

文章编号:1673-9981(2021)01-0027-07

涂料稀释对碳钢表面金属铝涂层性能的影响研究

张 政, 沈少波*, 顾金朗, 李 娜, 陈元园

北京科技大学, 冶金与生态工程学院, 北京 100083



摘 要:为模拟工业生产制备铝浆过程中可能出现的误差,对原始底层和顶层铝浆涂料用水进行了稀释实验,希望得到不破坏涂层防腐性能前提下允许稀释的最大加水量。研究的原始底层铝浆涂料加水量分别为 10%, 30% 和 50%, 研究的原始顶层铝浆涂料加水量分别为 10%, 20% 和 30%。研究结果表明,原始底层和顶层铝浆涂料水稀释量不超过铝浆质量的 10% 时,涂层的防腐性能不会明显降低。浸泡模拟海水过程中,无论是底部还是顶部涂料稀释,只要试样厚度不随时间明显减小,涂层都能对钢基体起好的保护作用,使之不被模拟海水腐蚀。电化学极化曲线研究发现,底部和顶部涂层抗模拟海水腐蚀效率分别为 88% 和 98%, 顶部铝粉涂层对碳钢基体防模拟海水腐蚀作用比底部铝粉涂层更好。XRD 分析表明,底部和顶部涂层都由金属铝组成,没有氧化铝。

关键词:金属铝涂层; 涂料水稀释; 耐腐蚀能力; 电化学极化

中图分类号: TG174

文献标识码: A

引文格式:张政, 沈少波, 顾金朗, 等. 涂料稀释对碳钢表面金属铝涂层性能的影响研究[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(1): 27-33.

ZHANG Zheng, SHEN Shaobo, GU Jinlang, et al. Study on the effect of paint dilution on the performance of metallic aluminum coating on carbon steel surface[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(1): 27-33.

目前钢铁表面防腐保护主要是热镀锌和热镀铝,其中热镀铝涂层在耐高温氧化性能和抗氯离子、硫化物、氮氧化物高温腐蚀性能和耐磨性能上优于热镀锌涂层^[1-3]。热镀铝工艺可分为 Sendzimir 法和熔剂法^[4]。生产热镀铝板时先要将冷轧钢板在 1100℃ 左右非氧化气氛中处理,以去除冷轧钢板上油污,然后将钢板置于 850℃ 氢气加氮气的还原气氛中处理,以去除钢板表面氧化铁。然后将钢板置于 750℃ 铝液中热镀,之后在氢气气氛中冷却。整个热镀铝生产过程对设备要求高、工艺复杂,这使得热镀铝板在国际上只有美国等少数国家才能生产,我国基本上没有大规模生产厂家^[5-6],而且这个过程能耗大、

生产成本较高。此外,无论是镀铝板带还是镀锌板带的连续大生产,它们所用冷轧钢的厚度都不超过 0.8 mm,这就限制了热镀技术在厚钢板上的应用^[7]。室温下在钢板表面制备铝涂层,涂层粘接强度为 12 MPa 左右^[8],而一般环氧树脂防锈由漆在钢板上粘接强度为 4~6 MPa^[9]。考虑实际工业生产中配制铝浆涂料会存在一定误差,因此对按标准制好的铝浆进行稀释实验,探究在不破坏其防腐性能的前提下,所能稀释的最大程度,使用 3.5% 的 NaCl 溶液进行全浸泡实验,使用电化学极化曲线测试评价单、双层涂层样品的耐腐蚀性能, XRD 分析涂层表面物相。

收稿日期:2020-11-09

作者简介:张政(1994-),男,河北邢台市人,硕士研究生,主要研究方向为腐蚀与防护, zzheng031966@163.com

通讯作者:沈少波(1964-),男,教授,主要研究方向为稀贵金属湿法冶金、钢铁材料防锈和除锈研究、冶金材料物理化学, shaoboshen@metall.ustb.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验材料

Q235 钢,其成分列于表 1. 球形铝粉和片状铝粉,北京绿时顺风科技有限公司生产;没有气味的水溶性的有机硅溶液,北京绿时顺风科技有限公司生产;模拟海水,NaCl 质量分数为 3.5%的水溶液.

表 1 实验用 Q235 钢试样元素含量
Table 1 The element content of the Q235 steel sample used in this experiment

元素	C	Si	Mn	S	P	Fe
含量 w %	0.13	0.17	0.41	0.04	0.02	余量

首先称取 12 g 球形铝粉和 4.6 g 片状铝粉,将其混合后加入 13 g 配好的水性硅溶胶基液中制得的原始底部涂层用的铝浆涂料,简称原始底部涂料.将原始底部涂料装入高压喷枪的盛料小罐中,用喷枪喷涂在已经预处理好 Q235 钢片试样表面,然后将试样放进干燥箱中在 80 ℃下干燥 6 h,得到干燥的铝粉涂层试样,也称原始底部涂层.这是一个原始单涂层试样.

称取 16 g 片状铝粉加入 20 g 硅溶胶基液中,制得原始顶部涂层用铝浆涂料,简称原始顶部涂料.用类似上述方法将原始顶部涂料喷涂在干燥的原始底部涂层表面,将试样放进干燥箱中在 80 ℃下干燥 6 h 后得到干燥的原始顶部涂层.最终获得原始双涂层试样.

1.3 铝浆涂料稀释

1.3.1 原始底部涂料稀释

称取三份 20 g 原始底部铝浆涂料,依次加入相当于原始底部涂料质量的 10%(2 g),30%(6 g)和 50%(10 g)的水并搅拌混合均匀.然后分别喷涂在三块预处理好的 Q235 钢片试样表面,再将试样放进干燥箱中,在 80 ℃下干燥 6 h 后制成三个不同底部涂层.最后在它们表面喷涂原始顶部涂料,制成原始顶部涂层.

1.3.2 原始顶部涂料稀释

称取三份 20 g 原始底部铝浆涂料,分别喷涂在三块预处理好的 Q235 钢片试样表面,将试样放进干燥箱中 80 ℃下干燥 6 h,制成三个相同底部涂层.称取 3 份 20 g 原始顶部铝浆涂料,依次加入相当于

1.2 原始金属铝涂层制备

通过线切割机械加工得到 20 mm×20 mm、厚度 3 mm 的普碳钢 Q235 方形钢片.对基体进行预处理,用碳化硅砂纸打磨抛光试样基体,除去试样表面油膜污渍锈迹,用去离子水和无水乙醇清洗掉试样表面的铁屑及灰尘,吹风机冷风干燥后将其置于密封的试样袋保存好备用.

原始顶部涂料质量 10%(2 g),20%(4 g)水和 30%(6 g)的水并搅拌混合均匀,分别喷涂在上述三块相同底部涂层试样表面,将试样放进干燥箱中,80 ℃下干燥 6 h 后制成三个不同顶部涂层.

1.4 模拟海水腐蚀测试

检测涂层的耐海水腐蚀性能,根据 GB/T 10834-2008 标准中船舶漆耐盐水性测定方法,采用质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液进行模拟海水对涂层试样进行全浸泡实验,测试涂层抗腐蚀能力.将有涂层的 Q235 试样放入透明的塑料圆盘中,倒入配好的 NaCl 溶液,使得溶液完全淹没涂层试样,盖上透明的塑料圆盘盖子,防止水分蒸发和脏污灰尘进入而干扰试验.每隔一定时间拍下试样的照片,取出干燥后称量并记录质量.

通过公式,计算试样在浸泡过程中由腐蚀引起的样品厚度的损失.

$$d_t = 10^4 \cdot \frac{W_t - W_0}{\rho \cdot S}.$$

(1)

式(1)中: W_0 和 W_t 分别为试样经 t 时间腐蚀前后的质量,g; ρ 为 Q235 钢的密度,7.86 g/cm³;S 为试样表面积,cm².

1.5 电化学腐蚀测试

采用塔菲尔极化曲线测试(Tafel)测试无涂层样品、原始单涂层样品及原始双涂层样品,在 3.5%的 NaCl 溶液中的抗腐蚀能力.首先将三块相同的普碳钢 Q235 方形钢片试样打磨抛光,一端焊接铜线,另一个端暴露在空气中,放在塑料模具的底部,用塑料薄膜密封.将液体冷镶料倒入塑料模具中,静

置 12 h 后模具内液体凝固. 在其中两块没有铜线的端面分别制备原始单涂层和原始双涂层样品,得到了无涂层样品、原始单涂层样品和原始双涂层样品的三种工作电极. 使用 CHI660E (Chinstruments Co., Ltd., 中国上海)电化学工作站,采用三电极结构,其饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极. 根据 Tafel 极化曲线,可测得无涂层和有涂层试样的腐蚀电流密度,假设它们分别为 I_0 和 I ,则有涂层的试样电化学保护效率 η 可由下式计算:

$$\eta = \frac{I_0 - I}{I_0}.$$

(2)

1.6 XRD 表征

用 X-射线衍射(XRD)表征涂层的样品表面,所用 XRD 仪为 PW3040-X'Pert Pro,荷兰 Panalytical

公司.

2 结果与分析

2.1 底层铝浆稀释对铝粉涂层耐腐蚀性影响

图 1 为在室温下 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 30 天试样的照片. 从图 1 可见:在底层铝浆涂料稀释试验中,稀释量为加水 10% 的试样和没有稀释的试样,在 3.5% 的 NaCl 溶液中室温下浸泡 30 天均没有生锈(图 1(a)和图 1(b));稀释量为加水 30% 的试样,浸泡 12 天后就开始出现少量锈迹(图 1(c));稀释量为加水 50% 的试样,6 天后就有少量锈迹开始出现(图 1(d)).

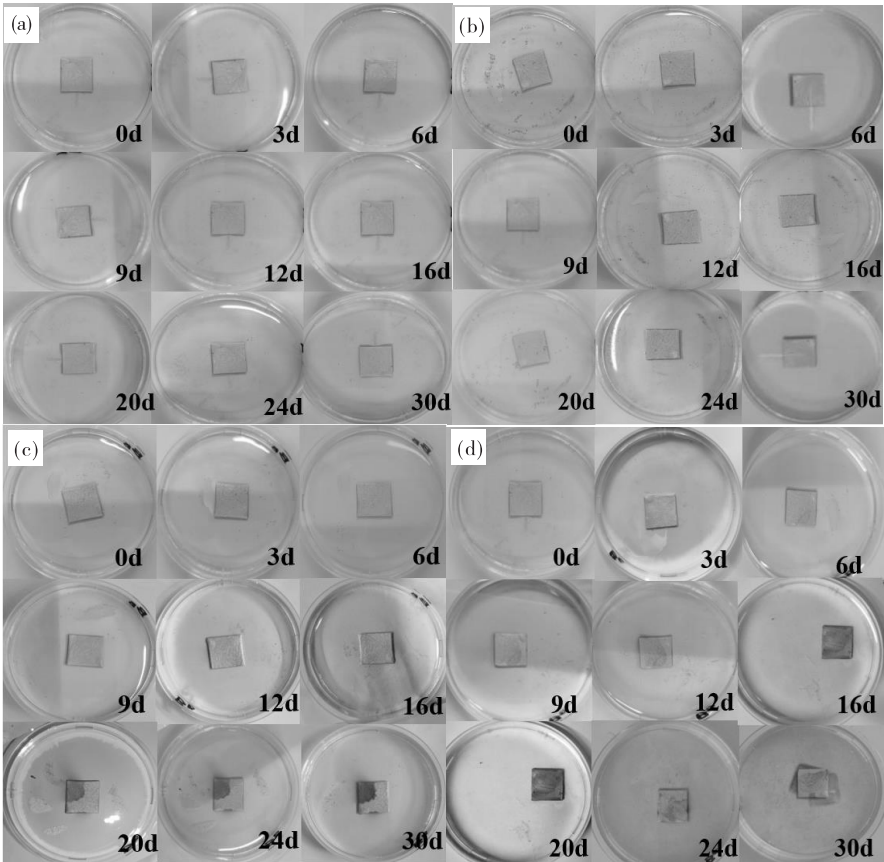


图 1 在室温下 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 30 天照片
(a)原始底层样品;(b)底层涂料加 10%水的涂层样品;(c)底层涂料加 30%水的涂层样品;(d)底层涂料加 50%水的涂层样品

Fig. 1 Soaked in 3.5wt% NaCl solution at room temperature for 30 days
(a) original primer sample; (b) primer paint plus 10wt% water coating sample; (c) primer paint plus 30wt% water coating sample ; (d) primer paint plus 50wt% water coating sample

图 2 为涂层样品厚度及腐蚀速率随腐蚀时间的变化。从图 2(a)可见,原始底层试样在浸泡前 100 h 厚度随时间增加速度较快,100 h 后厚度增加到 4 μm ,随后试样厚度随时间增加缓慢,720 h(30 天)时厚度增加到 5.9 μm 。从图 2(b)可见:原始底层试样厚度增加速率在 24 h 时最大为 628 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度增加速率随时间快速降低,在 120 h 后降到 102 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度增加速率随时间缓慢降低,在 720 h 后趋近于零。

稀释量为加水 10% 的试样,前 100 h 厚度随时间增加速度较快,100 h 后厚度增加到 2.5 μm ,随后试样厚度随时间增加缓慢,720 h 后厚度增加到 3.4 μm (图 2(a));稀释量为加水 10% 的试样厚度增加速率在 24 h 最大为 311 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度增加速率随时间快速降低,在 120 h 后降到 69 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度增加速率随时间缓慢降低,在 720 h

后趋近于零 (图 2(b))。稀释量为加水 30% 的试样,前 100 h 厚度随时间减少速度较快,100 h 后厚度减少了 1.9 μm ,随后试样厚度随时间减少缓慢,720 h 后厚度减少了到 3.5 μm (图 2(a));稀释量为加水 30% 的试样厚度减少速率在 24 h 最大为 269 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度减少速率随时间快速降低,在 120 h 后降到 75 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度减少速率随时间缓慢降低,720 h 后趋近于零 (图 2(b))。稀释量为加水 50% 的试样,前 140 h 厚度随时间减少速度较快,140 h 后厚度减少了 3.8 μm ,随后试样厚度随时间减少缓慢,720 h 后厚度减少了 5.6 μm (图 2(a));稀释量为加水 50% 的试样,厚度减少速率在 24 h 最大为 489 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度减少速率随时间快速降低,在 140 h 后降到 113 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度减少速率随时间缓慢降低,720 h 后趋近于零 (图 2(b))。

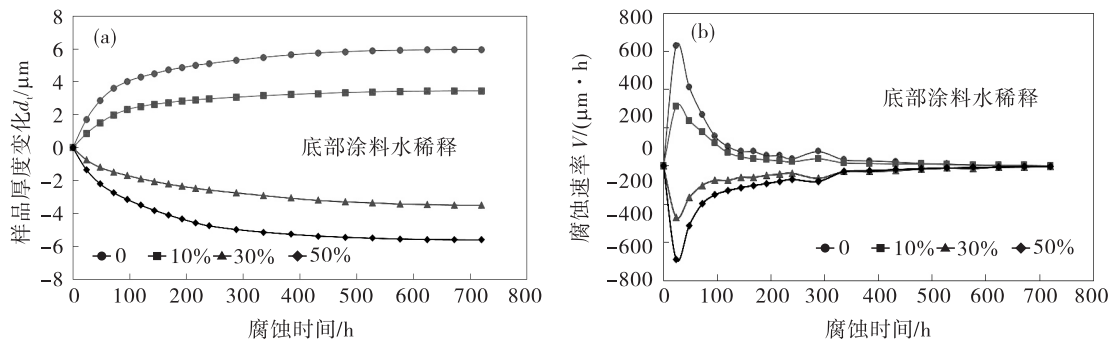


图 2 涂层样品厚度(a)及腐蚀速率(b)随腐蚀时间的变化

Fig. 2 Variation of coating sample thickness (a) and corrosion rate (b) with corrosion time

2.2 顶层铝浆稀释对铝粉涂层耐腐蚀性影响

图 3 室温下在 3.5% 的 NaCl 溶液中涂层样品浸泡 30 天照片。从图 3 可见:顶层涂层铝浆稀释试验中,稀释量为加水 10% 的试样和没有稀释的试样,在 3.5% 的 NaCl 溶液中室温浸泡 30 天都没有生锈(图 3(a)~ 图 3(b));稀释量为加水 20% 的试样,9 天后就开始出现少量锈迹(图 3(c)),而稀释量为加水 30% 的试样,3 天后就有少量锈迹开始出现(图 3(d))。

图 4 为涂层样品厚度及腐蚀速率随腐蚀时间的变化。从图 4 可见:原始顶层试样,在浸泡前 100 h 厚度随时间增加速度较快,100 h 后厚度增加到 4 μm ,随后试样厚度随时间增加缓慢,720 h(30 天)后厚度增加到 5.9 μm (图 4(a));原始顶层试样厚

度增加速率在 24 h 时最大为 628 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度增加速率随时间快速降低,在 120 h 后降到 102 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度增加速率随时间缓慢降低,在 720 h 后趋近于零 (图 4(b))。

稀释量为加水 10% 的试样厚度随时间变化速度缓慢,720 h 后厚度仅减少了 0.7 μm (图 4(a));稀释量为加水 10% 的试样厚度减小速率在 24 h 最大为 53 $\mu\text{m}/\text{天}$,随后试样厚度增加速率随时间快速降低,在 120 h 后降到 16 $\mu\text{m}/\text{天}$,之后试样厚度增加速率随时间缓慢降低,在 720 h 后趋近于零 (图 4(b))。稀释量为加水 20% 的试样前 100 h 厚度随时间减少速度较快,100 h 后厚度减少了 1.6 μm ,随后试样厚度随时间减少缓慢,720 h 后厚度减少了 3 μm (图 4(a));稀释量为加水 20% 的试样厚度减少

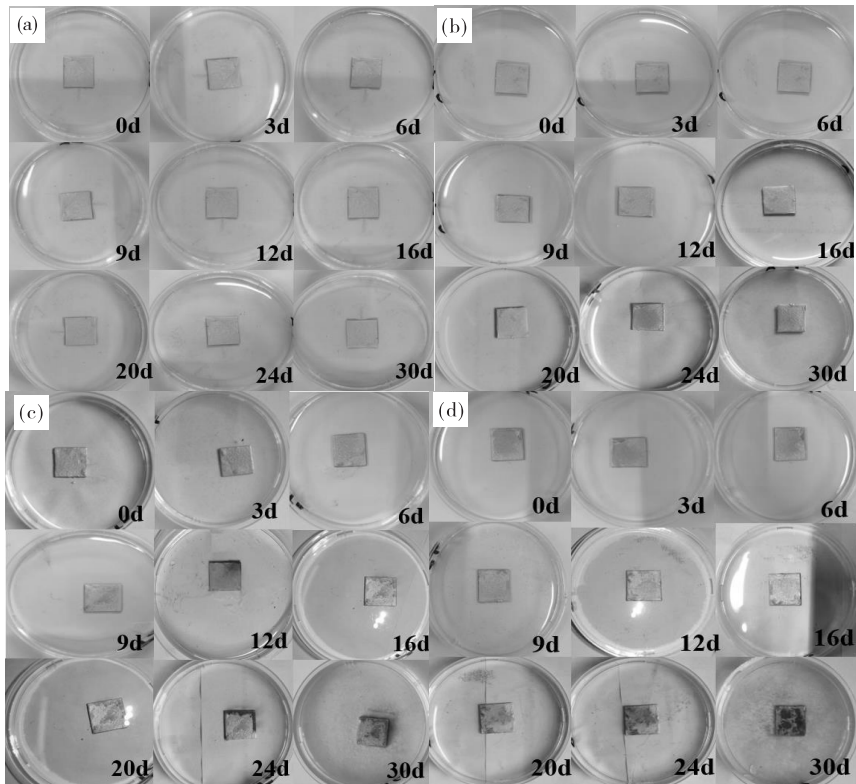


图 3 室温下在 3.5% 的 NaCl 溶液中涂层样品浸泡 30 天照片

(a) 原始顶层样品; (b) 顶层涂料加 10% 的水; (c) 顶层涂料加 20% 的水; (d) 顶层涂料加 30% 的水

Fig. 3 Photograph of coating samples soaked in 3.5wt% NaCl solution at room temperature for 30 days

(a) original top layer sample; (b) top layer paint plus 10wt% water coating sample; (c) top layer paint plus 20wt% water coating sample; (d) top layer paint plus 30wt% water coating sample

速率在 24 h 最大为 236 $\mu\text{m}/\text{天}$, 随后试样厚度减少速率随时间快速降低, 在 120 h 后降至 64 $\mu\text{m}/\text{天}$, 随后试样厚度减少速率随时间缓慢降低, 720 h 后趋近于零 (图 4(b)). 稀释量为加水 30% 的试样, 前 140 h 厚度随时间减少速度较快, 140 h 后厚度减少了 3.5 μm , 随后试样厚度随时间减少缓慢, 720 h 后

厚度减少了到 6 μm (图 4(a)); 稀释量为加水 30% 的试样厚度减少速率在 24 h 最大为 467 $\mu\text{m}/\text{天}$, 随后试样厚度减少速率随时间快速降低, 在 140 h 后降到 102 $\mu\text{m}/\text{天}$, 随后试样厚度减少速率随时间缓慢降低, 720 h 后趋近于零 (图 4(b)).

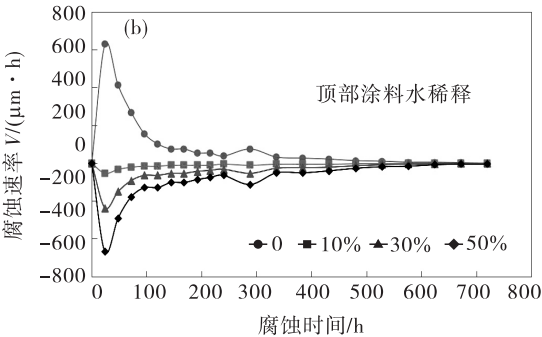
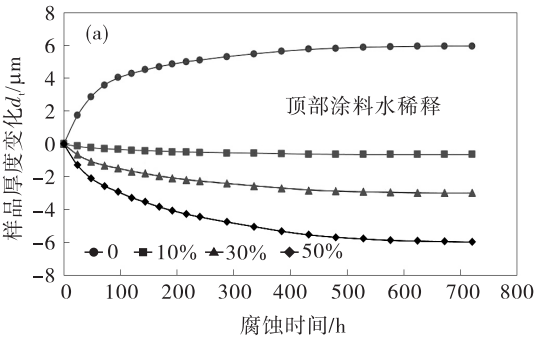


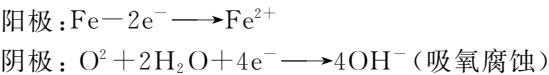
图 4 涂层样品厚度(a)及腐蚀速率(b)随腐蚀时间的变化

Fig. 4 Variation of coating sample thickness (a) and corrosion rate (b) with corrosion time

无论是底部涂料稀释还是顶部涂料稀释情况, 只要试样厚度不随时间明显减小, 涂层都能对钢基

体起好的保护作用, 使之不被模拟海水腐蚀. 底层涂层填料由片状铝粉和球形铝粉组成, 球

形铝粉起到骨架支撑抗摩擦的作用,片状铝可以封堵球形铝粉之间的空隙,而顶层涂层仅有片状铝组成,在原来底层涂层基础上再涂覆后,会使涂层的屏蔽作用更加有效,涂层更加严实致密.未稀释的铝浆涂料和稀释 10% 的铝浆涂料样品,在干燥箱干燥后浸泡在溶液中,可能因为涂层中的硅酸盐分子与铝粉之间呈网状结构,会吸水导致增厚厚度增加,当吸水量饱和后样品厚度变化和腐蚀速率趋向于零,稳定不再变化.而当铝浆稀释量超 10% 时,由于铝浆中含水量太多,铝浆涂料变稀,可能使得浆料中铝粉颗粒之间太过分散,这样加水量过多的铝浆涂料涂覆在钢铁基体表面,涂层变得不致密,无法有效地对金属基体起到屏蔽保护的作用,防腐蚀效果降低.所以在进行 3.5% 的 NaCl 溶液全浸泡实验时,盐水中的 NaCl 电解质离子透过涂层间隙渗透接触到金属基体而形成闭合回路,组成了一个原电池而发生电化学反应,通过电子转移使得较活泼的钢铁失去电子而被氧化腐蚀,发生如下反应:



因为实验中的电化学反应是在 $\text{pH}>4$ 的接近中性盐水中发生的,所以发生的为吸氧腐蚀反应.

2.3 涂层性能电化学表征

在测量 Tafel 曲线前,首先将待测试样工作电极在 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 30 min 后再开始测试,图 5 为无涂层和有涂层试样在 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线.在电化学极化测试中,不同涂层样品的电化学腐蚀参数列于表 2.

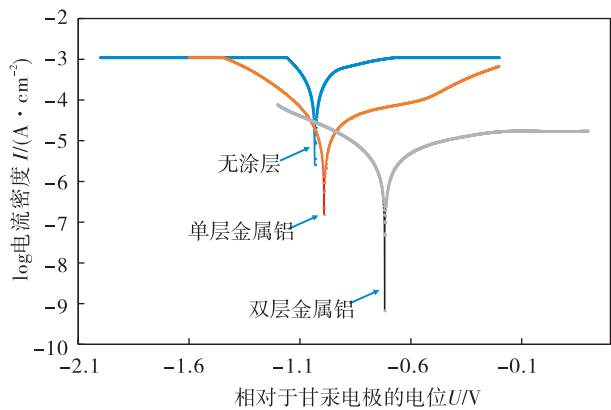


图 5 无涂层和有涂层试样在 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of uncoated and coated sample in 3.5% NaCl solution

根据图 5 和表 2 可知,无涂层、单层涂层和双层涂层试样相对于甘汞电极腐蚀电位分别为 -1.029 ,

表 2 试样的电化学腐蚀参数

Table 2 Electrochemical corrosion parameters of different coating samples

样品	腐蚀电流 $I/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	腐蚀电位 U/V	保护效率 $\eta/\%$
无涂层	292	-1.029	
单层涂层	35	-0.988	88
双层涂层	5	-0.717	98

-0.988 和 -0.717 V. 这表明,有涂层的试样电极电位比无涂层试样要正,有涂层的试样较不容易失去电子,因此不容易被腐蚀.无涂层、单层涂层和双层涂层试样的腐蚀电流密度分别为 $292, 35$ 和 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$,计算得到单层涂层及双层涂层保护效率分别为 88% 和 98% .从保护效率看,双层涂层比单层涂层好许多,这说明由片状金属铝粉组成的顶部涂层比由球形铝粉和片状铝粉组成的低部涂层更加致密,所以双层涂层试样防腐效果更好,而且电位至 -0.6 V(vs SCE) 附近时,双层涂层样品腐蚀电流密度基本保持不变,说明涂层可能出现了一层耐腐蚀的钝化膜,呈现出稳定的钝化区,防腐效果较好.因此,研究的涂层都是双层涂层.

2.4 涂层 XRD 表征

对原始单和双涂层试样及在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 通空气的马弗炉中加热 30 h 的底部单层涂层试样表面物相做了 XRD 分析.结果表明,单层和双层涂层试样表面只有金属铝(图 6),只有当双层涂层试样放至马弗炉中 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 30 h 后,有少量氧化生成的 Al_2O_3 .说明,底部和顶部涂层是由金属铝组成的,没有氧化铝.

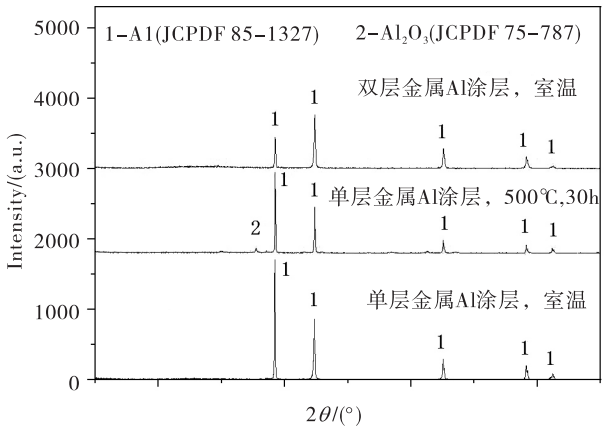


图 6 涂层试样 XRD 分析

Fig. 6 XRD analysis of coating samples

4 结 论

(1)室温制备的双层涂层,底层涂料水稀释量和顶层稀释量不超过铝浆质量的 10%时,双层涂层的防腐蚀性能不会明显降低。

(2)在浸泡模拟海水过程中,无论是底部还是顶部涂料稀释,只要试样厚度不随时间明显减小,涂层都能对钢基体起好的保护作用,使之不被模拟海水腐蚀。

(3)电化学极化曲线分析发现,底部和顶部涂层抗模拟海水腐蚀效率分别为 88%和 98%,顶部铝粉涂层对碳钢基体防模拟海水腐蚀作用比底部铝粉涂层更好。

(4)XRD 分析表明,底部和顶部涂层都是由金属铝组成,没有氧化铝。

参考文献:

[1] LIU HH, CHENG W J, WANG C J. The mechanism of oxide whisker growth and hot corrosion of hot-dipped Al-Si coated 430 stainless steels in air-NaCl(g) atmosphere [J]. Applied Surface, 2011, 257(24):10645-10652.

[2] 孙捷,万明攀. 热浸镀锌和热浸镀铝钢铁件的耐蚀性能比较及应用[J]. 现代机械, 2010(2):75-77.

[3] XUE Z, HAO X, HUANG Y, et al. Wear resistance and wear mechanism of a hot dip aluminized steel in sliding wear test[J]. Surface Review and Letters, 2015, 23(2):1550098.

[4] WU JJ, LI K, FAN Y Z. The formation process of transition layer of steel wire hot-dipped galfan by sendzimir process [J]. Advanced Materials Research, 2011, 383-390:3917-3921.

[5] 魏天斌. 国外热镀铝钢带的发展趋势[J]. 武钢技术, 1999(1):48-53.

[6] 李欣,李慧荣,马涛,等. 钢材表面热浸镀铝的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(8):19-22.

[7] 王畅畅. 钢材表面热浸镀铝技术研究进展[J]. 材料保护, 2016, 49(10):74-77.

[8] 侯全起,沈少波,方孝红,等. 氩气中 1000℃下热处理对碳钢 Q235 工件表面金属铝粉涂层性能影响[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(2):109-115.

[9] ZHAI Z, FENG L J. Effect of oxygen plasma treatment on bonding strength of epoxy coating on steel substrate [J]. Prog Org Coat, 2019(131):36-41.

Study on the effect of paint dilution on the performance of metallic aluminum coating on carbon steel surface

ZHANG Zheng, SHEN Shaobo, GU Jinlang, LI Na, CHEN Yuanyuan

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China

Abstract: In order to simulate the possible errors in the process of preparing aluminum slurry in industrial production, dilution experiments were carried out on the original bottom layer and the top layer of aluminum slurry coating with water, hoping to get the maximum amount of water that can be diluted without damaging the corrosion resistance of the coating. The water content of the original bottom layer aluminum slurry coating was 10%, 30% and 50%, respectively, and the water content of the original top layer aluminum slurry coating was 10%, 20% and 30%, respectively. The results show that the corrosion resistance of the coating will not be significantly decreased when the water dilution of the coating does not exceed 10% of the aluminum mass of the coating. During the immersion in simulated seawater, no matter the bottom or top coating is diluted, as long as the thickness of the sample does not decrease significantly with time, the coating can play a good role in protecting the steel matrix from corrosion by simulated sea water. Electrochemical polarization curves show that the corrosion resistance of bottom and top coatings is 88% and 98%, respectively. The corrosion resistance of top coating is better than that of bottom coating on carbon steel. XRD analysis shows that both the bottom and top coatings are composed of metallic aluminum without aluminum oxide.

Key words: Metallic aluminum coating; paint dilution; corrosion resistance; electrochemical polarization