

研究论文

EIS 法研究 3 种配套涂层体系的 腐蚀电化学行为

刘旭文¹, 熊金平¹, 曹京宜², 左 禹¹

(¹北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; ²海军涂料分析检测中心, 北京 102442)

摘要: 采用电化学阻抗谱 (EIS) 研究了由水性无机富锌底漆、环氧中间漆和氯化橡胶面漆 3 种涂料配套而成的 3 种不同涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为, 考察了氯化橡胶面漆、水性无机富锌底漆/氯化橡胶面漆、水性无机富锌底漆/环氧中间漆/氯化橡胶面漆这 3 种涂层体系的阻抗谱在浸泡过程中的演化并据此比较了 3 种涂层体系的防护性能。结果表明, 两涂层体系的防护性能比单涂层的还要差, 三复合涂层体系的防护性能最好。根据涂层腐蚀电化学阻抗谱特征推测, 中间漆在三复合涂层体系中起到了使底漆和面漆结合更加紧密的桥梁作用。

关键词: 涂层; 电化学阻抗谱; 浸泡

中图分类号: TG 174

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 03-0659-06

Electrochemical corrosion behavior of three coating systems by EIS

LIU Xuwen, XIONG Jinping, CAO Jingyi, ZUO Yu

(¹School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; ²Navy Coating Analysis and Test Center, Beijing 102442, China)

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of chlorinated rubber top coating (single layer), inorganic zinc-rich primer/chlorinated rubber top coating (double layer) and inorganic zinc-rich primer/epoxy middle paste /chlorinated rubber top coating (tri-layer) in 3.5% NaCl solution was studied with electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A series of impedance spectra of three coating systems during immersion were measured, and the protective properties were compared by the spectra. The results showed that the protective properties of the double layer was even worse than that of the single layer and the protective properties of the tri-layer coating was the best among the three coating systems. The epoxy middle paste played a very important role in the protective properties of the composite coating.

Key words: coating; EIS; immersion

引 言

涂料具有经济、简便、适用范围广等特点, 作为经典的防腐蚀技术在各个方面广泛应用。而其在

典型严酷的腐蚀条件下的性能, 直接关系到它所保护的金属基体材料的腐蚀程度, 影响到金属构件的服役寿命。

早期人们研究涂层金属体系的腐蚀行为大多采

2007-03-08 收到初稿, 2007-06-15 收到修改稿。

联系人: 熊金平。第一作者: 刘旭文 (1979—), 男, 硕士研究生。

Received date: 2007-03-08.

Corresponding author: XIONG Jinping, associate professor.

E-mail: xiongjp@mail.buct.edu.cn

用传统的湿热实验、盐雾实验、失重实验等非电化学研究方法及直流电方法（如电位-时间法、直流电阻法、极化曲线法等）^[1]。但是这类方法存在周期长、耗资大、可控性差的缺点。随着电化学理论和电子技术的发展，电化学在涂层/金属体系耐蚀性评定中的应用得到迅速发展并取得系列重要成果^[2-6]。近年来，由于 EIS 可原位测量涂层电容、涂层电阻、界面双电层电容和电荷转移电阻等与涂层体系性能及涂层失效过程有关的电化学参数，而成为研究和评价涂层/金属体系的主要方法之一^[7-8]。前人的研究主要围绕评价单涂层防护性能^[1]，提高涂层耐渗透性和界面结合力，探讨涂层中水及其他腐蚀性粒子的传输机理^[9]等。而对复合涂层体系的腐蚀电化学行为及其每种涂层之间配套性的研究比较少，复合涂层在实践中应用较多，对其进行深入研究有重要的意义。

本文针对由水性无机富锌底漆、环氧中间漆和氯化橡胶面漆 3 种涂料配套而成的 3 种不同涂层体系，研究其在 3.5%（质量分数）NaCl 溶液中腐蚀失效过程的 EIS 谱变化特征，并通过涂层电化学参数与涂层特征频率来分析评价涂层的防护性能，对 3 种涂层体系的防护性能进行比较。

1 实验材料和方法

(1) 原材料 涂料为 WB 水性无机富锌底漆、701-2 环氧云铁灰厚浆中间漆、613 氯化橡胶面漆；基材为普通 Q235 碳钢。

(2) 试样的制备 先将 Q235 碳钢加工成 40 mm×40 mm×1 mm 的片状试样。然后用 120# 砂纸打磨至露出金属光泽表面，随后依次用乙醇和丙酮清洗打磨过的表面，干燥后将上述 3 种涂料按配套顺序涂覆在碳钢板基底上。每种涂料只涂覆一道，涂覆间隔时间为 24 h，每道涂层的厚度控制在 50 μm 左右，按此方法制作 3 种不同配套的涂层体系列于表 1。

(3) 实验过程 将试样浸泡在室温、3.5% NaCl 溶液中，在浸泡实验的不同阶段，定期取出试样进行 EIS 测试。EIS 测试采用 EG&G M388 电化学阻抗测试系统，配合 M273A 恒电位仪和 5210 锁相放大器，在开路电位下进行。测量频率范围为 0.01~1.00×10⁵ Hz，测量信号为幅值 10 mV 的正弦波。电解池采用 3 电极体系，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极（SCE），复

合涂层/碳钢试样为工作电极，工作电极的有效面积约为 13 cm²，腐蚀介质为 3.5%（质量分数）NaCl 溶液。实验所得到的交流阻抗数据用 Z-View 阻抗分析软件进行处理与分析。

表 1 3 种配套的涂层体系

Table 1 Three types of coatings systems

Coating system number	Coating system component	Coating thickness
1#	inorganic zinc-rich primer/epoxy middle paste /chlorinated rubber top coating (tri-layer)	150 μm
2#	inorganic zinc-rich primer/chlorinated rubber top coating (double layer)	100 μm
3#	chlorinated rubber top coating (single layer)	50 μm

2 结 果

2.1 三复合涂层体系的 EIS

图 1 给出了 1# 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的电化学阻抗谱，其中图 1 (b) 和图 1 (c) 都是图 1 (a) 的局部放大图。由图 1 可见，试样在浸泡初期的 EIS 谱图上仅出现了一个时间常数，并且涂层的阻抗值比较大，数量级在 10⁹ 以上。这表明在浸泡初期，涂层作为一个屏蔽层，可隔绝腐蚀介质与基体的直接接触，保护基体金属免受腐蚀的作用。

当浸泡时间延长到 16 h 的时候，在 EIS 阻抗谱高频端出现了一个容抗弧，在低频端容抗弧的实部收缩，这一现象的出现说明电解质快将涂层上的某些孔隙渗透击破，将要到达金属基体表面，此时金属基体仍没有出现腐蚀。

浸泡到 48 h 时，EIS 阻抗谱上的容抗弧进一步缩小，阻抗值进一步降低，此时涂层的阻抗值仅为 10⁶ Ω·cm²，这说明在电解质的渗入作用下，复合涂层的保护作用大大下降，金属基体表面腐蚀较为严重，虽然腐蚀所形成的腐蚀产物能堵塞涂层孔隙，使介质的渗入受阻，但是形成的腐蚀产物大量不断堆积将会导致体积膨胀，使涂层在基体上的附着力大大降低，严重时甚至会从基体上剥落下来，从而加速了基体金属的腐蚀。

浸泡到 192 h 后，涂层的防护性能大大降低，金属的腐蚀速度增大，腐蚀越来越严重，EIS 阻抗谱至少出现了两个时间常数：第一个时间常数表现为涂层性质的常数；第二个时间常数为双电层充放

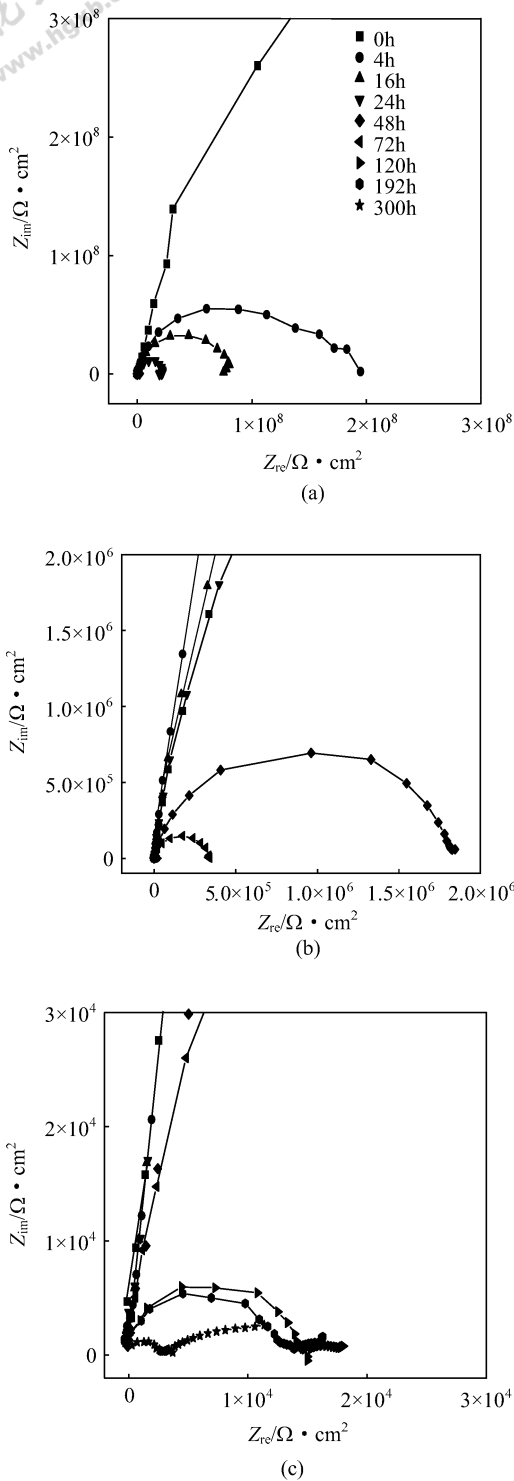


图 1 不同浸泡时间下的三涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱图

Fig. 1 EIS of tri-layers coatings immersed in 3.5% NaCl solution for different time

电时间常数, 它的出现, 说明复合涂层体系腐蚀过程由介质通过涂层孔隙的扩散控制过程, 完全转变为金属基体腐蚀的电化学活化控制, 此时基体碳钢

遭受到严重的电化学腐蚀。

2.2 两复合涂层体系的 EIS

图 2 为 2# 试样在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间后的电化学阻抗谱图, 由图可见, 涂层在浸泡初期其阻抗谱上就出现了两个时间常数, 高频区是一个容抗弧, 低频区出现扩散弧, 而且高频区容抗弧的半径在逐渐降低。

当浸泡到 8 h 时涂层电阻发生了明显下降, 此时的 EIS 由高频段的容抗弧和低频段的扩散线所构成, 此后高频段的容抗弧在逐渐减小。表明腐蚀性介质很快通过涂层不断向基体渗入, 随着浸泡时间的延长, 涂层中的孔隙逐渐增多, 引起基体局部腐蚀的继续发展, 涂层阻挡介质渗透的能力逐渐降低, 腐蚀越来越严重。此时用肉眼已能观察到涂层上出现了极少量的锈迹。

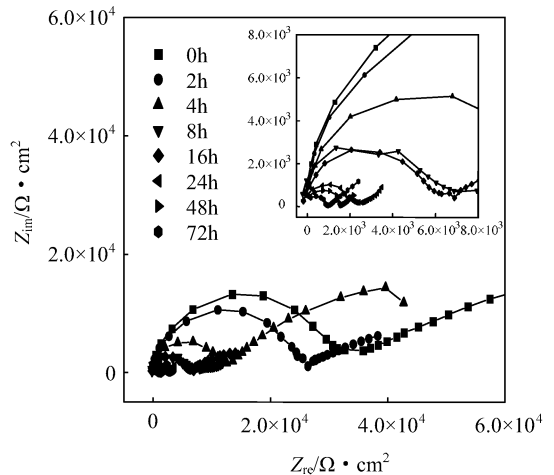


图 2 两涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗谱图

Fig. 2 EIS of double layers coatings after immersed in 3.5% NaCl solution for different time

2.3 单涂层体系的 EIS

图 3 是 3# 试样在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间的电化学阻抗谱图。由图 3 可见, 在浸泡初期阻抗谱高频端出现了一个容抗弧, 而低频端容抗弧的实部收缩, 涂层阻抗值数量级仍在 10^7 以上, 表明在浸泡初期, 涂层仍然有较好的抵抗介质的能力, 涂层作为一个屏蔽层, 隔绝腐蚀介质与基体的直接接触, 从而保护基体金属免受腐蚀。

当浸泡到 4 h 和 8 h 的时候, 阻抗谱上表现为高频区的小容抗弧和一个低频区的大容抗弧, 而且小容抗弧的半径和大容抗弧的半径都随浸泡时间逐渐降低, 这说明此时电解质已经渗透到了涂层/金

属的界面，并发生了由扩散和活化混合控制的腐蚀反应，腐蚀介质很快通过涂层中的微孔不断向基体渗入，涂层的屏蔽作用降低。当进入浸泡中、后期，涂层的防护性能大大降低。金属的腐蚀速度增大，腐蚀越来越严重。

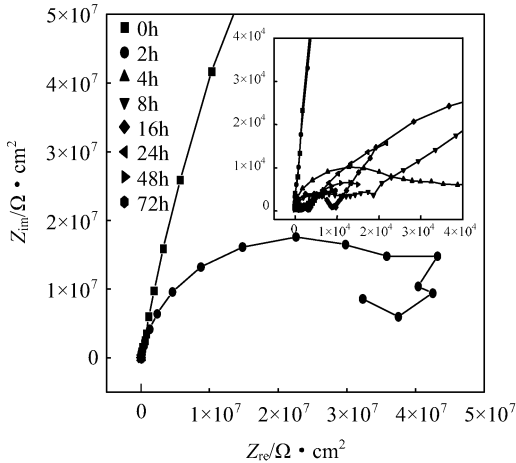


图 3 单涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗谱图

Fig. 3 EIS of single layer coating after immersed in 3.5% NaCl solution for different time

3 讨 论

3.1 电化学等效电路模型

通过对图 1~图 3 分析可知，各涂层体系在浸泡失效过程中可能出现 4 种类型的等效电路图，如图 4 所示。

对于 1[#] 试样来说，在浸泡初期，试样只表现出涂层特性部分，涂层具有很好的保护性能，其 EIS 谱图可用描述涂层特性的电阻和电容来等效，如图 4 (a) 所示。随浸泡时间的延长，在介质的渗透作用下，虽涂层性能出现退化，但此时介质通过涂层孔隙扩散还不足以到达基体金属表面，介质中离子和水分子的存在使得涂层/金属体系获得了电感性质的暂时性能，如图 4 (b) 所示。当浸泡失效进行到中后期时，渗透的介质已扩散到金属基体发生腐蚀，但此时由于涂层孔隙较小，腐蚀产物在孔隙中的生成抑制了介质的扩散，因此，此时介质的扩散成为金属基体腐蚀的控制步骤，如图 4 (c) 所示。到浸泡后期，涂层已失去其保护功能，介质很容易到达金属基体表面，介质通过涂层孔隙到达基体金属表面的扩散已不再是金属基体腐蚀的控制步骤，此时腐蚀反应由氧扩散过程控制，在等

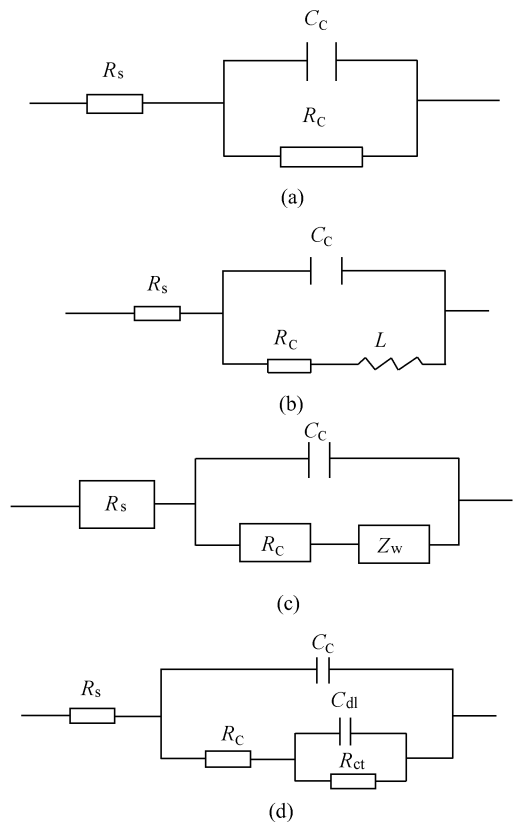


图 4 3 种涂层体系在浸泡失效不同时间阶段的等效电路图模型

Fig. 4 Equivalent circuits of three different coatings in different immersion times

效电路图上则为表示涂层性能的电阻与表示金属腐蚀电化学特征的双电层电路的串联，如图 4 (d) 所示。

对于 2[#] 试样来说，浸泡初期其 EIS 谱图可用等效电路图 4 (c) 来等效，说明介质在很短时间内就渗透到了基底。随浸泡时间的延长，到 8 h 以后其阻抗谱的等效电路如图 4 (d) 所示。

3[#] 试样在浸泡初期出现了电感性质的暂时性能，其电路图可用图 4 (b) 来等效。在浸泡 4 h 后的等效电路图和前两种体系浸泡后期的一样。

3.2 涂层的电阻和防护性能

涂层电阻 (R_c) 是涂层抗腐蚀性介质渗透能力的反映，可用来对涂层的防护性能进行评价^[10]。

根据上述等效电路和 3 种不同涂层的阻抗谱谱图 (图 1~图 3)，可以解析得到如图 5 所示的 1[#]、2[#]、3[#] 3 种涂层体系的电化学参数 R_c 、 C_c 值随浸泡时间的变化规律。其中 R_c 为涂层电阻，反映了涂层阻挡电解质溶液穿透涂层的能力，是评价涂层耐蚀性能的重要参数。 C_c 是涂层的电容，由于电解质溶液渗透到涂层中，引起涂层介电常数的变

化,使涂层电容发生变化,因此 C_c 与涂层中电解质溶液的扩散行为有关,反应了涂层的抗渗透性能^[11]。

由图 5 可以清楚地看出,不同体系涂层对交流阻抗具有明显的影响。总的趋势是随着浸泡时间增加,3 种涂层的电阻 R_c 都在逐渐减小, C_c 都在逐渐增大。这是由于随着浸泡时间增加,涂层孔隙率逐渐增大,更多的电解液通过涂层微孔逐渐渗入涂层中形成微观电通路所致^[12]。

按照一般的经验,一般 R_c 值低于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层下金属腐蚀已经开始进行。两层体系在浸泡刚开始其针孔电阻就已降到 $3.25 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。即在浸泡很短的时间内,介质已经渗透到达了基体,致使基体发生了腐蚀,说明水在涂层中渗透较快,而水在涂层中的渗透可以显著促进涂层的离子导电性,导致浸泡初期涂层的电阻下降较快^[12]。由此可得 2# 涂层体系的保护性能是非常差的。而此时 1# 和 3# 的针孔电阻分别可达 $1.54 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上和 $5.923 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。涂层尚未被介质所渗透。随后 3# 的阻抗呈现明显下降趋势。到 72 h 只有 $1.430 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,基本上失去保护隔离作用。2# 的阻抗值到此时则下降到了 $4.880 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层已经腐蚀完全。而 1# 的阻抗值到 72 h 时仍能维持在 $4.378 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,保护性能比 2# 和 3# 要好得多,直到 300 h 1# 的阻抗才下降到了 $5.486 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,基本丧失保护性能。 C_c 的变化与 R_c 的变化是相对应的。由 R_c 、 C_c 的变化规律可得出 3 种涂层体系防护性能的优劣顺序为: $1\# > 3\# > 2\#$ 。

3.3 特征频率值 f_b 的变化

有机涂层所含微观缺陷面积与其防护性能紧密相连,因而确定有机涂层的缺陷面积至关重要。用特征频率法 (breakpoint frequency method)^[13-14] 来分析确定有机涂层缺陷面积,从而推断涂层防护性能,也即通过测量特征频率 f_b ,就能估计出涂层的剥离程度。从 f_b 随浸泡时间的变化,可以得到涂层表面生成微孔以及涂层/金属界面的反应起泡等有关信息,从而可以对涂层的防护性能进行评估并对涂层的破坏过程进行研究。其关系为

$$f_b = K(A_i/A_o)$$

式中 f_b 为特征频率值, $K=1/2\rho\epsilon\epsilon_0$, A_i 为缺陷面积, A_o 为涂层面积, ρ 为涂层本身的电阻率, ϵ 为涂层中水的介电常数, ϵ_0 为真空的介电常数。

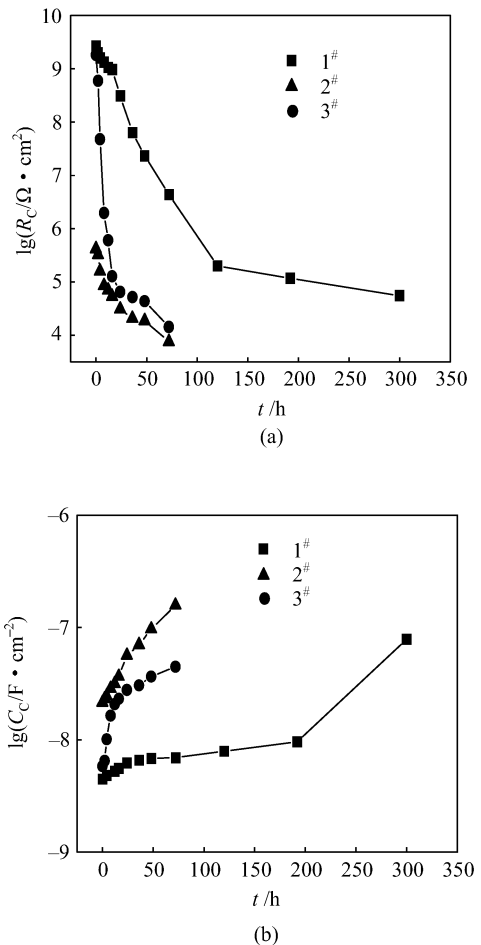


图 5 3 种不同涂层体系的 R_c 和 C_c 随浸泡时间的变化

Fig. 5 Evolution of R_c and C_c as function of immersion time

当电解质溶液渗透进入涂层中时, ρ 值降低而 ϵ 值相应增加,这种补偿作用使得 K 可近似看作常数。因此,涂层的缺陷面积与特征频率值近似呈正比^[15]。一般情况下, f_b 即为 45° 相角处的频率,很容易得到,不需要复杂的数据处理,且 f_b 在高频端,故不必进行费时的低频数据测量,因此特征频率法成了评价涂层性能的一种快速 EIS 方法。

用涂层的特征频率 f_b 可以推测涂层缺陷面积的变化。 f_b 越高,说明涂层的缺陷面积越大,防护性能越差^[12]。通过解析 3 种涂层在不同浸泡时间的阻抗谱,可以得到特征频率值 f_b 随浸泡时间的变化曲线(如图 6 所示)。从图 6 可以看出,3 种涂层的特征频率值随着浸泡时间增加而向高频方向移动,3 种涂层的防腐蚀性能总体的趋势都是逐渐变差,但是 1# 涂层的特征频率值的变化相对平缓,其 f_b 明显低于其他两种涂层,说明该涂层的

缺陷面积较小, 抗介质渗透能力较强, 其防护性能是所研究 3 种涂层中最好的, 而 2[#] 涂层的 f_b 值比 3[#] 涂层的还要大, 说明两层体系的性能最差。这与利用涂层电阻 R_c 的分析评价结果完全一致。

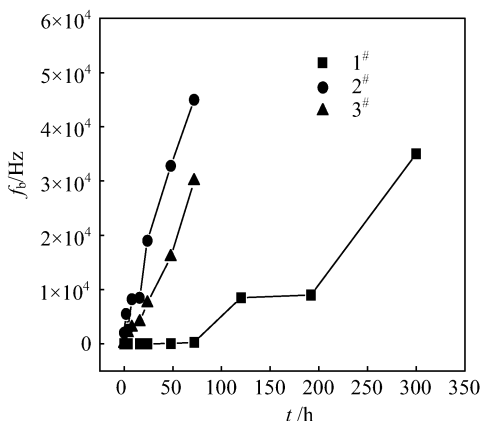


图 6 3 种涂层的特征频率随浸泡时间的变化
Fig. 6 Evolution of breakpoint frequency with immersion time for three different coatings

4 结 论

(1) 通过 EIS 研究得出了 3 种涂层体系防护性能的优劣顺序: 三层体系的防护性能最好, 两层体系的防护性能反而不及单层体系。三涂层体系整体的致密性较高, 腐蚀性介质不易在涂层中的扩散, 从而使其防护性能得到提高。

(2) 根据电化学阻抗谱特征推测, 环氧云铁中间漆对三复合涂层体系的防护性能起到了关键的作用, 它能使无机富锌底漆和氯化橡胶面漆结合更加紧密。

References

[1] Xie Deming (谢德明), Hu Jiming (胡吉明), Tong Shaoping (童少平), Wang Jianming (王建明), Zhang Jianqing (张鉴清). Influence of zinc content and surface contamination on the electrochemical behavior of epoxy zinc-rich primer. *Acta Metallurgica* (金属学报), 2004, **40** (1): 103-108

[2] Oliveira C G, Ferreira M G S. Ranking high-quality paint systems using EIS (I): Intact coatings. *Corros. Sci.*, 2003, **45**: 139-147

[3] Bierwagen G P, He L, Li J. Study of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance-thermal cycling test. *Prog. Org. Coat.*, 2000, **39**: 67-78

[4] Amirudin A, Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress of Organic Coatings*, 1995, **26**: 1-28

[5] Marchebois H, Keddamb M, Savalla C. Zinc-rich powder coatings characterisation in artificial sea water EIS analysis of the galvanic action. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**: 1719-1729

[6] Fedrizzi L, Rodriguez F J, Rossi S. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with solgel zirconia films. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**: 3715-3724

[7] Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995, **25** (3): 187

[8] Bonora P L, Deflorian F, Fedrizzi L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating under paint corrosion. *Electrochimica Acta*, 1996, **41**: 1073

[9] Hu Jiming (胡吉明), Zhang Jianqing (张鉴清), Zhang Jintao (张锦涛), Cao Chunan (曹楚南). Water uptaker and failure of epoxy coatings on LY12 aluminum alloy in NaCl solution. *Acta Metallurgica* (金属学报), 2003, **39** (9): 955-961

[10] Rammelt U, Reinhard G. Application of corrosion inhibitors in water-borne coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1992, **21**: 205

[11] Mao Xiao (毛肖), Zhang Jiuyuan (张九渊), Xue Jin (薛进), Dong Shaoping (董绍平), Xie Shuihai (谢水海). EIS analysis of durable high high temperature coating for heat exchanger. *Eulletin of Science and Technology* (科技通报), 2005, **21** (1): 19-23

[12] Yang Lihong (杨立红), Liu Fuchun (刘福春), Han Enhou (韩恩厚). Anti-corrosion performance studies of the nano-ZnO polyurethane coatings. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 2006, **20** (4): 355-361

[13] Zhang Jianqing (张鉴清), Cao Chunan (曹楚南). Study and evaluation on organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion & Protection* (腐蚀与防护), 1998, **19** (3): 99-104

[14] Wu Lirong (吴丽蓉), Hu Xuewen (胡学文), Xu Chongwu (许崇武). Methods for evaluation the performance of protective coatings with EIS. *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术), 2000, **12** (3): 182-184

[15] Scully J R. Electrochemical impedance of polymer-coated steel correlation of impedance parameters with long-term coatings deterioration. *Electrochem. Soc.*, 1989, **136** (4): 979-989