

# 海洋环境下锌铝喷涂层防护性能研究

## Experiments on the corrosion protection of thermal-sprayed Al and Zn coatings for offshore steel structure: an review

李言涛, 黄彦良, 侯保荣

(中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2005)07-0081-03

采用热喷涂锌、铝及其合金涂层对钢铁构件和构筑物进行长效防护早在本世纪 20 年代就已开始应用, 至今仍是普遍采用的防护措施, 并在继续发展<sup>[1]</sup>。随着经济发展, 人类在海洋中建造了无数固定与活动的海上钢铁构筑物, 如舰船、潮汐民电设备、海底管线、栈桥码头、海上石油平台等, 从 20 世纪中叶开始世界各国在不同的海域对热喷涂锌铝及其合金涂层海洋环境下长期防护性能进行了很多现场挂片暴露试验。

### 1 国外的长期现场试验

最典型的是美国焊接学会对钢铁防护火焰喷涂涂层 19 年的腐蚀试验<sup>[2]</sup>。

(1) 喷铝涂层 80~150  $\mu\text{m}$ , 无论封闭与否都能保证在海水、海洋大气及工业大气中不腐蚀, 但未封闭的喷铝涂层出现了一些鼓泡。

(2) 喷锌涂层不进行封闭处理时的厚度, 在海水中需 340  $\mu\text{m}$ , 在严酷的海洋和工业大气中需 230  $\mu\text{m}$ , 经涂层处理的只需 80~150  $\mu\text{m}$ 。

(3) 在严重的海洋大气中, 喷锌、喷铝涂层上加一层蚀洗底漆, 再加一或二层乙烯基铝粉漆, 能延长其寿命至少一倍。

(4) 未封闭的厚喷铝涂层有鼓泡的趋势, 因此薄铝涂层的防蚀性比厚涂层好。乙烯基封闭漆因其能渗

进涂层, 因而封孔性能好。

(5) 在所有情况下, 试验结果裸钢表面都出现了一层薄锈, 但测不出失重。在许多情况下, 除去表面锈层后仍能看出原来的喷砂轮廓。

(6) 喷铝、喷锌涂层的防蚀性能不受基材钢材制造方法的影响。

(7) 喷铝涂层在可见的损伤处, 如破裂或擦伤处, 由于阳极作用, 腐蚀并不发展。

1967 年, 美国军方<sup>[3]</sup>和国家标准局<sup>[4]</sup>开始了一项评定安装在佛罗里达州的 La Costa 岛、弗吉尼亚州 Dam 海峡的 H 型钢桩上涂层的性能的腐蚀研究。在两个试验点用乙烯树脂封闭的喷铝涂层的电位测量表明, 经过 10 年暴露之后仍然为钢基体提供牺牲阳极保护作用。在弗吉尼亚州 Dam 海峡试验点, 为了试验涂层的阴极保护性能, 特意将试验桩的一部分 (25mm×150mm) 屏蔽起来不喷涂铝。暴露 6 年后, 潮差区未喷涂部分表面显示出较轻度的锈蚀, 钢铁并没有发生明显的锈蚀。而且在未喷涂区附近, 铝的凹蚀现象不明显。因此暴露 6 年后, 火焰喷铝涂层仍然

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-04-30

作者简介: 李言涛(1968-), 男, 山东莱西人, 博士, 副研究员, 主要从事海洋腐蚀与防护的研究, 电话: 0532-2898742, E-mail: ytli98@163.com

为钢桩提供着机械和电化学保护作用。美国军方还在马萨诸塞州的 Buzzard 湾进行了 18 年不同有机和金属涂层的暴露试验<sup>[5]</sup>。未封闭的喷铝涂层对钢桩的阴极保护效果略优于为封闭的喷铝涂层。

Raclot 在法国的几个海上试验点监测了水下区钢铁试样上的 4 种火焰喷涂涂层的电位<sup>[6]</sup>。在 Lavera, 喷涂铝涂层电位从暴露 1 年后的 -950mV(Ag/AgCl) 逐渐增加到暴露 6 年后的 -800mV。在 Dunkerque, 180  $\mu\text{m}$  厚的喷涂铝涂层暴露 1 年后电位为 -850mV(Ag/AgCl), 3 年后为 -800mV, 9 年后为 -740mV。

80  $\mu\text{m}$  和 150  $\mu\text{m}$  厚的热喷涂铝涂层在 LaQue 中心试验场 (Kure 海滨, 北卡罗莱纳州) 暴露 34 年后检查钢铁基体没有发现腐蚀现象<sup>[7]</sup>。Bethlehem 钢铁公司同在 LaQue 中心试验场暴露 25 年的铝-锌合金涂层的试验结果发现基体的第一生锈时间在严酷海洋大气 (离海 25m) 和中性海洋大气 (离海 250m) 分别是 15 年和 25 年。合金涂层中铝元素的含量为 40%~70%<sup>[8]</sup>。

挪威空气研究所公布的覆盖有金属涂层的钢铁在海洋飞溅区 (Tanenger, 挪威) 暴露 14 年半的试验结果表明 160  $\mu\text{m}$  厚的热喷涂铝涂层出现可见但不明显的破坏<sup>[9]</sup>。

99.5% 铝和铝-5% 镁在挪威 SINTEF 的天然海水中暴露 11 个月后测得它们的自由腐蚀速度为 2~3  $\mu\text{m/a}$ 。在此, 200  $\mu\text{m}$  热喷铝涂层的寿命可超过 60 年<sup>[10]</sup>。

Alumkaugh 和 Brouillette 在加里福尼亚的 Huememe 港的岸边将喷涂铝、锌的试片(封闭和未封闭两种)暴露于海洋大气区、潮差区和海水全浸区。在钢铁的喷锌涂层上涂装萨冉树脂、海军用四氧化三铅、乙烯树脂、乙烯类树脂、环氧树脂和聚酰胺树脂可以使涂层体系在十年内有优秀的防腐效果。不涂装面漆和未封闭的喷铝涂层的防腐寿命可达 10 年以上, 而喷锌涂层随着暴露时间的延长, 在大气区腐蚀严重, 在潮差区和全浸区被海水迅速消耗, 生成黑锈, 海生物也开始附着<sup>[11]</sup>。

日本腐蚀防护技术协会热喷涂专业委员会于 1985 年 5 月将施加涂层的钢柱放置于千叶县的千仓海岸, 开始海洋暴露实验。结果表明, 在 5 年暴露期内, 所有的涂层均没有发生明显的腐蚀; 经 7 年暴露后, 未经封闭和经封闭处理的锌涂层在浸泡区出现严重的锈蚀。电弧喷涂并经封孔处理的铝涂层, 火焰喷涂并经封孔处理的锌铝涂层和火焰喷涂并经重涂装的铝涂层显示出优良的耐蚀性能。未经封闭处理的火焰喷涂锌和铝涂层出现严重的锈蚀<sup>[12]</sup>。

## 2 中国的长期现场试验

赖国伟等对钢铁基底热喷涂锌、铝及锌铝合金复合有机涂层封闭防护体系在厦门海域进行了实海试验。在飞溅区挂片 8 年后, 锌铝合金涂层几乎没有变化, 而铝涂层有局部脱落, 锌涂层有密布的锈点。同样, 在潮差区和全浸区, 锌铝合金涂层的腐蚀面积小于铝涂层及锌涂层。锌铝合金涂层在海洋环境条件下的耐蚀性优于铝涂层及锌涂层<sup>[13]</sup>。

夏兰廷等在青岛、厦门、榆林三个试验站的飞溅区、潮差区、全浸区进行了金属涂层、金属涂层+封闭层等 9 种涂装体系海水腐蚀性能的研究。4 年后发现复合防护体系中锌铝涂层+封闭层在各海域、各区带有良好的耐海水腐蚀性。铝、锌涂层在静海全浸条件下具有优良的耐腐蚀性, 铝涂层好于锌涂层。复合防护体系中封闭层材料的选用还应考虑与金属涂层之间相关性能的配合<sup>[14]</sup>。

萧以德等对 16 种金属和有机涂层在我国有代表性的 3 个海域(青岛、厦门和榆林)的全浸、潮差和飞溅区 3 个腐蚀区带进行了 8 年的海水暴露试验<sup>[15]</sup>。喷锌铝/封闭和喷铝/封闭体系是在海水中对钢铁起长久有效保护的可靠方法, 其中喷锌铝/封闭体系的保护性能更佳。合理地采用配套底涂层可明显改进有机涂层体系的抗海水性能, 推荐采用喷锌铝、喷锌和无机富锌涂料作底涂层。

### 3 结语

综上所述, 通过国内外的大量长期的现场试验证明了热喷涂锌铝及其合金涂层对于海洋环境下的钢铁构筑物具有优良的长效期防护性能, 锌具有优良的电化学保护性, 铝具有比锌更好的化学稳定性, 锌铝合金既保留了锌的电保护特点, 又具有铝的化学稳定性能。特别是经过适当有机涂料封闭的喷铝、锌铝合金和锌铝复合涂层对于海洋平台和海洋工程中处于海洋大气和浪花飞溅区的钢铁设施是一种较好覆盖层防腐方案。

#### 参考文献:

- [1] 李言涛. 热喷涂锌铝覆盖层防腐蚀[A].侯保荣.腐蚀研究与防护技术[C].北京:海洋出版社,1998.159-163.
- [2] Bland J. AWS C2.14, Corrosion tests of flame-sprayed coated steel, 19-year report[R]. Miami, FL: American Welding Society, 1974. 4-7.
- [3] Bukowski J, Kumar A.Coatings and cathodic protection of piling in seawater: results of 10-year exposure at lacosta island[R]. Florida, US: Army Construction in Engineering Laboratory,1982.
- [4] Escalante E, Iverson W P, Gerhold W F, *et al.* Corrosion and protection in a nature seawater environment[R]. US: NBS Monograph , 1977.
- [5] Beitelman A, Van Blaricum V,Kumer A. Performance of coatings in seawater: A field study[J].*Corrosion*, 1993,64(6):439.
- [6] Raclot B. Hydraulic parameter identification using aerial photographs[J]. *Corrosion Industries*, 1979, 54(642): 76.
- [7] Kain R M, Baker E A. Marine atmospheric corrosion museum report on the performance of thermal spray coatings on steel[R]. Philadelphia: American Society of Testing Materials,1987.
- [8] Townsend H E.Twenty-five-year corrosion tests of 55% Al-Zn alloy coated steel[J].*Materials Performance*, 1993, 32(4):68.
- [9] Henriksen J F, Anda O, Haagenrud S E. Results after 15 years of atmospheric exposure of 12 metallized and/or painted carbon steel[R]. Finland:Protection of 12th Scandinavian Corrosion Cong & Europe Corrosion,1992.
- [10] Garland P O, Eggen T G. Thermal sprayed aluminum coatings in seawater with and without cathodic proection[R]. London: European Federation of Corrosion Societies,1993.
- [11] Alumbaugh R L, Brouillette C V. Experimental polyurethane foam roof systems[J].*Materials Performance*,1967,6(8): 37-41.
- [12] 竹本幹.热喷涂钢柱 10 年海水腐蚀行为[J].腐蚀科学与防护技,2000,12(3):125-129.
- [13] 赖国伟.金属喷涂长效复合防护涂层在海洋大气环境中的应用[J].材料开发与应用,2002,17(4):29-31.
- [14] 夏兰廷, 韦华, 黄桂桥.有色金属涂层及其封闭层的海水腐蚀性能[J].腐蚀科学与防护技术, 2003, 15 (4): 238-240.
- [15] 萧以德, 张三平.金属和有机涂层在海水环境中的腐蚀和保护性能[J].材料保护,1995,28(12):3-5.

(本文编辑: 张培新)