

## LY12 铝合金环氧涂层在 NaCl 溶液中的吸水与失效 \*

胡吉明<sup>1)</sup> 张鉴清<sup>1,2)</sup> 张金涛<sup>1)</sup> 曹楚南<sup>1,2)</sup>

1) 浙江大学化学系电化学研究室, 杭州 310027

2) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

**摘 要** 对 LY12 铝合金 / 环氧电极在 NaCl 溶液中于不同浸泡阶段的阻抗参数进行了解析. 根据涂层电容值 ( $C_c$ ) 随时间的变化看出涂层中水的扩散是通过“两段吸收”来进行的, 通过浸泡初期  $\ln C_c - t^{0.5}$  曲线上的线性段求得了水在涂层中的表观扩散系数数值. 根据电化学阻抗谱中  $\text{Cl}^-$  参与成膜阻抗出现时间求得  $\text{Cl}^-$  在环氧涂层中的扩散系数数值为  $4.67 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . 受涂层吸水的影响, 涂层电容上升与涂层电阻下降主要发生在浸泡初期, 而涂层电极开路电位 ( $E_{oc}$ ) 值的变化贯穿整个浸泡过程. 开路电位值经历 4 个变化阶段: 在前期  $E_{oc}$  急剧上升, 随后上升速度变缓, 在中后期  $E_{oc}$  上升速率再次增大, 在浸泡后期  $E_{oc}$  值开始下降, 金属基体发生活化, 涂层失效. 实验表明, 含  $\text{Cl}^-$  盐膜的形成、生长及溶解等过程与  $E_{oc}$  间存在密切关系, 在 LY12 铝合金 / 环氧体系的失效过程中起到关键作用.

**关键词** LY12 铝合金, 环氧涂层, 吸水, 失效

**中图分类号** TG146, TG174.44 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)09-0955-07

## WATER UPTAKE AND FAILURE OF EPOXY COATINGS ON LY12 ALUMINUM ALLOY IN NaCl SOLUTION

HU Jiming<sup>1)</sup>, ZHANG Jianqing<sup>1,2)</sup>, ZHANG Jintao<sup>1)</sup>, CAO Chunan<sup>1,2)</sup>

1) Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027

2) State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

*Correspondent: HU Jiming, associate professor, Tel: (0571)87951513, E-mail: hujiming@263.net*

*Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China*

*(No.G19990650) and National Natural Science Foundation of China*

*(No.50201015)*

Manuscript received 2002-11-09, in revised form 2003-03-20

**ABSTRACT** Impedance parameters of LY12 Al alloy epoxy electrodes immersed in NaCl solution for different times were calculated by using proper equivalent circuit (EC). A two-stage sorption for water in epoxy coatings was detected from the time dependence of coating capacitance,  $C_c$ . The apparent diffusion coefficient of water was obtained from the linear part of  $\ln C_c - t^{0.5}$  curve at the early immersion stage. The diffusion coefficient of  $\text{Cl}^-$ , calculated from the occurrence time of impedance components of  $\text{Cl}^-$  participating salt film in EIS, is  $4.67 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Due to the water uptake the increase of coating capacitance and the decrease of the coating resistance mainly take place in the early immersion time, whilst the open-circuit potentials,  $E_{oc}$ , changes throughout the whole immersion time. The variation of  $E_{oc}$  display four stages: a sharp increase in the early time, a slow increase in the second stage, then dramatic increase again in the intermediate stage and a decrease in the final stage with an activation of alloy base and a failure of coatings. The experimental results show a close relationship between the behavior of  $\text{Cl}^-$  containing salt film (the formation, growth and dissolution etc.) and the change of  $E_{oc}$ , indicating a major role of the salt film on the degradation of LY12 Al alloy/epoxy system.

**KEY WORDS** LY12 aluminum alloy, Epoxy coating, water uptake, failure

\* 国家重点基础研究发展规划 G19990650、国家自然科学基金  
50201015 与中国博士后科学基金资助项目  
收到初稿日期: 2002-11-09, 收到修改稿日期: 2003-03-20  
作者简介: 胡吉明, 男, 1974 年生, 副研究员, 博士

有机涂层的防护性能主要取决于其对水、 $\text{O}_2$  及其它  
侵蚀性粒子的阻挡能力<sup>[1,2]</sup>. 介质通过扩散渗入涂层直至  
基底, 从而使基体金属遭受电化学腐蚀, 这些部位的基体  
/ 涂层界面发生破坏, 涂层发生剥落, 进一步加剧基体的  
腐蚀破坏. 上述过程为一般意义上金属 / 涂层体系的失效

过程,然而在实际体系中不同的涂覆层<sup>[3,4]</sup>及不同的基体<sup>[5,6]</sup>也会导致涂层金属体系在腐蚀介质中的失效行为发生差异.正因为如此,对金属/涂层电极的腐蚀破坏机制方面的研究一直没有间断.

LY12硬铝合金已广泛应用于航空工业中.合金化导致铝材的耐腐蚀性能大为下降,同时也使得该合金的腐蚀机制变得更为复杂.对此合金腐蚀行为方面的研究已有大量报道<sup>[7-9]</sup>,但是对其表面涂覆有机防护涂层后复合体系失效行为的探索则开展得较少<sup>[10,11]</sup>.

文献[12,13]研究了LY12铝合金/环氧涂层体系在中性NaCl溶液中的电化学阻抗谱(EIS),根据图谱特征提出了不同浸泡阶段电极体系的阻抗物理模型.本文将对EIS进行解析,得出各阻抗参数值随浸泡时间的变化规律,初步探讨该组合体系的失效机制.

## 1 实验方法

### 1.1 由涂层电容求解吸水动力学参数<sup>[14]</sup>

由于水的介电常数(约80)远大于一般干有机涂层的介电常数(4—5),且水的比电导远大于有机涂层的电导,因此涂层在水溶液中浸泡吸水后,涂层的介电常数 $\epsilon$ 、比电导 $\rho$ 均将增大,从而使得涂层电容增大而涂层电阻减小.涂层在某一浸泡时刻的总电容 $C(t)$ 写为以下等式<sup>[2]</sup>

$$\frac{1}{C(t)} = \int_0^L \frac{1}{S\epsilon_0\epsilon(x,t)} dx \quad (1)$$

其中 $L$ 为涂层厚度, $S$ 为涂层的截面积, $\epsilon_0$ 为涂层在真空条件下的介电常数( $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ), $\epsilon(x,t)$ 为 $t$ 时刻距离表面 $x$ 深度处涂层的介电常数.为将涂层的介电常数 $\epsilon(x,t)$ 与其中水的浓度分布函数相联系,引入如下经验公式<sup>[15]</sup>

$$\varphi(x,t) = \frac{\gamma(x,t)}{\rho_w} = \frac{\ln \frac{\epsilon(x,t)}{\epsilon_d(x)}}{\ln \epsilon_w} \quad (2)$$

其中, $\varphi$ 为吸水体积分数, $\gamma$ 为单位涂层体积内的吸水质量, $\rho_w$ 为水的密度, $\epsilon_d$ 为干涂层的介电常数, $\epsilon_w$ 为纯水的介电常数(约80).将式(2)带入式(1)可得

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{\epsilon_0\epsilon_d S} \int_0^L \exp\left(-\frac{\ln \epsilon_w}{\rho_w} \gamma(x,t)\right) dx \quad (3)$$

将上式右边展开成Taylor级数并略去二级(及以上)指数项后有

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_d} \left[ 1 - \frac{\ln \epsilon_w}{\rho_w L} \int_0^L \gamma(x,t) dx \right] \quad (4)$$

其中, $C_d$ 为干涂层的电容.

$$\frac{1}{C_d} = \frac{L}{\epsilon_0\epsilon_d S} \quad (5)$$

设 $M(t)$ 为浸泡时间 $t$ 时涂层中的总吸水质量,则有

$$M(t) = S \int_0^L \gamma(x,t) dx \quad (6)$$

代入式(4)中整理得

$$M(t) = \frac{SL\rho_w}{\ln \epsilon_w} \left( 1 - \frac{C_d}{C(t)} \right) \quad (7)$$

另外,由式(2)可知

$$\gamma(x,t) = \frac{\rho_w}{\ln \epsilon_w} \ln \left( \frac{\epsilon(x,t)}{\epsilon_d} \right) \quad (8)$$

代入式(6)中,有

$$M(t) = \frac{SL\rho_w}{\ln \epsilon_w} \int_0^L \frac{\ln \left( \frac{\epsilon(x,t)}{\epsilon_d} \right)}{L} dx \quad (9)$$

近似情况下

$$\int_0^L \frac{\ln \frac{\epsilon(x,t)}{\epsilon_d}}{L} dx = \ln \left[ \int_0^L \frac{\epsilon(x,t)}{\epsilon_d} dx \right] = \ln \frac{C(t)}{C_d} \quad (10)$$

可推出

$$M(t) = \frac{LS\rho_w}{\ln \epsilon_w} \ln \frac{C(t)}{C_d} \quad (11)$$

当 $t$ 很小时上式可表达为

$$M(t) = \frac{LS\rho_w}{\ln \epsilon_w} \left( \frac{C(t) - C_d}{C_d} \right) \quad (12)$$

许多实验表明<sup>[2]</sup>, (7), (11)和(12)三式在涂层中吸水量较低时(如 $\varphi \leq 2\%$ )均成立,而在含水量较高时(例如达到4%)仅有(11)式较为吻合.

若假设水在涂层中通过线性扩散进行传输,扩散方程写为

$$\frac{\partial \gamma(x,t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \gamma(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (13)$$

其中边界条件如下

$$\begin{cases} \gamma(x,0) = 0 \\ \gamma(0,t) = \gamma_0 \\ \left. \frac{\partial \gamma(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \end{cases} \quad (14)$$

求解扩散方程可推出<sup>[16]</sup>

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (15)$$

其中 $M_\infty$ 为时间达到无穷时涂层中的饱和吸水量, $D$ 为水在涂层中的线性扩散系数.当 $t$ 较小时即在浸泡初期上式可近似为

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (16)$$

代入式 (7), (11) 和 (12) 后分别得到

$$\frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C_d} = \left(\frac{1}{C_\infty} - \frac{1}{C_d}\right) \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (17)$$

$$\ln C(t) - \ln C_d = (\ln C_\infty - \ln C_d) \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (18)$$

$$C(t) - C_d = (C_\infty - C_d) \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (19)$$

一般常用式 (18)<sup>[3,17]</sup>.

## 1.2 试样制备及 EIS 测试

涂层用基板为 LY12 铝合金, 该合金中各主要元素的成分参见前文<sup>[13]</sup>. 用 0 号砂纸进行打磨预处理后刷涂环氧 / 聚酰胺涂层. 所得涂层电极的 EIS 测试在 M273 型恒电位仪与 M5210 型锁相放大器 (EG&G 公司产品) 上进行. 测试在开路电位下进行, 所用的电解液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液, 测试温度为常温 (25 ℃), 试样的暴露面积约为 13 cm<sup>2</sup>. 采用 Boukamp 开发的软件对实验数据进行处理, 采用非线性最小二乘法进行拟合. 试样的制备与 EIS 测试过程在前文有详尽叙述<sup>[12]</sup>.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 LY12 铝合金环氧涂层在 NaCl 溶液中的阻抗物理模型

前文<sup>[12]</sup> 根据阻抗谱的形状与拟合结果提出了不同浸泡阶段 LY12 铝合金环氧涂层在 NaCl 溶液中的阻抗等效电路. 为方便本文的分析与讨论, 在这里对这些电路再作一重复描述 (图 1). 在浸泡初期 (0—50 min), 涂层表现为一个数值很小的电容与数值很大的电阻并联 (图

1a); 当水、O<sub>2</sub> 等扩散系数较大的物质穿过涂层到达基体后 (50 min—129 h), 金属 / 电解质溶液电化学反应界面建立起来, 从而出现电化学反应阻抗 (图 1b); 受涂层阻挡的影响, 金属表面腐蚀产物的传输受到抑制 (129—388 h), 从而出现扩散阻抗  $Z_{diff}$  (图 1c); 当扩散系数较小的 Cl<sup>-</sup> 等侵蚀性离子通过涂层到达金属 / 涂层界面后 (388 h), Cl<sup>-</sup> 与界面处可溶性腐蚀产物间发生化学反应生成盐膜, Faraday 阻抗为盐膜阻抗 ( $R_{sf}C_{sf}$ ) 与合金的电化学溶解阻抗 ( $R_{ct}C_{dl}$ ) 的加和, 与裸合金在点蚀前的 Faraday 阻抗相一致.

### 2.2 阻抗参数随浸泡时间的变化

图 2 给出了涂层电容  $C_c$  与涂层电阻值  $R_c$  随浸泡时间的变化关系. 涂层发生吸水后电容值增大而电阻减小. 从图中看出, 电容值的变化分两个阶段: (0—12 h) 间发生剧烈上升, 在经历短时间的平台后又开始上升, 于 626 h 后基本达到平稳, 属于典型的“两段吸收”特征<sup>[18]</sup>. 电阻值主要也在前 12 h 发生急剧下降, 但是该值同样在较长的时间内仍保持一定程度的下降 ( $t \geq 250$  h 后基本达到平稳).

图 3 示出了合金基体电化学反应界面的双电层电容  $C_{dl}$  与腐蚀反应电阻  $R_{ct}$  随时间的变化. 有趣的是,  $C_{dl}$  的变化与  $C_c$  值的变化规律相似,  $C_{dl}$  值同样在前 12 h 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及 O<sub>2</sub> 量不断上升, 导致电化学反应面积不断增大; 当吸水达到饱和后, 此电化学反应界面相对稳定,  $C_{dl}$ ,  $R_{ct}$  值变化变得缓慢.  $R_{ct}$  在很长的时间内保持恒定, 但在  $t = 1000$  h 后数值有上

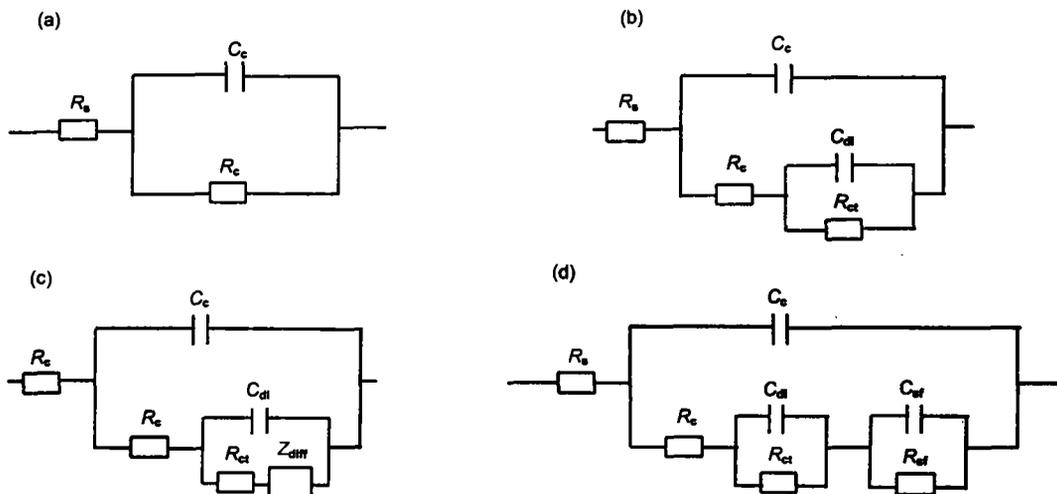


图 1 环氧涂层 LY12 铝合金在 NaCl 溶液中不同浸泡阶段的等效电路

Fig.1 Models of equivalent electrical circuit for epoxy coated LY12 aluminium alloy in different immersion stages in NaCl solution

(a) 0—50 min (b) 50 min—129 h (c) 129—388 h (d) 388 h

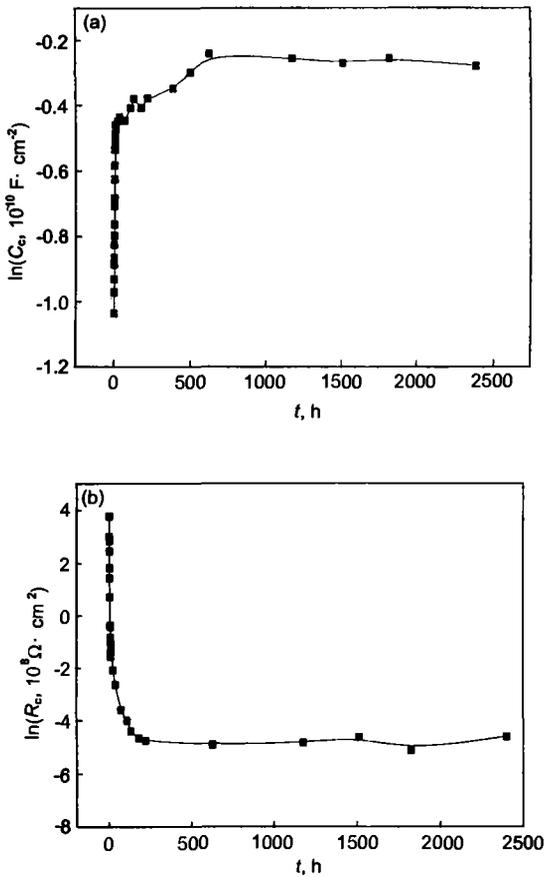


图2 涂层电容 ( $C_c$ )、孔隙电阻 ( $R_c$ ) 随浸泡时间 ( $t$ ) 的变化关系

Fig.2 Time dependence of coating capacitance  $C_c$  (a) and pore resistance  $R_c$  (b) for epoxy coated LY12 Al alloy immersed in NaCl solution

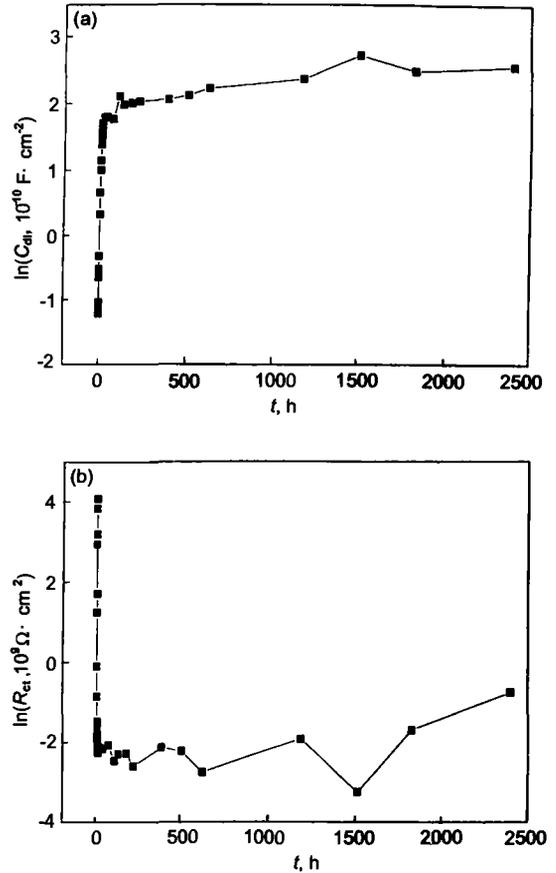


图3 LY12 铝合金 / 涂层体系的双电层电容 ( $C_{dl}$ )、反应电阻 ( $R_{ct}$ ) 随浸泡时间 ( $t$ ) 的变化关系

Fig.3 Time dependence of double-layer capacitance  $C_{dl}$  (a) and reaction resistance  $R_{ct}$  (b) for epoxy coated LY12 Al alloy immersed in NaCl solution

升的趋势. 由于在  $t = 388 \text{ h}$  时阻抗谱中出现了有  $\text{Cl}^-$  参与的成膜阻抗<sup>[12]</sup>, 因此可以认为  $R_{ct}$  的上升是由于盐膜覆盖在电极表面从而抑制基体的电化学反应造成的.

盐膜电阻  $R_{sf}$  随浸泡时间的变化示于图 4 中. 从图中看出  $R_{sf}$  值先增大后减小, 可见在  $t=1512 \text{ h}$  前盐膜的厚度不断增大 (A 区), 而在此时间之后 (B 区) 盐膜可能发生了溶解或在合金的其它活性表面处发生新的成膜反应导致膜的总电阻减小. 这将在后面进行讨论.

### 2.3 涂层中水的传输行为

将图 2 中涂层电容的第一个上升阶段绘制成  $\ln C_c - t^{0.5}$  曲线 (图 5). 可以看出在  $t=6 \text{ h}$  前曲线表现出很好的线性关系, 这说明在此阶段涂层中水的传输符合 Fick 扩散的特征<sup>[2,3]</sup>. 由线性段的斜率、直线段在  $t=0$  处的截距及饱和吸水量下涂层的电容可求得干涂层的电容  $C_d$  及水在涂层中的扩散系数  $D$  (式 (18)). 由线性拟合可求得  $C_d = 3.61 \times 10^{-11} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $D = 2.44 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 根据式 (5) 可求得干环氧涂层的介电常数  $\epsilon_d=4.4$ ,

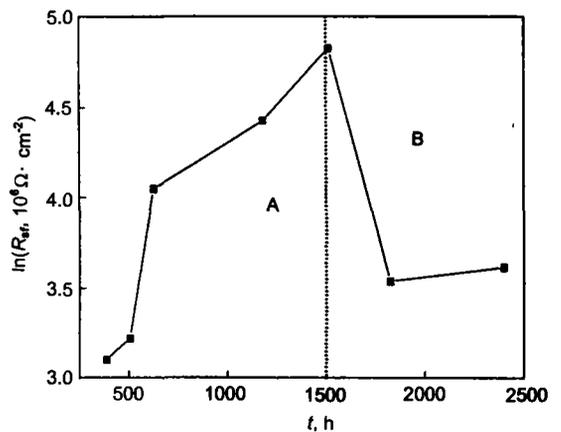


图4 基体表面形成的含  $\text{Cl}^-$  盐膜的电阻 ( $R_{sf}$ ) 随浸泡时间 ( $t$ ) 的变化关系

Fig.4 Time dependence of resistance of  $\text{Cl}^-$  containing salt film,  $R_{sf}$ , for epoxy coated LY12 Al alloy immersed in NaCl solution

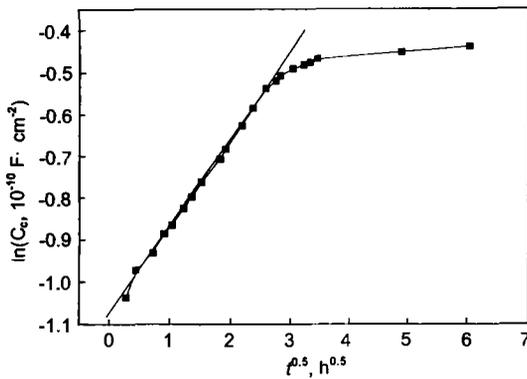


图 5 浸泡早期的涂层电容 - 时间曲线

Fig.5  $\ln C_0 t^{0.5}$  curve for LY12 Al alloy epoxy in NaCl solution at early immersion stage (The linear relationship drawn by a straight line)

与文献中一般报道的干涂层的介电常数值 (4—5) 相吻合 [19,20]. 求得水的扩散系数  $D$  值在文献中报道的数值 ( $10^{-10}$ — $10^{-8}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [21,22] 范围之内. Monetta 等 [23] 曾报道具有致密结构的环氧涂层中水的扩散系数为  $10^{-11}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  数量级, 文献 [24] 通过电沉积法制备得到的环氧涂层对水的扩散系数为  $10^{-10}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  数量级. 可见本实验中制备所得的环氧 / 聚酰胺涂层含有较多的孔隙, 利于吸水的进行.

#### 2.4 电极体系的开路电位

在浸泡很长时间内涂层电极体系的开路电位 ( $E_{oc}$ ) 值并不稳定, 以至给读数带来了困难. 实验中发现只有在浸泡后期  $E_{oc}$  的读数才能稳定下来, 此时涂层的保护能力急剧下降. 图 6 给出了 5 h 后不同时刻  $E_{oc}$  的平均读数随浸泡时间的变化关系. 从图中看出, 在 5—177.5 h 内  $E_{oc}$  急剧上升 (阶段 I), 177.5—1177 h 内  $E_{oc}$  的上升速率下降 (阶段 II), 1177—1824 h 间  $E_{oc}$  的上升速率又开始增大 (阶段 III), 达到 1824 h 后  $E_{oc}$  开始下降 (阶段 IV), 基体发生活化, 涂层防护作用发生失效.

### 3 讨论

从图 2 中看出, 本实验所得环氧涂层中的水传输是一个典型的“两段吸收”过程, 该过程由一个快的 Fick 扩散与慢的非 Fick 扩散过程共同完成, 其吸水总量  $M(t)$  可表述为 [25]

$$M(t) = M_F(t) + M_R(t) \quad (20)$$

其中  $M_F(t)$  为通过 Fick 扩散过程进行的吸收量,  $M_R(t)$  为非 Fick 扩散过程的吸水量. 考虑到非 Fick 扩散条件下水与涂层组元间发生相互作用导致涂层发生弛豫, 此部分的吸水量可写为 [24]

$$M_R(t) = M_{\infty,i} [1 - \exp(-k_i t)] \quad (21)$$

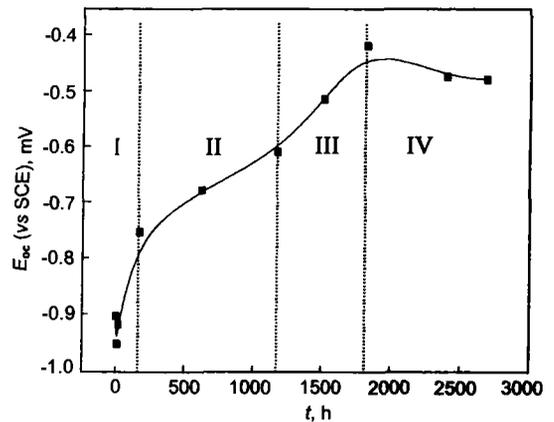


图 6 涂层金属电极开路电位 ( $E_{oc}$ ) 随时间的变化

Fig.6 Time dependence of open-circuit potential,  $E_{oc}$ , for epoxy coated LY12 Al alloys immersed in NaCl solution

其中  $i$  表示涂层中与水发生作用的不同组分或变量,  $M_{\infty,i}$  为第  $i$  个弛豫的稳态吸水量,  $k_i$  为第  $i$  个弛豫的反应常数. 式 (21) 可以理解为水与涂层组元间以一级反应而进行的化学反应. 在吸水前期, 吸水量主要由  $M_F(t)$  贡献, 因此在  $\ln C_0 t^{0.5}$  曲线上的初期仍表现为线性段, 在中后期  $M_R(t)$  贡献变大, 吸水量继续上升. 由此看出, 从图 5 中求得的水扩散系数是一个表观值.

出现“伪 Fick 扩散”的原因可能与涂层自身的缺陷或水与其它侵蚀性粒子与涂层间发生物理化学反应 (相互作用) 有关 [26]. 有观点认为 [27], 在玻璃态温度 ( $T_g$ ) 以下涂层与水相互作用后自身的重组速率低于水的扩散速率, 从而  $M_R(t)$  部分的贡献便不可忽略, 导致在浸泡中后期吸水曲线偏离 Fick 过程. 在浸泡初期扩散速度较大的  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  等通过涂层向基体扩散. 由于涂层表面受  $\text{Cl}^-$  等的吸附而带负电荷, 负离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 一般很难渗入涂层, 另一方面, 为确保涂层内部的中性, 其它离子在此阶段也不会进入涂层 [22]. 当  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  等通过扩散到达基体, 界面处的局部阴、阳极反应区建立起来, 在阴极区发生氧的还原而生成  $\text{OH}^-$ , 而阳极区产生金属离子, 受电场的作用和电中性的要求及浓度梯度的影响,  $\text{Na}^+$  开始通过涂层向阴极区扩散而  $\text{Cl}^-$  向阳极区扩散 [26]. 这意味着虽然  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  等通过扩散到达基体的量远大于基体界面处电化学反应所消耗的量, 即  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  等的扩散并不是涂层 / 金属电极腐蚀的速度控制步骤, 然而它们到达基体的时间却决定  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  等侵蚀性粒子开始向涂层中扩散的早晚. 求解扩散方程, 可用下式求出粒子到达基体的时间  $t_1$  [22]

$$t_1 = (0.0653 L^2) / D \quad (22)$$

其中  $L$  为涂层的厚度,  $D$  为粒子在涂层中的扩散系数, 系数 0.0653 对应粒子在涂层金属 / 界面处的通

量为稳态通量十分之一时的条件常数. 将  $L=0.01$  cm,  $D=2.44 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> 代入上式求得  $t_1(\text{H}_2\text{O})=45$  min, 与实验中观察到的浸泡 50 min 时 EIS 谱上出现基体界面的电化学反应阻抗的结果是基本吻合的. 也可由下式求得粒子在涂层中达到饱和吸收所需的时间  $t_2$ <sup>[28,29]</sup>

$$t_2 = 4L^2/D \quad (23)$$

求得水在涂层中的饱和时间  $t_2(\text{H}_2\text{O})=45.5$  h, 与图 2 中曲线的第一个拐点时间 (12 h) 在同一数量级上.

上述实验结果表明, 虽然制备所得涂层具有较大的渗透性, 且水传输的动力学也较为复杂, 但是在水传输的前期仍符合 Fick 规律.

实验中发现  $t=388$  h 时阻抗谱上出现  $\text{Cl}^-$  参与的成膜阻抗, 此盐膜为  $\text{Cl}^-$  与阳极区内生成的 Al 的可溶性腐蚀产物间生成的化学反应膜, 因此可以认为 388 h 为  $\text{Cl}^-$  通过涂层扩散至基体所需的时间. 将其代入式 (22) 求得  $\text{Cl}^-$  在涂层中的扩散系数  $D=4.67 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. 该数值与文献中报道的环氧涂层中  $\text{Cl}^-$  的扩散系数值完全一致<sup>[21,22]</sup>. 这表明,  $\text{Cl}^-$  在环氧涂层中可能也按照 Fick 扩散进行传输. 上述计算结果还表明,  $\text{Cl}^-$  抵达基体后其与基体间的特征反应信息可以从阻抗谱上灵敏地反应出来. 这为侵蚀性离子 (粒子) 在涂层中的传输行为提供了一种新的研究思路. 目前对离子在涂层中的扩散系数的测量还仅局限于物理的方法 (如核磁共振技术).

很少能从电极体系的开路电位 ( $E_{oc}$ ) 的绝对数值得到可信的电极腐蚀特征, 然而却可以从  $E_{oc}$  随时间的变化规律推测电极表面腐蚀行为的演化. 电极电位的明显变化意味着浸泡过程中电极表面状态发生剧烈变化, 然而受涂层附着的限制目前还缺乏有效的手段对基体表面的物理状态进行测试. 在这里, 本文从腐蚀极化图的基本原理出发进行解释. 事实上, 开路电位值由阴、阳两单电极间相互极化、耦合而成. 对涂层 / 金属体系而言, 当  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  等抵达基体建立起阴、阳极反应微区, 两反应区的面积随浸泡时间的延长不断增大, 使得阴、阳极极化曲线不断向右偏移, 由于在浸泡初期阴极反应区面积的增大速率远大于阳极区面积的增大速率<sup>[30]</sup>, 导致阴、阳极极化曲线的相交电位 (即  $E_{oc}$ ) 上升. 腐蚀极化图的演化过程如图 7 所示, 在图 6 中表现为在 5—300 h 内  $E_{oc}$  急剧上升 (I 区). 随浸泡时间的延长  $\text{Cl}^-$  开始抵达基体,  $\text{Cl}^-$  消耗了界面处部分过剩的金属阳离子完成成膜反应, 使得  $E_{oc}$  的上升速率减慢 (II 区), 而对应盐膜的厚度不断上升 (图 4 中 A 区所示). 在 2.2 节中提到图 4 中 (B) 区内  $R_{sf}$  开始下降的原因可能是由于在合金表面的其它活性区发生新的成膜反应从而使得盐膜的总电阻减小, 或是由于盐膜发生溶解减薄造成的. 若是前者原因, 则由于形成新盐膜过程实质上是金属阳离子的消耗过程, 则此时间范围内  $E_{oc}$  的增大速率将减慢, 而图 6 却显示在 1177—

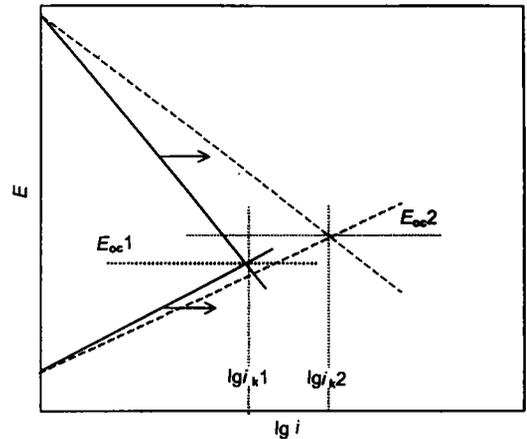


图 7 涂层金属电极的腐蚀极化图 ( $E_{oc}$ —开路电位,  $i_k$ —腐蚀电流密度, 1—起始态, 2—电化学面积增大后)

Fig.7 Corrosion polarization diagram for metal(a)/ organic coating(a) electrodes in electrolyte. Both of the cathodic and anodic polarization curves shift to right hand due to the increase of local reaction area. A bigger increase rate of cathodic site than that of anodic one results in increasing open-circuit potential as shown in the diagram

1824 h 内 (III 区)  $E_{oc}$  的上升速率反而再次增大. 由此判断 1512 h 后  $R_{sf}$  发生下降更可能是由于盐膜发生溶解减薄造成的, 盐膜在较高电位下发生溶解使得金属离子的含量再次升高, 从而使  $E_{oc}$  的上升速率增大. 盐膜的溶解反应可写为<sup>[31]</sup>



盐膜的溶解导致金属 / 涂层界面处涂层发生剥落, 使得阳极反应区的面积增大,  $E_{oc}$  开始下降 (IV 区), 基体遭受活化, 金属 / 涂层体系发生失效.

#### 4 结论

(1) 受涂层组元与吸水间发生相互作用的影响, 水在环氧涂层中表现为典型的“两段吸收”特征, 求得水的表现扩散系数值偏高.

(2) 根据 EIS 谱中  $\text{Cl}^-$  参与的成膜阻抗的出现时间求得  $\text{Cl}^-$  在环氧涂层中的扩散系数值  $4.67 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, 与文献中报道的完全一致.

(3) 在 NaCl 溶液中的浸泡初期, 涂层中主要发生快的吸水过程, 当  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  等抵达 LY12 铝合金 / 涂层界面在基体表面建立起局部阴、阳极电化学反应区, 合金发生腐蚀. 当  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  等抵达基体界面, 在阳极区表面  $\text{Cl}^-$  与金属阳离子间发生成膜反应, 盐膜的厚度逐渐增大. 在浸泡过程中电极体系的开路电位不断上升, 当电位达到一定数值后含 Cl 盐膜发生溶解, 金属 / 涂层界面发生劣化, 从而导致金属基体发生活化, 涂层发生失效, 此时开路电位值开始负移.

## 参考文献

- [1] Miskovic-Stankovic V B, Drazic D M, Teodorovic M J. *Corros Sci*, 1995; 37: 241
- [2] Rosa L De, Monetta T, Mitton D B, Bellucci F. *J Electrochem Soc*, 1998; 145: 3830
- [3] Perez C, Collazo A, Izquierdo M, Merino P, Novoa X R. *Prog Org Coat*, 1999; 36: 102
- [4] Perez C, Collazo A, Izquierdo M, Merino P, Novoa X R. *Prog Org Coat*, 1999; 37: 169
- [5] Bonora P L, Deflorian F, Fedrizzi L. *Electrochim Acta*, 1996; 41: 1073
- [6] Trezona R I, Hutchings I M. *Prog Org Coat*, 2001; 41: 85
- [7] Guillaumin V, Mankowski G. *Corros Sci*, 1999; 41: 421
- [8] Chen L, Myung N, Sumodjo P T A, Nobe K. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 2751
- [9] Yu X W, Cao C N, Yao Z M, Zhou D R, Yin Z D. *Mater Sci Eng*, 2000; A284: 56
- [10] Parkhill R L, Knobbe E T, Donley M S. *Prog Org Coat*, 2001; 41: 261
- [11] Bonnel K, Pen C L, Pebere N. *Electrochim Acta*, 1999, 44: 4259
- [12] Hu J M, Zhang J Q, Cao C N. *Acta Phys Chim Sin*, 2003; 19: 144  
(胡吉明, 张鉴清, 曹楚南. 物理化学学报, 2003; 19: 144)
- [13] Hu J M, Zhang J Q, Cao C N. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 544  
(胡吉明, 张鉴清, 曹楚南. 金属学报, 2003; 39: 544)
- [14] Hu J M, Zhang J Q, Xie D M, Cao C N. *J Chin Soc Corros Protect*, 2002; 22: 311  
(胡吉明, 张鉴清, 谢德明, 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报, 2002; 22: 311)
- [15] Brasher D M, Kingsbury A H. *J Appl Chem*, 1954; 4: 62
- [16] Bellucci F, Nicodemo L. *Corrosion*, 1993; 49(3): 235
- [17] Rosa L De, Monetta T, Bellucci F. *Mater Sci Forum*, 1998; 289-292: 315
- [18] Wel G K Van Der, Adan O C G. *Prog Org Coat*, 1999; 37: 1
- [19] Lavaert L, Cock M D, Moors M, Wettinck E. *Prog Org Coat*, 2000; 38: 213
- [20] Weijde D H V D, Westing E P M V, Wit J H W D. *Mater Sci Forum*, 1998; 289-292: 237
- [21] Popov B N, Alwohaibi M A, White R E. *J Electrochem Soc*, 1993; 140: 947
- [22] Scully J R. *J Electrochem Soc*, 1989, 136: 979
- [23] Monetta T, Bellucci F, Nicodemo L, Nicolais L. *Prog Org Coat*, 1993; 21: 353
- [24] Miskovic-Stankovic V B, Stanic M R, Drazic D M. *Prog Org Coat*, 1999; 36: 241
- [25] Wilde W P De, Shopov P J. *Compos Struct*, 1994; 27: 243
- [26] Wind M M, Lenderink H J W. *Prog Org Coat*, 1996; 28: 239
- [27] Thomas N L. *Prog Org Coat*, 1991, 19: 101
- [28] Bellucci F, Nicodemo L, Monetta T, Kloppers M J, Latanision R M. *Corros Sci*, 1992; 33: 1203
- [29] Bellucci F, Nicodemo L, Latanision R M. *J Mater Sci*, 1990; 25: 1097
- [30] Leidheiser H. *Prog Org Coat*, 1979; 7: 79
- [31] Pyun S I, Moon S M, Ahn S H, Kim S S. *Corros Sci*, 1999; 41: 653