

专论综述

钢铁腐蚀因素分析及不同防腐底漆的性能比较

黄之祥 吴霁虹 (大连振邦氟涂料股份有限公司 116011)

摘要: 对影响钢铁腐蚀的主要条件及其影响因素进行了分析, 简述了防腐涂料的作用原理, 重点对几种富锌底漆的性能进行了试验比较及综合分析。

关键词: 腐蚀; 防腐蚀; 富锌底漆

中图分类号: TG 172; TQ 630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-1696(2006)08-0008-05

0 引言

金属的腐蚀问题普遍存在于地球的各个角落, 它一直是困扰人类社会发展的最大公害。一座桥梁、一幢大厦、一艘万吨轮, 建造费用都超过亿元。我们希望它的使用寿命能过百年, 越长越好。但是, 由于腐蚀环境的苛刻、防腐措施的不得力, 往往未达到预期的使用寿命, 就需要进行维修, 甚至失去了使用功能。全球每年因腐蚀问题造成的损失高达数百亿美元。2005年我国的钢产量突破3.4亿万吨, 跃居世界首位。中国GDP连续十年增长率在8%以上, 国民经济持续发展, 海、陆、空交通运输、桥梁、车辆、机械设备、石油化工、奥运工程、城市建设等诸多领域, 都离不开金属材料。开展对金属材料的腐蚀与防护的试验研究十分重要。

1 钢铁腐蚀的条件及影响因素分析

1.1 腐蚀条件

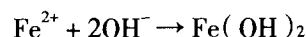
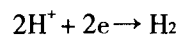
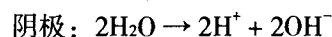
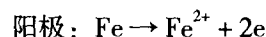
金属的腐蚀与防护研究, 主要是针对钢铁材料, 因为钢产量和消耗量均占全部金属的90%以上。在自然环境下, 钢铁的腐蚀主要来自于水、空气(氧)、电解质(盐、碱)、海水、酸雨等自然界的侵害。特殊环境下的腐蚀问题, 大部分因人类的生产活动所造成, 例如: 化工、制药生产过程中产生的酸、碱、盐等强腐蚀性介质的腐蚀问题。后者不

在本文赘述。

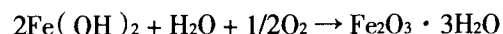
1.2 腐蚀原理

由于电极电位的不同, 金属发生电化学反应时, 电极电位较低的部位容易失去电子, 形成阳极(即: 金属被腐蚀); 电极电位较高的部位得到电子, 成为阴极。

电化学反应式:



在氧和水的存在下, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 生成水合氧化铁, 即铁锈:



铁锈是一种疏松的物质, 浮在钢铁表面, 它没有保护作用, 金属的阳极化反应可继续进行。

1.3 影响钢铁腐蚀的因素分析

1.3.1 在大气环境下钢铁腐蚀因素分析

大气环境下的腐蚀主要表现为锈蚀。影响锈蚀速度的因素有: 环境的温度、湿度、大气中的酸性污染物浓度、电解质微粒漂浮物等。

湿度的影响: 金属发生电化学反应与氧和水的作用关系甚大。在大气环境中, 受空气相对湿度的影响, 当空气中相对湿度超过60%以上时, 钢铁的腐蚀速率呈指数曲线上升(见图1)。空气相对湿度低于50%, 腐蚀速率极低。

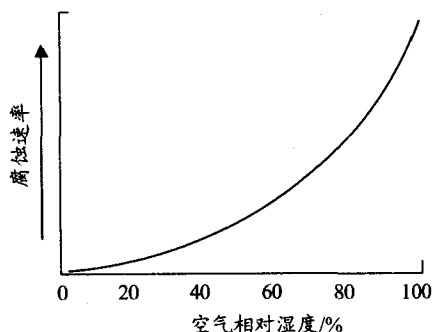


图1 空气相对湿度与钢铁腐蚀速率的相关曲线

在防腐涂料的施工中，一定要注意被涂钢结构的表面温度必须高出环境的露点温度 3°C 以上。否则，会在钢材表面产生冷凝水。因为涂料在成膜过程中，溶剂挥发吸收热量，使钢铁表面温度下降，接近露点温度，水汽开始冷凝。此时涂漆肯定要影响油漆与基材之间的结合，涂层结合不牢，甚至部分脱落，使水、气容易穿过涂层，腐蚀到底层金属。因此，在南方梅雨季节施工时，可采取局部环境除湿措施，降低露点温度，使涂装质量得到保障。

温度的影响：温度与湿度相互间的协同效应，影响钢铁的腐蚀速率，在高温高湿环境下，金属的电化学反应加速，使钢铁的腐蚀加快。另外，环境温度升高，使空气中饱和蒸气的含水率大大增加，一旦温度降低，马上形成冷凝水。例如：夏季白天高温，水汽蒸发量很大，当相对湿度超过60%，夜幕降临后，气温下降，清晨会发现金属表面有结露现象。对此如不采取处理措施，就进行涂漆，肯定影响附着力和防腐性。

电解质的影响：如所处环境空气中含有较多的盐、碱类电解质污染物，就会提高冷凝露水的导电率，增大钢铁的腐蚀速度。在对钢材表面进行除油、除锈处理过程中，有时洁净水冲洗不彻底，微量电解质残留在钢材表面，也是影响防腐性的一种隐患。总之，电解质加上水和氧，就会促进电化学腐蚀反应的发生。

酸性气体的影响：在某些地理环境，受地质条件、工业污染等影响导致大气中酸性气体浓度较高，例如：二氧化硫、二氧化碳、一氧化氮、氯化氢等，容易形成酸雨腐蚀，或使冷凝水的pH值偏

酸性，容易将氢氧化铁溶解，使腐蚀加剧。

1.3.2 在海洋环境下钢铁的腐蚀因素分析

在海洋环境中，空气中的盐雾、水分、海水中电解质浓度、含氧量、微生物，以及海浪、砂石的冲刷作用，对防腐涂层和钢结构都有不同程度的破坏和腐蚀。我国东海海域浅海区海水水质基本情况如表1所示。

表1 东海浅海区海水水质分析

主要检测项目	检测数据(平均值)
pH值	6.94 ~ 8.12
固体总量(以 CaCO_3 计)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2 200
有机质/%	0.46
硝酸盐氮($\text{NO}_3\text{-N}$)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.1
含盐量/%	1.36
Na^+ 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	4 143
电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	62.2
溶解氧浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.2 ~ 8.8
无机氮浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5 ~ 2
总氮	0.04 ~ 0.18
悬浮物/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	100

从以上水质情况分析，此海域海水的含盐量、容氧量、有机质浓度都比较高，电阻率较低。这些数据说明海水为钢铁的腐蚀提供了良好的条件。以下就几个主要因素进行分析。

含盐量、 Na^+ 浓度、电阻率：这些都会导致海水的导电性增大，腐蚀加速。

溶氧量：溶氧量越大，铁锈生成越快、越多，加速了阳极的腐蚀。特别是桥梁和海上钻井平台的飞溅区，海水的含氧量更高，腐蚀更严重。

pH值：不同海域水质的pH值也有差异，pH值越低的海域，越有利于铁锈的溶解，这将加速电化学反应，腐蚀严重。

潮差区和飞溅区：由于海浪和砂石对这些部位的反复冲击、冲刷、磨损，干湿交替，海水侵蚀，高浓度盐雾等恶劣条件，对钢结构的腐蚀更为严酷。

海平面以上，暴露在大气中的部位：通常在海平面以上，8 m以下的空间，大气中的盐雾浓度最高，氯离子浓度也高。氯离子是一种穿透力极强的腐蚀介质，接触到钢铁表面，便迅速破坏钢铁表面

的钝化层,先形成一个小阳极,金属铁溶解,形成一个腐蚀坑,亦称为点腐蚀。盐雾浓度越高,冷凝后的电阻率越低,导电性增大,加速电化学腐蚀。

近年,我国正在建造和准备建造的跨海大桥有:杭州湾跨海大桥、上海长兴岛至崇明岛的长江跨海大桥、舟山群岛跨海大桥、青岛海上大桥、大连旅顺口至烟台的烟大铁路轮渡等。这些都是大型的海上钢结构工程。海洋环境十分严酷,对大型桥梁主体结构的设计使用年限大都要求在 100 年以上,配套防腐涂料的使用寿命也不低于 25 年。因此,如何科学地、合理地、正确地设计、选择长效型钢结构配套防腐涂料,需要经过慎重考虑和反复论证,才能作出决定。

2 防腐涂料的作用及富锌底漆的防腐蚀机理

2.1 防腐涂料的作用

防腐涂料在金属表面成膜后,通过以下作用来防止金属腐蚀:屏蔽作用,隔离水、氧、电解质直接与金属接触;缓蚀作用,涂层中释放出缓蚀离子,延缓钢铁腐蚀;阴极保护作用,涂料中含有高 PVC 的锌粉,类似于电镀锌的作用,作为牺牲阳极,钢材成为阴极,得到保护,从而延长了钢铁的使用寿命。采用有机或无机富锌涂料喷涂在金属表面,起到防锈耐腐蚀的作用,是一种普遍采用的最有效方法之一。

涂料的防腐一般通过底漆、中涂漆、面漆的协同作用来完成,涂装一定的膜厚,来达到要求的防腐年限。对于钢结构防腐蚀涂料配套体系的设计及品种选择,可参考 ISO 12944《色漆和清漆——钢结构防腐蚀涂料系统保护》中的有关内容。

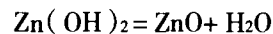
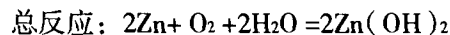
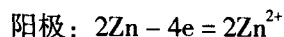
底漆在涂料涂装配套中赋予涂层良好的耐腐蚀性能。富锌底漆作为长效型钢结构重防腐涂料涂装配套体系的底漆,相比其它品种底漆具有防腐性

能强,耐热性优良,附着力好,耐候性好,不影响焊接施工等优点。因此,富锌底漆已成为船舶、桥梁、海上钻井平台、码头、管道、贮罐等重防腐涂料领域中的主要配套底漆品种。

2.2 富锌底漆的防腐机理

富锌底漆的防腐机理是基于金属锌对钢铁的阴极保护作用。因为金属锌的电化学活性(其标准电极电位为 -0.44 V)比铁(-0.76 V)活泼,所以当水分入侵涂层时,在阳极区锌由于失去电子而被腐蚀掉,在阴极区的钢板表面不断得到电子,从而受到保护。同时,锌作为牺牲阳极形成的氧化物还可以对涂层起到一种封闭作用,加强了对涂层的保护。

富锌底漆的电化学反应方程式如下:



为确保富锌底漆中的锌粉能与钢铁紧密结合而起到导电和牺牲阳极的作用,对于富锌底漆中锌粉含量占干膜总质量的百分比,美国钢结构涂装协会(SSPC)SSPC Paint-20中有明确的规定:1级,锌粉含量 $\geq 85\%$;2级, $77\% \leq \text{锌粉含量} \leq 85\%$;3级, $65\% \leq \text{锌粉含量} \leq 77\%$ 。

3 几种富锌底漆的性能比较

3.1 富锌底漆的类型

根据成膜物的不同,富锌底漆一般分为有机富锌底漆(以环氧富锌为主)和无机富锌底漆两大类。几种富锌底漆的主要组成成分见表 2。

3.2 富锌底漆的性能比较

我们对国内外几种富锌底漆进行了性能测试,并分别对其物理性能、防腐性能、施工性能进行了比较,结果见表 3~表 5。

表 2 4 种富锌底漆的主要组成成分

底漆类型	环氧富锌底漆	醇溶性无机富锌底漆	水性无机富锌底漆	无机磷酸盐富锌底漆
主要成膜物组成	环氧/聚酰胺 环氧/胺加成物	水解、低聚正硅酸乙酯 聚乙烯醇缩丁醛	聚硅酸碱金属盐	无机磷酸盐 聚硅酸盐
干膜中锌含量(质量计)/%	70	80	85	80

表 3 富锌底漆的物理性能

底漆类型 检测项目	环氧富锌底漆	醇溶性无机富锌底漆	水性无机富锌底漆	无机磷酸盐富锌底漆
划格附着力/级	1	1	1	1
耐冲击性/cm	50	50	50	50
硬度	2 H	HB	5 H	2 B
柔韧性/mm	1	1	3	1
干燥时间				
表干/min	≤ 120	≤ 20	≤ 10	≤ 30
实干/h	≤ 24	≤ 24	≤ 8	≤ 24
耐热性/℃	≤ 180	≤ 400	≤ 400	≤ 400
导电性	良	优	优($1.1 \times 10^6 \Omega$)	优

表 4 富锌底漆的防腐性能

底漆类型 检测项目	环氧富锌底漆	醇溶性无机富锌底漆	水性无机富锌底漆	无机磷酸盐富锌底漆
耐盐雾性	1 000 h 以上 无锈蚀(有白斑)	3 000 h 以上 无锈蚀(白斑严重)	1 500 h 以上 无锈蚀(有白斑)	3 000 h 以上 无变化
耐候性	300 h 无粉化、无脱落	1 000 h 无粉化、无脱落	1 000 h 无粉化、无脱落	1 000 h 无粉化、无脱落
耐盐水性	1 500 h 以上 无起泡、无锈蚀、有白斑	3 000 h 以上 无起泡、无锈蚀、白斑严重	1 000 h 以上 无起泡、无锈蚀、有白斑	3 000 h 以上 无起泡、无锈蚀、有白斑
耐溶剂性(汽油)	1 000 h 以上 无起泡、无锈蚀	1 000 h 以上 无起泡、无锈蚀	1 000 h 以上 无起泡、无锈蚀	1 000 h 以上 无起泡、无锈蚀

表 5 富锌底漆的施工性能

底漆类型 项目	环氧富锌底漆	醇溶性无机富锌底漆	水性无机富锌底漆	无机磷酸盐富锌底漆
表面处理要求	Sa 2.5 级或 Sa 2 级	Sa 2.5 级	Sa 2.5 级 仔细除油处理否则易脱落	Sa 2.5 级
固化条件				
环境温度	≥ -10℃ (冬用)	-10~40℃	5~40℃	-10~40℃
环境湿度	无要求	30%~80%	25%~85%	65%~95%
干膜厚度	无限制	≤ 120 μm	≤ 120 μm	≤ 120 μm
配套性能	可任意配套	加封闭底漆	加封闭底漆	加封闭底漆

3.3 底漆的性能评价及综合分析

3.3.1 几种富锌底漆的特点

在富锌底漆中, 锌阴极保护作用的充分发挥除了依赖于锌自身的高负电位外, 涂层良好的导电性也起到至关重要的作用。而有机富锌底漆形成的有机涂层电阻大、锌含量低于无机富锌底漆(综合考虑阴极效益及涂层附着力, 有机富锌底漆的涂层干膜锌含量临界值为 70%) 致使锌阴极保护作用相对

弱一些, 耐腐蚀性能较无机富锌底漆略差。

无机富锌底漆的防腐作用, 在水和氧的存在下, 金属锌发生阳极反应, 生成的腐蚀产物随着腐蚀介质的不同而异, 有氧化锌、氢氧化锌、碱式碳酸锌、碱式氯化锌、氧化氯化锌等。这些生成物结构致密, 是微水溶性稳定的化合物, 沉积在锌层表面, 形成一钝化的屏蔽层, 阻止了水、氧、盐的渗透, 使下层锌的电化学反应速度减弱, 腐蚀速率下降。

如果无机富锌底漆一次喷涂太厚,漆膜会产生龟裂问题。大多数无机富锌底漆推荐膜厚为 50~100 μm ,如果超过 120 μm ,就可能发生龟裂。试验中发现,通过加入少量磷铁粉可以大大降低涂层龟裂的趋势。

(1) 环氧富锌底漆。

环氧富锌底漆采用胺类固化剂,胺可与钢铁表面上的氧化物形成氢键,提高涂料的湿附着力和干膜附着力。环氧富锌底漆的机械强度高,漆膜坚固,屏蔽效果好。

(2) 醇溶性无机富锌底漆。

醇溶性无机富锌底漆是目前国内长效重防腐配套体系中应用最多的底漆。它主要是以正硅酸乙酯的水解低聚物为成膜物,为改进漆膜的附着力,减少脆性,拼入少量极性相近抗皂化的聚乙烯醇缩丁醛树脂。

(3) 水性无机富锌底漆。

水性无机富锌底漆具有优越的性价比以及环保的优势。

水性无机富锌底漆主要由锌粉和聚硅酸碱金属盐组成,成膜后形成网状高分子聚硅酸锌盐络合物。由于水的表面张力大,湿膜不容易在钢表面铺展,特别是边角部位,容易产生缩边,湿附着力差,甚至发生起皮、剥落现象。因此,在水性无机富锌底漆涂装过程中,对涂漆前的钢结构表面预处理非常重要,必须彻底除油、喷砂一定要达到 Sa 2.5 级,粗糙度达到 40~70 μm 。增加表面粗糙度,可改善附着力。

(4) 无机磷酸盐富锌底漆。

它是由磷酸盐、聚硅酸和锌粉等主要成分组成的一种新型富锌底漆。它的防腐蚀机理,除了锌粉的阴极保护作用以外,磷酸锌能够和 Fe^{3+} 形成附着牢固的络合物 $\text{Fe}^{3+}[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$ 沉淀层而抑制阳极反应,同时能与树脂中的羟基、羧基络合,使颜料-树脂-底材之间形成化学结合而提高涂层的附着力和抗渗性。

3.3.2 对几种富锌底漆性能的综合分析

(1) 盐雾试验结果表明:无机磷酸盐富锌底漆的防腐效果最好;醇溶性无机富锌底漆和水性无机富锌底漆次之;环氧富锌底漆第三。总之,在

防止电化学腐蚀方面,无机富锌底漆要比有机富锌底漆更好。因此,有机富锌底漆比较适用于大气环境下的钢结构防腐蚀;无机富锌底漆更适用于海洋环境下的钢结构防腐蚀。

(2) 无机富锌底漆对钢材表面的前处理要求较高,否则会影响涂层的附着力。另外,都需要加涂 1 道封闭漆。

(3) 环氧富锌底漆的粘结性、附着力、机械强度、屏蔽性,以及与其它涂料品种的配套性要比无机富锌底漆强。

(4) 无机磷酸盐富锌底漆的硬度较低,机械强度差,涂膜容易损坏,因而硬度需要改进提高。

(5) 从环保角度考虑,水性无机富锌底漆是未来的发展方向,值得下工夫研究。

富锌底漆在防腐涂料配套中是非常重要的部分,但是,要达到长效防腐,还需要选择优秀的中间漆(例如:环氧云母氧化铁中间漆)和耐候性好的面漆;涂层的总厚度也很重要,一般防腐要求 15 年以上,干膜总厚度应在 200 μm 以上。

钢结构防腐是一项涉及多学科、多领域的复杂系统工程,首先,根据使用环境条件,设计选择合理的防腐涂料配套品种和各涂层的厚度,制订出涂装工艺及质量控制标准;其次,在施工阶段,精心组织、严格按工艺要求进行施工,按质量标准严格控制各个工序的施工质量;第三,施工监理、现场技服人员,密切配合施工方跟踪指导、检查、监督涂装质量,及时发现问题,进行返工处理。特别是大型工程,关系到百年大计,更来不得半点马虎。

参考文献

- 姜英涛. 涂料工艺(增订本)[M]. 第五分册. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 沈国良. 除湿与涂装施工[J]. 涂装指南, 2006(2): 65-69
- 毛晨峰. 水性无机锌粉涂料若干问题探讨[J]. 涂料工业, 2005(10): 49-52
- 庞启财. 防腐蚀涂料涂装和质量控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 席时俊. 富锌底漆评介[J]. 中国涂料, 2000(2): 23-25