

环氧铝粉涂层和氟碳涂层耐蚀性能的比较

郭文建^{1,2}, 许立坤², 于良民¹, 李相波²

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 采用电化学阻抗谱技术(EIS)研究了环氧铝粉涂层和 FEVE 氟碳涂层/碳钢体系在天然海水介质中的电化学腐蚀行为,通过对两涂层的涂层电容分析及腐蚀后表面形貌的观察,评价了两种有机涂层的防腐蚀性能。结果表明,随着浸泡时间的延长,两种有机涂层体系的保护作用都有所降低。环氧铝粉涂层在浸泡初期呈现单容抗弧特征,浸泡 57 天时出现了双容抗弧。氟碳涂层在浸泡周期内 EIS 曲线均呈现单容抗弧特征,浸泡 110 天时低频阻抗模值仍高于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在整个浸泡周期内,氟碳涂层的涂层电容基本维持在 $1.6 \times 10^{-10} \sim 1.8 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,约为环氧铝粉涂层电容的 1/20,表现出低渗水性。

关键词: 电化学阻抗谱(EIS); 氟碳涂层; 环氧铝粉涂层; 耐蚀性

中图分类号: TG174.36

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)05-0050-05

Comparison on Corrosion-resistance of Epoxy Aluminum Coating and FEVE Fluorocarbon Coating

GUO Wen-jian^{1,2}, XU Li-kun², YU Liang-min¹, LI Xiang-bo²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong 266100; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao Shandong 266101)

Abstract: Electrochemical corrosion behavior of epoxy aluminum coating and FEVE fluorocarbon coating on carbon steel was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in natural seawater. The capacitances of the two coatings were analyzed and the corrosion morphologies of the coatings were observed by scanning electron microscope (SEM). The results indicate that the protective effect of the two coatings are both decrease with the immersion time. After 57 d of immersion in seawater, the EIS plots of epoxy aluminum coating change from single capacitance arc to double capacitance arcs. For fluorocarbon coating, during all the stage of immersion, plots of EIS retain single capacitance arc with impedance values at low frequency higher than $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ even after immersed for 110 d. The capacitance of the fluorocarbon coating is steady at $1.6 \times 10^{-10} \sim 1.8 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, only about 1/20 of the capacitance of the epoxy aluminum coating which imply low rate of water penetration in the fluorocarbon coating.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy (EIS); fluorocarbon coating; epoxy aluminum coating; corrosion resistance

0 引言

目前,国内研究应用于钢质紧固件上的涂层主要有改性环氧涂层^[1-2], 锌铝涂层^[3-4]等。其中,热烧结锌铝涂层以其高耐蚀性、无氢脆、强渗透性等优点已广泛应用于汽车紧固件的防腐。然而该涂层是由片状锌粉、铝粉及无机粘结剂等制备的无机水性涂层,存在孔隙率大、润滑性及耐磨性差等缺点,限制了其在海洋环境中的应用^[5-6]。目前,复合涂层是紧固件防护涂层技术发展的重要方向之一。

环氧树脂是目前应用数量最多,范围最广的重防腐涂料用树脂,形成的涂层具有优良性能,对水和其他溶剂有良好的耐蚀性和抗渗性。作为屏蔽作用的铝粉,若添加量适当,可显著改善漆膜的防护性能。采用有机覆膜技术在锌铝涂层表面涂覆一层环氧富铝涂层,可以增加涂层的致密性和防水性,改善涂层耐腐蚀性能,但涂层仍有自润滑性、耐磨性等方面的不足^[7-8]。

氟碳树脂涂层是以氟碳树脂为基础制得的一类有机涂层,表现出优异的耐磨性、耐蚀性、表面润滑性、绝缘性、防水性及抗污性等性能^[9-12]。在氟碳涂料中,三氟乙烯-乙烯基醚(酯)共聚物

(FEVE) 涂料,由于引入-Cl、-OH、-COOH等活性基团,使得 FEVE 树脂易溶于溶剂,可常温固化,也可中低温固化,已在桥梁、户外建筑及港口机械等领域得到了广泛应用^[13-16]。文中研制了一种用于钢质紧固件腐蚀防护的 FEVE 型氟碳涂层(简称氟碳涂层),并与环氧铝粉涂层进行比较,通过电化学阻抗谱技术、扫描电镜(SEM)形貌观察,研究了两种涂层的耐蚀性。

1 试验制备及方法

1.1 试样制备

试验基材为 Q235 钢,试样尺寸为 50 mm×50 mm×3 mm,经喷砂(清洁度 Sa2.5 级),酒精超声波清洗,吹干备用。两种涂层均采用人工涂刷烘烤的方式制备。其中环氧铝粉涂料主要以环氧树脂为成膜物质,铝粉为颜料。涂刷后的试样,先在 120 °C 烘干 10 min,然后在 220 °C 烧结 30 min 使涂层固化。

FEVE 氟碳涂料由实验室自行制备,组分 A 主要由 ZH-04 油性 FEVE 氟碳树脂以及流平剂、分散剂、防沉剂、混合溶剂等组成。组分 B 为氨基树脂固化剂,按 A : B = 11 : 1 的比例混合,搅拌 30 min 后获得均匀的涂液。涂刷后的试样,在 180 °C 烘烤 20 min 制备漆膜。

1.2 测试方法

涂层的厚度采用 PHYNIX FN2.2 磁性测厚仪测试,制备的环氧铝粉涂层和 FEVE 氟碳涂层的厚度为 25±2 μm。

电化学阻抗谱测试采用 PARSTAT2273 电化学工作站进行测量,测量时,考虑到有机涂层的阻抗较高,为提高测量的信噪比,施加的激励信号电位振幅取 20 mV。测量频率范围为 10⁵~10⁻² Hz。电解池均采用经典的三电极体系,工作电极有效测试面积约为 1 cm²,饱和甘汞电极作为参比电极,辅助电极为铂铌丝。测试介质为青岛天然海水,在室温条件下进行测试。

采用荷兰 Philips 公司生产的 XL-30 型扫描电镜(SEM),观察分析涂层的表面形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 两种涂层自腐蚀电位随时间的变化

图1为环氧树脂涂层和氟碳涂层在天然海

水介质中自腐蚀电位随时间的变化曲线。从中可以看出,氟碳涂层和环氧铝粉涂层的自腐蚀电位在浸泡周期内,始终都比 Q235 钢基体的电位(-0.70 V)正,表明两种涂层都能起到屏蔽腐蚀介质渗入来保护基体的作用。在浸泡初期,环氧铝粉涂层的自腐蚀电位先正移,后逐渐负移,可能是电解质渗入涂层,铝粉的活化生成钝化膜所致。在浸泡后期,环氧铝粉涂层的电位随浸泡时间的延长趋于平稳,涂层处于一个相对稳定的状态,而氟碳涂层中的自腐蚀电位随着浸泡时间的延长逐渐负移,但其电位一直较正。

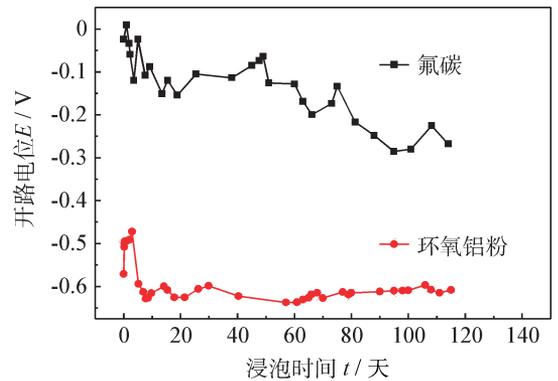


图1 环氧树脂涂层和氟碳涂层在海水中的腐蚀电位-时间关系曲线

Fig. 1 Relationship between open-circuit potential and immersion time of epoxy aluminum and fluorocarbon coating on carbon steel in seawater

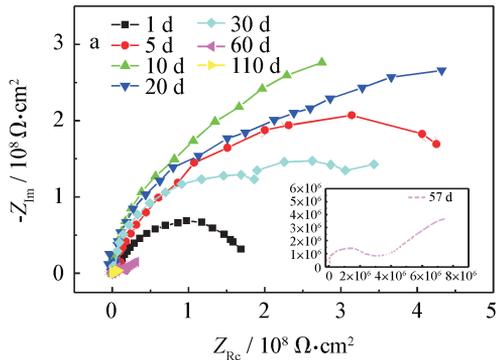
2.2 两种有机涂层的电化学阻抗谱分析

文献报道^[17],当体系中涂层电阻(或称涂层孔隙电阻)保持在 10⁸~10⁹ Ω·cm² 时金属有机涂层体系具有很好的防腐蚀性性能,涂层电阻低于 10⁷ Ω·cm² 则表明体系的防腐蚀能力已下降,当涂层电阻降低到 10⁶ Ω·cm² 时说明涂层对水等粒子的阻挡能力已经很低,在涂层/金属界面有可能发生电化学腐蚀反应。

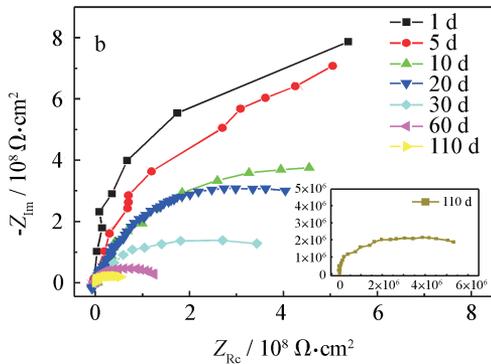
图2为两种涂层在不同浸泡时间的 EIS 谱图。由图2中氟碳涂层的 Nyquist 图及 Bode 图可知,涂层在浸泡前 110 天,EIS 曲线均为阻抗较高的单容抗弧,并且随着涂层在海水中浸泡时间的不断延长,容抗弧半径逐渐减小,这说明涂层的防护性能逐渐降低,但浸泡到 110 天其阻抗值仍高于 10⁸ Ω·cm²,此时水虽通过涂层微孔向涂层内部渗透,但未到涂层基体界面,为典型的涂

层渗水阶段的电化学阻抗谱响应。表明整个实验周期内氟碳涂层对基体有良好的保护。这得益于三氟氯乙烯-乙烯基酯氟碳树脂整齐的微观结构和低渗水性。此浸泡阶段的电化学阻抗谱可用图3所示的等效电路来描述。其中 R_s 为溶液电阻, Q_c 为涂层电容, R_c 为涂层电阻。

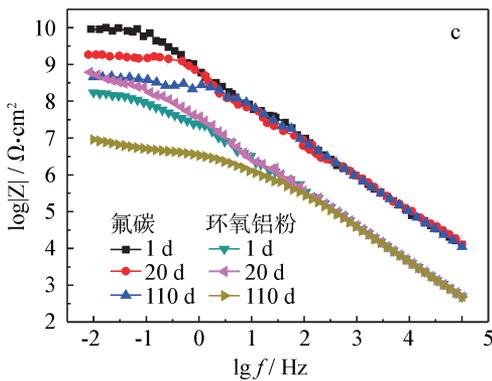
由图2中环氧铝粉的阻抗谱图可知,在浸泡初期,其Nyquist图表现为单容抗弧,也可以用



(a) 环氧树脂涂层的Nyquist图



(b) 氟碳涂层的Nyquist图



(c) 两种涂层的Bode图

图2 环氧树脂涂层和氟碳涂层在不同浸泡时间的EIS谱图

Fig. 2 EIS plots of epoxy aluminum and fluorocarbon coating on carbon steel for different immersion time

图3所示的等效电路来描述。从Bode图上可知,在浸泡前期,阻抗呈增大趋势,模值由 10^8 增加到 10^9 。可能是因为环氧铝粉涂层中,部分铝粉的腐蚀导致。在介质渗入过程中,基体表面生成铝的钝化膜,覆盖了电化学反应活性区,阻碍了涂层表面与外界电解液的物质交换。在第11天后,由于钝化膜不稳定,易受Cl⁻侵蚀,涂层腐蚀加剧,阻抗值基本呈下降趋势。

随着浸泡时间的延长,浸泡57天后,阻抗谱上出现两个弧。表明腐蚀介质通过涂层已经渗透到涂层/金属界面,在界面处建立腐蚀微电池,阻抗谱表现为两个时间常数。此时涂层/金属体系在海水中的等效电路如下图4所示。 Q_{dl} 为双电层电容, R_t 为电荷转移电阻。电容 C_c 反应了涂层渗水率的大小,其值越小,则渗水率越低,渗水率越低,则耐腐蚀性越好,因此通过比较 C_c 的大小,可以判断涂层的耐腐蚀性能^[18]。

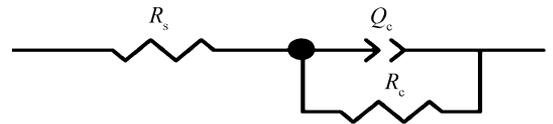


图3 环氧铝粉涂层浸泡初期的等效电路图

Fig. 3 The equivalent electrical circuit of epoxy aluminum coating in the initial immersion time

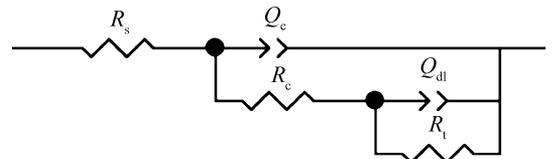


图4 环氧铝粉涂层在浸泡中期的等效电路图

Fig. 4 The equivalent electrical circuit of epoxy aluminum coating in the middle immersion time

如图5所示,根据等效电路对阻抗试验数据进行拟合,得出两种涂层电容随浸泡时间的变化规律。两种有机涂层在浸泡过程中涂层电容变化规律基本一致。浸泡初期,涂层电容增加较明显,这是由于电解质溶液中的离子在涂层内渗透和扩散,导致了载流子数量的增加。随着时间的进行,涂层吸水饱和,涂层电容基本维持在一个数值附近。氟碳涂层电容基本维持在 $1.6 \times 10^{-10} \sim 1.8 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,而环氧铝粉涂层电容基本维持在 $3.6 \times 10^{-9} \sim 3.8 \times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,约为氟碳涂层 C_c 的20多倍。这表明和环氧铝粉涂层

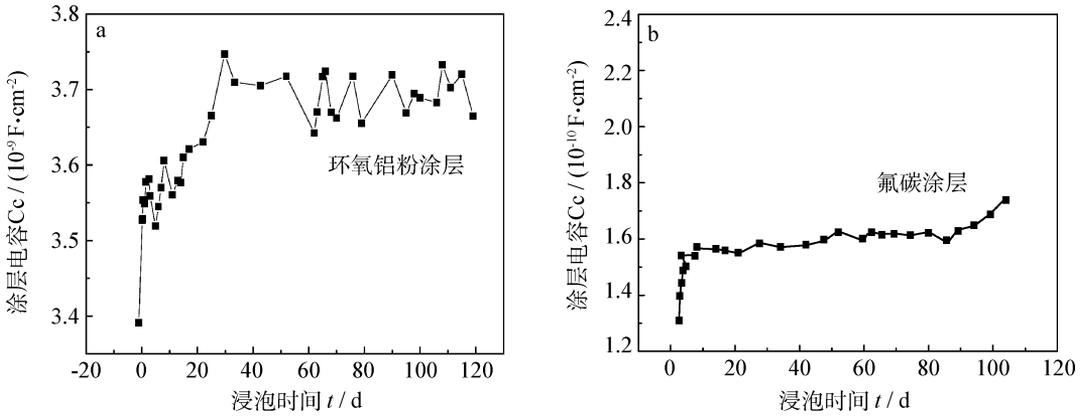


图 5 涂层电容-时间关系曲线

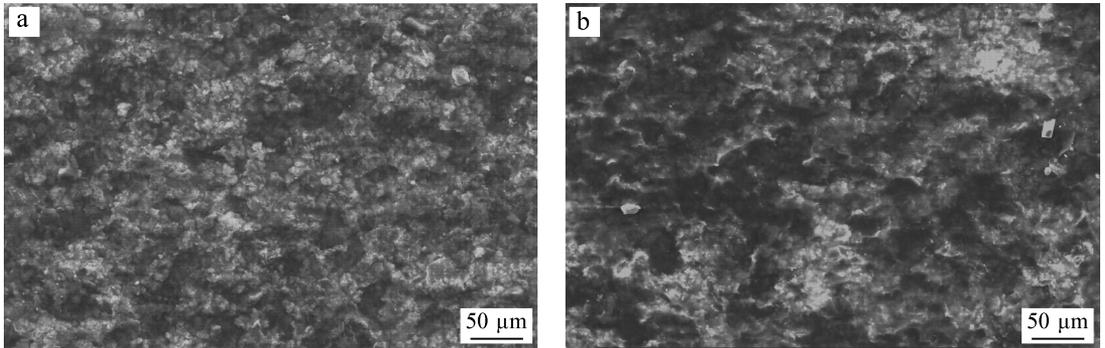
Fig. 5 Relationship between coating capacitance and immersion time

相比,氟碳涂层有更低的渗水率,对腐蚀介质的屏蔽效应及耐海水腐蚀性更好。

2.3 两种有机涂层腐蚀前后微观形貌分析

图 6、图 7 分别为浸泡前后环氧铝粉涂层与

氟碳涂层的 SEM 图。图中可以看出,氟碳涂层比环氧铝粉致密性更好。由图 6 中环氧铝的表面形貌可看出,经海水浸泡 110 天后,涂层表面粗糙度显著增加。这是因为涂层中的填料铝粉

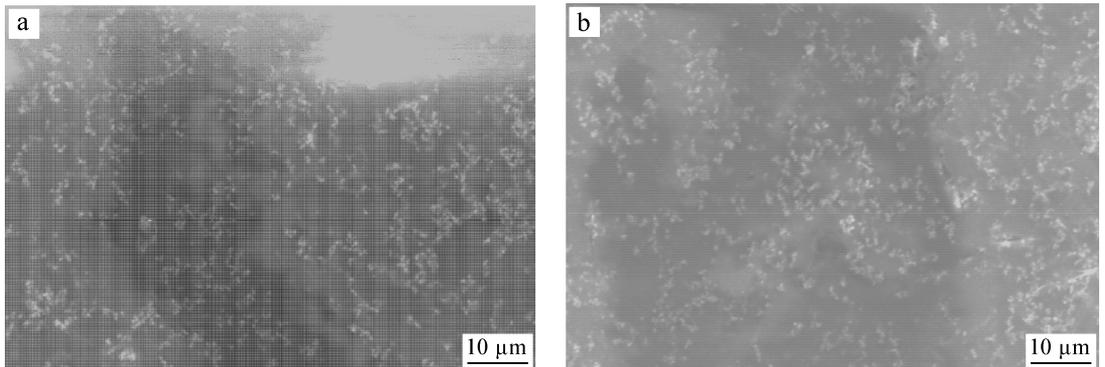


(a) 浸泡前

(b) 浸泡110天后

图 6 环氧铝粉涂层浸泡前后的表面形貌 (SEM 图)

Fig. 6 Surface morphology of epoxy aluminum coating before and after immersion (SEM)



(a) 浸泡前

(b) 浸泡110天后

图 7 氟碳涂层浸泡前后表面形貌 (SEM 图)

Fig. 7 Surface morphology of fluorocarbon coating before and after immersion (SEM)

与腐蚀介质反应生成体积较大的腐蚀产物,而腐蚀介质的渗入及腐蚀产物的生成严重破坏了涂层的交联,使涂层不再致密、连续。而图7中,氟碳涂层浸泡前后形貌变化不大,这说明了氟碳涂层对海水具有良好的屏蔽性。

3 结论

(1) 环氧树脂涂层和氟碳涂层的自腐蚀电位都比钢基体的更正,说明它们都能起到屏蔽作用以保护基体;经SEM表面形貌观察,FEVE氟碳涂层较环氧铝粉涂层有更好的表面致密性,且浸泡110天后的形貌与浸泡前相比几乎没有变化,表现出对海水优良的屏蔽性。

(2) 环氧树脂涂层和氟碳涂层随着浸泡时间的增加,其防护性能都逐渐降低,但FEVE氟碳涂层在浸泡的110天内EIS曲线均为单容抗弧,且浸泡110天时的阻抗值仍高于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,对基体仍有良好的防护性能。

(3) 环氧树脂和氟碳涂层在浸泡初期涂层电容随浸泡时间的延长急剧增大,一段时间后涂层达到吸水饱和;在整个周期内环氧铝粉涂层的C_c基本维持在 $3.6 \times 10^{-9} \sim 3.8 \times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,而FEVE氟碳涂层的C_c基本维持在 $1.6 \times 10^{-10} \sim 1.8 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$,约为环氧铝粉涂层电容的1/20,渗水率更低。

(4) 综上所述,氟碳涂层具有较好的耐蚀性,同时考虑到其具有较低的摩擦因数,因此作为紧固件防护涂层将具有良好的发展和应用前景。

参考文献

- [1] 薛丽莉,许立坤,李庆芬,等.水性环氧铝粉涂层/碳钢体系的腐蚀电化学行为[J].电化学,2007,13(2):171-176.
- [2] 薛丽莉,许立坤,李庆芬,等.紧固件防护涂层的制备及耐蚀性能研究[J].涂料工业,2007,37(7):5-6.
- [3] He Y D, Li D Z, Wang D R, et al. Corrosion resistance of Zn-Al co-cementation coatings on carbon steel[J]. Materials Letters, 2002, 56(4): 554-559.
- [4] 胡裕龙,陈炜然,张晓东,等. 达克罗处理紧固件耐蚀性能研究[J]. 材料开发与应用, 2008, 23(3): 66-69.
- [5] 刘建国,龚高平,严川伟. 聚合物/达克罗复合涂层体系在3.5%NaCl中耐腐蚀性能的电化学研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(2): 89-93.
- [6] 罗静,张祖恒,张栋. 汽车表面达克罗防腐涂层的组织和性能[J]. 铸造技术, 2007, 28(7): 974-976.
- [7] 李国莱,张慰盛,管从胜. 重防腐涂料[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [8] 王俊,李宁,王佳,等. 有机覆膜对热烧结锌铝涂层耐腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(6): 475-480.
- [9] 许君栋,夏范武,王书林. 氟碳树脂在防腐涂料中的应用[J]. 上海涂料, 2008, 46(6): 10-12.
- [10] Kurt A Wood, Christopher Cypcar, Lotfi Hedhli. Predicting the exterior durability of new fluoropolymer coatings[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 104: 63-71.
- [11] Deflorian F, Fedrizzi L, Lentiband D, et al. On the corrosion protection properties of fluoropolymer Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 1993, 22: 39-53.
- [12] Deflorian F, Fedrezzi L, Lqcaspi A, et al. Testing of Corrosion resistant fluoropolymer coatings[J]. Electrochimica acta, 1993, 14(38): 1945-1950.
- [13] 周福根. 氟碳涂料在杭州湾跨海大桥钢结构防腐工程中的应用[J]. 工业涂料专刊, 2009, 12(4): 57-60.
- [14] 李运德,杨振波,黄玖梅. 常温固化氟碳涂料在桥梁领域的应用[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(1): 49-53.
- [15] 李运德,徐永祥,杨振波. 常温固化FEVE氟碳涂料耐酸碱性能和耐溶剂性能研究[J]. 中国涂料, 2009, 24(3): 54-56.
- [16] 杜存山. 氟碳面漆在铁路桥梁上的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(9): 46-48.
- [17] Scantlebury J D, Galic K. The application of AC impedance to study the performance of lacquered aluminium specimens in acetic acid solution[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(3): 201-207.
- [18] Darowicki K. The application of impedance measurements for the determination of the probability of the course of corrosion processes[J]. Corrosion Science, 1997(39): 1087.

作者地址: 山东青岛市崂山区株洲路149-1 266100
中国海洋大学 化学化工学院
Tel: (0532) 6872 5202
E-mail: boyguowenjian@163.com