某环氧钢筋涂料防腐蚀性能研究

黄 洁, 张 松, 蔡 森, 姜蓬勃, 刘宏宇
(海军后勤技术装备研究所, 北京 100072)

摘 要: 在海洋环境和使用融雪剂的地方, 由氯离子渗透所引起的混凝土内钢筋锈蚀是导致钢筋混凝土结构失效的主要原因。研制了一种用于混凝土内钢筋表面的溶剂型环氧防腐蚀涂料体系。研究了防锈颜料、玻璃鳞片的种类、用量等对底漆和面漆防腐蚀性能的影响。结果表明, 选用云母氧化铁和三聚磷酸铝作为底漆防锈颜料, 颜料体积浓度(PVC)控制在 25%~31%之间, 面漆添加 27%左右经偶联剂处理后的 120 目左右玻璃磷片, 可获得抗氯离子渗透能力较好的涂层。

关键词: 涂料; 钢筋; 防腐蚀; 防锈颜料; 玻璃鳞片
中图分类号: TG174.46 文献标识码: A 文章编号: 1005-748X(2010)10-0763-06

Anti-corrosion Performance of an Epoxy Rebar Paint

HUANG Jie, ZHANG Song, CAI Sen, JIANG Peng-bo, LIU Hong-yu
(Institute of Naval Logistic Technology and Equipment, Beijing 100072, China)

Abstract: At marine environments and the places using snow-melting agents, the rebar corrosion caused by penetration of chloridion is a major factor which can lead to invalidation of concrete structures. A solvent based anti-corrosion paint system applied to rebar surface of concrete structure had been developed. The influences of anti-corrosion pigments and glass flakes on anti-corrosion performance of the primer and top coating were studied. The results showed that the coating system with 25% ~ 31% micaceous ferric oxide and melt phosphate aluminium as anti-corrosion pigments of primer and with an addition of 27% glass flakes treated by coupling agent to the top coating had good resistance to chloridion penetration.

Key words: paint; rebar; anti-corrosion; anti-rust pigment; glass flake

0 引 言

混凝土内钢筋锈蚀是钢筋混凝土结构耐久性退化的最主要原因, 它所造成的破坏和损失也是最严重的。新建的混凝土设施因为水泥的水化作用呈碱性, 在高碱性条件下, 混凝土内的钢筋处于钝化状态, 不发生腐蚀。由于混凝土材料的多孔性, 海水及海洋大气中的氯离子又具有极强的渗透性, 随着设施投入使用, 氯离子就会不断进入混凝土内部, 破坏钢筋表面的钝化膜, 引起钢筋锈蚀并造成混凝土顺筋开裂。目前, 钢筋混凝土结构物中螺纹钢筋的防腐蚀多采用环氧涂层。一种途径是使用环氧粉末涂料, 在流水线上静电喷涂到预热的钢筋上, 固化水冷后制成环氧涂层钢筋; 另外一种则采用高固体分环氧涂料, 在工地现场喷涂或刷涂。前者不含挥发性溶剂, 涂层致密并符合环保要求, 但设备投入大, 成本高, 消耗大量能源, 而且在运输过程中容易对涂膜造成破坏。中国专利 CN1687269[1] 和 CN1962779[2] 公开了两种防腐蚀涂料, 均需要在 200 ℃以上的温度固化, 不适合现场施工。相对而言, 后者除有部分有机溶剂排放外, 施工灵活, 而且其工程造价比选用环氧涂层钢筋低很多。因此, 研制高固体分、可现场涂装的液体环氧防腐蚀涂料有广阔的应用前景。专利 CN101397476[3] 公开了一种混凝土中钢筋防腐蚀专用水性漆, 但专利没有提到涂层对钢筋和混凝土粘接强度的影响以及涂层是否满足涂层钢筋弯曲时的要求。

本工作介绍的是一种室温固化的溶剂型环氧钢筋涂料, 底漆添加防锈颜料, 面漆选用具有高抗蚀性能的玻璃鳞片为主填料, 配以其他防锈颜料、助剂, 探讨了颜料对涂层防腐蚀性能的影响。

收稿日期: 2009-12-26; 修订日期: 2010-03-08
联系人: 黄洁, 工程师, jzsffs@yahoo.com.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 试验方法

1.1 试验原料

双酚 A 环氧: E20, 河北立东树脂涂料有限公司; 柔韧性环氧: JEf 系列, 常熟佳发化学有限责任公司; 玻璃鳞片: 60 目、80 目、100 目、120 目、150 目和 200 目, 河北文安五阳防腐材料厂; 三聚磷酸铝: 广西化工研究院; 增韧剂: LDY 增韧剂, 上海理亿科技发展有限公司; 助剂: 有机膨润土, 天津有机陶土厂; 芳香胺: 常熟佳发化学有限责任公司。

1.2 涂料的制备

该环氧钢筋涂料为底漆、面漆配套的双组分涂料。选用双酚 A 环氧和柔韧性环氧作为成膜物质, 加入混合溶剂溶解后加入防锈颜料、填料和其他助剂, 高速搅拌后经砂磨机研磨, 即为底漆的 A 组分。按相同的步骤研磨后加入预处理过的玻璃鳞片, 充分分散后即为面漆的 A 组分。使用前分别在底漆、面漆的 A 组分中加入适量芳香胺(B 组分) 搅拌均匀, 熟化 20 min 后即可使用。

1.3 试验内容

对底漆防锈颜料的筛选采用电化学阻抗法, 测试系统采用德国 Zahner 公司生产的 Im6e 电化学阻抗测量系统, 测试频率范围 10^5 ~ 10^{-1} Hz。测试采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 以基体金属作为研究电极。腐蚀介质为一次蒸馏水配制的 3.5% 的 NaCl(分析纯) 水溶液。

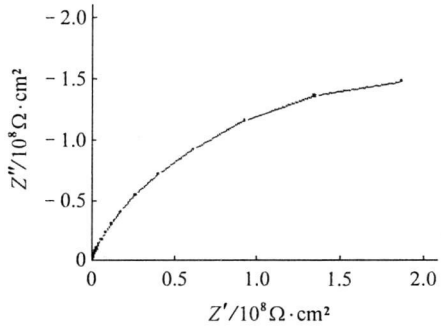
对面漆抗渗性的评价采用 GB1738- 1979《绝缘漆漆膜吸水率测定法》; 对配套体系防腐蚀性能的评价采用 GB10834- 1989《船舶漆耐盐水性的测定盐水和热盐水浸泡法》、JG3042- 1997《环氧树脂涂层钢筋》中涂料耐碱性、耐化学试剂性能以及 GB1771- 1988《色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定》。

2 结果与讨论

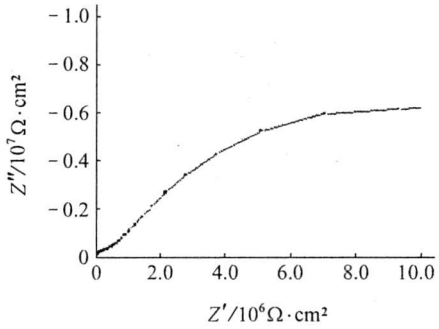
2.1 防锈颜料对底漆防腐蚀性能的影响

本工作以云母氧化铁为主体, 结合适量三聚磷酸铝(A 涂层) 的综合作用防锈。作为对比, 另一组防锈颜料体系由铁钛粉组成(B 涂层)。将两组颜、填料分别配成颜料体积浓度(PVC) 为 25%、30%、35%、40% 和 45% 的环氧防锈底漆, 进行电化学阻抗试验, 研究不同防锈颜料对底漆防腐蚀性能的影响。

由图 1(a) 可以看出, 对云母氧化铁和三聚磷酸铝环氧防锈底漆来说, 当 PVC 为 25% 时, 体系在 0.5 h的阻抗谱为一个时间常数, 在其后相当长的时间里, Nyquist 图也一直保持一个时间常数, 说明涂层完好, 缺陷少, 抗渗透能力强。在 Bode 图中(见图 2), 相位角变化较快, 显示涂层渗液量增加, 但此时涂层阻抗仍保持在 10^8 ~ 10^9 Ω·cm^2。在浸泡 37 天后出现两个时间常数, 见图 1(b), 说明腐蚀介质开始渗入涂层/ 金属界面, 使金属表面发生腐蚀, 但此时涂层仍对腐蚀介质具有很好的阻挡作用, 致使腐蚀介质的传输过程不畅, 金属表面的腐蚀反应表现为扩散控制的特征。随着腐蚀反应的进行, 涂层逐渐破坏而降解, 涂层中的微观通道数目增加, 微孔加大, 涂层的阻挡作用逐渐减弱, 浸泡到 68 天的时候, 基体界面反应的控制步骤由原来的扩散控制转变为金属电化学反应放电步骤和扩散混合控制(见图 2)。总之, 阻抗谱表明, PVC 为 25% 时, A 涂层吸水饱和过程比较长, 涂层较为致密, 对 NaCl 的防护作用比较强。



(a) 浸泡 0.5 h



(b) 浸泡 37 天

图 1 PVC 为 25% 的 A 涂层 Nyquist 图

从图 3 和图 4 可见, 当 PVC 为其它值时, 在整个浸泡过程中, Nyquist 图始终保持一个时间常数, 说明此时的涂层还是一个阻抗很大、电容值很小的隔绝层。PVC 为 31% 时, 相位角在较大范围内接近

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

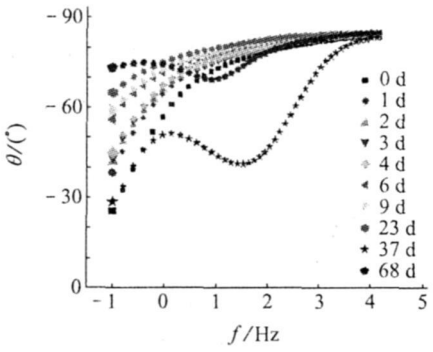


图 2 PVC 为 25% 的 A 涂层不同浸泡时间的 Bode 图

– 90°, 且变化较小, 说明涂层抗渗水能力强。当 PVC 再增大时, 相位角变化较快, PVC 为 45% 时, 相位角甚至只能在有限频率范围内接近– 90°, 说明涂层吸水率较大, 涂层不再表现出明显的电容性质。

对铁钛环氧防锈底漆来说, 当 PVC 为 31% 时, 阻抗谱的变化同 PVC 为 25% 的云母氧化铁和三聚磷酸铝环氧防锈底漆, 在浸泡 37 天后阻抗谱出现由一个时间常数变为两个时间常数的趋势, 金属表面开始发生腐蚀(见图 5) 。当 PVC 为其它值时, 在整个浸泡过程中, Nyquist 图始终保持一个时间常数, 涂层是一个较好的隔绝层。

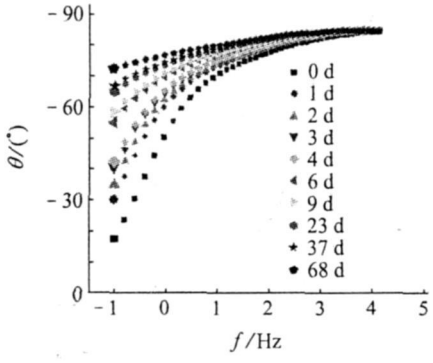


图 3 PVC 为 31%的 A 涂层不同浸泡时间的 Bode 图

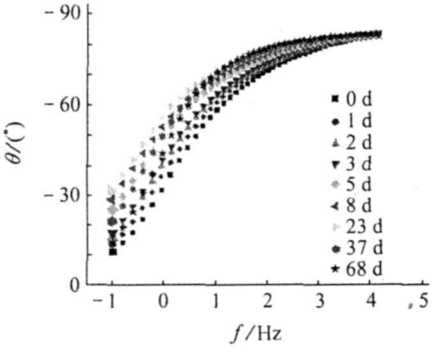
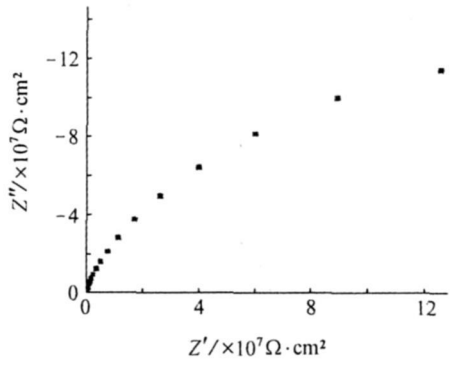
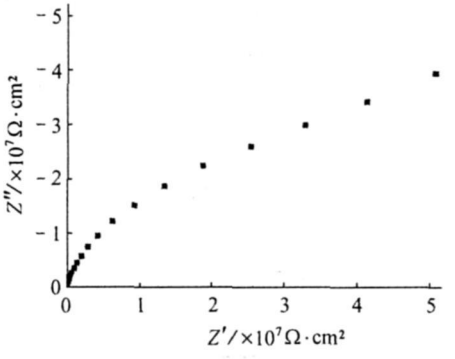


图 4 PVC 为 45%的 A 涂层不同浸泡时间的 Bode 图

从图 6 和图 7 可以看出, 两种涂层阻抗随浸泡时间的变化趋势相同, 都是先上升然后下降或保持相对稳定。这是因为涂层中的防锈颜料微溶于水,

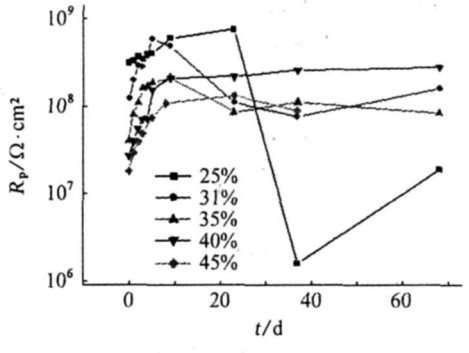


(a) 浸泡 0.5 h

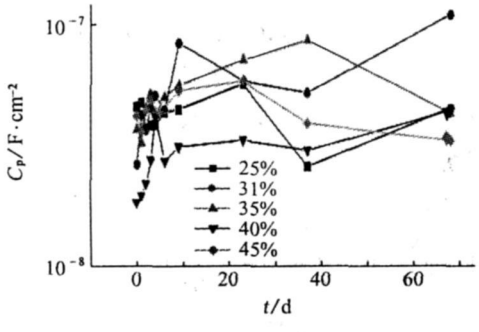


(b) 浸泡 37 天

图 5 PVC 为 31%的 B 涂层的 Nyquist 图



(a)

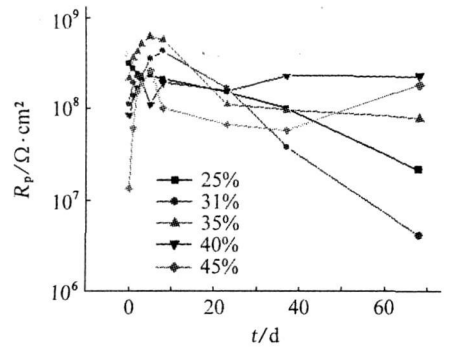


(b)

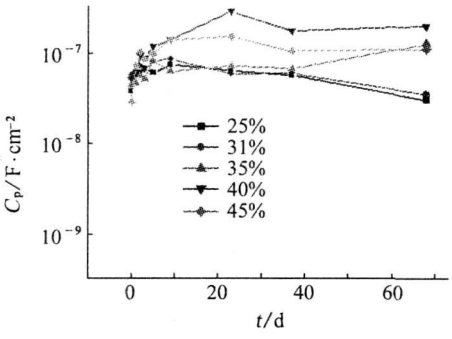
图 6 不同 PVC 的 A 涂层阻抗与电容随时间的变化图

涂层先出现一个微观导电通路的建立过程, 待溶出的离子与基底金属表面发生磷化和钝化作用后, 伴随基底表面磷化膜和钝化膜对涂层微孔的堵塞作

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a)



(b)

图 7　不同 PVC 的 B 涂层阻抗与电容随时间的变化图

用, 表现在涂层阻抗上就是一个逐渐变大的过程。如果防锈颜料添加量不足, 当浸泡到一定的时间后, 磷化和钝化作用就会减弱, 而腐蚀介质仍在渗透, 通道内的电导率增加, 涂层的阻抗就会下降, 如 PVC 为 25% 的 A 涂层和 B 涂层表现出的现象。如果防锈颜料用量适中, 在一定时间内涂层的破坏和修复就会出现平衡, 涂层阻抗保持相对稳定, 如 PVC 为 31% 的 A 涂层和 PVC 为 35% 的 B 涂层表现出的现象。当 A 涂层的 PVC 增加到 35% 甚至更高、B 涂层的 PVC 增加到 40% 甚至更高, 浸泡 0.5 h 的阻抗只有 $10^7\ \Omega \cdot cm^2$, 说明涂层初期的防护能力较低。这是因为防锈颜料的添加量比较大, 树脂含量相对较少, 使涂层孔隙率增加, 降低了涂膜的致密程度, 从而使涂膜的抗渗能力较低。

有机涂层的电容值与水分子经过微观缺陷进入涂层的量多少有密切关系, 由此可以推断有机涂层的抗水渗透能力。从电容随时间的变化可以看出, 涂层的电容在浸泡初期不断增大, 基本在 6 天时吸水达到饱和, 随后因为涂层的破坏和修复同时进行, 电容的变化比较稳定。分析可知, 两种防锈颜料的添加量都不宜过大, 体系 PVC 最好不超过 35%, 否则涂层初期防护能力较低。

综上所述, A 涂层的 PVC 控制在 25% ~ 31% 之间, B 涂层的 PVC 控制在 31% ~ 35% 之间时, 涂层都具有较好的抗渗能力。但在 A 涂层中, 不仅采用了具有化学防锈作用的三聚磷酸铝, 还添加了片状的云母氧化铁, 它在涂层中相互搭接, 延长了电解质渗透的路径。而 B 涂层中铁钛粉为颗粒状, 在分散不均匀的情况下, 很难真正做到磁性四氧化三铁和纳米颗粒的"级配", 电解质的渗透路径相对较短, 反映在涂层上就是电容比 A 涂层的要高一些, 所以本工作选定云母氧化铁和三聚磷酸铝作为防锈颜料, PVC 控制在 25% ~ 31% 之间。

2.2　玻璃鳞片粒径及添加量对面漆抗渗性的影响

2.2.1 玻璃鳞片种类对面漆抗渗性的影响

玻璃鳞片分为 C 玻璃和 E 玻璃, 组成如表 1 所示[4]。

表 1　玻璃的组成及含量　(质量分数, %)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3	Na_2O+K_2O	ZnO
E 玻璃	52~56	12~16	20~25	0~5	5~10	0.8~10	–
C 玻璃	65~70	2~6	4~9	0~5	2~7	9~13	1~6

玻璃组成不同, 它的理化性能也不相同。在 25 ℃, 将 C 玻璃和 E 玻璃直接浸泡在不同介质中, 经过 24 h 后, 测定玻璃鳞片在不同介质中的腐蚀失重率, 考察不同种类玻璃的耐蚀性, 结果见表 2。

表 2　不同种类玻璃鳞片在介质中的腐蚀失重率　(%)

	苯	10% HCl	60% H_2SO_4	10% HNO_3	20% NH_4OH	H_2O
E 玻璃	0.51	43.88	42.74	40.20	0.66	0.64
C 玻璃	0.40	4.08	2.43	4.35	1.25	0.95

从表 2 可知, 在酸性介质中, C 玻璃鳞片比 E 玻璃鳞片耐蚀性更强, 在碱性介质和有机溶剂中两者的性能相当。综合考虑耐蚀性能, 选用 C 玻璃鳞片。

2.2.2 玻璃鳞片粒径对面漆抗渗性的影响

选用 60 目、80 目、100 目、120 目、150 目和 200 目的玻璃鳞片制漆, 将制成的玻璃鳞片涂料涂在马口铁板上, 每个样品有 3 个平行样, 浸没在蒸馏水中。24 h 后测定吸水率, 结果如图 8。

从图 8 可见, 从 60 目到 120 目, 涂层吸水率逐渐降低, 这是因为随着玻璃鳞片尺寸减小, 刷涂时玻璃鳞片层状排列容易趋向一致, 延长了水向涂层中渗透的路径, 涂层对水的阻挡能力增强。玻璃鳞片粒径减到 150 目时, 鳞片重叠部分减少, 层状效应降低, 对水的阻挡能力减弱, 表现为漆膜的吸水率上

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

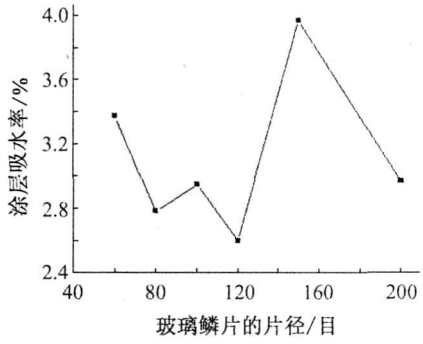


图 8　含不同片径玻璃鳞片面漆的吸水率

升。粒径减到 200 目时涂层对水的阻挡能力出现反弹, 分析原因是因为鳞片粒径再减小时所引发的层状效应损失被致密的填充效应所取代, 涂层对水的阻挡能力有所恢复。但采用 200 目鳞片的漆膜吸水率还是比 120 目的要大, 从玻璃鳞片对涂膜抗渗性的影响来说, 层状效应具有更好的效果, 所以添加的玻璃鳞片必须具有合适的尺寸。

2.2.3 玻璃鳞片用量对面漆抗渗性的影响

选用 100 目的玻璃鳞片, 按其在面漆干膜中的含量为 13%、20%、27%、34% 和 41% 分别制漆, 将制成的玻璃鳞片涂料涂在马口铁板上, 每个样品有 3 个平行样, 浸没在蒸馏水中。24 h 后测定吸水率, 结果如图 9 所示。

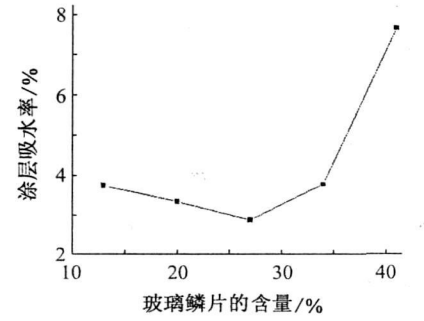


图 9　含不同用量玻璃鳞片面漆的吸水率

玻璃鳞片含量从 13% 增加到 41%, 涂层的吸水率经历了先降后升的变化, 当鳞片含量为 27% 左右时, 涂层的吸水率达到最低, 说明涂层的抗渗透性能随鳞片含量的增加而先增后降, 在 27% 左右时最强, 分析原因在于玻璃鳞片太少时彼此搭接不充分, 对涂层抗渗作用增强效果有限; 随着鳞片过多使用, 涂料粘度上升, 在刷涂时不易分散均匀, 造成使用效果不升反降。

2.2.4 玻璃鳞片表面状态对面漆抗渗性的影响

玻璃鳞片是一种高极性物质, 在潮湿大气中吸附水分会影响鳞片与树脂界面的粘接状态。通常要用偶联剂对玻璃鳞片进行处理。将某钛酸酯偶联剂 A 和硅烷偶联剂 B 分别配成 1%、2% 的二甲苯溶液, 将 80 目未经处理的玻璃鳞片浸泡 45 min 后烘干制漆, 将制成的玻璃鳞片面漆涂在马口铁板上, 24 h 后测定吸水率, 结果见图 10。

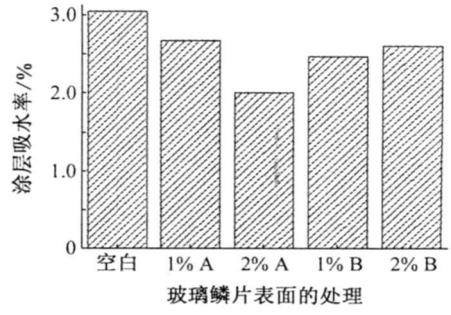


图 10　偶联剂对玻璃鳞片面漆吸水率的影响

从图 10 可见, 用经过偶联剂处理的玻璃鳞片配制的涂层吸水率低于用未处理的玻璃鳞片配制的涂层。偶联剂改善了玻璃鳞片和树脂界面的粘接状态, 所以在面漆的研制中采用经过偶联剂处理的玻璃鳞片。从吸水率试验也可反映出, 用钛酸酯偶联剂 A 处理过的效果优于硅烷偶联剂 B 处理的效果。这是因为 A 是单烷氧钛酸酯, 只有一个基团是能和玻璃鳞片偶联的水解基团, 因此可以在玻璃鳞片的表面形成单分子层, 而 B 有 3 个水解基团, 除了和玻璃鳞片发生偶联作用外, 本身分子之间还会发生缩合反应, 容易在玻璃鳞片表面形成多分子层。对比之下, 钛酸酯偶联剂更能紧密地把玻璃鳞片和高分子材料连接起来, 增强高分子材料的抗渗性。适当提高偶联剂的浓度, 鳞片和树脂的粘接能力相应提高。

3　配套涂层体系防腐蚀性能

3.1　力学性能试验

经检测, 涂膜力学性能试验结果见表 3。

表 3　涂膜力学性能一览表

项目	指标		标准
	底漆	面漆	
附着力, 级	1	1	GB/T1720- 1989
柔韧性, mm	1	1	GB/T1731- 1993
冲击强度, kg·cm	50	50	GB/T1732- 1993
硬度		0.53	GB/T1730- 1993
耐磨性(1 kg, 1000 r), g		0.0132	GB/T1768- 1989

3.2　浸泡试验

按国标要求进行涂层的浸泡试验, 试验结果见

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 4。

表 4　环氧钢筋涂料配套体系的浸泡结果

介质	浸泡结果	标准
耐 3% 盐水(自来水) 性能	10 个月试棒无变化	GB10834- 1989
耐碱性试验		
pH 值= 13 的 NaOH 溶液	10 个月试棒无变化	
pH 值= 12 的 NaOH 溶液	10 个月试棒无变化	JG 3042- 1997
pH 值= 11 的 NaOH 溶液	10 个月试棒无变化	
饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液	10 个月试棒无变化	
耐其它化学试剂性能		
10% 的盐酸溶液	9 个月涂层发白, 但涂层下试棒无锈蚀	
10% 的硫酸溶液	9 个月涂层发白, 但涂层下试棒无锈蚀	
煤油	9 个月无变化	JG 3042- 1997
汽油	9 个月漆膜起泡	
3 mol/ L 的氯化钙溶液	9 个月试棒无变化	

混凝土硬化过程中, 水化反应的生成物为氢氧化钙, 其液相中的浓度可达 15% , 使得钢筋周围混凝土环境的 pH 值高达 13 而具有强碱性。因此, 混凝土内钢筋涂层必须具有优良的耐碱性。从试验可见, 该涂料耐碱性能、耐煤油和 3 mol/ L 氯化钙的性能优异, 耐汽油性能一般。在酸中浸泡后发白, 是因为酸和面漆中的颜料发生反应, 但磨去部分面漆, 发现底漆颜色没有明显改变; 切开涂层, 试棒也未发生锈蚀, 可见涂层还有保护能力。而且, 因为涂料是用于混凝土内部的钢筋防护, 只有在混凝土开裂后遭酸雨侵蚀才可能出现酸性环境, 所以耐酸性能对整体影响较小。

3. 3　盐雾试验

盐雾试验结果见表 5。样品分别为根据 JG3042- 1997《环氧树脂涂层钢筋》附录 C 中要求的螺纹钢筋和根据GB1771- 1988《色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定》要求的钢板, 按两底两面的顺序涂刷该涂料, 涂层厚度控制在 200 μm 左右。

表 5　环氧钢筋涂料配套体系的耐盐雾性能

试验时间	试验结果	
h	钢板	钢筋
384	划痕和无划痕试板均无腐蚀现象	无腐蚀现象
1296	划痕两侧共 6 mm 内起泡, 无划痕试板无腐蚀现象	无腐蚀现象
2000	划痕两侧共 8 mm 内起泡, 其它部位无腐蚀, 无划痕试板无腐蚀现象	无腐蚀现象

从钢筋试验结果可知, 涂料的耐盐雾性能能够满足 JG3042- 1997《环氧树脂涂层钢筋》中“在 5% NaCl 溶液所形成的盐雾中 800 ±20 h, 当从缺陷的边缘起始进行测量时, 其剥离半径的平均值不应超过 3 mm”的规定[5]。钢板试验结果在 2000 h 也能达到一级。可见, 该环氧钢筋涂料具有优异的耐盐雾性能。

3. 4　实际应用

该涂料于 2007 年在湛江保障基地某码头维修工程中用于管沟盖板中的钢筋上, 沟盖板尺寸为 120 cm × 50 cm × 15cm, 内部采用 6 根 φ16 cm × 110 cm 的钢筋和 6 根 φ12 cm × 40 cm 的钢筋进行绑扎, 经过 28 天的养护, 将盖板铺设在管沟上, 经过一年的使用, 将管沟盖板劈开, 涂层未见任何变化, 涂层下钢筋光亮, 表明涂层的防腐蚀性能良好。

4　结 语

(1) 研制的环氧钢筋涂料中, 底漆防锈颜料选用物理防锈和化学防锈相结合的云母氧化铁和三聚磷酸铝作为防锈颜料体系, PVC 控制在 25% ~ 31% 之间, 保证了底漆的防腐蚀能力; 面漆添加 27% 左右经偶联剂处理的 120 目玻璃鳞片, 有效地提高了涂层抗氯离子渗透能力。

(2) 浸泡试验、盐雾试验和实际应用表明, 研制的环氧钢筋涂料具有优良的防腐蚀性能。

参考文献:

[1]　吴希革. 一种钢筋重防腐耐划粉末涂料[P]. CN1687269, 2005- 10- 26.

[2]　周思岳. 厚涂层钢绞线专用环氧粉末涂料及其制备方法[P]. CN1962779, 2007- 05- 16.

[3]　孙立为. 混凝土中钢筋防腐专用水性漆[P]. CN101397476, 2009- 04- 01.

[4]　王晓东, 侯锐钢. 玻璃鳞片涂料的应用[J] . 热固树脂, 2005, 20(1) : 47- 49.

[5]　JG3042- 1997. 环氧树脂涂层钢筋(附录 C) [S].

欢 迎 订 阅　欢 迎 投 稿　欢 迎 刊 登 广 告

www.mat-test.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net