

# 硅烷处理对富锌涂层行为的影响

谢德明,冯海,马晓春

浙江工业大学,杭州 310032

**摘要:**采用测量涂层的腐蚀电位和电化学阻抗谱(EIS)等方法研究了硅烷偶联剂处理(钢铁表面的硅烷偶联剂预处理和富锌漆中掺入硅烷偶联剂)对富锌涂层在 3.5mass %NaCl 溶液中腐蚀行为的影响.结果表明,两种硅烷处理方式均明显延长了富锌涂层的阴极保护期.钢铁表面硅烷处理减弱了无机富锌涂层的阴极保护作用.

**关键词:**富锌漆;硅烷;电化学阻抗谱;阴极保护;屏蔽作用

**中图分类号:**TG172.5;TG174.461 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2005)04-0237-03

## INFLUENCE OF SILANE MODIFICATION ON PERFORMANCE OF ZINC - RICH COATINGS

XIE De-ming, FEN G Hai, MA Xiao-chun

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032

**ABSTRACT:**The influence of a pre-treatment with silane coupling agent of the steel substrate and addition of silane coupling agent to zinc-rich paints on corrosion protectiveness of zinc-rich paints (ZRPs) on steels was studied. Corrosion potential and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were used to assess the corrosion prevention performance of the modified coatings. Furthermore, the impedance module at low frequency of coating samples were derived to assess the coating deterioration with time. The results showed that the modification with silane can effectively enhance the lifetime for cathodic protection period of ZRP coatings.

**KEY WORDS** zinc-rich paints; silane coupling agent; electrochemical impedance spectroscopy; cathodic protection; barrier effect

在环氧树脂的包裹中,锌粉/锌粉之间及锌粉/钢基材之间一般不是直接接触,这是由于接触面至少覆盖一层单分子膜<sup>[1]</sup>.因此,电流转移效率就依赖于导电性和接触面的厚度.只有当 PVC(颜料体积浓度)/CPVC(临界颜料体积浓度)等于 1 或大于 1 时,锌粉才能紧密排列,接触面的厚度最小,从而导电性较好.但是当 PVC/CPVC 增大时,其膜的物理性能会下降.这将引起环氧/锌膜的共聚破坏,进而导致顶涂层的剥离.

在富锌底漆配方中添加缓蚀剂和片状颜料如三聚磷酸铝、云母氧化铁、云母粉等,可以减少鳞片锌粉的用量、降低鳞片锌粉过高的活性,减少锌盐的生成,也使之具有复合防腐的效果<sup>[2,3]</sup>.然而较高的添加剂用量使得分散、调制困难.

近几十年来硅烷偶联剂因其与金属氧化物和有机涂层

都有良好的结合力而受到广泛关注,然而硅烷偶联剂在富锌涂层中的应用研究很少. Rudolf<sup>[4]</sup>使用硅烷处理球形锌粉,提高了环氧富锌漆的耐大气腐蚀的能力.硅烷偶联剂改性湿固化聚氨酯作为锌粉底漆的基料<sup>[5]</sup>,可获得更优异的耐蚀性能的单组分湿固化漆.若使用硅烷偶联剂降低鳞片锌粉过高的活性,不仅可以提高漆膜的强度,而且用量很少,使富锌底漆的配制容易.

电化学阻抗谱被广泛用于研究富锌涂层系统<sup>[6~11]</sup>.根据谢德明等人<sup>[6]</sup>的研究成果,在富锌涂层浸泡一定时间后,初始低频阻抗模值明显增大是富锌涂层具有屏蔽作用的重要特征.

### 1 实验方法

涂层制备:基材为 A3 钢,用砂纸打磨至露出金属光泽,除油后涂制富锌漆(S(牌号 H06-4,上海开林造漆厂提供,球形锌粉)、F(牌号 TY513,厦门 725 研究所提供,鳞片锌粉)、I(704 无机富锌漆,上海开林造漆厂提供,球形锌粉)),厚度约为 35 μm.将钢铁表面经过硅烷偶联剂处理(打磨,除油,然后用羊毛刷蘸有 2mass % 硅烷偶联剂(KH560)A187

收稿日期:2005-02-28 初稿;2005-04-21 修改稿

作者简介:谢德明(1972-),男,博士,副研究员,主要从事金属的防腐蚀涂层研究.

Tel:13185065916 E-mail:GP\_battery@sohu.com

的乙醇溶液在钢板表面轻轻刷过,晾干)的富锌漆钢板试样、富锌漆中掺入 1mass % 硅烷偶联剂的富锌漆钢板以及富锌漆和钢板都未经过硅烷处理的空白试样分别编号为 S1 (F1)、S2 (F2)、S0 (F0)。

涂漆钢板的 EIS 测试用电解槽由有机玻璃制成,探测接触面为 O 型圈,面积为  $13.1 \text{ cm}^2$ ,管中盛有 3.5mass % NaCl 溶液,并装有石墨辅助电极,用饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极。使用 EG & G273 恒电位仪和 5210 锁相放大器测定试样的腐蚀电位和 EIS。电化学测试在开路电位下于室温 ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) 中进行,测定频率范围为  $0.003 \text{ Hz} \sim 120000 \text{ Hz}$ ,交流电压幅值为  $20 \text{ mV}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀电位随浸泡时间的演化

图 1 和图 2 分别给出了球形富锌涂层与鳞片富锌涂层的腐蚀电位与低频阻抗模值随时间的演化曲线。从图 1 和图 2 的电位 - 时间曲线中可以看出,对有机富锌漆的硅烷处理延长了富锌涂层的阴极保护期。在富锌漆中掺入的硅烷有两方面作用:其一,锌粉/钢基材界面环氧层提高了钢铁与粘结剂的结合力,降低了水、氧及其它腐蚀性离子从溶液本体向钢铁表面扩散以及在钢铁表面迁移的速度,从而减缓了锌及钢铁的腐蚀。其二,提高了锌与环氧的粘结强度,降低了水、氧及其它腐蚀性离子从溶液本体向锌表面扩散以及在锌表面迁移的速度,从而减缓了锌的腐蚀(包括初始锌粉的活

化)。由于初始锌粉的活化困难,经硅烷处理的球形有机富锌涂层的初始电位出现了较大的正值,而鳞片有机富锌涂层的初始电位却没有这种现象,这可能是由于鳞片锌粉良好的导电性。富锌涂层在浸泡初期出现的较正的腐蚀电位意味着 Fe 被腐蚀。

根据谢德明等人<sup>[7]</sup>的研究成果,即使在富锌涂层上覆盖几个微米厚的环氧清漆涂层,锌的阴极保护作用也会变得非常微弱。锌粉对钢铁的保护作用在于锌粉腐蚀产物对涂层的“自修复能力”。这样,在以富锌涂层为底层而以屏蔽性涂层为顶层的多层涂层中,当水渗透到富锌涂层后很快到达铁基体,此时铁被腐蚀,锌则由于吸氧导致的锌的氧化层原位长大而难以活化,因此可以认为球形有机富锌涂层经硅烷处理未必有有益的作用。

由图 1 中可以看出,由于在球形有机富锌漆中掺入硅烷偶联剂减缓了锌的腐蚀,导致了具有填充涂层孔隙的锌粉腐蚀产物的量不足,从而球形有机富锌涂层的屏蔽作用不明显(S2 的低频阻抗模值没有明显的后期增大现象)。由图 1 还可以看出,钢铁基体经硅烷偶联剂处理的无机富锌涂层很快失效。这可能是由于在无机富锌涂层中,锌、铁、粘合剂是以化学键结合起来的<sup>[12]</sup>。正是这种化学键起到了某种特殊的作用。

由于鳞片锌粉比球形锌粉的导电性好且较薄,因此鳞片锌粉活化和腐蚀容易,其腐蚀产物扩散速度也快,因此 F2 没有出现与 S2 相似的屏蔽作用不明显的现象。

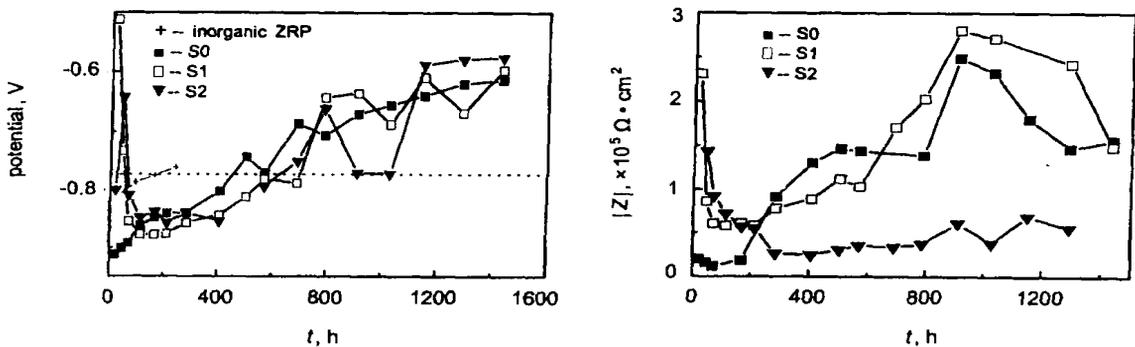


Fig. 1 Evolution of corrosion potential and impedance module at low frequency of ZRP samples.

Note: S - ZRP formulated with spherical zinc, F - ZRP formulated with lamellar zinc

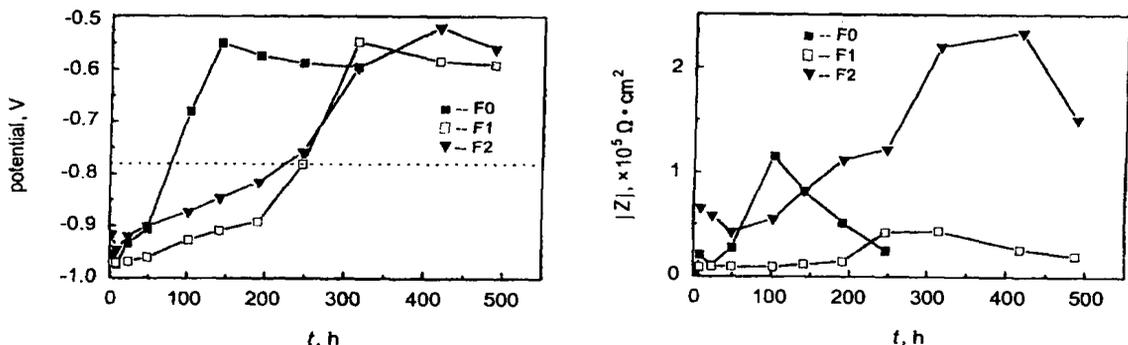


Fig. 2 Evolution of corrosion potential and impedance module at low frequency of ZRP samples

综上所述,硅烷处理降低了 Zn 粉的反应活性,延长了有机富锌涂层的阴极保护期,但对球形有机富锌涂层却未必有有益的作用(例如,初始较正的腐蚀电位以及在富锌漆中掺入硅烷偶联剂削弱了富锌涂层的屏蔽作用)。硅烷处理的最佳作用量和操作工艺还需要进一步研究。

### 3 结论

钢铁表面硅烷处理以及在富锌漆中掺入硅烷都明显延长了富锌涂层的阴极保护期。钢铁表面硅烷处理减弱了无机富锌涂层的阴极保护作用。

致谢:本论文得到中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室的资助,在此谨表感谢。

### 参考文献:

- [ 1 ] Peart John. Organic vs. inorganic zinc-rich in the field[J]. Journal of Protective Coatings & Linings, 1992, 9(2):46.
- [ 2 ] Kline Harlan H. Inorganic zinc-rich[J]. Journal of Protective Coatings & Linings, 1996, 13(11):19.
- [ 3 ] Hare Clive H, Wright S J. Anticorrosive primers based on zinc flake[J]. Journal of Coatings Technology, 1982, 61(775) October:65.

- [ 4 ] Rudolf Andrea, Kaiser Wolf-Dieter, Funke Werner. Surface-modified zinc dust pigments in anti-corrosion coatings [J]. Farbe & Lack, 1994, 100(12):1003.
- [ 5 ] 王刚,李秀玲,梁鸿文,等. 硅烷偶联剂对湿固化聚氨酯的改性及在锌粉底漆中的作用[J]. 材料保护, 97, 30(8):3.
- [ 6 ] 谢德明,胡吉明,童少平,等. 锌粉含量及表面油污对环氧富锌漆电化学行为的影响[J]. 金属学报, 2004, 40(1):103.
- [ 7 ] 谢德明. 富锌涂层的电化学研究[D]. 杭州:浙江大学博士学位论文, 2002. 110.
- [ 8 ] 谢德明,胡吉明,童少平,等. 多道富锌基涂层在 NaCl 溶液中的电化学行为研究[J]. 金属学报, 2004, 40(7):749.
- [ 9 ] Xie De-ming, Wang Jiar-ming, Hu Ji-ming, et al. Electrochemical behavior of organic and inorganic zinc-rich paints in 3.5 % NaCl[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(2):421.
- [ 10 ] Abreu C M, Izquierdo M, Keddad M, et al. Electrochemical behavior of zinc-rich epoxy paints in 3 % NaCl solution[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41:2405.
- [ 11 ] Abreu C M, Izquierdo M, Merino P, et al. A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints[J]. Corrosion, 1999, 55:1173.
- [ 12 ] Hare Clive H, Wright S J. Anticorrosion primers based on zinc flake[J]. Journal of Coatings Technology, 1982, 54(693):65.

## 《尤利格腐蚀手册》中文版出版

《尤利格腐蚀手册》(第2版中文版,以下称《手册》)由尤利格的学生、同样是著名腐蚀科学家的里维博士((Winston Revie)主编,全书170万字,共70章,分成6篇,内容包括腐蚀科学及工程的基础、非金属、金属、腐蚀的防护以及耐久性评价试验;最后一篇集中讨论与高放核废料有关的腐蚀问题。是“一本覆盖整个腐蚀领域的方便的参考书”。

《手册》除了非常深刻地反映腐蚀科学基础和金属的腐蚀行为研究方面的进展,还在大气腐蚀、微生物腐蚀、非金属材料腐蚀等方面有十分充实内容。另外,书中对腐蚀数据在经济和风险分析、在寿命预测以及决策中的应用的知识和技术也有全面的叙述。

《手册》的作者队伍汇集了美国、日本、加拿大等国顶尖的腐蚀科学家。也包含多个身居海外的中国人的名字,如章小鸽、王永智等。《手册》由国内腐蚀研究实力较强的大学和研究所的近40名科学家,经一年多的翻译和审校而成。中文版的《手册》保持了语言和学术方面优秀的品质。

《手册》是中国材料腐蚀科学家、工程师和学生的详尽的参考书。

《尤利格腐蚀手册》,里维主编,杨武等译,2005年8月化学工业出版社出版。精装16开本,930页。定价158元。邮购电话:010-64982530,编辑电话:010-64982532)