

空心微珠改性无机硅酸锌涂层的防护性能

杨 恬¹, 陈华辉¹, 陈 平²

(1. 中国矿业大学(北京)机电学院, 北京 100083; 2. 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

摘 要: 用粉煤灰中提取的空心微珠对无机硅酸锌涂层进行改性, 通过电化学测试和盐雾试验对比研究无机硅酸锌涂层改性前后的耐腐蚀性能, 并利用扫描电镜观察涂层的微观结构。结果表明: 经预处理后的空心微珠改善了涂层的耐腐蚀性能, 空心微珠的加入显著提高了涂层的致密度。此外, 在腐蚀过程中生成的腐蚀产物与涂层微孔结构结合良好, 有效提高了腐蚀介质向涂层内部渗透的阻力, 对基体起到了良好的保护作用。

关键词: 空心微珠; 无机硅酸锌; 电化学阻抗; 盐雾试验; 腐蚀性能

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)02-0087-05

Protective Property of Inorganic Zinc-silicate Coatings Modified by Cenospheres

YANG Tian¹, CHEN Hua-hui¹, CHEN Ping²

(1. School of Mechanical Electronic and Information Engineering, China University of Mining and Technology Beijing, Beijing 100083; 2. School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: Inorganic zinc-silicate coatings were modified by cenospheres extracted from fly ash. The corrosion resistance of the coatings before and after modification was contrasted by electrochemical tests and salt spray test. The microstructure of the coatings was observed by scanning electron microscope (SEM). The results showed that the corrosion resistance of the coatings could be improved by adding the preprocessed cenospheres. The density of zinc-silicate coatings was obviously improved by adding cenospheres. In addition, the corrosion products generated in the corrosion process combined were well with the micro-porous coatings' structure, which increased the resistance of corrosive medium permeating into the coatings effectively, and then effectively protected the substrate.

Key words: cenospheres; inorganic zinc-silicate coating; electrochemical impedance spectroscopy; salt spray test; corrosion resistance

0 引 言

我国是燃煤发电大国, 每年产生上亿吨粉煤灰, 其中球形空心微珠约占粉煤灰总量的 50%~70%。由于粉煤灰空心微珠主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 且结构上是球内负压低真空、空心部分及壳壁上充满了 CO_2 和 N_2 的微小空心球体, 因而具有独特的高强度、耐酸碱、耐腐蚀、抗氧化、减摩耐磨、流动性好及各向同性等特性, 已广泛应用于建筑建材、化学工业、功能材料等领

域^[1-6]。若在无机硅酸锌涂料中加入适量的空心微珠部分替代锌粉作为填料, 有望提高涂层的抗腐蚀性能, 还可以降低成本^[7-12]。

文中通过考查涂覆试样在质量分数为 3.5% 及 5% 的 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为和盐雾腐蚀行为, 表征空心微珠改性无机硅酸锌涂层的耐腐蚀性, 并通过扫描电镜 (SEM) 及 X 射线衍射仪 (XRD)^[13-17] 分析涂层的形貌和成分, 阐述涂层耐腐蚀机理。

收稿日期: 2013-01-17; 修回日期: 2013-03-14

作者简介: 杨恬(1989-), 女(汉), 安徽宿州人, 硕士生; 研究方向: 金属腐蚀与防护

网络出版日期: 2013-03-19 15:43; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130319.1543.001.html>

引文格式: 杨恬, 陈华辉, 陈平. 空心微珠改性无机硅酸锌涂层的防护性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 87-91.

1 试 验

1.1 试验材料

试验中涂覆基体材料为 Q235 钢和马口铁, Q235 钢尺寸规格分别为 65 mm×30 mm×2 mm, 马口铁尺寸为 120 mm×25 mm。其他主要原材料性能指标如下: 超高活性锌粉, 北京矿冶研究总院生产, 粒径为 18 μm, 锌含量为 99.1%; 高模数硅酸钾溶液, 实验室自制, 无色无味, 模数为 4.8; 空心微珠, 内蒙古某矿提供, 粒径为 4~6 μm; 硅烷偶联剂, 湖北武大有机硅新材料股份有限公司生产, 无色透明液体。

1.2 涂层的制备

涂覆涂层前对基体材料进行喷砂处理, 除锈等级为 Sa2.5, 同时用去离子水配制体积分数为 2% 的硅烷偶联剂溶液对空心微珠进行预处理。水性无机硅酸锌涂料为双组分体系, 粘结剂与锌粉质量比为 1:2.5, 按照一定比例配制改性涂层, 同时制备无机硅酸锌对比涂层(不添加空心微珠)。涂层实干后, 分别对改性涂层和对比涂层进行腐蚀性能测试, 以评价空心微珠改性无机硅酸锌涂层的效果。

1.3 盐雾试验

模拟海洋环境盐雾试验, 试样为涂有改性涂层和对比涂层的钢板, 试验按照 GB/T10125-1997 人造气氛腐蚀盐雾试验进行, 盐雾箱温度控制在 (35±2)℃, 试验溶液采用浓度 (50±5) g/L 的 NaCl 溶液, 测试周期为 1 000 h。将涂覆有两种涂层的试样分别制作 3 个平行试样, 经盐雾试验 3、240、480、720 和 1 000 h 后出进行电化学阻抗谱测试, 分析试验结果。

1.4 电化学测试

采用武汉克斯特仪器有限公司提供的 CS350 型电化学工作站进行极化曲线和电化学阻抗测试。试验采用三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 介质为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液, 基体材料(马口铁)及涂膜后的试样作为研究电极, 采用电烙铁将未涂膜的试样背面和导线点焊连接, 并用环氧树脂对试样进行封装, 测试电极面积为 1 cm²。测试温度为 (20±2)℃。测试极化曲线时将试样浸泡在测试溶液中 5 min 左右待电位稳定后进行试验。

1.5 涂层结构观察及成分分析

采用 SEM-6510 型扫描电镜(SEM)观察涂层表面和截面形貌。采用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪分析涂层腐蚀前后表面成分变化, 工作电压 45 kV, 电流 150 mA, Au 靶, 2θ 为 20°~80°, 采用连续扫描的方式, 扫描速度 4°/min。

2 结果及分析

2.1 极化曲线

涂层及基体材料(马口铁)极化曲线和拟合数据分别如图 1 和表 1 所示。

从图 1 中可以看出, 两组涂层腐蚀电位均低于基体材料, 因而都能提供牺牲阳极的电化学阴极保护。改性涂层阳极极化曲线上出现了明显的钝化区, 可以得出改性涂层是通过在涂层表面形成致密保护膜来提高其耐腐蚀性的。图 1 和表 1 显示, 改性涂层的维钝电流密度(i_{p1})低于对比涂层的维钝电流密度(i_{p2}), 致钝电位(E_{pp1})稍低于对比涂层的致钝电位(E_{pp2}), 且自腐蚀电流密度(I_{corr})和腐蚀速率(R_{corr})都小于对比涂层。因此, 改性涂层耐腐蚀性能优于对比涂层。

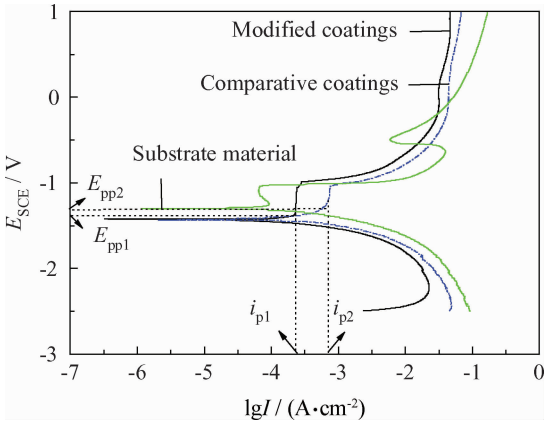


图 1 涂层与基体材料的极化曲线
Fig. 1 Polarization curves of the coatings and substrate material

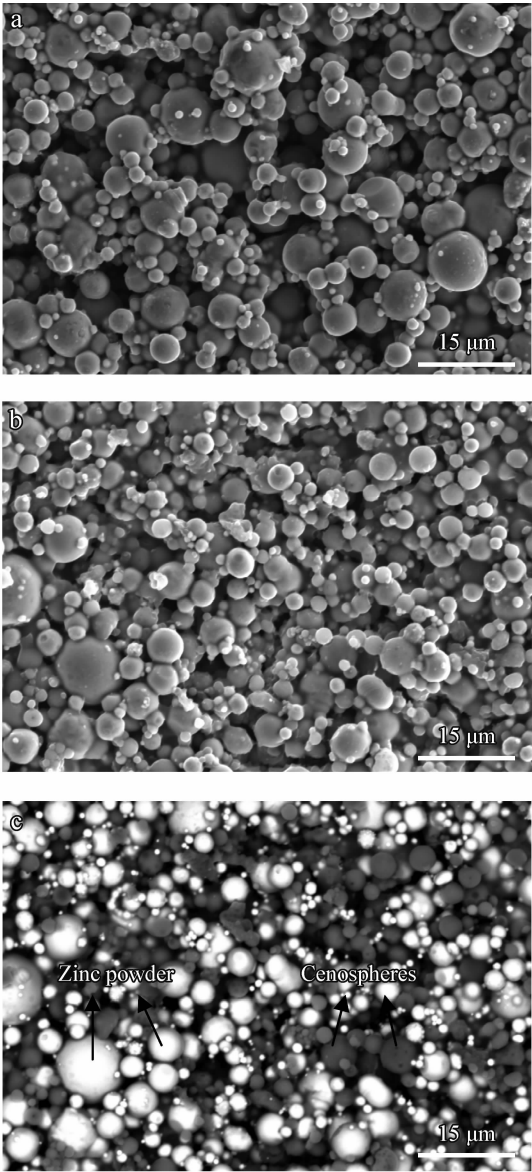
表 1 各组材料的 Tafel 分析结果
Table 1 Analysis results of the Tafel results

Group	$I_{corr}/$ ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	E_{corr}/V	$R_{corr}/$ ($mm \cdot a^{-1}$)
Modified coatings	0.15	-1.330	2.174 3
Comparative coatings	0.34	-1.338	5.073 1
Substrate material	0.45	-1.305	6.075 0

2.2 涂层形貌

图 2 为两组涂层表面形貌对比图。其中,图 2(c)为改性涂层背散射电子图,图中较亮颗粒为纯锌粉,较暗颗粒为空心微珠。

从图 2 可以看出,涂层表面呈微孔结构,且加入空心微珠后的改性涂层表面致密度比对比涂层纯锌粉涂层明显提高,从而在腐蚀介质中对基体起到了良好的屏蔽作用,有效地阻止了腐蚀介质的侵入,提高了涂层的耐腐蚀性能。



(a) Comparative coatings (b) Modified coatings (c) BSE micrograph of modified coatings

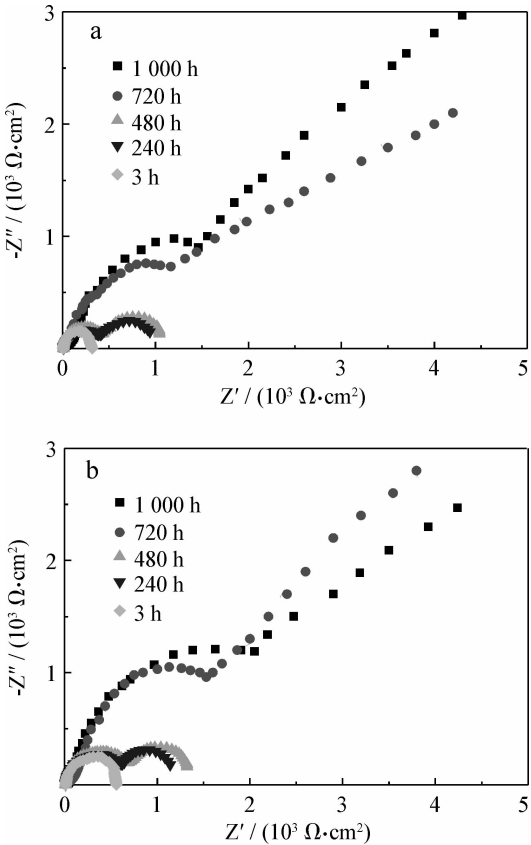
图 2 两组涂层的 SEM 表面形貌

Fig. 2 SEM morphologies of two groups of coatings

2.3 电化学阻抗谱

将不同盐雾腐蚀时间段的涂层进行电化学阻抗测试,根据结果绘制涂层 Nyquist 图,如图 3 所示。通过对图 3 分析可知,两组涂层在不同腐蚀阶段会出现 3 种类型的等效电路图,如图 4 所示。其中 R_s 为溶液电阻, C_p 为涂层电容, R_p 为涂层表面微孔电阻, C_{dl} 为界面起泡部分的双电层电容, R_{ct} 为基底金属腐蚀反应的极化电阻, Z_w 为扩散过程中出现的 Warburg 阻抗。

从图 3 和图 4 中可以看出,在腐蚀初期,即腐蚀 3 h 时,阻抗谱是一个时间常数的单容抗谱,表明电解质溶液尚未渗入涂层/金属界面,涂层具有良好的保护性能,图谱等效为涂层微孔电阻 R_p 和涂层电容 C_p 的并联电路,其 EIS 图谱可用图 4(a)所示电路图表示。该图谱表明腐蚀受电解质溶液穿过涂层的速度所控制,可用涂层微孔电阻大小表征电解质溶液穿过涂层的难易程度。一般来说,半圆直径越大,涂层的耐腐蚀性能越好。



(a) Comparative coatings (b) Modified coatings

图 3 不同腐蚀阶段涂层的 Nyquist 图

Fig. 3 Nyquist plots of the coatings in different corrosion time

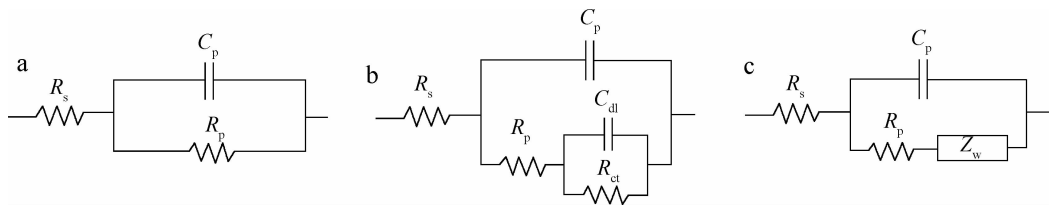


图4 涂层体系在不同腐蚀阶段的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuits of coating system in different corrosion time

随着腐蚀时间的增长,即腐蚀 240~480 h 时,阻抗谱上出现了一个高频区的小容抗弧和一个低频区的大容抗弧,图谱呈现两个半圆,其 EIS 图谱可用图 4(b)电路图表示。其中,与高频段对应的时间常数来自于涂层电容 C_p 及涂层表面微孔电阻 R_p 的贡献,与低频段对应的时间常数则来自于界面起泡部分的双电层电容 C_{dl} 及基底金属腐蚀反应的极化电阻 R_{ct} 的贡献。且低频区容抗弧半径随腐蚀时间的增长逐渐变大,表明腐蚀介质不断向涂层内部渗透,与基体金属发生反应,在涂层/基体表面生成腐蚀产物,电解质溶液渗透到涂层/基体界面,在界面区建立腐蚀微电池。

在腐蚀后期,即腐蚀 720 h 后,图谱出现一个时间常数呈 Warburg 扩散控制位特征的曲线,其等效电路如图 4(c)所示。Warburg 阻抗 Z_w 代表的是涂层电极反应过程中的扩散过程,由于腐蚀产物堵塞微孔,形成致密保护层,有效阻挡了电解质溶液进一步渗入涂层,使得参与涂层/基体界面反应的离子传质过程变慢,涂层腐蚀速度减缓。

同时对两组涂层容抗弧大小进行对比也可得出,改性涂层电阻总是大于对比涂层,与涂层微观结构观察结果相同。说明由于空心微珠的粒径较小,且具有非常好的流动性和分散性,与锌粉颗粒形成了良好的匹配,提高了涂层的致密度。同时在腐蚀过程中生成的腐蚀产物可以有效填充涂层微孔,减缓涂层腐蚀,对基体起到良好的保护作用,显著改善了涂层的耐腐蚀性能。

2.4 腐蚀产物

改性涂层经盐雾腐蚀测试后产物的 XRD 物相分析如图 5 所示。两组涂层经盐雾测试后截面形貌图如图 6 所示。

从图 5 中可以看出,改性涂层经盐雾腐蚀后生成物为碱式氯化锌,结合涂层腐蚀后截面图(图 6(b))可知,涂层在腐蚀过程中生成的腐蚀产物有效填充涂层微孔,形成致密保护层,阻挡了腐蚀

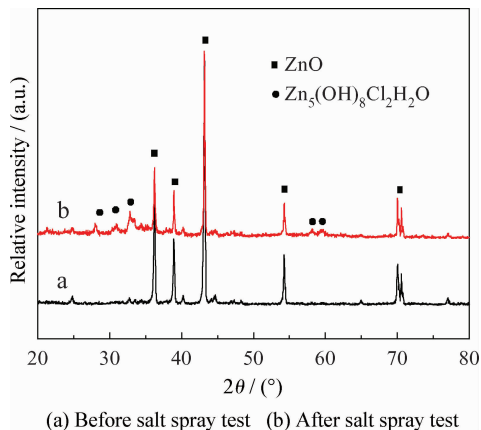
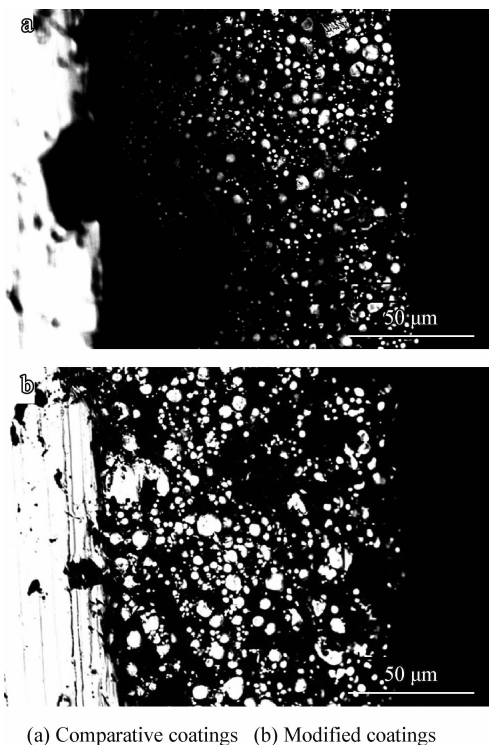


图5 改性涂层盐雾腐蚀前后 XRD 图

Fig. 5 XRD graphs of modified coatings before and after salt spray test



(a) Comparative coatings (b) Modified coatings

图6 两组涂层盐雾测试后的截面形貌

Fig. 6 Cross section morphologies of two groups of coatings after salt spray test

介质进一步向涂层内部扩散,减缓涂层腐蚀速度,与阻抗分析结果一致。

从图6中可以看出,对比涂层经盐雾测试后腐蚀产物大多聚集在涂层与基体的结合处,说明大量腐蚀介质渗透到涂层内部到达基体,引起基体腐蚀,基体腐蚀产物反向扩散使得涂层表面出现点蚀现象,而改性涂层腐蚀产物多聚集在涂层表面和内部,与涂层微孔形成良好匹配,有效阻隔腐蚀介质向涂层内部渗透,起到物理屏蔽作用,改善涂层耐腐蚀性能。

3 结 论

(1) 极化曲线结果表明:空心微珠的加入提高了涂层的腐蚀电位,同时降低了涂层自腐蚀电流密度和腐蚀速率。结合涂层结构观察结果分析,空心微珠与锌粉形成良好的尺寸匹配,提高了涂层的致密度,改善了涂层的耐腐蚀性。

(2) 盐雾测试和电化学阻抗谱结果显示:两组涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的交流阻抗随腐蚀时间的延长均呈增大的规律,表明随腐蚀进行腐蚀速率减少,对腐蚀介质阻挡作用增强,耐蚀性提高。而改性涂层容抗弧半径大于对比涂层,说明改性涂层在腐蚀过程中,腐蚀产物有效堵塞涂层微孔,减缓了涂层/基体界面结合处反应离子的扩散,减缓了涂层的腐蚀速度。

参考文献

- [1] 丛培君,谭欣. 粉煤灰中玻璃微珠成因机理[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 1996, 29(1): 85-89.
- [2] 胡娟. 粉煤灰的物相与微形貌及对环境的影响[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2002, 20(1): 46-48.
- [3] 杨玉香,邵谦,葛圣松. 玻璃微珠的应用研究进展[J]. 中国粉体技术, 2006, 12(2): 45-48.
- [4] 李策镭. 粉煤灰-空心微珠简介[J]. 环境科学, 1980, (4): 72-74.
- [5] 陈松涛,李松田,闫永胜,等. 空心微珠的开发及应用研究进展[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(3): 103-107.
- [6] 李文青,翟建平. 粉煤灰中的微珠特征及形成机理探讨[J]. 环境工程, 1997, 15(4): 51-56.
- [7] 刘敬福. 材料腐蚀及控制工程[M]. 北京:北京大学出版社, 2010.
- [8] 黎强科,曾显华,赵燕,等. 水性重防腐涂料的研究现状[J]. 材料导报, 2010, 24(Z2): 444-447.
- [9] 江洪申,宁超峰,陈安仁. 水性防腐蚀涂料的研究与发展概况[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(9): 433-437.
- [10] 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.
- [11] Chávez-Valdez A, Almanza - Robles J M, Vargas - Gutiérrez G, et al. Adhesion strength and thermal shock resistance of fly ash cenospheres deposited on SiC[J]. Materials characterization, 2010, 61(8): 1299-1303.
- [12] András Gergely, éva Pfeifer, Imre Bertóti, et al. Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole[J]. Corrosion Science, 2011, 53(11): 3486-99.
- [13] 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.
- [14] 徐祖耀,黄本立,鄢国强. 中国材料工程大典第26卷,材料表征与检测技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2006: 597-623.
- [15] 章晓鸽. 锌的腐蚀与电化学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008: 4-10.
- [16] 李获. 电化学原理[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2008: 85-102.
- [17] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社, 2002: 97-112.

作者地址:北京市海淀区学院路丁30号 100083
北京科技大学机械工程学院
Tel: (010) 6233 2357 (陈平)
E-mail: chenhui@ustb.edu.cn