

# 铜在离子选择性涂层下腐蚀行为的 阻抗谱研究

王周成\* 张瀛洲 周绍民

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 厦门 361005)

辜志俊 张志刚 苏方腾

(中国科学院福建物质结构研究所二部 厦门 361012)

**摘要** 用电化学交流阻抗技术研究了涂装不同离子选择性涂层的铜电极在 3% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 根据不同涂装体系的阻抗谱特征, 建立了相应的等效电路模型, 由阻抗数据解析的结果, 讨论了不同离子选择性涂层对铜的防蚀性能。结果表明, 离子选择性涂层的组成和结构对铜的腐蚀行为影响很大, 由阴离子选择性内层和阳离子选择性外层构成的双极性涂层具有优异的防蚀性能。

**关键词** 离子选择性涂层, 铜, 电化学阻抗谱, 腐蚀行为

电化学交流阻抗谱(EIS)是一种能用来评价有机涂层防护性能的电化学方法, 它可以给出涂层在不同交流频率下的电阻和电容值, 以及涂层下金属界面的信息。近年来, 人们积极利用这种技术来研究金属表面各种涂层的性能和探讨其耐蚀机理<sup>[1~3]</sup>。

离子选择性涂层是我们依据金属钝化的双极新概念<sup>[4]</sup>, 在原理和技术上结合钝化膜和有机涂层的特性而发展起来的新型涂层<sup>[5]</sup>。本工作用电化学交流阻抗技术研究了涂装不同离子选择性涂层的铜电极在 3% NaCl 溶液中的腐蚀行为, 根据不同涂装体系的阻抗谱特征, 建立了相应的等效电路模型, 由阻抗数据解析结果, 讨论了不同离子选择性涂层对铜的防蚀性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

以磷钼酸铵<sup>[6]</sup>和经离子交换处理的 $\text{MoO}_4^{2-}$ 型阴离子交换树脂作为阳离子交换体和阴离子交换体, 按固体份重量比 1:10 与酚醛清漆混合配制成离子选择性油漆。试样为工业纯铜, 加工成圆柱状, 用环氧涂封非工作面, 工作面积为  $1.0 \text{ cm}^2$ 。试样经金相砂纸磨光, 无水乙醇除油, 分别涂装阳离子选择性、阴离子选择性和双极性漆膜。双极性涂层是先涂装阳离子选择性膜, 待干后再涂装阴离子选择性膜, 或者先涂装阴离子选择性膜, 后涂装阳离子选择性膜。涂装试样编号与涂层厚度列于表 1。

## 1 2 测试方法

测试系统采用 EG&G PARCM 378 系统配合 5208 锁相分析仪和 273 恒电位仪, 在腐蚀电位下测定涂装试样的交流阻抗谱, 频率范围取  $100\text{ kHz} \sim 0.05\text{ Hz}$ , 激励信号取  $10\text{ mV}$ . 试验溶液为  $3\% \text{ NaCl}$ , 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极, 实验在室温 (约  $25^\circ\text{C}$ ) 下进行. 采用张鉴清和曹楚南编制的 EIS 数据处理和分析软件计算各等效电路参数<sup>[7]</sup>.

表 1 涂装试样编号与涂层厚度

Tab 1 Specimen details of tested systems

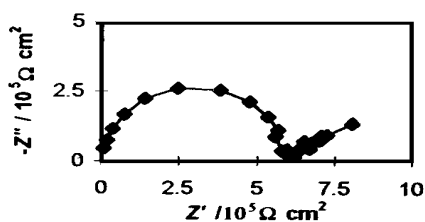
编号	组 成	厚度 ( $\mu\text{m}$ )
1	酚醛清漆+ 10% 阳离子交换体	72
2	酚醛清漆+ 10% 阴离子交换体	74
3	(酚醛清漆+ 10% 阳离子交换体)+ (酚醛清漆+ 10% 阴离子交换体)	78
4	(酚醛清漆+ 10% 阴离子交换体)+ (酚醛清漆+ 10% 阳离子交换体)	76

## 2 结果与讨论

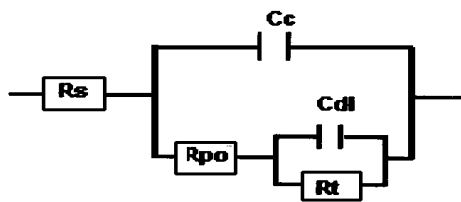
### 2 1 阳离子选择性涂层

涂装试样在  $\text{NaCl}$  溶液浸泡过程中, 发生了腐蚀介质通过涂层微孔的扩散过程及介质中的离子与涂层中离子团的交换过程, 还会发生涂层孔率的变化. 随着  $\text{O}_2$ 、水化  $\text{Cl}^-$  及  $\text{Na}^+$  等通过涂层渗透到基底金属表面, 使得在金属/涂层界面形成局部液相层, 并形成局部腐蚀电池, 导致金属腐蚀. 离子选择性涂层的不同组成和结构对介质中的离子具有不同的选择交换能力, 从而影响基底金属的腐蚀过程.

图 1(a) 为涂装阳离子选择性涂层试样在  $3\% \text{ NaCl}$  溶液中浸泡 14 d 后的阻抗谱 (Nyquist 图), 谱图呈现双容抗弧特征, 分别对应于具有不同时间常数的两个过程, 这样的频谱特征可以由模拟涂装金属体系常用的一般电化学等效电路来描述, 见图 1(b). 其中  $R_s$  为溶液电阻,  $C_c$  为涂



(a)



(b)

图 1 铜表面涂装阳离子选择性涂层在  $3\% \text{ NaCl}$  溶液中浸泡 14 d 的 Nyquist 图及其等效电路

Fig 1 Nyquist plots of copper painted with cation-selective coating (a) and its equivalent circuit (b)

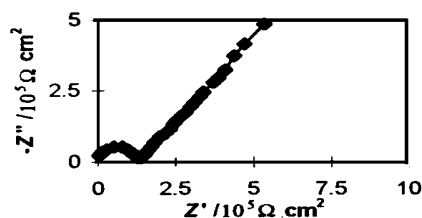
层电容,  $R_{po}$  为涂层电阻,  $C_{dl}$  为金属/介质界面电容,  $R_t$  为金属在介质中腐蚀反应的电荷传递电阻。由 EIS 数据拟合计算得到的等效电路参数值为,  $R_{po} = 5.92 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ ,  $C_c = 215 \text{ pF/cm}^2$ ,  $R_t = 6.94 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ ,  $C_{dl} = 4.36 \text{ uF/cm}^2$ 。

$R_{po}$  代表涂层所提供的离子迁移传输的阻力, 它取决于涂层内部离子的浓度、性质及涂层孔隙率, 而  $R_t$  则表征涂层下金属腐蚀反应的电荷传递阻力。涂装阳离子选择性涂层试样在 NaCl 溶液浸泡过程中, 涂层中的阳离子交换体对  $\text{Cl}^-$  的传输起阻挡作用, 使得  $\text{Cl}^-$  不易向铜表面迁移, 虽然阳离子交换体的存在有利于  $\text{Na}^+$  的迁移, 但  $\text{Na}^+$  对铜的腐蚀影响不大, 因此阳离子选择性涂层对铜的防护效果比较好。

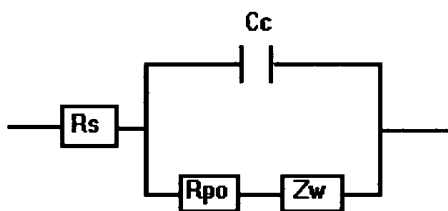
## 2.2 阴离子选择性涂层

图 2(a) 为涂装阴离子选择性涂层试样在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 d 后的阻抗谱, 该谱图的特征是低频区出现“扩散尾”, 表现为扩散阻抗的性质, 阻抗谱分析得到的电化学等效电路见图 2(b), 其中  $Z_w$  为 Warburg 阻抗。由 EIS 数据拟合计算得到的等效电路参数值为,  $C_c = 142 \text{ pF/cm}^2$ ,  $R_{po} = 1.18 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ ,  $Z_w = 1.07 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 。

涂装阴离子选择性涂层试样在浸泡过程中, 溶液中的  $\text{Cl}^-$  将与涂层中的阴离子交换体起交换作用, 使得  $\text{Cl}^-$  易于迁移到铜表面, 即阴离子选择性涂层为  $\text{Cl}^-$  提供了传输通道, 水化  $\text{Cl}^-$  的不断积累, 为涂层下铜表面发生局部腐蚀提供了有利的条件, 因此阴离子选择性涂层对铜的防护效果不如阳离子选择性涂层。与图 1(a) 相比较, 图 2(a) 中的第二个容抗弧变成了一条直线, 出现了 Warburg 阻抗, 同时涂层电阻明显减小。Warburg 阻抗的出现, 表明铜表面的腐蚀过程由电化学控制转为扩散控制<sup>[8]</sup>, 若将阻抗的实部  $Z'$  与虚部  $Z''$  对  $\omega^{-1/2}$  作 Randles 图, 可得到特征直线, 表明确实处于扩散控制。



(a)



(b)

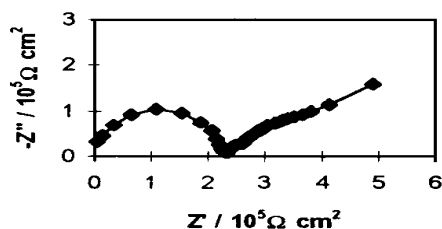
图 2 铜表面涂装阴离子选择性涂层在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天的 Nyquist 图(a) 及其等效电路(b)

Fig. 2 Nyquist plots of copper painted with anion-selective coating (a) and its equivalent circuit (b)

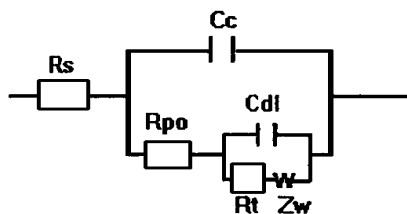
## 2.3 双极性涂层

双极性涂层有两种结构形式, 即朝向金属的内层和朝向介质的外层分别为阳离子选择性涂层和阴离子选择性涂层, 或者内层为阴离子选择性涂层和外层为阳离子选择性涂层。由阻抗谱测量结果可以看出, 这两种结构对金属的防蚀性能明显不同。

图 3(a) 是涂装内层为阳离子选择性和外层为阴离子选择性的双极性涂层试样在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的阻抗谱, 该谱图的特征综合了阳离子选择性涂层和阴离子选择性涂层阻抗谱的特点, 高频和中频区呈现双容抗弧, 低频区出现 Warburg 阻抗, 表明金属/涂层界面的腐蚀过程由电化学反应和扩散过程联合控制, 阻抗谱分析得到的电化学等效电路见图 3(b). 由 EIS 数据拟合计算得到的等效电路参数值为,  $R_{po} = 2.24 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ ,  $C_c = 139 \text{ pF/cm}^2$ ,  $R_t = 3.57 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ ,  $C_{dl} = 2.42 \text{ uF/cm}^2$ ,  $Z_w = 7.24 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ . 与阳离子选择性涂层和阴离子选择性涂层的实验结果相比较, 这种结构的双极性涂层并没有表现出明显优异的防蚀性能



(a)

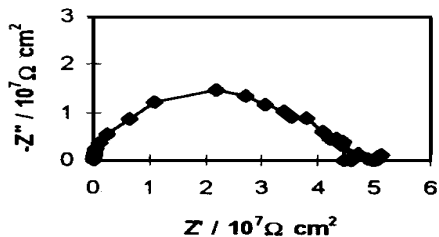


(b)

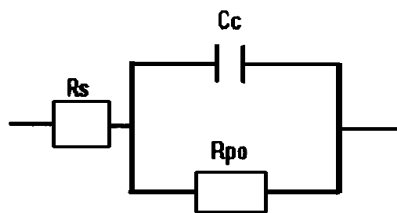
图 3 铜表面涂装阳离子选择性/阴离子选择性涂层在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天的 Nyquist 图(a) 及其等效电路 (b)

Fig 3 Nyquist plots of copper painted with cation-selective / anion-selective bipolar coating (a) and its equivalent circuit (b)

图 4(a) 为涂装内层为阴离子选择性和外层为阳离子选择性的双极性涂层试样在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的阻抗谱, 该谱图的特征是表现出只有一个时间常数的频谱行为, Nyquist 图上只有一个半圆, 对应于涂层本身的阻抗行为, 而表征发生腐蚀等界面过程的第二个时间常数的频谱行为没有表现出来, 其等效电路可由图 4(b) 来描述 其中  $R_{po} = 4.76 \times 10^7 \Omega \text{cm}^2$ ,  $C_c =$



(a)



(b)

图 4 铜表面涂装阴离子选择性/阳离子选择性涂层在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天的 Nyquist 图及其等效电路

Fig 4 Nyquist plots of copper painted with anion-selective / cation-selective bipolar coating (a) and its equivalent circuit (b)

$587 \text{ pF}/\text{cm}^2$ 。由此可见, 在涂层厚度基本相同的情况下, 这种结构的双极性涂层电阻比阳离子选择性和阴离子选择性涂层大两个数量级, 表现出良好的防蚀性能

双极性涂层的这两种结构对铜表现出不同的防蚀性能, 可认为由阴离子选择性内层和阳离子选择外层组成的双极涂层, 阳离子选择性的外层对溶液中的  $\text{Cl}^-$  起排斥作用, 阻挡  $\text{Cl}^-$  向内迁移, 而阴离子选择性的内层则阻挡了基体金属表面的金属离子向外迁移, 这种特性使得涂层的防蚀性能显著增强; 但对于由阳离子选择性内层和阴离子选择外层组成的双极涂层, 则没有这种特性

### 3 结 语

铜表面涂装不同离子选择性涂层在 3% NaCl 溶液中的阻抗谱呈现不同的特征, 对应不同的等效电路模型。结果表明离子选择性涂层的不同组成和结构对铜的腐蚀行为影响很大, 由阴离子选择性内层和阳离子选择性外层构成的双极涂层具有优异的防蚀性能

## Corrosion Behaviour of Copper Covered With Ion-selective Phenolic Coatings by EIS

Wang Zhoucheng      Zhang Yingzhou      Zhou Shaomin

(State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Sur.,  
Dept. of Chemistry, Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Gu Zhijun      Zhang Zhigang      Su Fangteng

(Fujian Inst. of Res. on the Structure of Matter, Academia Sinica, Xiamen 361005)

**Abstract** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique was employed to study the corrosion behaviour of copper painted with the anion-selective, cation-selective and bipolar phenolic coatings in 3% NaCl solution. From the impedance spectrum characteristics, the models of equivalent circuit for these different coating systems were established, and the methods for the analysis of experimental impedance diagrams in terms of coating and interface properties were discussed. The research results show that the composition and structure of ion-selective coatings have significant influence on corrosion behaviour of copper. The bipolar coating consisting of an anion-selective inner layer and a cation-selective outer layer possesses excellent corrosion-resistance.

**Key words** Ion-selective phenolic coating, Copper, EIS, Corrosion behaviour

## References

- 1 Kendig M, Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals *Corrosion*, 1990, 46(1): 22~ 29
- 2 Am irudin A, Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anti-corrosive pigments in epoxy-polyamide resin *British Corrosion Journal*, 1995, 30(2): 128~ 134
- 3 McIntyre J M, Phan H Q. Electrochemical impedance spectroscopy: a tool for organic coatings optimizations *Progress in organic coatings*, 1996, 27: 201~ 207
- 4 Sato N. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes *Corrosion*, 1989, 45(5): 354~ 368
- 5 王周成, 苏方腾, 辜志俊 Fe 在双极性有机涂层下的腐蚀和电化学行为研究 *腐蚀科学与防护技术*, 1994, 6(1): 1~ 6
- 6 梁璧成 无机离子交换剂 *化学通报*, 1961, (6): 36~ 40
- 7 张鉴清, 孙国庆, 曹楚南 评价有机涂层防护性能的 EIS 数据处理 *腐蚀科学与防护技术*, 1994, 6(4): 318~ 324
- 8 Walter G W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals *Corrosion Science*, 1986, 26(9): 681~ 703