防锈颜料在粉末涂料中的应用

□ 晁 兵，鹿存才，陆东方
（徐州正菱涂装工程技术研究中心，江苏徐州 221008）

摘要：介绍了防锈颜料及其在粉末涂料中的应用情况。随着新型高效无毒防锈颜料的不断开发，防锈粉末涂料防腐蚀能力迅速提高，其将会获得积极快速的推广应用。

关键词：防锈颜料；粉末涂料；无毒；复合涂层
中图分类号：TQ630.7+9　　**文献标识码**：B　　**文章编号**：1006-2556(2008)10-0048-04

Use of antirust pigment in powder coatings

Chao Bing, Lu Cuncai, Lu Dongfang
(Xuzhou Zenithcoat Engineering Technology Research Center, Xuzhou 221008, Jiangsu Province)

Abstract: This paper introduces the current situation of the use of antirust pigment in powder coatings. New high- efficiency toxic-free antirust pigment continuously developed, the anticorrosion property of antirust powder coatings has been improved rapidly and the antirust powder coatings will be popularized and applied greatly.

Keywords: antirust pigment, powder coatings, toxic-free, composite coating

0 前言

从国内10多年来粉末涂料在户外的应用情况来看，其涂层还存在一些明显的缺陷，如防护基材边角部分的涂层偏薄，易被腐蚀介质突破，导致涂层防护失效；涂层受意外击打破损后，破损部位防护能力迅速下降，降低产品使用寿命；涂层普遍存在毛细管现象，厚度薄时被腐蚀介质快速突破，造成防护失败；一般粉末涂料涂层的重防腐能力不足等。

针对粉末涂料存在的上述问题，进行了不断的试验探索，除采用防腐能力更加突出的环氧树脂、酚醛改性树脂、丙烯酸树脂、氟碳树脂等作为主要成膜物质外，还添加一些超细颜填料(如亚微米级沉淀硫酸钡、纳米颜料)、片状填料(如云母粉)等以提高涂层的致密度与屏蔽能力，涂层户外单独使用时的厚度也进行了提高(正常为60～80 μm，户外应用时一般为80 μm以上，高速公路护栏和埋地管道防腐要求涂层厚度在250 μm以上)。这些措施提高了粉末涂料涂层的综合防护能力，应用效果突出，但涂装成本与施工难度显著增加，涂层的机械强度与柔韧性也能难以保证，给市场推广带来了难度。因此，功能性防护材料引起了重视，防锈涂料中广泛使用的防锈颜料也被积极用到粉末涂料中。

1 防锈颜料

防锈颜料分为有毒、无毒两大类，以铅、铬系为代表的有毒防锈颜料(如红丹、铬酸锌、铬酸

锶、碱式硅铬酸铅、高铅酸钙等)具有优良的缓蚀钝化功效,20世纪80年代前在防腐蚀涂料中被广泛应用。随着世界各地特别是北美和西欧环保法规和工业卫生条例日趋强化,这些有害于环境和生命的含铅、铬、镉等重金属颜料逐渐被限制生产。美国于1995年禁止采用红丹做防锈颜料,随后欧盟、日本、澳大利亚等进行了限制生产。最近我国也出台了相关涂装安全标准,对有毒颜料的生产与使用也进行了限制。

近年来,许多发达国家一直在开发无毒防锈颜料,如美、英、日、德等国,都各自开发出了不少无毒防锈颜料,包括磷酸盐系、硼酸盐系、钼酸盐系、金属粉末、金属氧化物等。常见防锈颜料的品种及防锈效果评价见表1。

表1 常见防锈颜料及性能

颜料品种	防锈机理与效果
红丹	自身的缓蚀作用;Pb^{2+}与腐蚀初期产物的Fe^{2+}进行离子交换,形成更为难溶的高价氧化物,使涂膜密实,减小涂膜的透气性和透水性。防锈性能良好,已被禁止或限制使用
云母氧化铁	定向排列成屏蔽层。防锈性能一般
氧化铁红	物理防锈功能。防锈能力一般
磷酸锌	树脂和颜料相互作用、腐蚀产物可阻塞腐蚀通道。防锈性能不如铅铬系列
三聚磷酸铝	遇水溶解或解聚形成活性基团,与涂层表面形成保护膜。防锈性能不如铅铬系列
磷酸钙锌、磷钼酸锌钙	涂膜浸于水中或接触水时,少量的钼酸盐离子便游离于涂膜中,与金属底材表面反应促使附着氧化层的形成,该氧化层能防止底材底涂层的腐蚀,并进一步钝化。防锈性能与铅铬系列相当

2 在粉末涂料中的应用

2.1 防锈粉末涂料参考配方

在溶剂型涂料涂层与粉末涂料涂层中,防锈颜料的存在状态类似,物化性能相对稳定的防锈颜料基本上都可以在粉末涂料中使用。根据云铁、铁红、红丹、磷酸锌、三聚磷酸铝等防锈能力的大小,筛选了红丹、磷酸锌、三聚磷酸铝、鳞片状锌粉、复合铁钛粉等进行了试验研究,试样配方见表2。

表2 防锈粉末涂料参考配方 kg

原材料	样1	样2	样3	样4	样5	对比样1	对比样2
E-12环氧树脂	30	30	30	30	30	30	30
GT-7255树脂	15	15	15	15	15	15	15
PSG-01固化剂	9	9	9	9	9	9	9
PV88	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
促进剂甲基咪唑	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
气相二氧化硅	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
脱气剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
增韧剂PVB	1	1	1	1	1	1	1
红丹	–	–	–	–	–	–	40
磷酸锌	40	–	–	–	–	–	–
三聚磷酸铝	–	40	–	–	–	–	–
铁钛粉WD-B-500Ⅱ	–	–	40	–	–	–	–
铁钛粉WD-H-803	–	–	–	40	–	–	–
片状锌粉	–	–	–	–	40	–	–
R-902钛白粉	–	–	–	–	–	40	–

2.2 防锈粉末涂料制样

防锈粉末涂料的生产工艺与普通粉末涂料类似,先将各类原料按量称取,高速混/破后,熔融挤出、压片破碎、磨粉筛分即得成品。其中对比样1为正常粉末涂料产品,不含防锈颜料;对比样2为红丹防锈粉末涂料,作为其他防锈颜料的参比。由于红丹有毒,其制粉和制板过程中要做好人员的安全操作防护。

2.3 结果与分析

上述样品制板后的盐雾试验结果见表3。

表3 防锈粉末涂料涂层的耐盐雾试验结果

试样及涂层厚度/μm		盐雾时间/h				
		300	500	1 000	2 000	3 000
对比样1	50~60	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–	–
	80~90	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延3 mm	结束测试	–
对比样2	50~60	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–
	80~90	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试
样1	50~60	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–	–
	80~90	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–
样2	50~60	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–	–
	80~90	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–
样3	50~60	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–
	80~90	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–
样4	50~60	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试	–
	80~90	无蔓延	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延2 mm	结束测试
样5	50~60	无蔓延	无蔓延	无蔓延	蔓延1 mm	蔓延2 mm
	80~90	无蔓延	无蔓延	无蔓延	无蔓延	蔓延1 mm

试验结果说明，采用铁钛粉、锌片的粉末涂料防锈效果明显，而磷酸锌、三聚磷酸铝的防锈效果不突出；粉末涂料涂层的厚度与其防腐能力有关，厚度增加其防腐能力相应有一定程度的提高；铁钛粉WD-D-500Ⅱ与红丹的防锈能力相当，铁钛粉WD-H-803、片状锌粉则优于红丹，磷片状锌粉的防锈效果更突出。

鳞片状锌粉是20世纪末德国爱卡(Eckave—Werke)公司开发出的一种全新的锌粉产品，具有优良的屏蔽性能、平行搭接性能、电接触性能、易悬浮的特性，使得鳞片状锌基涂料在显著降低干膜含锌量的情况下，涂层的防腐性能仍优于普通球锌的锌基涂料。其防腐机理是：①电化学保护。采用牺牲锌来保护钢铁基体；②屏蔽防护。涂层中锌片形成平行搭接、交叠排列，减少了涂层的孔隙度，腐蚀介质也不能通过鳞片渗透，必须绕过鳞片，沿着鳞片径渗入，所以渗透距离显著增加，腐蚀性介质到达金属基体的时间显著延长；③自修复。涂层破损时或者腐蚀介质在渗透涂层的过程中，接触锌片后产生各类腐蚀产物，如ZnO、$Zn(OH)_2$、$Zn(OH)_2CO_3$、$Zn(OH)Cl_3$、$ZnOCl$、$ZnSO_4$等，造成锌片腐蚀部位体积膨胀，填塞了涂层中的孔隙，消耗腐蚀介质的同时也阻止了其进一步的渗透。试验结果也说明片状锌粉的防护能力优异，但片状锌粉价格昂贵，2003年进口产品71 000元/t(国产同类产品30 000元/t)，2008年已突破50 000元/t。富锌粉末涂料的材料成本超过40 000元/t，严重阻碍了它的推广使用。

复合铁钛粉以聚磷酸铁(钛)等为载体，在一定条件下，引入经预处理过的硅基、钛基等纳米粉体材料，经机械混合、分散使纳米粉体材料均匀地分散在载体上，最后经排气等后处理而制成产品。其防锈原理如下：①化学防锈，磷酸根与钢构表面的铁原子反应生成磷酸铁络合盐，这层络合盐牢固地附着在钢体表面，从而保护钢铁；②纳米材料引入后形成超常的致密涂膜，有效地阻隔了水、氧和氯离子等对钢铁表面的侵蚀。

复合铁钛粉对人、环境均无毒害，具有防锈性能优异、适应面宽、使用方便、用量省、成本低、环保效益显著等特点，但其单独使用的防护能力仍有不足。如果将复合铁钛粉与片状锌粉搭配使用，不仅保证了防锈粉末涂料的防腐能力，还可以显著降低材料成本，增强市场竞争力，有助于防锈粉末涂料的迅速推广。

3 应用实例

目前防锈粉末涂料由于价格偏高，主要作为复合涂层的重防腐底层使用，也可以代替热浸镀锌喷塑的防护工艺，应用于需要进行长久防护的户外金属构件。现有的应用试验表明，该复合涂层防护体系具有良好的防护效果，受到用户的认可与欢迎。图1为防锈粉末涂料作为底涂在桥梁栏杆上的应用实例。

在使用复合铁钛粉降低防锈粉末涂料的成本后，复合涂层的施工难度仍是影响防锈粉末涂料推广的重要障碍。不仅涂装设备要重新设计制造，涂装施工工艺与质量控制也需要增加人力、物力投

人。另外还要重点加强涂装加工成本的控制，这样才能保证复合涂层产品具有较好的市场竞争力。图2为复合涂层施工实例，先底涂灰色防锈粉末涂料，胶凝后再面涂绿色聚酯粉末涂料，然后一起充分固化。

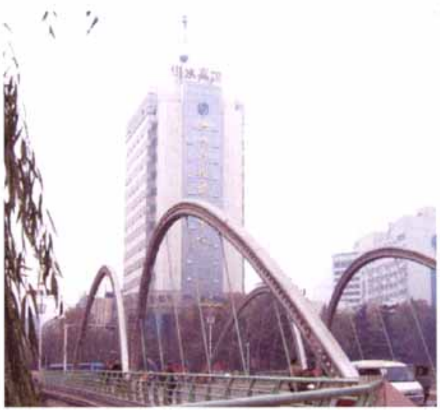

图1　防锈粉末涂料在桥梁栏杆上的应用

图2　双涂施工局部图

4 结 语

在现有无毒防锈颜料的基础上，国内外多家企业积极进行新产品的开发工作，英国BP公司在其研究中心开发的一种独特的、有价值的低毒阻蚀颜料——离子交换颜料Shieldex，采用离子交换抑制腐蚀，腐蚀性离子透过含有Shieldex的底漆，优先与颜料表面上的钙离子进行交换，释放出来的钙移至薄膜和金属的界面，在那里形成一薄层钙和二氧化硅组成的无机层，这种保护层具有不渗透性，亦可使腐蚀环境与金属表面隔离，从而使腐蚀过程中止。相信随着无毒、环保、价优防锈新颜料的开发与推广，防锈粉末涂料将获得更广泛迅速的应用。

参考文献

[1] 张光，付强，戚鹏．粉末涂膜的边缘覆盖问题浅析．粉末涂料与涂装[J]．2006年会刊

[2] 杨震波，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)

[3] 李家权．复合铁钛防锈颜料及其“无铅红丹”防锈涂料[J]．涂料工业，2004(7)

[4] 金广泉，曹跃云．纳米TiO_2复合铁钛防锈颜料的研制及产业化进展[J]．现代涂料与涂装，2006(4)

[5] 晁兵，陆东方，鹿存才．锌基重防腐粉末涂料的研制与应用[J]．现代涂料与涂装，2007(2)

[6] 陆东方，晁兵．在基材上静电涂装两种或两种以上粉末涂料复合涂层的工艺[P]．CN1739866，2006(3)

收稿日期　2008-04-14

(上接第43页)

应。生成较HDI三聚体涂膜更多的小分子产物，从而导致HDI缩二脲固化的涂膜的耐老化性较HDI三聚体差。

3 结 语

金属氟碳外墙涂料是近年来为了满足对建筑涂料超耐久的需要，运用氟化学技术研究开发生产的以氟氯乙烯及乙烯基化合物为基料的常温固化型金属氟碳涂料。其化学稳定性及耐热、耐污等性能超群，涂抹后长期不会老化，其突出优点在于具有逼真的金属光泽和高耐候性能(达15 a以上)。因其材料特性，金属氟碳涂料的使用范围十分广泛，尤其是在建筑外墙施工、仿制铝板幕墙施工中越来越受到人们的欢迎并加以运用。

参考文献

[1] 钟鑫，易建英，晏才顺．喷涂聚氨酯(脲)弹性体的研究．中国涂料，2006(6)：28-30

[2] 夏范武，王书林．交联型氟树脂与涂料性能关系的研究[C]．第4届氟硅材料在涂料中的应用技术研讨会论文集，广州：全国涂装信息站，2005：142-149

[3] 夏范武，王建刚．热固性氟树脂在卷材涂料及喷涂铝单板涂料中的应用．涂料工业，2006(2)：34-41

[4] Calbo L J．涂料助剂大全[M]．上海：科学技术出版社，2000：411，500

[5] 田军县，余节德，赵新建，等．氟碳树脂金属漆的闪光效果研究．新型建筑材料，2007(1)：5-6

[6] 钱伯容．金属闪光漆中效应颜料取向机理及解决途径[J]．涂料技术，1997(3)：21-25

[7] 王军，姜晓辉，任环．汽车金属闪光漆的研究与探讨[J]．中国涂料，2003(6)：23-25

收稿日期　2008-06-12