

锌粉形态对无机富锌涂层耐蚀性的影响

娄三钢¹, 何治杭²

(1. 四川理工学院化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 成都天合宏业科技发展有限公司, 成都 610000)

摘要:以正硅酸乙酯水解液为成膜物质,混合锌粉为填料,探究了片状锌粉取代比对醇溶性无机富锌涂层耐蚀性的影响。采用开路电位(OCP)法、电化学阻抗谱(EIS)法研究了涂层的开路电位和电化学阻抗谱随浸泡时间的变化规律。OCP法研究结果表明:片状锌粉的加入提高了涂层的耐蚀性,片状锌粉取代比为75%时涂层开路电位更负,在浸泡的第11天涂层失去阴极保护作用。EIS法研究结果表明:刚开始浸泡时,涂层的阻抗谱为半径很大的容抗弧,且随着片状锌粉加入量的增加,半径逐渐减小。浸泡初期,阻抗谱表现为双容抗弧特征,浸泡中后期,阻抗谱高频段表现为容抗弧,且随着浸泡时间先增大后减小,低频段表现为Warburg的特征。等效电路研究结果表明:随着浸泡时间的延长,涂层的电容值先减小增大,电阻值先增大后减小。

关键词:片状锌粉;耐蚀性;电化学阻抗谱;开路电位

中图分类号:TG174.461

文献标志码:A

引言

腐蚀是金属材料失效的主要形式之一,全球每年因腐蚀造成的金属损失约占全年金属产量的20%~40%。2014年我国腐蚀总成本超过2.1万亿元人民币,约占当年GDP的3.34%^[1]。长期以来,人们探讨各种方式来防止金属的腐蚀,其中覆盖层防腐蚀是最简单有效、应用广泛的方法^[2-3]。按照溶剂的类型,防腐涂料可分为无机涂料、有机涂料、有机无机复合涂料。有机涂料在使用的过程中需要添加大量的挥发性溶剂作为稀释剂^[4];无机涂料采用醇类或者水作为溶剂,固化过程中

不会产生有毒有害气体,挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOC)排放量低,是一类环境友好型涂料,有较好的应用前景^[5]。

醇溶性无机富锌底漆采用正硅酸乙酯水解液为成膜物质,辅以相应的颜填料、溶剂、助剂调制而成^[6-7]。该种类型的涂料具有表干时间快、施工简单、溶剂能满足环保要求等特点^[8],在大型工程、机械设备中应用广泛^[9-10]。郑雪娇等^[11]在保持颜料的体积浓度不变的前提下,探究了片状锌粉取代比为5%~30%的条件下对涂层耐蚀性的影响。梁正彦等^[12]研究了少量球状锌粉(5%、15%、20%)取代片状锌粉对涂层阴极保护性能的

收稿日期:2018-03-27

基金项目:材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2016CL23)

作者简介:娄三钢(1988-),男,河南漯河人,博士,主要从事矿物材料腐蚀与防护方面的研究,(E-mail)122713843@qq.com;

何治杭(1990-),男,四川射洪人,硕士,主要从事防腐涂料的制备及应用方面的研究,(E-mail)597101091@qq.com

影响,谢德明等^[13]采用了电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)法研究锌粉形态在3.5% NaCl溶液中的电化学行为。Marchebois H等^[14]的研究结果表明,锌粒形态和粒径对涂层的耐蚀性影响较大,片状锌粉具有较大的径厚比,其加入提高了涂层的屏蔽性能,降低了锌粉的消耗速率,提升了涂层的阴极保护性能。

文献资料中^[15-16]关于锌粉之间少量取代研究较多,而对于取代比在50%及以上的研究较少。本文在保持锌粉总量不变的前提下,探究了片状锌粉的取代比分别为0%、25%、50%、75%、100%的涂层耐蚀性的变化。通过对涂层的开路电位(Open Circuit Potential, OCP)法、EIS法测试,探讨不同形态锌粉的取代比对涂层失效过程的影响。

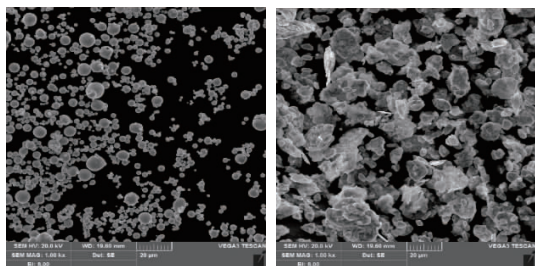
1 材料与实验方法

1.1 实验材料

实验过程所用到的主要药品见表1,片状锌粉和球状锌粉的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图如图1所示。

表1 主要实验原料

名称	生产厂家
球状锌粉	长沙天久金属材料有限公司
片状锌粉	枣阳市金浩金属材料有限公司
聚乙烯醇缩丁醛	成都市科龙化工试剂厂
白凡士林	南昌白云药业有限公司
AB胶	自贡晨光胶粘剂厂
氯化钠	成都市科龙化工试剂厂



(a) 球状锌粉

(b) 片状锌粉

图1 球状和片状锌粉的SEM图

1.2 涂料配制

A组分(正硅酸乙酯水解液):异丙醇作为溶剂、盐酸作为催化剂,控制水硅摩尔比为1.4:1。首先将正硅酸乙酯和异丙醇加入到三口烧瓶中,混合均匀,加热搅拌升温至60℃。采用恒压滴液漏斗将水和催化剂的混合液于1.5 h内滴加到反应容器中,然后升温到70℃,保温1.5 h后,降到室温,即制得正硅酸乙酯水解液^[17-18]。

B组分(锌粉浆):按照涂料配方将聚乙烯醇缩丁醛溶解到无水乙醇中,待分散均匀后,加入按比例混合均匀的锌粉(锌粉总量为60 g,片状锌粉的取代比分别为0%、25%、50%、75%、100%),搅拌2 h后即制得锌粉浆,保存待用^[19-20]。

按配方比例A:B=1:2(质量比)称取正硅酸乙酯水解液和锌粉浆,将水解液缓慢加入锌粉浆中,封闭室温分散30 min后,放置待刷涂^[21]。

1.3 电化学测试

试验过程中,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极,3.5% NaCl溶液作为电解液,选取涂层厚度为 $30 \pm 5 \mu\text{m}$ 的区域,工作电极的暴露面积为 4.9 cm^2 ,测试在室温下进行。

OCP测试在PAR2273电化学工作站进行,浸泡过程中,200 s内测定的开路电位在10 mV内移动即视为开路电位稳定。涂层的开路电位每天记录一次。

EIS测试的频率范围^[22-23]:10 kHz~100 MHz;振幅为5 mV。分别测试浸泡不同时间(0 d、1 d、4 d、7 d、10 d、13 d、16 d、19 d)的电化学阻抗谱。

2 实验结果与讨论

2.1 开路电位

涂层的OCP随浸泡时间变化曲线如图2所示。5种涂层在3.5%的NaCl溶液中浸泡后,腐蚀电位均发生正移。体系的腐蚀电位从 $-1.02 \text{ V} \sim -0.95 \text{ V}$ (vs. SCE)开始变化,逐渐升高到 $-0.65 \pm 0.05 \text{ V}$

(vs. SCE)后保持稳定。图 2 中黑实线为开路电位为 -0.81 V (vs. SCE) 对应的直线,文献资料显示^[12],浸泡过程中,开路电位在 -0.81 V 及以下时,涂层具有阴极保护作用。

由图 2 可知,随着浸泡时间的延长,片状锌粉取代比为 75% 的涂层的开路电位一直比其他涂层更负,在浸泡的第 11 d 开路电位达到 -0.81 V 以上,阴极保护时间最长。片状锌粉取代比为 0% 的涂层的开路电位明显高于其他涂层,在浸泡的第 4 d 左右涂层的开路电位就比 -0.81 V 更正,阴极保护时间最短。结果表明片状锌粉的加入明显提高了涂层的耐蚀性。

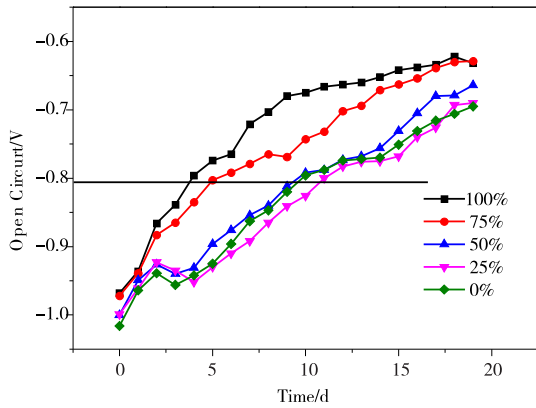


图 2 涂层开路电位随浸泡时间变化曲线

图 2 中片状锌粉取代比为 50%、75%、100% 的三种涂层的腐蚀电位随着浸泡时间的延长都表现出先增大、后短暂减小、又继续增大。三种涂层片状锌粉含量较高,腐蚀介质渗透进涂膜孔隙中,活化了涂层中少量的锌粉,同时部分腐蚀介质和金属基体接触,发生腐蚀,涂层开路电位正向移动。一段时间以后,腐蚀介质不断渗透进涂层,活化涂层中的锌粉,导致了 Zn/Fe 面积比增大,涂层开路电位负移。随着浸泡时间的延长,腐蚀产物堆积,堵塞通道导致锌粉活化困难,另一方面,片状锌粉活性较大,消耗较快,造成涂层缺陷增多,加速了涂层的失效过程。所以开路电位在短暂的负移后又开始正向移动,很快失去阴极保护作用^[13]。

2.2 EIS 测试

2.2.1 刚开始浸泡的涂层测试结果及分析

片状锌粉取代比不同的涂层刚开始浸泡的 Nyquist 图如图 3 所示。

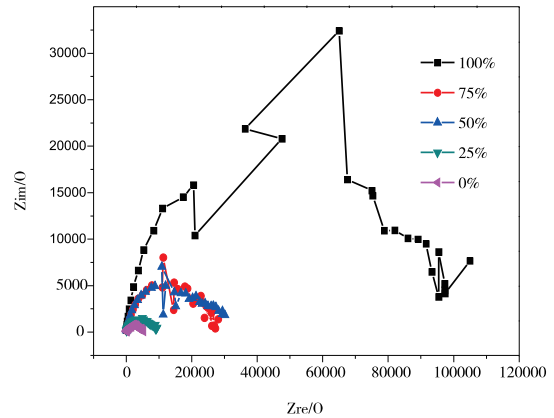


图 3 五种涂层刚开始浸泡的 Nyquist 图

由图 3 可知,片状锌粉取代比为 0% 的涂层刚开始浸泡过程中 Nyquist 图波动较大,复平面中出现的容抗弧的半径远远大于其他涂层,这是由于球状锌粉之间的点接触造成锌粉之间的接触电阻变大^[23]。随着片状锌粉取代比的增加,复平面中容抗弧的半径逐渐减小,采用 ZsimpWin 软件对刚开始浸泡涂层的 Nyquist 进行拟合,图形符合 (QR) 等效电路的特征^[24-25],等效电路如图 4(a) 所示,其中, Q_c 、 R_c 分别代表涂层的电容和电阻; R_{zn} 代表锌粉腐蚀反应的电荷转移电阻, Q_{zn} 代表富锌涂层中锌粒表面的双电层电容。采用软件拟合得到不同涂层在刚开始浸泡时等效电路中涂层电阻和电容值见表 2。

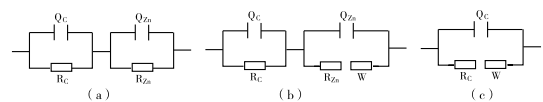


图 4 涂层浸泡过程中的等效电路

表 2 四种涂层刚开始浸泡时的等效电路参数

涂层中片状锌粉取代比	25%	50%	75%	100%
等效参数 $Q_c / (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	0.199	0.71	1.04	1.84
$R_c / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	48.6	36.6	11.57	9.022

由表 2 可知,刚开始浸泡的涂层,随着片状锌粉取代比的增加,涂层电容值变大,电阻值变小。这表明片

状锌粉的加入提升了涂层的导电性能。

2.2.2 浸泡不同天数的涂层测试结果及分析

片状锌粉取代比不同的五种涂层浸泡不同天数的

EIS 测试结果如图 5 所示。

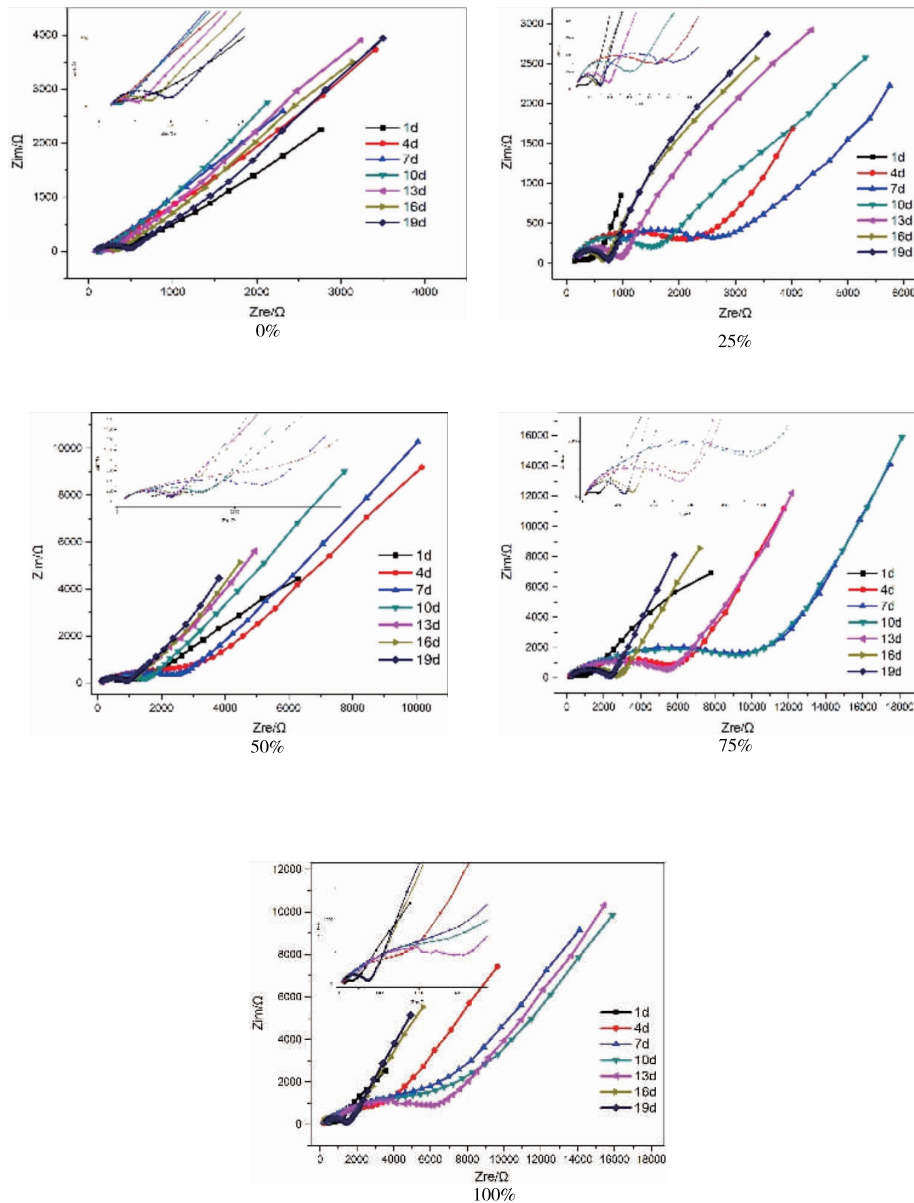


图 5 片状锌粉不同取代比的涂层浸泡不同天数的 Nyquist 图

对比图 5 可知,片状锌粉取代比为 0% 的涂层的 Nyquist 图明显和其他四组图不同,从一开始浸泡就表现为高频段的容抗弧和低频段的一条直线,而且高频段容抗弧的半径较小而且随着浸泡时间变化不大。等效电路如图 4(b) 所示。

含片状锌粉的涂层之间具有相似的特征,浸泡初期, Nyquist 图复平面中出现两个容抗弧,高频区半径小,低频区半径大,此时涂层仍处于介质向涂层中渗透阶

段,涂层特征表现为电容值较小,电阻值也较小^[25];等效电路如图 4(a) 所示。随着浸泡的时间段延长,高频区容抗弧的半径迅速增大,达到最大值后开始减小;等效电路如图 4(b) 所示。浸泡后期,高频区容抗弧半径迅速减小,出现一条斜向上成 45° 角的直线,符合 Warburg 阻抗的特征;等效电路如图 4(c) 所示。

采用 ZSimpWin 软件进行数据处理得到等效参数,不同涂层在不同浸泡天数下电阻和电容的值变化如

图 6 所示。

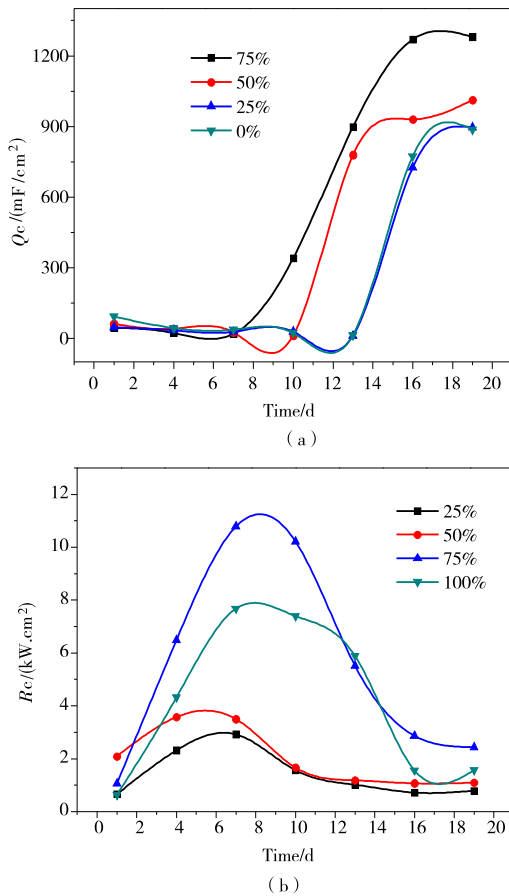


图 6 等效电容、电阻变化曲线

由图 6(a)可知,刚开始浸泡时四种涂层的电容值 Q_c 随浸泡时间先减小,但变化不大,随着浸泡时间的延长,涂层的电容迅速增大。由 D. M. Brasher 和 H. Kingsury 提出的公式可知,涂层电容的变化反映了涂层吸水的变化,涂层的电容随浸泡时间减小^[26],这是由于渗透进入涂层的腐蚀介质把涂层中的填料锌粉活化,反应产生的腐蚀产物堆积,堵塞了腐蚀介质继续渗入的通道,导致涂层电容变小^[27]。到了浸泡的后期,锌粉的消耗以及腐蚀产物大量的堆积导致了涂层失效,电容迅速变大。

由图 6(b)可知,涂层的电阻值随浸泡时间先增大后减小。腐蚀介质迅速渗透进入涂层,使涂层的导电性变得更好,所以刚开始浸泡时涂层的电阻较小。随着浸泡时间的延长,填料发生腐蚀,生成不导电的腐蚀产物附着在锌粉表面,导致电阻变大。到后期,基体腐蚀产

物的堆积导致涂层缺陷增多,涂层电阻迅速变小,使得涂层失效。

3 结论

(1) OCP 测试结果表明:片状锌粉的加入提高了涂层的耐蚀性,涂层耐蚀性随着片状锌粉取代比的增加先增大后减小。片状锌粉取代比为 75% 时涂层耐蚀性最好。

(2) 由刚开始浸泡的 Nyquist 图及其等效参数可知,片状锌粉的加入提高了涂层的导电性;由浸泡不同天数的电化学阻抗谱测试结果及其等效电路参数可知,涂层电阻 R_c 值均随着浸泡时间先增大后减小,涂层电阻 Q_c 值先减小后增大。涂层电容明显增大、电阻明显减小的时间即对应于涂层的失效时间。

(3) 采用两种测试方法表征的涂层耐蚀性具有较好的一致性。

参考文献:

- [1] 侯保荣.中国腐蚀成本[M].北京:科学出版社,2017:1-4.
- [2] 史洪微,刘福春,王震宇.海洋防腐涂料的研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2010,22(1):43-46.
- [3] 吴远光.水性无机富锌底漆的施工及其常遇见问题的分析与解决办法[J].现代涂料与涂装,2012,15(10):28-30.
- [4] HAYATDAVOUDI H, RAHSEPAR M. Smart inhibition action of layered double hydroxide nanocontainers in zinc-rich epoxy coating for active corrosion protection of carbon steel substrate[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 711(7): 560-567.
- [5] KENICHI NAKAMURA, VERBIEST, PASCAL. The development of corrosion resistant 2- and 1-K water

- based zinc-rich paints[J].Journal of Protective Coatings & Linings,2017,34(8):1-11.
- [6] 李斌,范永宁,张剑飞,等.自固化醇溶性无机富锌底漆的研制[J].试验研究与应用,2017,20(11):5-8.
- [7] SHREEPATHI S,BAJAJ P,MALLIK B P.Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings:Role of Zn content on corrosion protection mechanism[J].Electrochemical Acta,2010,55(18):5129-5134.
- [8] 秦国治,田志明.醇溶性无机富锌涂料及其应用[J].现代涂料与涂装,2001,(5):26-28.
- [9] CAO R,CHANG J H,HUANG Q,et al.Behaviors and effects of Zn coating on welding-brazing process of Al-steel and Mg-steel dissimilar metals[J].Journal of Manufacturing Processes,2018,31(1):674-688.
- [10] 于晓辉,朱晓云,郭忠诚,等.鳞片状锌基重防腐涂料的研制[J].表面技术,2005,34(1):53-55.
- [11] 郑雪娇,陈玲.片状锌粉对醇溶性无机富锌涂层性能的影响[J].电镀与涂饰,2012,31(12):67-70.
- [12] 梁正彦,陈玲,赵振涌,等.球状锌粉对无机富锌漆阴极保护性能的影响[J].电镀与精饰,2014,36(9):9-13.
- [13] 谢德明,童少平,冯海,等.锌粒形态对富 Zn 涂层在 3.5% NaCl 溶液中电化学行为的影响[J].金属学报,2005,41(7):769-774.
- [14] MARCHEBOIS H,JOIRET S,SAVALL C,et al.Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy[J].Surface & Coatings Technology,2002,157(2):151-161.
- [15] 陈吉,罗敏,陈宇豪,等.无机富锌漆中锌粉形状对涂层重防腐性能的影响[J].材料保护,2015,37(9):36-38.
- [16] 麻慧,陈玲,谌岩.铝粉对醇溶性无机富锌漆性能的影响[J].电镀与精饰,2011,33(12):25-28.
- [17] 娄三钢.涂料用正硅酸乙酯水解过程影响因素研究[J].化工技术与开发,2014,43(2):18-19.
- [18] 李冲,侯锐钢.正硅酸乙酯水解液储存的稳定性[J].腐蚀与防护,2015,35(5):484-486.
- [19] 姬姗姗.以正硅酸乙酯水解液为成膜物的涂料的研制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011:1-3.
- [20] 解蓓蓓,张盈盈,韩文礼.醇溶性无机富锌涂料的研究与应用[J].现代涂料与涂装,2011,14(7):10-13.
- [21] 刘登良.涂料工艺(第四版)[M].北京:化学工业出版社,2010:1158-1160.
- [22] MALGORZATA ZUBIELEWICZA,WITOLD GNOT.Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings[J].Progress in Organic Coatings,2004,49(4):358-371.
- [23] AKBARINEZHAD E, H R FARIDI, A GHANBARZADEH.Evaluation of zinc rich ethyl silicate primer by applying electrochemical methods[J].Surface Engineering,2009,25(2):163-166.
- [24] 张鉴清.富锌涂层的电化学阻抗谱特征[J].中国腐蚀与防护学报,1996,16(3):176-180.
- [25] 杨振波,杨忠林,郭万生,等.鳞片状富锌涂层耐蚀机理的研究[J].中国涂料,2006,21(1):19-23.
- [26] 曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社,2002:154-167.
- [27] 张曾生.片状无机富锌涂料的制备和性能研究[D].北京:北京化工大学,2007:2-3.

Effect of Zinc Powder Morphology on Corrosion Resistance of Inorganic Zinc Rich Coatings

LOU San'gang¹, HE Zhihang²

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Chengdu Tianhe Hongye Technology Development Co. Ltd., Chengdu 610000, China)

Abstract: The effect to corrosion resistance of inorganic zinc-rich coating was investigated by applying Mixed zinc powder as filler as well as ethyl orthosilicate hydrolysate as membrane material. The open-circuit potential (OCP) method and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method were applied to investigate the variation of the open-circuit potential and electrochemical impedance spectra with the variation of soak period. The results obtained by OCP method showed that the addition of flake zinc powder could increase the corrosion resistance of the coating, and open circuit potential was more negative with the replacement ratio of flake zinc powder being 75%, and the cathode protection was lost on the 11th day of immersion. The results obtained by EIS method showed that the impedance spectrum of the coating was a capacitive arc with a large radius at the beginning of the immersion and the radius decreased with the increase of the amount of flake zinc powder. The characteristic of impedance spectrum was double capacitive in the period of early immersion. The high frequency band of Impedance spectrum had the characteristic of capacitive reactance arc in middle and later periods, with initially increasing and then decreasing with the soaking time, and the low frequency band had the characteristic of Warburg. The results obtained by equivalent circuit method showed that with the extending of immersion time, the capacitance value of the coating firstly increased and then decreased and the variation of the resistance value, however, had an opposite rule.

Key words: flake zinc powder; corrosion resistance; electrochemical impedance spectroscopy; open-circuit potential