

阴极保护下高绝缘性能防护层的电化学阻抗谱特征

李春竹¹, 高志明¹, 宋诗哲^{1,2*}

1. 天津大学材料学院, 天津 300072; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要:利用电化学阻抗谱(EIS)方法研究高绝缘性能防护层/碳钢试片体系, 测定阴极极化电位下4种常用防护层的EIS谱图. 分析它们在0.6 mol/L NaCl溶液和土壤中的阻抗谱特征, 研究表明, Bode图及电化学等效电路解析得到的防护层电容(C_f)值可用于对防护层质量进行表征.

关键词: EIS; 阴极极化电位; 防护层质量

中图分类号: TG174.46 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2004)06-0392-03

EIS CHARACTERISTICS OF PERFECTLY INSULATED COATING SYSTEMS UNDER CATHODIC PROTECTION POTENTIAL

LI Chun-zhu¹, GAO Zhi-ming¹, SONG Shi-zhe^{1,2*}

1. School of Material, Tianjin University, Tianjin 300072;

2. State Key Lab. for Corrosion and Protection, Shenyang 110016

ABSTRACT: Four kinds of perfectly insulated coating systems in common use was studied by electrochemical impedance spectroscopy(EIS). Their EIS characteristics under cathodic polarization potential in 0.6 mol/L NaCl and in soil respectively were analyzed. We tried to obtain evaluating method for coating quality. The study result demonstrated that the Bode figure and the C_f value obtained according to equivalent circuit for the corrosion behavior of a polymer-coated metal could be used to evaluate coating quality.

KEY WORDS: EIS; cathodic polarization potential; coating quality

电化学阻抗谱方法对被测体系的扰动小而能获得的信息多, 已广泛应用于涂层性能的评价^[1-5]. 但埋地管道所用防护层不存在缺陷时绝缘性能很高, 防护层的高阻抗值和电化学阻抗测试仪器本身测试范围的限制, 使得利用电化学阻抗谱技术对高绝缘性能防护层进行研究时存在一定困难. 宋诗哲等^[6]用EIS技术研究沥青防护层, 得到阴极保护下防护层破损和剥离状态的电化学阻抗谱特征. 本文研究阴极极化电位下4种常用埋地管道防护层的电化学阻抗谱特征, 试图为得到防护层质量的评价方法奠定基础.

1 实验方法

1.1 实验体系

选用目前埋地管道常用的3层PE(PE), 煤焦油瓷漆(Coal tar), 单层熔结环氧(FBE)和石油沥青(Oil bitumen)防护层, 制作的4种模拟试片及防护层状况列于表1.

防护层试片由中国石油管道公司科技研究中心提供, P、

H试片由现场管道切割制成, M、L试片按工业标准制备, 试片基底金属为A3钢. 采用常用涂层测试电解池, 并根据试片形状及实验要求自行设计制作. 辅助电极是宽10 mm长110 mm的18-8不锈钢片. 电解质溶液是蒸馏水配制的0.6 mol/L NaCl溶液及采自天津大学校园土壤(土质无污染, 烘干后并加自来水使其含水质量比为0.5%). 溶液中使用饱和甘汞参比电极(SCE), 土壤中使用饱和硫酸铜参比电极(Cu/CuSO₄). 试片的有效工作面积为18.8 cm².

1.2 电化学阻抗谱测试方法

测试系统由普林斯顿公司的PARSTATTM 2263先进电化学系统和Power Suite软件组成. 施加正弦波电位幅值50 mV, 频率扫描范围900 kHz~9 Hz, 对数扫频, 每倍频采点8步.

Table 1 Description of four coating systems

No.	sample code	coatings	thickness mm	coating conditions
1	P	PE	≈4	good adhesivity
2	M	coal tar	≈2	good adhesivity
3	H	FBE	≈1	good adhesivity
4	L	oil bitumen	≈4	good adhesivity

收稿日期: 2003-07-20 初稿; 2003-09-03 修改稿

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助(G19990650)

作者简介: 李春竹(1978-), 女, 硕士生. 研究方向为腐蚀电化学

* Tel: 022-27407338 E-mail: szsong@tju.edu.cn

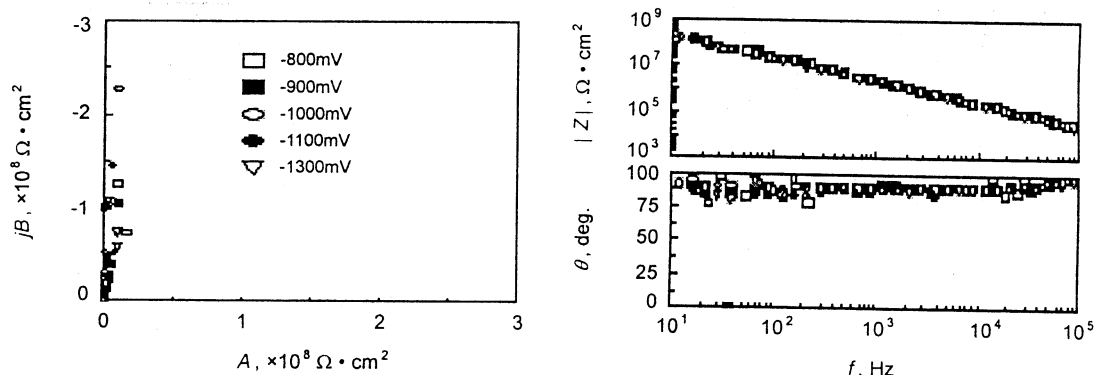


Fig.1 EIS of M coating in 0.6mol/L NaCl under cathodic polarization potential vs. SCE

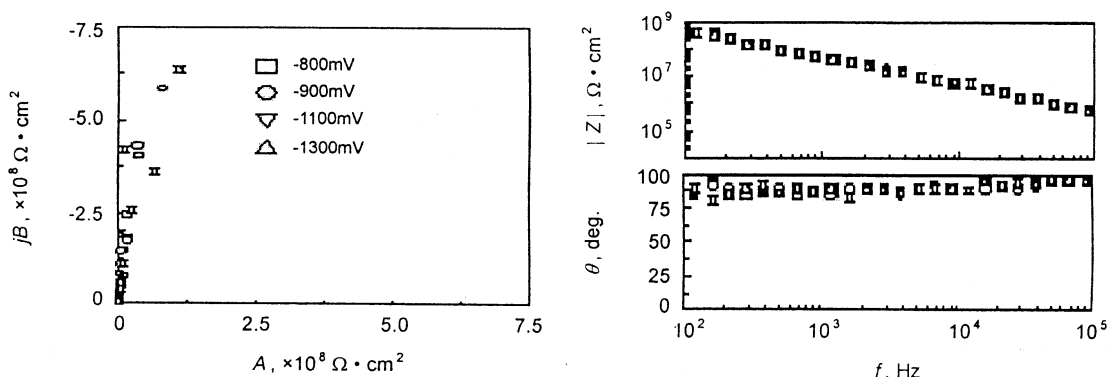


Fig.2 EIS of M coating in soil under cathodic polarization potential vs. Cu/CuSO4 electrode

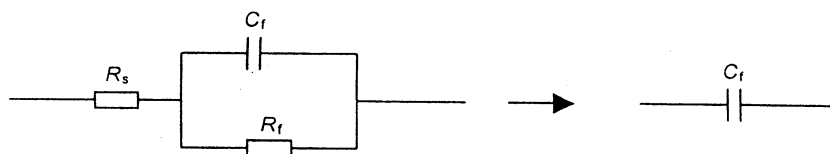


Fig.3 Equivalent circuit for corrosion behavior of a polymer-coated metal

测定 4 种试片在不同阴极极化电位 (-800 mV ~ -1300 mV) 的电化学阻抗谱图。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 是 M 试片在 0.6 mol/L NaCl 溶液中和土壤中不同阴极极化电位的 EIS 图。从 Bode 图上可以看出, M 试片不同阴极极化电位下的阻抗幅值近似重合, 其它 3 种试片体系情况类似, 表明防护层性能在阴极保护电位范围内不受极化电位影响。

完好防护层阻抗谱所对应等效电路^[7]如图 3a, R_s 表示溶液电阻, C_f 表示防护层电容, R_f 表示防护层电阻。在所研究四种高绝缘防护层体系中, 与 R_f 相比, R_s 可以忽略, 此外防护层电阻 R_f 的阻抗值相对于 C_f 的阻抗值很大, 相当于开路, 因此完好防护层电化学等效电路可以简化为图 3b, 体系近似相当于一个纯电容。图 1, 2 示出 Nyquist 图近似为沿虚轴直线, Bode 图中相频特性近似为相角 90° 且不随频率变化

的直线, 符合此等效电路, 则研究体系阻抗、阻抗的模表达式分别为^[8]:

$$z = -j \frac{1}{\omega C_f} \quad (1)$$

$$|z| = \frac{1}{\omega C_f} \quad (2)$$

$$C_f = \frac{1}{|z| \omega} \quad (3)$$

图 1 图 2 表明, 评价无缺陷防护层时, 用 Bode 图比用 Nyquist 图更为有利。

为便于比较, 图 4 和图 5 只列出在阴极极化电位 -900 mV 时 4 种完好防护层电化学阻抗谱的 Bode 图。从图中可以看出, 幅频曲线中幅值按从大到小排列顺序为 3 层 PE > 石油沥青 > 煤焦油瓷漆 > 单层环氧防护层, 幅值越大, 防护层性能越好。按表达式(3)对 Bode 图线性拟合可以进一步求出防护层的 C_f 值(表 2)。防护层的 C_f 值可以定性的判断各种防护层性能的差异。 C_f 值越小, 防护层越致密, 饱和吸水率越

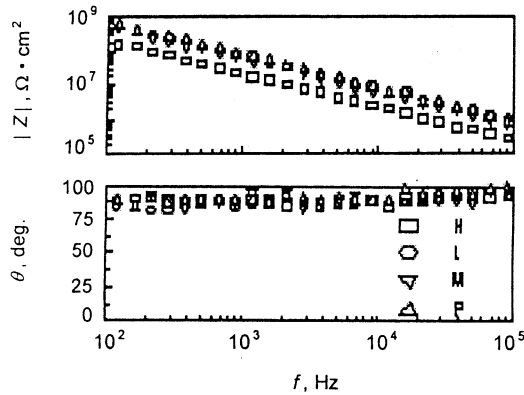


Fig. 4 EIS of four coating samples at -900 mV(vs. Cu/CuSO₄) in soil

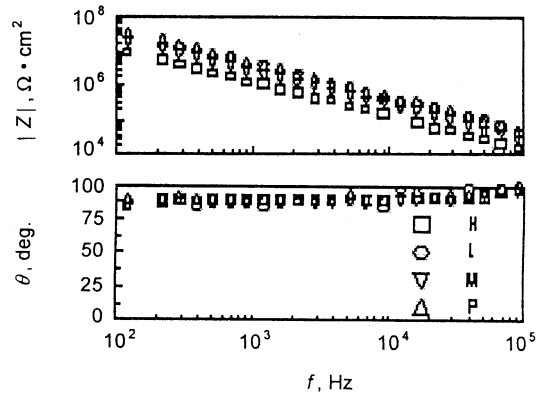


Fig. 5 EIS of four coating samples at -900 mV(vs. SCE) in 0.6 mol/L NaCl solution

Table 2 Coating parameters C_f of four samples

sample code	value of C_f in soil, $\mu F/\mu^2$	value of C_f in 0.6 mol/L NaCl solution $\mu F/\mu^2$
P	1.20 E-7	1.97 E-6
M	1.99 E-7	4.09 E-6
L	1.72 E-7	2.70 E-6
H	5.42 E-7	8.24 E-6

小,在介质中不易形成渗漏通道,使腐蚀介质难以渗透达到基底金属而造成腐蚀。从表 2 中可以看出,PE 试片在两种测试介质中, C_f 值都相对最小,因而在 4 种测试试片体系中,其性能最优,单层熔结环氧试片的 C_f 值相对最大,表明它质地较疏松,易在介质中形成渗透通道,性能相对较差。

3 结论

在阴极极化下,可利用电化学阻抗谱技术对高绝缘防护层进行研究。完好防护层测试体系相当于一个纯电容。谱图的 Bode 图及根据电化学等效电路解析得到的防护层电容 (C_f) 值可用来对防护层质量进行表征,防护层性能越好,幅

频特性中幅值越大, C_f 值越小。

参考文献:

- [1]张鉴清.富锌涂层的电化学阻抗谱特性[J].中国腐蚀与防护学报,1996,16(3):175.
- [2]Q Le Thu, G P Bierwagen, S Touzain. EIS and ENM measurements for three different organic coatings on aluminum [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 42: 179.
- [3]Darowicki K. The application of impedance measurements for the determination of the probability of the course of corrosion processes[J]. Corrosion Science, 1997, 39(6): 1087.
- [4]Bierwagen G, Tallman D, Li junping. EIS studies of coated metals in accelerated exposure [J]. Progress in organic coatings, 2003, 46(2): 149.
- [5]Fedrizzi L, Deforian F et al. Evaluation of the protective properties of organic coatings on copper pipes for refrigerator cooling circuit [J]. Electrochimica Acta, 1999 44 (24): 4251.
- [6]宋诗哲,宋小平,胡景超,等.阴极保护下钢铁表面防护层缺陷的阻抗谱特征,腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展[M].北京:化学工业出版社,1999.579.
- [7]曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社,2002,157.
- [8]宋诗哲.腐蚀电化学研究方法[M].北京:化学工业出版社,1988.160.