

无取向硅钢环保绝缘涂层的制备与性能

王双红, 赵时璐

(沈阳大学 机械工程学院, 沈阳 110044)

摘要: **目的** 寻求替代含铬绝缘涂料的环保绝缘涂料。**方法** 采用水溶性磷酸盐和水性树脂自制水性涂料,在无取向硅钢表面制备绝缘涂层,研究其固化工艺,并与国内涂料进行理化指标和涂层性能(附着力、表面电阻、耐腐蚀性能、耐热性)对比。**结果** 自制绝缘涂料无刺激性气味,稳定性好,使用寿命长,在固化时间 20~24 s、固化温度 480~520 °C 的条件下,可在无取向硅钢表面制得均匀、光亮的银灰色绝缘涂层。绝缘涂层附着力为 A 级,12 h 中性盐雾试验腐蚀面积低于 5%,在 750 °C 高温退火 2 h 不掉粉,表面绝缘电阻为 297 Ω/mm^2 (1.0~1.2 μm)。**结论** 自制水性绝缘涂料为环保型单组分涂料,与国内绝缘涂料的涂层性能相当,满足国内钢厂产品技术要求。

关键词: 无铬涂料; 绝缘涂层; 环保; 磷酸盐; 无取向硅钢

中图分类号: TQ637

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)01-0117-05

Preparation and Performance of Insulating Coating on Non-oriented Silicon Steel

WANG Shuang-hong, ZHAO Shi-lu

(College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

ABSTRACT: **Objective** To seek environment-friendly insulating paint for replacing chromate coating. **Methods** A new chromate-free insulating coating on non-oriented silicon steel was prepared using self-made water-based paint composed of inorganic salt and water-soluble resin. The curing process of the insulating paint was studied, and the performance (adhesion, high temperature annealing, corrosion resistance and surface insulating resistance) of the insulating coating was analyzed in comparison with domestic coatings. **Results** The self-made paint had low offensive odor, good stability and long life; the insulating coating was light silver gray when the curing parameters were 20~24 s and 480~520 °C; the adhesion force of the insulating coating was A; the corrosion area was less than 5% after 12 h salt spray; there was no coating desquamate after high-temperature annealing at 750 °C for 2 h; and the surface resistance was 297 Ω/mm^2 (1.0~1.2 μm). **Conclusion** The self-made water-based paint was a one-component chromate-free paint, the performance of the insulating coating met the technical requirement of steel products, as good as that of domestic paints.

KEY WORDS: chromium-free coating; insulating coating; environment-friendly; phosphate; non-oriented silicon steel

无取向冷轧硅钢涂层板作为电机和变压器的铁芯材料,广泛用于各种电气设备的制造中^[1-3]。时至

收稿日期: 2014-08-10; 修订日期: 2014-10-03

Received: 2014-08-10; Revised: 2014-10-03

作者简介: 王双红(1979—),男,辽宁人,博士后,副教授,主要从事金属表面腐蚀与防护及金属表面改性新技术、新工艺的研究。

Biography: WANG Shuang-hong(1979—), Male, from Liaoning, Postdoctor, Associate professor, Research focus: metal surface corrosion and protection, metal surface modification technology, research and industrial application of new technology.

今日,硅钢表面涂覆的绝缘涂层广泛采用铬酸盐涂料^[4],铬污染存在于原料生产、涂料生产、涂层生产、三废处理、用户应用、废品回收等各个环节,对社会环境和公众健康造成了一定危害^[5]。因此,从源头杜绝铬的使用是最直接有效的手段,不含铬的高性能绝缘涂层的制备对无取向硅钢涂层板的制造具有挑战性和重要性。

目前,无取向冷轧硅钢表面的环保型绝缘涂层多数采用以丙烯酸树脂为粘合主料,添加无机填料粉体及助剂的传统制漆技术,无机粉体的超细化是技术关键^[6-9]。这种技术是在引进国外技术的基础上,不断消化和改进而来,在涂层厚度相同的条件下具有高的表面电阻和良好的遮盖力优势,但存在高 VOC、粉体分散差、稳定性差、耐腐蚀性差、高温退火易掉粉等不足,不能完全满足市场要求。近年来,水分散型和水溶液型半有机涂料的研究受到重视^[10-15]。该涂料可以在无取向硅钢表面形成半透明的银灰色涂层,解决了 VOC 和粉体分散问题,但仍存在耐热性和遮盖力差、高温退火易掉粉的问题,与铬酸盐涂层仍存在较大差距。文中研究了由水溶性磷酸盐和水性树脂组成的半无机自制涂料在无取向硅钢表面的制备工艺,通过与国内绝缘涂料产品的性能对比,研究了该绝缘涂层的性能。

1 实验

1.1 硅钢绝缘涂层的制备

将磷酸和氢氧化铝按物质的量比为 3.4 : 1 加入三口烧瓶中,在 90 ~ 100 °C 下反应,生成透明黏稠状磷酸二氢铝。将硼酸热溶解在去离子水中,依次加入磷酸二氢铝和水性环氧树脂,搅拌均匀,获得硅钢绝缘涂料。涂料含 10 g/L 磷酸二氢铝,12 g/L 水性环氧树脂,1.5 g/L 硼酸。

基材为 W600 无取向冷轧硅钢,厚度 0.5 mm。将基材切割成 10 cm×5 cm 的试片,先用乙醇清洗表面,再用不锈钢线棒(1.5 μm)均匀涂覆绝缘涂料,然后置于高温马弗炉中固化成膜。用 Fischer DUAL-SCOPE® MPO 红外测厚仪测得干膜厚度为 1.0 ~ 1.2 μm。

将固化的涂层板覆盖在盛有 80% 沸水的烧杯上 10 min,然后取下涂层板,用滤纸吸干涂层板上的冷凝水(不用擦拭),观察涂层板上杯口圆圈印迹内外有

无色差。如有色差,则表明涂层固化不完全;如无色差,则已固化完全。

1.2 性能测试

1.2.1 涂料性能

1) 用精密试纸(pH 测试范围 0.5 ~ 5)和广泛试纸(pH 测试范围 1 ~ 14)测试涂料的 pH 值。

2) 用 10 mL 量筒量取一定体积的涂料,并用精密分析天平称量,计算涂料的密度。

3) 用涂-4 杯测定涂料的黏度。

4) 用分析天平精确称取涂料 2 ~ 3 g,置于坩埚中(预先恒重),再将坩埚置于 130 °C 干燥箱中 2 h,取出称取残余物的质量,计算涂料固含量。

1.2.2 涂层性能

1) 肉眼判断涂层外观,包括混杂图案、条带、光亮和颜色。

2) 按照 GB/T 2522—2007,用轴弯法(φ10 mm 黄铜棒)测试涂层附着力,并用 3M 附着力测试胶带辅助评判。

3) 用 GY-2007 型电阻测量仪测试表面电阻。

4) 按照 GB/T 10125—1997,在 DCTC1200P 盐雾试验箱内进行中性盐雾试验,分析涂层的耐腐蚀性。

5) 用可通氮气的高温马弗炉测试涂层的耐热性,退火条件为:750 °C,2 h,100% N₂ 保护。

2 结果与讨论

2.1 涂料理化指标对比

国内绝缘涂料的物理指标检测结果见表 1。南京涂料 1 为填料型涂料,其他均为水溶液型涂料。填料型涂料的固含量比水溶液型涂料高,如南京涂料 1,现场涂覆时溶剂气味浓重,严重刺激鼻和眼睛,其他水溶液型涂料气味微弱,对鼻和眼睛无刺激。双组分分装的涂料往往需要现配现用,使用寿命短,如南京涂料 2,配制 12 h 后出现白色浊化物,配制 24 h 后白色浊化物析出严重。自制的涂料为单组分,减少了现场配制的麻烦,避免了现场混料不均等问题,涂料的稳定性好,可减少停车造成的经济损失。表 1 的理化对比结果表明,自制绝缘涂料的理化指标与国内涂料基本相同,但在稳定性和使用寿命等方面具有一定优势。

表 1 涂料样品的物理指标

Tab.1 Physical indicators of coating samples

指标	南京涂料 1	南京涂料 2	自制涂料	扬州涂料	上海涂料
组分	单组分	双组分	单组分	单组分	单组分
颜色	白色黏稠	粉色透明	黄色透明	黄色透明	白色乳液
类型	填料型	水溶液型	水溶液型	水溶液型	水溶液型
pH	6.5 ~ 7.0	2.0 ~ 2.5	2.0 ~ 2.5	2.0 ~ 2.5	2.0 ~ 2.5
固含量/%	35.9	25.7	24.5	25.4	25.8
黏度/s	16	11	11	11	11
密度/(g · mL ⁻¹)	1.040	1.125	1.130	1.116	1.124
稳定性	<3 个月 粉料沉底	<3 个月 A 组分完全浊化	>6 个月 无变化	<6 个月 部分浊化	>6 个月 无变化
气味	重度	微弱	微弱	微弱	微弱
泡沫	较小	较大	无	较大	很大
适用涂辊	刻槽辊	刻槽辊	刻槽辊	刻槽辊	刻槽辊

2.2 固化工艺

涂层板的涂层性能除受涂料类型和配方组成等因素的影响外,还在很大程度上受到制备工艺的影响,其中固化工艺是主要影响因素之一,绝缘涂层固化程度的好坏直接影响涂层性能。在同一温度下的固化时间过长,易导致涂层发黄,同时也不利于节能降本。实验中用时间下限表示涂层完全固化的最短时间,用时间上限表示涂层完全固化的最长时间,以此判断涂层的固化程度与固化温度的关系,结果见图 1。从图 1 可知,随固化温度的提高,固化时间明显缩短。考虑钢厂现场带钢线速度一般为 80 ~ 120 m/s,干燥段和烧结段通常为 5 段,总炉长约为 48 ~ 50 m,根据图 1 可知,自制涂料的现场固化温度为 420 ℃ 以上。若现场带钢线速度为 120 m/s,算得固化时间约为 24 s,从图 1 可查出固化温度在 480 ~ 520 ℃。涂层固化后的外观见图 2。

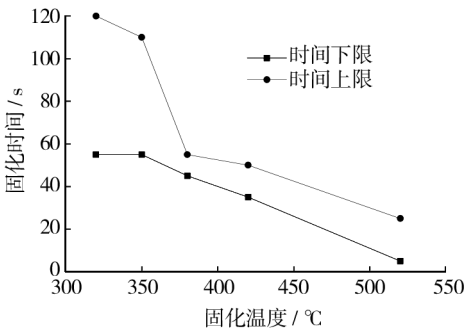


图 1 固化工艺参数关系

Fig. 1 Relationship between curing parameters

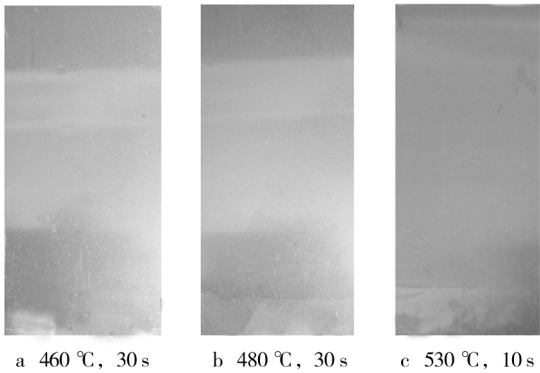


图 2 绝缘涂层外观

Fig. 2 Appearance photos of the insulating coating

2.3 外观及基本物理性能

自制涂料与国内涂料所制备的涂层板外观对比见图 3。从图 3 可以看出,自制涂层板的绝缘涂层颜

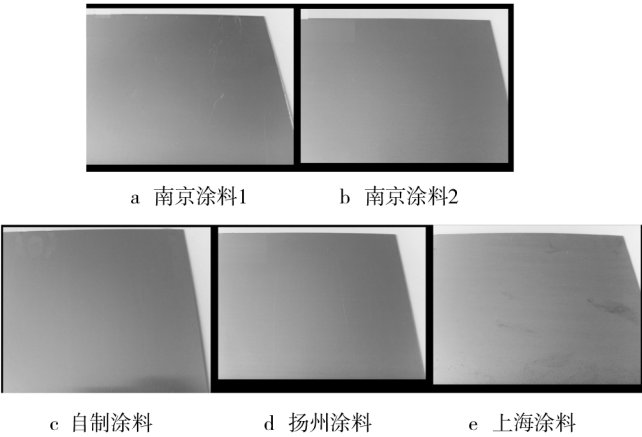


图 3 涂层板外观

Fig. 3 Appearance photos of the coated plates

色光泽度好,为光亮的银灰色,与国内涂料所制备的涂层板外观一致。

自制涂料与国内涂料所制备的涂层板附着力和表面电阻对比见表 2。可以看出,在附着力方面,自制涂料涂层板与国内涂料涂层板相当,均为 A 级。自制涂料的表面绝缘电阻稍低于填料型的南京涂料 1,但好于其他水溶液型涂料。

表 2 附着力测试结果

Tab.2 Results of coating adhesion test

涂料	附着力	平均电阻/($\Omega \cdot \text{mm}^{-2}$)
南京涂料 1	A 级	314
南京涂料 2	A 级	286
自制涂料	A 级	297
扬州涂料	A 级	279
上海涂料	A 级	278

2.4 耐蚀性及耐热性

涂层板中性盐雾试验结果见表 3,腐蚀照片见图 4。自制涂料制备的涂层板经 12 h 盐雾试验后,光泽度无变化,腐蚀面积小于 5%。相比之下,南京涂料 1 制备的涂层板耐腐蚀性能较差,经 2 h 连续喷雾后,锈蚀面积为 100%,涂层基本脱落,基板出现大量红色锈蚀。其他涂料制备的涂层板仅满足 5 h 盐雾试验要求。盐雾试验结果表明,自制涂料所制备的涂层板耐盐雾腐蚀性能更优异。

表 3 中性盐雾测试结果

Tab.3 Results of neutral salt spray test

腐蚀时间/h	腐蚀面积/%				
	南京涂料 1	南京涂料 2	自制涂料	扬州涂料	上海涂料
2	100	0	0	0	0
5		0	0	0	5
10		10	2	20	30
12		30	5	40	60

涂层板高温退火实验结果见表 4,外观照片见图 5。自制涂料所制备的涂层板经高温退火后,涂层为淡灰色,无掉粉现象。实验后,仅南京涂料 1 制备的涂层板出现掉粉、脱落现象。高温退火实验表明,自制涂料所制备的涂层板与其他水溶液型涂料一样,可经受高温退火,满足工业生产和使用的要求。

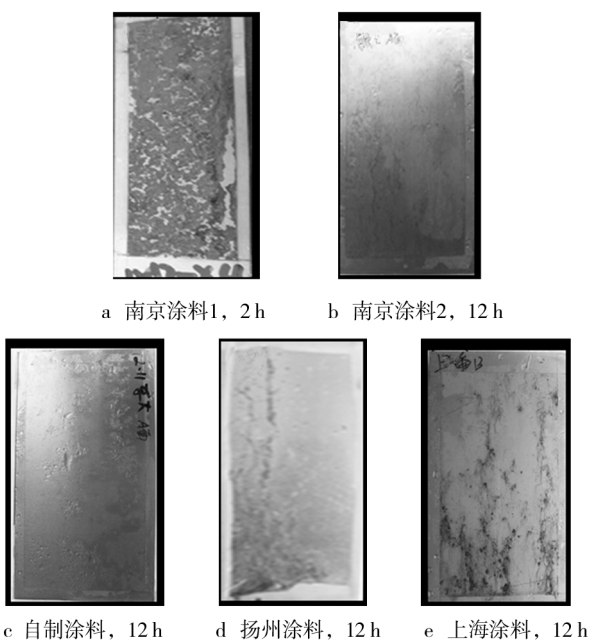


图 4 中性盐雾实验后的照片
Fig.4 Result photos of neutral salt spray test

表 4 高温退火测试结果

Tab.4 Results of high-temperature annealing test

项目	南京涂料 1	南京涂料 2	自制涂料	扬州涂料	上海涂料
涂层状态	掉粉	无掉粉	无掉粉	无掉粉	无掉粉

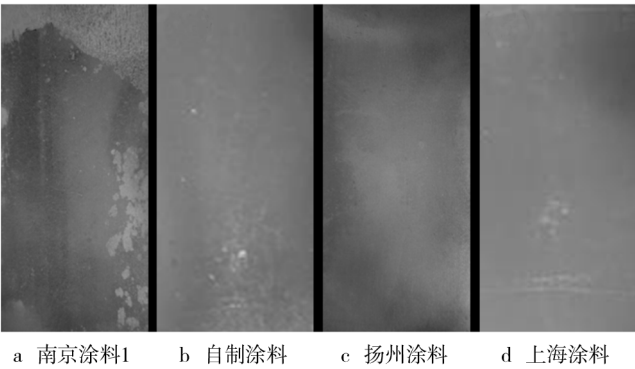


图 5 高温退火实验后的照片
Fig.5 Result photos of high-temperature annealing test

3 结论

- 1) 自制绝缘涂料为环保水溶液型单组分涂料。该涂料无刺激性气味,稳定性好,使用寿命长,可在无取向硅钢表面制得均匀、光亮的银灰色绝缘涂层。
- 2) 自制绝缘涂料在固化时间 20 ~ 24 s,固化温

度480~520℃的条件下,可制得性能优异的绝缘涂层,满足国内钢厂现场涂覆要求。

3) 自制绝缘涂料所制备的绝缘涂层附着力为A级,12 h中性盐雾试验腐蚀面积低于5%,高温退火(750℃,2 h)不掉粉,表面绝缘电阻为297 Ω/mm^2 (厚1.0~1.2 μm),与国内涂料所制备的绝缘涂层性能相当,满足国内钢厂产品技术要求。

参考文献

- [1] COOMBS A, LINDENMO M, SNELL D, et al. Review of the Types, Properties, Advantages, and Latest Developments in Insulating Coating on Non Oriented Electrical Steels [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2001, 37(1): 544—557.
- [2] LINDENMO M, COOMBS A, SNELL D. Advantages, Properties and Types of Coatings on Non-oriented Electrical Steels [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 215/216: 79—82.
- [3] HUANG Chang-guo, YU Feng, CHEN Xiao, et al. Aqueous Self-adhesive Coating for Electrical Steel and Its Uses: US, 7655709 [P]. 2010-02-02.
- [4] COSTA Max, KLEIN Catherine B. Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Human [J]. Critical Review in Toxicology, 2006, 2(36): 155—163.
- [5] 孙志平, 朱涛, 董梅, 等. 无取向电工钢用 M11 含铬绝缘涂层的研制 [J]. 绝缘材料, 2009, 42(2): 5—11.
SUN Zhi-ping, ZHU Tao, DONG Mei, et al. Development of M11 Containing Chromate Insulation Coating on Non-oriented Electrical Steel of Ma Steel [J]. Insulation Material, 2009, 42(2): 5—11.
- [6] 杨昌正, 任秋贤, 蒋锡群, 等. 一种水性丙烯酸树脂防锈、绝缘涂料及其制法: 中国, CN1317526 [P]. 2001-04-17.
YANG Chang-zheng, REN Qiu-xian, JIANG Xi-qun, et al. A Water-based Acrylic Resin Anticorrosive, Insulating Paint and Preparing Method: China, CN1317526 [P]. 2001-04-17.
- [7] 张东升, 孔祥华, 汪栋, 等. 环保半无机丙烯酸树脂型电工钢绝缘涂料的研究 [J]. 中国涂料, 2007, 22(9): 44—46.
ZHANG Dong-sheng, KONG Xiang-hua, WANG Dong, et al. Study on the Environment-protection Electrical Steel Insulation Coating of Semi-inorganic Acrylic Resin [J]. China Coatings, 2007, 22(9): 44—46.
- [8] 孙志平, 朱涛, 董梅, 等. 无取向电工钢 M21 环保绝缘涂层的研制 [J]. 绝缘材料, 2009, 42(1): 11—14.
SUN Zhi-ping, ZHU Tao, DONG Mei, et al. Development of M21 Environmentally-friendly Insulation Coating on Non-oriented Electrical Steel [J]. Insulation Material, 2009, 42(1): 11—14.
- [9] 光红兵, 张敦明, 杨昌正, 等. 耐高温退火处理的单组分无铬水基硅钢片绝缘涂液: 中国, CN101486866 [P]. 2009-02-20.
GUANG Hong-bing, ZHANG Dun-ming, YANG Chang-zheng, et al. Single Component Chromium-free Water-based Insulating Coating High Temperature Resistant Annealing of Silicon Steel: China, CN101486866 [P]. 2009-02-20.
- [10] KAZUTOSHI T. Method for Producing Non-oriented Electromagnetic Steel Sheet Having Insulating Film Excellent in Film Properties: USA, US6159534 [P]. 2000-11-12.
- [11] YOO Young-Jong, CHANG Sam-Kyu, LEE Seok-Joo. Coating Composition for Forming Insulating Films, Non-oriented Electrical Steel Sheet with the Coating Composition Coated Thereon and Method for Forming the Insulating Film on the Steel Sheet: USA, US6667105 [P]. 2003-11-23.
- [12] 孔祥华, 张东升, 何业东, 等. 无取向硅钢磷酸盐环保绝缘涂层制备工艺 [J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(2): 108—111.
KONG Xiang-hua, ZHANG Dong-sheng, HE Ye-dong, et al. Preparation Method of Phosphating and Environmentally Protective Insulating Coating for Non-oriented Electrical Steel [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(2): 108—111.
- [13] 罗勃, 储双杰, 杨勇杰, 等. 硅钢水溶性极厚绝缘涂层的热老化行为研究 [J]. 表面技术, 2011, 40(4): 81—84.
LUO Bo, CHU Shuang-jie, YANG Yong-jie, et al. Study on Thermal Aging Behaviors of Water-soluble and Extra Thick Insulation Coating for Silicon Steel [J]. Surface Technology, 2011, 40(4): 81—84.
- [14] 顾宝珊, 戈慧丽, 杨培燕, 等. 树脂含量对半无机型无铬无取向硅钢绝缘涂层性能的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(6): 109—115.
GU Bao-shan, GE Hui-li, YANG Pei-yan, et al. Influence of Acrylic Resin on the Performance of Semi-inorganic Chromium-free Non-oriented Silicon Steel Coating [J]. Materials Science & Technology, 2013, 21(6): 109—115.
- [15] LIN An, ZHANG Xian, FANG Da-jing, et al. Study of an Environment Friendly Insulating Coating with High Corrosion Resistance on Electrical Steel [J]. Anticorrosion Methods and Materials, 2010, 6(57): 297—304.