

聚合物/达克罗复合涂层体系 在 3.5% NaCl 中耐蚀性能的 EIS 研究

刘建国 龚高平 严川伟

(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: 通过 EIS 研究了以碳钢为基体的醇酸、聚氨酯、苯丙乳液以及氟树脂 4 种有机聚合物/达克罗复合涂层体系在 3.5% NaCl 中的防护性能. 结果表明, 氟树脂/达克罗复合体系表现出最好的防护性能, 水性的苯丙乳液体系次之, 聚氨酯体系居中, 醇酸体系最差. γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(γ -APS)对达克罗涂层表面进行预处理可较大幅度地提高醇酸、聚氨酯复合体系的耐蚀性能, 但降低了水性的苯丙乳液体系的防护性能, 对氟树脂体系的影响不明显.

关键词: 达克罗 复合涂层 EIS 耐蚀性能 γ -APS 预处理

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)02-0089-05

1 前言

达克罗涂层主要由片状锌和(或)铝粉以及六价铬的化合物组成^[1], 是一种新型的防腐耐蚀技术. 因其无污染、无氢脆, 已经在诸如汽车等领域广泛应用^[2]. 然而达克罗涂层在单独使用时也暴露了诸多缺点, 如耐磨性和弹性差, 并且在某些苛刻环境中(如海水)的寿命有限. 这些缺点在一定程度上制约了达克罗涂层技术的实际应用. 某些有机聚合物与达克罗之间表现出较为良好的结合力, 并被作为密封层提高其在盐雾环境中的耐蚀性能^[3]. 因此, 有必要对有机聚合物/达克罗复合涂层体系的在侵蚀性介质中的防护性能及其作用机制做系统的考察, 以期获得通过相应的技术途径提高达克罗涂层性能的认识.

本文探索醇酸、聚氨酯和氟树脂 3 种溶剂型有机聚合物涂层, 以及水性的苯丙乳液涂层与达克罗涂层进行复合以提高其机械和耐蚀性能. 也考察了 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(γ -APS)对达克罗涂层与上述聚合物之间复合作用的影响. 以腐蚀性近似海水的 3.5% NaCl 水溶液为腐蚀介质, 通过电化学交流阻抗谱(EIS)对复合涂层体系的耐蚀性能及作用机制进行评价与研究.

2 实验方法

实验样品采用涂敷达克罗涂层的 A3 碳钢. 实

验时依次用去离子水配制的稀 NaOH 溶液(pH = 9 ~ 10)、乙醇和丙酮对样品进行清洗.

硅烷处理达克罗样品的制备: 将 γ -APS (3.5%, 体积比) 溶解于乙醇(92%)与蒸馏水(4.5%)的混合溶剂中, 搅拌 1 h, 室温放置一周后使用. 将清洗处理后的涂敷达克罗的样品浸于硅烷处理液中 1 min, 取出后吹干, 室温放置备用.

有机聚合物直接刷涂在空白以及硅烷处理的达克罗涂层表面, 厚度为 $25 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$, 室温条件(20°C, 30% RH)下固化一周.

电化学阻抗谱(EIS)测定采用 EG&G 公司的 M273 恒电位仪及 5208 锁相放大器组成的 M398 交流阻抗测量系统, 测试频率范围为 10^{-2} Hz ~ 10^5 Hz. 正弦交流波信号的振幅为 10 mV. 测试采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂片, 以复合涂层体系为研究电极, 电极工作面积为 13 cm^2 . 腐蚀介质为 3.5% 的 NaCl 水溶液. 阻抗数据经计算机采集后, 用 Z-View2 软件进行数据处理.

所有化学试剂为分析纯试剂, NaCl 溶液用一次蒸馏水配制, 所有 EIS 测试均在室温下进行, 溶液未经除氧处理. 表面形貌和元素组成采用 Philips-XL30 扫描电镜(SEM)表征.

3 结果与讨论

3.1 有机聚合物/达克罗复合涂层体系的防护性能

图 1 是达克罗以及硅烷处理后涂层的表面形貌和元素组成(EDAX)图. 达克罗表层主要由 Zn、Al、Cr、Fe 元素组成(图 1a, 1c). 大量片状的金属粉为锌

定稿日期: 2005-08-20

作者简介: 刘建国, 1978 年生, 男, 满族, 辽宁鞍山人, 博士研究生, 研究方向为腐蚀电化学

铝粉, Cr 的化合物作为粘结剂分布于金属粉之间, 少量的 Fe 元素来源于达克罗的处理液. 显然, 达克罗涂层表面存在的一些缺陷(主要是缝隙)是由于固化时(300℃)因溶剂(H₂O)挥发而产生的张力所致. 硅烷处理后达克罗表面有 Si 以及 C 元素的存在(图 1d), 二者均来自于硅烷 γ -APS. 形成的硅烷膜对缺陷有一定的修补作用(图 1b).

图 2 为不同浸泡时间周期有机聚合物/达克罗复合体系的 Bode 图. 在浸泡初期, 各体系均表现出了较高的阻抗模值 $|Z|$, 氟树脂和聚氨酯体系由于良好的斥水性能而模值较高, 苯丙乳液和醇酸体系由于较强的亲水性而较低(图 2a). 然而, 浸泡一段时间后, 各体系的模值 $|Z|$ 均有不同程度的降低(图 2b), 其中醇酸体系的模值更是降到低于 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$,

表明其防护性能减低很快. 虽然在浸泡初期, 聚氨酯体系的模值要高于苯丙乳液体系, 但浸泡后期则发生逆转, 低于乳液体系的模值, 表明水性的苯丙乳液体系比聚氨酯体系具有更高的长效防护性能. 氟树脂具有的优异斥水性质使得氟树脂体系模值 $|Z|$ 降低较为缓慢, 保持在较高的数量级.

一般的, 低频段的阻抗值(如 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$)可以用来评估涂层的防护作用^[4,5]. 特征频率 f_b (45° 相角对应的频率值)对应于有机/金属体系中界面处的缺陷面积^[6]. f_b 值的增加则对应于有机层下缺陷面积的增长^[6]. 因此被用来评价有机/金属体系中有有机层的剥离程度^[7,8].

图 3 为不同有机/达克罗复合体系 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 与 f_b 随浸泡时间的变化图. 醇酸体系的 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 下降

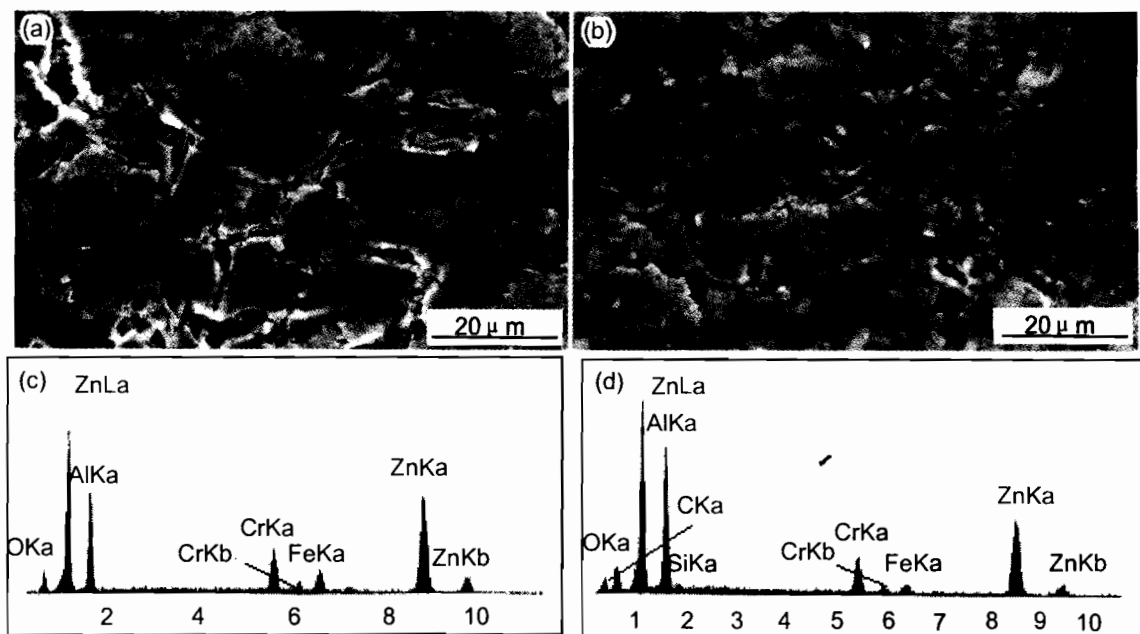


Fig. 1 Surface morphologies of (a) blank Dacromet and (b) Dacromet pretreated with γ -APS and EDAX of (c) blank Dacromet and (d) Dacromet pretreated with γ -APS

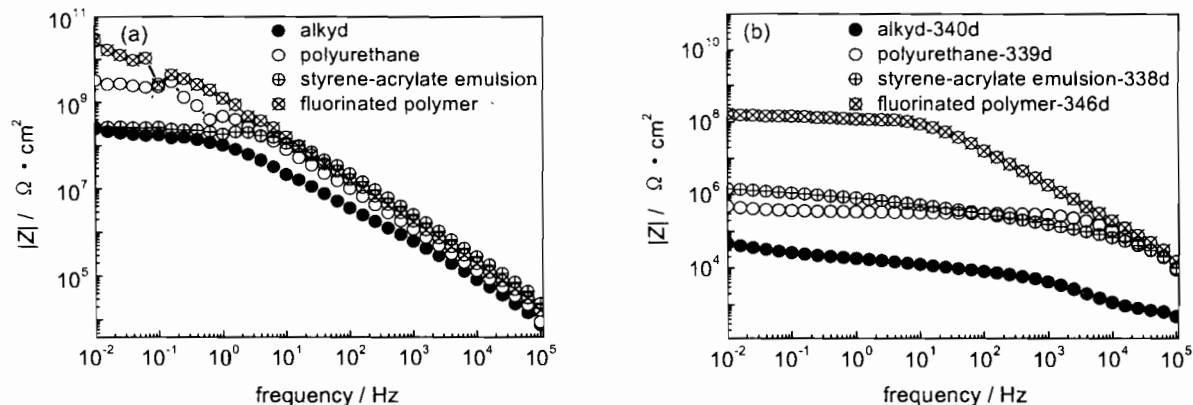


Fig. 2 Bode plots of polymer/Dacromet composite systems after immersion in 3.5% NaCl solution for different time (a) after 1 day immersion, (b) after immersion for a period of various days

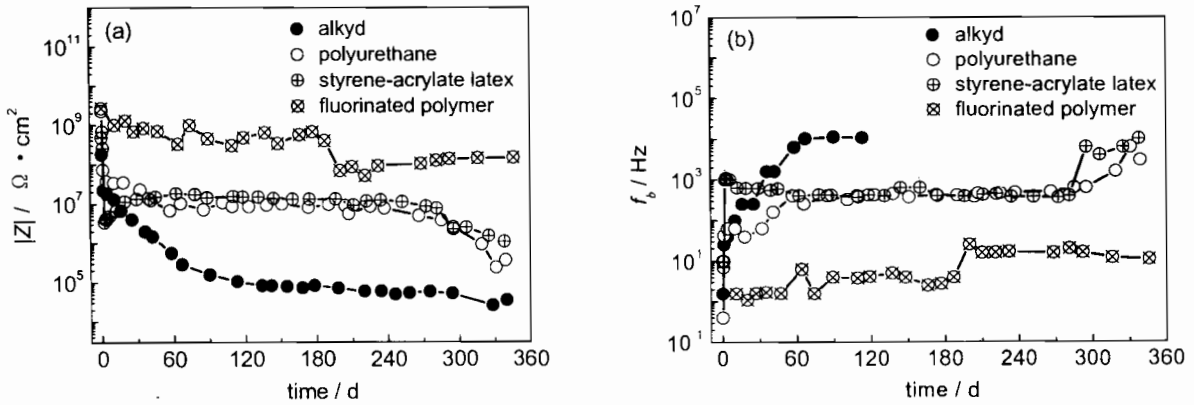


Fig. 3 Evolution of (a) $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ and (b) f_b for polymer/Dacromet composite systems with immersion time

较快, 对应于醇酸树脂强的亲水性质. 聚氨酯体系在经历了较为明显的下降后(1 d~60 d), 呈稳定的变化, 直至 300 d 后又开始下降. 氟树脂体系 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 高出其他体系近 2 个数量级, 在经历一段波动(1 d~200 d)后, 也呈现平稳的变化趋势(200 d~350 d).

而乳液体系的 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 则呈现了较为特殊的变化特征. 在浸泡最初(1 d~3 d), $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 迅速地降低, 可能是由于水性乳液涂层强的吸水性质. 但随后逐渐升高, 达到平稳的变化趋势, 并始终高于聚氨酯体系的 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 值. 特征频率的变化趋势与 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 的变化基本相似, 表明二者在快速预测涂层系统的防护性能时存在类似于 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 与特征频率 f_b 之间的等效关系^[9]. 醇酸体系的 f_b 在 80 d 左右即达到 10^4 Hz, 表明有机/达克罗之间的剥离面积已经较大(随后浸泡时间未列出).

因此, 由以上结果, 可以得到有机聚合物/达克罗 4 种复合体系防腐性能的顺序为: 氟树脂 > 苯丙乳液 > 聚氨酯 > 醇酸/达克罗. 产生该顺序的原因可能为: 醇酸树脂吸水性较强, 因此腐蚀介质很容易渗透至达克罗表面, 引起腐蚀. 而氟树脂优异的斥水性质使得该复合体系表现出最优的耐蚀性能. 聚氨酯树脂的斥水性能低于氟树脂而高于醇酸树脂, 因此防腐性能居中. 尽管腐蚀介质更易于透过水性的乳液树脂, 但由于乳液树脂以特殊的微胶粒形式存在^[10], 可以在水分子的带动下进入达克罗表面的缺陷并填充在其中, 同时与达克罗的腐蚀产物对有机层微孔的堵塞作用发生协同, 从而有效地抑制了有机树脂/达克罗界面处的腐蚀反应^[11], 使得该水性复合体系的耐蚀性能超过了溶剂型的聚氨酯/达克罗体系.

3.2 有机聚合物/ γ -APS/达克罗复合涂层体系的防护性能

经过硅烷处理, 醇酸、聚氨酯复合体系在浸泡后

表现出了更高的阻抗模值 $|Z|$ (图 4a, 4b). 但水性的苯丙乳液体系则在 170 d 左右出现了 $|Z|$ 值的转变, 之前 $|Z|_{\text{处理}} \geq |Z|_{\text{未处理}}$; 之后 $|Z|_{\text{处理}} \leq |Z|_{\text{未处理}}$ (图 4c). 而氟树脂体系由于树脂强的斥水性能使得硅烷处理对模值的影响不明显(图 4d).

对于醇酸和聚氨酯体系, 整个浸泡过程中处理样品的 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 要高于未处理的近 2 个数量级(图 5a), 说明硅烷处理显著地提高了这两种复合体系的防护性能. 对于氟树脂体系, 浸泡 240 d 前, $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 呈波动的变化趋势, 进而趋于平稳, 但二者差别不大(图 5b). 而苯丙乳液体系则以浸泡 200 d 为分界线, 之前 $|Z|_{0.1 \text{ Hz处理}} \geq |Z|_{0.1 \text{ Hz未处理}}$, 之后 $|Z|_{0.1 \text{ Hz处理}} \leq |Z|_{0.1 \text{ Hz未处理}}$ (图 5b).

硅烷处理有效地降低了醇酸和聚氨酯复合体系中有有机树脂层与达克罗涂层界面处的剥离面积(图 6a). 对于苯丙乳液体系在浸泡 200 d 同样出现了 f_b (剥离面积)的转变, 之前 $f_{b\text{处理}} \leq f_{b\text{未处理}}$, 之后 $f_{b\text{处理}} \geq f_{b\text{未处理}}$ (图 6b). 对于氟树脂体系, f_b 一直呈波动的变化趋势, 在浸泡期间处理与否对剥离面积的影响不明显.

文献^[12]报道硅烷处理可以提高某些基体材料的耐蚀性能, 其原因来源于硅烷膜的对腐蚀介质的障碍作用, 该作用减小了腐蚀反应发生的活性面积、侵蚀性粒子的扩散以及界面处腐蚀产物的传输, 进而使得基体腐蚀反应难于进行. 因此在醇酸、聚氨酯体系中, 该障碍作用有效地抑制了有机层下达克罗的腐蚀反应, 进而提高了复合体系的防护性能. 但硅烷膜的存在却抑制了苯丙乳液体系存在的可以提高防护性能的协同作用, 反而导致了体系防护性能的降低. 对于氟树脂体系, 氟树脂具有优良的斥水性能, 从而使得硅烷处理对耐蚀性能的影响在研究期间内未能明显地表现出来.

4 结论

(1) 有机聚合物与达克罗复合后, 各体系在耐蚀

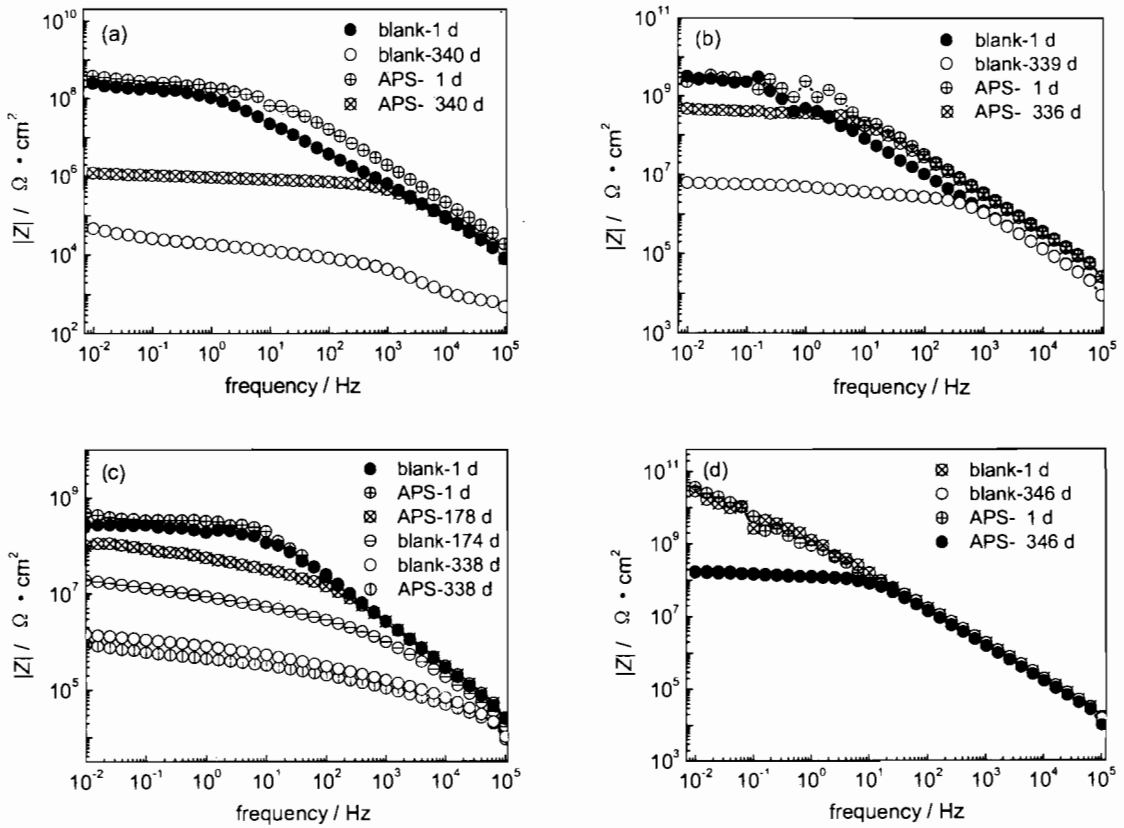


Fig. 4 Bode plots for polymer/Dacromet systems with or without pretreatment after immersion in 3.5% NaCl solution for different time, “APS” means pretreated with γ -APS (a)alkyd, (b)polyurethane, (c)styrene-acrylate latex, (d)fluorinated polymer

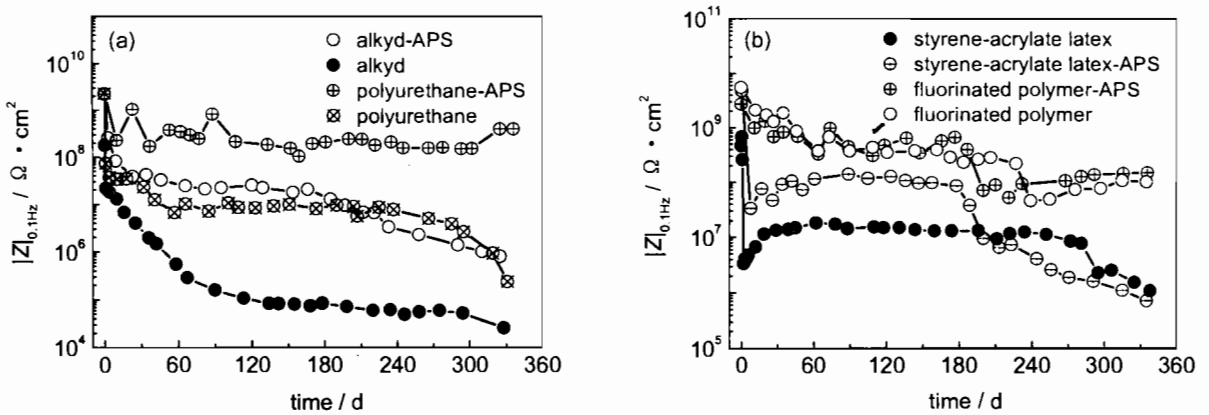


Fig. 5 Evolution of $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ for polymer/Dacromet composite systems with immersion time with or without pretreatment (a)alkyd and polyurethane, (b)styrene-acrylate latex and fluorinated polymer

性能上呈现出如下顺序:氟树脂/达克罗体系最好,水性的苯丙乳液体系次之,聚氨酯体系居中,醇酸体系最差,原因主要是由于有机树脂亲水性质的差异以及苯丙乳液特殊的存在状态所致。

(2)氨基硅烷(γ -APS)对达克罗表面进行预处理可较大程度地提高聚氨酯和醇酸树脂/达克罗复合涂层体系的耐蚀性能,原因在于硅烷膜的障碍作用阻碍了侵蚀性粒子的扩散以及界面处腐蚀产物的传输,但也抑制了苯丙乳液体系存在的可以提高防

护性能的协同作用,反而降低了该体系的防护性能。

参考文献:

- [1] Gheno F. Clean processes—alternatives to electroplating [J]. Trans. Inst. Metal. Finish., 1996, 74(5): 7-10
- [2] Lonca M. Dacrotizing—an effective protecting against corrosion [J]. Finishing, 1990, 14(9): 35-38
- [3] Fourez M, Gheno F, White P E. The application of zinc-aluminum flake non-electrolytic surface coating[J]. Trans. Inst. Metal. Finish., 1993, 71(1): 21-25

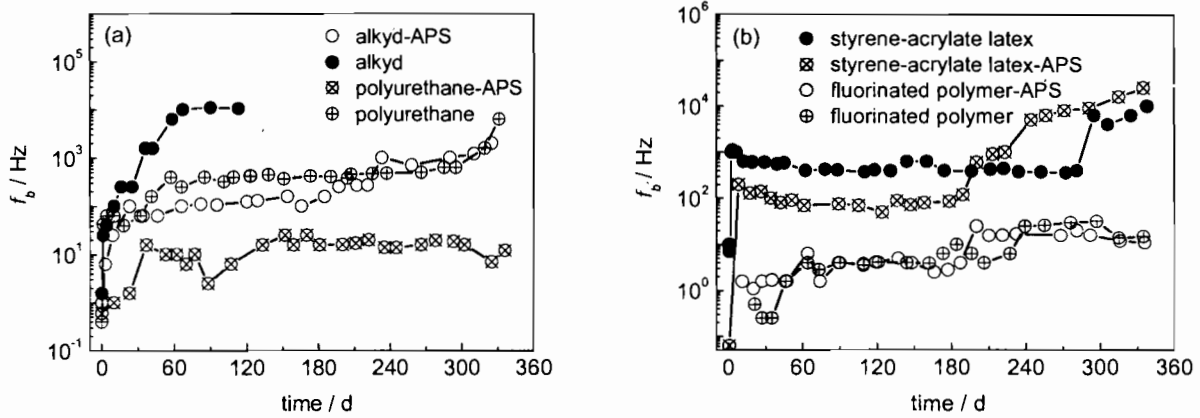


Fig. 6 Evolution of f_b for polymer/Dacromet composite systems with immersion time with or without pretreatment (a) alkyd and polyurethane, (b) styrene-acrylate latex and fluorinated polymer

- [4] Chen M, Yu Q S, Reddy C M. Model study investigation role of interfacial factors in electrochemical impedance spectroscopy measurements[J]. Corrosion, 2000, 56(7): 709 - 720
- [5] Potvin E, Brossard L, Larochelle G. Corrosion protective performances of commercial low-VOC epoxy/urethane coatings on hot-rolled 1010 mild steel[J]. Prog. Org. Coat., 1997, 31: 363 - 373
- [6] Scully J R. Electrochemical impedance of polymer-coated steel correlation of impedance parameters with long-term coatings deterioration[J]. J. Electrochem. Soc., 1989, 136(4): 979 - 989
- [7] Kending M, Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals[J]. Corrosion, 1990, 46: 22 - 29
- [8] Hack H P, Scully J R. Defect area determination of organic coated steels in seawater using the breakpoint frequency method[J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(1): 31 - 40
- [9] Del Amo B, Romagnoli R, Deyá C. High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments[J]. Prog. Org. Coat., 2002, 45: 389 - 397
- [10] Takeshi Y. The recent progress of acrylic emulsion for coating industries[J]. Prog. Org. Coat., 1983, 11: 205 - 218
- [11] Liu J G, Gong G P, Yan C W. EIS study of corrosion behaviour of organic coating/Dacromet composite systems[J]. Electrochim. Acta, 2005, 50(16-17): 3320 - 3332
- [12] Zhu D Q, Van Ooij W J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution, Part 2: mechanism for corrosion protection[J]. Corros. Sci., 2003, 45: 2177 - 2197

EIS STUDY ON THE ANTI-CORROSION PERFORMANCE OF POLYMER/DACROMET COMPOSITE SYSTEMS IN 3.5% NaCl SOLUTION

LIU Jianguo, GONG Gaoping, YAN Chuanwei

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

Abstract: The protection performance of four polymer/Dacromet composite systems, namely three solvent-borne polymers, polyurethane, alkyd primers and fluorinated polymer as well as a water-borne coating, styrene-acrylate latex, was studied with or without pretreatment by gamma-aminopropyltriethoxysilane(γ -APS) by electrochemical impedance spectra(EIS) in 3.5% NaCl solution. The results showed that the sequence of protective performance was: fluorinated polymer > styrene-acrylate latex > polyurethane > alkyd/Dacromet composite system due to the different hydrophobic properties of organic polymers and existence of the dispersed micro-organic particles in styrene-acrylate latex. Pretreatment with γ -APS on Dacromet illustrated a markedly enhanced anti-corrosion performance of the polyurethane and alkyd/Dacromet systems because of the presence of the silane film restrained the diffusion of corrosive particles. But it also suppressed the synergistic protective effect in styrene-acrylate latex system, which led to decrease anti-corrosion performance. Pretreatment presented no obvious influence on fluorinated polymer/Dacromet system due to the good hydrophobic property of the polymer.

Key words: Dacromet, composite coating, EIS, anti-corrosion performance, γ -APS pretreatment