

文章编号:1006-3471(2001)03-0345-06

A3 钢在缓蚀颜料提取液中的 EIS 研究

辜志俊^{1*}, 廖永贵¹, 张志刚¹, 郭琦龙¹, 苏方腾¹, 胡文云², 陈衍珍²

(1. 中科院福建物质结构研究所二部, 福建 厦门 361012;

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用 EIS 研究了 A3 钢在不同 pH 值的磷酸锌或三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中的腐蚀行为. 结果显示, 相同条件下, A3 钢的电阻值随溶液 pH 值增加而增加, 电容值则相反. 在磷酸锌 3.5 %NaCl 提取液中, 因磷酸锌的溶解度太小, 没有足够的量对金属基底 A3 钢进行有效的保护. 在 pH 值为 6 的三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中, A3 钢表现出较明显的缓蚀现象, 可能是因为三聚磷酸根离子与腐蚀产物 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 络合并在钢表面形成了一层致密的保护膜, 从而有效地阻止了腐蚀介质的进一步入侵. 防蚀颜料的溶解度大小是决定它的缓蚀性能优劣的重要因素之一.

关键词: A3 钢; 缓蚀颜料提取液; 电化学阻抗

中图分类号: TG 172

文献标识码: A

长期以来, 人们采取各种各样的措施以减少腐蚀所造成的损失, 迄今仍以有机涂层为最有效、最经济、应用也最普遍(占总费用的 60 %以上). 涂层缓蚀剂因其用量少, 防腐效果好, 愈来愈受到重视. 虽然传统的铅系、铬系具有高效缓蚀作用, 但因其剧毒性, 各国政府部门纷纷通过立法严格限制, 甚至禁止使用. 这就促使缓蚀剂的应用开发集中在研究高效、多功能以及环境友好等方面. 近些年开发出来的三聚磷酸铝、磷酸锌正是涂层缓蚀剂中的佼佼者, 但其缓蚀作用机理尚存争论.

在涂装施工中, 不可避免会出现针孔等缺陷, 这样, 氧、水等腐蚀介质则能顺利抵达金属/涂层界面. 为了得到更多的信息, A. Amirudin 等用颜料提取液的极化曲线探讨了六种具有代表性的无毒缓蚀颜料对钢和锌基底的保护能力及作用机理, 并与铬酸锌比较, 提出磷酸锌提取液对钢和锌均有较高的缓蚀效率(且大于三聚磷酸铝的效率)^[1]; 梁峰等也用极化曲线研究了三聚磷酸铝及磁性氧化铁在 3.5 %NaCl 饱和提取液中的电化学性质, 并提出作为活性防锈颜料, 其在油漆涂料中的防锈机制与在水溶液中的作用机制可能不同, 甚至相反^[2]. 同一缓蚀剂在相同条件下, 阴、阳极 pH 值对其缓蚀效率及作用机理均有不可忽视的影响^[3].

本文拟通过对 A3 钢在不同 pH 值的磷酸锌、三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中的电化学阻

收稿日期: 2001-04-27

* 通讯联系人

基金项目: 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(9703)资助项目

抗研究,初步探讨涂层缓蚀剂的缓蚀作用机理.

1 实 验

工作电极制备:用环氧聚酰胺树脂把底面直径为 11.3 mm 的圆柱形 A3 钢固封,留出底面有效工作面积 1 cm^2 . 干燥一星期,经 1[#]、3[#]、5[#] 金相砂纸打磨至镜面,置干燥器中备用.

电解质溶液制备:将 6 g 改性磷酸锌、6 g 三聚磷酸铝(均为涂料用)分别浸入 2 000 mL 新配制的 3.5 % (wt %) NaCl 溶液中 24 h,抽滤,得清液.

仪器装置:交流阻抗测量采用美国 CHI604 电化学综合测试仪,测量频率范围为 $10^5\text{ Hz} \sim 10^{-2}\text{ Hz}$,测量信号为 5 mV 幅值的正弦波.参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂丝.

实验时,先用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 将溶液的 pH 值分别调为 4、6、7、9、11.再将经丙酮、蒸馏水清洗干净的工作电极浸入电解质溶液,待其腐蚀电位稳定后测定.之后连续测定两周.用 ZView2 软件处理实验数据.

2 结果与讨论

2.1 A3 钢在 3.5 %NaCl 溶液中的

腐蚀行为

图 1(a)、(b)、(c) 是 A3 钢在 pH 值分别为 4、6、11 的 3.5 %NaCl 溶液中因浸泡时间不同的电化学阻抗谱.由图可知:对 pH 值为 4 的酸性体系,浸泡初期,在低频区出现一个明显的感抗弧;浸泡 140 h,感抗弧消失;整个浸泡期间,阻抗值一直均较小,且变化也不大.对 pH 值为 6 的近中性体系,Nyquist 图上只出现一个较完整的 RC 时间常数,阻抗值总体上随浸泡时间而变小.对 pH 值为 11 的碱性体系,相应谱图与 pH 值为 4 的酸性体系相差不大,只是阻抗值较大而已.

图 2 示出 A3 钢在不同 pH 值的 3.5 %NaCl 溶液中电阻 (a) 或电容 (b) 随浸泡时间的变化图.由图可知,试样电阻值:浸泡初期, $\text{pH}11 > \text{pH}9、7、6 > \text{pH}4$. ($\text{pH}n$ 表示浸泡在溶液 pH 为 n 的 A3 钢试样,下同.) 总趋势为 pH 值越大,电阻值也越大.溶液为中碱性的试样的电阻值先降后升再降,然后在一小范围内波动.浸泡 120 h 后, $\text{pH}11$ 的电阻值已与 $\text{pH}9、7、6$ 的差不多.试

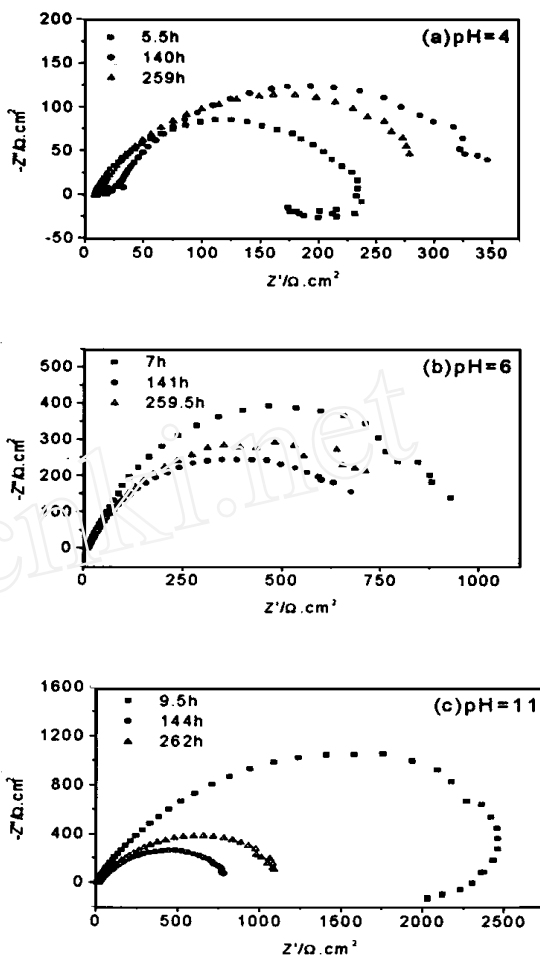


图 1 A3 钢在 3.5 %NaCl 溶液中的 EIS 谱

Fig. 1 EIS for A3 steel with immersion time in 3.5 % NaCl solution at (a) pH=4, (b) pH=6, (c) pH=11

样电容值:随浸泡时间的延长而逐渐增大,且 $pH_{11} < pH_9 < pH_7, 6, 4$. 总趋势为 pH 越大,电容值越小. 溶液 pH 值为 7 的试样的电容值浸泡 30 h 后突增并超过其他试样. 另外,浸泡初期, pH11 表面蚀点较少,大部分面积仍为光亮; pH4 表面则很快变黑、伴有大量气泡产生,并在很长时间内呈蜂窝状结构.

在酸性条件下(如 pH4),因有反应



所以有大量的气泡产生,又因有充足的 H^+ , Fe^{2+} 能很快溶解并扩散至溶液中,使反应得以连续进行,电阻值较小且变化也较小. 腐蚀反应首先在活性晶格上发生,使钢表面呈蜂窝状,这一结构又使一些电感物质易于容纳其中,从而在 Nyquist 图上表现出明显的感抗弧.

当溶液 pH 值处在近中性条件时,腐蚀发生初期电阻值下降,随着腐蚀产物 Fe^{2+} 在钢表面与水生成 $Fe(OH)_2$. 在敞开体系中,它又很快被氧化成 $Fe(OH)_3$ 或与其他物质反应生成别的化合物,这些产物开始虽有一定的阻挡作用,但因结构疏松,在腐蚀介质(如 Cl^- 、 O_2 、 H_2O 等)的不断侵入作用下,不能长久有效地保护金属基底,使 Cl^- 对铁的催化腐蚀作用能较好地维持. 因此,钢的腐蚀反应能较快处于持续不断的阶段,电阻值也较快稳定于较低值.

当 pH 值为较碱性(如 pH11)时,浸泡初期,因在钢表面选择吸附 OH^- ,占据了活性点,阻碍了 Cl^- 的入侵,电阻值较大. 但随着钢在碱性条件下腐蚀反应持续进行,生成大量疏松的 $Fe(OH)_2$ 及其氧化产物 $Fe(OH)_3$. 不能再有效地阻挡 Cl^- 对铁的催化腐蚀作用,电阻值降为与中性条件的相当.

2.2 A3 钢在磷酸锌 3.5 %NaCl 提取液中的腐蚀行为

A3 钢在不同 pH 值的改性磷酸锌 3.5 %NaCl 提取液中的腐蚀行为与相同条件下 A3 钢在 3.5 %NaCl 溶液中的腐蚀行为非常相似,只是在溶液 pH 值为 6 的情况下略有不同,此时,试样电容值先增后减,稳定不久后再突增(图略).

与浸泡在 3.5 %NaCl 溶液中的试样相比,在磷酸锌 3.5 %NaCl 提取液中,无论溶液呈酸性、中性,还是碱性,A3 钢均未得到有效的保护,这与文献[1]所报导的不同. 这一结果还与磷酸锌作为涂层缓蚀剂对碳钢具有很好的海洋大气防腐性能^[1]有一定的分歧. 可能原因为:磷酸锌在 3.5 %NaCl 溶液中溶解度太小,在碳钢表面没有足够的量来快速形成一层有效的保护膜,

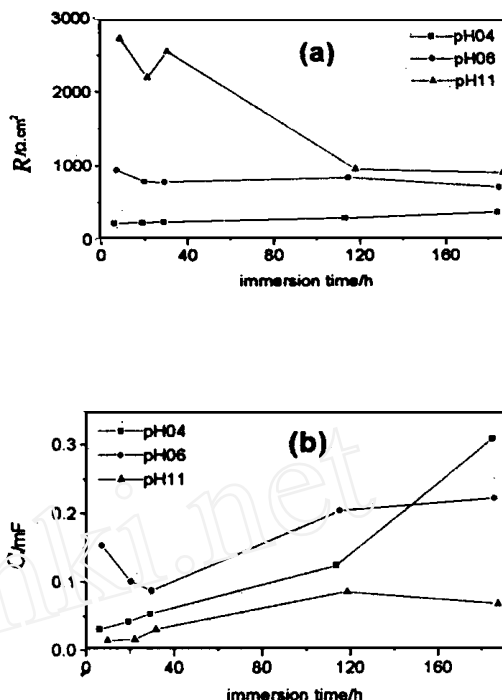


图2 A3 钢在 3.5 %NaCl 溶液中的电阻(a)和电容(b)随浸泡时间的变化图

Fig. 2 Resistance (a), capacity (b) for A3 with exposure time steel in 3.5 %NaCl solution at different pH values

而且即使生成了磷酸(亚)铁,也不能与铁基形成强有力的作用力.在大量腐蚀介质的持续不断的作用下,有效保护膜的形成速度小于腐蚀物质对钢基的腐蚀速度,特别是对 pH6,可能浸泡一段时间后虽形成了膜,但因其量不足,保护膜达不到完整致密的程度,只是在少量活性点上优先作用,但很快也失去了对钢基的保护.表现为电容值先增后降,稳定不久后再突增.

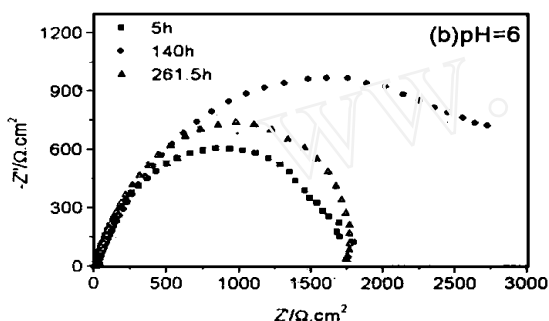
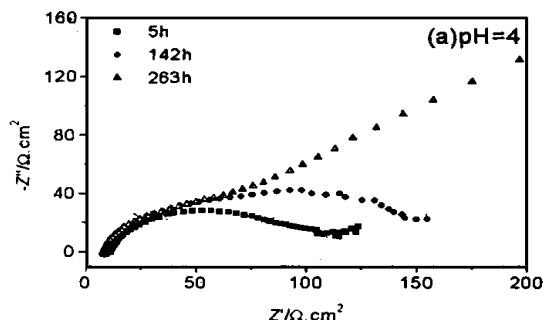


图3 A3 钢在三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中的 EIS 谱

Fig. 3 EIS for A3 steel with immersion time in 3.5 % NaCl, aluminum triphosphate extract solution at (a) pH = 4, (b) pH = 6

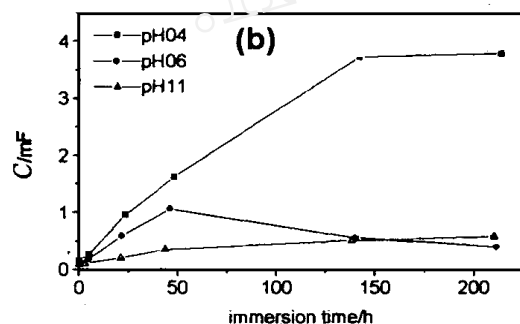
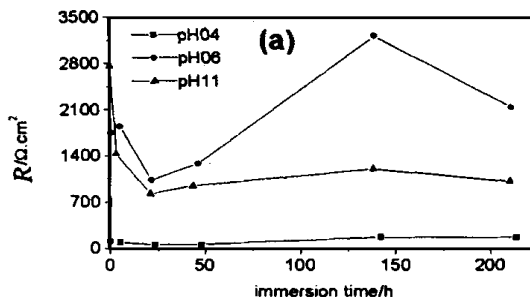


图4 A3 钢在三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中的电阻(a)和电容(b)随浸泡时间的变化图

Fig. 4 Resistance (a), capacity (b) for A3 steel with exposure time in 3.5 % NaCl, aluminum triphosphate extract solution at different pH values

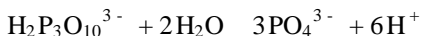
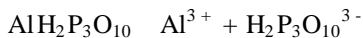
2.3 A3 钢在三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中的腐蚀行为

图 3(a)、(b) 示出 A3 钢在 pH 值分别为 4 和 6 的三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中因浸泡时间不同的电化学阻抗谱.与图 1 相比,图 3 表现出明显的不同.首先,低频区无感抗弧出现.其次,对 pH 值为 4 的酸性体系,浸泡 140 h,谱图表现出两 RC 相差不大的时间常数.特别是,对 pH 值为 6 的近中性体系,阻抗值随浸泡时间先稍降,再慢慢上升,达最大值后又缓慢下降.

图 4 示出 A3 钢在不同 pH 值的三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中电阻(a)或电容(b)随浸泡时间的变化图.由图可知,对溶液 pH 值为 6 的体系,电阻值逐渐上升,直到 140 h 达最大值,然后缓慢下降,至 215 h 仍比 pH7、9、11 的大近一倍;电容值先增后降,其余与空白样类似.

与磷酸锌相比,三聚磷酸铝在 3.5 %NaCl 溶液中的溶解度更大,且溶解后电离出的三聚

磷酸根离子活性基团也较多,还能进一步水解成活性较高的正磷酸根离子和焦磷酸根离子. 电离和水解方程式如下:



溶液为酸性时,反应向逆方向进行,即有利于 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 的稳定,但同时也存在 H^+ 对铁基的腐蚀反应,且腐蚀反应的速度大于 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 在铁基上的成膜速度,因此铁基得不到长久有效的保护. 溶液为碱性时,反应向正方向进行,即有利于 PO_4^{3-} 的稳定,但因它与腐蚀产物 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 反应形成的磷酸(亚)铁与铁基的作用力远不如三聚磷酸(亚)铁的强,且有效作用(覆盖)面积也更小,同时还存在 OH^- 对铁的腐蚀的竞争反应,故铁基也得不到长久有效的保护. 然而,三聚磷酸铝在水溶液中电离后,溶液 pH 值大约为 6,此时不但有利于 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 与腐蚀产物 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 反应,而且不受 H^+ 和 OH^- 对铁基腐蚀以及 $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 的影响,生成的磷酸(亚)铁能够顺利地、强作用力地与铁基结合,从而快速形成一层完整致密保护膜,达到缓蚀目的. 这与三聚磷酸铝作为缓蚀颜料在环氧聚酰胺涂层中对 A3 钢的保护机理相一致.

3 结 论

(a) 一般地,相同条件下,A3 钢的电阻值随溶液 pH 值增加而增加,电容值则相反.

(b) 在磷酸锌 3.5 %NaCl 提取液中,因磷酸锌的溶解度太小,没有足够的量对金属基底 A3 钢进行长久有效的保护.

(c) 在 pH 值为 6 的三聚磷酸铝 3.5 %NaCl 提取液中,A3 钢表现出较明显的缓蚀现象. 其原因可能是:三聚磷酸根离子与腐蚀产物 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 反应后,在钢基表面形成了一层致密的保护膜,从而阻止了腐蚀介质的进一步入侵.

(d) 防蚀颜料的溶解度大小是决定它的缓蚀性能优劣的重要因素之一.

Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on A3 Steel in Anti-corrosive Pigment Extract Solution

GU Zhi-jun^{1*}, LIAO Yong-gui¹, ZHANG Zhi-gang¹, GUO Qi-long¹,
SU Fang-teng¹, HU Wen-yun², CHEN Yan-zhen²

(1. Fujian Inst. of Res. on the Structure of Matter, Chinese Academy of Scie.,
Xiamen, 361012, China; 2. State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surfaces,
Dept. of Chem., Xiamen 361005, China)

Abstract: The corrosion behaviors of A3 steel in different pH, 3.5 %NaCl, modified zinc phosphate and aluminum triphosphate extract solutions have been studied by EIS. Results show: (a) The resistance increases with the increase of pH value under the same circumstances, but the ca-

capacity is the reverse. (b) Zinc phosphate, because of its low solubility, shows no inhibitive performance for A3 steel in 3.5 % NaCl extract solutions. (c) Aluminum triphosphate has good inhibitive performance for A3 steel in 3.5 % NaCl extract solutions at a pH of 6, probably because the triphosphate ion can complex with the corrosion-product, such as ferric and ferrous ions, and form a compact protective film that separates effectively the steel substrate from the aggressive media at the steel surface. (d) The solubility of the anticorrosive pigment is one of the most important factors for its inhibitive performance.

Key words: A3 steel, Pigment extract solution, Electrochemical impedance spectroscopy

References:

- [1] Amirudin A, Thierry D, et al. Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy[J]. Progress in Organic Coatings, 1995, 25:339.
- [2] Liang F, Cao C N, et al. On effect of added titanium polyphosphates and magnetic ferric oxides on the performance of organic coatings[J]. Corrosion science and protection technique, 1992, 4(2):87.
- [3] Evans U R. An Introduction to Metallic Corrosion (3rd edition), Passivity and Inhibition[M]. London:E. Arnold. 1982:178.