

电化学方法研究环氧涂层/基体在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为*

何 杰¹, 阎 瑞², 马世宁²

(1. 哈尔滨工程大学 哈尔滨 150001; 2. 全军装备维修表面工程研究中心, 北京 100072)

摘 要: 采用电化学方法研究了两种常用涂层—环氧沥青涂层和环氧铝粉涂层在 3.5 %NaCl 溶液中的腐蚀行为。腐蚀电位-时间结果表明, 两种涂层的自腐蚀电位都比基体的更正, 都能起到屏蔽作用保护基体, 浸泡中电位向负方向移动说明活化腐蚀过程在继续。电化学阻抗结果表明, 腐蚀介质能够较快的渗入涂层到达界面, 使涂层的屏蔽作用降低, 生成的腐蚀产物可在一定程度上抑制腐蚀的发展。并提出了两种涂层的等效电路模型, 对阻抗结果进行了拟合。表明在浸泡初期涂层电阻随浸泡时间延长迅速降低, 随后趋于稳定。指出电化学方法能获得与涂层性能有关的定量数据, 非常适合于研究涂层/基体的性能。

关键词: 环氧沥青; 环氧铝粉; 自腐蚀电位; 电化学阻抗谱; 腐蚀行为

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)02-0047-04

Study on Corrosion Behaviors of Epoxy Coatings/Substrate Immersed in 3.5 % NaCl Solution by Electrochemical Methods

HE Jie¹, YAN Rui², MA Shi-ning²

(1. Vessel technical guarantee department of navy equipment department, Beijing 100072; 2. Surface engineering research center for equipment maintenance, Beijing 100072)

Abstract: Corrosion behaviors of two kinds of common used coatings—bituminous epoxy coating and epoxy aluminum coating immersed in 3.5 %NaCl solution were studied by means of electrochemical methods. It shows from the corrosion potential with immersion time that the free corrosion potentials of these coatings are more positive than that of Q235 steel substrate, indicating they both can protect steel from corrosion through shielding role. Increasingly active potentials indicate corrosion is on in the course of immersion. EIS shows that corrosion species can reach the coating and substrate interface quickly, causing the decrease of shielding role and to a certain degree corrosion products can inhibit the propagation of corrosion. The equivalent circuit models of these coatings during the course of immersion were put forward, and EIS results were fitted. Quantitative data concerning about coatings properties were obtained by electrochemical methods, which is very suitable to research the performance of organic coatings/substrate system.

Key words: bituminous epoxy coating; epoxy aluminum coating; free corrosion potential; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); corrosion behavior

0 引 言

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, 对水和其它溶剂有良好的耐蚀性和抗渗透性, 能同各种中^[1]。

涂层最佳评价方法是使用环境的现场暴露试验, 填料和助剂良好地混溶广泛应用于防腐涂料

验, 但周期长、耗资大, 可控性差。加速试验的方法仅能提供一些定性结果而难于了解金属界面的腐蚀机理, 并且与使用环境现场暴露试验的相关性和加速性较差^[2]。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^[3~5]。利用自腐蚀电位、涂层阻抗等电化学腐蚀参数随时间的变化趋势来定性地考核涂层的防腐蚀性能^[6,7]。

因此, 文中以常用的环氧沥青涂层及环氧铝粉涂层作为研究对象, 用电化学方法考察他们在 3.5

收稿日期: 2006-03-01; 修回日期: 2006-03-17

基金项目: “十五”维修预研项目(项目编号: 略)

作者简介: 何杰(1965-), 男(汉), 辽宁沈阳人, 博士生。

% NaCl 溶液中的失效行为。

1 材料及试验方法

1.1 试验材料

环氧沥青和环氧铝粉涂料均由 A、B 两组分组成。基材为普通 Q235 钢，表面喷砂处理。施工时，将两组分按一定重量比均匀混合，刷涂在基底上，尽可能使涂层厚度均匀一致。涂层在 20 °C、相对湿度 30 % 条件下充分干燥，厚度分别为： $90 \pm \mu\text{m}$ ， $70 \pm \mu\text{m}$ 。

1.2 试验方法

1.2.1 腐蚀电位-时间法

利用腐蚀电位随时间的变化趋势可以定性地评价涂层防腐蚀性能的好坏。测试仪器为数字式电压表，最大量程为 2 V，精确度为 $\pm 0.001 \text{ V}$ 。腐蚀介质模拟天然海水的盐度为 3.5 % NaCl 溶液，一次蒸馏水配制，试剂为分析纯。将试样非测试面用 AB 胶绝缘密封，涂有涂层的试样为工作电极，参比电极选用饱和甘汞电极 (SCE)。

1.2.2 交流阻抗谱法

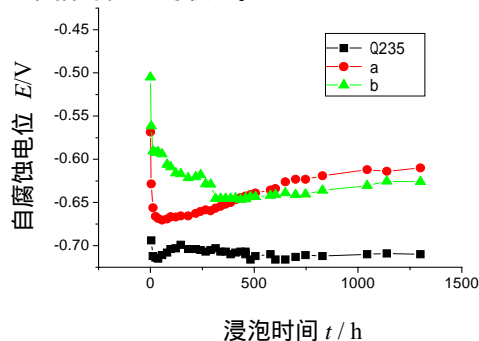
电化学阻抗谱测试采用 EG&G M388 电化学阻抗测试系统，配合 M273 恒电位仪和 5208 锁相放大器，在开路电位下进行，频率范围为 $10^5 \sim 10^{-3} \text{ Hz}$ ，高频部分交流正弦波振幅为 5 mV，低频部分正弦波振幅为 10 mV，电化学阻抗谱拟合采用 EQUIVCRT 阻抗分析软件处理。电解池采用三电极体系，涂有涂层的试样为工作电极，有效面积约为 30 cm^2 ，参比电极选用饱和甘汞电极，辅助电极为大面积铂电极。通过测定不同浸泡时间涂层的阻抗谱，来阐明涂层的失效机理。

2 试验结果及讨论

2.1 涂层腐蚀电位-时间分析

图 1 示出了 2 种涂层及 Q235 钢基体在 3.5 % NaCl 介质中自腐蚀电位随时间的变化曲线。可以看出，2 种涂层的自腐蚀电位在浸泡初期变化较快，后期则比较平稳，而且，始终都比 Q235 钢基体的电位更正，表明这些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，2 种涂层的自腐蚀电位迅速负移，表明电解质比较容易渗入涂层，活化腐蚀过程在继续。其中铝粉涂层在最初的腐蚀电位比沥青涂层更正，这是由于片状的铝粉起

到迷宫效应，抑制了离子的渗透。在浸泡后期，2 种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。



a - 环氧沥青涂层 b - 环氧铝粉涂层

图 1 涂层与基体在 3.5 % NaCl 溶液中的腐蚀电位-时间关系曲线

Fig.1 Relationship between potential and immersion time of coatings and substrate in 3.5 % NaCl solution

2.2 涂层阻抗谱分析

2.2.1 环氧沥青涂层的电化学阻抗谱分析

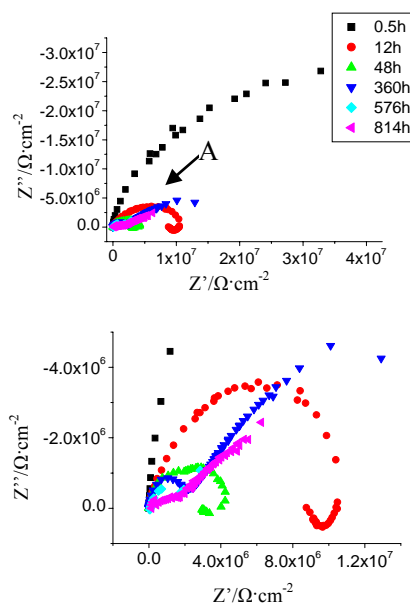


图 2 环氧沥青涂层在 3.5 % NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗谱图 (下图为 A 局部放大)

Fig.2 EIS of bituminous epoxy coating during immersion in 3.5 % NaCl solution

图 2 是环氧沥青涂层在 3.5 % NaCl 溶液中不同浸泡时间的电化学阻抗谱。可见，涂层在浸泡初期的阻抗谱基本上是一个单容抗弧，仅出现一个时间常数。表明在浸泡初期，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,涂层的电阻比较大,数量级在 10^7 以上。随着浸泡时间的延长,12 h 的阻抗谱上出现了一个容抗弧和一个感抗弧,表明有点蚀发生,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。此时涂层在 3.5 %NaCl 溶液中的等效电路如图 3 所示。涂层 48 h 的阻抗谱上已明显出现两个容抗弧和一个感抗弧,表明腐蚀介质已经渗入到涂层与基体金属的界面,从而引起基体微观的局部腐蚀,涂层的电阻仍在降低。随着进一步的浸泡,感抗弧消失,涂层的阻抗谱表现为两个容抗弧。说明电解质的不断渗入,基体表面生成的腐蚀产物阻塞了微孔,抑制腐蚀反应的进行。但腐蚀产物膜不稳定,腐蚀介质不断渗入涂层,在浸泡后期,涂层的防护效能大大降低。浸泡后期涂层在 3.5 %NaCl 溶液中的等效电路如图 4 所示。

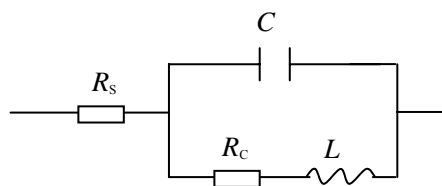


图 3 环氧沥青涂层在 3.5 %NaCl 溶液中浸泡 12 h 的等效电路

Fig.3 Electric equivalent circuit of bituminous epoxy coating at 12 h in 3.5 % NaCl solution

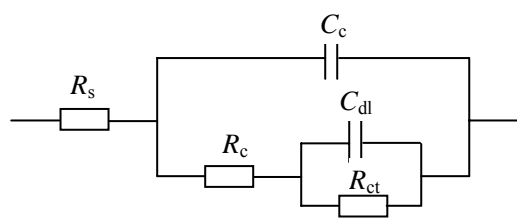


图 4 环氧沥青涂层在 3.5 %NaCl 溶液中浸泡后期的等效电路

Fig.4 Electric equivalent circuit of bituminous epoxy coating during later immersion in 3.5 % NaCl solution

其中 R_s 为电解质溶液电阻, R_c 、 R_{ct} 分别为涂层电阻及对应基体金属的反应电阻, C_c 、 C_{dl} 分别为涂层电容与金属表面的双电层电容, L 为点蚀所产生的电感。

2.2.2 环氧铝粉涂层的阻抗谱

图 5 为环氧铝粉涂层在 3.5 %NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗谱。在浸泡初期,阻抗谱基本上是一个时间常数的单容抗弧,随着浸泡时间的延长,4 h 的阻抗谱上就出现一个高频区的小容抗弧和一个低频区的大容抗弧,而且大容抗弧的半径先降低后又增加。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,基体表面生成腐蚀产物,在一定时间内抑制腐蚀反应的进行,使电阻值升高。但腐蚀产物不稳定,引起基体局部腐蚀的继续发展,造成阻抗值后期又下降。此时,肉眼已能观察到涂层上出现了极少量的锈蚀,面积约为 1 mm^2 ,占涂层面积的 1 % 左右。浸泡初期涂层在 3.5 %NaCl 溶液中的等效电路如图 6 所示,浸泡中、后期涂层在 3.5 %NaCl 溶液中的等效电路如图 4 所示。

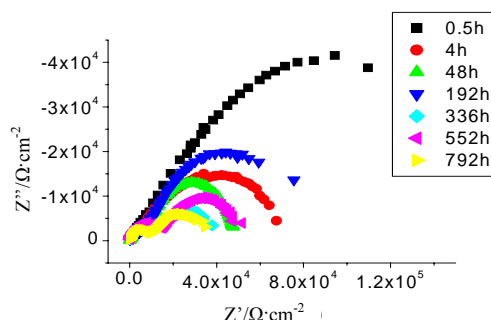


图 5 环氧铝粉涂层在 3.5 %NaCl 溶液中不同浸泡时间的交流阻抗谱图

Fig.5 EIS of epoxy aluminum coating during immersion in 3.5 % NaCl solution

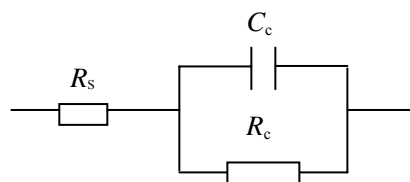
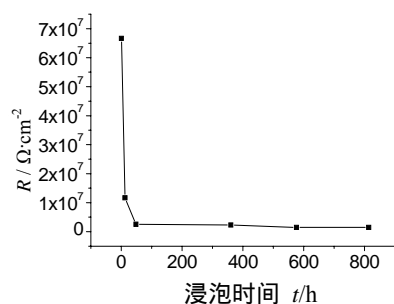


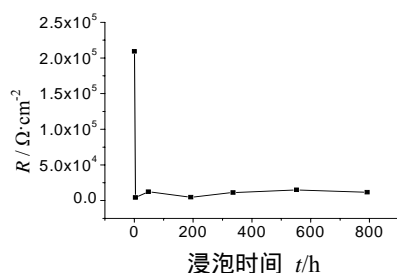
图 6 环氧铝粉涂层在 3.5 %NaCl 溶液中浸泡初期的等效电路

Fig.6 Electric equivalent circuit of epoxy aluminum coating during early immersion in 3.5 % NaCl solution

根据等效电路经阻抗测量系统的拟合程序 EQUIVCRT 对阻抗试验数据进行拟合,得到 2 种涂层电阻值随浸泡时间的变化规律,如图 7 所示。表明在浸泡初期涂层电阻随浸泡时间迅速降低,随后趋于稳定。环氧沥青涂层表现出了更好的防腐性能。



(a) 环氧沥青涂层



(b) 环氧铝粉涂层

图 7 环氧沥青涂层和环氧铝粉涂层电阻值与浸泡时间关系图

Fig.7 Relationship between bituminous epoxy coating (a) and epoxy aluminum coating (b) and immersion time

3 结 论

(1) 腐蚀电位-时间表明两种涂层的自腐蚀电位都比基体的更正, 仅能说明它们都能起到屏蔽作用以保护基体, 浸泡中电位向负方向移动说明活化腐蚀过程在继续。

(2) 电化学阻抗结果表明, 腐蚀介质能够较快的渗入涂层到达界面, 涂层电阻迅速降低, 生成的腐蚀产物可在一定程度上抑制腐蚀的发展。环氧沥青涂层表现出了更好的防腐蚀性能。

(3) 电化学方法可以用来检测涂层/金属体系的老化过程, 能获得与涂层性能有关的精确、定量数据, 非常适合于研究涂层/金属体系的性能。

参考文献:

- [1] 李国莱, 张慰盛, 管丛胜. 重防腐涂料 [J]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] 罗振华, 蔡键平, 张晓云, 等. 耐候性有机涂层加速老化试验研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(3):31-35.
- [3] 杨丽霞, 张三平, 林安, 等. 有机涂层渗水率及金属界面腐蚀的研究进展 [J]. 材料保护, 2001,34(10): 28-30.
- [4] 刘斌, 李瑛, 林海潮, 等. 用EIS研究H₂O在环氧涂层中的传输行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3): 172-175.
- [5] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [6] Amirudin A, Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals [J]. Progress of Organic Coatings, 1995,26:1-28.
- [7] Gray G S, Bernard R A. EIS: electrochemical impedance spectroscopy a tool that can measure remaining life in protective coatings [C]. The Industrial Protective Coatings Conference and Exhibit. Floride, 2003: 209-227.

作者地址: 北京西三环中路 19 号

100841

Tel : (010) 66961323

E-mail: yrqd77@sohu.com(阎瑞)

• 行业信息 •

中国科学技术协会表彰中国科技期刊 100 篇优秀论文

为激励广大科技人员不断创新, 倡导和鼓励高水平的学术论文在国内学术期刊发表, 进一步提高我国学术期刊质量, 促进我国学术交流不断繁荣, 中国科协决定对第三届中国科协期刊优秀学术论文予以表彰。

第三届中国科协期刊优秀学术论文获奖名单 (节录)

序号	主要作者	论文题目	刊载期	刊物名称	主办学会
34	王立忠, 王经涛, 王媛 等 5 人	等径弯曲通道变形制备超细晶低碳钢的热稳定性	2004 - 02	材料热处理学报	中国机械工程学会
35	赵万华, 李涤尘, 卢秉恒	基于有限元的光固化快速成形中零件变形研究	2002 - 05	机械工程学报	中国机械工程学会
36	徐滨士, 刘世参, 李仁涵 等 5 人	废旧机电产品资源化的基本途径及发展前景研究	2004 - 02	中国表面工程	中国机械工程学会
37	王益群, 王海芳, 高英杰 等 4 人	基于神经网络的轧机液压 AGC 系统自适应辨识	2004 - 05	中国机械工程	中国机械工程学会

