

# 冷涂锌涂层经不同时间中性盐雾试验后的电化学反应研究

李 卫

桂林赛盟检测技术有限公司 广西 桂林 541000

**摘 要:** 2015年之后,国家先后颁布了HG/T4845-2015《冷涂锌涂料》和JT/T1266-2019《桥梁钢结构冷喷锌防腐技术条件》两项标准以规范冷涂锌涂料的性能和施工工艺,冷涂锌及其配套涂层开始大量应用在钢结构桥梁、非金属电能计量箱上。冷涂锌<sup>[1]</sup>是一种干膜锌含量大于95%的特殊涂层,干膜中5%的树脂起到粘合锌粉颗粒的作用。而环氧富锌涂层的颜基比一般在2~4之间,树脂可以在颜填料颗粒之间形成连续相,树脂的性质对涂层的基本性质起着确定性的作用。因此,冷涂锌与传统的环氧富锌涂料在防腐机制上需要区别对待。现阶段人们对环氧富锌涂料的防腐蚀机理已经做了大量研究,对环氧富锌的阴极保护和屏蔽保护有了很明确的认识。但是,对于冷涂锌涂料,防腐蚀性能的研究还停留在表面现象上,有关冷涂锌涂层的表面电阻和腐蚀电化学的研究报道还比较少。本文主要分析冷涂锌涂层经不同时间中性盐雾试验后的电、化学等绝缘性能行为研究。

**关键词:** 碳钢;冷涂锌涂层;中性盐雾试验;绝缘性能测量;腐蚀行为

## 引言

锌作为钢铁防腐的主要材料之一,具有性价比高、防腐效果好的特点。锌的标准电极电位为-0.763V,比铁的标准电极电位(-0.440V)负。当锌与铁基材之间存在电解质时,会发生电偶腐蚀。随着电子的转移,锌在阳极失去电子发生腐蚀,而铁作为阴极得到保护。现阶段以锌为主对钢铁的防腐手段主要有镀锌、富锌涂层和作为块状牺牲阳极来保护阴极的材料。冷涂锌涂料既具有镀锌的阴极保护特点,又同富锌涂层一样具有屏蔽保护作用,近年来逐渐占据了防腐涂料市场的一角<sup>[1]</sup>。不仅如此,冷涂锌涂料施工期短,对环境影响小,无废水废料的排放,因而更被市场青睐。冷涂锌涂料在我国应用时间不长,最开始主要应用于电力行业代替热镀锌及对热镀锌损伤部位进行修补。

## 1 盐雾试验

通过盐雾试验可以看出冷涂锌涂层在被腐蚀介质加速侵蚀的环境中的宏观腐蚀行为。在中性盐雾试验300、600、1200、2000和3500h后的涂层形貌。在300h时,冷涂锌涂层表面部分区域变得更白。这是因为含有少量 $Zn^{2+}$ 的盐溶液在涂层表面流动,与水膜中的 $2CO_3^{2-}$ 结合成 $ZnCO_3$ 的形式,水蒸发后沉积在涂层表面,使涂层发白。600h的样板形貌与300h时差别不大,在涂层缺陷处以及划线处有白色堆积物,冷涂锌涂层经不同时间中性盐雾试验后的电化学反应研究·879·且随着盐雾时间的增加,白色加深。此时的堆积物是松散的,易被刚蹭掉,

因此推测它们为 $ZnCO_3$ 、 $ZnCl_2$ 和 $NaCl$ 的混合物。盐雾试验1200h的冷涂锌涂层表面缺陷处出现较为牢固的白锈,且泛白现象消失。这是因为大量Zn被氧化为 $Zn^{2+}$ 后转变为不溶于水且牢固的 $ZnCO_3$ 、 $Zn(OH)_2$ 及 $ZnO$ 的混合物,涂层上不牢固的氧化物被水膜带走。盐雾试验2000h时,涂层表面出现大量白锈和小部分鼓包,可以推测腐蚀介质已大量进入涂层,涂层内部的Zn开始被氧化,氧化产物大量出现,导致涂层出现鼓包。盐雾试验至3500h时冷涂锌涂层部分失效,红锈出现,基体被腐蚀。300~600h的冷涂锌涂层中的锌粉有少部分被氧化,主要集中在表面和孔隙处。1200h时,涂层中的锌粉有一定聚集现象,颗粒变大。2000h时可以看到涂层下半部分形成更致密的锌粉氧化物层,涂层中间有裂痕,在宏观形貌上表现为鼓泡<sup>[2]</sup>。盐雾试验了3500h的冷涂锌涂层中,锌粉基本消耗完毕,涂层中大多是片状的氧化物。结合宏观形貌来判断,这些片状氧化物应是红锈与锌的氧化物。

## 2 电化学试验

腐蚀介质对钢造成的损害主要来自电化学作用,而电化学腐蚀理论表明,腐蚀介质形成的微型电池首先发生在阳极,那里电极的电水平低于铁,因此材料在腐蚀环境中,两种涂层都可为钢基体的阴极保护提供动力,冷涂锌涂层和热镀锌涂层的腐蚀电流高于裸钢,这意味着裸钢基体上含锌涂层产生阴极电流起作用因此,由于两种含锌涂层的电化学保护,去除了裸露钢材的腐蚀,涂料起到了保护作用。冷涂锌涂层和热镀锌涂层具有相似的电

位置和腐蚀电流密度,当冷镀锌涂层应用于裸露的钢板并热镀锌时,其防腐效果可能类似于热镀锌。此外,干锌薄膜所含的特殊有机树脂中有4%是冷的,其作用是在锌涂层中填充小孔;水、氧和离子可通过涂层抑制,以形成良好的屏障保护。热镀锌限制了发展前景,因为在热镀锌生产过程中温度较高,镀锌件的机械强度降低,产生了孔隙,工作环境差,污染严重。因此,与热镀锌涂料相比,冷锌涂料符合国家能源保护和可持续发展战略,在当前和今后的发展中将受到越来越多的重视。<sup>[3]</sup>

### 3 电化学阻抗谱测量

电化学阻抗谱测量方法主要包括频域测量方法和时域测量方法。两种方法都是激励电池系统对响应信号进行不同频率的正弦信号和相应频率下的幅相分析,以获得电池的阻抗谱,但激励和信号处理方式存在很大差异。<sup>[3]</sup>

#### 3.1 阻抗谱的频域测量方法

电池阻抗谱频域测量方法的原理、励磁信号频域的选择和不同频点的确定、不同频点励磁信号连续用于扫描频率测量,分析了相同频率激励响应信号的幅度和相位,得到了系统的频率响应特性,最后得到了电化学阻抗谱。优点是扫描频率测量是单频点激发,测量数据在分析时更加准确,但这需要很长时间,大量实验表明测量可能最快,也可能需要几分钟,电池状态可能在测量过程中发生变化,因此,频域阻抗谱测量方法只能在实验室中几乎离线测量,通常使用一号电站、频率分析仪等专业设备。设备复杂,成本高,应用有限,不适合实际应用。

#### 3.2 涂层防腐研究中EIS的应用

冰可以在广泛的频率范围内测量表面体系,因此可用于研究涂层的腐蚀效应、表面体系的失效以及涂层中等离子体增强。国内外进行了大量研究,以评估冰表面/金属系统的防腐性能。采用聚丁二烯放置(PDA)改善了溶剂和氧化层中H-BN的破碎程度,通过在NAC 1溶液中添加35%的聚酰胺抗氧化层后对H-BN强度进行了冰研究,发现H-BN改性的保护阻抗值比涂层未经编辑的变化低05%。采用冰法研究了占氧化层70%的石墨对Zn剂量耐蚀性能的影响,发现层间堵塞效应增加了涂层中腐蚀介质散射路径的长度,从而减少了腐蚀介质的扩散,进一步提高了涂层电阻率模型的价值,提高了涂层耐蚀性能,延长了涂料的涂装时间。采用冰方法研究了油罐上水性耐蚀介质中耐蚀涂料的耐蚀性能,发现石墨色强化屏障的半径与非涂层涂料相比显著增大,表明添

加石墨相当于添加高强度、涂层上的小冷凝层,不仅物理堵塞,而且可以抑制。近年来,深海技术的迅速发展已发展成为当今电气化学研究的高潮。冰技术研究了深层环境中防腐层的腐蚀行为,并阐述了变压对涂层耐水性的影响。其结果是比恒定压力6 MPa更高的表面容量、更低的耐受性和更低的腐蚀性能,因为交替压力加速了腐蚀介质在表面的扩散,并增强了金属的腐蚀反应。冰技术研究了水下压力通过深海环境影响对防腐工作耐蚀性能的影响,发现在3.5 MPa高压下涂层的耐蚀性比高压下降低了,因为海平面压力提高了吸收率,从而加快了腐蚀过程。进一步分析了海洋温度对冰氧化层耐蚀性的影响,发现随着海洋温度的升高、地表容量的增加、抗逆性的降低和海洋温度的升高,水听器温度的升高降低了腐蚀防护涂层的防腐效果<sup>[4]</sup>。

#### 3.3 表面电阻率

A组为未打磨冷涂锌涂层测得的表面电阻率,B组为每个时间点的样品以1000目砂纸去掉20 μm涂层后测得的表面电阻率。通过对比两组数据可以得出涂层的结构特质和腐蚀介质的侵入程度。0h(未腐蚀)时,A组的表面电阻率比B组大一个数量级。冷涂锌涂层微观形貌可以推测,冷涂锌涂层表面是疏松多孔的,越接近涂层底部越为致密,表面电阻率更低。24~100h内,A组的表面电阻率上升,反映出表面锌层的腐蚀产物开始产生。在此期间,B组数据变化不大,说明去掉冷涂锌表面涂层后的锌层未发生氧化,腐蚀介质未大量侵入涂层内部。涂层电阻增大、电容不变的特点可以得出,腐蚀介质在100~300h开始少量进入涂层内部。600~1200h时间段内A组的表面电阻率达到108 Ω就不再变化,说明冷涂锌涂层表面Zn基本全被氧化,腐蚀产物将表面孔隙填满。根据B组表面电阻率的数量级不断增大可以得出,冷涂锌涂层内部的Zn一直在提供阴极保护,缓慢地被消耗。在去掉20 μm厚的涂层后,表面电阻率都出现了下降。2000h时A组和B组的数据接近,说明涂层内部的腐蚀产物阻碍了锌粉之间的电连接,导致表面电阻率进一步上升<sup>[5]</sup>。3500h后B组的表面电阻率比A组略低,说明涂层表面与内部的Zn基本被消耗后,内部的腐蚀产物更为致密。结合上文盐雾试验及Nyquist图的结论,可以得出冷涂锌涂层在表面电阻率达到1010 Ω时基本失效。

#### 结束语

冷涂锌涂层的表面有一层20 μm左右的疏松层,越接近基材就越致密。在中性盐雾试验初期,因表面疏松多孔,腐蚀介质容易侵入,导致冷涂锌涂层有一个活化-钝

化期。处于这一阶段的冷涂锌涂层主要提供阴极保护作用。在中性盐雾试验中期, Zn的腐蚀产物填满冷涂锌疏松层的孔隙, 阻挡了腐蚀介质的侵入, 此时冷涂锌涂层同时提供屏蔽保护和阴极保护。在中性盐雾试验后期, 冷涂锌涂层内部具有阴极保护能力的Zn基本被消耗殆尽, 剩余的Zn也被腐蚀产物包覆, 导电通道消失, 涂层电阻达到最大, 此时涂层只提供屏蔽保护作用, 直至破损失效<sup>[5]</sup>。

#### 参考文献:

- [1]章小鸽. 锌和锌合金的腐蚀(一)[J]. 腐蚀与防护, 2016, 27(1): 41-50.
- [2]杨焰, 肖邵博, 车轶材, 等. 冷涂锌涂料的应用现状及发展趋势[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(22): 1293-1298.
- [3]朱立. 钢材热镀锌[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [4]陈威, 焦小雨, 赵自强, 等. 热镀锌钢盐雾腐蚀行为及机理研究[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(4): 130-135.
- [5]侯明宇. 海水环境下Q235碳钢的腐蚀行为研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.