

环氧树脂涂覆碳钢在垃圾渗滤液中的腐蚀行为

周德璧¹ 崔莉莉¹ 李琳¹ 曲军林² 胡剑文¹ 赖渊¹
(1. 中南大学化学化工学院 长沙 410083; 2. 上海南都能源科技有限公司 上海 201206)

摘要: 用极化曲线和电化学阻抗谱法研究了环氧树脂涂覆碳钢在 NaCl-(NH₄)₂SO₄-NH₄Cl 混合溶液与垃圾渗滤液中的腐蚀行为。结果表明, 在混合溶液与垃圾渗滤液中, 环氧树脂涂覆碳钢的腐蚀电位分别在 -0.47 V~-0.61 V 和 -0.60 V~-0.68 V 范围内波动, 垃圾渗滤液比混合溶液的腐蚀性更强, 环氧树脂涂膜在两种腐蚀液中有良好的稳定性和防腐作用。

关键词: 垃圾渗滤液 环氧树脂涂料 腐蚀 电化学阻抗谱 等效电路

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2009) 01-0050-06

1 前言

垃圾在填埋过程以及填埋以后, 由于雨水和地表水的渗入, 将会产生相当数量的淋滤液^[1]。淋滤液也称为渗滤液, 是一种成分复杂的高浓度度的有机混合污染物, 其化学耗氧量(COD) 高达 (6~8)×10⁴ mg/L, 总残渣达 2350 mg/L ~35700 mg/L。渗滤液的成分直接受垃圾成分的影响, 一般含有数十种无机物、重金属和上百种有机物^[2], pH 值为 4~8.5, 具有较强的腐蚀性。城市垃圾转运车箱体的主要材料为 Q235 普通钢, 直接与垃圾和渗滤液接触, 受到液体及气体腐蚀。垃圾的腐蚀性很强, 箱体实际寿命很短, 而每单挂车价格为 32 万元 ~35 万元, 从经济角度考虑, 对垃圾转运车箱采取防腐措施是十分必要的^[3]。目前, 常用防腐涂料有聚苯胺^[4]、环氧沥青、环氧树脂^[5,6]等。其中环氧树脂对水和其它溶剂有良好的耐蚀性和抗渗透性^[7], 应用范围较广。目前还未见关于环氧树脂涂覆碳钢在垃圾腐蚀环境中的腐蚀行为的报道。本文模拟垃圾渗滤液中的无机成分配制了 NaCl-(NH₄)₂SO₄-NH₄Cl 的混合溶液^[8], 并以取自现场的垃圾渗滤液为电解液, 用极化曲线法和电化学阻抗法对环氧树脂涂覆的普通碳钢在垃圾渗滤液的耐蚀性进行研究。

2 实验方法

本实验所用垃圾液取自中南大学一生活区的垃

圾站。垃圾液在实验室用滤纸过滤, 除去固态杂质, 未做进一步处理。腐蚀介质为 NaCl + (NH₄)₂SO₄ + NH₄Cl 溶液 (以下简称为混合溶液) 以及垃圾渗滤液。实验所用试剂均为分析纯试剂, 腐蚀介质用去离子水配制。实验材料为 A3 钢, 采用浸涂法将涂料均匀地涂覆在处理过的 A3 钢表面, 干燥后待用。

将试样浸入腐蚀介质中, 分别浸泡一定时间后取出, 去离子水冲洗, 冷风吹干后放入盛有腐蚀介质的装置中, 待电位稳定后在 CHI604B 电化学工作站 (上海辰华公司) 进行电化学测试。采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为石墨碳毡电极, 工作电极有效工作面积为 1.0 cm²。极化曲线测试电位范围为 -1.0 V~0 V, 扫描速率为 5 mV/s。电化学阻抗测试在自腐蚀电位 E_{corr} 下进行, 交流激励信号幅值为 5 mV, 频率范围 0.01 Hz~100 kHz, 测定结果采用 ZSimpWin 软件分析。实验温度为常温。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线

图 1 为环氧树脂涂覆碳钢在混合溶液和垃圾渗滤液中不同浸泡时间的极化曲线图。可见, 在混合溶液中 (图 1a), 随着浸泡时间的增加, 极化曲线逐渐负移。阴极反应主要是氧的还原, 阳极极化曲线未出现钝化平台, 说明阳极反应主要发生 Fe 的溶解。随着浸泡时间的增加, 腐蚀电位先负移然后正移, 随后趋于稳定, 在一个小的范围内波动。不同浸泡时期的腐蚀电位在 -0.47 V~-0.61 V 之间波动。

在垃圾渗滤液中 (图 1b), 随着浸泡时间的增加, 极化曲线逐渐负移。腐蚀电位随浸泡时间的增加先负

定稿日期: 2007-07-19

作者简介: 周德璧, 男, 1952 生, 博士, 教授, 研究方向为化学电源、金属腐蚀与防护

通讯作者: 周德璧, E-mail: zhoudb@mail.csu.edu.cn

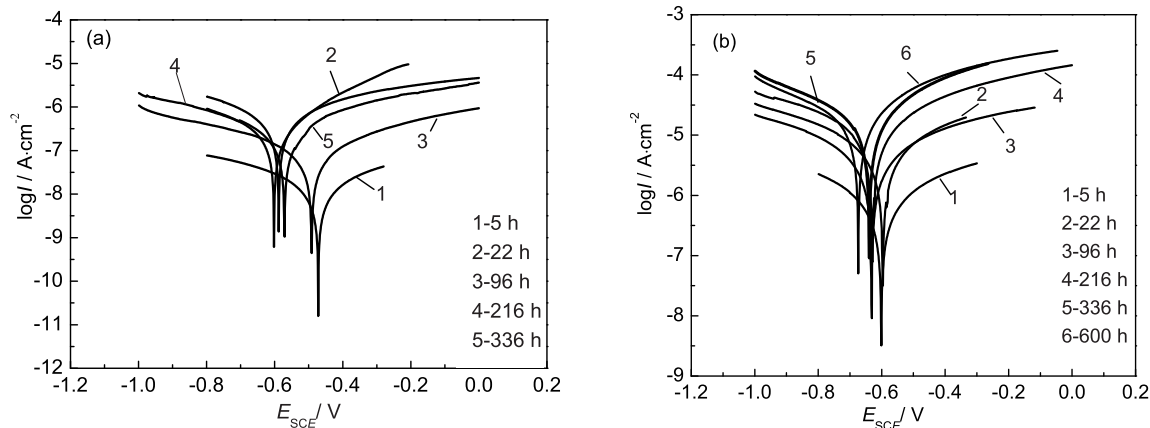


Fig.1 Polarization curves of epoxy-polyamide coated carbon steel immersed in the (a) mixed solution and (b) waste percolate for different time

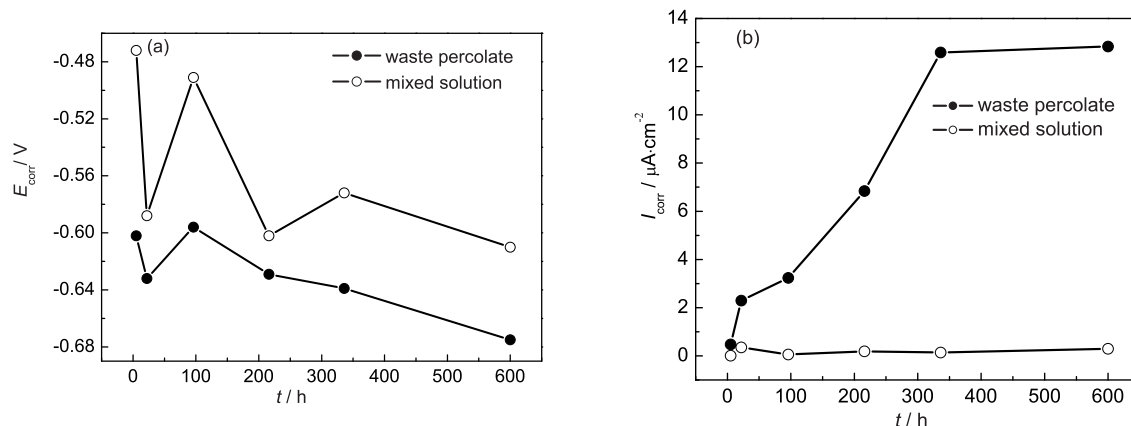


Fig.2 Time dependence of (a) corrosion potential (E_{corr}) and (b) corrosion current density (I_{corr}) of epoxy-polyamide coated carbon steel in the mixed solution and waste percolate

移, 然后正移, 最后负移并趋于稳定。腐蚀电流密度随浸泡时间的增加递增。不同浸泡时间的腐蚀电位在 $-0.60\text{ V}\sim-0.68\text{ V}$ 之间变动, 与混合溶液中的相比腐蚀电位要负, 并且腐蚀电流密度也较大。与在混合溶液中的情形类似, 试样在浸泡初期的阴极反应也为氧的还原反应, 阳极反应也主要是 Fe 的溶解反应。

由图 1 得到腐蚀电位 E_{corr} 与腐蚀电流密度 I_{corr} 随浸泡时间变化的关系曲线, 见图 2。

观察涂层表面并无发白、起泡等现象, 表明环氧树脂涂膜能有效地覆盖于碳钢表面, 起到缓解腐蚀的作用。但是测量结果表明膜下金属发生了腐蚀。在混合溶液中, 浸泡初期腐蚀电位负移, 22 h 后正移, 96 h 后不断负移, 垃圾渗滤液中试样的腐蚀电位随浸泡时间的变化趋势与混合溶液中的相似, 腐蚀电位先减小后增大, 最后不断负移 (图 2a)。腐蚀电位的负向移动是金属溶解反应的去极化和阴极反应极化的综合效果。腐蚀电位向负方向移动反映了腐蚀过程的阴极过程减缓, 或者阳极过程的加剧。

由图 2b 可知, 在混合溶液中浸泡的试样, 浸泡初期腐蚀电流密度增加, 22 h 后略有下降, 随后又

缓慢增加, 表明腐蚀过程的持续进行, 在垃圾渗滤液中浸泡的试样, 腐蚀电流密度迅速增大, 说明阳极反应加速, 即金属溶解过程加快^[9]。其原因是涂膜局部有微小孔隙, 腐蚀介质透过微孔腐蚀基体金属, 随着浸泡时间的增加, 孔蚀加深。336 h 后腐蚀电流密度增加缓慢并趋于稳定。垃圾渗滤液中试样的腐蚀电流密度远大于混合溶液的, 表明前者腐蚀性相对较强。

3.2 电化学阻抗谱

图 3 为环氧树脂涂覆碳钢在混合溶液和垃圾渗滤液中不同浸泡时间的电化学阻抗谱图。低频区平台显示阻抗主要对应于腐蚀过程电化学反应的电荷迁移阻力大小。由图 3a 可知, 在混合溶液中浸泡 5 h (曲线 1), 低频区出现平台, 随着浸泡时间的增加 (曲线 2、3、4、5) 在低频区曲线略为倾斜, 并不完全是平台, 显示出两个时间常数的特征, 主要为溶液电阻、涂层电阻和反应电阻三者之和。所以在低频区, 阻抗值随浸泡时间的变化比较明显, 浸泡时间增加, 阻抗值降低。低频区阻抗的下降主要是由于涂层随着浸泡时间增加吸水量增大, 从而引起涂层电阻下降。浸泡初期, 低频区阻抗值为 $5.22\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 浸泡

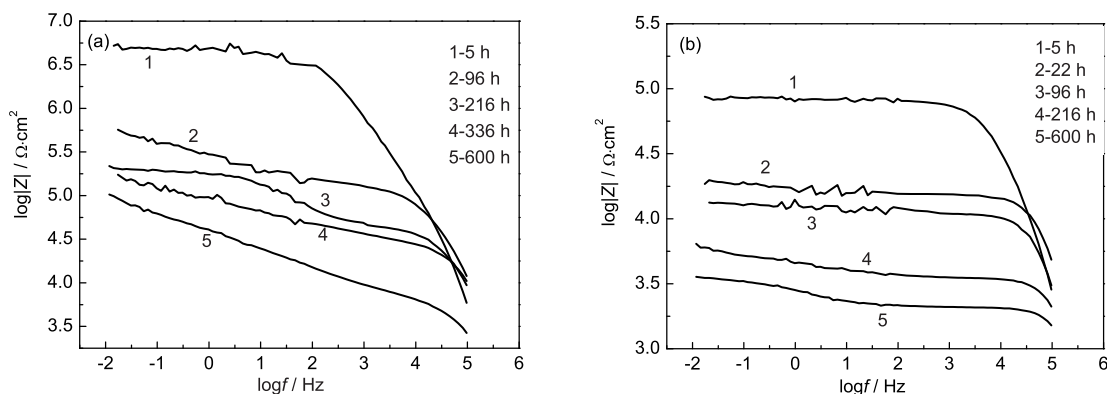


Fig.3 Bode impedance of epoxy-polyamide coated carbon steel immersed in the (a) mixed solution and (b) waste percolate for different times

600 h 后树脂涂膜对碳钢仍有良好的防腐作用。

在垃圾渗滤液中的阻抗谱(图 3b)显示,浸泡初期(曲线 1、2、3)在低频区出现平台,随着浸泡时间的增加(曲线 4、5)谱线略为倾斜,显示出两个时间常数的特征。浸泡初期,低频阻抗值约为 $86.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$,相对于混合溶液中的下降约 1.78 个数量级。随着浸泡时间的增加,阻抗值不断下降,浸泡 600 h 后,阻抗值约为 $3.57 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

比较图 3a、3b 发现,随着浸泡时间增加,混合溶液中的阻抗谱线在中低频区逐渐倾斜,而垃圾渗滤液中的中低频区则相对平坦,表明后者对试样的腐蚀较为严重。

有保护膜覆盖的金属表面的腐蚀过程可用图 4 所示的等效电路表示^[10,11]。环氧树脂涂膜非常致密、导电率低,可以视为一个电容,当电解液渗入涂膜的孔隙时,将形成离子通道构成微孔电阻,因此环氧树脂涂膜可以等效于 CR 并联电路。电路中 R_{Ω} 为电解液的欧姆电阻, C_{p_0} 对应于涂膜的电容, R_{p_0} 为涂膜孔隙的电阻, R_{ct} 为腐蚀反应的荷移电阻。由于腐蚀过程一般涉及腐蚀反应物或者产物的扩散,在处理实验数据时,与 C_{p_0} 平行的电路中串联一个扩散阻抗元件 Z_w 得到了较好的拟合效果,其中 Z_w 为 Warburg 阻抗,对应于半无限扩散过程的阻力; Q 表示等效电容元件 CPE,考虑到电极表面的孔隙和不均匀性,即弥散效应。CPE 的阻抗表达式为 $Z=Y_0^{-1}/\omega^{-n} [\cos(n\pi/2) - j\sin(n\pi/2)]$, Z 为 CPE 的阻抗; j 为单位虚部; ω 为角频率; Y_0 为常数。

环氧树脂涂覆碳钢在混合溶液和垃圾渗滤液中不同浸泡时间的交流阻抗 Bode 图谱及拟合效果见图 5。

表 1 为环氧树脂涂覆碳钢在混合溶液浸泡后的阻抗参数值。由表 1 中的数据可以看出,浸泡时间对

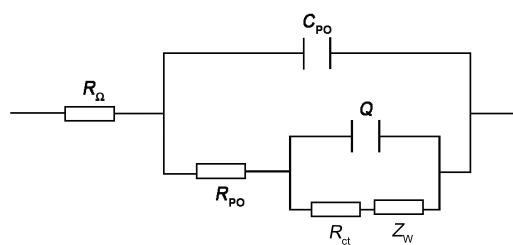


Fig.4 Equivalent circuit to describe the corrosion of epoxy-polyamide coated carbon steel

欧姆电阻 R_{Ω} 影响不大, R_{Ω} 值的波动可能是受腐蚀产物等因素的影响。CPE 元件的参数 Y_0 对应于试样界面腐蚀反应的双电层电容,随着浸泡时间的增加 Y_0 不断增大,这表明腐蚀界面有扩大的趋势。从整个浸泡时间的变化来看,荷移电阻 R_{ct} 随浸泡时间的变化有一定规律性,随着浸泡时间的增加呈递减趋势。由于拟合电路复杂,拟合的元件较多,在拟合过程中会出现误差,但不影响整个元件随浸泡时间变化的规律性。涂膜孔隙电阻 R_{p_0} 随浸泡时间的延长而减小,表明涂膜对电解液的离子导电阻力减小。涂膜电容 C_{p_0} 值与涂膜的覆盖面积和介电性质有关。 C_{p_0} 值随浸泡时间的延长而增加,但都在一个数量级,说明涂膜的覆盖面积没有太大变化。

表 2 为环氧树脂涂覆碳钢在垃圾渗滤液中浸泡后的阻抗参数值。在垃圾渗滤液中,欧姆电阻 R_{Ω} 、电容 CPE 元件的参数 Y_0 、涂膜电容 C_{p_0} 、腐蚀反应的荷移电阻 R_{ct} 随浸泡时间延长的变化趋势与在混合溶液中的一致。但是在垃圾渗滤液中浸泡后的 C_{p_0} 和 Y_0 比混合溶液的大,而 R_{ct} 和 R_{p_0} 则较小,表明环氧树脂涂膜在混合溶液中的防腐效果较好。在混合溶液中的膜孔隙电阻 R_{p_0} 比荷移电阻 R_{ct} 要小,而在垃圾渗滤液中的则相反,表明环氧树脂涂膜在垃圾渗滤液中有良好的稳定性和防腐作用。

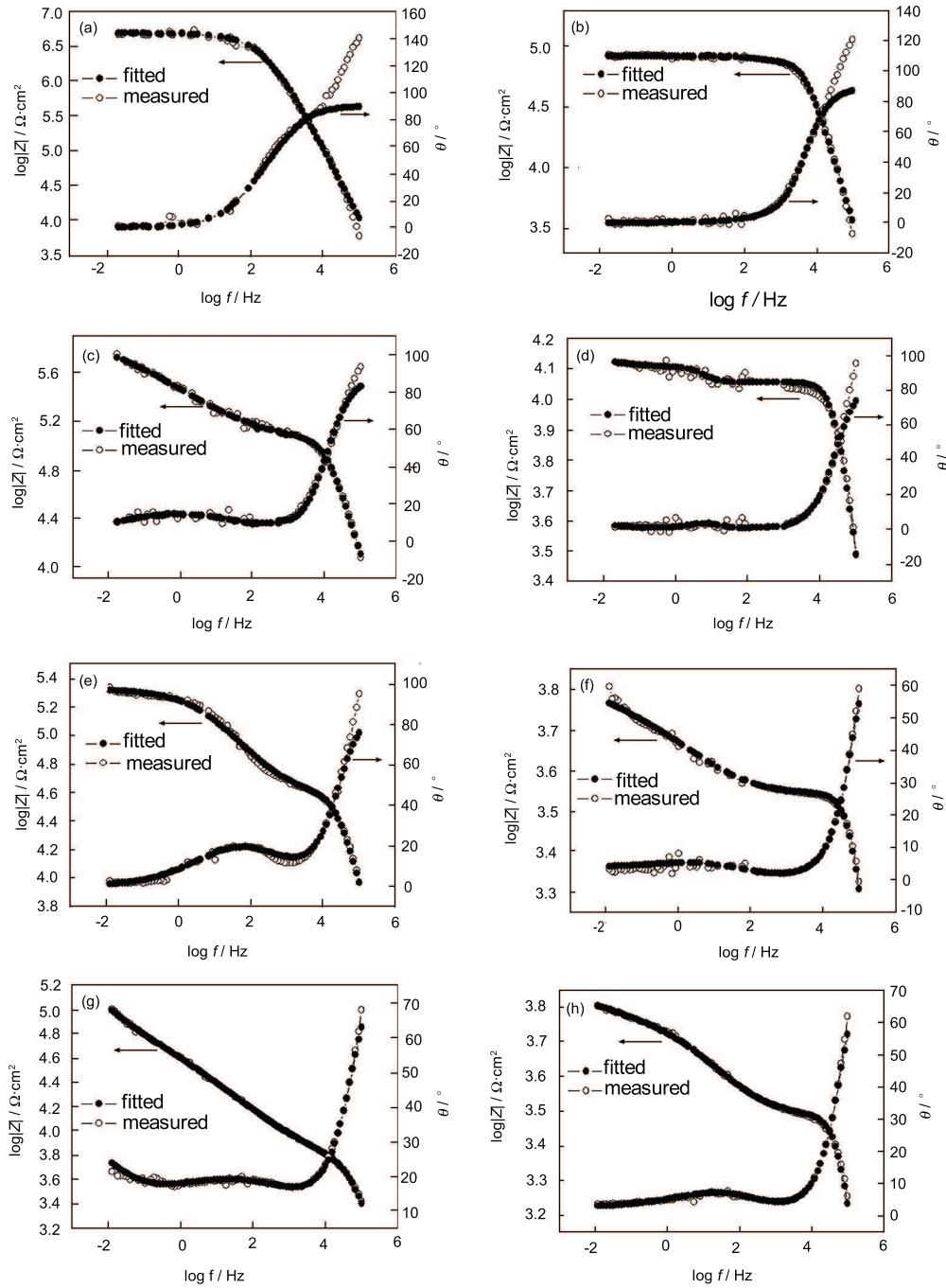


Fig.5 Bode impedance and fitting of epoxy-polyamide coated carbon steel immersed in the (a, c, e, g) mixed solution and (b, d, f, h) waste percolate for (a, b) 5 h, (c, d) 96 h, (e, f) 216 h, (g, h) 600 h

Table 1 Impedance parameters of epoxy-polyamide coated carbon steel in the mixed solution

t /h	R_{Ω} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_{po} / $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_{po} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE $Y_0/\text{S} \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_{ct} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	W $Y_0/\text{S} \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-2}$
5	1.001×10^{-7}	1.539×10^{-10}	1.480×10^6	4.150×10^{-9}	3.471×10^6	8.459×10^{-5}
96	0.9997×10^{-7}	1.287×10^{-10}	1.039×10^5	2.185×10^{-6}	7.526×10^5	4.998×10^6
216	1.028×10^{-7}	1.709×10^{-10}	0.3724×10^5	5.712×10^{-6}	1.010×10^{-2}	7.723×10^{-7}
600	1.001×10^{-7}	5.414×10^{-10}	0.4387×10^4	1.043×10^{-5}	9.423×10^4	4.057×10^{-5}

Table 2 Impedance parameters of epoxy-polyamide coated carbon steel in the waste percolate

t /h	R_{Ω} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_{po} / $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_{po} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE $Y_0/S \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_{ct} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	W $Y_0/S \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-2}$
5	1.003×10^{-7}	4.423×10^{-10}	7.553×10^4	5.762×10^{-7}	8.736×10^3	9.699×10^{14}
96	1.502×10^{-8}	5.122×10^{-10}	1.140×10^4	1.984×10^{-5}	1.374×10^3	3.951×10^{-3}
216	9.996×10^{-8}	6.595×10^{-10}	3.451×10^3	4.846×10^{-4}	2.275	1.058×10^{-4}
600	1.006×10^{-7}	7.959×10^{-10}	2.876×10^3	3.188×10^{-4}	1.767×10^2	3.047×10^{-5}

4 结论

(1) 在 NaCl-(NH₄)₂SO₄-NH₄Cl 混合溶液中, 环氧树脂涂覆碳钢的腐蚀电流密度较小, 腐蚀速率较慢, 显示环氧树脂涂膜在混合溶液中能够有效地保护基体碳钢, 并且有良好的稳定性。

(2) 与混合溶液相比较, 试样在垃圾渗滤液中腐蚀电流密度明显增大, 显示垃圾渗滤液的成分复杂, 腐蚀性较强, 对碳钢的破坏程度大。在垃圾渗滤液中浸泡后, 环氧树脂涂层仍显示出较高的孔隙电阻 R_{po} , 表明涂层在测试的腐蚀环境中有良好的稳定性和防腐作用。

参考文献

- [1] Zhang C B. Impedance models of epoxy coated LY12 aluminum alloys in NaCl solution[J]. J. Geol. Hazards Environ. Preserv., 1999, 10 (Suppl.): 68-87
(张澄博. 垃圾卫生填埋结构对地质环境效应的控制研究 [J]. 地质灾害与环境保护, 1999, 10 (增刊): 68-87)
- [2] Chen Q, Su C Y, Li Y. Study on corrosion of environment sanitary facilities[J]. Environ. Sanit. Eng., 2002, 4 (1): 39-42
(陈全, 苏春玉, 李杨. 环卫设施腐蚀问题的研究 [J]. 环境卫生工程, 2002, 4 (1): 39-42)
- [3] Huo W Z, Dong X Q. Anti-corrosion solutions for large garbage carrying vehicles[J]. Munic. Adm. Technol., 2002, 4 (4): 16-17
(霍维周, 董雪青. 大型垃圾转运车箱腐蚀与防护研究 [J]. 城市管理与科技, 2002, 4 (4): 16-17)
- [4] Jing X L, Wang Y Y, Qiang J F. Anti-corrosive property of emeraldine base form of polyaniline[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2004, 24 (5): 301-305
(井新利, 王杨勇, 强军锋. 本征态聚苯胺的防腐性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24 (5): 301-305)
- [5] Shao Y W, Yan C W, Du Y L, et al. The effect of titanate coupling agent on the dispersion of the nano-Ti power in the epoxy resin[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2005, 25 (4): 232-236
(邵亚薇, 严川伟, 杜元龙等. 钛酸酯偶联剂对纳米 Ti 粉在环氧树脂中分散性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25 (4): 232-236)
- [6] Shao Y W, Li Y, Wang F H, et al. Molecular design and synergistic effect of morpholinium type volatile corrosion inhibitor[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26 (2): 115-120
(邵亚薇, 李瑛, 王福会等. Ti 纳米粒子对环氧涂层防护性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26 (2): 115-120)
- [7] He J, Yan R, Ma S N. Study on corrosion behaviors of epoxy coatings/substrate immersed in 3.5% NaCl solution by electrochemical methods[J]. Chin. Surf. Eng., 2006, 19(2): 47-50
(何杰, 阎瑞, 马世宁. 电化学方法研究环氧涂层/基体在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(2): 47-50)
- [8] Liu L W, Hu Q, Guo F. Study on destroy process of 1Cr18Ni9Ti stainless steel surface passive film by hydrogen sulfide[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22 (1): 22-26
(刘烈炜, 胡倩, 郭风. 硫化氢对不锈钢表面钝化膜破坏的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22 (1): 22-26)
- [9] Guo H, He X Y, Dong J, et al. Electrochemical study on the corrosion behavior of A3 steel in acid solutions with SO₂[J]. J. Xihua Teachers College (Nat. Sci.), 2004, 25 (2): 176-179
(郭红, 何晓英, 董军等. A3 钢在含 SO₂ 酸性溶液中腐蚀行为的电化学研究 [J]. 西华师范大学学报 (自然科学版), 2004, 25 (2): 176-179)
- [10] Loveday D, Peterson P, Rodgers B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy part 2: Application of EIS to coatings[J]. J. Coat. Technol., 2004, 1 (10): 88-93
- [11] Zhou D B, Liu D P, Mo C Q, et al. Corrosion behavior of 304 stainless steel in NaCl-(NH₄)₂SO₄-NH₄Cl solution[J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27 (2): 84-92
(周德璧, 刘丹平, 莫成千等. 304 不锈钢在 NaCl-(NH₄)₂-SO₄-NH₄Cl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27 (2): 84-92)

(下转第 58 页)