

# 用 EIS 快速评估有机涂层防护性能的方法

吴丽蓉 胡学文 许崇武

(武汉水利电力大学化环系 武汉 430072)

**摘 要** 无须对电化学阻抗谱的数据进行精确分析, 只要对高分子涂层涂覆钢的阻抗的某些特征值进行分析, 就可以快速评估涂层的性能. 结果表明: 特征频率  $f_b$ 、最大相位角处的频率  $f_{\theta_{\max}}$ 、相位角最小值  $\Phi_{\min}$  及其所对应的频率  $f_{\min}$  都能方便、快速地评估涂层的防护性能.

**关键词** 有机涂层 EIS 特征频率法

**中图分类号** TG174.1 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)03-0182-03

## METHODS FOR EVALUATING THE PERFORMANCE OF PROTECTIVE COATINGS WITH EIS

WU Lirong, HU Xuwen, XU Chongwu

(Wuhan University of Hydraulic and Electric Engineering, Wuhan 430072)

**ABSTRACT** An analysis of some characteristic values of the impedance of polymer-coated steel was performed to assess coating performance in a short time without rigorous analysis of data from EIS. Results of the analysis suggested that the break-point frequency ( $f_b$ ), the frequency ( $f_{\theta_{\max}}$ ) of the phase-angle maximum, the phase-angle minimum observed at high frequencies ( $\Phi_{\min}$ ) and the frequency ( $f_{\min}$ ) could be used for this purpose.

**KEY WORDS** polymer coating, EIS, break-point frequency method

电化学阻抗谱(EIS)方法对被测体系的扰动小, 能获得的信息丰富, 因而得到广泛地应用, 其中最成功的应用之一就是用于评估有机涂层涂覆下的金属的腐蚀行为. EIS 已经成为评估涂层体系的性能和破坏过程的主要技术. 常用的方法是: 在很宽的频率范围内( $10^5 \sim 10^{-3}$  Hz), 记录阻抗谱与样品在腐蚀性环境中暴露时间的关系; 然后建立等效电路模型分析 EIS 数据, 评估涂层的性能. 其数据处理方法目前主要有两类: 一类是对测得的 EIS 数据进行精确的解析, 得出各等效元件的参数; 另一类是根据某些特征值来评价涂层的性能<sup>[1]</sup>. 前者通常很费时而且需要合适的计算机软件<sup>[2,3]</sup>, 因此本文主要介绍三种无须对 EIS 数据进行精确解析, 而快速评估涂层性能

的方法.

### 1 特征频率法<sup>[4,5]</sup>

#### 1.1 等效电路模型

特征频率法(Break-point Frequency Method, BFM)最早是由 Haruyama 等人提出来的. 覆盖有机涂层的金属的阻抗特征可以用图 1 所示的等效电路(代表浸泡中期涂层)来模拟. 其中,  $R_{\text{sol}}$  是溶液电阻,  $C_c$  是涂层电容,  $R_p$  是涂层电阻(微孔电阻),  $C_d$  是涂层下腐蚀区域的双电层电容,  $R_p$  是相应的极化电阻.

#### 1.2 特征频率法

涂层电阻  $R_p$  是与电解质离子透过涂层有关的电阻. 由于离子是迁移到鼓泡里的, 所以 Haruyama 假定  $R_p$  的值与涂层的剥离面积成反比, 而且鼓泡里的溶液电阻与涂层的高阻抗  $R_p$  相比可以忽略不计. 随着暴露时间的增加,  $R_p$  和  $R_p$  都减小而  $C_d$  增加.

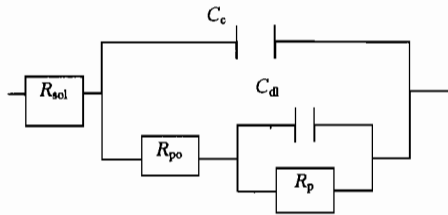


Fig. 1 Equivalent circuit for immersion

这是由于:

$$R_{po} = R_{po}^0 / A_d \quad (1)$$

$$R_p = R_p^0 / A_d \quad (2)$$

$$C_{dl} = C_{dl}^0 A_d \quad (3)$$

$$C_c = C_c^0 A \quad (4)$$

式中,  $A$  为试样总面积,  $A_d$  为剥离面积,  $R_{po}^0$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )、 $R_p^0$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )、 $C_c^0$  ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) 和  $C_{dl}^0$  ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) 分别为单位剥离面积上各参量的单元值。

Haruyama 的研究认为, 高频区相角为  $45^\circ$  处的频率 ( $f_b$ ) 与阻抗参数有关, 当  $R_{po} \gg R_{sol}$  且  $A_d \ll A$  时, 有  $f_b = 1/2\pi R_{po} C_c = (1/2\pi R_{po}^0 C_c^0)(A_d/A)$  (5)

$$\text{而且, } R_{po}^0 = \rho d \quad (6)$$

$$C_c^0 = \epsilon \epsilon_0 / d \quad (7)$$

其中,  $\epsilon$  是涂层的介电常数,  $\epsilon_0$  是真空介电常数,  $d$  是涂层厚度,  $\rho$  是涂层电阻率, 所以

$$f_b = (2\pi \epsilon \epsilon_0 \rho)^{-1} (A_d/A) = f_b^0 D \quad (8)$$

式(8)中,  $f_b^0$  是涂层材料的特征值, 当  $\epsilon$  和  $\rho$  不变时,  $f_b^0$  与涂层厚度无关;  $D = A_d/A$  为剥离率。

从式(8)可以看出, 通过测量特征频率  $f_b$ , 就能估计出涂层的剥离程度。从  $f_b$  随浸泡时间的变化, 可以得到涂层表面生成微孔以及涂层/金属界面的反应起泡等有关信息, 从而可以对涂层的防护性能进行评估<sup>[6]</sup>。一般情况下,  $f_b$  即为  $45^\circ$  相角处的频率, 很容易得到, 不需要复杂的数据处理, 且  $f_b$  在高频端, 故不必进行费时的低频数据测量, 因此特征频率法成了评价涂层性能的一种快速 EIS 方法。

## 2 用最大相角处频率 ( $f_{\theta_{\max}}$ ) 评价涂层<sup>[7,8]</sup>

### 2.1 等效电路

日本的 Isao Sckine 等人研究了最大相位角对应的频率 ( $f_{\theta_{\max}}$ ), 根据它与涂层电阻的关系来评价涂层的防护性能。采用如图 2 所示的等效电路(代表浸泡初期的涂层), 图中  $R_{sol}$  为溶液电阻,  $C_f$  为涂层电

容,  $R_f$  为涂层电阻。

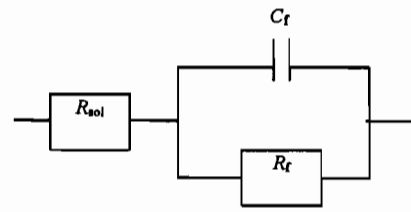


Fig. 2 Equivalent circuit for immersion initial stage

### 2.2 用 ( $f_{\theta_{\max}}$ ) 评价涂层

在 Bode 图中找出最大相位角对应的频率  $f_{\theta_{\max}}$ , 实验表明, 任何树脂, 有无填料及何种填料, 其 Bode 图中的  $f_{\theta_{\max}}$  和  $R_f$  总成直线关系, 即使考虑真实体系的弥散效应, 对  $\theta_{\max}$  和  $f_{\theta_{\max}}$  进行修正, 其结果仍然很好地符合

$$\log(f_{\theta_{\max}}) = -\log 2\pi - 0.5 \log(R_{sol} C_f^2) - 0.5 \log R_f \quad (9)$$

这说明  $f_{\theta_{\max}}$  可以作为评价涂层性能的指标。

N. Kouloumbi 等人也用上述方法研究了不同的涂层<sup>[9]</sup>, 发现刚开始浸泡时各涂层的  $f_{\theta_{\max}}$  和  $R_f$  几乎相同, 但随着浸泡时间的增长产生差异, 防护性能好的涂层保持较高的  $f_{\theta_{\max}}$  和  $R_f$ 。

由于涂层属于高阻抗体系, 测量频率低时就不精确, 而  $R_f$  要求在低频端进行测量, 而且浸泡时间很长, 所以直接测量  $R_f$  既不精确又很费时, 但利用  $f_{\theta_{\max}}$  和  $R_f$  的线性关系, 就可以很容易地从 Bode 图中测出  $f_{\theta_{\max}}$ , 从而求出  $R_f$  的值。这也是一种方便、快捷、准确地评估涂层防护性能的方法。

## 3 用相位角最小值 ( $\Phi_{\min}$ ) 及其对应的频率 ( $f_{\min}$ ) 评估涂层性能<sup>[5,10]</sup>

### 3.1 特征频率法的局限

特征频率法的一个缺点, 就是不适用于  $R_{po}$  很大和  $\Phi_{\min} > 45^\circ$  的情况, 因为此时  $f_b$  无法测定。另外, 用  $f_b$  评估涂层的剥离程度时(式(8)), 还必须考虑到  $\epsilon$  和  $\rho$  会随浸泡时间发生变化, 这一点在 Haruyama 的方法中忽略了。 $\epsilon$  会因涂层吸水而增大, 涂层中传输途径和缺陷的发展会使  $\rho$  减小, 因此式(8)中的  $f_b^0$  就不是一个常数, 它会随浸泡时间而改变, 这样就无法用  $f_b$  正确评估涂层的防护性能了。

### 3.2 用 $\Phi_{\min}$ 及 $f_{\min}$ 评估涂层性能

Mansfeld 和 Tsai 认为, 除了  $f_b$ , 还能用相角最小

值  $\Phi_{\min}$  及其对应的频率  $f_{\min}$  来表征剥离程度. 采用图 1 的等效电路和一定的简化假设, 他们给出以下关系式:

$$f_{\min} = (1/4\pi^2 C_c C_{dl} R_{po}^2)^{1/2} \\ = (D/4\pi^2 \epsilon \epsilon_0 C_{dl}^0 \rho^2 d)^{1/2} = a_1 (D)^{1/2} \quad (10)$$

$$\tan \Phi_{\min} = (4C_c / C_{dl})^{1/2} \\ = (4\epsilon \epsilon_0 / C_{dl}^0 d D)^{1/2} = a_2 (D)^{-1/2} \quad (11)$$

$$f_b / f_{\min} = (C_{dl} / C_c)^{1/2} = a_3 D^{1/2} \quad (12)$$

其中,  $a_1 = (4\pi^2 \epsilon \epsilon_0 C_{dl}^0 \rho^2 d)^{-1/2}$ ,  $a_2 = (4\epsilon \epsilon_0 C_{dl}^0 d)^{1/2}$ ,  $a_3 = C_{dl}^0 / C_c$ .

为避免  $\epsilon$  和  $\rho$  的影响, Mansfeld 和 Tsai 建议使用与  $\rho$  无关的比率  $f_b / f_{\min}$  (式(12)). 由于  $\Phi_{\min}$  也与  $\rho$  无关(式(11)), 所以用这个参数也能达到同样的目的.

在现场研究中, 人们所感兴趣的是快速地定性地评价涂层破坏程度, 所以建议在两个频率进行阻抗测量. 若这些频率在电容区, 其  $\log |Z| - \log f$  曲线的斜率为 -1, 那么测得的这两个阻抗值之比等于频率之比. 随着涂层的破坏, 这个比率  $R$  会因  $R_{po}$  的减小而减小. 比率  $R_1$  和  $R_2$  对  $D$  作图(见图 3), 其中  $R_1$  和  $R_2$  定义为:

$$R_1 = \log(Z_{100} / Z_{10000}) \quad (13)$$

$$R_2 = \log(Z_1 / Z_{100}) \quad (14)$$

式中,  $Z_i$  是频率  $f_i$  对应的阻抗,  $0 \leq R_i \leq 2$  (图 3).

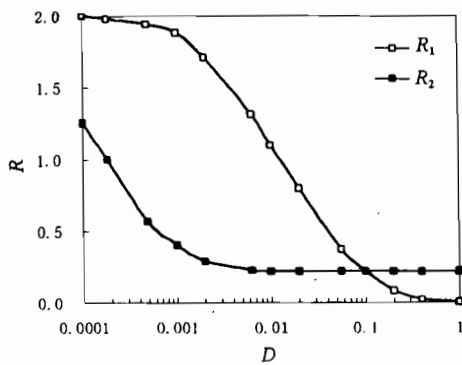


Fig. 3 Theory curves of  $R$  for exfoliating rate  $D$

对于在整个测量频率范围内阻抗都是电容性的完好的涂层,  $R_1 = R_2 = 2$ . 如果在测定  $R_1$  或  $R_2$  的频率范围内受到  $R_{po}$  的影响,  $R_1$  与/或  $R_2$  就会随  $R_{po}$  的减小而减小. 在高频区测得的  $R_1$  与涂层的厚度  $d$

无关, 并且对  $D$  在 0.1% ~ 10% 的涂层破坏最灵敏.  $R_2$  与薄涂层的厚度  $d$  有一点关系, 而且在  $D < 0.1\%$  时最有用. 因此,  $R_2$  更适合于涂层破坏的初期.

由于参数  $f_b$ 、 $f_{\min}$ 、 $\Phi_{\min}$ 、 $R_1$  和  $R_2$  都在较高的频率测定, 它们的测量时间就很短. 如果有了如图 3 中的校正曲线, 就不必为测定涂层性能而对阻抗谱进行精确的分析了. Mansfeld 和 Tsai 用这个方法分析美国海军使用的各种涂料体系涂覆的钢的腐蚀行为<sup>[10]</sup>, 结果表明用  $\Phi_{\min}$  及  $f_{\min}$  能够快速地评估涂层的防护性能.

## 4 结语

1 本文介绍了 3 种快速评估涂层的防护性能的方法. 特征频率  $f_b$ 、最大相位角对应的频率 ( $f_{\max}$ )、相角最小值  $\Phi_{\min}$  及其对应的频率  $f_{\min}$  和比率  $R_1$  和  $R_2$  都能用来定性地评定涂层性能, 而无需精确地分析 EIS 数据. 由于这些参数都在较高的频率测定, 所以测量时间很短. 建议用这种方法来设计现场测试防护涂层的商业仪器.

2 在特征频率法中用  $f_b$  来估计涂层性能时, 必须考虑到  $\epsilon$ 、 $\rho$  和  $D$  可能会随暴露时间而改变. 随着暴露时间的增长,  $f_b$  的增大或  $R_{po}$  的减小是由  $\rho$  或  $D$  还是两者同时的改变引起的, 这个问题可以用只与剥离率  $D$  有关的  $\Phi_{\min}$  或  $f_b / f_{\min}$  的时间依赖性来解决.

## 参考文献

- [1] 陈群尧. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(4): 307
- [2] Boukamp B. EQUIVCRT. PAS 软件使用手册
- [3] 张鉴清, 孙国庆, 曹楚南. 腐蚀科学与防护技术, 1994, 6(4): 318
- [4] Haruyama S, Asari S, Tsuru T. J. Electrochemical Society, 1987, 87(2): 197
- [5] Mansfeld F, Tsai C H. Corrosion, 1991, 47: 958
- [6] 张鉴清, 曹楚南. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99
- [7] Iseo Sekine, Sakaguchi Kazuhiko, Makoto Yuasa. J. Coating Tech., 1992, 45: 64
- [8] 刘小平. 涂料工业, 1999, 2: 37
- [9] Kouloumbi N. J. Coating Tech., 1994, 66: 839
- [10] Tsai C H, Mansfeld F. Corrosion, 1993, 49: 726