

涂层酸性盐雾环境下失效过程的电化学阻抗谱分析

张振楠¹, 张大鹏¹, 王轩², 高羽博²

(1.陆军军事交通学院, 天津 300161; 2.陆军步兵学院石家庄校区, 石家庄 050000)

摘要: **目的** 探究车辆装备有机涂层在沿海地区酸雨污染环境下的腐蚀行为。**方法** 利用电化学阻抗谱技术, 对金属漆涂层酸性盐雾环境下的腐蚀失效过程进行研究, 分析其电化学阻抗谱特征及涂层电容的变化规律, 并利用 10 Hz 下的中频相位角 (θ_{10}) 和阻抗模值 ($|Z|_{10}$) 评价金属漆涂层的防护性能。**结果** 金属漆涂层的腐蚀失效过程大致经历 3 个阶段, 即涂层完好阶段、涂层防护性能下降阶段和涂层失效阶段, 随着腐蚀时间的增加, 涂层电容逐渐增大, 当 $\theta_{10} < 28.78^\circ$, $|Z|_{10} < 1.78 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 涂层基本丧失腐蚀防护能力。**结论** 利用中频相位角和阻抗模值可以有效地评价金属漆涂层酸性盐雾环境下的腐蚀防护性能, 为车辆装备在沿海地区的腐蚀防护提供技术支撑。

关键词: 涂层; 腐蚀; 酸性盐雾试验; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)23-0045-05

EIS Analysis on Coating Failure Process in Acidic Salt Spray Environment

ZHANG Zhen-nan¹, ZHANG Da-peng¹, WANG Xuan², GAO Yu-bo²

(1. Military Transportation University, Tianjin 300161, China;

2. Shijiazhuang Division of PLAA Infantry Academy, Shijiazhuang 050000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the corrosion behavior of vehicle organic coating in the environment of coastal areas polluted by the acid rain. The corrosion failure process of metal paint coating in the acid salt spray environment was studied in electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The change law of EIS features and the coating capacitance were analyzed. The intermediate frequency phase angle (θ_{10}) and impedance magnitude ($|Z|_{10}$) were used to evaluate the protective performance of the coating. The corrosion failure process of metal paint coating had gone through three stages: the undamaged coating, the reduced protective performance of coating and the coating failure. The coating capacitance gradually increased with the increasing corrosion time. When $\theta_{10} < 28.78^\circ$ and $|Z|_{10} < 1.78 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, the coating basically lost its ability to protect against the corrosion. With θ_{10} and $|Z|_{10}$, the corrosion protection performance of metal paint coating in acid salt spray environment can be effectively evaluated, so as to provide the technical support for the corrosion prevention of military vehicles in the coastal areas.

KEY WORDS: coating; corrosion; acid salt spray test; electrochemical impedance spectroscopy

近年来,随着工业污染的日益严重,酸雨已经成为我国普遍性的污染问题,尤其是沿海、湿热地区,酸雨比例接近 40%^[1],而且这一数值正在呈逐年上升的趋势。酸雨具有较强的腐蚀性,其主要成分为 H_2SO_4 , pH 值一般为 3.0~5.5^[2-3]。酸雨不仅危害农作物和人体健康,对车辆装备的腐蚀影响也十分巨大。在车辆基体金属表面涂装涂层不仅是常见的车辆伪装及包装方式,更是保护车辆装备最为有效的手段^[4-5],但在酸雨的作用

下,车辆装备表面包装涂层的老化速度明显加快,涂层的光泽度、颜色、粉化程度均会受到严重的影响。根据车辆装备现实服役环境,研究酸雨环境对车辆表面包装涂层腐蚀防护性能的影响具有十分重要的意义。

交流阻抗谱(EIS)技术被公认为研究涂层下金属腐蚀行为最有效的手段之一,其优点在于可定量分析涂层体系中的腐蚀电化学信息,且测试过程不会对被测试样造成破坏性的影响^[6],因而在金属及涂层包

收稿日期: 2017-10-11

作者简介: 张振楠(1992—),男,陆军军事交通学院助理工程师,主要研究方向为车辆装备腐蚀与防护。

装的腐蚀行为研究领域应用广泛。李莎莎等^[7]利用 EIS 技术研究了铝/纳米环氧封闭复合涂层的腐蚀规律,并得到该腐蚀过程大致经历 4 个阶段,即腐蚀介质进入阶段,铝涂层与腐蚀介质接触阶段,腐蚀产物堵塞通道阶段和涂层老化失效阶段。Amirshaqai 等^[8]通过对比研究的方法,使用传统方法与 EIS 方法评价铝制薄片的耐腐蚀性能,结果表明,相较于传统方法,交流阻抗谱方法可更加全面准确地分析铝片的腐蚀过程。这里利用电化学阻抗谱技术探究金属漆涂层在酸性盐雾环境下的腐蚀失效过程,并通过提取合适的 EIS 特征参数定量分析涂层失效过程中防护性能变化规律,为沿海地区车辆装备的腐蚀与防护提供有力的技术支撑。

1 实验

1.1 试样

该实验试样由车辆装备生产厂家提供,漆涂装工艺由数控生产线完成,涂层厚度为 $(32 \pm 0.1) \mu\text{m}$,基体为冷轧低碳钢板 Q/BQB403/ST14。具体涂装工艺为:基板磷酸锌磷化预处理;电泳涂装环氧树脂底漆;涂装聚氨酯类树脂;涂装含有颜料的丙烯酸树脂面漆。

1.2 设备

文中酸性盐雾试验主要利用 LYW-025 型盐雾腐蚀试验箱展开,由上海蓝豹试验设备公司生产,相关技术性能指标符合国家标准。该实验所有电化学测试依托美国 Princeton 公司生产的 PARSTAT 2263 电化学测试系统完成,测试系统与计算机相连。利用腐蚀电解池(见图 1)对酸性盐雾实验后的试样进行测试,该测试系统采用三电极体系,其中 RE 为参比电极,CE 为辅助电极,WE 为工作电极。

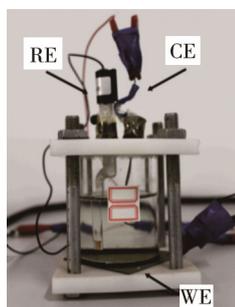


图 1 腐蚀电解池
Fig.1 Corrosion electrolytic cell

1.3 流程

该实验以 LYW-025 型盐雾腐蚀试验箱为实验平台,参照 GB/T 24195—2009《金属和合金的腐蚀酸性盐雾、“干燥”和“湿润”条件下的循环加速腐蚀试验》和 GJB 150.11A—2009《军用装备实验室试验方法第 11 部

分:盐雾试验》建立酸性盐雾实验环境,设置相关实验参数。每个周期实验结束后,运用电化学测试系统及电解池装置对涂层进行 EIS 测试,其中测试频率范围设置为 $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$,施加正弦波扰动信号振幅为 10 mV ,每倍频程 8 步,测试温度为室温 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)。设计酸性盐雾实验的单周期流程如下所述。

1) 酸性盐雾喷淋阶段。盐雾为酸性 NaCl 溶液,其质量分数为 5%,pH 值为 4.0 ± 0.1 (通过加入浓 H_2SO_4 调节)。喷淋时间为 24 h,环境相对湿度为 90%,温度为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$,沉降量为 $1 \sim 3 \text{ mL}/(80 \text{ cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

2) 干燥阶段。干燥时间为 24 h,环境相对湿度 $\leq 50\%$,温度为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。设定酸性盐雾喷淋和干燥阶段单个周期的循环时间为 96 h。

3) 试验结束后对试样进行 EIS 电化学测试。测试溶液为 NaCl 溶液,其质量分数为 3.5%,环境温度为室温 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$),相对湿度 $\leq 50\%$ 。

2 涂层酸性盐雾下电化学阻抗谱特征

金属漆涂层在酸性盐雾环境下的 EIS 特征见图 2。涂层在初始状态下,Nyquist 图中的容抗弧半径非常大,可以近似看作是一条直线,Bode 图中的相位角曲线一直在 90° 附近浮动,阻抗模值曲线近似于一条斜率为 -1 的直线,且低频区域阻抗值接近 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明涂层此时防护性能良好,可以较好地隔离腐蚀介质与基体金属。经过 2 个循环周期后,涂层的 Nyquist 图中容抗弧半径出现小幅度的减小,但整体上仍呈现出一个时间常数特征,相位角和阻抗模值曲线均呈现出小幅下降趋势,此时涂层正处于腐蚀初期,表现出纯电容特性,腐蚀介质很难透过涂层到达基体金属界面,涂层具有较好的防护性能。

经过 3 个循环实验周期后,Nyquist 图中的容抗弧半径明显减小,对应的 Bode 图中低频区域的相位角降至 70° 左右,阻抗模值降至 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右,涂层开始进入腐蚀中期。随着实验周期的增加,容抗弧半径继续减小,但降幅明显减弱,相位角也呈现逐渐下降的趋势,低频区域阻抗模值曲线近似直线的斜率逐渐由 -1 向 0 变化,该过程说明水分子已通过涂层缺陷向基体金属界面渗透,但由于涂层的屏蔽作用,水分子和腐蚀介质的渗透速度受到较大限制。第 6 个循环周期后,涂层低频区域的相位角下降至 40° 附近,低频区阻抗模值曲线开始出现平台特征,此时涂层已经表现出一定的电阻特性,但整体上仍然具有一定的腐蚀防护能力。

经过 7 个循环实验周期后,图 2a 中出现一个完整的半圆形容抗弧,图 2b 中低频相位角曲线出现大幅下降,图 2c 中低频区域的阻抗模值曲线出现明显的平台,且随着实验周期的增加,这个平台出现的时

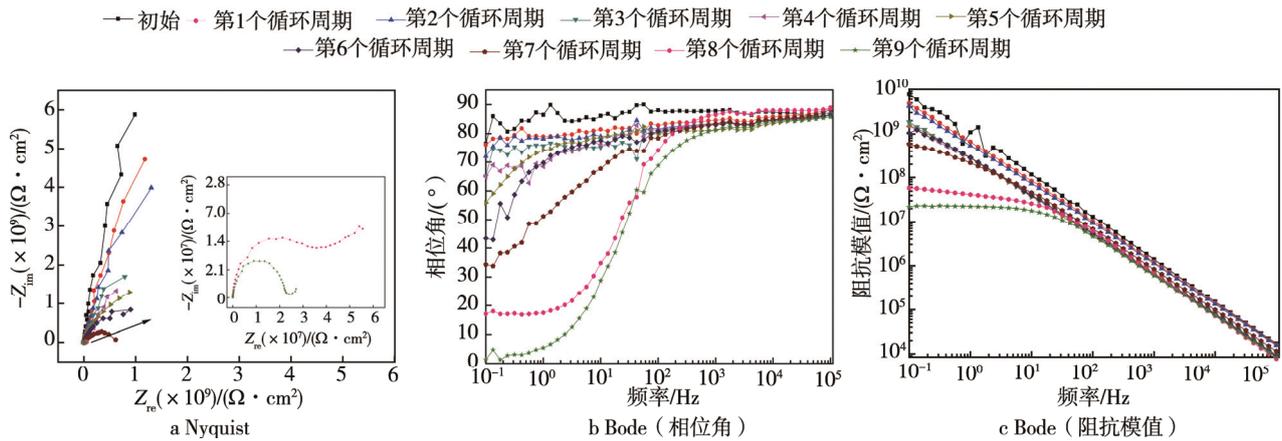


图 2 金属漆涂层酸性盐雾环境下的 EIS 特征图谱

Fig.2 EIS characteristics of metal paint coating in acidic salt spray environment

机逐渐向高频区靠拢，说明腐蚀介质已经渗透到涂层/金属界面，开始与基体金属发生电化学反应，标志着涂层开始进入腐蚀后期。第 8 个循环周期结束后，图 2a 中容抗弧半径进一步减小，且在低频区域出现扩散尾，第 2 个时间常数特征十分明显，阻抗模值和相位角均产生大幅下降。第 9 个循环周期结束后，涂层整体呈现纯电阻特性，低频区域的阻抗模值已经降至 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 附近，此时涂层鼓泡剥离现象十分严重，基体金属腐蚀严重，涂层已经失去防护能力。

3 涂层电容的变化规律

3.1 等效电路的选择

运用等效电路拟合电化学阻抗谱数据是研究涂层/金属体系腐蚀失效过程的最常用手段，通过拟合等效电路可以直观定量地描述涂层不同阶段的腐蚀规律^[9-10]。根据金属漆涂层腐蚀过程中的 EIS 数据特征，这里提出 3 种等效电路模型，见图 3。

R_s 、 R_c 和 R_t 分别代表溶液电阻、涂层电阻和电荷转移电阻， Q_c 和 Q_{dl} 分别代表涂层电容和双电层电容， Z_w 代表韦伯阻抗。从以上的等效电路模型中选取合适的等效电路对金属漆涂层的 EIS 数据进行拟合，可得出金属漆涂层的腐蚀过程大致分为 3 个阶段：涂层初始状态至 2 个循环周期结束，涂层处于腐蚀初期，该阶段由于涂层的良好屏蔽性，水分子和腐蚀介质难以直接渗透至涂层内部，涂层在较长时间内表现出纯电容特性，涂层腐蚀防护性能较好，因此选取模型 I 来进行拟合；第 3~6 个循环周期为涂层腐蚀中期，该阶段涂层容抗弧半径发生较大变化，随着腐蚀试验的进行，水分子携带腐蚀介质逐渐渗透进入涂层内部到达涂层/金属界面，涂层腐蚀防护性能有了较大程度的下降，此时选取模型 II 来进行拟合；7 个腐蚀实验周期后涂层进入腐蚀后期，涂层内部腐蚀通道已经形

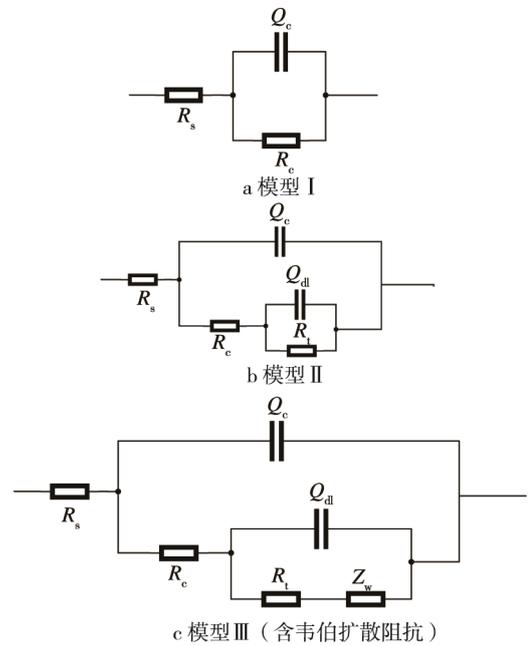


图 3 涂层腐蚀各阶段的等效电路模型

Fig.3 The equivalent circuit model of the coatings in each corrosion stage

成，基体金属腐蚀已经开始，9 个循环周期后可明显看见 Nyquist 图中出现扩散尾，2 个时间常数特征已经十分明显，涂层表面鼓泡严重，部分区域涂层剥离现象严重，涂层已经失效，因此该阶段选取模型 III 来进行拟合。

3.2 涂层电容的变化规律

在一定程度上涂层电容的变化可以反映涂层内部水分子的扩散情况，根据菲克第二定律可知，涂层电容 C_c 、涂层剥离程度 D 和浸润时间 t 三者满足如下关系^[11]：

$$[\lg(C_c / C_0)] / [\lg(C_s / C_0)] = [4D / (d^2 \pi)]^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (1)$$

在实验条件一定的情况下,涂层干燥电容 C_0 和吸水饱和电容 C_s 是定值。可见,随着实验时间的变化,涂层电容 C_c 与涂层剥离程度 D 呈正相关,因此可以通过涂层电容的变化分析涂层的失效情况。

通过拟合等效电路得到金属漆涂层的涂层电容 Q_c 随实验周期的变化规律,见图4。实验开始前,金属漆涂层的涂层电容 Q_c 为 $1.25 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$, 2个实验循环结束后迅速上升至 $3.31 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$, 说明腐蚀前期涂层大量吸水,电容值上升较快。从第3个循环周期开始,涂层电容的增幅开始减缓,表明涂层进入腐蚀中期,水分子已经透过涂层到达涂层/金属界面,吸水到达饱和状态,涂层电容值变化不大。第7个循环周期后, Q_c 又开始迅速增加,9个周期后达到 $5.66 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^2$, 说明涂层已经进入腐蚀后期,涂层内部通道扩大导致水分子和腐蚀介质更易扩散到基体金属表面,此时涂层已经失效。

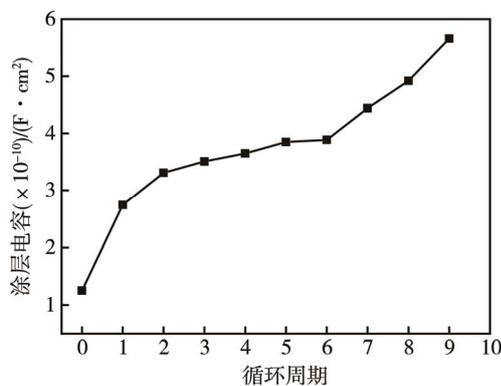


图4 金属漆涂层电容随实验时间的变化规律

Fig. 4 Change law of metal paint coating capacitance with the experimental time

4 利用 EIS 特征参数评价涂层防护性能

电化学阻抗特征图谱在一定程度上能够反映涂层防护性能不断恶化的状况,但该实验中性能降低的程度还不甚明显,不同阶段的界限也不够清晰,因此需要从这些图谱中提取特征参数,来更加清晰地表征涂层性能变化的整个过程^[12-14]。这里根据涂层 EIS 图谱的变化特征,利用中频相位角 (θ_{10}) 和阻抗模值 ($|Z|_{10}$) 分析金属漆涂层在酸性盐雾环境下的腐蚀失效过程。

金属漆涂层中频相位角和阻抗模值随实验周期的变化规律见图5。中频相位角 θ_{10} 的变化大致可以分为3个阶段:1个实验周期结束后 θ_{10} 由初始状态下的 86.08° 迅速降至 81.34° , 随着试验次数的增加, θ_{10} 均匀下降,3个循环周期后涂层的 θ_{10} 降至 75.14° , 该阶段为腐蚀初期,涂层屏蔽性能良好;随着实验周期的增加, θ_{10} 的下降速率明显放缓,第6个循环周期结束后 θ_{10} 降为 74.1° , 该阶段为腐蚀中期,腐蚀介

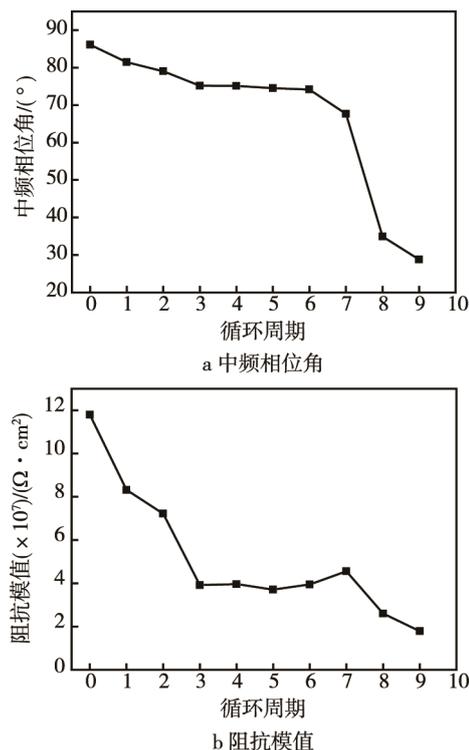


图5 金属漆涂层中频相位角和阻抗模值的变化规律

Fig. 5 Change law of metal paint coating frequency phase angle and impedance magnitude

质随水分子通过涂层缺陷进入涂层内部,由于涂层的阻隔作用,介质传输速率较慢,因而腐蚀进程难以快速开展;7~9个循环周期内,涂层 θ_{10} 的下降速率急剧上升,从 67.64° 迅速下降至 28.78° , 说明腐蚀介质大量涌入涂层内部,与基体金属发生腐蚀电化学反应,导致涂层腐蚀防护性能骤降,9个实验周期结束后,涂层已基本失效^[15]。

中频阻抗模值 $|Z|_{10}$ 的变化情况与 θ_{10} 一致,初始状态下, $|Z|_{10}$ 的值为 $1.18 \times 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 3个循环周期结束后,均匀下降至 $3.92 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 该过程表明腐蚀初期,涂层的阻抗较高,腐蚀防护性能较好。从第4个循环周期开始,涂层的中频阻抗模值下降速率开始放缓,标志着涂层进入腐蚀中期,6个循环周期结束后,涂层的 $|Z|_{10}$ 降至 $3.71 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 该阶段由于涂层屏蔽作用及腐蚀介质的堆积,腐蚀进程受到限制,涂层腐蚀防护能力变化不大。第7个实验周期结束, $|Z|_{10}$ 不降反升,可能的原因是腐蚀产物不断堆积堵塞了腐蚀介质的渗透通道,使得涂层表现出一定的自修复能力。8个周期后, $|Z|_{10}$ 开始继续下降,涂层进入腐蚀后期,该阶段腐蚀速率大大提升,9个循环周期结束后, $|Z|_{10}$ 降了一个数量级,为 $1.78 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 此时可以认为涂层已经失效^[16]。

5 结语

经过9个酸性盐雾实验循环,金属漆涂层腐蚀失

效过程大致分为 3 个阶段: 腐蚀前期, 防护性能良好; 腐蚀中期, 防护性能较差; 腐蚀后期, 丧失防护性能。选择合适的等效电路对金属漆 EIS 数据进行拟合, 并得到涂层电容 Q_c 。随实验时间的变化规律, 分析表明 Q_c 随着涂层防护性能的降低逐渐升高, 可以在一定程度上反映酸性盐雾实验环境下涂层防护性能的变化情况。中频相位角 θ_{10} 和阻抗模值 $|Z|_{10}$ 对涂层腐蚀失效过程变化较为敏感, 可以作为评价涂层防护性能的特征参数。

参考文献:

- [1] 胡炳清, 易鹏, 段宁, 等. 影响精确界定我国酸雨区空间分布的因素探讨[J]. 中国环境科学, 2015, 35(3): 917—924.
HU Bing-qing, YI Peng, DUAN Ning, et al. Study on the Influence Factors of Accurate Definition of the Spatial Distribution of Acid Rain Area in China[J]. China Environmental Science, 2015, 35(3): 917—924.
- [2] 张勇, 陈跃良, 吴剑峰, 等. 后勤装备防腐涂层加速试验环境谱研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 147—151.
ZHANG Yong, CHEN Yue-liang, WU Jian-feng, et al. Study of Environmental Spectrums of Accelerated Testing of Anti-corrosion Coatings of Logistics Equipment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 147—151.
- [3] 张新民, 柴发合, 王淑兰, 等. 中国酸雨研究现状[J]. 环境科学研究, 2010, 23(5): 527—532.
ZHANG Xin-min, CHAI Fa-he, WANG Shu-lan, et al. Research Progress of Acid Precipitation in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2010, 23(5): 527—532.
- [4] 殷燕芳. 涂层技术在金属包装上的应用[J]. 包装工程, 2007, 28(8): 221—222.
YIN Yan-fang. Application of Coating Technologies to Metal Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(8): 221—222.
- [5] 罗兵, 徐安桃, 靳福, 等. 基于 EIS 阻抗模值变化率快速评价有机复合涂层防护性能研究[J]. 军事交通学院学报, 2013, 15(5): 80—83.
LUO Bing, XU An-tao, JIN Fu, et al. Fast Evaluation on Protective Performance of Organic Composite Coating by Change Rate of Module at High Frequency in EIS[J]. Journal of Military Transportation University, 2013, 15(5): 80—83.
- [6] XIA D, SONG S, WANG J, et al. Fast Evaluation of Degradation Degree of Organic Coatings by Analyzing Electrochemical Impedance Spectroscopy Data[J]. Transactions of Tianjin University, 2012(18): 15—20.
- [7] 李莎莎, 芦玉峰, 杨奔奔, 等. 16MnR 钢表面复合涂层耐蚀性的电化学阻抗谱研究[J]. 电镀与涂饰, 2016(10): 540—543.
LI Sha-sha, LU Yu-feng, YANG Ben-ben, et al. Study on Corrosion Resistance of Composite Coating Applied to 16MnR Steel Surface by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Electroplating & Finishing, 2016 (10): 540—543.
- [8] AMIRSHAQAQI N, SALAMI-KALAJAHI M, MAH-DAVIAN M. Applicability of EIS for Evaluation of Corrosion Resistance of Aluminum Flakes[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2016, 63(5): 355—359.
- [9] CHANG B Y, PARK S M. Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2010, 3: 207—229.
- [10] BREZINOVÁ J, KONCZ J, DRAGANOVSKÁ D, et al. The Evaluation of Corrosion Properties of Coated Materials by Utilization of EIS[J]. Korozje A Ochrana Materialu, 2016, 60(2): 35—40.
- [11] MANSFELD F, TSAI C H. Determination of Coating Deterioration with EIS: I. Basic Relationships[J]. Corrosion, 2012, 47(12): 958—963.
- [12] 曾佳俊. 基于加速腐蚀及 EIS 的防护层保护性能快速评价方法研究[D]. 武汉: 机械科学研究总院, 2015.
ZENG Jia-jun. Research on the Protective Layer of Protection Based on the Accelerated Corrosion and EIS[D]. Wuhan: Mechanical Science Research Institute, 2015.
- [13] POTVIN E, BROSSARD L, LAROCHELLE G. Corrosion Protective Performances of Commercial Low-VOC Epoxy/urethane Coatings on Hot-rolled 1010 Mild Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(4): 363—373.
- [14] 徐安桃, 罗兵, 石磊, 等. 基于高频相位角的快速评价车辆装备底盘有机涂层防护性能研究[J]. 军事交通学院学报, 2012, 14(11): 51—54.
XU An-tao, LUO Bing, SHI Lei, et al. Fast Evaluation on Protective Performance of Vehicle Equipment Chassis Coated with Organic Coating Based on High-frequency Phase Angle[J]. Journal of Military Transportation University, 2012, 14(11): 51—54.
- [15] 曹京宜, 熊金平, 李水冰, 等. 利用 EIS 高频区参数评价两种环氧涂层的性能[J]. 化工学报, 2008, 59(11): 2851—2856.
CAO Jing-yi, XIONG Jin-ping, LI Shui-bing, et al. Evaluation of Protective Performance of Organic Coatings by EIS Parameters at High Frequency Zone [J]. Journal of Chemical Engineering, 2008, 59(11): 2851—2856.
- [16] 刘慕懿. 涂层防护体系加速腐蚀试验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
LIU Mu-yi. Accelerated Corrosion Test of Coating Protection System[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.