

自抛光防污涂层中铜离子释放对铝合金基体腐蚀的影响

曹京宜¹, 张寒露¹, 孙东明¹, 唐聿明², 左 禹²

(1. 海军装备技术研究所 海军涂料分析检测中心, 北京 102442; 2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 针对防污涂层中含铜防污剂对铝合金基体的腐蚀影响问题, 采用动电位极化曲线和腐蚀失重的方法, 研究 5083 铝合金在含不同浓度 Cu^{2+} 的 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为, 采用电化学交流阻抗方法研究自抛光防污涂层和不含铜防污剂的丙烯酸树脂基涂层对铝合金的屏蔽性能和腐蚀情况。结果表明, 溶液中的 Cu^{2+} 浓度低于 $70 \mu\text{g/L}$ 时, 对 5083 铝合金的腐蚀速率影响不大, 当 Cu^{2+} 浓度超过此临界值时铝合金的腐蚀会显著加速; 直接涂刷防污涂层的铝合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 4 天就发生腐蚀, 说明涂层中的防污剂 Cu_2O 与 NaCl 溶液反应生成的 Cu^{2+} 向涂层内部渗透对铝合金基体的腐蚀有负面影响。

关键词: 防污涂层; 氧化亚铜; 5083 铝合金; 腐蚀

中图分类号: TG174.44; TG113.23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)05-0111-05

Influence of Copper Release from Antifouling Coating on Corrosion of Aluminum Alloy Substrate

CAO Jing-yi¹, ZHANG Han-lu¹, SUN Dong-ming¹, TANG Yu-ming², ZUO Yu²

(1. Naval Coatings Analysis and Test Center, Naval Equipment Research Institute, Beijing 102442; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: To understand the influence of copper-based antifouling agent in antifouling paint on Al alloy substrate, the potentiodynamic polarization curve and weight loss tests were used to study the electrochemical corrosion behaviour of 5083 Al alloy in 3.5% NaCl solution with different contents of Cu^{2+} . Electrochemical impedance spectroscopy method was performed to investigate the coating shielding properties of copper-based self-polishing antifouling paint and acrylic resin base paint without antifouling agent on Al alloy substrate and the corrosion of substrate. The results show that when the content of Cu^{2+} is lower than $70 \mu\text{g/L}$, there is slight effect on the corrosion rate of 5083 Al alloy, while above $70 \mu\text{g/L}$, strong acceleration of corrosion of Al alloy takes place. When the antifouling paint is coated directly on Al alloy, the substrate suffers corrosion after immersed in 3.5% NaCl solution for four days, demonstrating that the penetration of Cu^{2+} into the paint, which is produced through the reaction between pigment Cu_2O in antifouling paint and NaCl solution, has a negative effect on the corrosion of 5083 Al alloy substrate.

Keywords: antifouling coating; cuprous oxide; 5083 aluminum alloy; corrosion

0 引 言

涂覆防污涂层是解决海生物在船壳表面附着问题的最有效方法, 应用广泛且比较经济。目

前使用的具有化学活性的防污涂料很多是以氧化亚铜作为填料^[2]。防污涂层中的氧化亚铜会与海水反应生成 Cu^{2+} 释放到海洋中, 虽然铜在生

收稿日期: 2015-06-04; 修回日期: 2015-08-07

通讯作者: 曹京宜(1972—), 女(汉), 高级工程师, 博士; 研究方向: 涂料研制与检测评估; Tel: (010) 6697 5470; E-mail: caojy_22@163.com

网络出版日期: 2015-09-09 15:31; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150909.1531.032.html>

引文格式: 曹京宜, 张寒露, 孙东明, 等. 自抛光防污涂层中铜离子释放对铝合金基体腐蚀的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 111-115. Cao J Y, Zhang H L, Sun D M, et al. Influence of copper release from antifouling coating on corrosion of aluminum alloy substrate [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(5): 111-115.

物体内沉积的可能性很小,但对海洋生物及海洋环境会造成严重破坏^[2-5]。Khedr 等的研究指出,水性溶液中 Cu^{2+} 浓度较低时,对铝金属具有缓蚀作用,但当浓度超过某临界值后,会大大促进铝的腐蚀,因此,如果涂层发生破损或者隔绝能力下降, Cu^{2+} 对基体铝合金的影响可能更加严重^[2-3]。

前人针对自抛光防污涂层中 Cu^{2+} 的渗出以及对海洋环境的影响做了大量研究^[6],关于涂层中渗出的 Cu^{2+} 对船体腐蚀尤其是铝合金船体的腐蚀情况的研究相对较少。课题组前期已经对以氧化亚铜为防污剂的自抛光防污涂层在模拟海水浸泡过程中铜离子的释放及其在防腐/防污涂层体系中的分布规律进行了研究^[7],文中在此基础上,研究和分析涂层中的氧化亚铜防污剂对 5083 铝合金基体腐蚀行为的影响。

1 材料与方法

1.1 材料及试样制备

材料为 5083 铝合金板,规格 $12\text{ cm}\times 5\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$,化学成分见表 1。

表 1 5083 铝合金板的化学成分

Table 1 Chemical composition of the 5083 aluminum alloy plate					
(w/%)					
Element	Mg	Si	Cu	Zn	Mn
Content	4.0-4.9	≤4.0	≤0.1	≤0.25	0.4-1.0

Element	Ti	Cr	Fe	Al
Content	≤1.0	0.05-0.25	0-0.4	Bal.

先用 120 号干砂纸打磨铝合金板,然后用酒精擦拭干净,待用。

997 长效防污漆由丙烯酸树脂为基料,以氧化亚铜为防污剂,由上海海悦涂料有限公司生产。制备表面直接涂刷防污涂层的铝合金试样,以及涂刷不含氧化亚铜颜料的丙烯酸树脂基涂料的铝合金试样,涂层干膜厚度 $120\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.2 测试方法

对浸泡于含不同浓度 Cu^{2+} (以 CuSO_4 的形式引入)的 3.5% NaCl 溶液中的铝合金裸试样进行动电位极化曲线测试,采用 CS300 电化学工作站(武汉 Corrtest 公司),扫描速率为 1 mV/s 。

试样为工作电极,暴露面积为 1 cm^2 ,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。

将涂层/铝合金试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡,定期进行交流阻抗测试。仪器为 PARSTAT 2273 电化学工作站(普林斯顿公司),频率范围为 $10\text{ mHz}\sim 100\text{ kHz}$,振幅为 10 mV 。试样的暴露面积为 10 cm^2 。在开路电位下进行。测试温度为室温。

2 结果与讨论

2.1 溶液中的 Cu^{2+} 含量对 5083 铝合金耐蚀性能的影响

配制含不同浓度 Cu^{2+} ($0\sim 150\text{ }\mu\text{g/L}$) 的 3.5% NaCl 溶液,测试 5083 铝合金在溶液中的极化曲线,如图 1 所示。当溶液中不含 Cu^{2+} 或 Cu^{2+} 浓度较低时,铝合金能够在一定的电位范围内保持钝化, Cu^{2+} 浓度增加,钝化区间变短,当 Cu^{2+} 浓度超过 $120\text{ }\mu\text{g/L}$ 后,曲线上的钝化区消失,铝合金发生活化腐蚀。根据极化曲线得到铝合金的自腐蚀电位 E_{corr} 与点蚀电位 E_b 。图 2 为 E_{corr} 与 E_b 随着溶液中 Cu^{2+} 浓度的变化曲线,可以看出,加入 Cu^{2+} 后点蚀电位 E_b 随着 Cu^{2+} 浓度的增加逐渐负移,但变化不大。而腐蚀电位 E_{corr} 则向正方向移动,在 Cu^{2+} 浓度小于 $70\text{ }\mu\text{g/L}$ 的范围内, E_{corr} 变化相对不大,当浓度超过 $70\text{ }\mu\text{g/L}$ 后, E_{corr} 显著上升。 E_{corr} 和 E_b 的差值,总体上随着溶液中 Cu^{2+} 含量的增加逐渐接近,说明铝合金的钝性减弱,溶液的侵蚀性增强^[8]。

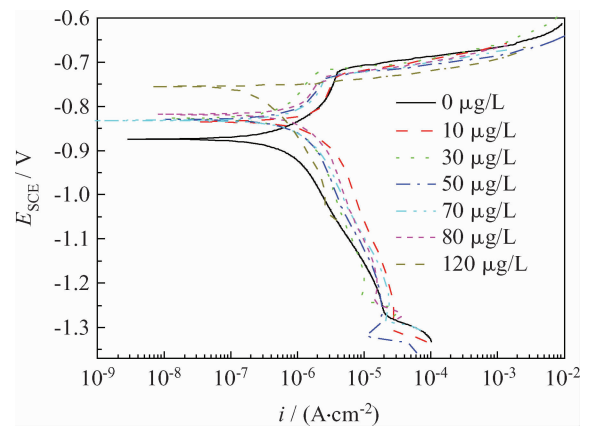


图 1 5083 铝合金在不同浓度 Cu^{2+} 的 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of the 5083 Al alloy in 3.5% NaCl solution with different contents of Cu^{2+}

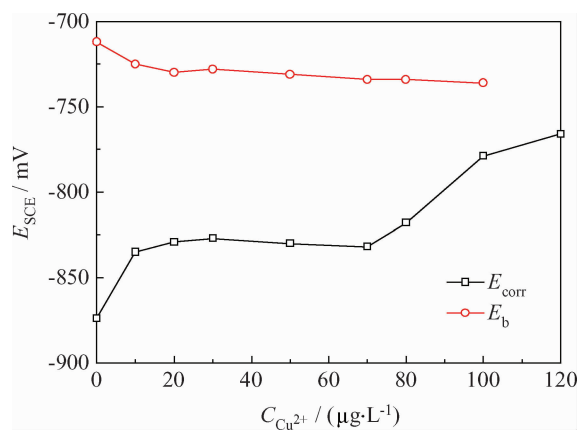


图 2 5053 铝合金的自腐蚀电位 E_{corr} 与点蚀电位 E_b 随 3.5% NaCl 溶液中 Cu^{2+} 含量的变化
Fig. 2 Variation of E_{corr} and E_b of the 5083 Al alloy with Cu^{2+} content in 3.5% NaCl solution

铝合金表面的钝化膜并不是完全均一的,膜中有许多微观缺陷,如空位、孔隙等,也有不少夹杂以及第二相粒子等宏观缺陷^[9]。 Cu^{2+} 优先在这些缺陷处沉积,相对于铝基体来说为阴极,因此在铝合金表面形成 Al-Cu 电偶对,会造成铝合金发生小孔腐蚀。同时,带正电的 Cu^{2+} 在缺陷处沉积后可促使试样的腐蚀电位向正方向移动,随溶液中的 Cu^{2+} 含量增加,更多的铜在铝表面沉积,腐蚀电位正移。

将 5083 铝合金在含不同浓度 Cu^{2+} 的 3.5% NaCl 溶液中浸泡 21 d,用金相显微镜观察试样表面的腐蚀形貌(图 3),用化学清洗的方法除去腐蚀产物后清洗晾干称重,根据式(1)计算铝合金的均匀腐蚀速率,结果见图 4。

$$VL = 8.76[(W_0 - W_i)/S \cdot t]/\rho \quad (1)$$

式中,VL 为试样的腐蚀速率,mm/a; W_0 为试样的初始质量,g; W_i 为试样去除表面腐蚀产物后的质量,g; S 为试样表面积, m^2 ; t 为试样浸泡时间,h; ρ 为试样的密度,取 2.66 g/cm^3 。

由图 3 发现,当 Cu^{2+} 浓度低于 $70 \mu g/L$ 时,铝合金表面的腐蚀较轻微,腐蚀面积和小孔密度均相差不大;当 Cu^{2+} 浓度超过 $70 \mu g/L$ 后,腐蚀面积明显增大,腐蚀小孔也显著增多, Cu^{2+} 浓度再增大,试样表面出现大面积的腐蚀深孔。图 4 中, Cu^{2+} 浓度低于 $70 \mu g/L$ 时,铝合金的腐蚀速率小于 0.01 mm/a ;超过 $70 \mu g/L$ 后,腐蚀速率显著增大。与极化曲线测试的结果一致。说明溶液中 Cu^{2+} 浓度超过临界值后铝合金表面发生失钝而遭受较严重腐蚀。这与 Khedr 等的报告一致,即重金属离子在超过某一浓度最小值后才会加速铝合金的腐蚀^[2]。以上结果说明 3.5% NaCl 溶液中 Cu^{2+} 浓度为 $70 \mu g/L$ 时可明显加速 5083 铝合金的腐蚀。

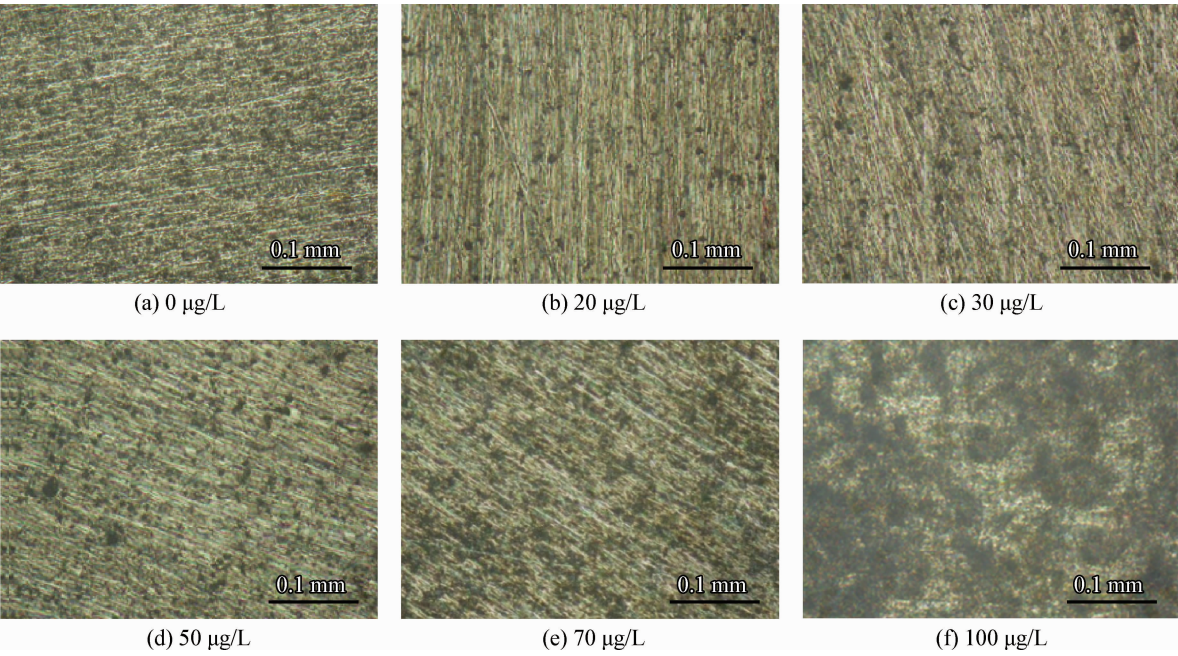


图 3 5083 铝合金在含不同浓度 Cu^{2+} 的 3.5% NaCl 溶液中浸泡 21 d 的金相照片
Fig. 3 Metallographic images of the 5083 Al alloy immersed in 3.5% NaCl solution for 21 d with different contents of Cu^{2+}

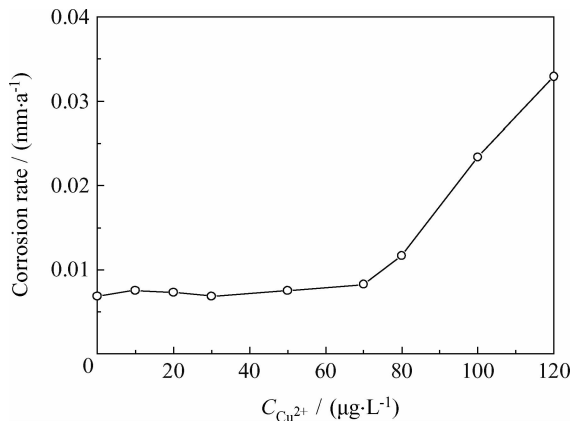


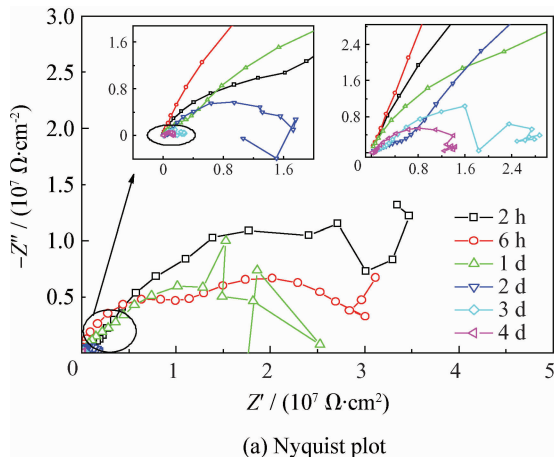
图4 5083 铝合金在 3.5 % NaCl 溶液中的均匀腐蚀速率随 Cu^{2+} 含量的变化

Fig. 4 Changes of the corrosion rate of 5083 Al alloy in 3.5% NaCl solution with different contents of Cu^{2+}

2.2 防污涂层中的 Cu^{2+} 对 5083 铝合金耐蚀性能的影响

前期的研究结果表明^[7],以 Cu_2O 为填料的自抛光防污涂层(997 长效防污漆)在浸泡过程中,伴随着丙烯酸树脂的水解, Cu_2O 颜料与海水反应分解生成 Cu^{2+} 释放到海水中。同时, Cu^{2+} 也会向涂层内部渗透,逐渐进入中间漆和防腐底漆中,浸泡时间延长,200 d 时底漆中的铜质量分数由零增加至 3.84%。

为了研究防污涂层中的铜对铝合金基体腐蚀情况的影响,制备了表面直接涂刷 997 长效防污涂层的铝合金试样,和涂刷不含氧化亚铜颜料的丙烯酸树脂基涂料的铝合金试样。图 5 和图 6 分别为两种试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 谱图测试结果。图 5 显示,浸泡 2 h 时,Bode



图中 0.01 Hz 频率下的阻抗模值($|Z|_{0.01Hz}$)为 $4 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$,Nyquist 图中容抗弧也不为标准的半圆,说明电解质的渗入造成涂层的屏蔽性能下降^[10]。浸泡 6 h 后,Nyquist 图低频段开始出现一个新的圆弧,表明涂层已经吸水饱和,腐蚀介质已经渗入到涂层与基体之间的界面,基体与溶液接触并发生电化学反应^[11]。浸泡 2 d 后,阻抗显著下降,Nyquist 图低频段容抗弧向 X 轴弯曲,Bode 图中阻抗 $|Z|_{0.01Hz}$ 降至接近 $10^6 \Omega \cdot cm^2$,说明此时涂层的防护性能已经很差,基体可能发生大面积腐蚀^[12]。

图 6 中,涂层浸泡 4 d,Nyquist 图仍表现为一个容抗弧半径很大的四分之一半圆,Bode 图中阻抗值 $|Z|_{0.01 Hz}$ 超过 $10^{10} \Omega \cdot cm^2$ 。这表明不含防污剂的丙烯酸基涂层具有很好的屏蔽作用。随着浸泡时间的延长,电解质溶液逐渐渗入,阻抗逐渐下降。43 d 时,Nyquist 图表现出两个明显的容抗弧,Bode 图低频段出现一个明显的平台,表明基体可能有腐蚀发生,但 $|Z|_{0.01 Hz}$ 仍在 $10^8 \Omega \cdot cm^2$ 以上,说明此时涂层对基体仍有一定的保护作用。与图 5 比较可见,防污涂层中的含铜防污剂如果接触铝合金基体,会显著促进基体的腐蚀。

综合以上试验结果和前期研究结果^[7]说明,防污涂层中的 Cu_2O 与海水反应生成的 Cu^{2+} 向涂层内部渗透后,与基体 5083 铝合金接触,对铝合金的腐蚀起到明显的促进作用。因此,对于铝合金基体,如果防污涂层中含有 Cu_2O ,在涂层体系的设计上必须考虑采用抗铜离子渗透能力较强的内防腐涂层。

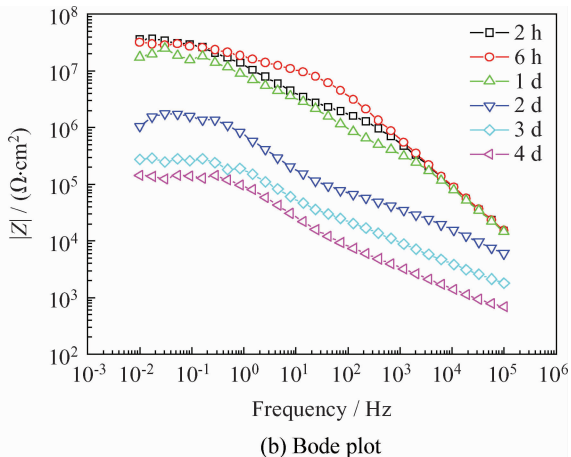


图5 防污涂层/铝合金试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的阻抗图谱

Fig. 5 EIS plots of the antifouling coated 5083 Al alloy sample immersed in 3.5% NaCl solution

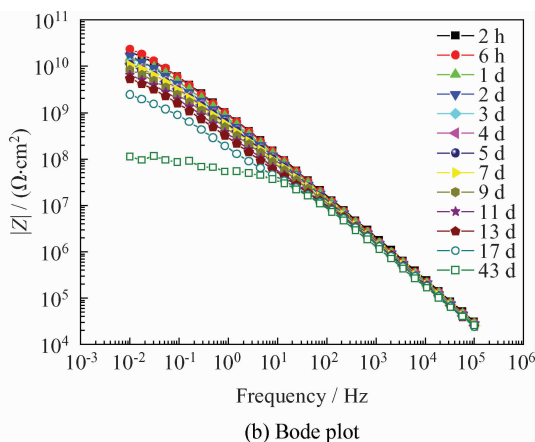
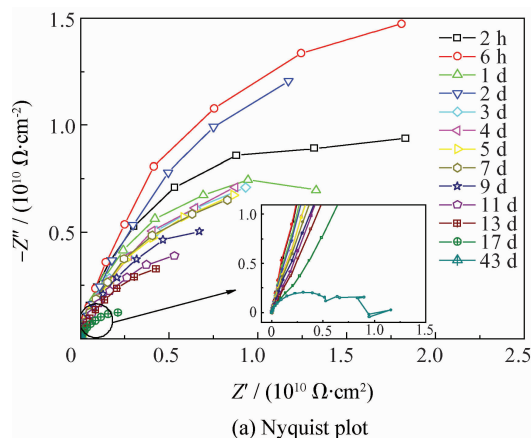


图6 丙烯酸树脂/铝合金试样在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间的阻抗图谱

Fig. 6 EIS plots of the acrylic resin coated 5083 Al alloy sample immersed in 3.5% NaCl solution

3 结论

(1) 在3.5% NaCl溶液中含有 Cu^{2+} 会促进5083铝合金的腐蚀。 Cu^{2+} 浓度小于 $70\text{ }\mu\text{g/L}$ 时对腐蚀速率影响不大,当浓度超过 $70\text{ }\mu\text{g/L}$ 后会显著加速铝合金的腐蚀。

(2) 表面只刷防污涂层的铝合金在3.5% NaCl溶液中很快发生腐蚀,涂刷不含氧化亚铜的丙烯酸树脂基涂料的铝合金较长时间后才发生腐蚀。防污涂层中的 Cu^{2+} 可以向涂层内部渗透,可加速铝合金基体的腐蚀,因此,在涂层体系的设计上须考虑采用抗铜离子渗透能力较强的内防腐涂层。

参考文献

- [1] Almeida E, Diamantino T C, Sousa O. Marine paints: the particular case of antifouling paints [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(1): 2-20.
- [2] Khedr M G, Lashien A M. The role of metal cations in the corrosion and corrosion inhibition of aluminium in aqueous solutions [J]. Corrosion Science, 1992, 33(1): 137-151.
- [3] 曹京宜, 张寒露, 程文华, 等. 采用电化学测试方法评价防污涂层对铝合金耐蚀性能的影响 [J]. 材料开发与应用, 2008, 23(3): 1-6.
- [4] Cao J Y, Zhang H L, Cheng W H, et al. An evaluation on effect of antifouling paint on corrosion resistance of aluminium alloy by electrochemistry test [J]. Development and Application of Materials, 2008, 23(3): 1-6 (in Chinese).
- [4] Voulvoulis N, Scrimshaw M D, Lester J N. Alternative antifouling biocides [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1999, 13(3): 135-143.
- [5] 徐经委, 于良民, 李霞, 等. 自抛光防污涂层及评价技术

的发展 [J]. 涂料工业, 2011, 41(12): 62-66.

Xu J W, Yu L M, Li X, et al. Development of self-polishing antifouling coating and evaluation approaches [J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(12): 62-66 (in Chinese).

- [6] Valkirs A O, Seligman P F, Haslbeck E, et al. Measurement of copper release rates from antifouling coating under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies [J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(6): 763-779.
- [7] 孙洁, 曹京宜, 唐聿明, 等. 含氧化亚铜的防污涂层中铜离子的释放及其在涂层体系中的分布 [J]. 涂料工业, 2014, 44(8): 19-23.
- [7] Sun J, Cao J Y, Tang Y M, et al. Study on copper release and distribution in aluminium alloy/anticorrosive primer/intermediate coating/antifouling coating system [J]. Paint & Coatings Industry, 2014, 44(8): 19-23 (in Chinese).
- [8] Lopez-Garrity O, Frankel G S. Corrosion inhibition of AA2024-T3 by sodium molybdate [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(3): C95-C106.
- [9] Ezuber H, El-Houd A, El-Shawesh F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater [J]. Materials & Design, 2008, 29(4): 801-805.
- [10] Lu X Y, Zuo Y, Zhao X H, et al. The influence of aluminium tri-polyphosphate on the protective behavior of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy [J]. Electrochimica Acta, 2013, 93: 53-64.
- [11] Bressy C, Hugues C, Margaillan A. Characterization of chemically active antifouling paints using electrochemical impedance spectrometry and erosion tests [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(1): 89-97.
- [12] Scully J R, Hensley S T. Lifetime prediction for organic coatings on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods [J]. Corrosion, 1994, 50(9): 705-716.