

有色金属涂层及其封闭层的海水腐蚀性能

夏兰廷¹, 韦 华², 黄桂桥³

1. 太原重型机械学院, 太原 030024; 2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 3. 青岛海洋腐蚀研究所, 青岛 266071

摘要:介绍了金属涂层、金属涂层 + 封闭层等 9 种涂装体系在国内三个站静海全浸、潮差、飞溅区海水腐蚀性能的研究。结果表明:Al、Zn 涂层及 Zn-Al 涂层 + 封闭层、Al 涂层 + 842 + 546 环氧沥青漆复合涂装体系具有良好的防护效果。试验分析表明:涂层防护效果主要与材料在海水中的电极电位、涂层孔隙率以及材料性能密切相关。

关键词:金属涂层; 封闭层; 屏蔽性

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)04-0238-03

SEA WATER CORROSION PERFORMANCE OF NONFERROUS METALLIC COATINGS WITHOUT AND WITH SEALANT ON STEEL AND CAST IRON

XIA Lan-ting¹, WEI Hua², HUANG Gui-qiao³

1. Taiyuan Heavy Machinery Institute, Taiyuan 030024, China;

2. Institute of Metal Research, CAS, Shenyang 110016, China;

3. Qindao Marine Institute of corrosion, Qindao 266071, China

ABSTRACT: Studies of the sea water corrosion performance of 9 kinds of nonferrous metallic coatings without and with sealants on carbon steel and cast iron in the static - full immersed zone, tidal zone and splashing zone distributing in the three domestic sea areas are briefly introduced, then reasons leading to their corrosion resistance are analyzed in detail based on experimental results, which show that corrosion resistance in seawater for coatings of spraying aluminum, spraying zinc, spraying aluminum - zinc with sealants, and spraying aluminum + 842 + 546 epoxy painting are prior to the others. Analysis of experimental results indicates that the corrosion resistance of coatings is well related to electrode potentials of materials in seawater, porosity of coatings, and performances of materials.

KEY WORDS: metallic coatings; sealants; shielding property

为开发和利用广阔的海洋资源,寻求适用于海洋环境材料,科技工作者们作着大量的试验,主要涉及到海洋大气、飞溅、潮差、全浸等区带的腐蚀试验,并在海洋深处数百、数千米进行挂片和埋没试验,以满足对结构设计寿命日益增长的需求。因此,必须采取有效的防护措施如耐蚀材料包覆,金属喷涂和金属喷涂与非金属覆层的复合等,尤其后者对金属材料在海洋腐蚀环境下的有效防护引起了各国材料工作者的高度重视。近年来,国内在这方面也取得了可喜的成果,特别是对有色金属材料 Al、Zn 等及有机、无机涂层材料进行了深入研究,为沿海工业设施、建筑物的防护提供了可靠的设计依据。

1 实验方法

试验在青岛、厦门、榆林三个站进行,它们分布在黄海、东海、南海海域,代表不同海域的海洋特征。三个站的地理位置、海洋环境因素见文献^[1]。不同腐蚀环境区带的划分见文献^[1]。试验在各站的飞溅区、潮差区、全浸区进行。

试样基材为 20F 钢和普通铸铁,试样在喷涂前表面经喷砂处理,有色金属涂层采用火焰喷涂法,封闭层为人工手刷。所有试样材料编号、涂层体系、涂层厚度见表 1。试样均由太原重型机械学院和青岛海洋腐蚀研究所提供。Al、Zn、Mg、Fe 的腐蚀相关参数见表 2^[2,3]。表 2 中电位值表示材料腐蚀的热力学趋势, V_{MeO}/V_{Me} 值代表氧化物的连续性。

涂层 + 封闭试样(1~4 号试样)分别在青岛、厦门、榆林站进行静海全浸、潮差和飞溅三个区带的试

验,周期为 4 年.5~9 号试样在青岛全浸区进行,试验周期为 3 年.试样尺寸,加工标准,表面清理,安装要求及腐蚀性能测试均按德国标准 DIN50 - 980《金属涂层检验腐蚀试验的评级》和 GB577 - 86《金属材料在表面海水中常规暴露腐蚀试验方法》进行.

2 结果与分析

涂层 + 封闭试样(1~4 号)试验结果见表 3.5~9 号试样的试验结果见表 4.将相同周期、相同试验条件下获得的全部同类涂层试样腐蚀等级的平均值相对于涂层类型、暴露条件作图 1,以便对涂层耐蚀性综合评价.

2.1 复合涂层海水腐蚀性能

由表 3 及图 1 可知:1~4 号试样在不同区带的腐蚀基本遵循着:全浸区 > 潮差区 > 飞溅区的规律. Fe 基涂层防护体系中的 Al、Zn、Mg 的电极电位比

Table 1 Coating thickness, coating systems and serial numbers of samples used

试样编号	涂层体系	厚度 μm	金属喷涂层 材料成分
1-1	Zn - Al 涂层/封闭层	100 - 150	Zn95 %
1-2	Zn - Al 涂层/封闭层	200 - 250	Al5.0 %
2-1	Al 涂层/封闭层	100 - 150	Al > 99 %
2-2	Al 涂层/封闭层	200 - 250	
3-1	Al - Mg - Re 涂层/封闭层	100 - 150	Mg0.5 ~ 0.6 %
3-2	Al - Mg - Re 涂层/封闭层	200 - 250	Re0.1 ~ 0.2 %
4-1	Zn 涂层/封闭层	150 - 200	纯 Zn
4-2	Zn 涂层/封闭层	250 - 300	
5	Al 涂层	100	
6	Zn 涂层	100	
7	Al 涂层/氯化氯丁橡胶	150	
8	Al 涂层/842/546 环氧沥青漆	200	
9	Al 涂层/环氧脂底漆/改性醇酸漆	150	

注:842 为环氧云母氧化铁漆

Table 3 Experimental results of metallic - closed coated samples used

试验区带	试样编号	青岛		厦门		榆林	
		腐蚀面积	腐蚀等级	腐蚀面积	腐蚀等级	腐蚀面积	腐蚀等级
飞溅区	1-1	0.24	0	0.5	8	1.5	6
	1-2	1.0	7	0	10	0.75	7
	2-1	33.1	1	0.75	7	0.37	8
	2-2	38.0	1	0	10	0	10
	3-1	36.3	1	8.9	3	0	10
	3-2	73.0	0	20.9	2	0	10
	4-1	91.0	0	67.3	0	95	0
	4-2	99.2	0	93.8	0	98.0	0
潮差区	1-1	0.23	9	2.1	5	2.7	5
	1-2	1.0	7	9.0	3	1.6	6
	2-1	21.0	2	15.1	3	1.7	6
	2-2	13.3	3	4.0	5	3.2	5
	3-1	7.2	4	34.4	1	1.0	7
	3-2	24.4	2	24.7	2	1.6	6
	4-1	34.9	1	82.9	1	100.0	0
	4-2	21.3	2	52.7	1	99.0	0
全浸区	1-1	10	7	18.1	2	19.5	2
	1-2	9.5	3	60.3	1	42.2	2
	2-1	75.0	3	82.4	0	61.1	1
	2-2	30.4	2	61.3	1	23.7	2
	3-1	93.0	0	81.9	0	67.4	0
	3-2	57.7	1	85.6	0	75.7	0
	4-1	30.8	2	96.7	0	80.0	0
	4-2	31.3	2	75.0	0	94.0	0

Table 4 Corrosion data of metallic - and closed - coated samples in static full immersed sea water (duration :3 a)

试样编号	试样外观	腐蚀面积	腐蚀等级	平均腐蚀率 mm/a
5	无明显变化	0	10	0.0055
6	点状白色产物	0	10	0.014
7	鼓泡脱落、有白色产物	30	2	
8	裂纹内有白色产物	0.1	9	
9	鼓泡密布、白色产物	17	2	

Table 2 Correlative corrosion parameters of Al、Zn、Mg、Fe

金属材料	标准电极 电位, V	充气海水中 电位值, V	V_{MeO} / V_{Me}	氧化物性能
Al	- 1.66	- 0.79	1.24	连续、致密
Zn	- 0.762	- 1.03	1.57	连续、不致密
Mg	- 2.37	- 1.5	0.79	不连续、疏松
Fe	- 0.44	- 0.61	1.77 ~ 2.16	连续、不致密

Fe 负,涂层体系一旦破坏,均发生牺牲阳极加速腐蚀,主要反应式见文献^[2].三个区带中,全浸区的腐蚀环境最恶劣,其中 H₂O、O₂、Cl⁻ 的浓度和界面的分布,以及不同涂层间的附着力和强韧性决定着涂层的服役寿命.1~4 号试样中 1-1 和 1-2 涂层在各腐蚀区带中耐蚀性最好(见图 1).4 种复合涂层的

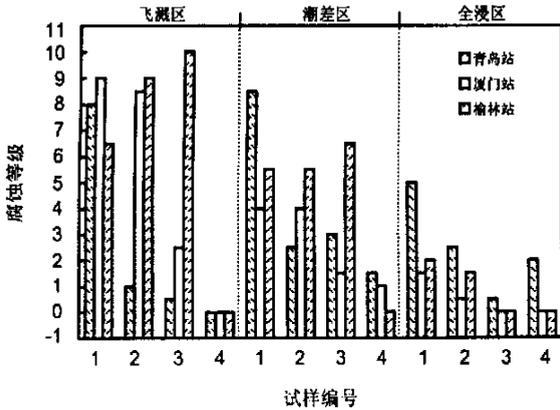


Fig. 1 Average corrosion levels of coating

耐蚀性顺序为 $Zn - Al > Al > Al - Mg - Re > Zn$, 试样经腐蚀后, 大部分试样基底(铁基)未出现锈蚀(红锈), 表明涂层对 Fe 起到了防护作用, 而涂层厚度对其耐蚀性无规律可循。

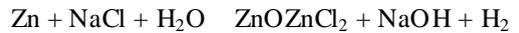
在青岛全浸区暴露 4 年后, Al 涂层 + 封闭层的耐蚀性为 0~2 级(见表 3 中试样 2), 低于同样的 Al 涂层, 但封闭材料选用环氧云母氧化铁漆 + 环氧沥青漆的腐蚀等级为 9(见表 3 中试样 8), 并低于未封闭的 Al、Zn 涂层, 其腐蚀等级为 10(暴露时间相差 1 年)。即使最好的 Zn - Al 涂层 + 封闭层在青岛全浸条件下, 也不如未封闭的 Al、Zn 涂层好, 这表明, 依赖于形成保护性氧化膜以达到高耐蚀性的 Al 涂层在缺氧环境下会降低其耐海水腐蚀性, 特别是有 Cl^- 离子存在时。选取复合涂层材料还必须考虑金属涂层、封闭层材料之间的相互配合, 如不同材料的电化学性能、屏蔽性能、材料间的附着力等因素。

封闭材料使用的 Al 粉、云母氧化铁(主要成份 Fe_2O_3), 均为片状颜料, 在漆膜中与基底呈平行取向排列、互相交叠覆盖, 切断了漆膜中的毛细孔, 延长了腐蚀因子在漆膜中的扩散距离, 起到“迷宫效应”, 能有效地屏蔽 H_2O 、 O_2 、 Cl^- 等离子体的内扩散。含 Al 粉的涂层透水率比不含 Al 粉涂层的透水率降低 $2/3$ ^[4], 表 3 中 7~9 号试样外涂层的透水率和透氧率见文献^[4]。显然, 546 环氧沥青漆的屏蔽性远好于其它二种材料, 故透水率能明显影响漆膜的附着力, 影响涂层的防护效果。Zn、Al 在海水中处于氧去极化腐蚀, 封闭层的透氧性直接影响 Zn、Al 涂层对基底金属材料的保护^[5]。1~4 号试样中 Zn 涂层 + 封闭层的耐蚀性最差。8 号试样产生微裂纹的原因可能是由于环氧涂层刚度高、附着力强, 与 Al 涂层的热膨胀系数差别较大, 当温度变化时, 热应力导致环氧涂层破裂。

环氧树脂与固化剂交联反应后与基体有很强的附着力, 固化提高环氧树脂玻璃化温度, 降低其透氧率。而煤焦沥青耐水性好, 并与未充分除锈的表面有良好的润湿性, 同时提高固体剂含量以增加涂层厚度。可见: Al 涂层 + 842 + 546 环氧沥青漆是海水全浸区优良的复合防护体系。氯化氯丁橡胶和改性醇酸漆的透水率和透氧性高, 长期浸泡在海水中, 因吸水膨胀产生的变形内应力导致涂层起泡、脱落, 同时醇酸漆易被皂化, 故氯化氯丁橡胶和改性醇酸漆不适用于用作海水全浸条件下封闭层材料。

2.2 Al 和 Zn 涂层的海水腐蚀性能

由表 4 知, Al、Zn 在青岛全浸条件下具有良好的耐蚀性, 腐蚀面积均为 0, 腐蚀等级为 10。由表 2 知, 在充气良好的海水中, Al 的平衡电极电位由 $4/1.66 V$ 提高到 $4/0.79 V$, 是由于在表面形成一层致密 Al_2O_3 薄膜。试验区海水 $pH = 8 \sim 8.2$, 根据 Al、Zn 的电位、 pH 图^[1]知, 该区处于 Al 的钝化区, 在充氧良好的条件下, 有利于 Al_2O_3 的形成和自修复。相反 Zn 的平衡电极电位由 $4/0.762 V$ 降至 $4/1.03 V$, 表现出极大的活性, 其化学、电化学稳定性不如 Al。Munger 认为, Zn 涂层孔隙率较大的原因是由于反应



引起的, 降低了 Zn 涂层对 O_2 、 H_2O 、 Cl^- 等的屏蔽性。表 4 中 6 号试样上出现点状白色产物, 表明 Zn 涂层发生了点蚀, Zn 作为铁的牺牲阳极被溶解。

3 结论

1 复合防护体系中 Zn - Al 涂层 + 封闭层在各海域、各区带有良好的耐海水腐蚀性, 在静海全浸条件下 Al 涂层 + 842 + 546 环氧沥青漆有优良的耐蚀性。涂装一次可提供 4~5 年的保护。

2 Al、Zn 涂层在静海全浸条件下具有优良的耐腐蚀性, Al 涂层好于 Zn 涂层。

3 涂层防护体系优良的屏蔽性是提高耐海水腐蚀性能的重要因素, 复合防护体系中封闭层材料的选用还应考虑与金属涂层之间相关性能的配合。

参考文献:

- [1] 侯保荣, 郭公玉, 马士德, 等. 海洋腐蚀环境理论及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 238.
- [2] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 194.
- [3] 中国机械工程学会铸造专业学会. 铸造手册, 第一卷铸铁 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1997. 53.
- [4] 夏兰廷, 韦华. 复合多防涂装在海水中的防护性能及分析 [J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(1): 9.
- [5] 虞兆年. 防腐蚀涂料和涂装 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 38.