

绢云母增强无机硅酸锌涂料耐蚀抗磨性及耐水性

桑玮玮¹, 陈华辉², 陈海军¹, 付维慎³

1. 河南工程学院机械工程系, 郑州 451191

2. 中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院, 北京 100083

3. 中国人民解放军 93567 部队, 河北保定 074100

摘要 研究探讨了绢云母在无机硅酸锌涂料中添加改性的应用, 采用极化曲线、干磨损实验、浸泡及水冲刷实验等测试手段, 对比考察了添加绢云母前后涂层的腐蚀特性、摩擦磨损及耐水性能。结果表明, 绢云母具有的良好耐腐蚀性能, 以及绢云母与腐蚀产物一起对涂层孔隙的协同填塞作用, 降低了涂层的腐蚀速率; 绢云母的层片状结构降低了涂层的摩擦系数, 减轻了涂层的塑性变形, 阻止了涂层内部裂纹的产生和扩展, 增强涂层耐磨性能; 绢云母的添加可以促使涂层内部形成一种致密的层网状结构, 增加了涂层的致密性、抗渗透性和涂层强度, 从而提高了涂层的耐水性。

关键词 绢云母; 无机硅酸锌; 耐蚀抗磨; 耐水性

中图分类号 TB304

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.27.006

Reinforced Zinc-Silicate Coatings on Anti-Wear Anticorrosion and Water Resistance by Adding Sericite

SANG Weiwei¹, CHEN Huahui², CHEN Haijun¹, FU Weishen³

1. Department of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China

2. School of Mechanical Electronic & Information Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

3. No. 93567 Troop of PLA, Baoding 074100, Hebei Province, China

Abstract Reinforced zinc-silicate coating by adding sericite has been investigated. Contrasting wear resistance, corrosion resistance and water resistance performance of the modification coating and zinc-silicate coating by polarization curve, attrition experiment, immersion and water washout experiment. The research result shows that the sericite's corrosion resistance, and the synergistic effect of porous coating filled by the sericite and the corrosion products reduced the corrosion rate of corrosion. The sericite play a positive role. It enhanced wear resistance by reducing the friction coefficient, reducing coating plastic deformation, internal cracks in the coating to prevent the generation and expansion. The paint film interior may form one kind of compact level network structure, increases the coating the compactness, the enhancement paint film impermeability and the paint film intensity, enhances the water resistance. Primer coating is not limited to, expanding the application of coating space.

Keywords sericite; zinc-silicate coating; anti-wear anticorrosion; water resistance

0 引言

在防止和延缓钢铁锈蚀的诸多措施中, 最便利、最经济

的莫过于采用表面技术中的涂料保护。随着世界各国环保意识的增强, 耐蚀性能良好, 符合环保、节能要求的水性防腐蚀

收稿日期: 2011-05-13; 修回日期: 2011-09-14

基金项目: 河南工程学院青年科学基金项目(y09032)

作者简介: 桑玮玮, 助理教师, 研究方向为材料的表面工程、耐蚀抗磨材料, 电子信箱: lyft0602@126.com

涂料的研制和开发成为现代涂料的一个重要发展方向^[1]。

无机硅酸锌涂料是利用涂料成分中锌粉的强活性,在钢基体表面形成具有电化学保护及物理屏蔽的双重保护功能阻止钢铁的锈蚀,具有优异的防锈性和耐久性^[2-6]。但由于无机硅酸锌涂料的抗磨性及耐水性能不佳,目前仅限于底漆使用,严重限制了其应用范围。本研究针对无机硅酸锌涂料存在的上述问题,拟通过添加固相改性剂对无机硅酸锌涂料进行改性,以提高涂料的综合性能,拓展涂料的应用空间。

1 添加绢云母的可行性

选用绢云母作为无机硅酸锌涂料的固相增强改性成分,主要有以下 3 点原因。

(1) 由于绢云母属于层状结构硅酸盐, 具有高纵横比的晶体片状结构, 为云母族矿物中呈极细鳞片状的白云母亚种, 结构呈二八面体, 即由两层硅氧四面体和一层铝氧八面体构成, 四面体的顶氧(活性氧)与附加阴离子(OH^-)位于两层六面网的中央, 构成活性结晶水基团, 绢云母的活性羟基基团容易与无机硅酸锌涂料基液中溶剂分子链相结合。

(2) 无机矿物在涂料中对涂膜强度、耐久性的作用大小与矿物的物理形状有关,一般按下列顺序递减:片状>纤维状>柱状>粒状,而绢云母属于片状结构硅酸盐,具有高纵横比的晶体片状结构,且无论超细到何种程度均为片状结构,其在涂膜中平行排列,上下重叠,使涂膜内部形成一种致密的层网状结构,从而可以大大提高涂膜的抗渗透性和涂膜强度^[7-9]。

(3) 绢云母具有极好的化学稳定性、自润滑性、流动性、吸水性、径厚比大、耐磨性好、耐高温(600℃以上)、耐化学品

腐蚀性强,白度高并具有良好的屏蔽紫外线、抗红外辐射等功能。绢云母粉兼具云母类矿物和黏土类矿物的多种特点,可以在不减弱涂层耐蚀性能的前提下,提高涂膜的耐候性、抗透水性、增强涂膜与基质附着力和涂膜强度,改善涂膜的表现。

2 实验检测方法及结果

无机硅酸锌涂料是双组分体系,由黏接剂液体组分和以锌粉为主的固相防腐填料构成。由于锌粉是固化剂,运输和贮存过程中需分开包装,使用时才混合在一起。

本研究选用实验室自制硅酸钾溶液作黏接剂,北京矿冶研究总院生产的KFZn系列超细高活性锌粉(金属锌粉的化学成分、粒度及其分布符合国家标准GB 6890—2000的要求)作填料,绢云母作固相增强改性材料,相关技术参数分别见表1、表2和表3。选用45#钢作被涂覆的基体材料,试样规格为:60mm×40mm×5mm。

实验主要采用极化曲线、干磨损实验、浸泡及水冲刷实验等测试手段,对比研究添加绢云母前后涂层的腐蚀特性、摩擦磨损以及耐水性能。

表 1 硅酸钾黏接剂溶液的技术参数

Table 1 Technical parameters of alkali potassium silicate binders

种类	模数	pH 值	密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	固含 量/%	不挥 发组分/%	状态
硅酸钾	4.8—5.3	11	1.2	28—30	0—18	无色透明液体

表 2 金属锌粉的技术参数

Table 2 Technical parameters of zinc powders

规格	化学成分/%						粒度分布				
	总 锌	锌 含量	Pb	Fe	Cd	酸不溶物	≤10μm	≤12μm	≤13μm	≤25μm	≥45μm
1000 目	99.1	98.1	0.0016	0.024	0.032	0.01	96	—	99.8	—	0

表 3 绢云母的相关数据

Table 3 Technical parameters of sericite powders

化学成分/%					性能指标				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	白度	莫氏硬度	密度/(g·cm ⁻³)	耐热度/℃	平均粒度/μm
56—71.4	15.6—23	0.1—0.17	4.2—6.8	0.93—2.5	75	2—3	2.6—2.7	600	45

实验所用绢云母形貌(SEM)见图 1。

由于绢云母粉有一定的触变性能,在涂料中使用时会起到一定的增稠效果,如果用量太大,涂料的黏度会上升较多,造成涂料过于增稠,影响涂料质量。一般涂料中绢云母的添加量为 5%(质量分数)。根据前期实验结果,以 3 层预涂覆涂层不出现流挂现象为标准,实验选择添加比例为 5%(质量分数)。为绘图方便文中标定纯锌涂料为 Z00,绢云母改性涂料为 ZJ5)。

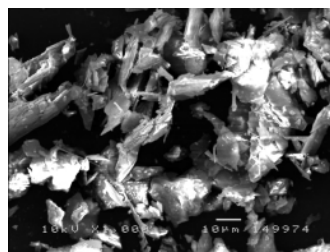


图 1 绢云母形貌(SEM)

Fig. 1 SEM micrographs of used sericite powders

2.1 涂层的腐蚀性能检测

选择质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中的极化曲线, 设备采用三电极体系上的 PS-168B 型电化学测量系统,在恒电位前提下测试极化曲线进行材料的腐蚀性能对比,测试结果如图 2 所示。

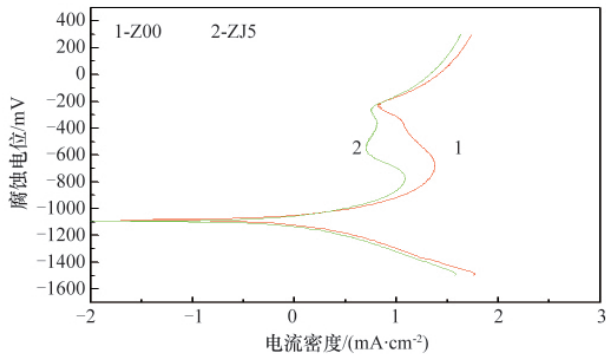


图 2 极化曲线对比图

Fig. 2 Comparison of polarization curves

由图 2 可知,添加绢云母前后,涂层的极化曲线形状基本相似,由阴极极化曲线和阳极极化曲线构成,阴、阳极极化曲线基本平行,说明电极反应的类型没有改变,改变的只是反应进行的难易程度。涂层的自腐蚀电位变化不大,其中阳极极化曲线上都出现了钝化现象,这个区域涂层电极表面处于钝态,随着电位增加,在一个相当宽的电位范围内涂层电极溶解速度几乎保持不变,对应的电流称为维钝电流。此时,电极表面上可能形成一层耐蚀性好而且相对稳定的腐蚀产物膜。图中明显观察到添加绢云母后,阳极极化曲线部分维钝电流一定程度降低。

2.2 涂层的磨损性能检测

磨损实验采用干磨损的方法对涂层的摩擦磨损性能进行测试,具体方法是用 WMT-1 型微磨损实验机,相同载荷及时间下,以磨损前后涂层失重量作为判断涂层耐磨性能的指标,同时对比磨损过程中摩擦系数的变化,实验结果如图 3 所示。

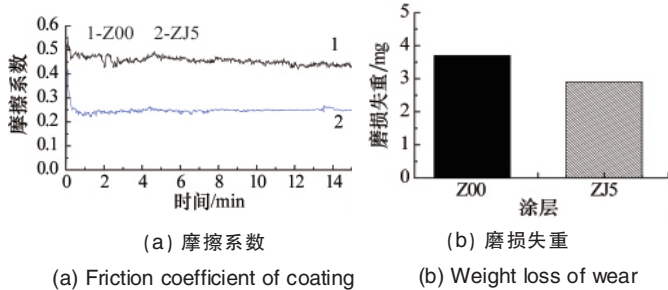


图 3 固相改进磨损实验对比

Fig. 3 Comparison of tribology performance of coatings with different solid additions

从图 3 可以看出,添加绢云母后,微磨损的失重量发生

不同程度的降低,相应的平均摩擦系数也有所降低,摩擦系数曲线变得平缓。摩擦系数大小与其摩擦行为有关,也与摩擦力的来源有关。滑动表面间的摩擦系数由以下 3 部分组成:微凸体的变形分量、磨粒和硬的表面微凸体的犁沟作用分量,以及表面间的黏着分量。由摩擦曲线可见,两种涂层很快就达到了稳定摩擦磨损状态,绢云母增强无机硅酸锌涂层的摩擦系数在实验过程中比未加绢云母涂层小得多,并且变化幅度也不大。由于涂层中绢云母可以有效地减小微凸体的变形分量以及磨粒和硬的表面微凸体的犁沟作用分量。因此,绢云母增强无机硅酸锌涂层的摩擦系数大幅度减小,涂层中的绢云母提高了涂层的承载能力,降低磨损损失重量。

2.3 涂层的耐水性测试

耐水性能测试采用热水浸泡法,试样六面涂装,水温 75℃,浸泡时间 6h,浸泡完成后观察涂层表面变化,有无剥落变软等情况。将试样取出自然晾干,24h 后重新进行涂层耐磨性实验,依据磨损失重的变化情况评定涂层的耐水性级别,将磨损失重量增加值低于 5%的涂层耐水性能评定为一级,低于 15%的涂层耐水性能评定为二级,以后依次每增加 10% 评定降一级,一般要求涂层的耐水性至少为二级,如表面观察时即发现明显问题(如大面积剥落、开裂等)则涂层性能不合格。

为了检测流动水对涂层的影响,采取水冲刷模拟实验。目前,国标中尚没有涂层的水冲刷测试标准。在实验室标准环境中(室温 25℃),采用水流动测试不同试样耐冲刷性能。为在同一条件下尽可能多测几块试样,试样摆放采取层叠型,长时间持续冲刷,不同时间进行观测,检测是否出现剥落、黏着等现象,以涂层未出现异常现象时间为评测标准。涂层的耐水性测试结果见表 4。

表 4 不同成分涂层耐水性能检测结果

Table 4 Coating water resistance testing of different components

性能指标	Z00	ZJ5
耐水性(浸泡)	二级	一级
耐水冲刷	>48h	>60h

浸泡实验结果显示,绢云母的添加使无机硅酸锌涂料的耐水性能提升一个级别,耐水冲刷时间大幅提升。涂料的耐水性是指漆膜对水作用的抵抗能力,即涂料的抗渗透能力,一般来说,材料被水浸湿后,强度均会有所降低,这是因为水分被组成材料的微粒表面吸附,形成水膜,削弱了微粒间的结合力所致。绢云母具有特殊的高纵横比的二维层片状结构,在涂料中层层叠加,有序排列,在内部形成一层致密网状保护层,并且绢云母的活性羟基基团,与无机硅酸锌涂料基液中溶剂分子链相结合,增强微粒间的结合力。因此,绢云母的添加不仅提高涂膜的综合机械性能,而且有效地推迟与阻止了水的渗透。

3 结论

(1) 固相组分中绢云母的添加提高了涂层的耐腐蚀性能,其作用机理主要体现在两方面:①在腐蚀初期绢云母对腐蚀介质在涂层中的传输起到了一定的阻碍作用,并且绢云母自身的耐腐蚀性能发挥作用;②在腐蚀中后期绢云母与腐蚀产物一起对涂层孔隙进行协同填塞,进一步阻碍腐蚀介质在涂层中的传输,降低了涂层的腐蚀速率。

(2) 微磨损实验中,绢云母作为主要载荷承载体,减轻了实验机工作表面的微凸体对 Zn 颗粒的磨损,增强了涂层耐磨性;绢云母的片层状结构起到了一定的减摩作用,使涂层的摩擦系数降低;绢云母本身的硬度优势,增强了涂层抵抗变形和切削的能力,阻止了涂层内部微裂纹的产生和扩展,减轻了涂层塑性变形,进一步增强了耐磨性能。

(3) 由于绢云母本身具有片层状结构,同时自身的活性羟基基团,容易与无机硅酸锌涂料溶剂中分子链相结合、缠连,在涂膜中平行排列,上下重叠,使涂膜内部形成一种致密的层网状结构,增加了涂层的致密性,提高了涂层的抗渗透性、涂层强度,从而增强了耐水性。

参考文献 (References)

- [1] 王连杰, 高焕方. 吸波涂料概述[J]. 表面技术, 2004, 33(6): 13-14.
Wang Lianjie, Gao Huanfang. *Surface Technology*, 2004, 33(6): 13-14.

- [2] 石淼森. 耐磨耐蚀涂膜材料与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Shi Miaosen. *Anti-wear anticorrosion painting materials and technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [3] Kline H H. Inorganic zinc-rich [J]. *Journal of Protective Coatings & Linings*, 1996, 13(11): 73-80.
- [4] Hartland P. An inside view of ballast tanks [J]. *Protective Coatings Europe*, 2001(1): 59-70.
- [5] 王兆安, 田玉廉, 刘佰平. 水性无机富锌底漆的研究及几种富锌底漆的比较[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(2): 15-20.
Wang Zhaoan, Tian Yulian, Liu Baiping. *Morden Paint & Finishing*, 2007, 10(2): 15-20.
- [6] 陈中华, 石亚军. 水性重防腐涂料的研究进展 [J]. 应用化工, 2008, 37(12): 1486-1490.
Chen Zhonghua, Shi Yajun. *Applied Chemical Industry*, 2008, 37(12): 1486-1490.
- [7] 吕化奇, 王新春. 功能材料——绢云母在外墙涂料中的应用 [J]. 中国涂料, 2004, 19(8): 30-31.
Lv Huaqi, Wang Xinchun. *China Paint*, 2004, 19(8): 30-31.
- [8] Gao H M, Yuan J Z, Wang X G, et al. Mechanism of surface modification for sericite [J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition*, 2007, 22(3): 470-472.
- [9] 高延敏, 王晓艳, 宋东坡, 等. 绢云母表面改性及其对环氧涂料防腐性能的影响[J]. 江苏科技大学学报: 自然科学版, 2010, 24(3): 255-259.
Gao Yanmin, Wang Xiaoyan, Song Dongpo, et al. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2010, 24(3): 255-259.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·



“第六届国际耐火材料会议”征文

由中国硅酸盐学会和中国金属学会主办的“第六届国际耐火材料会议”拟于 2012 年 10 月 18 日在郑州市召开。

征文范围:(1) 隔热和新能源领域用耐火材料;(2) 节能技术、再生利用及环境生态友好型耐火材料;(3) 钢铁领域用耐火材料;(4) 水泥、玻璃和陶瓷领域用耐火材料;(5) 其他领域(有色、铸造、石灰、石化、电力、焚烧等)用耐火材料;(6) 耐火原料;(7) 耐火材料装备、标准化、检测与工艺过程模拟;(8) 耐火材料基础研究与教育。

论文截止日期:2011 年 12 月 31 日。

电 话:010-51167543。

电子信箱:chj@bjruitai.com。

大会网站:<http://www.ceramsoc.com/trend/110603.htm>。