

低磁不锈钢表面处理工艺及防护涂层体系设计研究

徐 强¹, 亓海霞^{2,3}, 陈凯锋^{2,3}, 张黎黎^{2,3}

(1.中国船舶集团有限公司第七〇八研究所,上海 201100;2.中国船舶重工集团公司第七二五研究所厦门材料研究院,福建 厦门 361101; 3.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室,山东 青岛 266101)

摘 要:研究了不同表面处理工艺对低磁不锈钢基材自身耐蚀性能及涂层附着性能的影响,通过电化学阻抗及耐阴极剥离性测试确定了适用于低磁不锈钢表面的防护涂层体系。研究表明,以棕刚玉为喷砂磨料对基材进行喷砂处理,不仅可以提高基材表面粗糙度,满足涂层高附着需求,同时可降低基材表面残留粒料对基材引起的电化学腐蚀。以环氧锌黄为底层的防护涂层体系,可在不锈钢表面形成一层致密氧化膜,极大限度的阻止膜下扩蚀,使涂层的耐腐蚀性数倍增加。

关键词:低磁不锈钢;表面处理;防护涂层

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A

Study on Surface Treatment Process and Protective Coating System Design of Low-magnetic Stainless Steel

XU Qiang¹, QI Haixia^{2,3}, CHEN Kaifeng^{2,3}, ZHANG Lili^{2,3}

(1. No.708 Research Institute of China Shipbuilding Industry Corporation, Shanghai 200030, China;

2. Xiamen Advanced Materials Academy of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361101, China;

3. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Qingdao 266101, China)

Abstract: The effects of different surface treatments on corrosion resistance and coating adhesion of low magnetic stainless steel substrate were studied. The protective coating system of low magnetic stainless steel substrate was determined by electrochemical impedance and cathodic stripping resistance test. The results showed that sand blasting with brown corundum as abrasive could not only improve the surface roughness of the substrate, met the requirements of high adhesion coating, but also reduced the electrochemical corrosion of the substrate caused by residual particles on the substrate surface. The protective coating system with epoxy zinc yellow as the bottom layer could form a dense oxide film on the surface of stainless steel, which could greatly prevent the erosion under the film and increased the corrosion resistance of the coating several times.

Keywords: low-magnetic stainless steel; surface treatment; protection coating

低磁不锈钢具有耐腐蚀性强、强度高、成形性好、可焊性良好等优点,现已在工业组件的结构材料中广泛应用^[1-2]。随着低磁不锈钢的性能及制造工艺的不断提升,目前已在船舶行业中应用。低磁不锈钢相较于传统碳钢而言,其成分中含有铬金属等一系列合金,因此具有较好的防腐蚀、耐化学品、耐高低温性能。但由于低磁不

锈钢在热加工成型及焊接过程中,其内部会产生潜在的应力敏感点,在特定的环境下,尤其是当拉伸应力和氯离子存在时,就会形成氯化物应力腐蚀开裂,致使不锈钢形成穿晶并发生高支化开裂^[3]。在高盐的海洋环境中,氯离子的大量存在必然会造成低磁不锈钢的腐蚀,且由氯化物应力腐蚀开裂引起的防腐蚀失效通常不具有任何外

收稿日期:2021-06-02

作者简介:徐强,男,1982 年生,工程师,主要研究方向为船舶舾装。

部的特征和预兆。因此,在低磁不锈钢表面涂装致密的防腐涂层可以有效防止不锈钢受氯化物侵蚀,从而提高其使用寿命^[4]。

低磁不锈钢是一种特殊的合金材料,液态涂料传统的高固含防腐涂料在其表面的浸润性不好,必须选择附着力优良的涂层体系并采用合适的施工工艺,防止使用期间涂层的脱落。文献表明^[5-6],基体金属的表面状态对涂层性能的影响占到各因素总和的 49.5%,可见其重要性。基材表面喷砂处理是目前基材前处理最常用也最为有效的方式,但在实际应用过程中,由于不同船厂喷砂粒料差异较大,造成表面涂层的性能差别巨大^[7]。同时,与碳钢相比,低磁不锈钢中的合金元素含量较多,因此在涂层配套体系方面也与碳钢表面防护体系有所不同。

本文作者通过研究不同表面处理工艺对基材表面耐蚀特性及涂层附着性能的影响,确定适合于低磁不锈钢的表面处理工艺。通过对比不同涂层配套体系的防护特性,确定适用于低磁不锈钢的防护涂层体系,为低磁不锈钢的表面防护技术提供指导。

1 试验

1.1 试验材料

低磁不锈钢,中国船舶重工集团公司第七二五研究所;不锈钢钝化液,萨立德焊材(苏州)有限公司;钢砂,80 目,厦门市金刚砂贸易有限公司;棕刚玉,24 目,厦门历成研磨材料有限公司;环氧锌黄底漆,厦门双瑞船舶涂料有限公司;环氧防锈漆,厦门双瑞船舶涂料有限公司。

1.2 表面处理

(1) 手动打磨

使用角磨机、100 目砂纸,对低磁不锈钢样板表面打磨,打磨后基材表面处理等级达到 St2 级。

(2) 喷砂处理

以 80 目钢砂、棕刚玉为喷砂磨料对低磁不

锈钢样板表面进行喷砂处理,喷砂后基材表面处理等级达到 Sa2.5 级。

(3) 钝化液处理

在打磨或喷砂后的基材样板表面上刷涂不锈钢钝化液,放置 1 d 后,用抹布去除基材表面未反应的钝化液。

1.3 涂层样板制备

经过表面处理后的样板表面分别喷涂环氧锌黄底漆与环氧防锈漆,喷涂环氧锌黄底漆的涂层样板干燥 24 h 后再喷涂一道环氧防锈漆,所有样板干燥 7 d 后,开展相关试验。

1.4 性能测试

按照 GB/T 5210—2006《色漆和清漆拉开法附着力试验》,使用液压法附着力测试仪对涂层附着力进行测试;采用电化学工作站分析三种喷砂工艺下低磁不锈钢表面极化电位差异,来表征三种表面处理工艺处理后低磁不锈钢表面耐蚀性;按照 GB/T 1771—2007 的要求进行盐雾喷淋试验,试验条件为 35 ℃ + 100% RH (质量分数为 5% 的 NaCl 溶液),试验时间为 180 d,考察两种喷砂工艺试样样板的腐蚀差异;按照 GB/T 1771—2007 的要求开展涂层盐雾试验及划痕盐雾试验,盐雾试验后采用 Hires-SECM/PGSTAT 302N 型扫描探针测试涂层电化学交流阻抗。

2 结果与讨论

2.1 涂层附着力测试分析

采用不同方式对低磁不锈钢进行表面处理,处理后测试样板表面的粗糙度,同时在样板表面刷涂环氧防锈漆,测试不同表面处理涂层样板的配套附着力,测试结果如表 1 所示。由表 1 可知,样板表面处理等级与表面粗糙度相关,粗糙度越大,涂层与基材的接触面越大,涂层的附着强度越高。因此,低磁不锈钢基材表面应采用喷砂处理,在去除表面污染物的同时,使基材表面粗糙度达到 70 μm 以上,从而保证基材表面防护涂层具有优异的附着强度。

表 1 不同表面处理后的涂层样板的配套附着力测试结果

表面处理方式	未打磨	手动打磨	机械打磨	手动打磨+ 钝化液	机械打磨+ 钝化液
粗糙度/ μm	15	45	73	40	68
附着强度/ MPa	2.58	5.32	8.56	4.36	8.33
界面破坏形式	80% A/B	40% A/B	100% B	60% A/B	100% B

2.2 基材表面电位分析

研究表明喷砂可以有效提高基材表面的粗糙度,保证涂层在基材表面的附着强度,但由于不锈钢表面特殊的化学成分,不同的喷砂粒料在基材表面的残留会对基材表面的耐蚀性产生显著影响。分别采用钢砂及棕刚玉对低磁不锈钢表面进行喷砂处理,对处理后低磁不锈钢的表面电位进行测试,测试结果如图 1、表 2 所示。

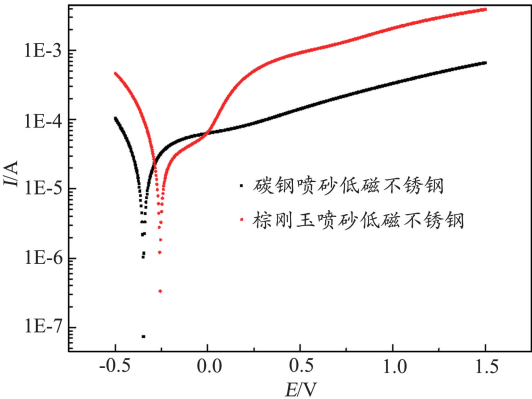


图 1 两种喷砂工艺下低磁不锈钢表面极化电位图

Fig. 1 Polarization potential diagram of low magnetic stainless steel surface under two sandblasting processes

表 2 两种喷砂工艺下低磁不锈钢表面电化学特性值

Table 2 Surface electrochemical characteristics of low-magnetic stainless steel under two sandblasting processes

测试项目	棕刚玉	钢砂
开路电位 (OCP)/V	-0.161	-0.358
腐蚀电位/V	-0.076	-0.228
腐蚀电流/(nA/cm^2)	3.4	51.4
致钝电位/V	0.836	0.819
击穿电位/V	0.964	0.934
钝化区间宽度/V	0.128	0.115
维钝电流密度/($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.359	3.32

金属自腐蚀电位越正,钝化区越宽,金属越

耐腐蚀。从图 1、表 2 可知,与碳钢喷砂处理相比,低磁不锈钢经棕刚玉喷砂处理后的耐蚀性更优。这是由于碳钢喷砂后的不锈钢表面会残留一定的碳钢,碳钢中的铁离子在腐蚀介质存在下与低磁不锈钢形成电偶腐蚀,导致低磁不锈钢抗点蚀能力急剧下降,加速腐蚀发生。

2.3 喷砂后金属基材耐蚀性分析

对两种不同喷砂磨料喷砂处理后的低磁不锈钢样板进行盐雾喷淋试验,3.5% (w) 的 NaCl 溶液喷洒试验过程中样板表面锈蚀变化如表 3 所示。由表 3 可知,钢砂处理样板表面更多锈点,棕刚玉处理样板表面未见明显锈迹。由此证明采用棕刚玉处理后的钢板耐蚀性明显优于钢砂喷砂样板的。


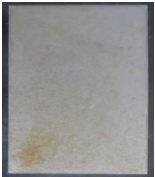




2.4 电化学阻抗测试结果及分析

低磁不锈钢在高温锻造过程中,其成分中的 Cr、O 等会形成黏附力极强的氧化膜,这层钝化膜使不锈钢表面具有良好的耐蚀性。但喷砂处理后表面氧化膜被破坏,为保证低磁不锈钢表面防护涂层的附着强度及耐蚀性,本研究采用环氧锌黄涂料作为底漆,利用其成分中的锌铬黄在不锈钢表面再次形成钝化膜,从而提高整体涂层体系的防腐性,并通过浸泡试验过程中的涂层电阻及涂层剥离情况对其进行验证。

涂层体系的电化学阻抗决定了腐蚀介质在涂层内的渗透扩散性能,电化学阻抗越高,涂层对腐蚀介质的屏蔽性越好,即涂层的防腐性能越高。碳钢及低磁不锈钢表面涂层体系的电化学阻抗测试结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,在 5 000 h 常规盐雾试验后,各涂层体系的电化学阻抗均还在 10^9 以上,说明环氧防锈漆、环氧锌黄与环氧防锈漆配套体系在碳钢及不锈钢表面均能对腐蚀介质有优异的屏蔽作用,其防腐性能优异。

表3 盐雾喷淋试验后低磁不锈钢基材表面锈蚀状况

Table 3 Surface corrosion status of low magnetic stainless steel substrate after salt spray test

喷砂磨料	0 h	4 h	24 h
钢砂			
棕刚玉			

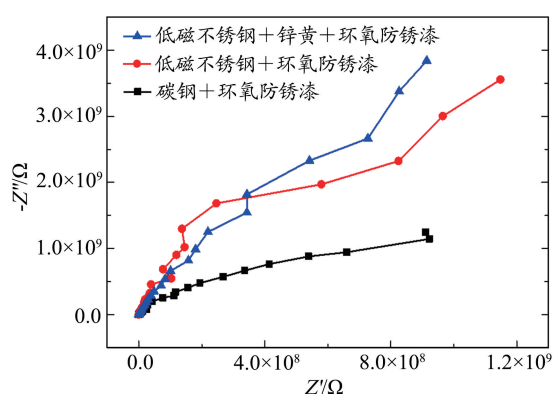


图2 盐雾5 000 h后不同涂层体系电化学阻抗测试结果

Fig. 2 EIS of different coating systems after 5 000 h of salt spray

2.5 划痕盐雾测试结果及分析

对配有不同防护涂层体系的碳钢、低磁不锈钢进行划痕盐雾试验,试验2 000 h后对划痕处进行剥离,划痕处涂层剥离及腐蚀蔓延情况如表4所示。由表4可知,环氧锌黄与环氧防锈漆形成的配套涂层体系对低磁不锈钢具有更优的防护效果,这是由于低磁不锈钢与碳钢内金属含量的不同,导致其表面特性差异较大,在低磁不锈钢表面需涂覆环氧锌黄作为底层,从而在不锈钢表面形成一层致密氧化膜,极大限度地阻止膜下扩蚀,使涂层的耐腐蚀性能成倍提高。

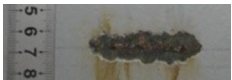


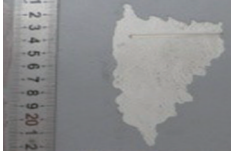
3 结论

(1)以棕刚玉为喷砂磨料对基材进行喷砂处理,不仅可以提高基材表面粗糙度,满足涂层高

附着需求,同时可降低基材表面残留粒料对基材引起的电化学腐蚀。

表4 不同防护涂层体系对碳钢及不锈钢防护盐雾试验结果

Table 4 Salt spray test results of different protective coating systems on carbon steel and stainless steel

涂层配套	试验后剥离涂层
碳钢基材: 环氧锌黄底漆+环氧防锈漆	
碳钢基材:环氧防锈漆	
低磁不锈钢基材: 环氧锌黄底漆+环氧防锈漆	
低磁不锈钢基材:环氧防锈漆	

(2)以环氧锌黄为底层,配套环氧防锈漆的防腐涂层体系,可在不锈钢表面形成一层致密氧化膜,提高涂层体系的耐蚀性,满足低磁不锈钢的腐蚀防护需求。

参考文献:

- [1] 王任甫,李坤,宋艳磊,等. 低磁不锈钢热轧板焊接接头的微观组织和磁性能[J]. 辽宁科技大学学报, 2019, 42(1): 33-39.
- [2] 吴平安,张亚平,刘玉双,等. 某船用低磁奥氏体不锈钢焊条的研制[J]. 焊接技术, 2014, 43(10): 54-57.

- [3] 周鑫磊,王世安,王大伟. 舰艇用低磁钢的开发及应用[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(2): 84-88.
- [4] 贺鹏,边蕴静,赵君. 不锈钢基材涂装的必要性和涂料体系的选择[J]. 中国涂料, 2014, 29(12): 57-60.
- [5] 方华,王志,黄振华,等. 涂装前表面处理工艺对涂层性能的影响[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 15(10): 21-23.
- [6] 贺固策,孙冬柏,俞宏英. 涂装前基体表面预处理标准的工程适用性研究[J]. 材料导报, 2012, 26(18): 42-45.
- [7] 王锦辉. 中国液化天然气(LNG)船建造现状浅析[J]. 江苏船舶, 2004, 21(4): 8-9.

(上接第 6 页)

- [9] SHIBANUMA K, YANAGIMOTO F, NAMEGAWA T, et al. Brittle crack propagation/arrest behavior in steel plate-Part II: Experiments and model validation[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2016, 162: 341-360.
- [10] ANDERSON T L. Fracture mechanics: fundamentals and applications [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005: 32-33.
- [11] 王烽,廉晓洁. 冲击韧脆转变曲线数学模型的选择[J]. 理化检验(物理分册), 2009, 45(10): 617-620.
- [12] 褚峰,张靖,陆春洁,等. 船用低温钢的冲击断裂行为及韧脆转变温度曲线分析[J]. 中国测试, 2018, 44(9): 136-140.
- [13] 邓彩艳,宋蒙蒙,龚宝明,等. 试样厚度对韧脆转变温度区间的影响[J]. 焊接学报, 2018, 39(5): 1-4.
- [14] GALLO C, ÁLVAREZ J A, GUTIÉRREZ-SOLANA F, et al. Predicting crack arrest behaviour of structural steels using small-scale material characterisation tests [M]//From Charpy To Present Impact Testing. Amsterdam: Elsevier, 2002: 271-278.
- [15] WIESNER C S. Predicting structural crack arrest behaviour using small-scale material characterisation tests[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 1996, 69(2): 185-196.
- [16] British Steel plc. Literature review of the fracture properties of grade a ship plate[R]. Norwich: Health and Safety Executive, 1997.

(上接第 30 页)

- [3] 陈昶,熊志宏,胡晓华,等. 汽车变速销模锻成形有限元分析及实验验证[J]. 锻压技术, 2017, 42(1): 10-14.
- [4] The Engineering Equipment and Materials Users Association. 90/10 copper nickel alloy piping for offshore applications: EEMUA145[S]. London, 1987.
- [5] 刘乐乐,韩茂盛,梁晨,等. BFe10-1-1 合金的热压缩变形行为与本构关系研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(22): 97-100.
- [6] 庄武豪. 弯头与三通管接头分模锻造成形规律研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.