

电化学阻抗谱对比研究连续浸泡和干湿循环条件下有机涂层的劣化过程

张伟^{1,2} 王佳^{2,3} 赵增元⁴ 刘学庆⁵

(1. 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 青岛 266071; 2. 中国海洋大学化学化工学院 青岛 266003;
3. 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015; 4. 海洋石油工程(青岛)有限公司 青岛 266555;
5. 青岛国家海洋科学研究中心 青岛 266071)

摘要: 用电化学阻抗谱(EIS)技术对比研究浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的碳钢表面有机涂层在连续浸泡和干湿循环条件下的劣化过程。结果表明,连续浸泡和干湿循环条件下的涂层劣化过程均可分为三个主要阶段:涂层渗水阶段、基底金属腐蚀发生阶段和基底金属腐蚀发展与涂层失效阶段。和连续浸泡过程相比,干湿循环加速了整个涂层的劣化过程,使涂层进入快速失效阶段。但是干湿循环对涂层失效的三个子过程的加速效果又不完全相同。相对于涂层渗水阶段的加速效果,干湿循环对界面腐蚀发生阶段和腐蚀发展与涂层失效阶段的加速效果更为明显。

关键词: 有机涂层 干湿循环 EIS

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2011)05-0329-07

1 前言

有机涂层由于能在金属表面形成一层有机膜阻止腐蚀性介质的渗入而被广泛地应用于海洋环境金属构件的腐蚀防护。但是,不可避免地,有机涂层会在众多复杂的海洋环境腐蚀因素的协同作用下逐渐劣化失效。在这些因素中,海水、溶解氧及干湿交替是三个重要的影响因素。

有机涂层吸水在涂层的劣化过程中扮演着重要角色,它是涂层屏蔽能力降低、界面腐蚀电化学反应和涂层剥离的前奏^[1],而涂层的吸水体积百分比是评价涂层防腐能力的重要参数之一^[2~4]。研究发现,氧在涂层/金属界面区的还原是导致涂层剥离的重要因素^[5~7]。然而,当涂层处于干湿交替状态时,涂层的渗水过程和氧在界面区的还原过程都将被强化。

干湿循环条件下裸金属的腐蚀测试表明,在干燥阶段随液膜由厚变薄,金属的腐蚀速度先增后减,并存在一个极大值^[8]。这是因为当液膜厚度小于扩散层厚度时,薄膜下的氧还原反应速度随液膜减薄而迅速增加^[5,9];而当液膜很薄时,在金属表面液层

阴极电流的不均匀分布^[10]和氧的盐效应作用下^[11],氧还原反应速度迅速降低。

在干湿循环条件下,对浸泡时间相同而干燥时间不同的镀锌钢板的腐蚀研究表明,干燥过程是影响镀层性能的重要因素。就每个循环而言,干燥时间短则镀层消耗快,基体腐蚀严重。但是基底金属的腐蚀反应却最早发生在较长干燥时间的镀锌钢板上^[12]。在干湿循环条件下,不锈钢的点蚀则倾向于在干燥阶段氯离子浓度达到某一临界值时发生^[13]。

张鉴清等^[14]通过对浸泡条件下的不同有机涂层体系劣化过程的电化学阻抗谱分析,把涂层的劣化过程分为三个主要阶段,即浸泡的初期、中期和后期。高志明等^[15]通过对浸泡涂层失效过程电化学阻抗谱响应的神经网络分析,将涂层劣化过程进一步细分为 5 个子过程。本研究组曾分别采用 EIS 结合人工神经网络和扫描 Kelvin 探针(scanning Kelvin probe, SKP)技术对连续浸泡和干湿循环条件下的涂层劣化过程进行分析,并验证了三个阶段划分的合理性^[16,17]。

尽管针对连续浸泡和干湿循环条件下的涂层劣化过程已经开展了大量的研究工作,但是通过同步对比试验研究干湿循环对涂层失效过程影响的相关报道并不多见。本文试图通过对比连续浸泡和干湿交替条件下的涂层劣化行为,研究干湿循环对涂层总的劣化过程和各个子过程的影响,以深化对干湿循

定稿日期: 2010-05-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50791118)资助

作者简介: 张伟,男,1980年生,博士,研究方向为腐蚀电化学

通讯作者: 王佳, E-mail: jwang@mail.ouc.edu.cn

环加速涂层劣化机理的认识。

2 实验方法

将 Q235 碳钢加工成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的块状试样, 环氧树脂固封, 用 800# 砂纸打磨至露出金属光泽表面; 随后依次用乙醇和丙酮冲洗和吹干。干燥后涂刷铁红酚醛防锈底漆, 在室温下防尘搁置 7 d 使其充分固化, 固化后涂层厚度为 $(50 \pm 2)\ \mu\text{m}$ 。

连续浸泡和干湿循环试验采用自制的干湿循环装置, 实验介质为 3.5% NaCl 溶液。干湿循环实验以 8 h 为一个周期: 浸泡 4 h 和干燥 4 h。浸泡过程涂层电极浸入深度为 3 cm, 干燥过程在室温条件下, 空气湿度 50% RH。

EIS 测试采用 PARSTAT2263 电化学阻抗测试系统, 测试频率范围为 $10^5\text{ Hz} \sim 10^{-2}\text{ Hz}$, 正弦波信号振幅为 10 mV~50 mV。电解池采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂片, 带有涂层的 Q235 试片为工作电极。连续浸泡试样的

EIS 测试每 12 h 测试一次, 干湿循环试样为每个循环周期浸泡到第 3 h 时开始测试。测量软件为 PowerSuit, 采用 Z-View 软件对数据进行处理。为保证实验数据的可靠性, 每组实验采用 4 个平行试样。

3 结果与讨论

3.1 涂层体系的 EIS 谱

图 1 为干湿循环条件下涂层失效过程的 EIS 谱。可以看出, 阻抗谱明显地呈现三阶段特征变化^[14,16,17]。经 2 d~13 d 腐蚀后 (图 1a, a1), 阻抗响应为高阻抗的单容抗弧, Bode 图低频段阻抗达到 $5 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 1 \times 10^9\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 相位角在整个频率区间只有一个最大值。说明涂层完好, 把这段时间对应的涂层劣化过程称之为涂层渗水阶段。对这段时间阻抗谱可由图 2a 的等效电路来描述, 其中, R_s 为溶液电阻, R_f 为涂层电阻, C_f 为涂层电容。

经 14 d~15 d 腐蚀后 (图 1b, b1), Nyquist 图从单容抗弧转变为双容抗弧, Bode 图低频段阻抗快速

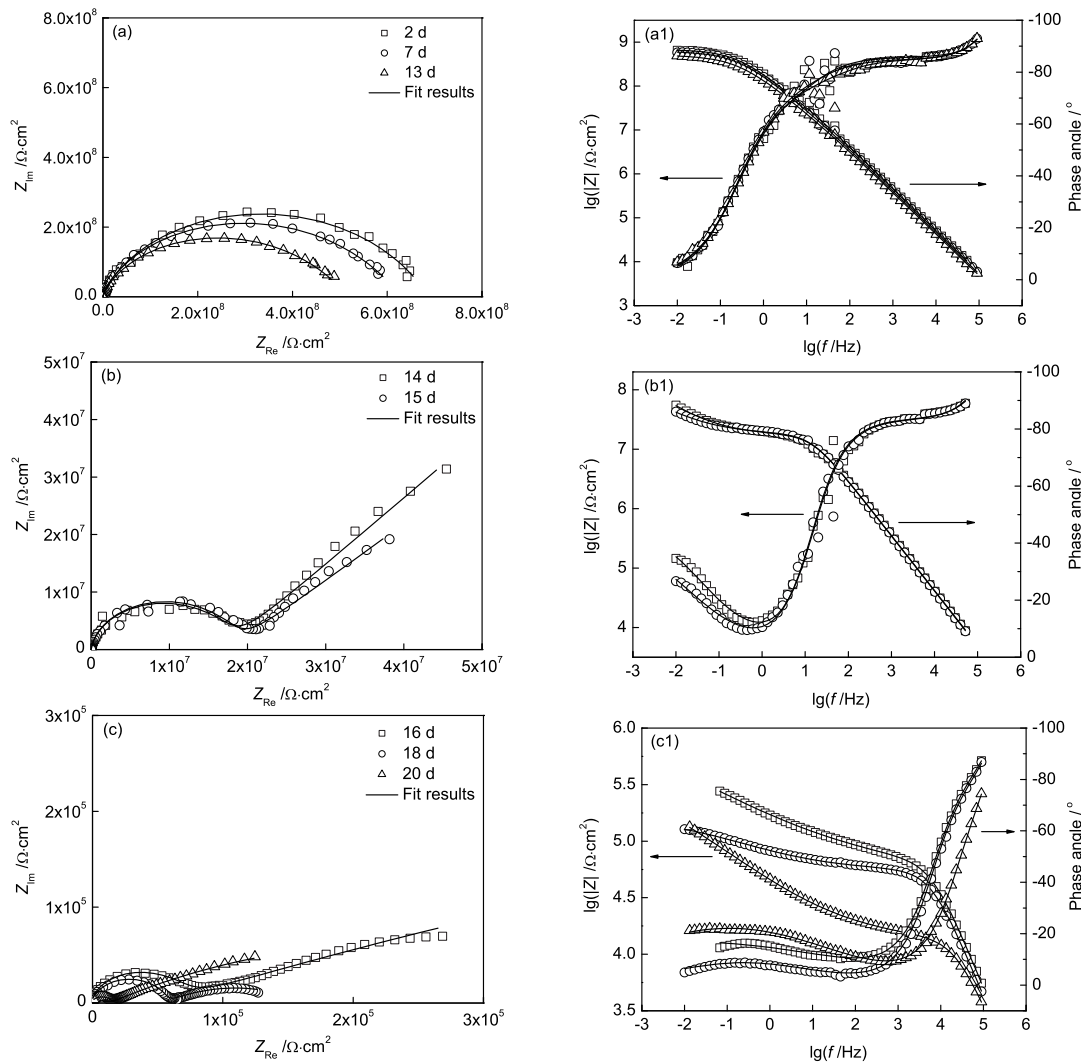


Fig.1 EIS changes for coating deterioration under wet-dry cyclic condition in 20 d: (a, a1) 2–13 d, (b, b1) 14–15 d and (c, c1) 16–20 d

下降到 $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 相位角在整个频率区间出现两个最大值, 表现为两个时间常数特征。第二个时间常数的出现说明此时腐蚀性介质已经渗透到涂层/基底界面, 界面区基底金属腐蚀反应开始发生^[14]。与高频端对应的时间常数来自于涂层电容及涂层表面微孔电阻的贡献, 与低频端对应的时间常数则来自于涂层/金属界面腐蚀反应相关的双电层电容及电荷转移电阻。把这段时间的涂层劣化过程称为基底金属腐蚀发生阶段, 此时期的 EIS 所对应的物理模型则可由图 2b 的等效电路给出。其中, C_d 为界面金属腐蚀反应的双电层电容, R_p 为界面金属腐蚀反应的电荷转移电阻。

经 16 d~20 d 腐蚀后 (图 1c, c1), Nyquist 图表现为高频段的一半圆弧加低频段与实轴呈现约 45° 的 Warburg 阻抗扩散尾, Bode 图低频阻抗再次快速下降, 相位角在整个频率区间表现为两个最大值。低频扩散尾的出现可能是随着涂层从金属表面的快速剥离, 基底金属腐蚀速度加快而在电极表面形成扩散层, 使得腐蚀反应为传质过程所控制, 代表界面腐蚀反应的低频半圆弧被 Warburg 扩散阻抗所掩盖^[14]。这段时间的涂层劣化过程称为基底金属腐蚀发展与涂层失效阶段, 可用图 2c 的等效电路来描述这一时期的 EIS 谱。需要注意的是, 在图 2 所示的 3 个等效电路中的涂层电容和界面金属腐蚀反应的双电层电容均采用常相位角元件 CPE 来拟合, 以消除非理想电容的影响。图 1 分别给出了干湿循环条件下涂层劣化不同阶段的阻抗谱拟合结果。

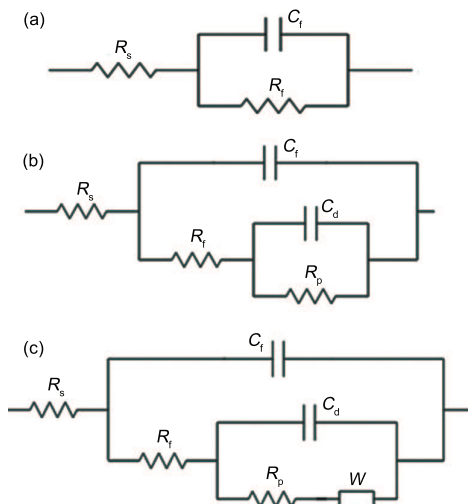


Fig.2 The equivalent circuit models used for fitting the impedance results of cyclic wet-dry and immersed states: (a) for organic coated metals at the beginning time of immersion; (b) for organic coated metals immersed in testing solution after the interface corrosion initiated; (c) for organic coated metals after presence of two time constant and Warburg diffusion

图 3 为连续浸泡条件下涂层失效过程的 EIS 谱。可见阻抗谱响应也呈现三阶段特征变化。腐蚀 1 d~14 d 后 (图 3a), Nyquist 图均表现为单容抗弧, Bode 图在整个频率区间只有一个最大相位角值。从腐蚀 15 d (图 3b) 开始, Nyquist 图低频段出现较大波动, 出现两个时间常数特征。相应的 Bode 图低频段阻抗逐渐减小, 相位角在测试区间出现两个最大值。可以看出, 在 15 d~40 d 期间, Nyquist 图低频段圆弧并不明显, 其原因可能是这段时间涂层/金属界面上的电化学反应面积比较小, 导致与涂层物理阻抗相关的时间常数与界面电化学反应相关的时间常数数量级相近, 相互重叠而难以区分^[18~20]。从腐蚀 41 d (图 3c) 开始, Nyquist 图表现为高频圆弧和低频扩散尾, Bode 图低频段阻抗快速减小, 相位角呈现出两个最大值。

与干湿循环相似, 也把这三个阶段的涂层劣化过程称作涂层渗水阶段、涂层下基底金属腐蚀发生阶段和基底金属腐蚀发展与涂层失效阶段。对浸泡涂层三个阶段的阻抗谱响应也分别采用图 2 的三个等效电路拟合, 图 3 同时给出了涂层劣化相应阶段的阻抗谱拟合结果。

3.2 涂层的电阻和电容变化

图 4 是根据等效电路拟合得到的连续浸泡和干湿循环涂层电阻和涂层电容值。如图 4 所示, 在界面腐蚀反应起始阶段和基底金属腐蚀发展与涂层失效阶段, 两种劣化条件下涂层电阻都出现快速降低过程。与连续浸泡涂层相比, 干湿循环涂层电阻的下降速度更快, 阶段性也更明显。

图 4 中还显示, 在涂层渗水阶段, 干湿循环涂层电阻始终大于连续浸泡涂层电阻, 而涂层电容值则相反。进入界面腐蚀反应起始阶段后, 干湿循环涂层电阻快速降低, 小于连续浸泡涂层电阻, 而涂层电容快速增加, 大于连续浸泡涂层电容。其原因可能是有机聚合物涂层吸水过程从涂层/溶液界面开始, 表面涂层吸水后促使临近表面的聚合物粒子膨胀, 孔通道变小, 阻碍表层水进一步向聚合物内部扩散。相反, 涂层失水过程虽然也从聚合物表面开始, 但是表面失水后, 临近表面的聚合物粒子收缩, 孔通道变大, 从而有利于水从内到外的输送^[21]。由于干湿循环条件下涂层表面经历多次缓慢的吸水和快速的失水过程, 使得涂层吸水量小于浸泡涂层, 所以干湿循环涂层电阻大于连续浸泡涂层电阻而涂层电容小于连续浸泡涂层电容^[22]。从这个层面来说, 干湿循环使得涂层具有更好的防护性能。但同时, 涂层反复的吸水溶胀和失水收缩过程也会加速涂层从金属表面的剥离速度^[23]。在上述两种因素的共同影响下, 干湿循环并未明显加速涂层的渗

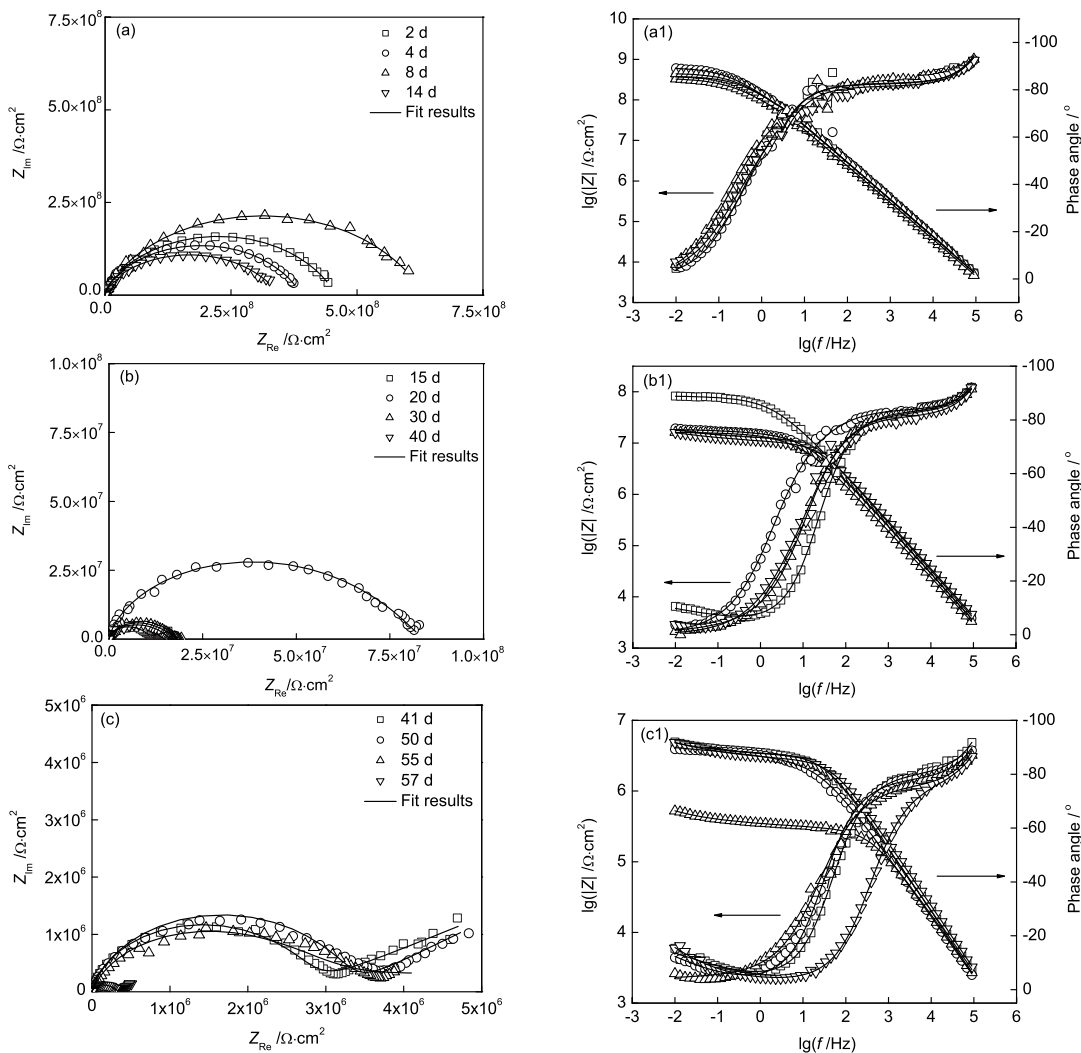


Fig.3 The EIS changes for coating deterioration under immersed condition in 57 d: (a) 2–14 d, (b) 15–40 d and (c) 41–57 d

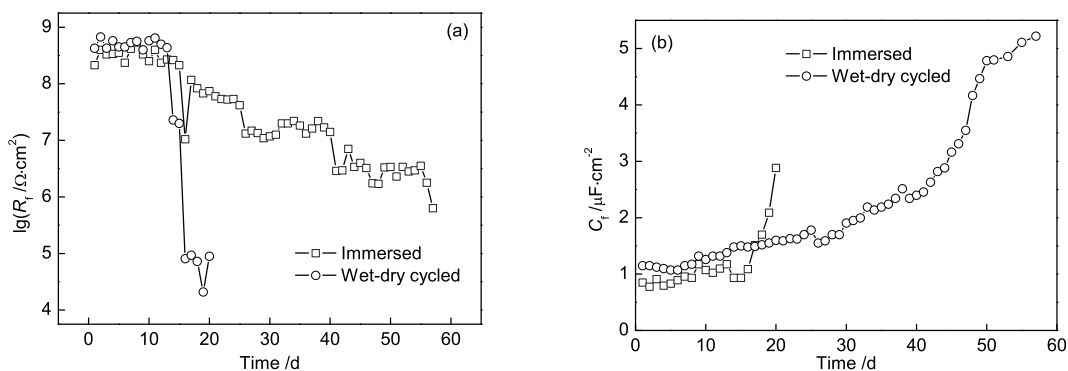


Fig.4 The changes in (a) coating resistances R_f and (b) coating capacitances C_f as a function of exposure time under wet-dry cyclic and immersed tests

水阶段。

界面腐蚀反应开始时,干湿循环和连续浸泡条件下的涂层电阻和涂层电容都经历了一次快速下降过程,只不过干湿循环条件下的涂层电阻和涂层电容下降幅度更大。这与文献^[24]报道的界面腐蚀反应开始时涂层电阻快速下降和涂层电容快速升高并不一致。文献认为,界面腐蚀反应开始时,涂层开始从

基体金属表面剥离,涂层电阻迅速降低。随着涂层从金属表面的剥离,将会有更多的电解质溶液扩散进涂层,使得涂层电容迅速增加。

出现这种反常的原因可能是在涂层渗水阶段后期,涂层下局部较小范围的界面腐蚀反应已经开始发生,只不过是腐蚀反应面积较小,强度较弱,受到电化学阻抗谱技术本身局限性而未被检测出。所

以此时的涂层电阻实际上是涂层电阻和界面腐蚀反应电阻之和，而涂层电容也包括了界面腐蚀反应的双电层电容^[12]。随着涂层劣化过程不断发展，与界面电化学腐蚀反应相关的时间常数与涂层物理阻抗相关的时间常数相分离，使得进入界面腐蚀反应起始阶段时，涂层电阻和涂层电容均降低。但是，随后两种劣化条件下的涂层电容在下降之后又快速上升，这是由于界面腐蚀反应的发生，涂层不断劣化而快速吸水的结果。

在基底金属腐蚀发展与涂层失效阶段，干湿循环涂层电阻再次快速下降，小于 $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。此时涂层已经失去防护作用^[25]。而连续浸泡涂层电阻虽然也经历了一次快速下降，但是变化较缓慢，直到腐蚀 57 d，涂层阻抗才小于 $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，涂层失效。

从涂层电阻和电容随时间的变化趋势可以看出，在腐蚀反应起始阶段和腐蚀发展与涂层失效阶段，涂层电阻和涂层电容都有明显的变化特征。相对于连续浸泡涂层，干湿循环涂层电阻和电容变化较大，呈现明显的阶段性特征。相比之下，连续浸泡状态下涂层电阻和涂层电容变化相对缓慢，变化幅度小，转化特征不明显。这可能是干湿交替循环的加速作用的具体体现之一。

3.3 金属界面活性区面积

双电层电容 C_d 和电荷转移电阻 R_p 是与界面区涂层剥离过程相关的电化学参数。涂层/金属界面区的活性面积可用下式计算

$$A_w = \frac{R_p^0}{R_p} \times 100\% = \frac{C_d}{C_d^0} \times 100\%$$

其中， A_w 是涂层下界面区的活性面积百分比， C_d^0 和 R_p^0 分别是相同实验条件下的裸金属单位面积双电层电容和电荷转移电阻， C_d 和 R_p 分别是涂层下金属腐蚀反应的单位面积双电层电容和电荷转移电阻^[26]。Deflorian 等^[27]证实，浸泡条件下 C_d^0 值比 R_p^0 值更加稳定，所以本实验中根据 C_d 与 C_d^0 计算

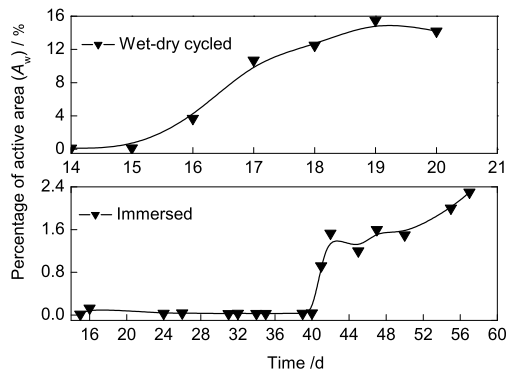


Fig.5 Changes in the percentage of the active area of the metal surface under coating layer with time for cyclic wet-dry and immersion experiments

A_w 值。

图 5 给出两种实验条件下 A_w 值随时间的变化。干湿循环涂层活性区面积从腐蚀 14 d (界面腐蚀反应开始发生) 开始快速增加，经 19 d 腐蚀后达到 14%。相比之下，连续浸泡涂层活性区面积则增加缓慢，腐蚀 40 d 后仅为 1.5%，腐蚀 57 d 时到 2.5%。

可以看出，界面腐蚀反应开始后，干湿循环涂层下 A_w 值随浸泡时间快速增加，涂层快速失效。这是因为在干湿循环条件下，干燥过程中随着水分的蒸发，涂层表面电解液膜层变薄加速了氧的传输，与渗入的水介质同时强化了阴极反应，阴极剥离被加速，

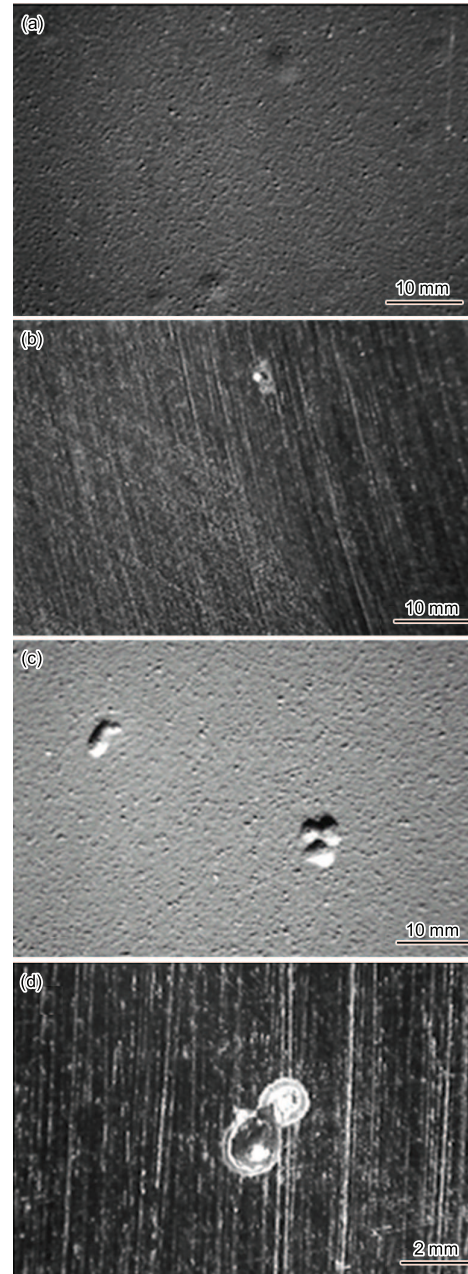


Fig.6 Morphologies of the coatings surfaces for (a) the 20 d under wet-dry cycles and (c) the 60 d under immersed state, (b) and (d) were the corresponding bare surface of the metal substrate

活性区面积增加^[5,7]。和连续浸泡涂层相比,干湿循环涂层经历了反复地从湿润到干燥的循环过程,导致涂层很快发生剥离而失去保护作用。

3.4 涂层表面形貌

干湿循环和连续浸泡两种实验条件下的涂层表面形貌照片如图 6 所示。可见,干湿循环涂层腐蚀 20 d 后时表面出现多处鼓泡(图 6a),而连续浸泡涂层腐蚀 60 d 后,表面鼓泡则相对较少(图 6c)。表明干湿循环涂层的破坏程度较浸泡涂层严重,与干湿循环涂层的 A_w 值达到 14%,而连续浸泡涂层的 A_w 值则不足 2.5%的结果(图 5)相一致。

去除表面涂层后发现,干湿循环涂层尽管劣化严重,但整个电极表面仅有一处轻微腐蚀,面积小,产物少(图 6b)。而连续浸泡涂层两处鼓泡下均出现了较深的蚀坑,有大量黑色的腐蚀产物堆积(图 6d)。由此可见,尽管干湿循环涂层表面有较大面积的鼓泡,涂层/金属界面活性区面积百分比是浸泡涂层的近 6 倍,但涂层下的基底金属腐蚀程度远较连续浸泡涂层轻。

和连续浸泡涂层的劣化过程相比,干湿循环加速了界面腐蚀反应起始后的涂层从金属表面的剥离,但对剥离后的基体金属并没有明显的加速腐蚀作用。产生这种现象的原因可能是在干湿循环条件下,由于干燥阶段氧还原反应加速,涂层剥离速度较快。所以基底金属的阳极反应可以在涂层下较大面积范围内进行,整个电极表面腐蚀较为均匀,局部腐蚀程度较轻。而对于连续浸泡涂层,由于涂层的剥离程度较小,剥离速度慢,所以阳极反应更容易被局限在一个较小范围,如涂层鼓泡处,因此会出现较为严重的局部腐蚀。

4 结论

(1) 干湿循环和连续浸泡条件下的有机涂层失效过程均可以分为三个主要阶段:即涂层渗水阶段、涂层下基底金属腐蚀发生阶段和基底金属腐蚀发展与涂层失效阶段。相比于连续浸泡涂层的失效过程,干湿循环下的涂层失效过程呈现出较明显的阶段性。

(2) 和连续浸泡过程相比,干湿循环明显地缩短涂层的使用寿命,加速涂层的失效过程。但是对于涂层失效过程的不同阶段,加速作用又不完全相同。相比于渗水阶段,干湿循环明显加速了界面腐蚀起始阶段和基底金属腐蚀发展与涂层失效阶段的涂层剥离。与干湿循环涂层下较轻的基底金属腐蚀相比,连续浸泡涂层下金属表现为严重的局部腐蚀特征。

参考文献

[1] Deflorian F, Fedrizzi L, Bonora P L. Influence of the photo-

oxidative degradation on the water barrier and corrosion protection properties of polyester paints [J]. Corros. Sci., 1996, 38: 1697-1708

- [2] Destreri M D G, Vogelsang J, Fedrizzi L, et al. Water uptake evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings [J]. Prog. Org. Coat., 1999, 37: 69-81
- [3] Yang X F, Tallman D E, Croll S G, et al. Morphological changes in polyurethane coatings on exposure to water [J]. Polym. Degrad. Stab., 2002, 77: 391-396
- [4] Park J H, Lee G D, Ooshige H, et al. Monitoring of water uptake in organic coatings under cyclic wet-dry condition [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 1881-1894
- [5] Stratmann M, Streckel H, Kim K T, et al. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers- III. the measurement of polarization curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers [J]. Corros. Sci., 1990, 30: 715-734
- [6] Leng A, Streckel H, Stratmann M. The delamination of polymeric coatings from steel. Part 3 Effect of the oxygen partial pressure on the delamination reaction and current distribution at the metal/polymer interface [J]. Corros. Sci., 1999, 41: 599-620
- [7] Furbeth W, Stratmann M. The delamination of polymeric coatings from electrogalvanised steel—a mechanistic approach.: Part 1: delamination from a defect with intact zinc layer [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 207-227
- [8] Tomashov N D. Development of the electrochemical theory of metallic corrosion [J]. Corrosion, 1964, 20: 7t-14t
- [9] Tsuru T, Nishikata A, Wang J. Electrochemical studies on corrosion under a water film [J]. Mater. Sci. Eng., 1995, A198: 161-168
- [10] Mansfeld F. Corrosion Processes [M]. London: Applied Science Publishers, 1982
- [11] Wang J, Tsuru T. An investigation on oxygen reduction under thin electrolyte layer using Kelvin probe reference electrode [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1995, 15(3): 180-188
(王佳, 水流彻. 使用 Kelvin 探头参比电极技术研究液层厚度对氧还原速度的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 180-188)
- [12] Yadav A P, Nishikata A, Tsuru T. Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions influence of time of wetness [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 169-181
- [13] Veracruz R P, Nishikata A, Tsuru T. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environment [J]. Corros. Sci., 1998, 40(1): 125-139
- [14] Zhang J Q, Cao C N. Study and evaluation on coatings by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Corros. Prot., 1998, 19(3): 99-104
(张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层 [J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99-104)
- [15] Gao Z M, Song S Z, Xu Y H. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of coating deterioration process with Kohonen neural networks [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25(2): 106-109
(高志明, 宋诗哲, 徐云海. 涂层失效过程电化学阻抗谱的神经网络分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 106-109)

- [16] Zhao X, Wang J, Wang Y H, et al. Analysis of deterioration process of organic protective coating using EIS assisted by SOM network [J]. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 1394-1399
- [17] Zhang W, Wang J, Zhao Z Y, et al. Study on deterioration process of organic coatings by EIS and SKP [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2009, 30: 762-766
(张伟, 王佳, 赵增元等. 有机涂层失效过程的电化学阻抗和电位分布响应特征 [J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30: 762-766)
- [18] Howard R L, Lyon S B, Scantlebury J D. Accelerated tests for prediction of cut edge corrosion of coil-coated architectural cladding. Part II: Cyclic immersion [J]. *Prog. Org. Coat.*, 1999, 37: 99-106
- [19] Gamal A, El-Mahdy, Nishikata A, et al. Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry conditions [J]. *Corros. Sci.*, 2000, 42: 183-194
- [20] Gamal A, El-Mahdy. Atmospheric corrosion of copper under wet/dry cyclic conditions [J]. *Corros. Sci.*, 2005, 47: 1370-1383
- [21] Lendvay-Gyorik G, Pajkossy T, Lengyel B. Corrosion-protection properties of water-borne paint coatings as studied by electrochemical impedance spectroscopy and gravimetry [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2006, 56: 304-310
- [22] Deflorian F, Fedrizzi L, Rossi S, et al. Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends [J]. *Electrochim. Acta*, 1999, 44: 4243-4294
- [23] Morcillo M. Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints [J]. *Prog. Org. Coat.*, 1999, 36: 137-147
- [24] Amirudin A, Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals [J]. *Prog. Org. Coat.*, 1995, 26: 1-28
- [25] Battocchi D, Tallman D E, Bierwagen G P. Electrochemical behavior of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys [J]. *Corros. Sci.*, 2006, 48: 1292-1306
- [26] Poelman M, Olivier M G, Gayarre N, et al. Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cathaphoretic epoxy primer on aluminium [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2005, 54: 55-62
- [27] Deflorian F, Rossia S, Fedrizzi L, et al. EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2005, 52: 271-279

EIS STUDY ON THE DETERIORATION PROCESS OF ORGANIC COATINGS UNDER IMMERSION AND CYCLIC WET-DRY CONDITIONS

ZHANG Wei^{1,2}, WANG Jia^{2,3}, ZHAO Zengyuan⁴, LIU Xueqing⁵

1. Qingdao Marine Corrosion Institute, Central Research Institute for Steel and Iron, Qingdao 266071;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003;
3. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110015;
4. Offshore Oil Engineering Qingdao Co., Ltd, Qingdao 266555;
5. National Oceanographic Center, Qingdao 266071

Abstract: Comparing between immersed and cyclic wet-dry conditions, the deterioration processes of the organic coatings on carbon steel surface have been comparatively studied by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The wet-dry cycles were carried out in the alternating conditions by immersing in a 3.5% sodium chloride solution and drying at 25° and 50% RH for 4 h respectively. Coating resistance, R_f , coating capacitance, C_f , and double layer capacitance, C_d , were monitored continuously and separately under above two conditions. The percentages of the interface active area, A_w , were estimated from the obtained double layer capacitance, C_d . According to the EIS characteristics, the entire deterioration processes under two above-mentioned conditions can be divided into three main stages, consisting of the medium penetration into coatings, corrosion initiation and corrosion extension underlying coatings.

In comparison with the immersed, the wet-dry cycles greatly accelerated the entire deterioration process; especially the corrosion initiation and the corrosion extension periods, leading the paint system lose its anti-corrosive performance in a short period. However, the underlying substrate corrosion of the cyclic coatings was far less serious than the immersed; even the delaminating area was seven times more than the immersed. The acceleration mechanism of the coatings and underlying metal corrosion under wet-dry cycles was discussed based on the above results.

Key words: organic coatings, wet-dry cycles, electrochemical impedance spectroscopy