

环氧富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层耐腐蚀性能*

从善海, 侯强

(武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081)

摘要:介绍了 Zn-Al-Mg-Ce 合金的熔炼、制粉和环氧富 Zn-Al-Mg-Ce 合金防腐涂料的制备, 并与环氧富 Zn 涂料、环氧富 Zn+Al 涂料和国外环氧富 Zn 防锈涂料进行了盐雾和盐水耐腐蚀性能对比试验, 并分析了 Zn-Al-Mg-Ce 合金的电化学性能、显微组织及耐蚀机理。结果表明环氧富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层比其他涂料腐蚀时间延迟 900 h 以上。稀土 Ce 在晶界偏聚及鳞片状合金微粉叠层结构是其高耐蚀的主要机理。

关键词: Zn-Al-Mg-Ce 合金; 防腐涂料; 盐雾腐蚀; 盐水腐蚀

中图分类号: TG174.461

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)01-0057-06

Corrosion Resistance Performance of Epoxy Zn-Al-Mg-Ce Riched Alloy Coating

CONG Shan-hai, HOU Qiang

(College of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract: On the basis of preparation of Zn-Al-Mg-Ce alloy powder from melting alloy, a kind of anti-corrosive paint consisted of epoxy and Zn-Al-Mg-Ce alloy powders is prepared in this paper. By testing salt mist and salt water corrosion properties of epoxy/Zn-Al-Mg-Ce, epoxy/Zn, and epoxy/Zn-Al coating, it is found that anti-corrosive time of epoxy/Zn-Al-Mg-Ce coating prolongs 900 h in comparison with other coatings. Furthermore, the galvano-chemistry properties, microstructure, and anti-corrosive mechanism of Zn-Al-Mg-Ce alloy are analyzed, and anti-corrosive mechanism related to segregation of element Ce at grain boundary and special flaky morphology of alloy is obtained.

Key words: Zn-Al-Mg-Ce alloy; anti-corrosive paint; salt mist corrosion; salt water corrosion

0 引言

富锌防腐涂料是我国工业建设、交通运输、水利水电、海洋工程等行业广泛应用的一种钢结构重防腐涂料。由于锌的电极电位比铁负, 在防腐涂料中锌作为颜料添加涂料中起到牺牲阳极的作用, 迄今为止富锌涂料仍然是我国重防腐涂料体系中最常用的底漆。但存在问题: 锌的电极电位不够负, 自腐蚀电流较大, 致使其作为牺牲阳极材料防腐效果不够长效。

文献[1、2]指出, Zn-Al合金在长江水、自来水中的电极电位和腐蚀率都比Zn、Al低, 耐蚀性能更好。文献[3]研究了Mg对Zn-Al合金在不同温度下的长江水、3.5% NaCl水溶液的电极电位及其耐腐蚀

性能的影响, 得出, Zn-Al-Mg合金的电位要比Zn-Al的电位要负, 腐蚀率更低, 耐腐蚀性能更好。

文献[4、5]进一步研究了在Zn-Al-Mg合金中添加Ce的电化学性能及耐蚀性能, 得出Zn-Al-Mg-Ce合金电极电位比Zn-Al-Mg合金更负, 自腐蚀电流更小, 在长江水及盐雾腐蚀等环境中, 显示出比Zn-Al-Mg合金更优越的耐蚀性能。

鉴于Zn-Al-Mg-Ce合金具备比Zn更优越的电化学性能和牺牲阳极型特性, 探索其替代Zn粉的防腐涂料对钢铁的保护效果具有重大意义。

1 试验方法

1.1 原料和仪器

锌、铝、镁锭(纯度 $\geq 99.8\%$), 湖南株冶火炬金属有限公司; 金属铈纯度 $\geq 99\%$, 甘肃稀土公司; 覆盖剂, 南京正森化工实业有限公司; 环氧树脂、

收稿日期: 2009-09-08; 修回日期: 2009-10-29

基金项目: *湖北省自然科学基金资助项目(2003ABA077)

作者简介: 从善海(1955—), 男(汉), 山东邹城人, 副教授。

环己酮, 中国石化巴陵石油化工有限公司; 二甲苯, 中国石油化工股份有限公司武汉分公司; 丁醇, 齐鲁石化; 膨润土, 浙江安吉县宇宏化工; 滑石粉, 桂林桂广滑石有限公司; T-31环氧树脂固化剂, 江苏昆山助剂厂; 粒径15 μm 锌粉(800目), 长沙金石金属开发有限公司; 粒径25 μm 铝粉(500目), 河南省远洋铝业有限公司。

涂层底板采用武汉钢铁公司生产的08A冷轧钢板, 尺寸为120 mm \times 70 mm \times 2 mm; 100 kW真空甩带炉, 锦州中真电炉有限责任公司; YWX/Q型盐雾腐蚀箱, 无锡市苏威试验设备有限公司; CHI660A电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 合金的制备

合金采用坩埚电阻炉熔炼, 首先, 将 $w(\text{Zn})=81\%$ 的锌和 $w(\text{Al})=16\%$ 的铝置于石墨坩埚内, 加热到720 $^{\circ}\text{C}$ 使其完全熔化, 再用石墨棒将 $w(\text{Mg})=5\%$ 的镁压入合金液中完全熔化并适当搅拌, 然后升温至830 $^{\circ}\text{C}$, 用石墨棒将 $w(\text{Ce})=0.45\%$ 的稀土金属Ce压入合金液内至完全熔化, 搅拌5~10 min后降温至600 $^{\circ}\text{C}$, 浇铸成Zn-Al-Mg-Ce合金锭(图1), 合金锭成分见表1。



图1 Zn-Al-Mg-Ce 合金锭
Fig.1 Zn-Al-Mg-Ce Alloy Ingot

表1 Zn-Al-Mg-Ce合金实测成分w/%

Al	Mg	Ce	Zn
15.11	4.01	0.46	80.42

1.3 合金微粉的制备

合金锭放入甩带机的石英坩埚内, 抽真空、高频感应加热至合金全部熔化, 在石英坩埚顶部通入氩气, 液态合金从坩埚底部的0.5 mm小孔射流到高速旋转的铜轮上, 甩出厚度约10~20 μm 银白色箔带(见图2), 箔带经碾碎、粉碎、分筛, 获得大于300目的鳞片状合金微粉。

1.4 涂层的制备

Zn-Al-Mg-Ce合金粉作为颜料, 按表2配方制备成环氧富Zn-Al-Mg-Ce合金涂料。



图2 Zn-Al-Mg-Ce 合金箔带
Fig.2 Zn-Al-Mg-Ce alloy foil

表2 涂料配方

Table 2 The coating recipe

	原料	质量分数(w/%)
甲	50 %E-20 环氧树脂	30
	X-7(二甲苯+丁醇+环己酮)	6.0
	有机改性膨润土	1.0
	滑石粉	3.0
	Zn-Al-Mg-Ce 合金粉	60.0
乙	T-31 环氧树脂固化剂	25 \pm 1
	丁醇	25 \pm 1
	二甲苯	50 \pm 1

注: $m_{\text{甲}} : m_{\text{乙}} = 9 : 1$

耐腐蚀性能的对比如表: 环氧富Zn防锈涂料、环氧富Zn+Al涂料和英国某防腐涂料公司的环氧富Zn防锈涂料。其中: 环氧富Zn防锈涂料、环氧富Zn+Al($w(\text{Zn})=58\%$ Zn粉+ $w(\text{Al})=2\%$ Al粉)防锈涂料分别以等质量值替代表2中甲组份的Zn-Al-Mg-Ce合金粉制备而成。

将涂料喷涂在底板上, 控制漆膜厚度60 μm 左右, 采用环氧清漆封边制成涂层试片。3种涂层性能检测结果见表3。为了更好的对比阴极保护性能, 特将涂层试片沿对角线划叉露出金属本体。

表3 涂层性能检测结果

Table 3 Test results of coating performance

检测项目	Zn-Al-Mg-Ce	Zn	Zn+Al	检测标准
t (表干燥)/h	≤ 2	≤ 1	≤ 1.5	GB/T1728 甲法
t (实干)/h	≤ 24	< 24	< 24	GB/T1728 乙法
弯曲性能/mm	1	≤ 2	≤ 2	GB/T6742
冲击强度/(kg.cm)	50	40	40	GB/T1732
附着力(拉开法)/MPa	5.5	5.3	5.4	GB/T5210
配套性	通过	通过	通过	TB/T2772-1997

1.5 腐蚀试验

盐雾试验采用 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 的水溶液, 温度 $37\text{ }^\circ\text{C}$, 腐蚀箱内温度 $35\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, 实测盐雾沉降量为 $\geq 1.2\text{ mL/h}$ 。

盐水浸泡试验在常温下 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 的水溶液中进行, 并与环氧富 Zn 防锈涂料做对比试验。

2 结果与分析

2.1 涂层盐雾腐蚀形貌

2.1.1 环氧富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层

观察划痕内及涂层表面腐蚀形貌变化全过程。

划痕内在 792 h 才出现微量锈迹, 直到 1000 h 也无明显变化, 涂层表面只有腐蚀产物“锌白”的增多, 1000 h 也未见明显锈点和鼓泡(图 3)。

2.1.2 环氧富 Zn 涂层

由于该涂料的 Zn 粉粒径为 $15\text{ }\mu\text{m}$ (800 目), 故涂层更细致光滑, 涂层腐蚀形貌见图 4。腐蚀 16 h, 涂层划痕处裸露的钢板就出现了断续锈斑; 144 h 划痕处锈斑变粗, 涂层表面出现针孔大小的鼓泡; 336 h 划痕处锈蚀严重并向两旁扩展, 涂层表面鼓泡的直径也长大到约 1 mm, 试验进行到 336 h 终止。

2.1.3 环氧富 Zn+Al 涂层

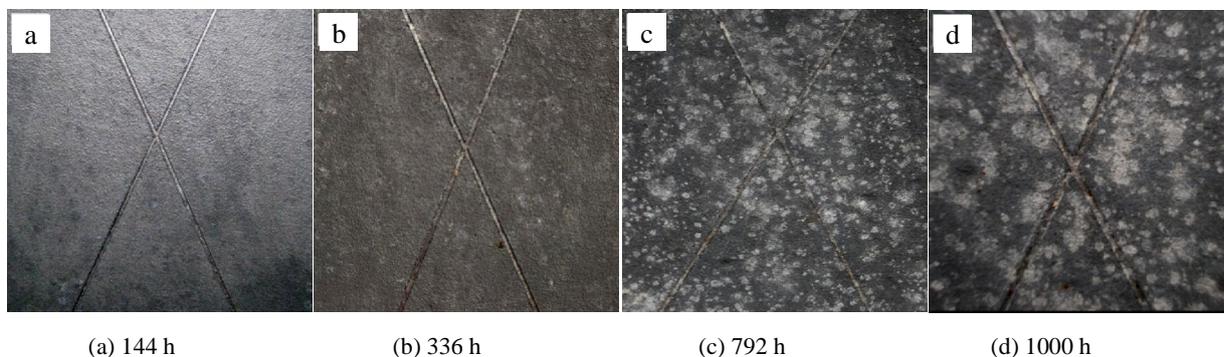


图 3 环氧富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层盐雾腐蚀形貌

Fig.3 Morphologies of the epoxy Zn-Al-Mg-Ce riched alloy coatings with salt mist corrosion

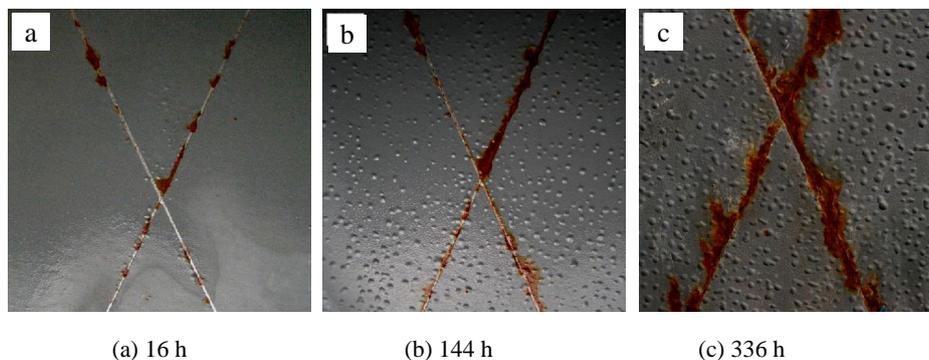


图 4 环氧富 Zn 涂层盐雾腐蚀形貌

Fig.4 Morphologies of the epoxy Zn-riched coatings with salt mist corrosion

涂层腐蚀形貌如图 5 所示, 盐雾 72 h 划痕内出现较多断续的锈斑, 试板表面也出现少量针眼大小锈点; 144 h 划痕内长满了锈斑并变粗, 表面锈点长大, 但无鼓泡现象。

2.1.4 英国环氧富 Zn 涂层

将英国环氧富 Zn 防锈涂层在同等条件下做对比试验, 结果表明, 其防腐效果与环氧富 Zn、环氧富 Zn+Al 涂层相当, 腐蚀形貌见图 6。

2.2 涂层盐水浸泡腐蚀

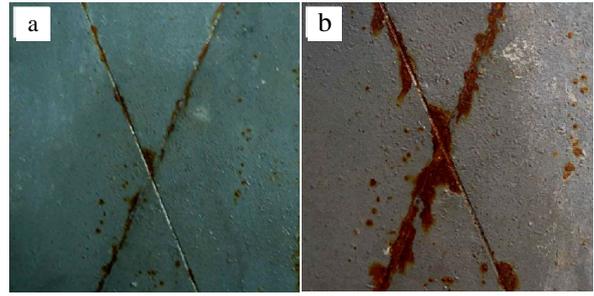
富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层的与富 Zn 涂层浸泡试验在同一盐水槽内进行。其中:富 Zn 涂层 16 h 时划痕内就出现了锈迹, 72 h 锈迹增多, 144 h 锈迹布满划痕, 涂层表面出现鼓泡, 腐蚀时间与形貌变化见图 7。而富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层直到 1000 h 划痕内才出现微量断续锈迹, 且表面无鼓泡(图 8)。

上述试验结果表明: 无论盐雾或盐水腐蚀, 富

Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层都表现出极大的优越性，主要表现在：① 阴极保护效果好。裸露的钢板不易受腐蚀，从划痕处裸露钢板的锈蚀程度和时间看，富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层至少比环氧富 Zn 涂层、环氧富 Zn+Al 涂层和英国环氧富 Zn 涂层延迟近 900 h。② 涂层耐蚀性好。表面无红锈点、无起泡现象。富 Zn-Al-Mg-Ce 合金的以上优异性能与其电化学特性有关。

2.3 合金的电化学性能分析

Fe 的标准自然腐蚀电位为 $-0.440V^{[6]}$ ，在防腐涂料中，所添加的金属颜料应具备比 Fe 有足够负的



(a) 72 h (b) 144 h

图 5 环氧富 Zn+Al 涂层盐雾腐蚀形貌

Fig.5 Morphologies of the epoxy Zn&Al riched coatings with salt mist corrosion

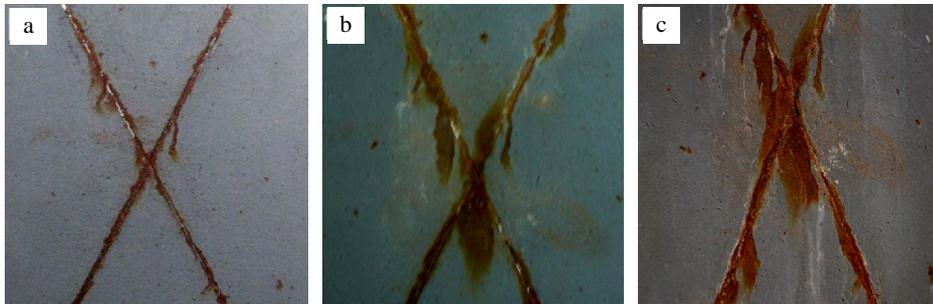
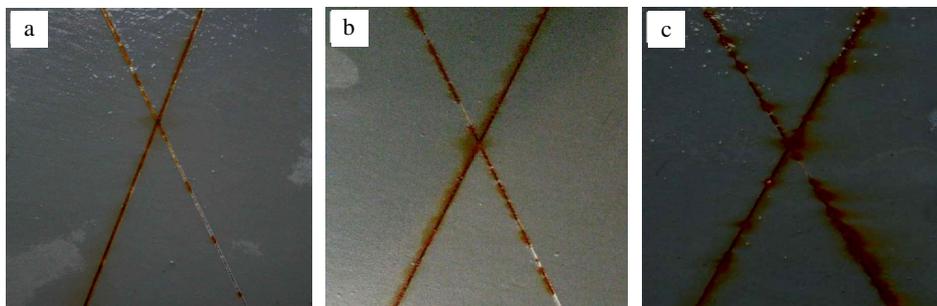


图 6 英国环氧富 Zn 涂层盐雾腐蚀形貌

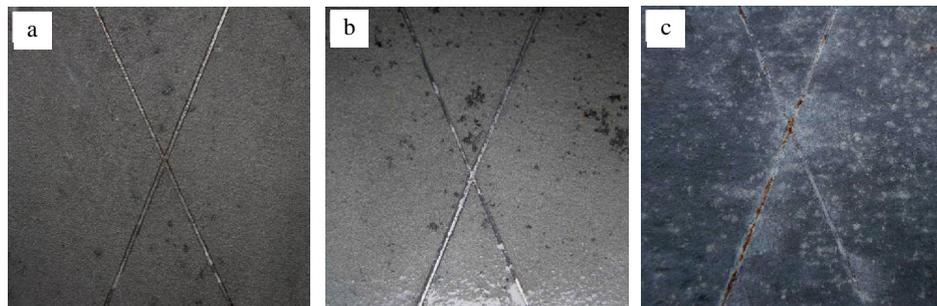
Fig.6 Morphologies of the Britain epoxy Zn-riched coatings with salt mist corrosion



(a)16 h (b)72 h (c)144 h

图 7 环氧富 Zn 涂层盐水浸泡腐蚀时间与形貌

Fig.7 Morphologies of the epoxy Zn-riched coatings with salt water corrosion



(a)16 h (b)144 h (c)1000 h

图 8 环氧富 Zn-Al-Mg-Ce 涂层盐水浸泡腐蚀时间与形貌

Fig.8 Morphologies of the epoxy Zn-Al-Mg-Ce riched alloy coatings with salt water corrosion

电位,且小的自腐蚀电流,弱的极化性和不易钝化的牺牲阳极材料。测得 Zn-Al-Mg-Ce 合金和 Zn 在常温下 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 的水溶液中的电极电位见图 9。

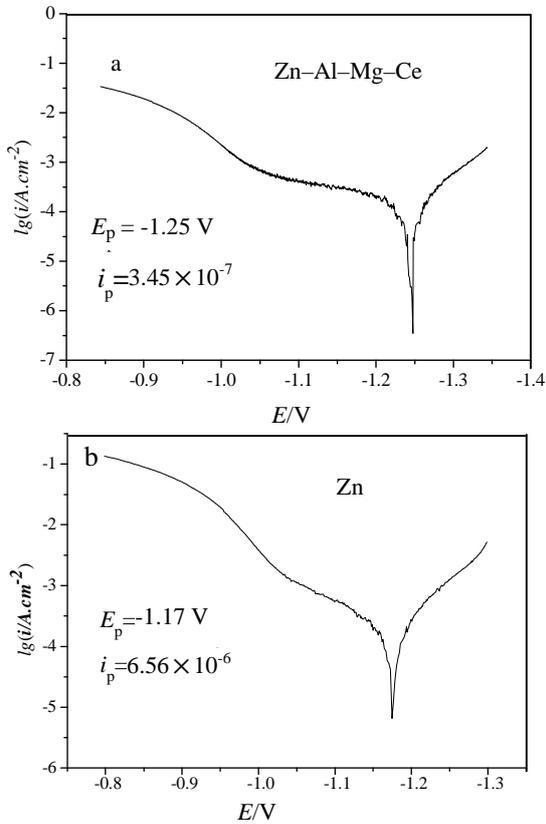


图 9 Zn-Al-Mg-Ce 和 Zn 在 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 水溶液中的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of Zn-Al-Mg-Ce and Zn alloys in 3.5% NaCl solution

可以看出: Zn-Al-Mg-Ce 合金的电极电位 (-1.25V) 比 Zn(-1.17V) 更负,自腐蚀电流 ($3.45 \times 10^{-7} \text{A}$) 也比 Zn($6.561 \times 10^{-6} \text{A}$) 更小。由此可见,由于 Zn-Al-Mg-Ce 合金的电位比 Zn 更负,即阴极保护驱动电压更大,从而阴极保护的有效半径更大,保护效果好;而其自腐蚀电流比 Zn 小,就有阳极腐蚀较慢,作用更长效。这正是环氧富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层耐蚀性比环氧富 Zn 涂层更好的实质所在,也是上述对比试验中划痕裸露的钢基体难以被腐蚀的具体表现。

2.4 合金的显微组织分析

富 Zn-Al-Mg-Ce 铸态合金的显微组织及块状组织成分分析结果如图 10 所示。金相观察表明,其枝晶细小(图 10(a)),电镜观察在晶界上有菱形块状组织(图 10(b)),菱形块状组织能谱成分分析为 AlCe_4 化合物(图 10(c))。稀土对合金组织结构的影响主要有以下几点,①Ce 原子半径比 Zn、Al、Mg 的原子半径大,溶解时在晶内造成的畸变能远大于溶解在晶界的畸变能,因而其主要聚集在晶界和相界面处,所形成的 AlCe_4 化合物起到强化晶界和相界的作用。②Ce 的表面活性很大,可降低液态合金的表面张力、增加合金固液界面的临界温度梯度^[7]及晶核的形成功,增加了晶核数量,从而起到了细化组织的作用^[8]。③ AlCe_4 金属间化合物的熔点很高,在一定程度上阻止晶粒长大^[9]。所以 Zn-Al-Mg 合金中添加稀土元素 Ce,可以明显地细化晶粒,达到改善合金组织的目的。

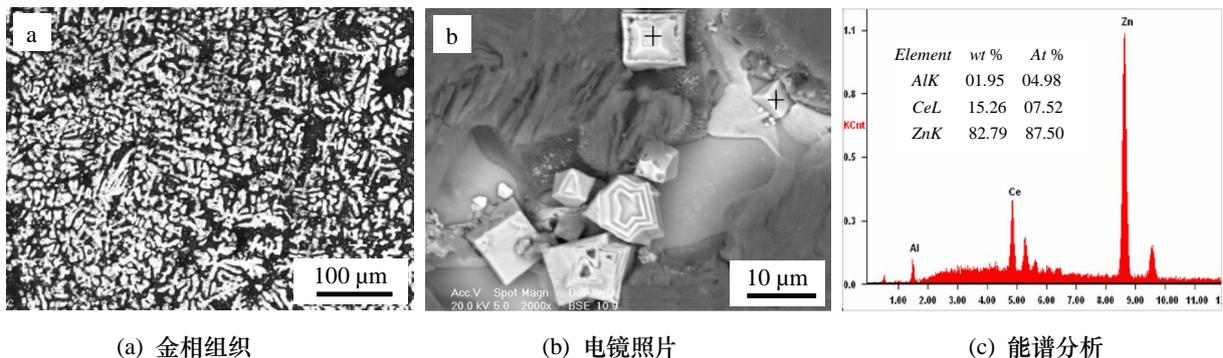


图 10 铸态合金的显微组织及块状组织能谱分析

Fig.10 The cast microstructure and EDS analyzing of as-cast alloy (a) microstructure (b) SEM (c) EDS

观察 Zn-Al-Mn-Ce 合金箔带的显微组织极其细小(图 11),这主要是甩带时液态合金深度过冷和快速凝固的所致。

2.5 耐蚀性机理分析

富 Zn-Al-Mg-Ce 合金涂层的耐腐蚀性能与合金自身的优良电化学性能及涂层中的鳞片状合金

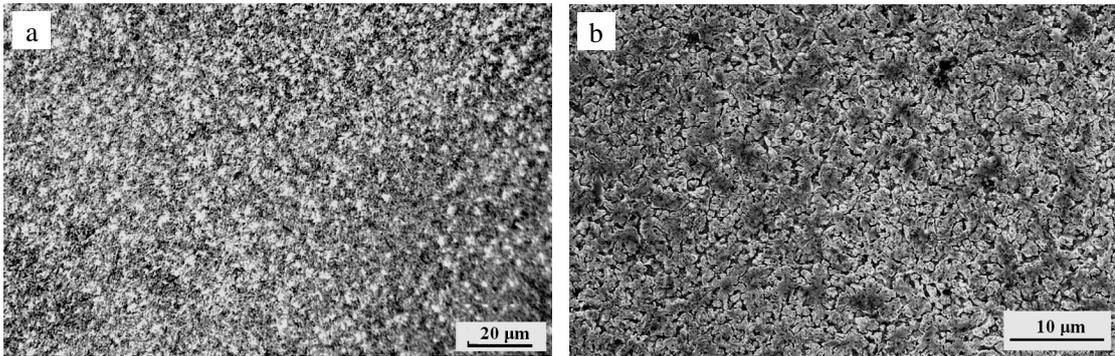


图 11 Zn-Al-Mn-Ce 合金箔带的显微组织 (a)金相组织 (b)扫描电镜照片

Fig.11 The microstructure of Zn-Al-Mn-Ce alloy foil (a) OM (b) SEM

微粉结构密切相关。对合金而言,晶界带电是合金产生晶间电化学腐蚀的根本原因,它使晶界与晶粒之间产生电位差,构成微电极,在腐蚀介质中加速腐蚀的进程,降低其电位差可增强抗晶间腐蚀能力。根据费米能级^[10]理论,合金中电子向费米能级低的区域扩散,Zn-Al-Mg-Ce合金中的Ce偏聚于晶界后使晶界处于费米能级低的区域,吸引合金中的电子向晶界移动,稀土原子得到电子,使晶界带电量减少,降低了晶界与晶粒之间的电位差,从而提高合金的耐蚀性。当合金中的Ce含量达到某个最佳值,晶界与晶粒之间的电位差趋于平衡,此时合金的耐蚀性最好;大于或小于最佳值时,都将提高晶界与晶粒之间的电位差,导致合金的耐蚀性下降。试验中分别添加金属稀土Ce含量 $w(\text{Ce})\% = 0 \sim 1.08$,发现其中合金的电极电位有最低值现象,这与上述理论相吻合。

通过甩带和粉碎所制备的Zn-Al-Mg-Ce合金微粉,晶粒及其细小,在具备上述较低的晶界与晶粒之间的电位差的同时,还减小了晶界与晶粒之间的电位差跨度,进一步抑制晶间腐蚀^[11]。对合金基体成分分析得出,Mg主要固溶于Zn中,其所形成的间隙固溶体也抑制合金的腐蚀^[4]。

合金在涂层中,牺牲阳极的鳞片状Zn-Al-Mg-Ce合金微粉的表面积大比球状Zn大,形成平行搭接、交叠排列,减少了涂层的空隙度,腐蚀介质不能直接通过鳞片,而必须绕过鳞片渗入到钢板基材,增加了渗透距离,提高了涂层的屏蔽性能^[12]和耐蚀性能^[13]。

3 结 论

(1) 试验条件下,环氧富Zn-Al-Mg-Ce合金

涂料与多种防腐涂料耐蚀性能比较,盐雾和盐水腐蚀,都表现出极大的优越性,其涂层试片划痕处及涂层表面锈蚀时间至少比其他涂料延迟900h,且涂层无鼓泡现象。

(2) 常温和 $w(\text{NaCl})=3.5\%$ 水溶液中,Zn-Al-Mg-Ce合金的电极电位 -1.25V 、自腐蚀电流 $3.45 \times 10^{-7}\text{A}$,Zn分别为 -1.17V 和 $6.561 \times 10^{-6}\text{A}$,Zn-Al-Mg-Ce合金的电化学性能比Zn更优越。

(3) 稀土Ce降低了合金的晶界与晶粒之间的电位差,提高了合金的耐蚀性。

(4) 甩带和粉碎所制备的Zn-Al-Mg-Ce合金微粉,晶粒及其细小,增强了合金的抗晶间腐蚀能力。

(5) 富Zn-Al-Mg-Ce合金涂层的耐蚀效果源于合金自身的电化学性能及涂层结构的共同作用。

(6) 采用鳞片状Zn-Al-Mg-Ce合金粉替代Zn粉制备高端防腐涂料具有广泛的发展前景。

参考文献:

- [1] 潘应君,张恒,黄宁,等.热喷涂Zn-15%Al合金的耐蚀性研究[J].腐蚀与防护,2002,23(12):526-528.
- [2] 潘应君,张恒,黄宁,等.Zn-Al合金在长江水中的耐蚀性研究[J].腐蚀科学与防护技术,2003,15(4):231-233.
- [3] 钟金红.Zn-Al-Mg合金耐腐蚀性能研究[D].武汉大学,2002,6.
- [4] Fu Q, Cong S H, Cheng D F, et al. Study on the corrosion resistance of Zn-Al-Mg Alloys [C]. Proceedings of the International Workshop on Modern Science and Technology. 北京:中国科学出版社,2006:63-66. (下转第68页)