

# 多道环氧涂层在 NaCl 溶液中的 电化学阻抗谱 \*

谢德明 胡吉明 童少平  
(浙江大学)

**摘 要** 采用电化学阻抗谱 (EIS) 方法研究了环氧涂层的厚度与涂装道数对水传输行为的影响。结果表明, 水分子在具有良好阻挡作用的多道环氧涂层的初始阶段的传输符合 Fick 定律, 求得了水在涂层中的表观扩散系数值, 与之相应的干环氧涂层的介电常数  $\epsilon_d$  为 4.2。涂层越厚, 涂装的道数越多, 介质在涂层中的传输越困难, 涂层的抗渗透性能越好。多道环氧涂层的涂层电容 - 时间曲线类似于理想情况下单道涂层在水溶液中的涂层电容与浸泡时间的关系曲线。

**关键词** 材料失效与保护, 环氧涂层, 电化学阻抗谱, 吸水

**分类号** TB304

**文章编号** 1005-3093(2004)01-0096-06

## Electrochemical impedance spectroscopy of multi-layer epoxy coatings in NaCl solution

XIE Deming\*\* HU Jiming TONG Shaoping  
(Zhejiang University, Hangzhou 310027)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50201015 and National Key Basic Research and Development Program No.G19990650. Manuscript received April 14, 2003; in revised form September 29, 2003

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel: (0571)87952443,  
E-mail: battery@cme.zju.edu.cn

**ABSTRACT** The diffusion behavior of water through epoxy coatings as a function of the film thickness and the painting number was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The experimental results showed that, in 3.5%(mass fraction) NaCl solution, the diffusion process of water through multi-layer organic coatings with good barrier performance followed the ideal Fick's law in the initial period. The corresponding diffusion coefficient was also derived and the dielectric constant of the dry coatings ( $\epsilon_d$ ) was found to be 4.2. The resistance to medium permeation of the coatings increased with increasing the film thickness and the number of coats.

**KEY WORDS** materials failure and protection, epoxy coatings, electrochemical impedance spectroscopy, water uptake

有机涂层技术是目前最常用的金属防护手段之一。有机涂层的防护性能主要取决于其对水、 $O_2$  或其它侵蚀性粒子的阻挡能力<sup>[1,2]</sup>。因此, 研究它们在涂层中的传输过程对于弄清楚涂层下

\* 国家自然科学基金 50201015 和国家重点研究发展规划基金 G19990650 资助项目。

2003 年 4 月 14 日收到初稿; 2003 年 9 月 29 日收到修改稿。

本文联系人: 谢德明, 杭州市 310027, 浙江杭州浙江大学玉泉校区热能工程研究所

金属腐蚀的机制至关重要。

研究涂层金属体系的腐蚀行为大多采用传统的湿热实验、盐雾实验、失重实验等非电化学研究方法及直流电方法(如电位-时间法、直流电阻法、极化曲线法等)。近年来,电化学阻抗谱(EIS)成为研究有机涂层的吸水和失效过程的一种有效方法<sup>[3~7]</sup>。但是,对诸如水等侵蚀性粒子在涂层中传输、渗透等基础性研究工作还比较少<sup>[8,9]</sup>。绝大多数关于水在有机涂层中传输的文献仅考虑了单层膜的情况,而且只涉及涂层主要成膜物质与固化剂形成均匀、整体有机涂层情况下水传输的一般性特征及规律。在多层体系中,扩散方程在每一层内的边界条件均不相同,情况更为复杂,水在涂层中的传输可能偏离 Fick 扩散模型<sup>[10]</sup>。

有机涂层的厚度与涂装道数是决定涂层中介质传输行为的重要因素,其影响十分复杂。为了理解有机涂层的吸水机制,本文研究纯环氧涂层的厚度与涂装道数对水传输行为的影响。

## 1 实验方法

以 A3 钢为基材制备环氧涂层。用砂纸将 A3 钢磨至露出金属光泽,除油后刮涂环氧清漆,每道的时间间隔为 24 h。涂完面漆后,在室温下防尘搁置 7 d 后置于干燥器中使其充分固化,得到不同厚度和涂装道数的环氧涂层(表 1)。

测试电化学阻抗谱(EIS)的电解槽中探测接触面为 O 型圈,面积为 13.1 cm<sup>2</sup>,槽中盛有 3.5%(质量分数)NaCl 溶液,并装有石墨辅助电极,用饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。使用 M273 型恒电位仪和 5210 锁相放大器测定体系的 EIS。电化学测试在开路电位下于室温(~20 °C)下进行,测定频率范围为 0.003~120000 Hz。交流电压幅值为 30~50 mV。

表 1 环氧涂层的厚度与涂装道数

Table 1 Painting number and coating thickness of epoxy coatings

Sample	E1-1	E1-2	E2	E3	E4
Painting number	1	1	2	3	4
Total thickness/ $\mu\text{m}$	38	60	45	36	59

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧涂层的厚度与涂装道数对介质阻挡能力的影响

在 NaCl 溶液中浸泡 1892 h 后,环氧涂层 E4 的阻抗谱仍表现为一个时间常数的单容抗弧(图 1),表明 E4 具有优异的抗渗性能,在整个实验周期内,金属基底没有受到介质的侵蚀。

其余环氧涂层(E1-1、E1-2、E2、E3)浸泡 2 h 后都出现了第二个时间常数,说明腐蚀介质已渗透到金属基底/涂层界面。

一般常用低频阻抗模值 LF(0.001 Hz~0.0 1Hz,本文取 8.16 mHz)评价涂层的性能。LF 值为  $10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  时,涂层的阻挡作用已经很小<sup>[11,12]</sup>。由图 2 可见,环氧涂层 E4 经过 1892 h 的浸泡后,仍然不能测出稳定的 LF 值,但其较低频率(0.0366 Hz)的阻抗值始终保持在  $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  以上。环氧涂层 E3 浸泡 1880 h 的 LF 值约为  $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。E1-2、E2 的 LF 值在浸泡 100 h 左右就已经降到  $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  左右。E1-1 在很短的时间就达到了失效值,表明其基本失去了对介质传输的阻挡能力。E1-1 在浸泡 48 h 后,发现涂层表面有肉眼可见的锈点。各环氧涂层对

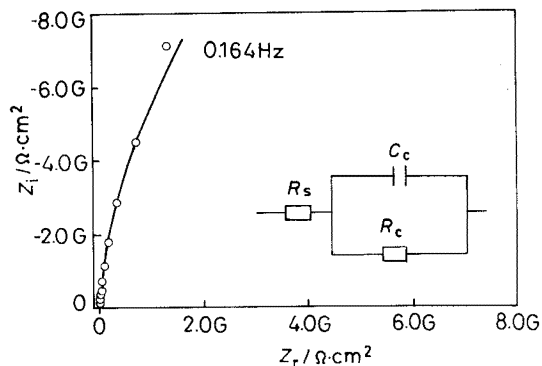


图 1 环氧涂层 E4 浸泡 1892 h 后的阻抗谱图和等效电路

Fig.1 Nyquist diagrams for the 4-layer epoxy coating samples E4 at 1892 hours immersion in NaCl solution.  $\circ$ — experimental results, solid lines—fit results. Inserted diagram shows the equivalent circuit

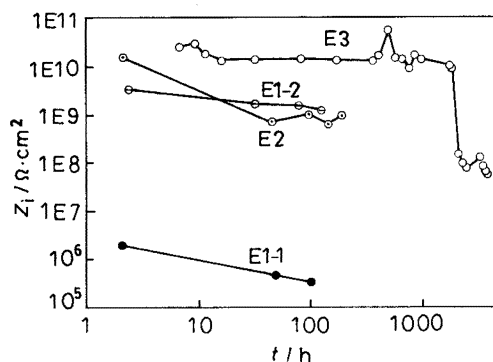


图 2 环氧涂层体系的厚度与涂装道数对低频阻抗模值 (LF) 的影响

Fig.2 Influence of the film thickness and the painting number of epoxy coatings on the impedance at low frequency (LF), obtained from 8.16 mHz

介质传输阻力的排序为  $E3 \gg E2 \approx E1-2 \gg E1-1$ . 可见, 涂层越厚, 涂装道数越多, 介质在涂层中的传输越困难, 涂层的抗渗透性能越好.

## 2.2 多道涂层的阻抗参数随浸泡时间的变化

在水中浸泡初期, 多道环氧涂层 E3 在 Nyquist 图上表现为一条垂直于实轴的直线. Bode 图中  $\lg|Z|$  与  $\lg f$  曲线在整个频率范围内为一条斜率为  $-1$  的直线, 表明此时涂层可以等效为一个纯电容, 对金属基体有很好的保护作用. 浸泡约 10 min 后, E3 的阻抗谱在低频段开始偏离纯电容行为, 表明涂层在吸水后电阻减小, 表现为涂层电阻 ( $R_c$ ) 与涂层电容 ( $C_c$ ) 相并联的等效电路.

随着浸泡时间的延长 (例如 2.8 h 后), 基体 / 溶液电化学反应界面开始形成, 具有图 3 所示的等效电路<sup>[13,14]</sup>. 其阻抗谱在高频段对应涂层自身的阻抗, 在低频段对应金属 Fe / 溶液界面的电化学反应阻抗  $Z_f(C_{dl} R_{ct})$ ,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_c$ 、 $R_{ct}$  分别为涂层电阻和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电极表面的双电层电容.

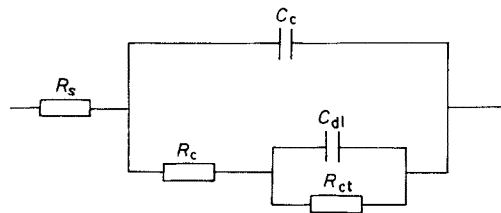


图 3 涂层金属在水溶液中的等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit for coated metals in contact with an aqueous electrolyte

图 4 表明, 涂层吸水后电容增大而电阻减小. 当  $R_c > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  时, 涂层的保护性能良好, 涂层下面金属未发生明显的腐蚀, 当  $R_c < 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  时, 涂层已开始明显腐蚀<sup>[15]</sup>. 图 4 中, 环

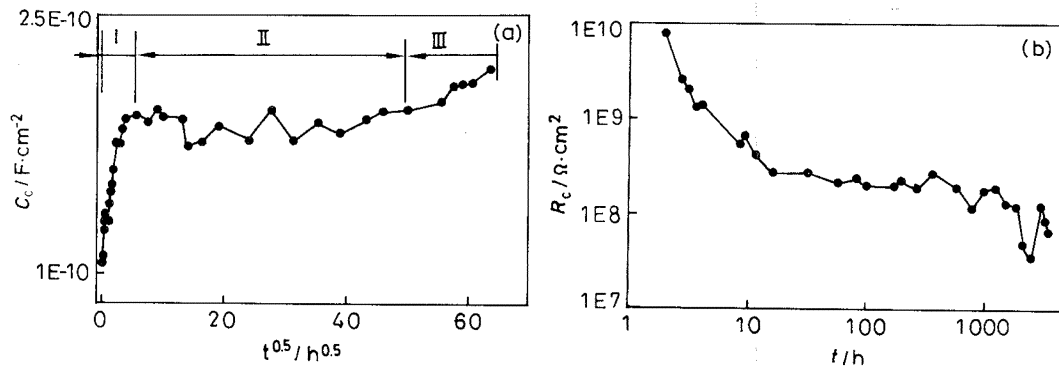


图 4 三道环氧涂层 E3 的涂层电容  $C_c$ (a)、涂层电阻  $R_c$ (b) 与浸泡时间的关系

Fig.4 Time dependence of coating capacitance  $C_c$  (a) and pore resistance  $R_c$  (b) for 3-layer epoxy coated samples E3 immersed in NaCl solution

氧涂层 E3 浸泡 3720 h 后仍有较好保护作用, 而且其  $C_c-t^{0.5}$  曲线类似于在理想情况下水溶液中涂层的电容与浸泡时间的关系: 在浸泡初期 (I 段) 对应水的均匀扩散区; 浸泡一定时间后, 涂层的吸水量基本饱和, 电容值基本保持恒定 (II 段); 在 III 区, 可能发生了局部的涂层脱落, 导致渗水增加, 使电容的数值增大。

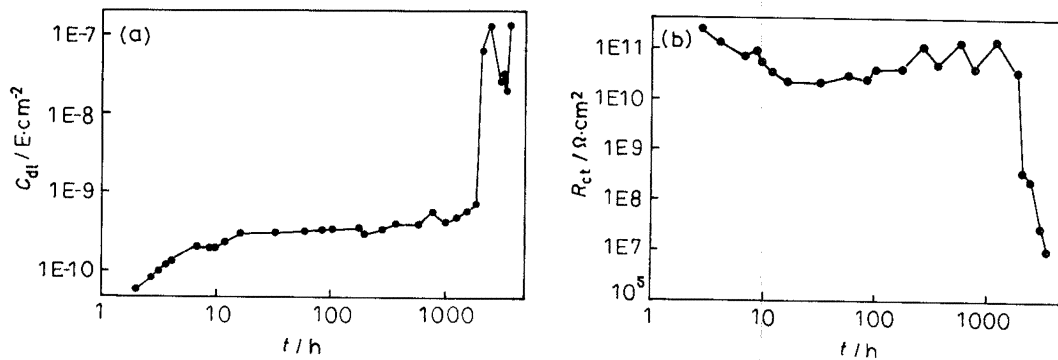


图 5 E3 的铁基体双电层电容  $C_{dl}$  与腐蚀反应电阻  $R_{ct}$  随浸泡时间的变化

Fig.5 Time dependence of double-layer capacitance  $C_{dl}$  (a) and charge transfer resistance  $R_{ct}$  (b) for epoxy coated steels E3 immersed in NaCl solution

由图 5 可见, 与  $C_c$  值的变化规律相似,  $C_{dl}$  值在 10 h 前发生快速增长, 此后缓慢上升。这说明, 随着吸水量的不断增多, 通过微孔抵达基体界面的水和  $O_2$  的数量不断增加, 导致电化学反应面积不断增大; 当吸水达到饱和后, 电化学反应界面相对稳定,  $C_{dl}$ 、 $R_{ct}$  值的变化变得缓慢。  $R_{ct}$  在很长的时间内保持相对稳定, 但在  $t = 2118$  h 后数值又开始快速下降。其原因可能是腐蚀产物对铁腐蚀的加速作用和涂层缺陷面积的持续增大导致吸水量的明显增加。

### 2.3 多道涂层中水的传输行为

水的介电常数 (~80) 远大于一般干有机涂层的介电常数 (4~5), 其比电导也远比有机涂层的大. 因此, 涂层在水溶液中浸泡吸水后, 介电常数  $\epsilon$  和比电导  $\rho$  均将增大, 使得涂层的电容增大而电阻减小. 水在有机涂层中的传输是通过 Fick 扩散进行的 [2,16,17]. 据此可推导出涂层中的吸水动力学方程 [18,19]  $\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2\sqrt{D}}{L\sqrt{\pi}}\sqrt{t}$ , 其中  $M_t$  为  $t$  时间时涂层的吸水量,  $M_\infty$  为饱和吸水量,  $L$  为涂层厚度,  $D$  为水在涂层中的扩散系数. 将吸水率与涂层的电容联系起来, 则有

方程 [20]:  $\frac{\log(C_t/C_0)}{\log(C_\infty/C_0)} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{L}\sqrt{\frac{D}{\pi}}\sqrt{t}$ . 其中

$C_t$ 、 $C_\infty$ 、 $C_0$  分别为时间  $t$ 、吸水饱和时及 0 时间时涂层的电容. 将这两个公式应用于 E3 涂层, 可将图 4 中 E3 涂层电容的第一个上升阶段绘制成  $\lg C_c$  与  $t^{0.5}$  曲线 (图 6). 可以看出, 曲线表现出很好的线性关系, 说明在此阶段涂层中水的传输符合 Fick 扩散的特征 [2,16]. 由线性段的斜率、在  $t=0$  处的截距以及饱和吸水量下涂层的电容可求得干涂层 ( $t=0$  时) 的电容  $C_d$  和水在涂层中的扩散系数  $D$ . 由线性拟合结果求得 E3 的  $C_d$ 、 $D$  分别为  $1.03 \times 10^{-10}$  F/cm<sup>2</sup>、 $7.48 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. 从而求得 E3 的干环氧涂层的介电常数  $\epsilon_d$  为 4.2, 与文献中干涂层的介电常数值 (4~5) 相吻合 [21,22]. 求得的涂层 E3 中水的扩散系数  $D$  值与 Monetta 等 [23] 报导的环氧涂层中水的扩散系数为  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> 数量级吻合, 小于文献 [24~26] 给出的数值.

水在有机涂层中的线性扩散过程建立在以下几个假定基础上 [19]: (1) 涂层的表面足够大, 消除了边界效应; (2) 在平行于平面方向上涂层有良好的均匀性; (3) 水分子与涂层间无相互作用, 即涂层内吸收的水为自由水. 在建立数学模型时假定: (1) 水的扩散系数  $D$  与局部扩散物质的浓度无关, 即  $D$  仅与温度  $T$  和涂层体系有关; (2) 涂层在吸水后不发生膨胀, 即涂层厚度  $L$  为定值. 但是, 实际的涂层表面与本体的结构及成分分布并不均匀. 例如, 常存在空洞、裂纹及颗粒簇等缺陷. 传输物质总是优先通过空洞和裂纹边缘进行扩散, 这些部位的水分子又通过线性扩散向涂层内部渗透. 因此, 水在涂层中的扩散属于非线性扩散 [19].

水分子在具有良好阻挡作用的环氧涂层 E3 的初始阶段的传输满足 Fick 定律表明水在涂层中的扩散基本上是线性扩散, 而且满足上述几个假定. 其可能的原因是: 各道涂层的基质相互咬合、连接紧密; 涂层中空洞较少, 所吸收的水量较少; 多道涂装对某一具体位置的空洞的截断效应导致了空洞中水传输的不连续. 不过, 图 6 中拟合线的线性化程度小于通常文献报道的单道有机涂层的水吸收曲线的线性化程度, 表明相邻两道涂层接触面的性质与同道涂层有所差异.

## 3 结 论

多道环氧涂层的电容  $C_c \sim t^{0.5}$  曲线类似于理想情况下水溶液中涂层的电容与浸泡时间的关系曲线. 水分子在具有良好阻挡作用的环氧涂层的初始阶段的传输满足 Fick 定律. 多道环氧涂

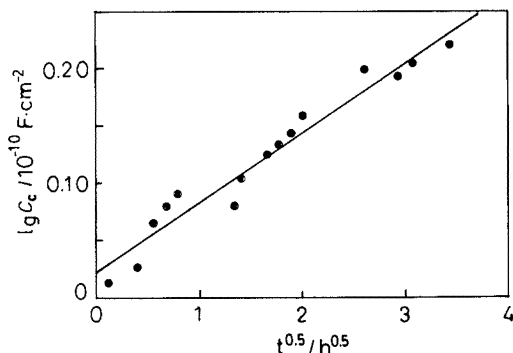


图 6 E3 的涂层电容的早期变化图

Fig.6  $\lg C_c - t^{0.5}$  curve for epoxy coated steels E3 in NaCl solution at early immersion stage. ● -experimental data, solid lines-lined fitting results

层 E3 的干环氧涂层的介电常数与普通干涂层的介电常数相同.

在环氧涂层的初始浸泡阶段, 随着吸水量的快速增多, 基体电化学反应面积快速增大, 使铁基体电化学反应界面的双电层电容  $C_{dl}$  与腐蚀反应电阻  $R_{ct}$  随时间迅速变化. 当吸水饱和后, 电化学反应界面相对稳定,  $C_{dl}$ 、 $R_{ct}$  值的变化缓慢.

感谢浙江大学化学系电化学教研室张鉴清教授和王建明教授的指导以及中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室的资助.

### 参 考 文 献

- 1 V.B.Miskovic-Stankovic, D.M.Drazic, M.J.Teodorovic, *Corrosion Science*, **37**, 241(1995)
- 2 L.De.Rosa, T.Monetta, D.B.Mitton, F.Bellucci, *J.Electrochem.Soc.*, **145**, 3830(1998)
- 3 HU Jiming(胡吉明), ZHANG Jianqing(张鉴清), XIE Deming(谢德明), CAO Chu'nan(曹楚南), *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), **19**, 144(2003)
- 4 HU Jiming(胡吉明), ZHANG Jianqing(张鉴清), CAO Chu'nan(曹楚南), *Acta metallurgica*(金属学报), **39**, 544(2003)
- 5 W.Meuleman, R.Vandenkerckhove, E.Temmerman, *Materials Science Forum*, **289~292**, 383(1998)
- 6 V.B.Miskovic-Stankovic, J.B.Zotovic, M.D.Maksimovic, *Materials Science Forum*, **289~292**, 327(1998)
- 7 K.M.Yin, H.Z.Wu, *Surface and Coatings Technology*, **106**, 167(1998)
- 8 F.Bellucci, L.Nicodemo, *Corrosion*, **49**, 235(1993)
- 9 N.L.Thomas, *Progress in Organic Coatings*, **19**, 101(1991)
- 10 G.K.Vanderwel, O.C.G.Adan, *Progress in Organic Coatings*, **37**, 1(1999)
- 11 H.Leidheiser Jr, *Progress in Organic Coatings*, **7**, 79(1979)
- 12 H.Leidheiser Jr, *Journal of Coatings Technology*, **63**(802), 21(1991)
- 13 F.Mansfeld, S.Kim, S.Lin, *Journal of Coatings Technology*, **61**(774), 33(1989)
- 14 H.Xiao, F.Mansfeld, *Journal of the Electrochemical Society*, **141**(9), 2332(1994)
- 15 G.Cerisola, *Material Chemistry*, **7**(2), 241(1982)
- 16 C.Perez, A.Collazo, M.Izquierdo, P.Merino, X.R.Novoa, *Progress in Organic Coatings*, **36**, 102(1999)
- 17 C.Perez, A.Collazo, M.Izquierdo, P.Merino, X.R.Novoa, *Progress in Organic Coatings*, **37**, 169(1999)
- 18 P.L.Bonora, F.Deflorian, L.Fedrizzi, *Electrochimica Acta*, **41**, 1073(1996)
- 19 R.I.Trezona, I.M.Hutchings, *Progress in Organic Coatings*, **41**, 85(2001)
- 20 V.Guillaumin, G.Mankowski, *Corrosion Science*, **41**, 421(1999)
- 21 L.Lavaert, M.De Cock, M.Moors, E.Wettinck, *Progress in Organic Coatings*, **38**, 213(2000)
- 22 D.H.V.D.Weijde, E.P.M.V.Westing, J.H.W.D.Wit, *Materials Science Forum*, **289~292**, 237(1998)
- 23 T.Monetta, F.Bellucci, L.Nicodemo, L.Nicolais, *Progress in Organic Coatings*, **21**, 353(1993)
- 24 B.N.Popov, M.A.Alwohaibi, R.E.White, *J.Electrochem.Soc.*, **140**, 947(1993)
- 25 J.R.Scully, *J.Electrochem.Soc.*, **136**, 979(1989)
- 26 V.B.Miskovic-Stankovic, M.R.Stanic, D.M.Drazic, *Progress in Organic Coatings*, **36**, 241(1999)