

文章编号:1673-9981(2008)01-0001-05

环境友好型防腐蚀颜料在涂料中的应用及研究进展*

陈中华^{1,2}, 唐英¹, 余飞¹

(1. 华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640;
2. 广东高科力新材料有限公司, 广东 广州 510520)

摘 要: 介绍了国内外防腐蚀涂料用的多种环境友好型防腐蚀颜料如磷酸盐、钼酸盐、硼酸盐、离子交换树脂、复合铁钛粉及片状颜料的研究进展及在防腐蚀涂料中的应用。

关键词: 环境友好型; 防腐蚀颜料; 涂料; 应用

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

据统计,全球每年因腐蚀造成的金属损失量占全年金属产量的20%~40%,经济损失约为地震、水灾、台风等自然灾害总和的6倍。所以,金属防腐蚀显得十分重要^[1-3]。涂料防腐蚀是迄今为止最有效、最经济实用和应用最普遍的方法,具有性能优异、生产方便及价格低廉等优点^[4-5]。

传统涂料用的防腐蚀颜料如红丹、铅粉及各种铬酸盐等一般含铬、铅及镉等元素。虽然这些防腐蚀颜料具有良好的防腐蚀性能,但有毒、污染环境和危害健康,许多国家已严格限用。因此,开发无毒、高效的环境友好型防腐蚀颜料及涂料成为当务之急。目前,国内外的研究人员已研制出磷酸盐、钼酸盐、硼酸盐、离子交换树脂、复合铁钛粉及片状颜料等多种环境友好型防腐蚀颜料,并已应用于防腐蚀涂料中。本文对环境友好型防腐蚀颜料的防腐蚀特性及应用进展进行了概述。

1 磷酸盐防腐蚀颜料

1.1 磷酸锌

磷酸锌是一种重要的防腐蚀颜料,从1965年沿用至今,广泛用于油性和水性防腐蚀底漆中,是目前应用最广泛的环境友好型防腐蚀颜料。磷酸锌颜料

的防腐蚀机理十分复杂,其防腐蚀机理^[6-7]:腐蚀初期在金属表面产生局部的阳极和阴极,使溶解的亚铁盐和铁盐发生水解而释放出质子,且与正磷酸锌逐步反应,最终生成不溶性的磷酸亚铁,从而形成 $\text{Me(金属)-Zn-P}_2\text{O}_5$ 致密钝化膜。

由于普通磷酸锌的粒子较大,一般为15~45 μm ,溶解度低且水解性差,形成有效保护膜的速度慢,难以全面取代有毒的传统防腐蚀颜料。因此,国内外研究人员对其进行了改性研究。M. C. Deya 等人^[8]研究了磷酸根阴离子对磷酸锌防腐蚀性能的影响。研究发现,用三聚磷酸根离子和焦磷酸根离子取代正磷酸根离子后,磷酸锌的防腐蚀性能得到提高,其中焦磷酸锌具有较佳的防腐蚀性能。骆明^[9]采用共沉淀法制备了磷酸铝锌防腐蚀颜料。试验结果表明,磷酸铝锌防腐蚀颜料的防锈性能比普通磷酸锌有较大地提高,接近铬黄。M. Bethencourt 等人^[10]对含有钼、铝和铁等元素的第二代磷酸锌防腐蚀颜料进行了研究,并与未改性的磷酸锌、铬酸锌及二元亚磷酸铅进行了对比。结果表明,第二代磷酸锌防腐蚀颜料在酸性环境中具有较佳的防锈性能,兼具良好的环保性。Malgorzata Zubielewicz 等人^[11]研究了磷酸锌铁和磷酸锌钙在水性涂料中的防腐蚀性能和机理。研究发现:磷酸锌铁颜料能改

收稿日期:2007-09-18

* 基金项目:广东省科技攻关项目(B09B2061260)

作者简介:陈中华(1962—),男,湖北鄂州人,副教授,博士。

善涂层结构,提高涂层的玻璃化温度,与磷酸锌和钙离子交换树脂相比具有更优异的防腐性能;磷酸锌钙具有电化学防锈和阻隔效应的双重防护特性及更佳的防腐性能。B. D. Amo 等人^[12]将磷酸锌应用在酸性乙烯基树脂中发现,所制备涂料的防锈性能优于铬酸锌。上述研究表明,通过合理的配方设计,由磷酸锌系颜料制备的涂料的防腐效果与红丹、锌铬黄等传统颜料制备的涂料相当。

1.2 磷酸铝

磷酸铝防腐颜料的主要成分为三聚磷酸二氢铝($\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[13],它是一种白色非挥发性粉末,密度为 2.31 g/cm^3 ,能够释放出络合能力很强的三聚磷酸根离子,并在金属底材表面形成结构致密的钝化膜^[14-15]。

由于三聚磷酸铝具有酸性、会水解,所以不宜直接作为防腐颜料使用,需用硅锌化合物和硅钙化合物加以改性,使其具有适宜的 pH 及溶解性、分散性等。蔡冬梅等人^[16]用改性的三聚磷酸铝替代传统的铬铅系防腐颜料,研制成 S52-60 新型耐酸漆。该漆具有高的耐腐蚀性能和贮存稳定性,解决了以往耐酸漆耐盐雾性不足和贮存稳定性差的缺点。张丽等人^[17-18]对改性三聚磷酸铝在水性涂料中的防腐机理进行研究时发现:三聚磷酸铝能显著提高涂层的阳极极化度,明显地阻滞了腐蚀;涂层的前期防锈主要依赖于乳胶涂膜的屏蔽作用,到后期三聚磷酸铝的缓蚀作用才比较显著。试验结果表明,三聚磷酸铝可代替锌铬黄颜料,达到优异的防腐效果。

1.3 磷酸钙

磷酸钙类防腐颜料是一种新型高效的环境友好型防腐颜料。涂敏端等人^[19]用亚磷酸钙作为主要防腐颜料,研制了一种环保型防腐涂料。结果表明,亚磷酸钙的防腐性能与红丹的相当,优于锌铬黄、三聚磷酸二氢铝、氧化锌和磷酸锌防腐颜料。

J. H. Park 等人^[20]研究指出,采用半连续工艺从废弃的煤泥中回收制得的羟基磷灰石,可作为环境友好型防腐颜料。研究发现,在水分存在的条件下,防锈涂层中羟基磷灰石的可溶成分与铁反应生成磷酸铁,在金属表面形成一层钝化膜,阻止了金属的腐蚀,且其防锈效果高于红丹、铬酸锌钾等传统的防腐颜料。B. D. Amo 等人^[21]将酸性磷酸钙应用在醇酸涂料中发现,酸性磷酸钙与铁反应生成的磷

酸铁堵塞了在钢铁表面上由氢氧化铁构成的钝化膜上的小孔,降低了涂膜渗透性,提高了钢铁的钝化度,获得了较佳的防腐效果。

2 钼酸盐及硼酸盐防腐颜料

2.1 钼酸盐

钼酸盐防腐颜料为白色,具有较好的着色力和遮盖力^[22],其释放的钼酸根离子吸附于金属表面并与亚铁离子形成复合物,在空气中氧的作用下亚铁离子转变为三价铁离子,在金属表面形成一层不溶性复合物钝化膜,从而起到防腐作用。

国内对该颜料的研究报道较少,而国外已将其应用于高性能防腐涂料中。美国 Sherwin-Williams 公司^[23]成功开发出钼酸盐颜料系列产品,其中第二代改性钼酸盐防腐颜料 Moly-White MZAP(磷钼酸锌钙)的防腐性能优于铬酸盐。B. D. Amo 等人^[24]将磷酸钼锌应用在各种树脂中发现,它在环氧树脂和氯化橡胶树脂涂料中具有较佳的防腐性能。L. Veleva 等人^[25]将磷钼酸锌和氧化锌配合使用于环氧涂料中发现,在氧化锌存在的条件下,钼酸盐阴离子和氧化锌颗粒表面正电荷相互吸引,阻止了氧化锌生成氢氧化锌及磷钼酸锌的分解,同时在金属表面形成了阻隔层,提高了该体系的防腐性能。

2.2 硼酸盐

硼酸盐中的偏硼酸钡 $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[26] 可用作防腐颜料,其密度为 $3.25 \sim 3.35 \text{ g/cm}^3$,吸油量为 30%。未改性的偏硼酸钡易吸潮、结块,与树脂相容性差,用无定型水合二氧化硅将偏硼酸钡包覆改性后,用作防腐颜料,具有如下防腐特性^[27]:一是中和性,可中和游离酸,当大气中 CO_2 进入漆膜中时,可阻止碱式碳酸盐在铁表面的生成;二是微溶性,释放出的 Ba^{2+} 和 BO_2^- 使腐蚀的阳极反应向相反方向进行,阻止了 OH^- 和 Fe^{2+} 的反应,同时 Ba^{2+} 和 BO_2^- 可与 Fe^{2+} 反应生成金属皂,降低漆膜的透水性。另外,改性的偏硼酸钡具有抗粉化性,也使其防腐效果更佳。

硼酸锌具有独特的防腐性能^[28]。它几乎是中性的,可与各种树脂相容,其水解产物能够在金属表面形成均匀完整的钝化氧化层。另外,硼酸锌具有较强的缓蚀能力,在适宜的条件下,可起到中和作用,从

而打乱导致腐蚀和失去附着力的阳极和阴极区域的建立. 硼酸锌涂料的防腐性能同锌或锑的铬酸盐涂料的防腐性能相当. 硼酸锌与其它防腐蚀颜料如磷酸锌、改性偏硼酸钡和水合三聚磷酸铝锌合用时,会产生协同作用,使防锈性能提高.

3 离子交换型及复合铁钛防腐蚀颜料

3.1 离子交换型防腐蚀颜料

离子交换型防腐蚀颜料是一种新型环境友好型防腐蚀颜料,包括含钙离子交换硅胶和稀土离子交换硅胶等. 离子交换型防腐蚀颜料的作用机理与上述防腐蚀颜料截然不同^[29],当腐蚀性电解质进入涂膜时,即与颜料接触,后者就将腐蚀性离子截获在硅胶表面上,与吸附在硅胶表面的钙离子和稀土离子发生交换作用,释放出防腐蚀离子. 防腐蚀钙离子层和稀土离子层堆积在金属/涂层界面上,起着阻隔作用而保护了底材,并增强了涂层的附着力. 离子交换型颜料具有独特的优点^[30]:缓蚀离子按“需”释放,能充分有效利用;硅胶在涂层中不溶解,其交换反应以分子级水平发生在氧化物载体表面,不影响颜料形态,可长久地保持涂层完整.

周琴等人^[29-31]对含钙离子和稀土离子交换硅胶颜料进行系统地研究后发现:稀土离子交换硅胶具有优良的防腐蚀性能,其生产过程无污染,反应母液可重复使用;其抗渗透性能和防腐蚀性能优于钙离子交换硅胶,涂层的防腐性更持久.

Grace公司生产的 Shieldex 是钙离子交换型颜料的代表产品. 其防腐蚀作用是通过腐蚀性离子与颜料中的钙离子进行交换释放出钙,并沉积在金属表面,从而起到屏蔽防腐的作用^[32]. V. I. Pokhmurs'kyi 等人^[33]将 $Zn_3(PO_4)_2$ 和钙离子交换树脂的混合物作为防腐蚀颜料应用于环氧涂料中发现,混合使用比单独使用的防腐蚀效果好,同铬酸锑为颜料的环氧涂料防腐蚀性能相当.

3.2 复合铁钛防腐蚀颜料

复合铁钛粉是近来开发的一种环境友好型防腐蚀颜料. 它是以四氧化三铁或磷酸盐为载体,与纳米粉体材料复合而制得的^[34-35]. 复合铁钛粉的防腐蚀机理^[34,36-37]:一是载体中的磷酸根离子与钢铁表面的铁分子反应生成磷酸铁络盐,它牢固地附着在钢铁表面;二是铁钛粉对钢铁具有相亲性和较强的附

着力,可直接在钢铁表面被氧化成一层钝化膜,阻止电化学腐蚀的产生;三是纳米粉体材料在很大程度上改变了涂膜的整体结构,使涂膜平整、致密,有效地阻隔 H_2O , Cl^- 和 O_2 等对钢铁表面的侵蚀. 所以,用复合铁钛粉制备的防锈涂料具有很强的防锈效果.

李家权^[36]将复合铁钛粉应用于酯胶、酚醛、醇酸、环氧酯、环氧树脂、聚氨酯、氯化橡胶、丙烯酸、过氯乙烯、氯磺化聚乙烯、高氯化聚乙烯及各种改性树脂基料中,其常规技术指标全部超过相应的同类红丹防锈漆. 胡剑青等人^[37]将复合铁钛颜料应用于水性聚氨酯环氧树脂涂料中,与红丹及磷酸锌颜料进行对比. 结果表明,复合铁钛防腐蚀颜料具有更优异的综合性能,耐盐水性能也很佳. 曾凡辉等人^[38]将复合铁钛防腐蚀颜料用于改性的环氧富锌防腐涂料中,改善了环氧富锌涂料的密封性、附着力及厚涂性,耐盐雾腐蚀可达 1542 h.

4 片状防腐蚀颜料

具有片状结构的防腐蚀颜料能有效提高涂层的屏蔽性能,抑制腐蚀物质的渗透,从而显著提高涂层的防腐蚀性能. 广泛使用的片状防腐蚀颜料为片状锌粉和云母粉.

4.1 片状锌粉

目前,国内外所使用的富锌底漆中的锌粉一般为球状. 随着技术发展,锌粉逐渐由球状向片状方向发展^[39-40]. 片状锌粉的防腐蚀特性^[40-41]:锌比铁具有更低的电位,能起到牺牲阳极的电化学保护作用;锌粉在腐蚀介质中生成不溶性的复合物,沉积在锌粉颗粒之间,起到了封闭作用;片状锌粉在涂层中平行排列,互相重叠和交错,增加了涂层的抗渗透性,从而提高了涂层的防腐蚀能力.

Andréa Kalendová^[42]在研究锌粉的尺寸和形状对防腐蚀涂料性能的影响时发现:锌片尺寸越小,涂料防腐蚀性能越好;在环氧酯树脂涂料中,当片状锌粉的体积分数为 20% 时,涂料具有最佳的防腐蚀效果. 金晓鸿^[41]和于晓辉^[43]等人将片状锌粉应用在环氧富锌底漆中发现:当片状锌粉用量减少到原球状锌粉用量的 1/2~1/3 时,涂料具有更强的防腐蚀性良好的储存性能;与其他片状颜料如云母氧化铁、云母粉等混合配用时,可减少锌盐的生成,降低

发生气泡的几率,综合成本降低。

4.2 云母粉

在涂料中应用较多的云母粉是绢云母,其呈细微片状、径厚比高、有一定的弹性和机械强度及较好的耐热性、耐酸碱性和对紫外线屏蔽性。周菁等人^[44]将超细绢云母应用在环氧防腐蚀涂料中发现,涂膜的硬度、附着力、柔韧性、耐冲击性均有一定程度地提高,耐盐雾性能不变,配方中二氧化钛颜料的用量降低,从而使成本降低。基于云母粉具有密度低,沉降少,但防锈性能不如云母氧化铁的特点,Petr Kalenda 等人^[45]研究开发了一种用氧化铁表面改性的云母防腐蚀颜料。该颜料与未经改性的云母相比,制得的涂层抗水气渗透性高,机械性能优异,附着力显著提高;与用铁表面改性的云母防腐蚀颜料相比,该颜料具有更强的抗紫外线和防腐蚀性。

5 展 望

通过化学改性、超细化技术、纳米复合技术等对传统的防腐蚀颜料进行改性,开发具有特殊防腐蚀机理的新型防腐蚀颜料,是环境友好型防腐蚀颜料的发展趋势,防腐蚀颜料对于涂料的防腐蚀性能起着至关重要的作用。根据环境友好型防腐蚀颜料的作用机理,进行合理的选择和搭配,充分发挥其防腐蚀性能,开发出高性能的环境友好型防腐蚀涂料,这也是目前防腐蚀涂料的研究热点。

参考文献:

- [1] 虞兆年. 防腐蚀涂料和涂装[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 222.
- [2] 彭志强, 武自修. 系列环保型重防腐蚀涂料的开发[J]. 材料开发与应用, 2002, 17(1): 24-27.
- [3] 郭清泉, 陈焕钦. 重防腐蚀涂料的发展展望[J]. 化工进展, 2003, 22(9): 947-950.
- [4] 肖新颜, 夏正斌, 张旭东, 等. 环境友好涂料的研究新进展[J]. 化工学报, 2003, 54(4): 531-537.
- [5] 周海晖, 许岩, 罗胜联, 等. 我国防腐蚀涂料的现状及其发展[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 5-8.
- [6] 杨宗志. 磷酸锌系低/无毒防腐蚀颜料的发展[J]. 中国涂料, 2001(6): 38-40.
- [7] 赵金榜. 对环境友好的防腐蚀颜料及作用机理[J]. 现代涂料与涂装, 2002, (1): 38-39.
- [8] DEYA M C, BLUSTEIN G, ROMAGNOLI R. The influence of the anion type on the anticorrosive behavior of inorganic phosphates[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150: 133-142.
- [9] 骆明. 新一代磷酸锌系防腐蚀颜料—磷酸铝锌的合成和应用[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(6): 8-10.
- [10] BETHENCOURT M, BOTANA F J, MARCOS M. Inhibitor properties of "green" pigments for paints[J]. Progress in Organic Coatings, 2003(4): 280-287.
- [11] ZUBIELEWICZ M, GNOT W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2004(4): 358-371.
- [12] AMO B D, ROMAGNOLI R, VETERE V F. Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints[J]. Progress in Organic Coatings, 1998(1): 28-35.
- [13] 周艳, 张结东, 董占能. 新型无毒防腐蚀颜料三聚磷酸二氢铝研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2005, 20(1): 19-20.
- [14] 吴展阳, 袁爱群, 莫炳辉, 等. 改性三聚磷酸铝防腐蚀颜料及其应用[J]. 涂料工业, 1998(5): 40.
- [15] 刘有法, 刘丽亚. 三聚磷酸铝的应用及合成[J]. 磷肥与复肥, 2002, 17(4): 77-78.
- [16] 蔡冬梅, 奉小明, 冯舸. 无污染三聚磷酸铝防腐蚀颜料的应用[J]. 长沙大学学报, 2004, 18(2): 34-36.
- [17] 张丽, 霍东霞, 刘大壮, 等. 三聚磷酸铝在水性乳胶涂层中的防锈机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 328-330.
- [18] 张丽, 牛明军, 刘雪莹, 等. 水性防锈涂料的配方筛选及防锈性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 260-263.
- [19] 涂敏端, 郭立军, 万克锋, 等. 环保型亚磷酸钙防锈涂料的研制[J]. 涂料工业, 1999(2): 26-27.
- [20] PARK J H, LEE G D, NISHIKATA A. Anticorrosive behavior of hydroxyapatite as an environmentally friendly pigments[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 1087-1095.
- [21] AMO B D, ROMAGNOLI R, VETERE V F. Steel corrosion protection by means of alkyd paints pigmented with calcium acid phosphate[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 2310-2314.
- [22] 张文朴. 含铝无机防腐蚀材料[J]. 中国铝业, 1997, 21(2/3): 122.
- [23] 郭清泉, 陈焕钦. 防腐蚀涂料用颜填料发展前景展望[J]. 涂料工业, 2003, 33(12): 35-36.
- [24] AMO B D, ROMAGNOLI R, VETERE V F. Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999(12):

- 1401-1407.
- [25] VELEVA L, CHIN J, AMO B D. Corrosion electrochemical behavior of epoxy anticorrosive paints based on zinc molybdenum phosphate and zinc oxide[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999(4): 211-216.
- [26] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 328.
- [27] 张明贤, 田文全. 环氧涂料生产实用技术问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 125.
- [28] SCHUBERT D M. 多功能硼酸锌防腐蚀颜料[J]. 全面腐蚀控制, 2004, 18(5): 30.
- [29] 周琴, 张富利, 林秀峰. 新型防腐蚀颜料交换硅胶的研究[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(4): 166-168.
- [30] 周琴, 张富利, 林秀峰. 稀土交换硅胶防腐蚀颜料的研究[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(8): 352-354.
- [31] 周琴, 张富利, 林秀峰. 离子型交换硅胶醇酸漆的电化学阻抗测试[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(4): 252-254.
- [32] HOWARTH G A. The synergy between waterborne epoxy and high solids polyurethane legislation compliant coatings[J]. *Surface Coatings International*, 1999, 35(9): 460-466.
- [33] POKHUMURS' KYI V I, ZIN I M, BLIYI L M. Inhibition of corrosion by a mixture of nontoxic pigments in organic coatings on galvanized steel[J]. *Material Science*, 2004, 40(3): 383-390.
- [34] 李家权. 复合铁钛防腐蚀颜料及其无铅红丹防锈涂料[J]. 涂料工业, 2004, 34(7): 55-57.
- [35] 李家权. 复合铁钛粉及其系列防锈漆[J]. 涂料工业, 2003, 33(7): 51-52.
- [36] 何建华, 叶少英, 邱星林, 等. 复合铁钛醇酸防锈涂料的研制[J]. 中国涂料, 2005(8): 24-25.
- [37] 胡剑青, 涂伟萍, 沈良军. 水性聚氨酯环氧树脂及其防锈涂料的研制[J]. 涂料工业, 2005, 35(9): 1-5.
- [38] 曾凡辉, 姜其斌. 复合铁钛粉改性环氧富锌重防腐涂料的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2006(9): 12-13.
- [39] 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, 24(5): 314-320.
- [40] 杨振波, 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): 19-22.
- [41] 金晓鸿, 郑添水. 鳞片状锌基环氧富锌底漆的研究[J]. 材料保护, 1999, 32(4): 25-27.
- [42] KALEDOVÁ A. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003(4): 324-332.
- [43] 于晓辉, 朱晓云, 郭忠诚, 等. 鳞片状锌基环氧富锌重防腐涂料的研制[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 53-54.
- [44] 周菁, 晏大雄, 朱永筠. 超细绢云母粉在环氧防腐蚀涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2004, 34(6): 52-54.
- [45] KALENDA P, KALEDOVÁ A, ŠTENGL V. Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004(2): 137-145.

Advance in the application of environmentally friendly anticorrosive

CHEN Zhong-hua^{1,2}, TANG Ying¹, YU Fei¹

(1. College of Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong G&P New Material Co., Ltd., Guangzhou 510520, China)

Abstract: Various kinds of environmentally friendly anticorrosive pigments, including phosphate, molybdenate, borate, ion exchange resin, ferrotitanium composite and laminar pigments, which can be used in anticorrosive coatings, are introduced. The breeds, action mechanisms and the applications in anticorrosive coatings are discussed in detail.

Key words: environmentally friendly; anticorrosive pigment; coating; application