

新型多功能油罐涂料防腐蚀性能研究

刘斌 李瑛 林海潮 曹楚南

(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 利用电化学交流阻抗(EIS)和扫描电子显微镜(SEM),对集导静电、阻燃、耐油、防腐蚀等功能于一体的新型油罐涂料(E1)和其涂装工艺改进型高固体份涂料(E2)的防腐蚀性能进行了分析和比较.结果发现,E1涂料的防腐蚀性能明显好于E2.E2涂层中存在的孔隙是导致其防腐蚀性能恶化的主要因素.

关键词 电化学交流阻抗 扫描电子显微镜 油罐涂料 多功能 防腐蚀性能

中图分类号 TG174.41 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)02-0086-03

ANTI-CORROSION PERFORMANCE OF TWO NEW TYPE MULTI-FUNCTIONAL COATINGS FOR OIL TANK

LIU Bin LI Ying LIN Haichao CAO Chu nan

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

ABSTRACT By using the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the anti-corrosion performance of two new type epoxy coatings designed for oil tank, E1 and E2 (which has better painting property than E1), has been studied. Both of them have multiple functions, such as static electricity conductive, flame retardant, oil resisting and anti-corrosion properties. The experiment results showed that E1 coating had better performance than E2 in corrosion protection. In E2 coating, a lot of micro-pores could be observed through scanning electron microscope (SEM), which were considered as the main factor leading to its bad anti-corrosion performance.

KEY WORDS EIS, SEM, multi-function, oil tank, epoxy coatings, anti-corrosion performance

油罐上蓄积的静电往往是火灾事故的起因,其危害性极大.对于油罐上使用的涂料,应具有较好的导静电性、阻燃性、耐油性和防腐蚀性能.以前,涂料的导静电性难以解决,但随着导静电高分子材料的问世,该问题已得到了较好的解决.现在的难题是如何把以上诸多性能集中在一种涂料上.国内现已有较理想的涂料产品E1(某军工产品代号),它采用高分子量环氧树脂,通过添加功能性颜料,集阻燃、导静电、耐油、防腐蚀性能于一体,唯一不足是涂料的固体份含量较低,涂料施工道数多,施工成本高,也不适合在需要快速施工的情况下使用.为了解决这一弊端,改善涂料的施工性能,研制出E1的改进型产品E2涂料,它采用低分子量环氧树脂,可制备成高固体份涂料,与E1涂料相比,在同样涂层厚度

时,可减少施工道数,使施工费用大幅度降低,同时也符合涂料向环保型发展的要求.本文对这2种多功能油罐涂料的防腐蚀性能进行了研究.

1 实验方法

基底为低碳钢,用砂纸打磨至光亮,经丙酮除油、无水乙醇除水后涂装.在20℃、相对湿度为30%条件下充分干燥.E1涂刷两道,涂层厚度为 $(100 \pm 10)\mu\text{m}$;E2涂刷一道,涂层厚度为 $(140 \pm 10)\mu\text{m}$.

腐蚀介质为一次蒸馏水配制的0.5 mol/L NaCl水溶液,NaCl为分析纯试剂.

电化学交流阻抗测试采用美国EG&G公司生产的M273恒电位仪和5208锁相放大器组成的M378交流阻抗测量系统,测试频率范围为 $10^5\text{ Hz} \sim 10^{-2}\text{ Hz}$,正弦波信号的振幅为10 mV.测试采用三电极体系,辅助电极为不锈钢(1Cr18Ni9Ti),参比电极为饱和甘汞电极,以基体金属作为研究电极.阻抗数据经计算机采集后,用Z-View软件进行数据处理.

国家重点基础研究专项经费资助(G19990650)

收到初稿:2001-03-14;收到修改稿:2001-06-19

作者简介:刘斌,男,1973年生,博士生

Tel:024-23915865 23925323 E-mail:bliu@icpm.syb.ac.cn

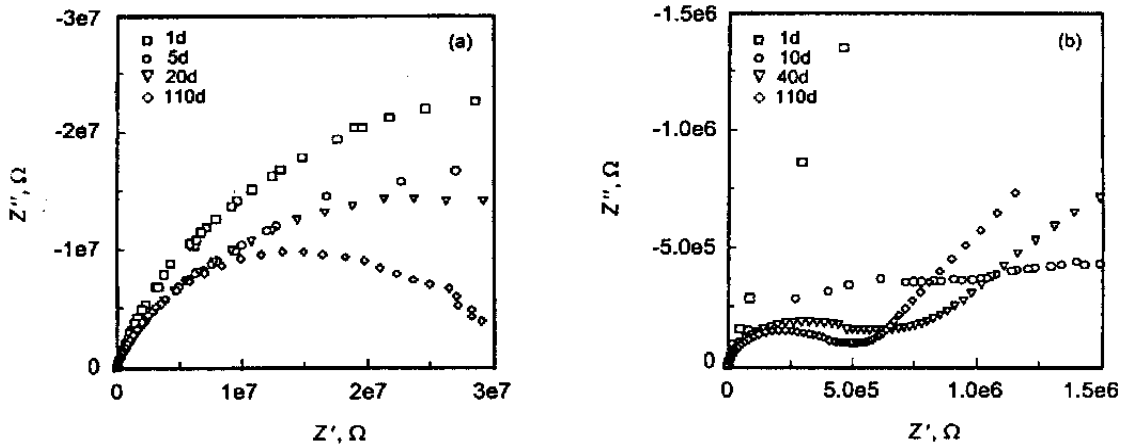


Fig. 1 Nyquist diagrams of E1 and E2 coatings at different immersion time. (a) E1 (b) E2

2 结果与讨论

2.1 涂层的交流阻抗测试结果及分析

图 1 为 E1、E2 涂层在不同浸泡时间的典型交流阻抗 Nyquist 图. 由图 1 (a) 可以看出, E1 在浸泡时间内始终为单容抗弧, 其对应的等效电路如图 2 (a) 所示. 图 1 (b) 为 E2 所对应的谱图, 可见在浸泡初期, 谱图为单容抗弧, 浸泡到第 10 天, 阻抗谱表现

出不明显的双容抗特征(见第 10 天的阻抗谱), 说明基体金属开始发生腐蚀, 并且腐蚀反应初期是以电化学反应为控制步骤. 这种阻抗谱很快转变为 Warburg 阻抗的特征, 说明腐蚀反应转变为受扩散过程控制. E2 在浸泡初期和后期所对应的等效电路分别如图 2 (a)、(b) 所示.

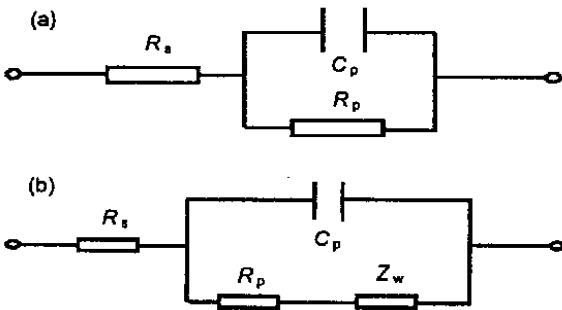


Fig. 2 Electrical equivalent circuits for E1 and E2 coatings painted low carbon steel system (a) for E1 in the entire immersion process and E2 in the initial immersion period; (b) for E2 after 10 days of immersion.

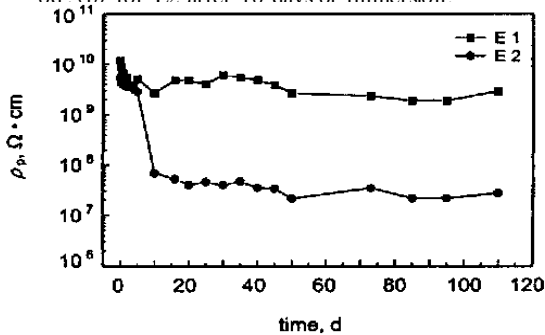


Fig. 3 Evolution of coatings' specific resistivity as a function of immersion time

由阻抗谱解析得到涂层电阻 (R_p), 由于所研究的 2 种涂层的厚度不同, 为消除涂层厚度对分析结果的影响, 对 R_p 进行归一化处理, 得到涂层电阻率 (ρ_p)^[11]. 图 3 为 ρ_p 随浸泡时间的变化曲线, 可以看出 2 种涂层的 ρ_p 均随浸泡时间增大而降低, 在浸泡初期二者比较接近, 到 10 天后, E2 的 ρ_p 急剧下降, 并稳定在 10^7 cm , 下降幅度达 2 个数量级, 而 E1 的 ρ_p 稳定在 10^9 cm , 涂层性能始终保持较好. 涂层电阻反映的是涂层抗腐蚀性离子渗透的能力, 以上分析说明, E1 涂层在这方面的性能明显优于 E2.

特征频率法^[2~4]可以确定涂层发生起泡的面积, 从而对涂层的防护性能进行评价. 图 4 为 E1、E2 涂层在不同浸泡时间的典型交流阻抗 Bode 图, 可以看出涂层电阻不断下降和特征频率不断向高频方向移动的趋势. 由 Bode 图可解析得到涂层在不同浸泡时间的特征频率 (f_h). 从 2 种涂层的 f_h 随浸泡时间的变化(图 5) 可以看出, 其 f_h 均随时间增加而增大, 说明涂层的起泡面积在不断增大, 涂层的防护性变差. E2 的 f_h 在浸泡时间范围内始终高于 E1, 说明 E2 发生起泡的面积大于 E1, 由此可反映出 E1 的防护性能较 E2 好.

2.2 涂层微观结构的 SEM 研究

涂层中的孔隙等缺陷是水、氧气和腐蚀性离子在涂层中传输的主要通道, 因此, 研究涂层的微观结构特征可以从另一个角度来评价涂层的防腐性能

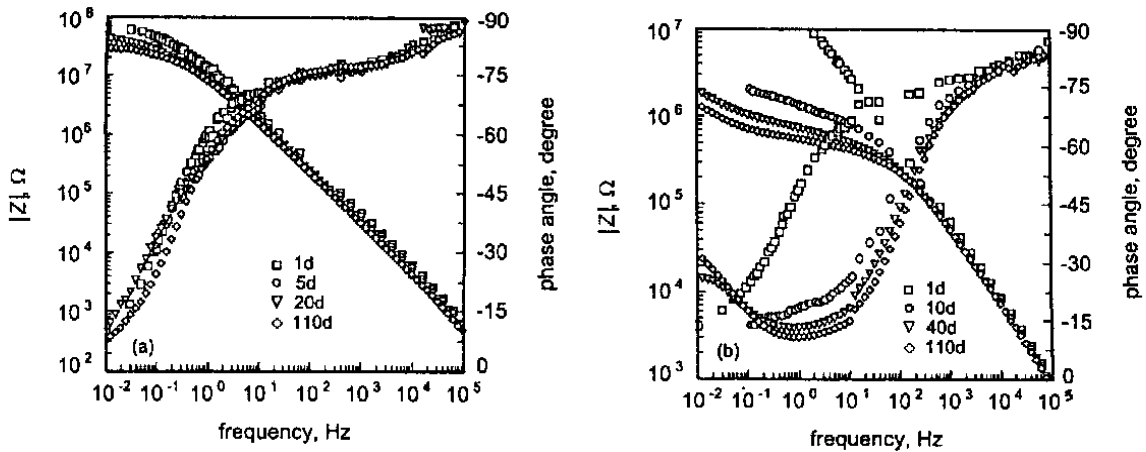


Fig. 4 Bode plots of E1 and E2 coatings at different immersion time (a) E1 (b) E2

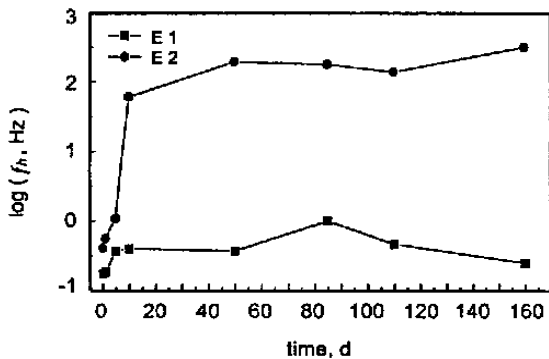


Fig. 5 Evolution of breakpoint frequency as a function of immersion time.

能.图 6 为 2 种涂层的平面和截面 SEM 照片.图 6 (a)、(b)为平面照片,可以看出 2 种涂层均较致密,基本没有孔隙存在.而在图 6 (c)、(d)的截面照片中

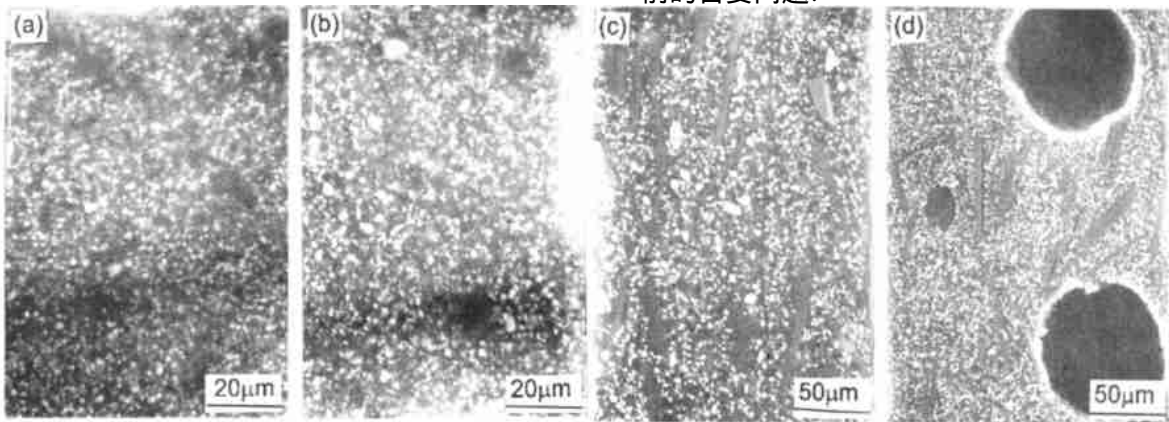


Fig. 6 SEM morphology of E1 and E2 coatings

(a) surface of E1 (b) surface of E2 (c) section of E1 (d) section of E2

发现,E1 中无孔隙存在,而 E2 中均匀分布着孔隙.由此可以断定,这些孔隙是导致 E2 涂层防腐蚀性能恶化的微观结构因素.形成这些孔隙的原因可能是由于 E2 的固体份含量较高,涂料的流平性变差,使涂料在成膜过程中夹杂气泡和溶剂造成的.可见,E2 的施工性能在某一方面虽然得到改善,但由于影响了涂料在成膜过程中的性能,导致在涂层中形成大量的孔隙,进而使涂层的防腐蚀性能降低.

3 结论

从上述的研究结果可以看出,高固体份涂料 E2 虽然改善了涂料的施工性能,但是以防腐蚀性能的下降为代价的.高固体份涂料如何在不影响涂料防腐蚀性能的前提下提高施工性能,是摆在我们面前的首要问题.

参考文献:

[1] Perez C, Collazo A, Izquierdo M, et al. Progress in Organic Coatings, 1999, 37(2): 169

[2] Hack H P, Scully J R. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(1): 33

[3] 张鉴清, Mansfeld F. 腐蚀科学与防护技术, 1989, 1(3): 15

[4] 刘宏伟, 梁峰, 张鉴清等. 腐蚀科学与防护技术, 1992, 4(3):