

纳米复合涂层对碳钢防腐性能的交流阻抗评定

张而耕¹ 龙康² 王志文¹

1. 华东理工大学化工机械研究所 上海 200237; 2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要 利用电化学阻抗谱法考察了普通涂层、纳米复合涂层和憎水纳米复合涂层的防腐性能。结果表明,纳米复合涂层的防腐性能明显高于普通涂层,而经过氟表面活性剂改性的表面憎水的纳米复合涂层的防腐性能更好。

关键词 电化学阻抗谱 纳米复合涂层 表面改性 腐蚀

中图分类号 TG174.46 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)06-0337-04

CORROSION RESISTANCE OF NANOCOMPOSITE COATINGS ON CARBON STEEL BY USING EIS MEASUREMENT

ZHANG Ergeng¹, LONG Kang², WANG Zhiwen¹

1. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237;

2. Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT Corrosion performance of three kind of coatings, i. e. the PPS based coatings filled with microsized - (normal coating) or nanosized pigments (nanocomposite) and the later one plus a post treatment with a surfactant of fluorine (hydrophobic nanocomposite coating), was investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement. The results show that the nanocomposite coating showed better corrosion resistance than the normal ones. However, the hydrophobic nanocomposite coatings showed the best corrosion resistance, which may be owed to the beneficial effect induced by the treatment with surfactant of fluorine.

KEY WORDS electrochemical impedance spectroscopy (EIS), nanocomposite coatings, surface modification, corrosion

利用纳米技术对涂料改性推动了有机涂料的发展。作者研制了一种水性纳米复合涂料^[1],用它制备的纳米复合涂层对金属有很好的防腐作用。为了研究涂层的憎水性对其耐蚀性能的影响,特在涂层制备时加入了氟表面活性剂对涂层表面进行改性,使其憎水。并与普通涂层的耐蚀性能进行比较。本文采用交流阻抗方法评定三种涂层对碳钢的防腐性能。

1 实验方法

测试涂层的成膜高聚物是聚苯硫醚 (PPS),由美国杜邦公司生产。涂层内的固含物颗粒的粒径分别是微米级和纳米级。涂层的制备:将水溶性涂料用电动喷枪喷涂到碳钢表面,在 365 °C 烧结 5 min ~ 8 min 而成。三种涂层分别为:1# 普通涂层,内含 SiO₂ 的粒径在 4 μm 以上,涂层的 SEM (扫描电子显微

镜)形貌如图 1a 所示;2# 纳米复合涂层,内含的 SiO₂ 的粒径在 200 nm 以下,涂层的 SEM 形貌如图 1b 所示;3# 是在 2# 涂层的基础上加入了氟表面活性剂,使其表面憎水,疏水角为 108° 左右。

电化学测试在三电极体系中进行。用环氧树脂封、工作面积约 25 cm² 的样品为工作电极,饱和甘汞电极和铂电极分别作为参比电极和辅助电极,测试介质为 3.5% NaCl 溶液和 3.5% NaCl + 5% H₂SO₄ 溶液。1#、2#、3# 电极分别为碳钢表面涂以 1#、2#、3# 涂层后制备的电极,涂层厚度为 50 μm ~ 55 μm。测试仪器包括 PARC M283 恒电位仪、M1025 频率响应检测仪、M398 交流阻抗测试软件。交流阻抗测试在开路电位下进行,交流电压幅值为 5 mV,测试频率 100 kHz ~ 0.05 Hz。交流阻抗数据拟合采用 EG&G PARC EQUIVCRT 阻抗分析软件。

2 结果与讨论

图 2 ~ 图 4 分别为 1#、2#、3# 电极在 3.5%

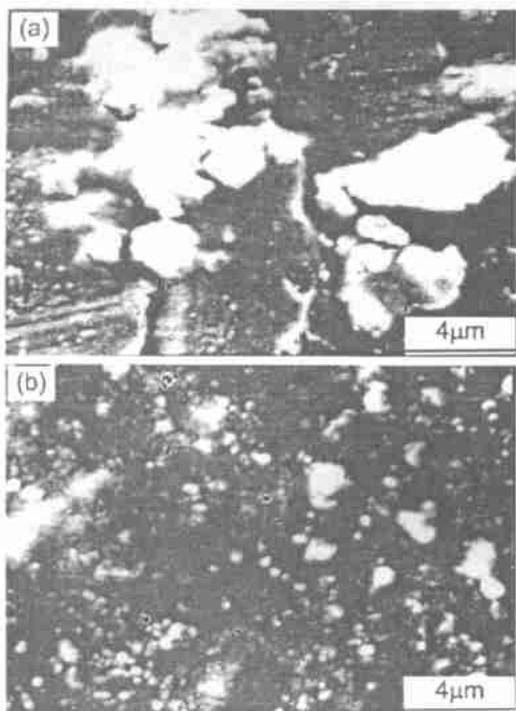


Fig. 1 SEM photographs of different coatings, (a) common coatings and (b) nanocomposite coatings

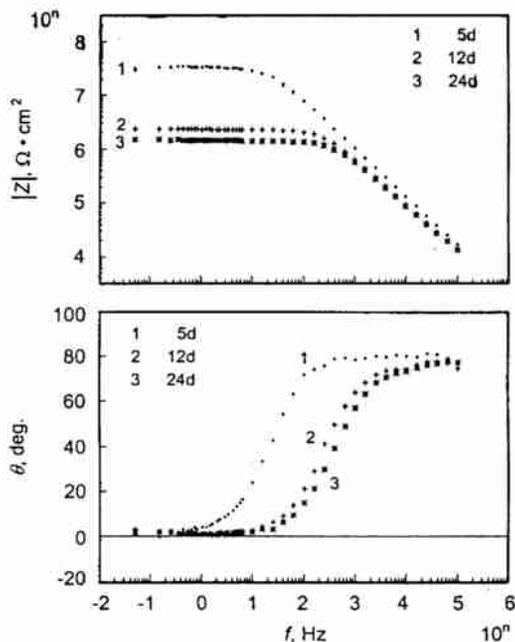


Fig. 2 Bode diagram of no. 1 electrode after immersion in 3.5 % NaCl solution for different times

NaCl溶液中浸泡 5 天、12 天和 24 天的 Bode 图。由图 2、图 3 可以看出,随着浸泡时间的增加,电解质溶液对有机涂层的逐渐渗透,使 1#、2# 电极的阻抗值随浸泡时间逐渐降低,最大相角逐渐向高频移动,表明涂层防腐性能随浸泡时间逐渐下降。由图 4 可以看出,3# 电极在 3.5 % NaCl 溶液中浸泡了 24 天

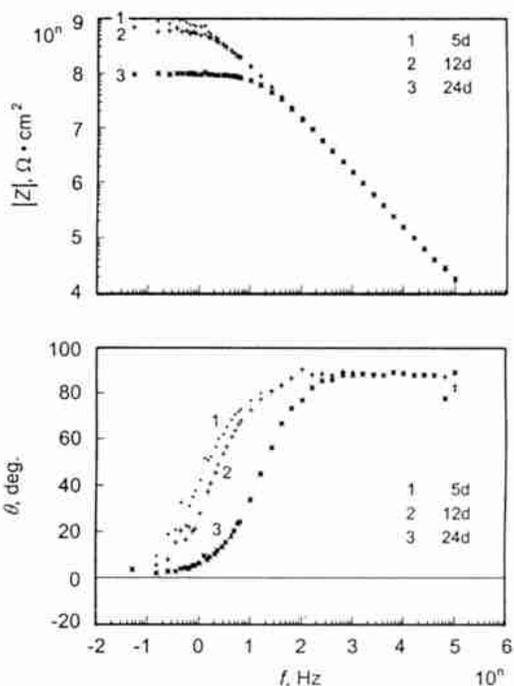


Fig. 3 Bode diagram of no. 2 electrode after immersion in 3.5 % NaCl solution for different times

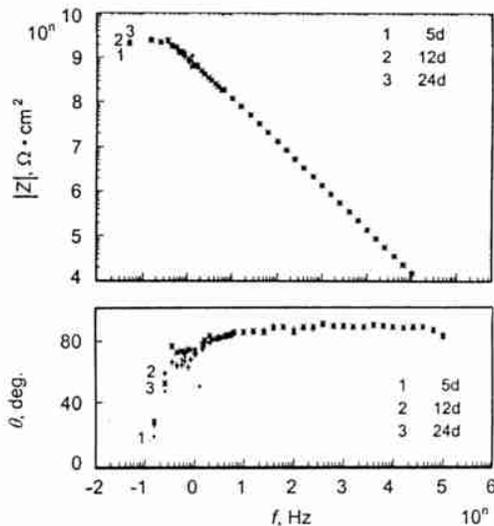


Fig. 4 Bode diagram of no. 3 electrode after immersion in 3.5 % NaCl solution for different times

之后阻抗值和相角几乎不变,说明此种涂层能够有效阻挡电解质溶液对其渗透。比较 1#、2#、3# 电极在 3.5 % NaCl 溶液中浸泡 24 天的 Bode 图,防腐效果依次为 3# > 2# > 1#。图 5 为 1#、2#、3# 电极在 3.5 % NaCl 溶液中浸泡了 24 天之后再浸泡在 3.5 % NaCl + 5 % H₂SO₄ 溶液中 2 天测得的 Bode 图。可见 3# 电极阻抗值下降较快,2# 和 3# 的阻抗值较接近,1# 仍然最小。1#、2#、3# 电极在 3.5 % NaCl 溶液中

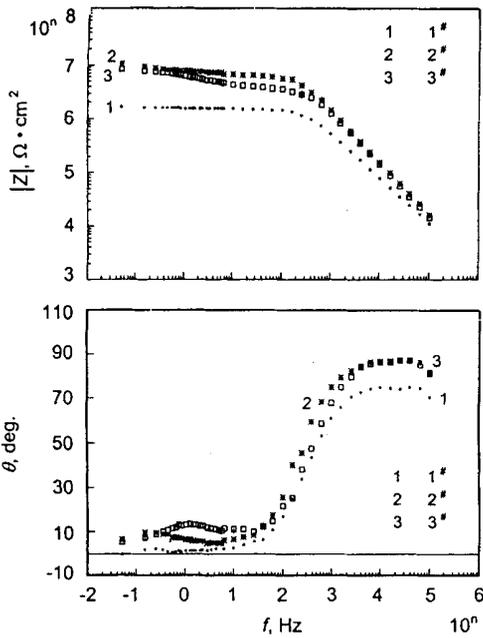


Fig. 5 Bode diagram of different electrodes after immersion in 3.5 % NaCl solution for 24days ,then immersion in 3.5 % NaCl + 5 % H₂SO₄ solution for 2days

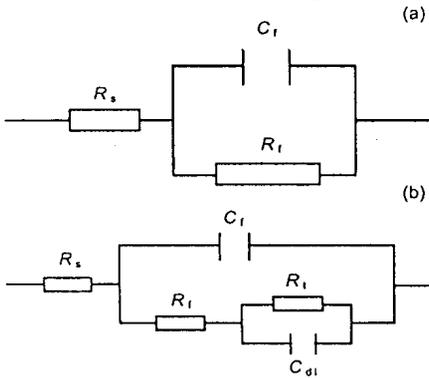


Fig. 6 Equivalent circuits of coated electrode

R_s - solution resistance ; C_f - coating film capacitance ; R_f - coating resistance C_{dl} - double electrical layer capacitance ; R_t - charge transferring resistance

Table 1 Electrical resistance and capacitance for different coatings after immersion in 3.5 %NaCl solution

Immersion times ,d	number	R_f , cm ²	C_f ,F/cm ²
5	1 #	3.35E6	3.27E-10
	2 #	9.26E8	1.48E-10
	3 #	2.77E9	1.60E-10
12	1 #	2.69E6	7.95E-10
	2 #	5.93E8	1.62E-10
	3 #	2.47E9	1.58E-10
24	1 #	2.63E6	1.17E-9
	2 #	9.56E7	1.83E-10
	3 #	1.08E8	4.10E-9

浸泡初期只出现一个时间常数,图 6a 显示了该电极的等效电路,图中 R_s 为溶液电阻, R_f 和 C_f 分别为涂层电阻和涂层电容. 三种电极不同浸泡时间拟合得到的 R_f 、 C_f 值列于表 1. 总的趋势,随着浸泡时间增加, R_f 减小, C_f 增大. 这是由于随着浸泡时间增加,涂层孔隙率逐渐增大,更多的电解液渗入涂层所致. 随着浸泡时间继续延长和介质中添加了 5 %H₂SO₄,交流阻抗谱出现了两个时间常数,其等效电路示于图 6b. 高频容抗弧反映了涂层的性质,低频容抗弧对应于金属基体/溶液界面的电荷转移行为(用 电荷转移电阻 R_t 和双电层电容 C_{dl} 的并联电路来表征). 由于金属基体和溶液接触面积较小,电极的表观电荷转移电阻显得很大.

目前有机/无机复合材料的发展趋势是用无机的纳米颗粒代替传统的大颗粒无机物,来提高高聚物基体的强度、韧性及其它性能^[2]. 从以上的实验结果及分析可知,纳米 SiO₂ 的加入改善了基体高聚物的致密性,提高了涂层与金属的结合力,使涂层抗电解质溶液的渗透能力增强,所以耐蚀性能显著提高. 此外,在纳米复合涂层的基础上加入氟表面活性剂,进一步提高其耐蚀性是因为疏水的纳米复合涂层对水具有排斥作用,不是单纯的屏障作用. 溶液中的离子要向涂层中扩散必须先与涂层接触,由于涂层的憎水性,使得离子接触涂层比较困难,这样离子在涂层中的扩散也就变得困难. 由此看来,不仅涂层/金属界面憎水对涂层有防腐作用^[3,4],就是涂层表面憎水也能提高涂层对金属的防腐作用.

3 结论

纳米复合涂层由于采用纳米 SiO₂ 改性基体高聚物,使其对金属的防腐性能比普通涂层有所提高;在纳米涂层的基础上加入氟表面活性剂,使其表面憎水,结果纳米复合涂层的防腐性能进一步提高;三种涂层的防腐效果依次为 3 # > 2 # > 1 #.

感谢上海电力学院国家电力公司热力设备腐蚀与防护重点实验室周国定等老师对本实验及数据处理给予的帮助.

参考文献:

[1] 张而耕,王志文. PPS/ SiO₂ 纳米复合涂层的制备和性能测试. 机械工程材料,2003,27(5)
 [2] Michael Alexandre ,Philippe Dubois. Materials Science and Engineering ,2000,28(15) :1
 [3] 高立新,张大全,蒋凯等. 腐蚀与防护,2001,22(8) :353
 [4] 高立新,张大全,周国定等. 中国腐蚀与防护学报. 2002,22(1) :41