

研究论文

无机/有机复合涂层体系在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS

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) 研究了无机富锌底漆/环氧云铁中间漆/氯化橡胶面漆复合涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电化学行为, 考察了紫外辐射对其电化学行为的影响。结果表明: 复合涂层体系在 3.5% NaCl 介质中的腐蚀失效过程可以用 4 种等效电路来等效。浸泡失效前 120 h, 电解质溶液电阻 R_c 从开始的 $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以大约 $2.2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度迅速下降到 $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 到浸泡 120 h 后 R_c 则以较小的速度 $808 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ 下降, 涂层电容 C_c 是按线性增加。紫外辐射不改变复合涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为, 仅仅加速复合涂层的失效。

关键词: 复合涂层; EIS; 老化失效; 紫外辐射

中图分类号: TG 174.46

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 09-2288-05

Electrochemical impedance spectroscopy of inorganic/organic composite coatings in 3.5%NaCl solution

LIU Xuwen¹, XIONG Jinping¹, CAO Jingyi², ZUO Yu¹

(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 corrosion electrochemical behavior of composite coatings system composed of inorganic zinc-rich primer, epoxy middle paste and chlorinated rubber top coating in 3.5% NaCl solution was studied with electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The effect of UV irradiation on the electrochemical behavior was investigated. The results showed that the corrosion process of the composite coatings in 3.5% NaCl solution could be described in the form of four equivalent circuits. The R_c of composite coatings decreased linearly at a rate of $2.2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ and $808 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ before and after 120 h respectively, but the C_c of the coatings increased linearly. UV irradiation could accelerate the aging of the coatings but did not affect the electrochemical behavior in the solution.

Key words: coating; EIS; aging; ultraviolet irradiation

引 言

金属在实际工况条件下使用时, 易受到服役环

境的作用而遭受破坏。涂层作为经典的防腐蚀技术在此领域已广泛应用, 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

2006-11-29 收到初稿, 2007-04-04 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: 2006-11-29.

Corresponding author: XIONG Jinping. E-mail: xiongjp@mail.buct.edu.cn

腐蚀程度,影响到金属构件的服役寿命。研究和分析涂层的失效及其基体金属腐蚀过程,无疑对进一步提高涂层的防护作用具有重要的意义。

研究涂层金属体系的腐蚀行为大多采用传统非电化学研究方法及直流电方法^[1]。但是这类方法存在周期长、耗资大、可控性差的缺点。近年来,随着电化学理论和电子技术的发展,电化学测试技术在涂层金属体系耐蚀性评估中得到广泛应用,并取得了重要成果^[2],其中交流阻抗谱EIS作为研究涂层金属体系的一种主要电化学方法,可以对电极体系的阻抗行为进行原位测试,在涂层失效分析和寿命的评估中起到了重要的作用^[3-9],张鉴清等^[10]根据在EIS测量常见的各种谱图,提出了6种等效电路物理模型来评价涂层性能。Borzilowski等^[11]指出阻抗测量可以用来进行评价涂层的保护性能。在交流阻抗数据的处理方面,吴丽蓉等^[12]介绍了3种无需对EIS数据进行精确解析而快速评估涂层性能的方法。

本文针对无机富锌底漆/环氧云铁中间漆/氯化橡胶面漆这一复合涂层体系,研究其在3.5%NaCl溶液中浸泡失效的电化学行为,并且考察了紫外辐射对这一行为的作用。

1 试验材料和方法

(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,将铜线焊接在碳钢片一角上,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种涂料按无机富锌底漆、环氧云铁灰厚浆中间漆、氯化橡胶面漆配套顺序涂覆在碳钢板基底上,每道涂层涂覆的时间间隔为24 h,每道涂层的厚度控制在50 μm左右,固化后的实干涂层总厚度为150 μm左右。在腐蚀试验前将涂层试片的棱边、背面用石蜡封护,所露出的涂层表面有效面积约为13 cm²。

(3) 试样的腐蚀试验 将固化好的试样在室温下浸泡于3.5%NaCl溶液中进行腐蚀试验。若要考察紫外辐射的作用时,在浸泡的同时再辅以紫外辐射(功率为1000 W,波长为365 nm),具体操作是将紫外灯安置于距离试样50 cm的垂直上方辐

射,试样保持在NaCl溶液中1 cm深处。在失效过程的不同阶段,定期取出试样进行EIS测试。

(4) EIS测试 将浸泡处理后的试样进行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。电解池采用三电极体系,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。

2 结果

2.1 在3.5%NaCl溶液中浸泡试验

图1是不同浸泡时间后的复合涂层体系在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱图,其中图1(b)和图1(c)都是图1(a)的放大图。由图1可见,试样在浸泡刚开始的4 h时EIS阻抗谱仅出现一个时间常数,并且涂层的电阻比较大,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时,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将使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,此时涂层的阻抗值数量级仅为10⁶,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120 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,此时基体碳钢遭受到严重的电化学腐蚀。

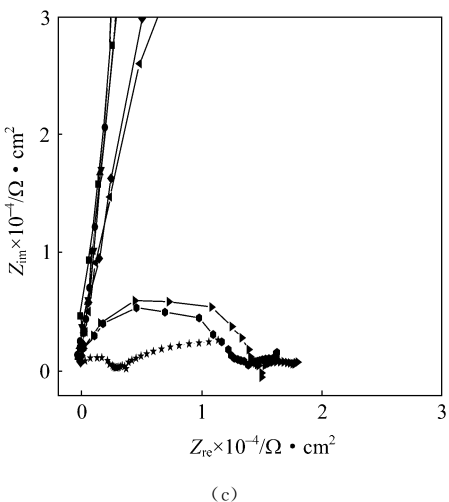
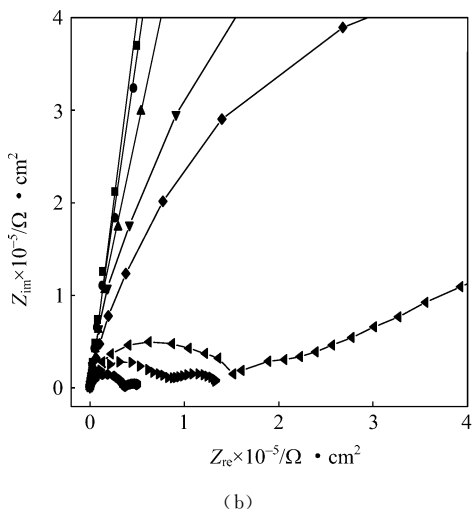
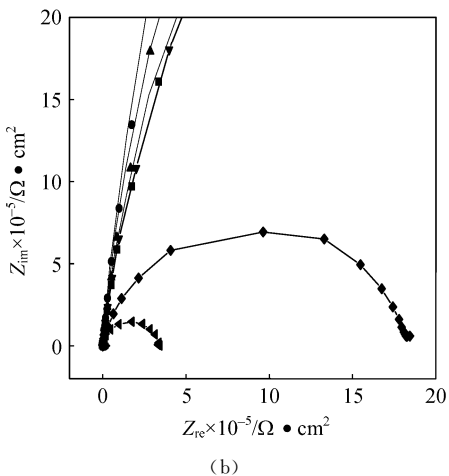
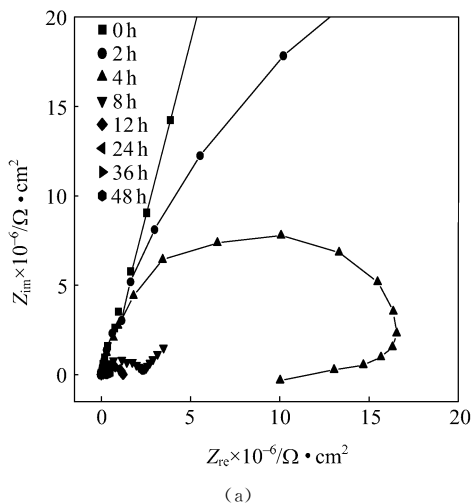
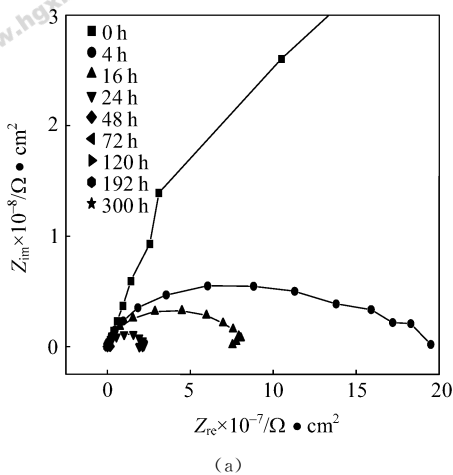


图 1 不同浸泡时间下的复合涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱图

Fig. 1 EIS of composite coatings immersed in 3.5% NaCl solution

图 2 紫外辐射下的复合涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱图
Fig. 2 EIS of composite coatings in 3.5% NaCl solution under UV irradiation

紫外辐射，以强化复合涂层失效破坏，经过强化失效后的涂层/碳钢试样的 EIS 阻抗谱如图 2 所示，图 2 (b) 为图 2 (a) 的放大图。

由图 2 可见，在失效初期的 4 h 以内，其阻抗谱与无紫外辐射的浸泡失效 16 h 前的 EIS 谱相同，仅出现一个时间常数，当失效至 4 h 后，EIS 阻抗谱发生明显的变化，这与无紫外辐射作用浸泡 16 h 时的 EIS 谱类似。

此后涂层的电阻仍在降低，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，这说明涂层进一步遭受电解质的破坏作用，电解质已经渗透到了试样的基体表面，此时基体金属表面出现腐蚀，并表现为扩散控制的电化学反应特征。失效时间进行至 12 h

2.2 紫外辐射作用下的浸泡失效

在进行复合涂层体系浸泡失效的同时，再加上

后, 涂层阻抗值已下降到 10^6 数量级, 而无紫外辐射的浸泡失效则需要 48 h。

无紫外辐射的浸泡失效在 120 h 后的 EIS 谱出现两个时间常数, 而有紫外辐射作用时只需要 36 h 就表现为两个容抗弧。在有紫外辐射的后期, 阻抗谱的最后一个圆弧半径逐渐减小, 反映基底金属的电荷转移电阻逐渐变小, 腐蚀更容易进行。

3 讨论

3.1 浸泡试验过程中的等效电路图

由浸泡失效不同时间后的阻抗谱分析可知, 在浸泡及浸泡和紫外辐射联合作用这两种加速失效过程中, 复合涂层体系均会出现 4 种类型的 EIS 谱, 紫外辐射只是加速了复合涂层的失效, 但不改变复合涂层体系在介质中的电化学行为, 复合涂层体系的失效过程可以用图 3 所示的等效电路来等效。图中 R_s 为电解质溶液电阻, R_c 为涂层电阻, R_{ct} 为基底金属的反应电阻, C_c 为涂层电容, C_{dl} 为金属表面的双电层电容, L 为基底金属界面特征的感抗。

在浸泡初期, 复合涂层体系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 3 (a) 所示。

浸泡进入中期阶段时, 在介质的渗透作用下, 虽然复合涂层性能开始减弱, 但此时介质通过涂层孔隙扩散还不足以到达基底金属表面, 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的暂时性能, 如图 3 (b) 所示, 这一特性是由表示涂层/金属界面特性的电感值 L 与表示涂层介电性能的电容值 R_c 串联, 此时涂层仍然有较好的抵抗介质的能力。

在浸泡到 120 h 后, 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底金属表面的扩散已不再是金属基体腐蚀的控制步骤, 此时腐蚀反应受活化所控制, 在等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, 对应于 EIS 曲线则是由表示涂层性能的半圆与表示金属基体腐蚀的电化学活化控制的半圆所构成。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电时间常数, 第二个时间常数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

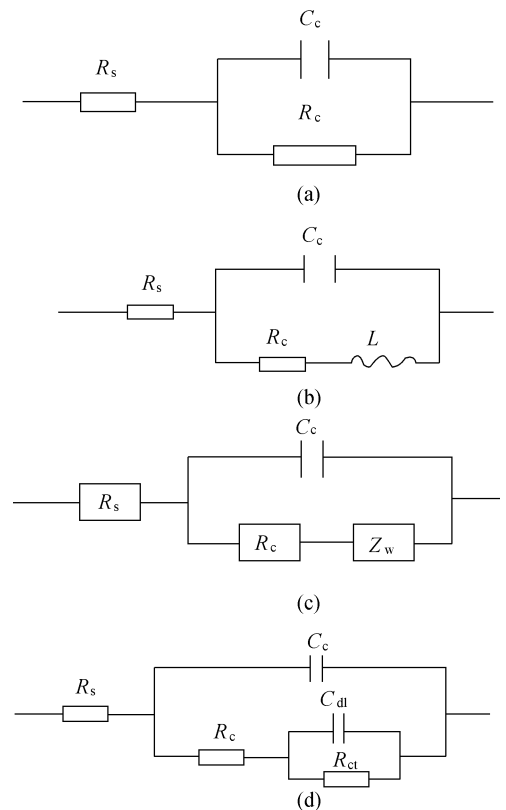


图 3 浸泡失效阶段复合涂层体系的等效电路图
Fig. 3 Equivalent circuit of composite coatings in different aging times

为金属基体腐蚀的电化学活化控制。

在有紫外辐射时的中后期, 渗透的介质已扩散到金属基体, 金属与溶液构成回路, 而导致金属的腐蚀, 但由于此时涂层孔隙较小, 腐蚀产物在孔隙中的生成抑制了介质的扩散, 介质的扩散成为金属基体腐蚀的控制步骤, 在等效电路上为涂层的电阻与介质的扩散阻抗 Z_w 串联, 如图 3 (c) 所示。在 EIS 曲线上, 则是表示涂层特征的半圆和表示电化学反应的扩散阻抗的扩散直线所构成。

3.2 紫外辐射对复合涂层防护性能的影响

由浸泡失效的阻抗谱和紫外辐射影响下的阻抗谱比较可看出, 在复合涂层/碳钢试样的失效过程中, 紫外辐射只是加速了复合涂层的失效, 对涂层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗特征影响不大。利用阻抗谱数据解析软件 Z-View, 根据前述等效电路对阻抗试验数据进行拟合, 得到了涂层电化学参数 R_c 、 C_c 值, 图 4 是 $\lg R_c$ 和 $\lg C_c$ 随浸泡时间的变化关系曲线。由图 4 可以看出, 浸泡前期 (< 120 h), 随浸泡时间的增加, R_c 从起始的 $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以大约 $2.2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度迅速下降

到 $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 浸泡 120 h 后, R_c 则以较小的速度 ($808 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$) 下降; 而有紫外辐射影响下, R_c 从失效初期到末期始终以 $5.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ 速度迅速下降, 其下降速度比浸泡失效的要大。类似地, 从涂层电容的分析结果看, 在浸泡前期 ($< 120 \text{ h}$), C_c 从原来的 $6.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以 $7.3 \times 10^{-11} \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度迅速增加到 $8.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 到浸泡中后期, C_c 则以较小的速度 ($2.0 \times 10^{-11} \Omega \cdot \text{h}^{-1}$) 增加; 而增加紫外辐射后, C_c 则始终以大约 $1.4 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度迅速上升, 其上升速度比浸泡失效的要大。

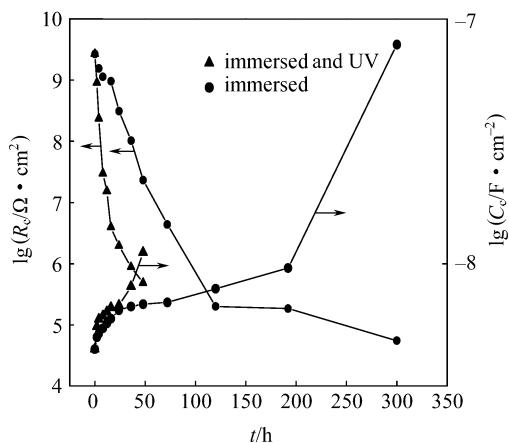


图 4 复合涂层的涂层电阻和涂层电容与失效时间的关系

Fig. 4 Time dependence of resistance and capacity of composite coatings

4 结 论

(1) 无机富锌底漆/环氧云铁中间漆/氯化橡胶面漆复合涂层/碳钢体系在 3.5% NaCl 介质中的腐蚀失效过程可以用 4 种等效电路来等效。

(2) 复合涂层在浸泡失效前 120 h, R_c 从起始的 $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以大约 $2.2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度迅速下降到 $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 到浸泡 120 h 后 R_c 则以较小的速度 $808 \Omega \cdot \text{h}^{-1}$ 下降; 而 C_c 的变化趋势与 R_c 相反。

(3) 紫外辐射没有改变复合涂层体系在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗特征, 仅仅加速复合涂层的失效。

References

[1] Xie Deming (谢德明), Hu Jiming (胡吉明), Tong Shaoping (童少平). Electrochemical impedance spectroscopy of multi-layer epoxy coatings in NaCl solution.

Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报), 2004, **18** (2): 96-101

- [2] 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
- [3] Fang Bingyan (方丙炎), Han Enhou (韩恩厚), Zhang Zhao'en (张召恩), Zhu Ziyong (朱自勇), Ke Wei (柯伟), Hu Jianping (胡建平), Xu Zhigang (徐志刚). Effect of aging temperature on performance of an epoxy coating. *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术), 2002, **14** (6): 322-326
- [4] Bonora P L, Defflorian F, Fedrizzi L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta*, 1996, **41**: 1073-1082
- [5] Oliveira C G, Ferreira M G S. Ranking high-quality paint systems using EIS (I): Intact coatings. *Corros. Sci.*, 2003, **45**: 139-147
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Zhang Jianqing (张鉴清), Sun Guoqing (孙国庆), Cao Chunan (曹楚南). EIS data analysis for evaluation of protective property of organic coatings. *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术), 1994, **6** (4): 318-325
- [11] Borfzilowski J, Darowicki K, Ikrakowiak S, et al. Impedance measurements of coating properties on bridge structures. *Progress in Organic Coatings*, 2003, **46**: 216-219
- [12] 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