

纳米 SiO₂ 含量对无铬 Zn-Al 涂层性能影响

杨 慧, 张潇华, 胡程程, 许珂欣
(山东石油化工学院, 山东 东营 257061)

摘要: 为获得表面形貌良好、耐腐蚀性能优异的无铬 Zn-Al 涂层, 向涂层中添加了 0~1.6% 纳米 SiO₂。用涂层测厚仪、表面粗糙度仪和显微硬度仪等设备对涂层的形貌、厚度、硬度、耐腐蚀性等进行表征, 以探究纳米 SiO₂ 含量对涂层性能的影响。结果表明: 无铬 Zn-Al 涂层中加入 0~1.6% 纳米 SiO₂ 后, 所制涂层呈银灰色, 表面光滑、致密、平整, 粗糙度维持在 1.0 μm 左右。随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 涂层厚度在 45~80 μm 范围内波动, 并呈下降趋势; 涂层硬度有了显著提高, 达到 123.08 HV; 涂层结合力良好, 均在 IOS-2 级以上; 纳米 SiO₂ 的添加可改善涂层的耐腐蚀性, 当添加量为 1.2% 时, 耐腐蚀性最优。

关键词: 无铬铝锌涂层; 纳米 SiO₂ 含量; 硬度; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)12-0007-04

Effect of Nano-SiO₂ Content on the Performance of Chromium-free Zn-Al Coatings

YANG Hui, ZHANG Xiao-hua, HU Cheng-cheng, XU Ke-xin

(Shandong Institute of Petroleum and Chemical Technology, Dongying 257061, Shandong, China)

Abstract: To obtain chromium-free Zn-Al coatings with good surface morphology and excellent corrosion resistance, 0~1.6% nano-SiO₂ was added to the coatings. The morphology, thickness, hardness, and corrosion resistance of the coatings were characterized using equipment such as coating thickness testers, surface roughness meters, and microhardness testers to investigate the effect of nano-SiO₂ content on the coating performance. The results show that when 0~1.6% nano-SiO₂ is added to chromium-free Zn-Al coatings, the coatings are silver-gray color, possessing a smooth, dense, and flat surface with a roughness around 1.0 μm. As the nano-SiO₂ contents increase, the coating thickness varies within the range of 45~80 μm, exhibiting a downward trend. Notably, the coating hardness is significantly enhanced, reaching a value of 123.08 HV. Additionally, the coatings have good adhesion, all of which are above IOS-2 level. Furthermore, the addition of nano SiO₂ can boost the corrosion resistance of coatings, and it is observed that the optimal corrosion resistance is achieved when the nano-SiO₂ addition is 1.2%.

Key words: chromium-free Zn-Al coatings; nano-SiO₂ content; hardness; corrosion resistance

0 引言

作为新型的防腐技术, 无铬达克罗涂层具有达克罗涂层的优异性能, 并能满足对环保的要求, 但其防腐

效果低于达克罗涂层, 硬度和耐蚀性与达克罗涂层相比也有不足^[1-2]。因此, 提高无铬达克罗涂层的耐蚀性和硬度具有重要的研究意义和应用前景。

针对无铬铝锌涂层的不足, 国内外学者开展了一系列研究, 通过向涂层中添加纳米颗粒来改善无铬铝锌涂层的耐腐蚀性能及硬度。乔静飞等^[3]向无铬铝锌涂层中添加少量的 Y₂O₃ 纳米颗粒, 来提升涂层的耐蚀性能。试验结果显示, Y₂O₃ 纳米颗粒可抑制电解质溶

收稿日期: 2024-04-22

基金项目: 大学生创业创新训练项目: 202313386063。

作者简介: 杨慧(2004—), 女, 本科在读, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。E-mail: 2178737163@qq.com。

液对涂层内部的渗透,从而减缓了腐蚀速率。李旭嘉等^[4]向无铬锌铝涂料中添加 0.1%至 0.9%的纳米 ZnO,以改善涂层的耐蚀性能。当纳米 ZnO 的添加量达到 0.5%时,涂层的阻抗模量高达 $1.37 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,能够有效抵抗电流通过,使涂层的自腐蚀电流密度降低至 $4.755 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。季利亚^[5]研究发现,添加 SiO_2 纳米微粒后,涂层耐腐蚀时间增加,同时其硬度提高了 8.2%。郑秋红等^[6]通过向达克罗涂液中添加纳米 SiO_2 颗粒,达克罗涂层的铅笔硬度提高了约 1 H,涂层的抗划伤性提高约 1 倍,增强了涂层的硬度。全飞^[7]选择将纳米 SiO_2 颗粒添加到无铬锌铝涂层,发现当加入的纳米 SiO_2 颗粒的量为 1%时,涂层硬度提高了 7.8%。蒋穹等^[8]的研究向无铬锌铝涂层中添加了纳米 ZnO,他们发现在涂层耐蚀性能不降低的前提下,纳米 ZnO 颗粒的添加使得涂层硬度从 132.8 $\text{HV}_{0.025}$ 提升至 175.0 $\text{HV}_{0.025}$,展现了优异的综合性能。蔡家斌等^[9]用石墨烯来提高无铬锌铝涂层的耐蚀性能,研究发现当石墨烯的含量为 0.12%时,涂层的腐蚀电流密度达到最低。

纳米 SiO_2 作为一种无定型白色粉末,以其无色无味、环境友好、密度低、粒径小、比表面积大等特性,是涂层改性常用的纳米颗粒。然而,纳米 SiO_2 表面丰富的羟基使其具有较高的亲水性,这可能导致在使用过程中出现团聚现象,影响涂层的整体性能^[10]。本文通过控制纳米 SiO_2 的添加量,以期得到性能更稳定、耐蚀性能更佳的无铬达克罗涂层^[11]。

1 试验部分

1.1 试验材料

Q235 片状试样,尺寸为 20 mm×30 mm×3 mm,不同粒度砂纸打磨试样表面,以调整其粗糙度,然后用无水乙醇清洗,最后用吹风机吹干清洗过的试样。

1.2 涂液原料

片状锌粉,片状铝粉,聚乙二醇-200,NP-10,钼酸钠,KH560,纳米 SiO_2 ,无水乙醇,氯化钠。

1.3 配置溶液

本试验由 I、II、III 三组分组成无铬达克罗涂液。准备 3 个烧杯分别编号为 1#、2# 和 3#。I 组分:向 1# 烧杯中加入一定量的锌粉、铝粉、聚乙二醇-200 和 NP-10,手动搅拌 1 h。II 组分:向 2# 烧杯中加入适量的 KH560 和钼酸钠,放到磁力搅拌机上搅拌 1 h。III 组分:向 3# 烧杯中加入所需质量分数的纳米 SiO_2 和一定量的去离子水(纳米 SiO_2 的含量分别为 0、0.4%、0.8%、1.2%、1.6%),放到磁力搅拌机上边搅拌边加入 NP-10,肉眼观察分散均匀后,放到超声波清洗机上分散 15 min。最后将 I、II 组分混合手动搅拌 1 h 后加入组分 III,将混合物置于磁力搅拌机上,持续搅拌 7 h,以

确保其充分混合和均匀分布,得到所需涂液。

1.4 工艺过程

将试样浸入制备好的溶液中进行涂覆,然后用自制的离心机甩干溶液以得到厚度均匀的涂层。然后放入 SX2-6-13 箱式电阻炉中,200 °C 下烘干 15 min,等待冷却后再次涂覆,将电阻炉温度升高至 260 °C,此温度下烧结固化 30 min,取出试样使其自然冷却至室温。

1.5 性能测试

参照《涂层附着力评级标准》评定涂层附着力等级;用显微硬度计 HV-1000 测试涂层硬度;评价涂层宏观形貌,参照《涂层外观评估评级标准》;对涂层进行耐腐蚀性测试,参照 JB/T 6073—1992《金属覆盖层实验室全浸腐蚀试验》。

2 结果与讨论

2.1 不同纳米 SiO_2 添加量对涂层宏观形貌影响

图 1 为不同纳米 SiO_2 添加量下涂层的宏观形貌。由图 1 可知:添加 0~1.6% 纳米 SiO_2 所制涂层表面呈现银灰色金属光泽,表面光滑、平整,不存在毛孔、气泡、裂纹、麻点等瑕疵,涂层表面无明显纳米 SiO_2 颗粒团聚出现。此外,涂液放置 1 个月后未出现变色现象。

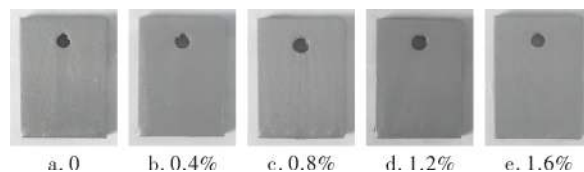


图 1 不同纳米 SiO_2 添加量制得涂层的宏观形貌

2.2 对涂层粗糙度的影响

图 2 为不同纳米 SiO_2 添加量与涂层粗糙度的关系。由图 2 可知,随纳米 SiO_2 含量由 0 增加到 1.6%,涂层的粗糙度先是呈现出一个较小的值 $0.68 \mu\text{m}$,随后有所上升至 $1.28 \mu\text{m}$,接着又下降至 $1.04 \mu\text{m}$,然后再次上升至 $1.43 \mu\text{m}$ 。虽然涂层的粗糙度随纳米 SiO_2 含量的变化而变化,但 5 种涂层的粗糙度相差不大,在 $0.68 \sim 1.43 \mu\text{m}$ 区间内波动。试验结果表明,纳米 SiO_2 添加量在 0.4%~1.6% 之间对涂层的粗糙度并未产生较大影响,涂层表面均较光滑,所得结论与图 1 相符。

2.3 对涂层厚度影响

图 3 为不同纳米 SiO_2 添加量下涂层的厚度。由图 3 可知,当纳米 SiO_2 的添加量为 0 和 0.4% 时,涂层厚度分别为 $82.47 \mu\text{m}$ 、 $81.32 \mu\text{m}$,涂层厚度无明显差异。随着纳米 SiO_2 的添加量增加到 0.8%、1.2%、1.6%,涂层厚度减小,在 $42.95 \sim 62.13 \mu\text{m}$ 范围内浮动,但制得的涂层厚度均小于未添加 SiO_2 颗粒时涂层的厚度。根

据以上分析可知,纳米 SiO₂ 含量的增加会使涂层的厚度减小。

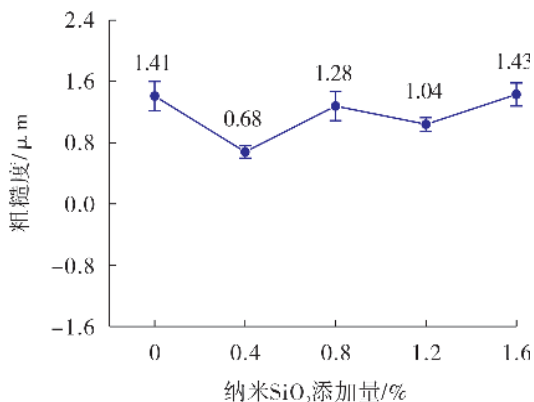


图2 不同纳米 SiO₂ 添加量下涂层粗糙度

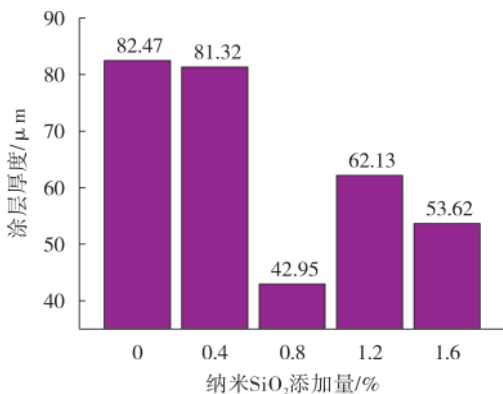


图3 不同纳米 SiO₂ 添加量下涂层厚度

2.4 对涂层硬度影响

表1为不同纳米 SiO₂ 添加量与涂层硬度的关系,可以看出,当纳米 SiO₂ 添加量为0时,涂层的硬度为96.23 HV,当纳米 SiO₂ 添加量增加到0.4%~0.8%时,

涂层的硬度有所增加,随着纳米 SiO₂ 添加量继续增加到1.2%~1.6%,涂层硬度达到127.08 HV。这是因为纳米 SiO₂ 颗粒体积小,分布在片状锌粉和铝粉的片层间隙之中,对涂层起到支撑作用,使涂层的硬度有所增加^[2]。综上所述,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,涂层硬度增大。

表1 不同纳米 SiO₂ 添加量下制得的涂层硬度

纳米 SiO ₂ 添加量/%	三点硬度/HV		平均硬度/HV
0	70.17	127.80	90.73
0.4	122.83	117.90	113.94
0.8	107.70	108.32	111.41
1.2	108.23	127.30	127.63
1.6	126.24	125.59	129.41

2.5 对涂层附着力的影响

图4为不同纳米 SiO₂ 添加量与涂层附着力的关系,从图中可以看出,未添加纳米 SiO₂ 的涂层,出现局部大面积剥落,涂层附着力差。图4c的纳米 SiO₂ 添加量为0.8%,涂层出现整格剥落,剥落面积在5%~15%之间,涂层附着力一般。图4b、4e的纳米 SiO₂ 添加量分别为0.4%和1.6%,涂层无整格剥落现象,切口交叉处有少量剥落,受影响较小,涂层附着力良好。图4d的纳米 SiO₂ 添加量为1.2%,涂层完好无剥落,切口交叉处无涂层剥落,涂层附着力最大。加入纳米 SiO₂ 后,涂层的附着力有了明显的增强。无铬锌铝涂层与金属基体之间的附着力主要是由粘接剂与基体之间形成的共价键提供的^[3],可以推测,添加纳米 SiO₂ 可以增加粘接剂与基体之间的共价键数量,使涂层的附着力提高。试验结果表明,纳米 SiO₂ 添加量为1.2%时,涂层附着力最好。



图4 不同纳米 SiO₂ 添加量下涂层附着力

2.6 对涂层耐蚀性的影响

图5为Q235基体和不同纳米 SiO₂ 添加量涂层腐蚀216 h后的照片,可见基体已完全锈蚀,涂层表面产生了大量的红锈。纳米 SiO₂ 添加量为0、0.8%和1.6%的涂层均发生不同程度的破裂。添加量为0.4%的纳米 SiO₂ 的涂层表面出现了鼓泡,但腐蚀程度较轻;加入

1.2%的纳米 SiO₂ 涂层的表面较平整、光滑,无明显鼓泡、红锈,涂层的耐腐蚀性能最好。结合图4试验结果,发现随着涂层附着力的增加,涂层的耐蚀性能有一定的提高。

图6为基体与不同纳米 SiO₂ 添加量涂层腐蚀216 h前后的质量值。涂层腐蚀前后质量变化在

0.024~0.037 g 之间,均小于基体的质量变化(0.067 g)。经过 216 h 的盐水浸泡试验发现,无铬锌铝涂层可对

Q235 钢基体起保护作用,且纳米 SiO₂ 添加量为 1.2% 时,涂层的保护能力优异且耐腐蚀性能最佳。

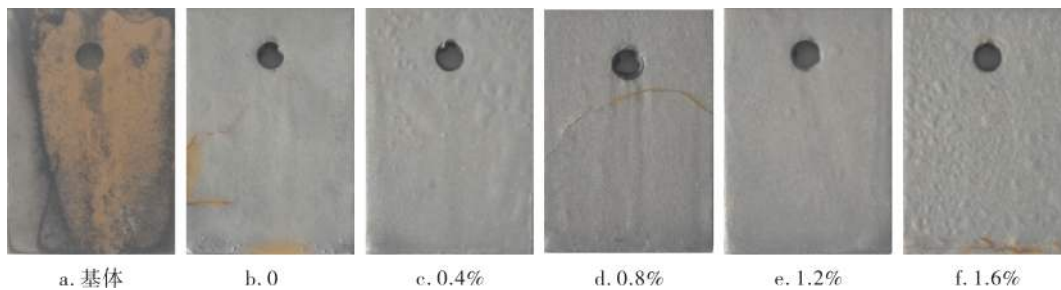


图 5 不同纳米 SiO₂ 添加量涂层腐蚀 216 h 后的图片

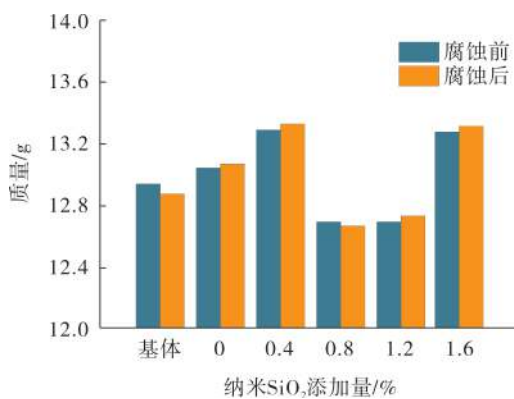


图 6 基体与不同纳米 SiO₂ 添加量所制涂层腐蚀前后质量对比

3 结语

1) 添加 0~1.6% 的纳米 SiO₂ 后,涂层表面呈现银灰色金属光泽,表面光滑、平整,表面无鼓泡和纳米 SiO₂ 颗粒团聚出现,粗糙度维持在 1 μm 左右。

2) 随着 SiO₂ 含量从 0 增加到 1.6%,涂层厚度在 45~80 μm 范围内波动,并呈下降趋势,但涂层的硬度有所增加,达到 123.08 HV。

3) 纳米 SiO₂ 的添加可增强涂层的附着力,改善涂层的耐蚀性,当添加量为 1.2% 时,涂层附着力等级为 IOS-0 级,且涂层在盐水中浸泡 216 h 后,与基体的结合力依旧较好,涂层表面未出现脱落、鼓泡、红锈现象。

参考文献:

[1] 柯昌美,王全全,胡永,等.无铬达克罗技术的研究进展[J].电镀与精饰,2011,33(1): 29-32.

[2] 毛冰玉.金属件表面锌铝防腐涂层制备及性能研究[D].大连:大连理工大学,2021.

[3] 乔静飞,张明明,李文超,等.一种低铬达克罗涂层的制备工艺及性能[J].腐蚀与防护,2016,37(3):241-244.

[4] 李旭嘉,惠红海,赵君文,等.多壁碳纳米管含量对无铬锌铝涂层耐蚀性能的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2022,42

(2):324-330.

[5] 季利亚.碳钢表面纳米水性锌铝涂层的配方及性能研究[D].南京:南京航空航天大学,2011.

[6] 郑秋红,李小红.二氧化硅纳米微粒对达克罗涂层性能的影响[J].材料保护,2006,39(11):14-17.

[7] 全飞.微纳米材料增强无铬锌铝涂层研究[D].南京:南京航空航天大学,2014.

[8] 蒋穹,高欣,季铁安,等.纳米微粒增强水性无铬锌铝合金涂层的制备及其性能[J].中国表面工程,2018,31(1):123-130.

[9] 蔡家斌,肖齐洪,杨绿.石墨烯对无铬达克罗涂层耐蚀性能影响[J].腐蚀科学与防护技术,2019,31(6):565-575.

[10] 程文杰.壳聚糖接枝氧化石墨烯复合纳米 SiO₂ 水性环氧树脂涂层的制备及其性能表征[D].西宁:青海大学,2023.

[11] 王泊发,俞江南,王雨依,等.锌铝粉包覆改性对无铬达克罗涂层耐蚀性的影响[J].北京化工大学学报(自然科学版),2024,51(2):48-56.

[12] 王建清,徐梅,金政伟,等.纳米 SiO₂/纤维素包装薄膜结构形态及性能研究[J].包装工程,2009,30(9):1-4.

[13] 刘秀生,杜雯雯,汪洋.钨酸盐对无铬锌铝涂层性能的影响[J].材料保护,2017,50(6):61-64. ◆

欢迎免费阅读
《现代涂料与涂装》电子版

