

填料对无机硅酸锌涂层耐腐蚀性能的影响

温 静, 陈华辉, 杨 恬, 吴 莹

(中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院, 北京 100083)

摘 要: 利用正交试验方法确定锌粉、磷铁粉和高岭土在水性无机硅酸锌涂层中的加入量, 在不同条件下评价涂层的耐腐蚀性能, 通过扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)分析了腐蚀产物的形貌和微观结构, 采用电化学方法测试了涂层的极化曲线。结果表明: 添加填料的无机硅酸锌涂层具有良好的耐腐蚀性, 涂层抗腐蚀介质渗透的能力提高。涂层最佳成分配比为纯锌粉加入量为固相部分总质量的 70%、磷铁粉为 10%、高岭土为 18% 和膨润土为 2%。相比纯锌粉涂层, 其成本降低了近 30%。

关键词: 无机硅酸锌; 正交试验; 耐腐蚀

中图分类号: TB37

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)03-0104-06

Effect of Filler on Anticorrosion Performance of Inorganic Zinc-silicate Coating

WEN Jing, CHEN Hua-hui, YANG Tian, WU Ying

(School of Mechanical Electronic and Information Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083)

Abstract: The dosage of pure zinc, ferrophosphorus and kaolin in inorganic zinc-silicate coating was determined by orthogonal test. The corrosion protective performance of coatings was evaluated under different conditions, the appearance and microstructure of coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), and polarization curves of coatings were researched by electrochemical tests. The results show that the inorganic zinc-silicate coating with filler has good corrosion protection performance and the capability of preventing corrosive medium penetrating is improved. The best component ratio of the coating is that pure zinc of solid phase is 70%, ferrophosphorus is 10%, kaolin is 18%, bentonite is 2%. Its cost is 30% lower than that of pure zinc coating.

Key words: inorganic zinc-silicate; orthogonal design; corrosion protection

0 引 言

硅酸锌涂料是目前工业上应用非常广泛的防腐涂料, 根据其成膜物的不同分为有机和无机两种。无机硅酸锌涂料的保护作用一般被认为包括前期阴极保护作用和后期由于锌粉腐蚀产生的致密产物堵塞涂层孔隙而导致的屏蔽作用^[1-2]。其中水性无机硅酸锌涂料在环保性、耐腐蚀性、耐候性、导静电性、可焊接性方面表现优异, 在工业应用中受到人们的重视与青睐。但是, 由于硅酸锌涂料的防腐主体锌粉的价格较

高, 使得涂料的成本也较高, 在一定程度上限制了涂料的应用^[3-5]。因此, 研究成本低廉且耐腐蚀性能优异的新型涂料配方, 具有重要的现实意义。

文中通过正交试验确定涂层的成分配比, 填料为磷铁粉、高岭土和膨润土, 其中磷铁粉是工业生产黄磷的副产物, 高岭土和膨润土均为资源丰富、价格低廉的矿物粉末。采用不同测试方法综合评价了几种水性无机硅酸锌涂层的防腐蚀保护效果, 并分析讨论了耐腐蚀性差异的原因。

收稿日期: 2011-12-29; 修回日期: 2012-05-21

作者简介: 温静(1985-), 女(满), 天津人, 硕士生; 研究方向: 金属表面防腐

网络出版日期: 2012-05-23 09:25; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120523.0925.003.html>

引文格式: 温静, 陈华辉, 杨恬, 等. 填料对无机硅酸锌涂层耐腐蚀性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 104-109.

1 试验方法

1.1 涂层制备

底材选用厚度为 0.3 mm 的马口铁板，表面进行喷砂处理，喷砂等级为 Sa 2.5。涂料为双组分涂料，由液相和固相混合而成。液相采用自制硅钾比为 5：1 的高摩尔比基液，固相有两种：①纯锌粉；②纯锌粉+填料，涂料的固液比为 3：1（质量分数）。涂刷方法采用两遍交叉涂刷，涂层表干时间为 20 min，实干时间为 7 d，涂层的厚度在 80~100 μm。

膨润土的加入量根据先期试验，利用重力沉降法测定沉降率，确定当膨润土的加入量为固相部分总质量的 2%时，涂料的分散性能最好。锌粉、磷铁粉和高岭土的加入量选用 Lⁿ(3^m)型正交表进行组分设计，以提高试验效率。设计制备不同组分的试样共 9 组，纯锌粉涂层为对比试样 1 组。正交试验的因素及水平见表 1。

表 1 因素水平表			
Table 1 Factors and level of the test			
Level	Factors(ω/%)		
	A	B	C
	Zinc	Ferrophosphorus	Kaolin
1	85	10	3
2	70	20	8
3	55	25	18

1.2 耐腐蚀性能试验

耐腐蚀性能试验为在酸性、碱性和人工海水溶液中的浸泡试验、中性盐雾试验和电化学性能测试。

1.2.1 浸泡试验

测试时将试样的 2/3 浸入不同化学试剂中，浸泡溶液有 3 种：①3.5%的 NaCl 水溶液，加少量 HCl 使 pH 值降为 3；②3.5%的 NaCl 水溶液，加少量 NaOH 使 pH 值调至 10；③3.5%的 NaCl 水溶液（人工海水），pH 值为 7^[6]。恒温水浴加热到 40 ℃，试验时间为 4 d，试验时间内随时补充浸泡溶液，保持溶液的 pH 值，定时观察试样的变化情况，记录试样破坏情况。

1.2.2 中性盐雾试验

按 GB/T 10125—1997《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》测量涂层经中性盐雾腐蚀后的腐蚀外观。试验条件如下：用蒸馏水配制 5% NaCl 水溶液，试验温度为 35 ℃，采用连续喷雾方式，试验溶液 pH 值为 6.5~7.2，时间为 30 d。盐雾试验测试设备为北京北方利辉试验仪器设备有限公司生产的盐雾腐蚀试验箱。

根据试样腐蚀后的表面泛白锈蚀情况制定锈化评级表，见表 2。

表 2 腐蚀试样锈化评级表				
Table 2 Rating of the rusted samples				
Rating	W0	W1	W2	W3
White area	0%—5%	5%—15%	15%—25%	25%—35%
Rating	W4	W5	W6	
White area	35%—45%	45%—55%	>55%	

1.2.3 电化学试验

动电位极化曲线测试采用武汉科斯特仪器公司的 CS 系列电化学工作站，采用三电极工作体系：辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极，工作电极为所制试样，测试介质为 3.5% NaCl 水溶液。

2 试验结果与讨论

2.1 正交试验

本试验指标是各组试样性能测试结果之和，指标越小代表涂层锈蚀面积越小，涂层耐腐蚀性能越好。正交试验结果分析见表 3，K 为各因素同一水平试验指标之和，k 为同一水平试验指标的平均数，R 为极差，S 为离差，f 为自由度，通过 F 检验 $F_{0.05}(2,2)=19.00$ 。结果表明：3 个因素对涂层性能的影响均不显著，究其原因可能是本试验误差较大且误差自由度小（仅为 2），使检验的灵敏度低，从而掩盖了考察因素的显著性。由于各因素对涂层性能影响都不显著，不必再进行各因素水平的多重比较，可直接根据极差分析法进行直观分析，因素的主次顺序为 A>C>B。挑选每个因素的 K1，K2，K3 中最小值所对应的水平，由于：

A 列因素：K2<K3<K1

B 列因素：K1<K3<K2

C 列因素：K3<K2<K1

因此最佳成分配比为 $A_2B_1C_3$, 即正交试验第 4 组: 纯锌粉加入量为涂层固相部分总质量的 70%、磷铁粉为 10%、高岭土为 18%。

表 3 正交试验结果及分析

Table 3 Result and analysis of the orthogonal design				
Samples	A	B	C	Index
	Zinc	Ferrophosphorus	Kaolin	
1	1	1	1	7
2	1	2	2	7
3	1	3	3	4
4	2	1	3	3
5	2	2	1	3
6	2	3	2	3
7	3	1	2	3
8	3	2	3	5
9	3	3	1	7
K1	18	13	17	
K2	9	15	13	
K3	15	14	12	
k1	6	4.33	5.67	
k2	3	5	4.33	
k3	5	4.67	4	
R	3	0.67	1.67	
S	14.01	0.67	5.38	
f	2	2	2	
F	1.49	0.57	0.07	

2.2 耐腐蚀性

根据上述测试方法得到涂层经过腐蚀后的外观变化见表 4。在酸性溶液中, 试样表面产生

气泡和白色物质, 空气与溶液的分界线处腐蚀明显(见图 1)。在碱性溶液中, 除 1 号、2 号试样有部分涂料脱落外, 其他试样表面情况良好(见图 2)。在人工海水溶液中, 试样泛白面积较小, 试样无明显差别。中性盐雾试验试样 30 d 内表面完好无腐蚀。

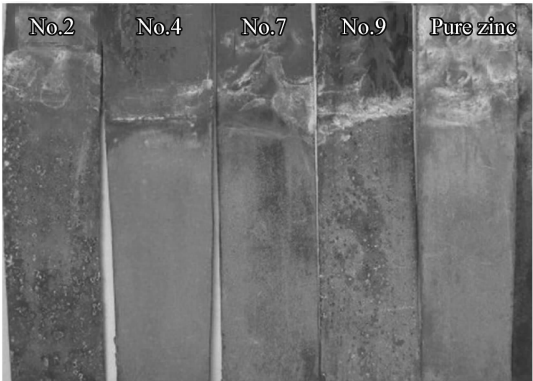


图 1 在酸性溶液浸泡后涂层的形貌
Fig. 1 Appearance of coatings in acid solution

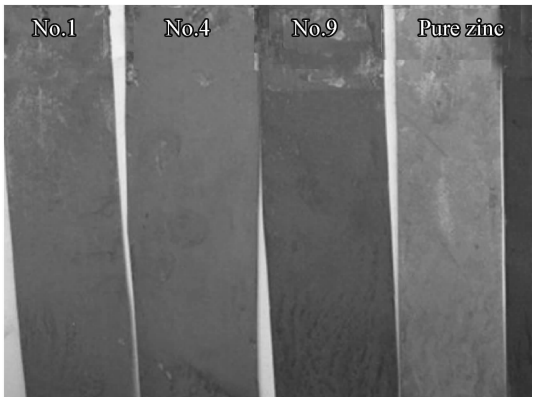


图 2 在碱性溶液浸泡后涂层的形貌
Fig. 2 Appearance of coatings in alkaline solution

表 4 涂层性能测试结果

Table 4 Corrosive test results of coatings										
Corrosive medium of samples	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Pure zinc
Acid solution /4 d	W4	W4	W3	W2	W2	W1	W2	W3	W5	W2
Alkaline solution/4 d	W3	W3	W1	W1	W1	W2	W1	W2	W2	W1
Artificial seawater /4 d	W0	W0	W0	W0	W0	W0	W0	W0	W0	W0
Salt spray /30 d	W0	W0	W0	W0	W0	W0	W0	W0	W0	W0

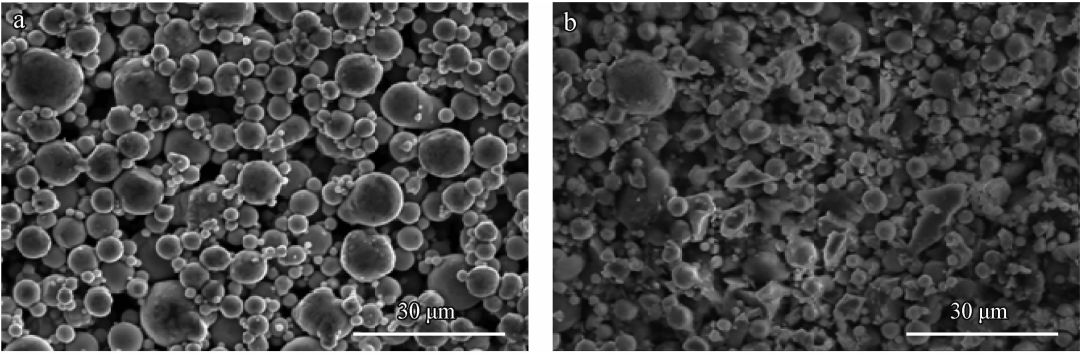
2.3 显微组织分析

未进行腐蚀试验前涂层试样的表面形貌如

图 3 所示。纯锌粉涂层试样的锌粉颗粒大小不一, 锌粉颗粒之间存在较大的间隙。相比而言,

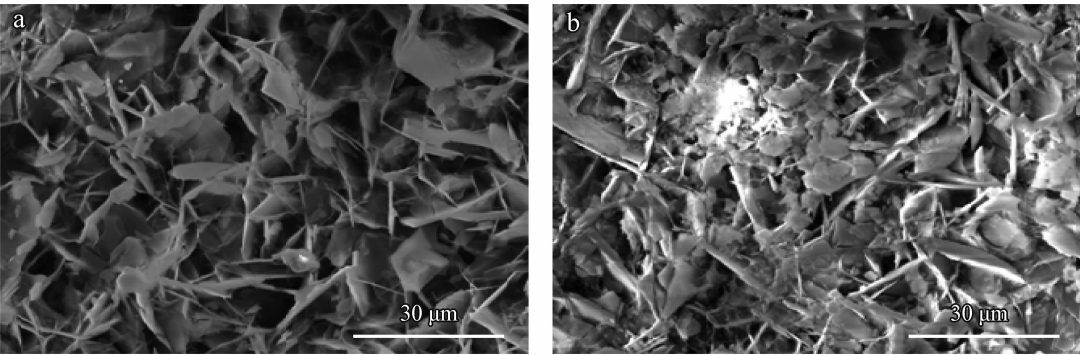
4 号涂层试样中锌粉颗粒与填料组成了更为均匀致密的结构。当纯锌粉试样与 HCl 溶液接触后发生反应，锌粉颗粒由球状变为片状和针状的锌盐^[7]（见图 4(a)），使涂层的电化学保护作用 and 屏蔽作用削弱，腐蚀溶液渗透至基材表面，减少了涂层的使用寿命。而填料磷铁粉的加入能够保持涂

层的完整性并为未腐蚀沉积物提供母体，其化学性质比较稳定，不与溶液发生反应（见图 4(b)）。当锌粉消耗之后，填料仍然能起到隔绝外界腐蚀溶液的作用，氧化还原反应产生的高 pH 值对磷铁粉无影响^[8]。在碱性溶液和人工海水浸泡条件下，涂层表面基本没有发生腐蚀。



(a) Pure zinc (b) Sample 4

图 3 未腐蚀试样涂层的表面形貌
Fig. 3 Appearance of uncorroded coatings



(a) Pure zinc (b) Sample 4

图 4 在 pH=3 溶液浸泡 4 天后涂层的表面形貌
Fig. 4 Appearance of coatings after 4 days immersing in solution of pH = 3

2.4 腐蚀产物的 XRD 分析

纯锌涂层试样和 4 号试样在酸性条件腐蚀一段时间后（见图 5），仍然具有未被腐蚀的锌粉，腐蚀产物为碱性氯化锌 $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ 。这是因为在酸性溶液中，锌具有很高的溶解度会溶解生成 Zn^{2+} ，且在酸性稀溶液中锌的溶解度随 pH 值的升高而降低，因此会发生氢氧化锌沉积。

纯锌粉试样和 4 号试样在碱性条件下浸泡 4 d 后基本未发生腐蚀，如图 6 所示，试样中锌的衍射峰强度高。根据 XRD 的原理可知，其衍射峰的强度与晶体物质的含量和晶体的结构有关：

晶体结构完整、晶形较好，衍射强度越强。说明无机硅酸锌涂层试样具有一定的耐碱性，由 XRD 可知在碱性条件下最初形成少量腐蚀产物氧化锌^[9]。

在人工海水浸泡条件下（见图 7），4 号试样与纯锌粉试样浸泡后的衍射峰位置一致，说明腐蚀产物一致，腐蚀产物是碱性氯化锌。由于在 NaCl 稀溶液中，氧化锌是普通产物^[6]，盐溶液溶质通常会促进氧化锌向氢氧化锌转化^[10]，在高的 pH 值下，氧化锌和氢氧化锌趋于溶解生成锌酸盐离子。

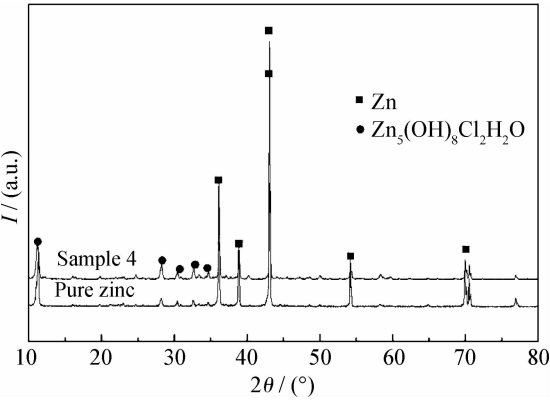


图 5 在 pH=3 溶液浸泡后涂层的 XRD 图
Fig. 5 XRD of coatings after immersing when pH is 3

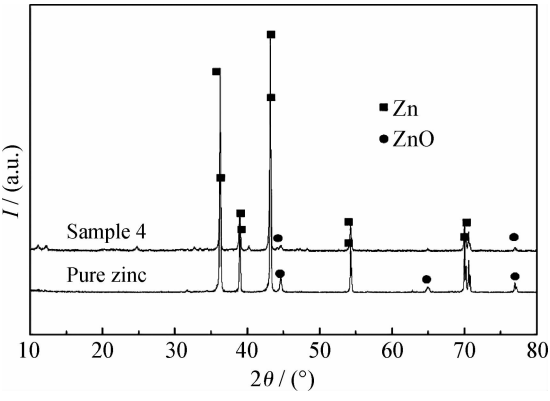


图 6 在 pH=10 溶液浸泡后涂层的 XRD 图
Fig. 6 XRD of coatings after immersing when pH is 10

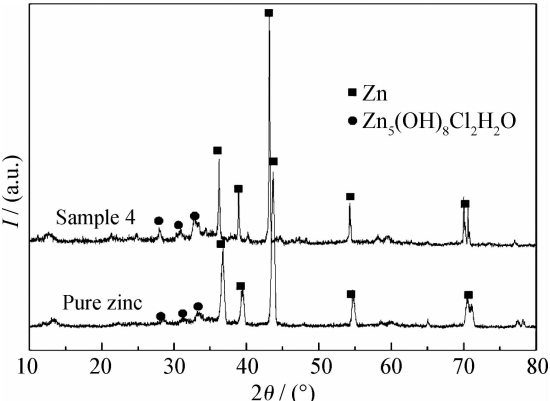


图 7 人工海水浸泡后涂层的 XRD 图
Fig. 7 XRD of coatings after immersing in artificial seawater

2.5 极化曲线

极化曲线测试结果如图 8 所示,4 号试样和纯锌粉试样的极化曲线形状基本没有发生变化,说明电极反应类型依然是锌粉作为牺牲阳极的电化学保护作用,且没有发生钝化现象^[11],属于

材料的活性溶解行为。在评价活性溶解材料的耐蚀能力时,首要的参数是腐蚀电流 I_o ,因为腐蚀电流是由材料的溶解所造成的,腐蚀电流越小,材料的耐蚀性能越好。

利用 Zview 分析软件得到腐蚀电流 I_o ,腐蚀电位 E_o 和腐蚀速率(见表 5),可知 4 号试样的腐蚀电流小于纯锌粉试样的,说明其耐腐蚀性优于纯锌粉试样。4 号试样的腐蚀速率小于纯锌粉试样的,说明其单位时间平均腐蚀深度小于纯锌粉试样,4 号试样的耐腐蚀性能高于纯锌粉试样,也说明磷铁粉的导电性和不规则形状,可以加强锌粉颗粒之间的接触,使电化学保护过程中阴极对阳极的表面比率增加,提高了涂层的耐蚀性。

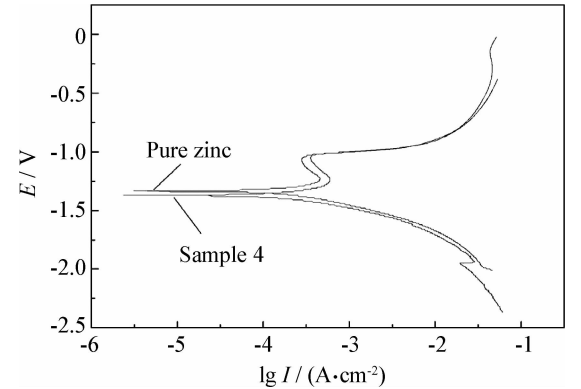


图 8 纯锌粉涂层与 4 号试样的极化曲线
Fig. 8 Polarization curves of pure zinc coating and sample 4

表 5 Tafel 曲线分析结果
Table 5 Result of tafel curve analysis

Samples	I_o /($10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	E_o/V	Corrosion rate /($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
Pure zinc	0.852	-1.335	12.90
Sample 4	0.479	-1.371	7.25

3 结 论

(1)根据涂层耐蚀性能测试结果,得到涂层最佳成分配比为正交试验表中第 4 组 $A_2B_1C_3$,即:纯锌粉加入量为涂层固相部分总质量的 70%、磷铁粉为 10%、高岭土为 18%。涂料的价格主要由锌粉的含量决定,填料的加入减少了锌粉的使用量,综合其他填料价格因素影响,可知涂料总成本降低了近 30%。

(2)涂层耐酸性、耐碱性、耐中性盐雾、耐人工海水浸泡和电化学性能测试表明,添加填料的

无机硅酸锌涂料具有良好的耐腐蚀性。

(3)通过显微结构分析,纯锌粉涂层中锌粉颗粒之间有孔隙,填料的添加提高了涂层抗腐蚀介质渗透的能力,具有良好的屏蔽作用。

参考文献

[1] Almeida E, Santos D, Fragata F, et al. Anticorrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: environmental-friendly versus traditional paint systems [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(1): 11-22.

[2] John Y K, Chenong I W, Kim J H. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions [J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspect, 2001, 179(1): 71-78.

[3] 张曾生,熊金平,左禹. 无机富锌漆研究及进展 [J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(2): 16-20.

[4] 燕林. 防腐蚀涂料的发展趋势 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007, 24(4): 60.

[5] 徐国强. 无机富锌涂料拉开法附着力测定小议 [J]. 涂料

工业, 2004, 34(1): 34-35.

[6] Kiler R. The chemistry of silica [M]. New York: A Wiley-Inter Science Publication, 1979: 271.

[7] Thornhill R S, Evans U R. The electrochemistry of the corrosion of partly immersed zinc [J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 25 (10): 2109-2114.

[8] 双松, 林绎成, 李敏风. 新技术新材料促使涂料行业“低碳”前行 [J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(11): 36-44.

[9] 湛刚, 严春杰. 蒙脱石 X 射线衍射定量分析方法影响因素研究 [J]. 非金属矿, 2011, 34(1): 60-62.

[10] 章晓鸽. 锌的腐蚀与电化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 184, 462.

[11] 张宝宏, 丛文博, 杨萍. 金属电化学腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 61.

作者地址: 北京市海淀区学院路丁 11 号 100083
中国矿业大学(北京) 机电与信息工程学院
Tel: (010) 6233 1241
E-mail: 011033a@163.com

• 本刊理事介绍 •

黄卫东

黄卫东,教授,博士生导师,1956 年生。1989 年获西北工业大学工学博士学位,1991 年任西北工业大学教授,西北工业大学首批“英才培养计划”入选者。1998 年获国家杰出青年科学基金资助,于 1999 年任凝固技术国家重点实验室主任,2001 年被聘为教育部长江计划特聘教授。主要学术兼职有中国铸造学会副理事长,《铸造技术》杂志主编等。主要研究领域:凝固与晶体生长理论,高性能致密金属零件的激光快速成形技术,大型复杂薄壁铸件精密铸造技术。发表学术论文 283 篇,出版国防重点专著《激光立体成形》。授权中国发明专利 9 项,国防发明专利 1 项,实用新型专利 1 项。培养硕士生 30 人,已毕业 20 人,博士生 41 人,已毕业 17 人。获得省部级科技一等奖 2 项,二等奖 3 项,三等奖 1 项。获得的主要荣誉奖有:1991 年国家教委和国务院学位委员会表彰的“做出突出贡献的中国博士学位获得者”,“航空航天部优秀青年教师”,1992 年获“国务院政府特殊津贴”,1999 年航空工业总公司“有突出贡献的优秀中青年科技专家”;2000 年国家人事部“百千万人才工程”第一、二层次人选;2001 年度中国高校自然科学二等奖,1999~2001 年度陕西省铸造基金一等奖。获 2009 和 2002 年度陕西省科学技术一等奖,2003 年“国防科技工业百名优秀博士”,2004 年“国家重点实验室计划 20 周年先进个人”,获国家科技部颁发的“金牛奖”,2005 年中国科协“西部开发突出贡献奖”,2006 年首届“陕西省优秀科技工作者”,2010 年宝钢优秀教师称号。