

传输线模型分析有机涂层厚度对阻抗谱的影响 *

孙秋霞^{1,4)} 张鉴清^{1,3)} 林薇薇²⁾

1) 浙江大学化学系, 杭州 310013

2) 浙江大学高分子系, 杭州 310013

3) 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

4) 韶关学院化学系, 韶关 512005

摘要 根据传输线类型的 CR 电路和结构固定的 QR 电路之间关系所建立的分析阻抗谱的方法, 探讨了有机涂层厚度的不同影响及其应用. CR 电路拟合稳定性较高, 对于完整涂层, 其参数 C_0 随涂层吸水量增加的变化比恒相位角元件参数 Y_0 更有规律; 导出参数 A_1 和 B_1 可评价涂层厚度对阻挡性的影响. 对于阻挡性不完整的薄涂层, 在一定厚度范围内, 离散电容 C_i 随特征频率 f^* 变化的对数曲线斜率与涂层厚度无关, 但与离散电容和电阻的相对增量比有确定的关系, 可用于评价金属 / 涂层界面粘结力的变化, 并解释了其原因.

关键词 阻抗谱, 传输线, 涂层厚度, 阻挡性, 粘接力

中图法分类号 O646

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)11-1205-05

ANALYSIS OF THE EFFECT OF ORGANIC COATING THICKNESS ON EIS BY TRANSMISSION LINE MODEL

SUN Qiuxia^{1,4)}, ZHANG Jianqing^{1,3)}, LIN Weiwei²⁾

1) Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027

2) Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

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

4) Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan 512005

Correspondent: SUN Qiuxia, associate professor, Tel: (0751)8138236, E-mail: sqxsg@sgu.edu.cn

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G19990650)

Manuscript received 2003-11-28, in revised form 2004-03-17

ABSTRACT According to the relationship of the transmission line model (CR circuit) and the fixed configuration model (QR circuit), the analytical method of electrochemical impedance spectroscopy is established, by which the effect of coating's thickness and its application are investigated. The results show that for intact coating the fitting stability of CR circuit is higher than that of QR circuit. As compared to the parameter of constant phase element Y_0 , it is more regularity for the relationship of C_0 with the state change of coating due to uptake water. The parameters of A_1 and B_1 deduced from that can be used to evaluate the effect of coating thickness on barrier qualities. Moreover, within some range the logarithmic linear slope of parameter C_i vs characteristic frequency f^* is not effected by the thickness of the coating with incomplete barrier properties, and has a certain connection with the ratio between the relative increment of capacitance and that of resistance, which could be used to assess the change of adhesion between organic coating/metal interface, and the reason is given.

KEY WORDS electrochemical impedance spectroscopy (EIS), transmission line, coating thickness, barrier quality, interfacial adhesion

阻抗谱 (EIS) 是目前广泛应用的一种灵敏度较高的电化学测量方法, 如果满足因果、线性、稳定等基本条件,

其结果能较全面地反映被测体系的电化学特征^[1], 但其数据分析方法还不够完善. 对于有机涂层 / 金属体系而言, 平行样品的阻抗谱难以重合^[2]是普遍存在的问题, 由于样品的制备步骤多, 有时涉及手工操作, 难以完全一致, 导致阻抗谱初始形貌即有差异^[3]. 另外, 样品性能随腐蚀介质中浸泡时间而变化, 阻抗谱形貌也随之改变. 如果测量条件一致, 平行样品之间阻抗谱形貌不同恰恰说明测量

* 国家重点基础研究发展规划资助项目 G19990650

收到初稿日期: 2003-11-28, 收到修改稿日期: 2004-03-17

作者简介: 孙秋霞, 女, 1956 年生, 副教授, 博士

方法灵敏,但是严格区别不同因素对阻抗谱的影响相当困难^[4],导致仅能鉴别差别较大的体系,有时甚至需要10倍的差别^[5],其结果多为定性^[6].虽然可用较多样品的平均值、统计值^[7]、或谱图特征(如特征频率^[2])等解决重现性问题,但突出总体特点的同时也可能掩盖了其它信息.

例如有机涂层厚度就是一个影响阻抗谱形貌的基本因素,目前文献多在控制厚度一致的基础上研究其它因素的影响,如上所述,这难以严格实现^[2,8].另外,经不同表面处理后的基底具有的不同表面张力,也会影响涂层的流平性,导致其厚度有所差异. González 等^[9]指出,厚度对电阻的影响远大于对电容的影响,事实上,厚度的差别对电容分量的影响比较简单,而对电阻分量的影响较大且复杂,直接影响了阻抗谱的形貌,给利用等效元件数值及其随时间的变化评价体系造成困难.因此,有必要研究直接从阻抗谱中分离涂层厚度对阻抗谱参数的影响.

前期工作^[10]简述了选用传输线类型的CR电路(见图1a)解析有机涂层金属体系阻抗谱的原因、文献背景、和QR电路(图1b, Q为恒相位角元件,其阻抗定义为 $Z_q = [j\omega]^{-n}/Y_0$)之间的近似数学关系式、数据分析方法、对不同特征阻抗谱的普适性、对界面粘结力的一般定性鉴别、元件 C_0 与涂层的吸水率,以及CR电路的物理意义等.本文在此基础上,将进一步通过CR电路和QR电路^[10]参数对应关系,探讨分离有机涂层厚度对阻抗谱以及参数影响的方法和应用.

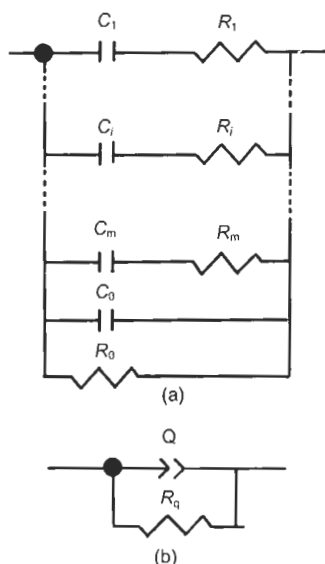


图1 CR电路和QR电路示意图

Fig.1 Schematic illustrations of CR circuit (a) and QR circuit (b)

1 分离涂层厚度对阻抗谱影响的依据

1.1 依据1

查阅文献^[11—14]中用于拟合有机涂层/金属体系

阻抗谱的等效电路可知,无论其形式如何变化,其结构如何复杂,其中总存在一条纯电容分支(忽略溶液电阻),这和CR电路中元件 C_0 的作用非常类似,故可以推测其对应的电容 C_0 为涂层完整部分的电容.前期工作(文献^[10]中图3)也初步表明,与 Y_0 相比, C_0 随完整涂层吸水量增加的变化更有规律,因而,可以根据下式^[15]

$$\lg C_0 = A_1 + B_1 t^{0.5} \quad (1)$$

研究不同厚度下截距(A_1)和斜率(B_1)随时间(t)的变化. A_1 的物理意义是外推到浸泡时间为零的涂层电容,它与干涂层电容的差别反映了涂层中可能存在允许快速渗水的垂直表面的孔和毛细管^[8], A_1 值还可以作为涂层吸水规律符合Fick第2定律的初始条件; B_1 反映了涂层中匀相含水量随时间变化的速率, B_1 越大,匀相含水量增加越快.故式(1)中的两个常数可用于评价涂层对水的阻挡性.

另外,还可以根据Brasher-Kingsbury(B-K)经验公式^[8]利用 C_0 计算涂层吸水量,与重量法进行比较,进一步验证 C_0 的物理意义以及EIS和重量法测量涂层吸水量差别的原因.

1.2 依据2

在文献^[10]中,根据CR电路和QR电路参数的对应关系,推出了如下近似关系式:

$$\lg C_i = A_2 + B_2 \lg f^* \quad (2)$$

$$B_2 = \partial \lg C_i / \partial \lg f^* = n - 1 \quad (3)$$

其中 f^* 为特征频率($f^* = (2\pi C_i R_i)^{-1}$).根据式(2),在恒定QR电路参数 R_q 和 Y_0 为不同数值的条件下改变恒相位角元件的参数 n ,可得图2.

图2清楚表明, B_2 主要与体系的强度性质 n 有关,与 R_q 和 Y_0 等容量性质基本无关,换言之, $C_i - f^*$ 对数

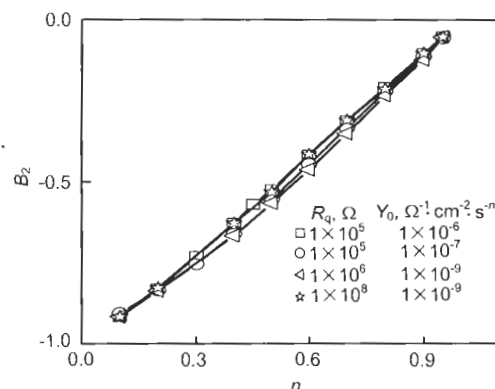


图2 Y_0 和 R_q 取不同数值时式(2)的计算结果

Fig.2 Calculated results of Eq.(2) with different values of R_q (Ω) and Y_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)

曲线的直线部分斜率与 C_i, R_i 也无关, 因而与测量的表现面积无关. 本文在结果讨论部分表明, n 在一定的厚度范围内, 基本不受涂层厚度影响. 从式 (3) 还可进一步推出:

$$(\Delta C_i / C_i) / (\Delta R_i / R_i) = 1/n - 1 \quad (4)$$

式 (4) 说明 n 取决于离散电容和电阻相对增量的比. 需要说明的是, QR 电路仅有一个时间常数, 而具有界面响应信息的阻抗谱通常有两个以上, 在不同的等效电路中彼此可能取嵌套、串连、并联等不同的关系, 其共性是高频部分主要与涂层的介电性质有关, 低频部分受体系扩散、腐蚀产物等作用的影响, 只有中频部分的电容和电阻的相对变化率对界面状态的变化十分敏感. 不少作者也提出用电容和电阻相对变化评价粘接力^[16,17]; 其关键在于必须从阻抗谱中分析出界面电阻和电容变化的可重现规律性信息, 问题是利用何种方式实现上述目的. 显然, 根据式 (3) 确定的 n 值有明确的物理意义和应用价值, 它无需考虑复杂谱图中不同时间常数之间的关系, 突出了中频区间的主要信息和物理意义, n 越小, 电容增量的相对变化率越大, 界面的粘接力越差, 据此可在一定的厚度范围内排除厚度的干扰, 揭示阻抗谱中反映界面粘接力变化的信息.

2 实验条件

以 2 mm×5 cm×10 cm 的 A3 钢片材为基底, 测量面积 13.1 cm²(测量装置见文献 [1]), 用 2 号, 1 号, 0 号砂纸依次打磨表面, 经过不同表面处理(硅烷化是在 1% 的硅烷溶液中浸 30—60 s, 取出后垂直自然晾干, 120 °C 烘 0.5 h; 磷化在工厂流水作业中进行)后, 在湖州金洲集团股份有限公司用流化床法制备粉末环氧涂层, 样品参数见表 1. 粉末涂层的工艺参数容易重现, 其空隙率较少受溶剂、反应时间、组成等其它不稳定因素的影响.

表 1 样品制备条件和 455 h 的吸水量

Table 1 Preparation condition of sample and water uptake in coating after 455 h immersion

Sample	Surface pretreatment	Coating thickness, μm	Volume fraction of water uptake, %
a ₁	KH-550*	250	3.41
a ₂	KH-550	265	4.86
a ₃	KH-550+WD42*	270	3.70
a ₄	WD-42	300	3.81
a ₅	Phosphate treatment-WD80*+KH55	315	5.43
a ₆	KH-550	350	3.47
b ₁	Hot-dip galvanized	60	-
b ₂	Hot-dip galvanized	100	-

Note: Silane commercial names

使用荷兰的 PGSTAT30 型和英国的 Solartron1280Z 型电化学仪分别测量 a 和 b 两组样品, 频

率范围分别取 10⁶—10² Hz, 2×10⁴—0.01 Hz. 采用三电极体系, 不锈钢片作对电极, 饱和甘汞电极为参比. 开路电位, 扰动信号幅值取 10 mV. 腐蚀介质为 0.5 mol/L NaCl 的水溶液, 室温, 未除空气. 用 ZView 软件拟合数据, 根据总误差和元件相对误差均最小确定有效数据范围和传输线长度(图 1a 中元件下标 m).

3 实验结果与讨论

3.1 粉末环氧涂层的最佳厚度

图 3a 给出了样品 a₃ 的阻抗谱与 CR 电路拟合结果随时间的变化. 可见对于完整涂层的容抗性阻抗谱, 一定频率下的阻抗模值 ($|Z|$) 随时间稳步下降, 但相位角 (θ) 存在波动. 图 3b 比较了 CR 和 QR 电路拟合阻抗谱的残差(不考虑高阻抗体系的溶液电阻), 可见二者变化范围均很小 ($\pm 3\%$). 由于 CR 电路为传输线结构, 具有普适性, 其残差始终在零附近波动, 有较好的稳定性. QR 电路的实部残差在高频端常大于零, 低频则反之, 稳定性和参数的规律性显然不如 CR 电路.

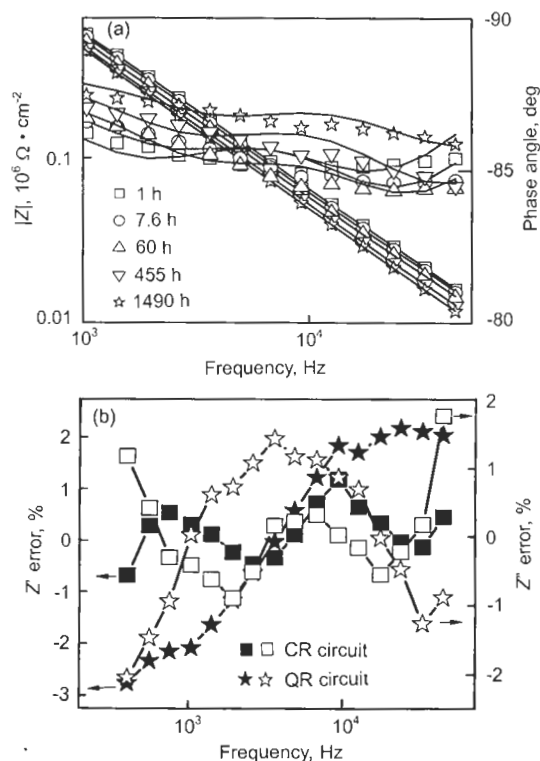


图 3 样品 a₃ 的 Bode 曲线测量值与 CR 电路拟合及其与 QR 电路拟合残差的比较

Fig.3 Comparison of experimental data and its CR circuit fitting results as well as residual error for both CR and QR circuit for sample a₃

(a) experimental data (symbol) and fitting results (line) in the Bode diagrams at different immersion times (b) comparison of residual error of CR circuit and QR circuit after 60 h immersion

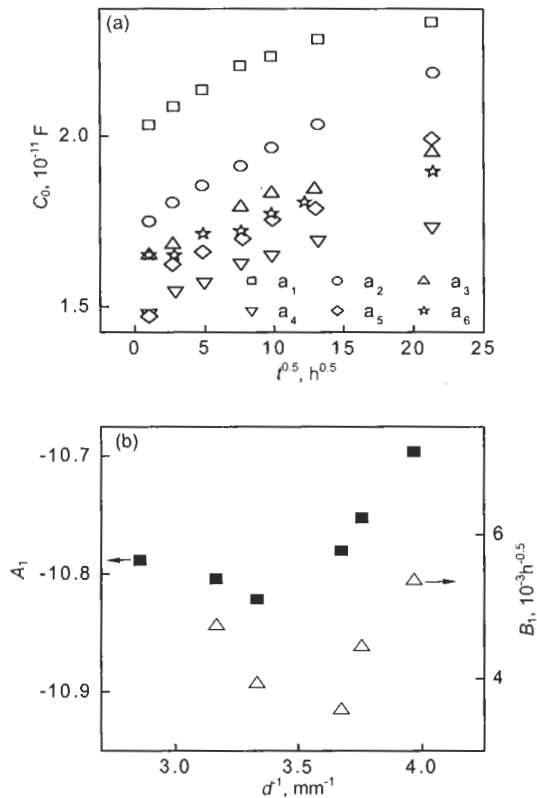


图4 a组样品 C_0 的对数随时间的变化及其斜率和截距随涂层厚度的变化

Fig.4 Change of C_0 in logarithmic coordinates with $t^{0.5}$ (a) as well as A_1 and B_1 in Eq.(1) with reciprocal thickness of coating (b) for sample group a

a组样品 $\lg C_0 - t^{0.5}$ 关系随浸泡时间的变化见图4a, 显然在7—170 h内与式(1)吻合较好。 A_1 和 B_1 随涂层厚度的变化见图4b, 两参数规律一致: 先随厚度下降而下降, 经过极限值又同时增加, 说明在一定的固化温度下, 存在最佳值。可以解释为厚度较小时, 涂层中未堵塞的空隙较多, 初始吸水量较大 (A_1 较大), 形成较大的液固界面, 使随后水的匀相渗透也较快 (B_2 较大); 当涂层太厚时, 由于内外两侧之间温度梯度较大, 外侧涂层时效不彻底, 容易溶胀和传质, 导致吸水量增加较快^[18], 因而具有和较薄涂层类似的阻挡性。Kendig等^[19]曾推测: 可能受时效彻底程度的影响, 性能与厚度的关系有一个极限值, 本文则从阻抗谱结果证实了这一推测, 并说明 A_1 和 B_1 可作为定量评价涂层阻挡性的参数。

根据B-K经验公式^[8], 以 A_1 的反对数值作为涂层匀相吸水过程的初值, 计算得到的455 h吸水量(见表1)与重量法接近^[20]。根据Brasher等^[8]对两种方法差别原因的解釋, 说明排除了孔隙中水(重量法结果不包括这

部分易除去的水)的影响后, 涂层匀相吸水的变化符合了B-K经验式成立的基本假设。

以上结果也进一步证明 C_0 是完整涂层的电容, 对比表1还可以看出, 与文献[17]一致, 完整涂层的阻挡性掩盖了基底表面处理状态的差别。

3.2 不同厚度下界面信息的重现性

b_1 和 b_2 是两个涂层厚度不同的样品, 基底都经过热浸锌处理。浸入腐蚀介质0.5 h后即呈现锌的腐蚀电位(约-1 V), 显然存在穿透涂层到达基底的缺陷。浸泡44天后的阻抗谱和CR电路拟合结果(见图5a和b)表明二者的谱图形貌有些类似但数值不同, 用特征频率法^[2]判别可知, 较薄样品 b_1 的阻挡性较差, 但从谱图无法明确找到不受涂层厚度影响的量, 也无法鉴别二者类似的界面状态。

图5c给出了 b_1 和 b_2 在不同浸泡时间 $C_i - f^*$ 对数曲线, 可见中频部分与式(2)吻合。尽管 b_1 (涂层较薄)的 C_i 离散值较大(位于上方), 但相同浸泡时间的直线斜率与 b_2 的相同。浸泡2, 44, 83天后根据式(3)求得 b_1 和 b_2 的 n 值分别为: 0.34, 0.38; 0.02, 0.06; 0.04, 0.06, 可见重现性较好。此结果并不奇怪, 因为电容分量主要决定于有机涂层/金属体系的相和相界面, 涂层厚度和吸水量的增加导致涂层电容整体随时间变化, 涂层/金属界面的剥离导致界面电容离散值随频率下降而迅速增加, 后者增加的速率不受涂层厚度的影响。离散电阻反映的是体系的传输性质, 受涂层厚度的影响较大而且复杂。由于电容和电阻受厚度影响的方式和效果不同, 导致了阻抗谱形貌的不同。但是, 平行样品的有机涂层/金属界面状态一致, 故揭示界面粘结力信息的 n 值比阻抗谱形貌重现性好。另外, 2天后的 n 值很小, 说明热浸锌/环氧粉末的界面粘结力较差(根据式(4)可知, 电容的相对增量是电阻的1.9倍), 44天时已完全失去了粘结力($n=0.02$), 这与文献[21]和最后对样品的观察, 以及与所做的其它实验结果一致, 说明 n 的确反应了界面粘结力的变化。

在应用 $C_i - f^*$ 对数曲线消除涂层厚度的影响, 使平行样品界面粘结力信息重现时, 应注意对样品的要求。在本实验中, 粉末涂层的微观结构随厚度均匀变化, 没有宏观缺陷; 在样品浸泡初期均有界面信息出现。但是, 如果涂层的不均匀性导致了平行样品界面信息出现的时间不同, 将影响结果的一致性。因此, 为了研究界面粘结力的变化, 目前文献[3, 22]中常采用厚涂层, 用激光或机械的方法制备尺寸和结构一致的人造缺陷。也可以用流化床、喷涂或定速提拉的方法, 制备无宏观缺陷、微观空隙率均匀、厚度范围一定的较薄涂层, 用本文所述方法, 可排除厚度的影响, 得到具有重现性的界面粘结力信息。

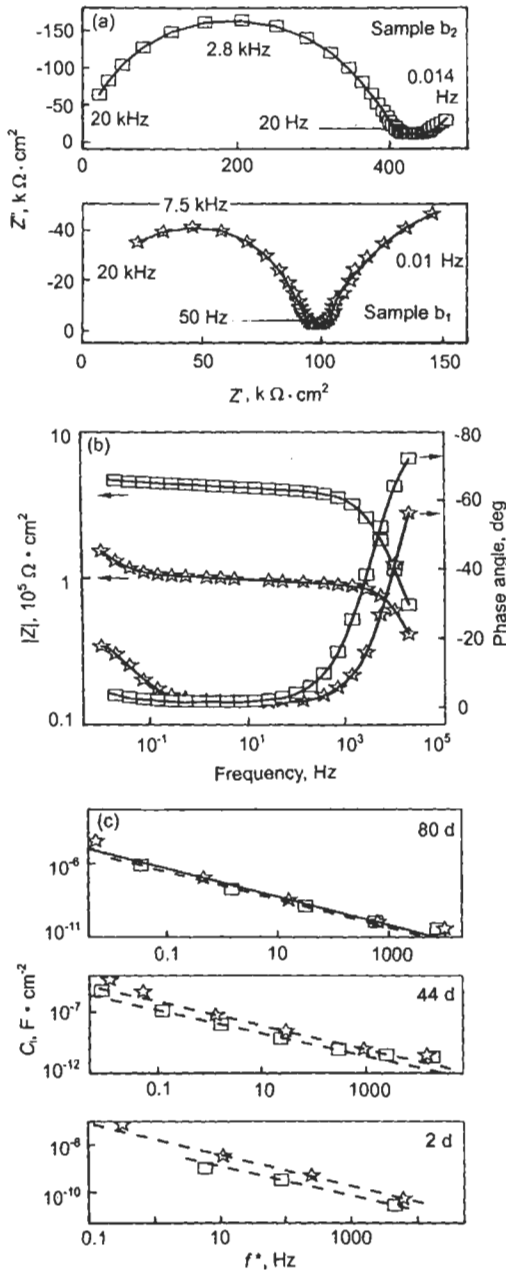


图 5 不同浸泡时间下 b 组样品的阻抗测量值及其 CR 电路的拟合曲线比较和 C_i 随 f^* 的变化

Fig.5 Comparison of experimental data and their CR circuit fitting results as well as C_i vs f^* for sample b₁ (*) and b₂ (□) at different immersion times (a) Nyquist plots (b) Bode plots of experimental data (scatter symbol) and CR circuit fitting results (solid line) at 44 day (c) distribution of C_i (scatter symbol) vs f^* and their linear fitting (solid line) according to Eq.(2) in middle frequency range

4 结论

根据传输线类型的 CR 电路和固定结构的 QR 电路

的关系, 在阻抗谱数据的分析中探讨了涂层厚度的不同影响及其应用, 并进行了实验验证. 结果表明:

(1) 对于完整涂层, CR 电路比 QR 电路的拟合精度高, C_0 随涂层吸水量的变化比 Y_0 更有规律, 从 $\lg C_0 - t^{0.5}$ 直线截距和斜率可以评价粉末涂层厚度对涂层阻挡性的影响;

(2) 在一定的样品条件下, $C_i - f^*$ 对数曲线的直线部分斜率不受涂层厚度的影响, 平行样品间具有较好的重现性, 并且与电容和电阻的相对增量的比有确定的关系, 可评价涂层界面粘结力的变化.

感谢导师曹楚南先生的指导及顾苏民、林昌健、田中群、孙世刚、叶美琪和彭志强等专家的帮助.

参考文献

- [1] Cao C N, Zhang J Q. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Beijing: Science Press, 2002 (曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论, 北京: 科学出版社, 2002)
- [2] Hirayama R, Haruyama S. *Corrosion*, 1991; 47: 952
- [3] Fedrizzi L, Deflorian F, Bonora P L. *Electrochim Acta*, 1999; 44(24): 4251
- [4] Deflorian F, Fedrizzi L, Bonora P L. *Prog Org Coat*, 1993; 23: 73
- [5] Pebere N, Picaud T H, Duprat M, Dabosi F. *Corros Sci*, 1989; 29: 1073
- [6] Mansfeld F, Kendig M W, Tsai S. *Corrosion*, 1982; 38: 570
- [7] Grandle J A, Taylor S R. *Corrosion*, 1997; 53 (5): 347
- [8] Brasher D M, Kingsbury A H. *J Appl Chem*, 1954; 4: 62
- [9] González S, Gil M A, Hernández J O, Fox V, Sout R M. *Prog Org Coat*, 2001; 41: 167
- [10] Sun Q X, Zhang J Q, Lin C J. *Acta Phys-Chim Sin*, 2004; 1: 70 (孙秋霞, 张鉴清, 林昌健. 物理化学学报, 2004; 1: 70)
- [11] Santágtate D M, Reré P R, Elsner C I, Di Sarli A R. *Prog Org Coat*, 1998; 33: 44
- [12] Domingues L, Oliveira C, Fernandes J C S, Ferreira M G S. *Electrochim Acta*, 2002; 47(13-14): 2253
- [13] Camestrini P, van Westing E P M, de Wit J H W. *Electrochim Acta*, 2001; 46: 2631
- [14] Jiménez-Morales A, Galván J C, Aranda P A. *Electrochim Acta*, 2002; 47: 2281
- [15] Liu B, Li Y, Lin H C, Cao C N. *Corros Sci*, 2002; 44: 2657
- [16] Deflorian F, Fedrizzi L, Rossi S. *Corrosion*, 1999; 55: 1003
- [17] Deflorian F, Fedrizzi L. *J Adhesion Sci Technol*, 1999; 13(5): 629
- [18] van Westing E P M, Ferrari G M, de Wit J H. *Corros Sci*, 1994; 36(6): 957
- [19] Kendig M W. *Corrosion*, 1999; 55: 222
- [20] Miškovic-Stankovic V B, Drazic D M, Kacarevic-Popovic Z. *Corros Sci*, 1996; 38: 1513
- [21] Shigeyoshi M. *Prog Org Coat*, 1996; 28: 227
- [22] Fedrizzi L, Rodriguez F J, Rossi S, Deflorian F, Di Maggio R. *Electrochim Acta*, 2001; 46: 3715