

文章编号:1001-4179(2013)20-0061-05

# 水工金属结构水性无机富锌涂料研究进展

刘 磊<sup>1,2</sup>, 陈 亮<sup>1,2</sup>, 汪在芹<sup>1,2</sup>, 李 珍<sup>1,2</sup>, 王山峰<sup>3</sup>

(1. 长江科学院 材料与结构研究所, 湖北 武汉 430010; 2. 三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心, 湖北 宜昌 443002; 3. 美国田纳西大学诺克斯维尔分校, 美国 田纳西州 诺克斯维尔市 TN37996)

**摘要:**针对传统水性无机富锌涂料耐水性差和脆性高等问题,可通过对该涂料进行改性提高其力学及电化学性能。为此,结合水性无机富锌涂料的应用情况和防腐机理,在总结前人研究成果的基础上,分别从成膜物质的改性、填料的改性以及助剂的改性三个方面入手,探讨改善水性无机富锌涂料性能的途径。提出了水性无机富锌涂料在水工金属结构防腐中尚未解决的问题以及未来研究方向。

**关键词:**金属结构;防腐;涂料;改性;水利工程

**中图分类号:**TV34 **文献标志码:**A

水工金属结构是水工建筑物的重要组成部分,水利工程的特殊性决定了金属结构经常浸没在水中,或处于干湿交替的环境中,长期受到各种水质、水生物等的侵蚀和高速水流冲刷,以及空气中二氧化硫和酸雨的侵蚀等。此外,泥沙和其它漂浮物的冲击磨损也会使钢材发生严重腐蚀,从而降低结构的承载能力,严重威胁到金属结构的安全性。总之,如何有效地解决水工金属结构的腐蚀问题,是水利水电工程建设中面临的重要任务。

自从20世纪30年代澳大利亚人Victor Nightingale发明富锌涂料以来,国内外学者对其进行了大量的研究,并在此基础上研制出了多种富锌涂料,其中水性无机富锌涂料具有优良的耐腐蚀、耐老化等性能。与有机富锌涂料相比,水性无机富锌涂料的最大优点是VOC零排放,在水工金属结构防腐中具有广阔的发展前景。然而,传统的水性无机富锌涂料存在耐水性低、脆性高、基材表面处理要求高等缺陷<sup>[1]</sup>,以及附着力不够高、电化学性能不够强、固化时间达不到要求等问题,无法满足水工环境高标准的使用要求,因此需要对水性无机富锌涂料进行改性,以解决上述缺陷问题。

## 1 水性无机富锌涂料的防腐原理

(1) 屏蔽作用。富锌涂料中的锌粉和材料经腐蚀后生成的氧化锌、氢氧化锌、碱式碳酸锌、碱式氧化锌、硫酸锌等含锌化合物在涂层中形成了无数的微小区域,减少了涂层与金属基体之间的热膨胀系数差,降低了涂层硬化时的收缩率和涂层内部的应力,抑制了涂层的龟裂、脱落,提高了涂层的粘结力和抗介质渗透能力,从而提高了涂层的防腐蚀性能<sup>[2]</sup>。

(2) 牺牲阳极的电化学保护作用。富锌涂料中含有大量的锌粉,锌粒子之间、锌粒子与钢铁表面之间紧密接触,与电解质溶液一起形成一个个小电池。由于锌的电位比铁更负,所以在电解质溶液中锌原子容易失去电子变成阳极,铁则为阴极。在阳极区,锌失去电子而被腐蚀,在阴极区钢铁表面不断得到电子,从而得到保护。

(3) 涂膜的自修复和钝化作用。当涂膜损伤后,锌的产物就在此处沉积,形成一层保护膜,阻挡电流通过,延缓腐蚀继续发生。涂料涂覆于钢材表面,阻挡了一些电化学反应发生,对底材起到良好钝化作用<sup>[3]</sup>。

收稿日期:2013-08-31

基金项目:国际科技合作项目“水工新型防护涂层材料制备与应用的合作研究”(2010DFB70470);科技部科研院所技术开发研究专项资金项目“新型抗冲磨抗冲撞材料开发与应用研究”(2011EG136224);国家自然科学基金项目(51001018)

作者简介:刘 磊,男,硕士研究生,主要从事水利工程建筑材料开发与应用研究。E-mail:roulay@tom.com

## 2 水性无机富锌涂料的改性

水性无机富锌涂料主要由成膜物质硅酸盐、溶剂、填料锌粉和助剂组成。

水性无机富锌涂料的改性,其本质上是成膜物质、锌粉以及助剂的改性<sup>[4]</sup>。成膜物质的改性对涂料的附着力等物理性能产生重要影响,锌粉的改性主要是提升涂料的电化学性能,助剂的改性提高了涂料的综合性能。

### 2.1 成膜物质的改性

成膜物质是涂料的基础,它将涂料中的所有组分连接成一个整体,附着在金属基材的表面,并形成一层均匀连续的保护膜,对涂料的耐水性、脆性、附着力等性能起着决定性的作用。水性无机富锌涂料的成膜物质为硅酸盐溶液,在成膜过程中,硅酸盐溶液与锌粉以及钢铁基材表面的铁元素生成硅酸盐聚合物(如图1所示),通过化学键将涂层和基材连接在一起<sup>[5]</sup>。对于传统的硅酸盐成膜物质而言,其涂层与基体之间没有足够的化学键连接,涂层的附着力较低;同时改进涂层脆性很高,在外力作用下极易脱落;耐水性差,涂膜易受侵蚀。针对这些问题,常用的改进方法有改性高模数硅酸盐、碳纳米管改性硅酸盐、互穿聚合物和硅酸盐溶液的复配等。

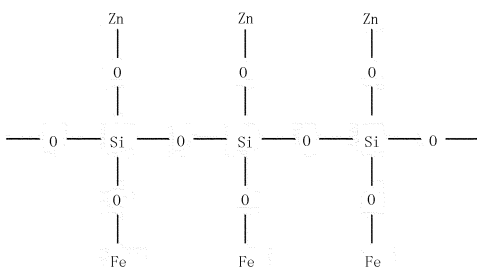


图1 羟基与锌粉及铁的键合作用

#### 2.1.1 高模数硅酸盐水溶液

提高硅酸盐的模数,即是提高硅酸盐中  $\text{SiO}_2$  与氧化物摩尔数的比值,使得溶液中活性  $-\text{OH}$  基团增多,增加硅酸盐与金属底材中的铁离子之间键合作用,促使基材表面上更多的铁离子成为漆膜无机大分子网状结构的一个组成部分,从而加强涂膜与基材之间的附着力。提高硅酸盐模数最常用的方法是,根据所需要的模数,向硅酸盐溶液中加入不同计量的硅溶胶,然后通过加热搅拌制得。其中硅溶胶为纳米级的二氧化硅颗粒在水中的分散液,其作用就是直接提高硅酸盐溶液中  $\text{SiO}_2$  的溶度<sup>[6]</sup>。

20世纪70年代,美国NASA太空总署的研究人员首次通过提高硅酸钾的模数,研制出自固化无机富锌涂料。这种涂料的附着力较之以往有很大提升,但是实践表明,硅酸盐溶液的模数不宜过高,因为随着模数的提高,活性  $-\text{OH}$  基团增多,与锌粉反应速度大大加快,不仅较难贮存,而且固化时间和涂装间隔较短,给使用造成很大困难<sup>[7]</sup>,所以硅酸盐的模数应该根据实际应用情况来选取。如图2所示,当模数为5.1~5.5时,涂料的固化时间和涂层附着力都较为合理。

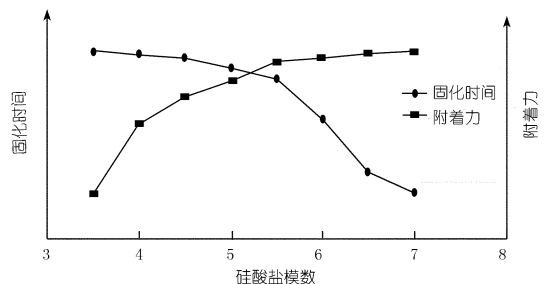


图2 硅酸盐模数与固化时间和附着力的关系

彭刚阳等将模数为3.5~3.7的硅酸钾溶液与计量的硅溶胶混合<sup>[8]</sup>,搅拌后滴加1%~4%的有机硅氧烷,持续搅拌后得到成膜物质,再与锌粉按照30:70的质量比混合,最终得模数为5.5,固含量为25%的高模数硅酸钾富锌涂料。按照这种方法制成的富锌涂料不仅与基体之间附着力强,而且贮存稳定,可作为长效重防腐涂料使用。

赵力等将湿润的纳米  $\text{SiO}_2$  加入硅酸钾溶液中<sup>[9]</sup>,搅拌后用10%的氢氧化钠溶液调整其pH值为12~13,制得无色透明、储存稳定的高模数硅酸钾溶液。该专利制成的溶液模数为5.1~5.6,黏度为12~14 s,以这种改性溶液作为成膜物质的富锌涂料,同样具有较强的稳定性和涂膜附着力。

#### 2.1.2 有机酸盐改性硅酸盐溶液

耐水性差是传统水性无机富锌涂层的一个重要缺陷,以硅酸钠溶液为例,在固化成膜后,钠水玻璃重新发生水合作用,即涂膜中大量游离的钠离子和  $-\text{OH}$  基团吸收水分并且浸蚀涂膜,导致硅氧键断裂重新溶解。钠离子和  $-\text{OH}$  基团都有一定的亲水性,但由于钠离子的亲水性要比  $-\text{OH}$  基团强很多,所以涂膜的耐水性主要取决于钠离子数量的多少。解决这个问题最好的办法就是用憎水基团取代钠离子。王盼等选用改性剂乙酸铵、草酸铵和柠檬酸铵对钠水玻璃进行改性,用憎水基团取代易溶于的钠离子,提高了涂膜的耐水性<sup>[10]</sup>。

### 2.1.3 碳纳米管改性硅酸盐溶液

向水性无机富锌涂料中加入一定的碳纳米管,可以改善涂膜抗冲击能力和防腐性能。其中碳纳米管经过功能化处理,表面有大量的羟基、羧基和巯基出现,与硅酸盐溶液的亲和性得到提高,与成膜物质产生键合,在涂层中起到连接四周的作用,阻止固体颗粒的移动,控制微裂纹扩展,提高涂层的抗冲击能力。唐一文等将硅酸盐溶液(77%)、硅丙乳液(20%)、碳纳米管(2%)和助剂(1%)混合搅拌后制备成碳纳米管改性硅酸盐溶液<sup>[11]</sup>,以此为成膜物质的涂层具有优异的防腐性能和抗冲击性能。

合理的碳纳米管加入量,对涂层有增强、增韧的效果,同时可使涂层的初始开路腐蚀电位变负,且对涂层有一定的钝化作用,减缓腐蚀的速度。但过多的加入,会导致锌粉与碳纳米管之间表现出明显的点偶腐蚀负面效应,涂层的耐腐蚀性能反而变差。

### 2.1.4 互穿聚合物

互穿聚合物材料的网络理论表明,两种聚合物可以用化学方法相互贯穿形成网络互穿聚合物,形成一种新型的复向聚合物材料<sup>[12]</sup>。硅酸盐溶液与锌粉反应生成的硅酸锌聚合物,可以与聚氨酯等有机聚合物共混形成有机-无机互穿网络聚合物。这种互穿网络聚合物结构致密,使得涂层拥有优异的防水性能,锌粉能均匀地分布在互穿网络的各个网格之中,在钢铁表面电化学过程发生中形成更好的保护。田桂英等将有机硅树脂加入硅酸盐溶液,加温反应后形成硅氧键与甲基相接的化合物,在引发剂的帮助下生成分子团表面具有大量-OH基团的甲基硅氧烷高聚物<sup>[13]</sup>,以此为成膜物质的涂层具有优良的附着力和电化学性能。

### 2.1.5 硅酸盐溶液的复配

以硅酸锂为主要成膜物质制成的无机富锌涂料,无论在耐候性、耐热性等方面都要优于其它无机富锌涂料。但是单纯以硅酸锂作为成膜物质,涂膜的附着力较差,且对基材表面处理要求很高。吴波等将硅酸/甲基硅酸混合物(质量比3:1)与LiOH·H<sub>2</sub>O/NaOH(摩尔比为4:1)混合碱进行反应,制得模数为4.8、固含量为27%的溶液<sup>[14]</sup>。用该溶液配制的富锌涂料成本低,涂膜附着力较高,具有良好的综合性能。

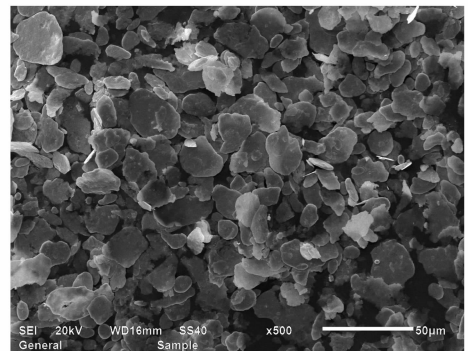
## 2.2 填料锌粉的改性

在富锌涂层的工作环境中,锌粉和钢铁基材组成原电池,由于锌电极电位比铁低,故以锌作为牺牲阳极,电流由锌流向铁,钢铁基材得到保护。为了保证涂层拥有优秀的电化学保护性能,标准HG/T 3668-2009规定无机富锌涂料不挥发分中金属锌的含量不

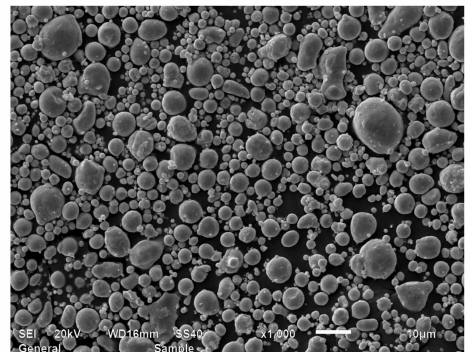
能低于70%。但是,若锌粉的含量过高,成膜后就会产生锌粉的堆积,在外力的作用下导致锌粉脱落,形成涂层的多孔结构,严重影响涂层的防腐性能<sup>[15]</sup>。

目前,国内外普遍运用的富锌涂料都是球状锌粉富锌涂料,均采用球状锌粉作为填料。由于金属锌的密度较大,无机硅酸盐溶液黏度较小,在涂料的储存过程中,球状锌粉容易下沉到容器的底部,在施工的过程中需要对涂料不断进行搅拌,给施工带来极大的不便。此外,将涂料喷涂于金属基材之上后,锌粉受重力作用下沉到基材表面,待涂膜干燥后,锌粉与外界环境被成膜物质隔开,大大降低了涂层的电化学保护性能。

针对球状锌粉作为填料所存在的问题,德国的Eckave-Werke、美国的Dacro等公司生产出了鳞片状锌粉,并研发出了多种鳞片状富锌涂层。与球状锌粉相比,鳞片状锌粉具有较大的径厚比,根据浮力定律,鳞片状锌粉有较强的抗沉降性,无论是在储存还是喷涂的过程中,鳞片状锌粉都能均匀地分布在涂料的各个部位。此外,与球状锌粉之间为点点接触不同,鳞片状锌粉是面面搭接的结构,这样大大提高了锌粉的电接触面积,使涂层具有更好的电化学性能<sup>[16]</sup>。鳞片状锌粉在涂膜中平行交叠排列,结构致密,在金属基材和外界环境之间起到很好的屏蔽作用,减少了水和离子在涂膜中的渗透,提高了涂层的防腐性能(如图3所示)。



(a) 鳞片状锌粉涂层



(b) 球状锌粉涂层

图3 鳞片状锌粉涂层与球状锌粉涂层 SEM 对比

将鳞片状锌粉做为填料,不仅在防腐性能上优于球状锌粉,在外观上银白色的鳞片状锌粉涂层比灰褐色的球状锌粉涂层更为美观。更重要的是,试验表明<sup>[17-18]</sup>,鳞片状锌粉用量仅为球状锌粉的40%~60%,就能达到同样的防腐效果,这样大大减少了资源的消耗,节约了成本。

### 2.3 助剂

助剂在涂料配方中所占的份额较小,但却起着十分重要的作用。各种助剂在涂料的储存、施工过程中以及对所形成漆膜的性能有着不可替代的作用。

#### 2.3.1 增稠剂

对于水性无机富锌涂料而言,将锌粉加入硅酸盐溶液后,涂料的黏度很低。加入增稠剂后,涂料的黏度增加,形成触变型流体或分散体,从而防止涂料在贮存过程中锌粉的沉淀、聚集,并防止涂料在涂装时的流挂现象。

目前,一般用于水性无机富锌涂料的是纤维素类增稠剂和合成高分子增稠剂。其中纤维素类增稠剂的增稠效率高,尤其是对水相的增稠,但存在流平性较差、稳定性不好、易受微生物降解等缺点。合成高分子增稠剂种类较多,其中聚醚和聚氨酯容易反应形成难以溶解的絮状或针状沉淀物,但可通过控制水溶性直接制成水分散型的增稠剂,其本身黏度低,使用方便;而对聚丙烯酸钠和聚甲基丙烯酸钠,由于本身黏度较高、使用量大而逐渐被淘汰。

为了保证体系分散均匀,最好先制备成水相悬浮物,再倒入硅酸盐溶液之中。水相悬浮物的浓度一般不宜超过5%,高浓度的增稠剂加入基料后,需要长时间搅拌才能分散均匀,放置时间过长容易产生分层。

#### 2.3.2 颜料分散剂

将锌粉加入硅酸盐溶液后,经过高速搅拌,分散成很小的颗粒,待搅拌结束后,在界面张力的作用下很快分层。分散剂的作用机理是改变锌粉填料与溶液连续相之间的表面张力,使锌粉能够均匀地分散在溶液之中<sup>[19]</sup>。

目前应用于水性无机富锌涂料的分散剂主要是高分子类分散剂。蔡森等人对比了市场上BYK-190和Disponer W-920等几种分散剂<sup>[20]</sup>,其中Disponer W-922对锌粉的分散稳定性较好,但就贮存稳定性而言,Disponer W-511较好。研究表明,随着分散剂用量的增加,分散效果渐佳,但其用量超过一定限度后,分散效果反而变差,不利于悬浮液的稳定。

#### 2.3.3 固化剂

固化剂是环氧富锌涂料和醇溶性无机富锌涂料的

重要组成部分,而水性无机富锌涂料是一种自固化涂料,它以水为溶剂,通过水分蒸发而缩合固化,所以固化剂在水性无机富锌涂料中运用并不广泛。但是当施工现场对涂层的固化时间有要求时,单靠水分的蒸发难以实现涂膜的快干时,则必须通过加入固化剂实现涂膜的快速固化。

## 3 存在的问题与研究展望

在水利工程所处的环境中,金属结构往往还会受到砂石的冲击,因此涂层需要具备良好的耐冲击性。虽然水性无机富锌涂料具备一定的耐冲击性能,但毕竟它是以水玻璃为成膜物质,脆性很高,仍然不能满足水工金属结构表面耐冲击性的要求。目前,国内外的文献资料基本是将水性无机富锌涂料作为单一涂层来研究,对于其作为多道涂层底漆的研究并不多见。可将耐冲击性强的表面涂料和富锌底涂结合使用,综合利用富锌涂层优异的电化学保护功能和表面涂层的抗冲击性能,更好地发挥其防腐性能。

水性无机富锌涂料对金属基材表面要求很高,对于已经投入使用的闸门,若表面已经部分产生腐蚀,则处理的难度较大。目前普遍采用喷砂处理以获得清洁、粗糙度高的表面,但是,这种处理方式对机械设备和人工技术都有很高的要求,施工较为困难;另一方面,喷砂的造价昂贵,经济性不高。因此降低涂料对基材的要求并开发操作简便的表面处理方法,是未来需要研究的问题。

目前我国水利水电工程处于施工建设的高峰期,金属结构作为水工建筑物的重要组成部分,其防腐将受到越来越多的重视。水性无机富锌涂料,因为其优异的防腐性能和环保性能,必将会有广阔的发展前景。

#### 参考文献:

- [1] 谢德明,胡吉明,童少平,等.富锌漆研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2004,10(5):314-317.
- [2] A. Kalendov. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2003,46(4):324-332.
- [3] D. Singh, S. Yadav. Role of Tannic Acid Based Rust Converter on Formation of Passive Film on Zinc Rich Coating Exposed in Simulated Concrete Pore Solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2008: 1526-1542.
- [4] 蔡森.水性无机富锌涂料的研究进展[J].上海涂料,2009,(2): 23-27.
- [5] 杜存山,吴绍利.水性自固型无机富锌涂料的研究[J].铁道建筑,2003,(10):15-17.
- [6] 陈素平,李莉,胡志斌,等.硅溶胶在建筑涂料中的应用[J].涂料工业,2000,7(8):12-13.
- [7] 张曾生,熊金平,左禹.无机富锌漆研究及进展[J].防腐蚀涂料与

- 涂装专刊,2007,(2):16-20.
- [8] 彭刚阳,瞿金清.高模数硅酸钾溶液及其富锌涂料的制备[J].涂料工业,2011,8(8):27-30.
- [9] 赵力,曾燕.涂料用高模数硅酸钾溶液的制备方法[P].CN1676551,2005.
- [10] 王盼.有机酸盐改性钠水玻璃富锌涂料的制备和性能研究[D].武汉:武汉工业学院,2009.
- [11] 唐一文.碳纳米管改性的无机-有机水性富锌底漆的空蚀行为[J].武汉大学学报:理学版,2008,(1):51-54.
- [12] 段景宽,江文斌,邵双喜,等.互穿网络聚合物研究及其应用进展[J].工程塑料应用,2010,7(38):41-44.
- [13] 田桂英,马黎明.耐腐蚀复合涂料及其制备方法与应用[P].CN1403516A,2003.
- [14] 吴波,杜海琴.新型硅酸锂富锌涂料合成方法[J].山东大学学报:工学版,2004,34(2):96-98.
- [15] 李艳云,蔡晓兰,段昕辉,等.片状锌粉在有机富锌涂料中的应用研究[J].涂装与电镀,2008,(3):24-26.
- [16] 杨振波,杨忠林,郭万生,等.鳞片型醇溶性无机富锌涂料的研究及其防腐蚀性的研究[J].上海涂料,2010,(1):1-4.
- [17] 韩凤俊,周钰明,汪小舟.鳞片状锌粉防腐蚀涂料的研制[J].腐蚀与防护,2006,(3):23-25.
- [18] 杨恒,朱晓云,郭忠诚.鳞片状锌粉在水性防腐涂料中的应用研制[J].上海涂料,2004,13(2):11-15.
- [19] 刘和平.涂料助剂现状及发展趋势[J].广东化工,2007,34(171):70-73.
- [20] 蔡森,张松,黄洁,等.水性无机富锌涂料用助剂的筛选及其对涂料分散稳定性的影响[J].上海涂料,2010,48(11):4-7.
- (编辑:郑毅)

## Research progress of water - borne zinc - rich inorganic coating in hydraulic engineering metal structures

LIU Lei<sup>1,2</sup>, CHEN Liang<sup>1,2</sup>, WANG Zaiqin<sup>1,2</sup>, LI Zhen<sup>1,2</sup>, WANG Shanfeng<sup>3</sup>

(1. Materials and Structure Department, Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China; 2. Collaborative Innovation Center for Geo - Hazards and Eco - environment in Three Gorges Area, Yichang 443002, China; 3. The University of Tennessee, Knoxville, Knoxville TN 37996, U. S. A)

**Abstract:** Aiming at the disadvantages of traditional water - borne zinc - rich inorganic coating such as low water resistance and high brittleness, it is demonstrated that the mechanical and electrochemical properties of the coatings can be improved by modification. Further, by summarizing the previous research results, we discuss modifications solutions from three aspects of film - forming substrate modification, filler modification as well as additives modification. Some unsolved problems and future research directions of water - borne zinc - rich inorganic coating are proposed.

**Key words:** metal structure; anticorrosion; coating; modification; water conservancy engineering

(上接第 60 页)

## Dry shrinkage deformation of cement mortar and concrete containing different aggregate

SHI Yan, DONG Yun, ZHANG Liang, LI Xiang

(Changjiang River Scientific Research Institute, Research Center of Water Engineering Safety and Disaster Prevention of Ministry of Water Resources, Wuhan 430010, China)

**Abstract:** It is noted that great difference of concrete shrinkage arises from application of various aggregate. Dry shrinkage tests for cement paste, mortar and concrete were carried out using four popular artificial aggregates. When other condition is fixed, the downward dry shrinkage order of mortar and concrete containing different aggregate is as follow: sandstone > basalt ≈ granite > limestone. Under the same moisture condition, a fine linear relation can be found between mortar shrinkage and concrete shrinkage, and the aggregate type can only exert influence on coefficient of the fitting formula. Moreover, the shrinkage behavior of concrete containing different aggregates is influenced by various factors such as original lithology of aggregate, pore structure, long - term water absorption and particle characteristics. In aggregate selection in engineering, concrete crack prevention measures should be proposed according to the different concrete shrinkage features that are influenced by different aggregates.

**Key words:** aggregate type; concrete; mortar; cement paste; dry shrinkage; hydropower engineering