- [2] Misra R D K, Sivakumar R. Effect of NaCl vapor on the oxidation of Ni-Cr alloys [J]. *Oxid. Met.*, 1986, 25(1/2):83.
- [3] Yao Z, Marek M. NaCl-induced hot corrosion of a titanium aluminum alloy [J]. *Mat. Sci. Eng.*, 1995, A192/193:994.
- [4] Wang F, Shu Y. Influence of Cr content on the corrosion of Fe-Cr alloys: The synergistic effect of NaCl and water vapor [J]. *Oxid. Met.*, 2003, 59(3/4):201.
- [5] Bourhis Y, John C St.  $Na_2SO_4$ -and NaCl-induced hot corrosion of six nickel-base superalloys. *Oxid. Met.*, 1975, 9(5/6):507.
- [6] Kofstad P. High temperature corrosion [M]. Elsevier, Appl. Sci., London, 1988. 382.
- [7] Shu Y, Wang F, Wu W. Synergistic effect of NaCl and water vapor on the corrosion of 1Cr-11Ni-2W-2Mo-V steel at 500℃ ~ 700℃ [J]. *Oxid. Met.*, 1999, 51(1/2):97.
- [8] Shu Y, Wang F, Wu W. Corrosion behavior of pure Cr with a solid NaCl deposit in  $O_2$  plus water vapor [J]. *Oxid. Met.*, 2000, 54, (5/6):457.
- [9] Yamauchi A, Kurokawa K, Takahashi H. Evaporation of  $Cr_2O_3$  in atmospheres containing  $H_2O$  [J]. *Oxid. Met.*, 2003, 59 (5/6):517.
- [10] Asteman H, Svensson J E, Norell M, et al. Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L: effect of chromium oxide hydroxide evaporation [J]. *Oxid. Met.*, 2000, 54, (1/2):11.
- [11] Michihisa Fukumoto, Shigeru Maeda, Shigenari Hayashi, et al. Effect of water vapor on the oxidation behavior of Fe-1.5Si in air at 1073 and 1273 K [J]. *Oxid. Met.*, 2001, 55(5/6):401.
- [12] 周琳宁. 有机硅聚合物导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 44.
- [13] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 744