

溶胶 - 凝胶法制备的 ZrO_2 涂层对低碳钢腐蚀的防护

李海滨 梁开明 梅乐夫 顾守仁

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘要 采用溶胶 - 凝胶法在基板上涂覆了 ZrO_2 涂层. 通过 XRD 和 SEM 研究了热处理温度对涂层相结构和形貌的影响, 采用动电位极化曲线评估了涂覆样品的电化学腐蚀行为, 并与原始样进行了比较. 结果显示, 800 和 400 热处理的涂层有好的耐腐蚀性能, 并分别提高低碳钢基板的寿命 6.3 和 2.4 倍; 相反, 600 热处理的涂层, 对基板没有腐蚀防护作用.

关键词 ZrO_2 溶胶 - 凝胶涂层 腐蚀防护 低碳钢

中图分类号 174.21 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)02-0092-03

CORROSION PROTECTION OF MILD STEEL BY SOL - GEL ZIRCONIA COATINGS

LI Haibin, LIANG Kaiming, MEI Lefu, GU Shouren

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

ABSTRACT Zirconia coatings were deposited on mild steel by sol - gel method. The temperature dependence on phase structure and morphology of coatings were investigated by X - ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The electrochemical corrosion of mild steel was evaluated through potentiodynamic polarization curves without and with zirconia coatings. The results show that the coatings heat - treated at 800 and 400 for 1h have good corrosion resistance, and increase the life time of the mild steel by a factor of 6.3 and 2.4, respectively. In contrast, the coating obtained at 600 have no positive effect on the corrosion resistance of the substrate.

KEY WORDS zirconia, sol - gel coatings, corrosion protection, mild steel

在腐蚀性环境中金属的保护是溶胶 - 凝胶涂层技术最有潜力应用之一. 最近, 为防止化学腐蚀和氧化, 采用溶胶 - 凝胶工艺在金属基体上涂覆了 ZrO_2 , SiO_2 , 和 $CeO_2 - TiO_2$ 等涂层^[1~3]. 比较发现, 在这些涂层中 ZrO_2 有一定的优势. 因为 ZrO_2 具有与许多金属基体相近的高的热膨胀系数, 能够降低热应力引起的涂层开裂, 形成对金属的有效防护. 而且, ZrO_2 涂层还有化学稳定性好、硬度高等优异特性. 目前, 有关 ZrO_2 涂层的研究主要集中于不锈钢表面^[1,4~6]; 相反, 对于工程上广泛应用的非常容易腐蚀和氧化的低碳钢研究涉及很少.

本文选择低碳钢为研究对象. 通过溶胶 - 凝胶方法在低碳钢表面涂覆了 ZrO_2 涂层, 并对在酸性腐

蚀性介质中 ZrO_2 涂层对低碳钢基板的防护作用进行了研究.

1 实验方法

采用正丙醇锆 ($Zr(OC_3H_7)_4$) 为初始原料, 正丙醇 (C_3H_7OH) 为溶剂, 乙酰丙酮 ($CH_3COCH_2COCH_3$) 为稳定剂, 合成前驱溶液. 将正丙醇锆稀释于正丙醇中, 得到正丙醇锆溶液, 加入乙酰丙酮和用正丙醇稀释的去离子水, 在室温搅拌 3 h, 获得透明澄清的溶胶. 正丙醇锆、正丙醇、去离子水、乙酰丙酮的摩尔比为 1 2 2 60.

使用的低碳钢板是规格为 30 mm × 15 mm × 1 mm 的 A3 钢板, 表面用 400# ~ 800# 水砂纸打磨, 并用粒度为 0.5 μm 金刚石抛光膏抛光, 然后在丙酮、去离子水中超声清洗. 将基板置于制备好的溶胶中, 以 10 cm/min 的速度提拉基板, 进行涂覆. 室

收到初稿: 2000-12-15; 收到修改稿: 2001-03-02

作者简介: 李海滨, 男, 1967 年生, 博士生

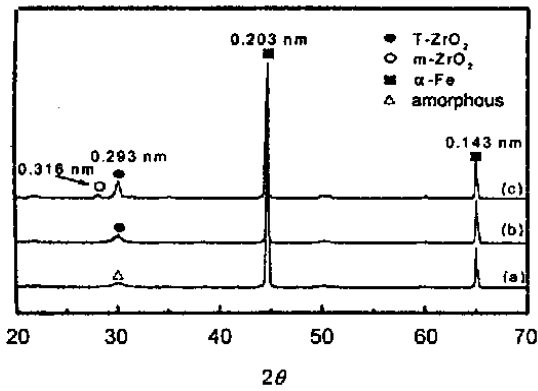


Fig.1 XRD pattern of zirconia coatings on mild steel heated to various temperatures for 1h
(a) 400 ;(b) 600 ;(c) 800

温、大气下干燥 15 min 后,在空气中以 5 /min 的升温速度至 600 ~ 1000 ,保温 1 h 进行热处理.重复前面的涂覆、热处理工艺,可以涂覆厚膜.

X- ray 衍射仪 (XRD) 测定低碳钢基板上 ZrO_2 涂层的晶体结构.用型号为 CMS - 950 的扫描电镜 (SEM) 观察涂层的表面形貌.

电化学测试的试样镶嵌在环氧树脂中,试样暴露表面积 1 cm^2 ,干燥.采用美国 Solartron 公司的电

化学综合测试仪 (Solartron SF1297) 在 1 mol/L HCl 溶液中进行电化学测试.饱和甘汞电极作为参比电极,辅助电极为 Pt 片.动电位极化曲线测量的扫描速率为 1 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 ZrO_2 涂层结构

在不同热处理温度下涂覆于低碳钢板的 ZrO_2 涂层的 XRD 曲线见图 1.图 1a 显示,400 热处理的样品有 3 个衍射峰,具有 0.203 和 0.143 nm 晶面间距的两个清晰的衍射峰属于基体的 α -Fe 相;非常弱的衍射峰对应的是 ZrO_2 涂层的非晶结构.600

热处理后, α -Fe 相的峰强没有变化,但对应图 1a 的非晶峰位置的衍射峰变得尖锐,表明非晶涂层已析出亚稳的 t - ZrO_2 ($d=0.293$ nm) 结晶相.升温至 800 进行热处理时,除了已有的 3 个衍射峰外,出现了 m - ZrO_2 ($d=0.316$ nm) 的附加衍射峰,说明此时低碳钢基板上的 ZrO_2 涂层由 t - ZrO_2 和 m - ZrO_2 结晶相组成.

2.2 ZrO_2 涂层表面形貌

图 2 是低碳钢基板上 ZrO_2 涂层的 SEM 形貌像.由图 2a 可以看出,涂层不致密,没有裂纹.由

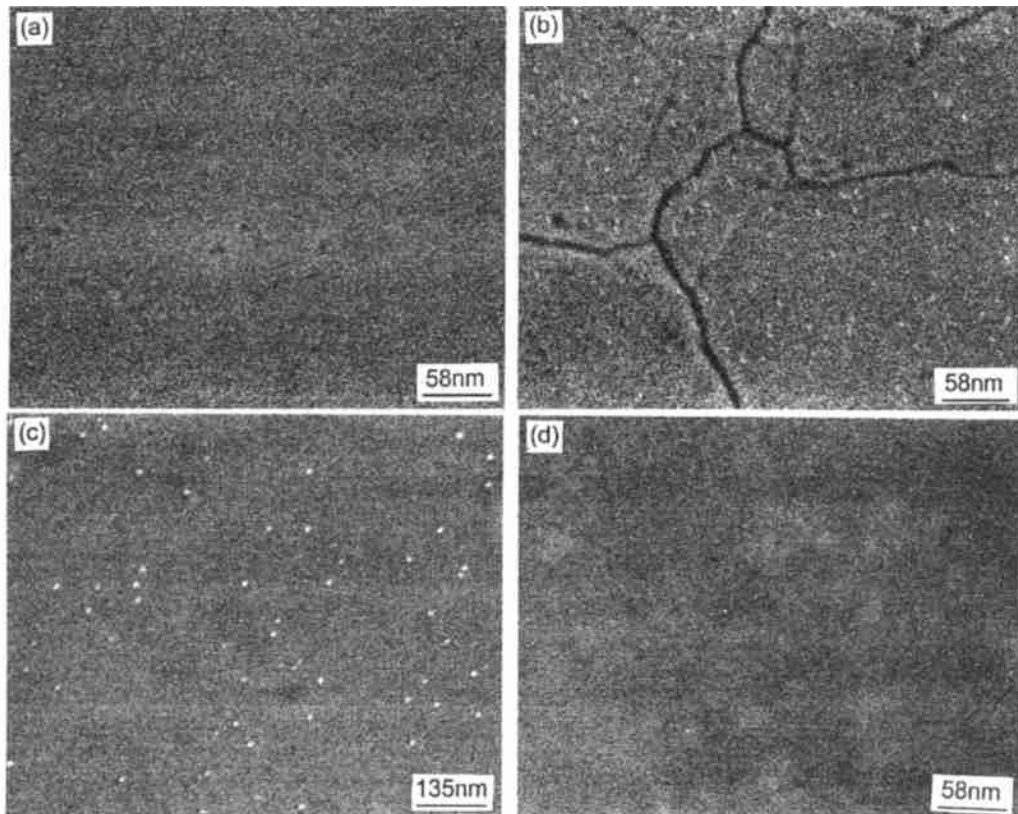


Fig.2 SEM micrographs of mild steel with zirconia heat - treated in an argon atmosphere at
(a) 400 ,(b) 600 ,(c) 600 and (d) 800 for 1 h

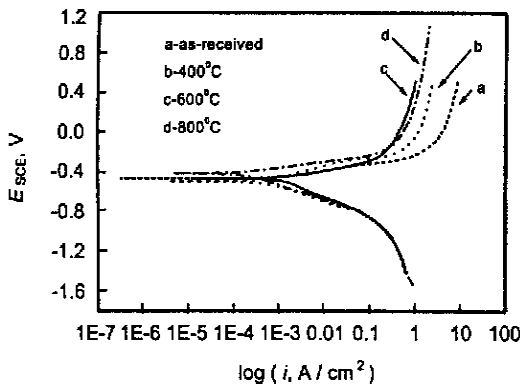


Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves recorded at 1 mV/s in deaerated 1 mol/L HCl aqueous solutions on mild steel. a, as-received; b, c and d, heat-treated at 400, 600 and 800 °C for 1 h in an argon atmosphere.

Table 1 Effect of heat treatment of coating on electrochemical corrosion parameters obtained from polarization curves (Figure 3)

Heat treatment Temperature, °C	$-E_{\text{corr}}$, mV	R_p , cm^2	CR, mpy
As received	460	40	276
400	420	82	115
600	475	42	270
800	498	299	44

E_{corr} : corrosion potential, R_p : polarization resistance, CR: corrosion rate.

于正丙醇锆分解温度是 450 [7], 所以 400 °C 热处理的 ZrO_2 涂层中还含有有机成分, 某种程度上使涂层具有一定的弹性, 从而能够降低涂层中内应力, 并避免形成裂纹. 600 °C 热处理时, 涂层中出现许多贯穿的裂纹(图 2b), 由于在 600 °C 有机成分已完全分解挥发, ZrO_2 涂层与低碳钢基板热膨胀系数的差异会在涂层中引起较大内应力 ($\alpha_{\text{ZrO}_2} = 12 \times 10^{-6}/\text{°C}$, $\alpha_{\text{Mild steel}} = 16 \times 10^{-6}/\text{°C}$), 最终导致形成裂纹. 图 2c 是图 2b 的放大像, 涂层中的许多微孔是有机化合物挥发后, 热处理温度较低无法愈合而形成的. 当热处理温度达到 800 °C (图 2d), 涂层表面没有任何裂纹, 但有一些浮凸. 这是 $t\text{-ZrO}_2$ 与 $m\text{-ZrO}_2$ 相变时体积膨胀造成的 ($\Delta V_{t\text{-ZrO}_2} = 6.10 \text{ g/cm}^3$, $\Delta V_{m\text{-ZrO}_2} = 5.56 \text{ g/cm}^3$), 而且由于致密化温度较高, 使涂层非常致密且有较高强度, 足以克服热膨胀系数不匹配而产生的内应力, 保证涂层中不会出现裂纹.

2.3 极化曲线测试

原始和涂覆 ZrO_2 涂层样品的电化学极化曲线

如图 3 所示, 相关的电化学参数集中于表 1. 在 600 °C 热处理的涂覆样品的腐蚀速率与原始样相近, 涂层对基板没有任何保护效果, 由 SEM 结果, 可以推测涂层中的许多裂纹和微孔能够成为 HCl 溶液渗透进入涂层中的通道, 导致基板容易受到攻击. 但是, 在 800 °C 热处理的涂覆样品的耐腐蚀性能与原始基板相比能够提高 6.3 倍. 这表明致密的 ZrO_2 涂层对低碳钢有很好的保护作用. 400 °C 热处理样品的耐腐蚀性能提高 2.3 倍, 表明较低温度热处理、没有裂纹的均匀涂层也有较好的保护效果. 曲线 a、c 和 d 的塔菲尔曲线斜率基本相等, 意味着腐蚀反应机理没变化, 即 ZrO_2 涂层是通过缩小基体的暴露面积并作为腐蚀离子通过的障碍层起作用的. 曲线 b 的塔菲尔曲线斜率与曲线 a、c 和 d 均不同, 并且超过后者, 显示出极化曲线阳极分支的反应机理发生了变化. 这是由于 400 °C 热处理时, ZrO_2 涂层中还含有一些有机成分, 能够阻止电解质中的离子朝向金属基板运动, 这与添加缓蚀剂到溶液中的效果相似. 在加入缓蚀剂的溶液中, 缓蚀剂吸附于金属阳极, 阻止阳极的溶解, 并提高塔菲尔曲线的斜率[8].

3 结论

1 400 °C 热处理, 由于含有有机成分的 ZrO_2 涂层某种程度上是弹性的, 所以涂层中没有裂纹; 在 600 °C 热处理的涂层, 存在许多热应力引起的贯穿裂纹和气孔; 而 800 °C 热处理, 涂层表面出现浮凸, 但没有裂纹.

2 在 800 °C 和 400 °C 热处理没有裂纹的 ZrO_2 涂层能够提高低碳钢基板的耐腐蚀能力分别达到 6.3 和 2.4 倍; 相反, 600 °C 热处理的涂层在基板的腐蚀保护上没有作用.

参考文献:

- [1] Izumi K, Murakami M, Deguchi T, et al. J. Am. Ceram. Soc., 1989, 72(8):1465
- [2] Kato K. J. Mater. Sci., 1993, 28:4033
- [3] Nazeri A, Trzaskoma P P, Bauer D, et al. J. Sol - Gel Sci. & Tech., 1997, 10:317
- [4] Atik M, Kha C R, Delimaneto P, et al. J. Mater. Sci. Lett., 1995, 14:178
- [5] Shane M, Mecartney M L. J. Mater. Sci., 1990, 25:1537
- [6] Dimaggio R, Fedrizzi L, Rossi S, et al. Thin Solid Films, 1996, 286:127
- [7] Srivasta A, Dongare M. Mater. Lett., 1987, 3:111.
- [8] Fontana M G, Staehle R W. Advances in Corrosion Science and Technology (1), Plenum, 1970:147