

无机富锌/环氧云铁/脂肪族聚氨酯复合涂层失效过程阻抗与吸水性变化的 EIS 研究

何少平,熊金平,唐聿明,左 禹*

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要: 应用电化学交流阻抗谱研究不同厚度的无机富锌/环氧云铁/脂肪族聚氨酯复合涂层体系在 3.5% NaCl 和紫外辐射联合作用下的失效过程. 结果表明,复合涂层的保护性随着该涂层总厚度增大而增大,但是其增加的幅度逐渐减小. 环氧云铁中间漆的屏蔽作用主要体现在服役前期,而在后期则涂层的耐蚀性主要依靠富锌底漆的作用,同样厚度下的富锌底漆对涂层防护性能的提高作用更为明显. 复合涂层体系吸水率的变化呈现“三段式”的特点,涂层越薄,吸水饱和期越短,涂层性能下降越快.

关键词: 复合涂层;失效;EIS;涂层厚度

中图分类号: TG178

文献标识码: A

应用电化学交流阻抗谱(EIS)原位测量涂层电容、涂层电阻、涂层/金属界面双电层电容、反应电阻等以及涂层体系性能乃至与涂层失效过程有关的电化学参数,已成为研究金属/有机涂层体系最主要的方法之一^[1-3]. 涂层厚度对涂层的保护性能有着明显影响,不少学者对此进行了探究. 杨丽霞^[4]等用 EIS 法研究了水和氯离子在丙烯酸聚氨酯、氟碳、醇酸等单涂层中,扩散传输随厚度变化的规律;宋义全^[5]等研究了环氧沥青单涂层厚度对低碳钢腐蚀规律的影响;李玮^[6]等研究了双涂层底漆厚度对涂层防护性能的影响. 但实际应用最多的还是多道的复合涂层,而关于复合涂层研究不同中间涂层的作用以及它们之间的相互关系至今仍然较少.

本文采用 EIS 方法研究了无机富锌底漆、环氧云铁中间漆和脂肪族聚氨酯面漆 3 种涂料配套而成的 7 种不同涂层体系在 3.5% NaCl 溶液和紫外辐射的联合作用下腐蚀失效过程的 EIS 谱特征,探讨了底漆和中间漆在不同阶段的作用.

1 实验方法

试验涂料:8804 无机富锌底漆,701-2 环氧云铁灰厚浆中间漆和 652 脂肪族聚氨酯面漆(石家

庄金鱼涂料公司),金属基材:Q235 低碳钢.

将 Q235 低碳钢加工成 70 mm × 40 mm × 2 mm 的板状试片,经 120#纱布手工打磨至露出金属光泽表面,依次用乙醇、丙酮清洗试样表面,干燥后依次涂刷无机富锌底漆、环氧云铁中间漆、脂肪族聚氨酯面漆,各层涂刷厚度如表 1 所示,其中 1#、2#、3#、4#样品按照同一比例涂刷. 每道涂层干燥 24 h 后再涂刷下一道涂层. 涂刷全部完成后于室温固化一周即成.

将制备好的涂层试样浸泡于 3.5% NaCl 溶液中,同时用波长为 365 nm 的紫外线(1000 W)照射,试样浸没于液面以下 1 cm,紫外灯距离液面 50 cm. 浸泡期间每隔 24 h 取出试样作 EIS 测试.

电化学交流阻抗测试使用 PARSTAT2273 电化学阻抗测试系统. 频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,正弦波信号振幅 10 mV. 三电极体系,复合有机涂层/Q235 钢为工作电极,面积 12.5 cm²,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极.

2 结果与讨论

2.1 涂层厚度与其防护性能

1) EIS 谱图

图1为不同厚度的涂层试样在盐水和紫外光

表 1 涂装试样编号与涂层厚度
Tab.1 Sample number and coating thickness

Number	Inorganic zinc-rich/ μm	Epoxy micaceous iron oxide/ μm	Aliphatic polyurethane/ μm	Total thickness/ μm
1	110	140	110	360
2	75	100	75	250
3	45	60	45	160
4	30	45	30	105
5	80	0	80	160
6	0	80	80	160
7	0	0	160	160

共同作用下浸泡 31 d 后的阻抗谱. 由图可见, 厚度为 360 μm 的 1#涂层其 Bode 谱线(a)接近于一条斜率为 -45° 的直线, 仅仅出现一个时间常数, 低频阻抗模值约为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明该涂层仍然相当于一个阻抗值很大的隔绝层, 对基体有很好的保护作用. 厚度稍小的 2#涂层也表现出很好的耐蚀性, 其低频段的阻抗模值为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 在对应的 Nyquist 谱图(b)上于高频段出现了一段容抗弧, 但弧的半径比较大, 可以认为经 31 d 浸泡后电解质还未渗透涂层孔隙到达基体界面, 此时涂层的防护作用依然完好. 对比之下, 厚度为 160 μm 的 3#涂层的耐蚀性则出现了较为迅速的下降, 表现在 Bode 谱图上低频段平阶变宽, 阻抗模值下降到了 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与涂层电容对应的高频段斜线开始向低频段移动, 并于 Nyquist 谱图中表现出一个时间常数的单容抗弧, 说明电解质溶液已经大量渗入了涂层内部, 直接导致涂层电容增大、电阻减小. 厚度仅为 105 μm 的 4#涂层, 耐蚀性下降得更为明显, 低频阻抗模值下降到了 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 高频段斜线进一步向低频段移动, 在中频段和低频段之间出现了两个平阶, 表明此际涂层已经开始出现了局部的小面积剥离^[7], 对应的 Nyquist 图则出现两个明显分开的半圆, 对应于两个时间常数, 表明电解质溶液已经渗透到该涂层/基材表面, 并在界面区形成了腐蚀反应微电池, 涂层的腐蚀进入了后期. 与 3#涂层相比, 代表涂层本身的防护性能的高频段圆半径已经显著变小, 可见防护性能已经接近丧失. 总而言之, 随着涂层厚度的减小, 低

频阻抗模值会逐渐降低, 涂层耐蚀性也随之降低.

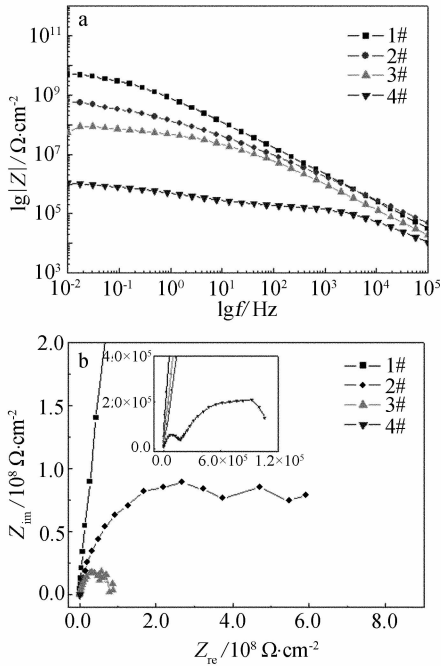


图 1 紫外灯照射下于 3.5% NaCl 溶液中浸泡 31 d 后的涂层阻抗谱
Fig.1 EIS of the composite coatings after immersed in 3.5% NaCl sotation under UV lamp for 31days
1#:360 μm ;2#:250 μm ;3#:160 μm ;4#:105 μm
a. Bode plot;b. Nypuist plot

2) 涂层失效时间

涂层电阻(R_c)是涂层抗腐蚀性介质渗透能力的反映, 可用来评价涂层的防护性能^[8]. 图 2 是依据模拟的涂层失效过程等效电路^[9], 借助阻抗谱

数据解析软件 Zsimpwin 得出的不同厚度的涂层电阻 R_c 随时间的变化关系。

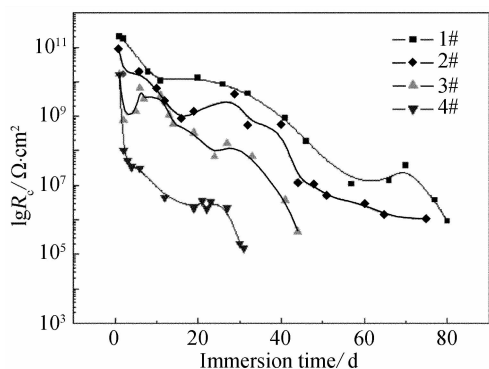


图2 复合涂层电阻 R_c 随时间的变化

Fig. 2 Variation of resistance R_c with immersion time for the composite coatings
1#:360 μm ; 2#:250 μm ; 3#:160 μm ; 4#:105 μm

可以看出,不管厚度如何变化,涂层的电阻总是随着浸泡时间的延长而降低,这是因为浸泡过程中,在紫外线的照射下,有机涂层的分子链发生了断裂,涂层表面粗糙度不断增大^[10],孔隙率随之增加,为腐蚀性介质形成越来越多的传输通道,直接导致涂层防护性能降低。按照一般经验,当 R_c 值低于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时,处在涂层底下的金属腐蚀已经开始,表明该涂层已经失效。图3给出了涂层厚度与失效时间的变化关系,其中失效时间是指涂层 R_c 下降到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的浸泡时间。由此可见,涂层越厚,失效时间越长,但失效时间的延长趋势则随涂层总厚度的增加而趋于变缓。

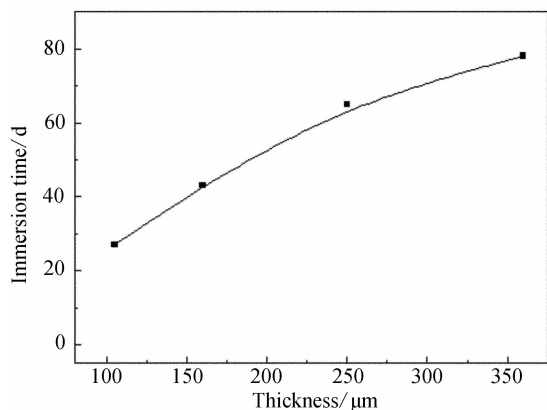


图3 涂层厚度与失效时间变化关系

Fig. 3 The relationship between coating thickness and failure time

3) 涂层体系的吸水率

由于水的介电常数(80)远远大于一般有机涂层干膜的介电常数(4~5),故当涂层吸水后介电常数也随之增大,从而使涂层电容增大。根据 Brasher 和 Kingsbury 公式^[11-13]即可估算涂层吸水体积百分率随时间的变化趋势(图4)。

$$\phi = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log 80} \quad (1)$$

式中, ϕ 为有机涂层吸水体积百分率;80 是水在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的介电常数; C_0 和 C_t 分别是未浸泡和浸泡 t 时间后的涂层电容。其值可由 Zsimpwin 软件解析得到。

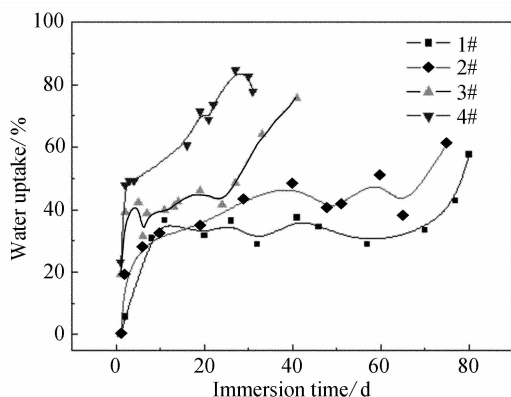


图4 复合涂层吸水率随浸泡时间的变化趋势

Fig. 4 Water absorption rate trends of the composite coating with immersion time
1#:360 μm ; 2#:250 μm ; 3#:160 μm ; 4#:105 μm

从图4可以看出,浸泡初期4种涂层体系的吸水率变化趋势都增加迅速,很快达到饱和期,这一时期也是离子在涂层之内缓慢扩散的过程。之后,涂层的吸水率再次迅速增加。而且涂层越薄,其吸水达到饱和乃至失效这一过程越短。在同一时间内,吸水量也更多,涂层性能下降更快。

2.2 复合涂层的配套性与其防护性能比较

1) 电阻与耐蚀性能

图5为总厚度相同(160 μm)的3#、5#、6#、7#在同一腐蚀条件下涂层电阻随时间变化关系。其中,3#涂层为3层的复合涂层;5#为无中间漆的双层复合涂层;6#为无底漆的双层复合涂层;7#为只有面漆的单层涂层。

由图可见,尽管各涂层体系总厚度相同,但由于复合层组合不同而使防护性能出现很大差异。其中7#涂层经浸泡3 d左右,其 R_c 值就已经降到了涂层失效的临界值 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,这是由于

面漆涂层中溶液渗透较快,并同时促进了涂层的离子传导性,导致浸泡初期涂层电阻快速下降^[14]. 此时 3#、5#和 6#的涂层电阻均在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,而仅含环氧云铁中间层的 6#涂层甚至达到了 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,由此可见中间漆对溶液的隔离占主导作用,环氧云铁中的鳞片状结构能够有效地阻止溶液的渗透.

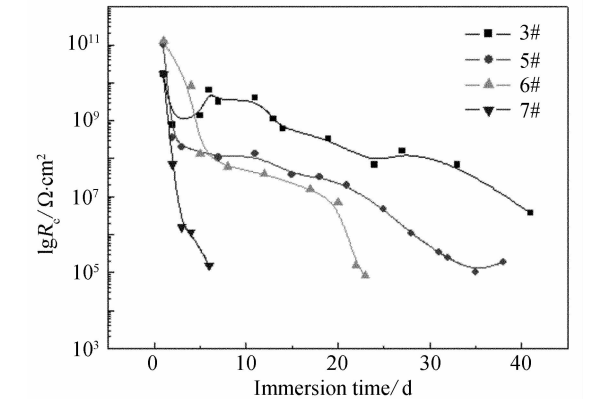


图 5 复合涂层电阻 R_c 随浸泡时间变化

Fig. 5 Variations of resistance R_c with immersion time for the composite coatings

3#: triple-layer; 5#: double-layer (no intermediate coat); 6#: double-layer (no primer); 7#: single-layer (surface coating)

如图,3#、5#和 6#的涂层电阻亦均随时间延长逐渐下降,且 6#涂层的下降速率远快于前两者,浸泡至第 25 d 时,6#涂层已经下降到了 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,基本上失去了保护隔离作用,而 3#和 5#涂层的电阻值仍高于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 其原因是涂层均有富锌底漆存在,起到了阴极保护和“自修复”的作用^[15],腐蚀产物又会堵塞涂层孔隙,明显起到了保持涂层屏蔽性的作用. 此外,腐蚀过程中,3#涂层的耐蚀性始终大于 5#,比如 5#涂层电阻下降到失效临界值 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时,3#涂层电阻依然保持在 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右.

综上,在涂层总厚度相同的情况下,复合涂层体系的耐蚀性对比如下:3 层 > 双层 > 单层,腐蚀前期,环氧云铁的作用明显,能有效地阻挡电解质溶液渗入涂层内部. 相对而言,同一厚度,富锌底漆的作用要优于环氧云铁,特别是腐蚀过程后期,富锌底漆的存在能显著延缓离子等腐蚀介质在涂层中的传输速率,提高涂层的电阻值,再加上富锌底漆自修复能力的有效发挥,从而使得涂层的防

护性能得到有效提高.

2) 吸水率

图 6 为总厚度相同 (160 μm) 的 3#、5#、6#、7# 涂层在 3.5% NaCl 浸泡和紫外辐射联合作用下的吸水率随时间变化规律.

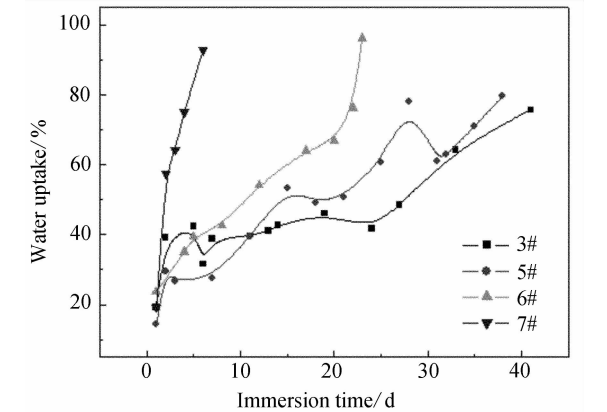


图 6 复合涂层体系吸水率随浸泡时间变化趋势

Fig. 6 Variations of water absorption ratio of the composite coating with immersion time

3#: triple-layer; 5#: double-layer (no intermediate coat); 6#: double-layer (no primer); 7#: single-layer (surface coating)

图 6 给出了 3#和 5#涂层的吸水率随时间变化. 与图 4 相比两者类似,无底漆的 6#和 7#涂层对应的变化曲线却无平台出现,这可以说明当涂层中不含富锌底漆时,涂层吸水达到饱和到失效这一过程短暂,几乎看不到离子的扩散期,防护性能下降很快. 而富锌底漆可以使离子在涂层中的扩散减缓,涂层防护寿命相应延长^[6]. 同时,不含环氧云铁的富锌底漆复合涂层其吸水率大于含环氧云铁的涂层,说明环氧云铁中间层能有效抵抗外来介质对涂层的渗透,延长了介质的渗透时间.

3 结 论

1) 对同一比例的无机富锌/环氧云铁/脂肪族聚氨酯复合涂层,其防腐蚀防护性能随涂层总厚度增大而增大,但增加幅度逐渐减小.

2) 环氧云铁中间漆的屏蔽作用主要体现在服役前期,涂层的耐蚀性在腐蚀后期主要依靠富锌底漆的作用. 与环氧云铁相比,同样厚度下的富锌底漆对涂层防护性能的提高作用更为明显.

3) 含有底漆的复合涂层体系吸水率的变化随浸泡时间延长呈现阶段性变化:初期快速增加;中期吸水达到饱和;后期再次增加. 且涂层越薄,吸

水饱和期越短,涂层性能下降越快;而不含底漆的复合涂层则几乎不存在吸水饱和过程,涂层防护性能随浸泡时间快速下降。

参考文献(References):

- [1] Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings[J]. Journal of Applied Electrochemical, 1995, 25(3):187.
- [2] Colreavy J, Scantlebury J D. Electrochemical impedance spectroscopy to monitor the influence of surface preparation on the corrosion characteristics of mild steel MAG welds[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1995, 55(3/4):206-21.
- [3] Fedrizzi L, Rodriguez F J, Rossi S, et al. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behavior of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46:3715-3720.
- [4] Yang Li-xia(杨丽霞), Li Xiao-gang(李晓刚), Cheng Xue-qun(程学群), et al. Diffusion behavior of water and chloride ion through acrylic polyurethane coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 2006, 26(1):6-10.
- [5] Song Yi-quan(宋义全), Du Cui-wei(杜翠薇), Li Xiao-gang(李晓刚), et al. Effect of thickness of protective coating on corrosive characteristic of carbon steel Q235[J]. Corrosion & Protection(腐蚀与防护), 2003, 24(10):432-434.
- [6] Li Wei(李玮), Cao Jing-yi(曹京宜), Xiong Jin-ping(熊金平), et al. EIS of corrosion process of steel with zinc-rich epoxy/chlorinated rubber coatings[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China)(化工学报), 2007, 58(10):2543-2547.
- [7] John McIntyre M, Pham Ha Q. Electrochemical impedance spectroscopy: a tool for organic coatings optimizations[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 27:201-207.
- [8] Rammelt U, Reinhard G. Application of corrosion inhibitors in water-borne coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 1992, 21:205.
- [9] Zhang Jian-qing(张鉴清), Cao Chu-nan(曹楚南). Study and evaluation on organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Corrosion & Protection(腐蚀与防护), 1998, 19(3):99-104.
- [10] Ochs H, Vogelsang J, Meyer G. Enhanced surface roughness of organic coatings due to UV-degradation: an unknown source of EIS-artifacts[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46:182-190.
- [11] Oliveira C G, Ferreira M G S. Ranking high-quality paint systems using EIS(I): Intact coatings[J]. Corrosion Science, 2003, 45:139-147.
- [12] 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.
- [13] Delucchi M, Turri S, Barbucci A, et al. Investigation on physico-chemical and electrochemical properties of fluoropolyether coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(3):227-332.
- [14] Yang Li-hong(杨立红), Liu Fu-chun(刘福春), Han En-hou(韩恩厚). Anti-corrosion performance studies of the nano-ZnO polyurethane coatings[J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2006, 20(4):355-361.
- [15] Xie De-ming(谢德明), Tong Shao-ping(童少平), Hu Ji-ming(胡吉明), et al. Study on the electrochemical behaviors of the zinc-rich paints based multilayer organic coatings in NaCl solution[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 2004, 40(7):749-753.

EIS Study on the Change of Resistance and Water Absorption during the Failure Graduation of Inorganic Zinc-Rich/Epoxy/Aliphatic Polyurethane Composite Coatings

HE Shao-ping, XIONG Jin-ping, TANG Yu-ming, ZUO Yu^{*}
(*School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: The failure process of inorganic zinc-rich/micaceous iron oxide epoxy/aliphatic polyurethane composite coatings in 3.5% NaCl solution under ultraviolet radiation (UV) was studied with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The result shows that the protective property of the coating was enhanced with the increase of total coating thickness, but the degree of improvement reduced gradually as the coating thickness increased. The shielding effect of the micaceous iron oxide epoxy was mainly reflected in the initial period of the service process, while in later period the coating performance largely depended on the zinc-rich primer. The change of the water uptake in the composite coating presented a ‘three-stage’ characteristic. The thinner the coating, the quicker the water absorption to get saturation, and the faster the protective property of the coating decreased.

Key words: composite coating; failure; EIS; coating thickness