

交流阻抗法评价玻璃鳞片乙烯基酯树脂涂料的耐蚀性

贾梦秋,毛永吉,高双之,国海鹏

北京化工大学 材料科学与工程学院,北京 100029

摘要:采用交流阻抗法(EIS)评价了玻璃鳞片乙烯基酯树脂涂料的防腐性能,并对其耐腐蚀机理进行了研究.结果表明,添加玻璃鳞片的涂层比未添加玻璃鳞片涂层具有更好的抗渗透性和耐蚀性.当玻璃鳞片与酚醛环氧乙烯基酯树脂的质量比为30/100~35/100时,涂层具有较佳的耐蚀性能,在3.5% NaCl溶液中浸泡120 d后,涂层极化阻抗仍然在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,比乙烯基酯纯树脂涂层极化阻抗高2个数量级,涂层电容稳定在 $8.40 \times 10^{-11} \text{ F/cm}^2$ 左右,吸水率保持在4.2%.

关键词:交流阻抗谱;玻璃鳞片;乙烯基酯树脂;耐腐蚀性;抗渗透性

中图分类号:TG174.46 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)02-0106-04

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF GLASS FLAKE CONTAINING VINYL ESTER RESIN COATING BY MEANS OF EIS MEASUREMENT

JIA Meng-qiu, MAO Yong-ji, GAO Shuang-zhi, GUO Hai-peng

College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029

Abstract: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was applied as a principal tool to appraise the corrosion resistance of glass flake containing vinyl ester resin glass fiber coatings. The results showed that the coating with glass flake exhibited better resistance to corrosion and permeation in comparison with that without glass flake. Among the coatings, the ones within a range of ratio of glass flake to resins between 30/100 ~ 50/100 showed the best corrosion resistance. After 120 days immersion in 3.5% NaCl solution, the polarization resistance of the coatings kept higher than $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a hundred times superior to the ones without glass flake, and their capacitance stabilized around $8.40 \times 10^{-11} \text{ F/cm}^2$, water absorption is 0.42.

Keywords: electrochemical impedance spectroscopy (EIS); glass flake; vinyl ester resin; corrosion resistance; permeability resistance

交流阻抗技术(EIS)由于对体系的扰动小且可获得丰富的电极表面信息,故在腐蚀科学领域中应用十分广泛,尤其是研究涂层耐蚀性的一种有效工具^[1-3].长期以来,防腐涂料作为最简单和有效的防腐手段,广泛应用于国民经济各领域.有机涂层作为一种保护层把金属与腐蚀介质隔开,然而它不是十分完善的阻挡层.有机涂层涂装在金属表面后,因溶剂挥发会产生很多针孔以及高分子链结构自身的微间隙,给水、氧气及其他腐蚀性离子(如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等)形成扩散通道.玻璃鳞片作为防腐领域的填料,越来越受到工程技术人员的关注.本文利用交流阻抗技术等方法研究玻璃鳞片及其含量对涂层耐

腐蚀性能的影响,同时解析等效电路,分析机理.

1 实验方法

1.1 主要原材料

成膜物质为酚醛环氧改性的乙烯基酯树脂,引发剂为过氧化甲乙酮,促进剂为异辛酸钴,以上三种原料均为上海华昌聚合物公司;玻璃鳞片为200目,河北文安玻璃鳞片厂.

1.2 涂料的制备及制备

玻璃鳞片乙烯基酯涂料主要由成膜物质、固化剂、颜填料和助剂组成.涂料是在酚醛环氧乙烯基酯树脂中分散玻璃鳞片,然后将玻璃鳞片和树脂的混合物放入三辊机进行研磨得到的.

1.3 涂层试样

电化学测试基材为Q235碳钢,加工成试样的尺寸为 $100\text{mm} \times 70\text{mm} \times 3\text{mm}$.然后采用一般涂装工艺,涂装均

收稿日期:2006-02-07 初稿;2006-04-23 修改稿

作者简介:贾梦秋(1964-),女,教授,从事应用化学及材料失效机理与防护技术研究

Tel:010-64445304; E-mail:jiamq@mail.buct.edu.cn

Table 1 Mechanic performance of coatings of epoxy vinyl ester resins with different glass flake content

| code | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 5 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| glass fiber content, g | 20 | 30 | 40 | 50 | 0 |
| adhesion, grade | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| flexibility, mm | 1 | 1 | 1-2 | 2 | 1 |
| impaction resistant, kg · cm | 50 | 50 | 40-45 | 40 | 50 |
| hardness(GB/T 1730-93) | 0.60 | 0.68 | 0.62 | 0.70 | 0.55 |

noet; resins 100g, methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) 2.5g, cobalt naphthenate (CoNaph) 1.0g, DBP 2.0g

匀, 涂层厚度保持在 $(200 \pm 20) \mu\text{m}$, 使涂层的厚度及物理、化学性能一致。涂漆后的试样在完全固化后, 使用磁性测厚仪检测涂层厚度。

1.4 涂层的机械性能

按 GB1727-89 在马口铁板上制备涂层样板多块, 涂层的附着力按 GB1720-79《漆膜附着力测定法》(划圈法) 测定; 涂层的硬度按 GB/T1730-93《漆膜硬度测定法》(双摆杆法) 测定; 柔韧性按 GB/T1731-93《漆膜柔韧性测定法》测定; 抗冲击强度按 GB/T1732-93《漆膜耐冲击测定法》测定, 涂层组成和测试结果如表 1 所示。No. 1、No. 2、No. 3、No. 4 分别表示 100g 乙烯基酯树脂中加入 20 g、30 g、40 g、50 g 玻璃鳞片, No. 5 是未加入玻璃鳞片的涂层。

1.5 交流阻抗谱图 EIS 测定

EIS 测定采用德国产 IM6e 电化学工作站测试系统。以传统的三电极测试系统为基础, 制成特定的电解池。参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂金电极。在室温的开路电位下测试涂装试样的交流阻抗图, 交流正弦信号的幅值为 10 mV, 测量频率范围为 100 kHz ~ 10 mHz (每个数量级取 5 个数据点), 测量程序由 IM6e 应用软件驱动^[4]。

2 结果与讨论

2.1 不同含量玻璃鳞片的乙烯基酯树脂涂层的交流阻抗谱

为探讨不同含量玻璃鳞片的乙烯基酯树脂涂层的耐蚀性, 测定了 5 种涂层试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液中, 交流阻抗谱图在不同浸泡时间下的变化情况, 如图 1、图 2、图 3 所示。

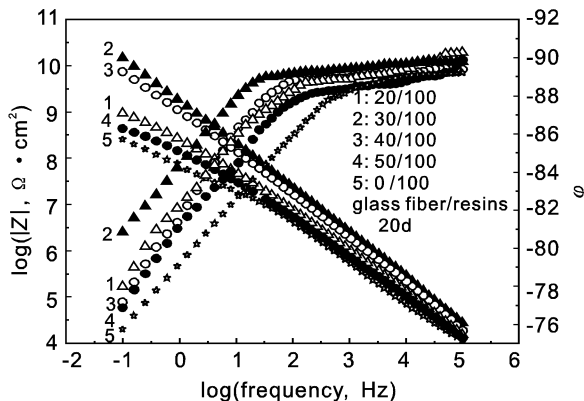


Fig. 1 Bode diagram after 20 d immersion in a 3.5% NaCl solution

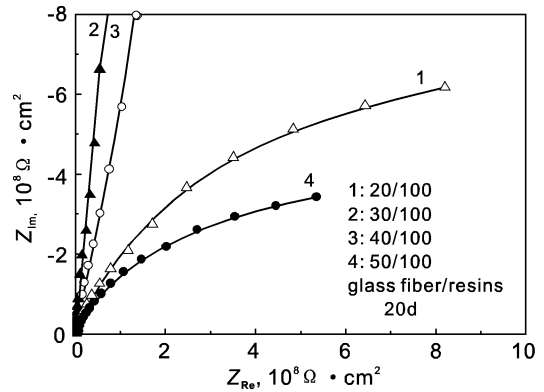


Fig. 2 Nyquist diagram after 20 d immersion exposure in a 3.5% NaCl solution

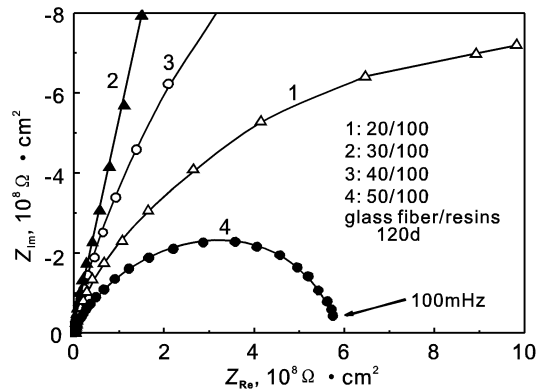


Fig. 3 Nyquist diagram after 120 d immersion in a 3.5% NaCl solution

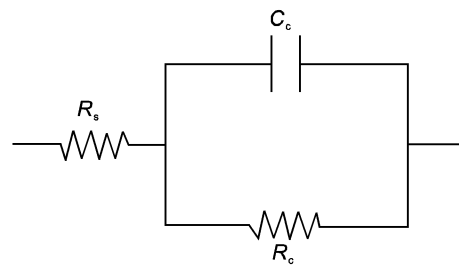


Fig. 4 Equivalent circuits of coated electrode
 R_s : resistance of solution; C_c : capacitance of coating film; R_c : resistance of coating

由 Bode 图 1 和 Nyquist 图 2、图 3, 可以看出, 浸泡过程中, Bode 图只含有一个时间常数, 阻抗谱是一个单容抗半圆弧, 其等效电路可用图 4 表示。其中 R_c 为涂层极化电阻, C_c 为涂层电容, R_s 为溶液电阻。

该等效电路总阻抗为

$$Z = R_s + \frac{R_c}{1 + j\omega R_c C_c}$$

根据等效电路, 拟合出等效电路各项参数, 见表 2。

从总的趋势来看, 随着浸泡时间增加, R_c 减小, C_c 增大。

2.2 玻璃鳞片增强酚醛环氧乙烯基酯树脂的耐蚀性

对测得的交流阻抗谱进行解析, 可得添加玻璃鳞片的涂

Table 2 Electrical resistance and capacitance for different coatings after immersion in 3.5 % NaCl solution

| immersion times | 20 d | | | | 40 d | | | |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 |
| $R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$ | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 |
| $R_c, \Omega \cdot \text{cm}^2$ | 9.38E9 | 4.62E10 | 1.54E10 | 6.01E9 | 6.57E9 | 4.41E10 | 9.24E9 | 3.26E9 |
| $C_c, \text{F}/\text{cm}^2$ | 9.18E-11 | 7.21E-11 | 8.72E-11 | 1.23E-10 | 9.68E-11 | 7.85E-11 | 8.92E-11 | 1.58E-10 |
| immersion times | 80 d | | | | 120 d | | | |
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 |
| $R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$ | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 | 4.92E-3 |
| $R_c, \Omega \cdot \text{cm}^2$ | 5.38E9 | 4.15E10 | 7.59E9 | 8.36E8 | 4.38E9 | 3.33E10 | 6.86E9 | 6.01E8 |
| $C_c, \text{F}/\text{cm}^2$ | 1.05E-10 | 8.28E-11 | 9.18E-11 | 1.95E-10 | 1.10E-10 | 8.40E-11 | 9.33E-11 | 2.01E-10 |

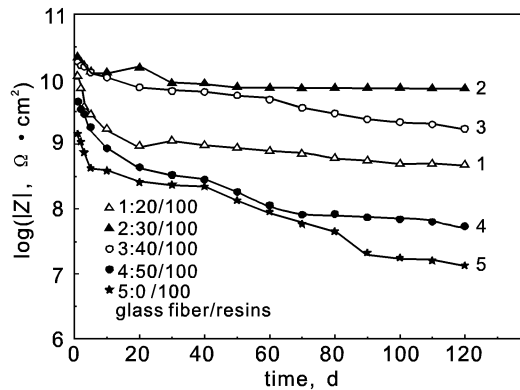


Fig. 5 Time dependence of impedance for coatings, during immersion in 3.5% NaCl

层总等阻抗 Z , 深层阻抗 β 随浸泡时间的变化情况如图 5 所示, 涂层组成如表 1 所示。

从图 5 可以看出, 5 种不同配方的涂层在浸泡 5 d 后, 涂层总阻抗都有明显下降, 但随着时间的延长, 涂层总阻抗下降速度缓慢, 这是由于涂层在被浸泡初期, 涂层最上层被介质润湿, 吸水率增强之故。但是, 添加玻璃鳞片的涂层比起未添加玻璃鳞片的涂层耐蚀性能整体上要好多, 涂层浸泡 120 d 后, 添加玻璃鳞片的 4 种不同组成的涂层总阻抗均大于 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 优于未添加玻璃鳞片的涂层。特别是, 涂层 No. 2 的总阻抗仍然保持在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上, 与未添加玻璃鳞片的涂层总阻抗相差 2 个 ~ 3 个数量级。从涂层总阻抗随浸泡时间的变化趋势上来看, 添加玻璃鳞片的涂层仍然保持良好的介面状态, 而纯树脂涂层总阻抗呈线性下降, 介质的渗透速度将随着时间增大。这是由于添加了玻璃鳞片的涂层中扁平状玻璃鳞片在乙烯基酯树脂内平行重叠排列, 形成致密的防渗层。鳞片构成一道道屏障, 使介质在基体中的渗透必须经过无数条曲折的途径, 在客观上相当于增加了防腐涂层的厚度, 而且使基体材料被分割成许多小区域, 使基体内的微小气泡、微小裂纹及分子空穴相互分割, 从而有效地抑制了介质的扩散。由于鳞片的阻碍效应, 使得介质的渗透状态发生了变化, 导致鳞片各层间介质一次达到近似饱和的程度, 介质的分布完全不同于费克扩散分布^[5] 扩散距离随时间

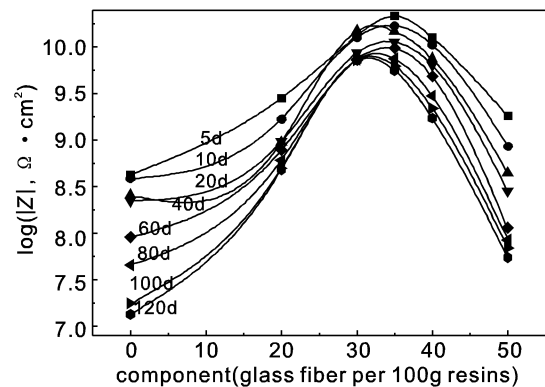


Fig. 6 Time dependence of impedance for different component coatings

线性增加, 而是呈平台状分布。

2.3 含有不同玻璃鳞片含量的乙烯基酯树脂涂层阻抗分析

为了探讨玻璃鳞片的含量对乙烯基酯树脂防腐涂料性能的影响, 测定了在 3.5% NaCl 溶液中不同的浸泡时间内涂层的总阻抗随玻璃鳞片含量的变化 (图 6)。

涂层阻抗的大小反映涂层的防腐蚀性能, 是评价涂层耐蚀性的重要参数。由图 6 可知, 随着玻璃鳞片含量的增加, 涂层总阻抗增大, 说明涂层总阻抗随着玻璃鳞片的增加而增大。当 100 份乙烯基酯树脂中玻璃鳞片的含量在 30 份到 35 份之间时, 涂层的抗渗透能力最强, 涂层总阻抗最大。随着玻璃鳞片含量进一步增加, 涂层总阻抗下降, 当玻璃鳞片含量超过 50 份时, 涂层总阻抗下降迅速。分析上述现象, 这是由于当玻璃鳞片含量在 30 份以下时, 随着玻璃鳞片含量的增加形成的鳞片平行间层数量增多, 对溶液渗透的阻碍作用越大, 但仍然未到理想状况。当玻璃鳞片含量在 30 到 35 份之间时, 玻璃鳞片与酚醛环氧乙烯基酯树脂充分混合, 形成树脂包覆玻璃鳞片的密实结构, 同时玻璃鳞片平行重叠的排列的层数很多, 能够很大程度的阻止溶液的渗透, 涂层的耐蚀性能很好。玻璃鳞片的含量进一步增大, 此时酚醛环氧乙烯基酯树脂不足以完全包覆玻璃鳞片, 造成鳞片之间产生间隙, 导致溶液容易渗透进入涂层。综上所述, 当玻璃鳞片含量为 30 到 35 份之间时, 涂层总阻抗长期保持在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以

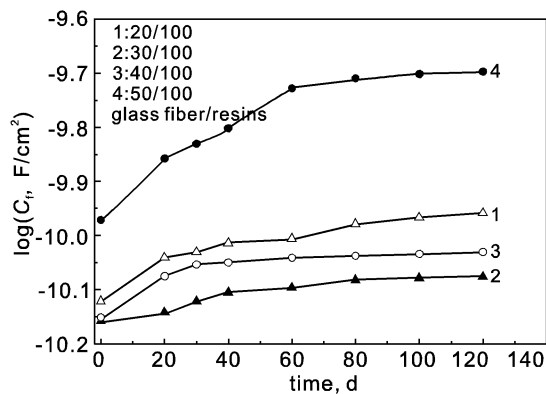


Fig. 7 Time dependence of coating capacitance, initial stage of immersion exposure to 3.5% NaCl

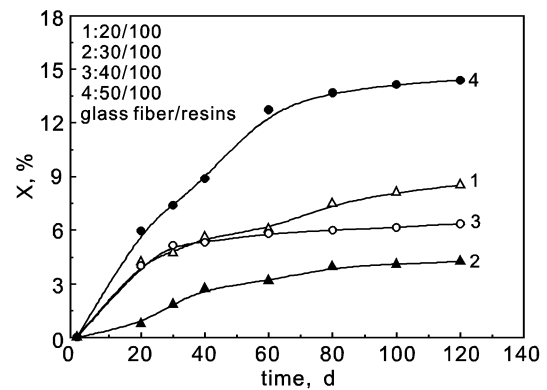


Fig. 8 Variation of water absorption X% of glass flake modified coatings with immersion time

上,涂层的耐蚀性能较佳.

2.4 涂层吸水率

涂层抗渗性能取决于涂层的吸水率,与涂层电容的大小有密切联系,涂层电容越小,吸水率越低.因此,涂层电容的大小可反映涂层的吸水率的大小.涂层在不同浸泡时间下的吸水率,可用 Brasher 和 Kingsbury 提出的涂层吸水率公式计算^[8]:

$$X\% = \log(C_t/C_0) / \log 80$$

其中, X 为涂层吸水率; C_t 为 t 时刻的涂层电容; C_0 为开始浸入时的涂层电容.

图 7、图 8 为不同涂层的电容、吸水率随浸泡时间变化.由图 7 和图 8 可以看到,随着各个涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡时间的增长,涂层电容和吸水率都有不同程度增大.这是因为水渗入涂层造成的.涂层电容可表示为 $C_c = \epsilon_0 \epsilon A / d$,其中 ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为涂层介电常数, A 为浸泡面积, d 为涂层厚度.涂层吸水,由于水的介电常数约为一般涂层介电常数的 20 倍左右,这样水的渗透引起了涂层介电常数 ϵ 的增大^[6],导致涂层电容增大.分析图 7 和图 8 得出,随着涂层在溶液中浸泡时间增加, No. 4 涂层由于玻璃鳞片的含量过高,玻璃鳞片和树脂之间没有形成完整的键合,分子间的作用力没有提高,反而下降,使涂层的致密性不好,水的渗透作用随着浸泡时间增加而加强,涂层电容比初期升高了近 1 个数量级,涂层吸水率增大到 14.3%.而浸泡 20 d 后 No. 2 的涂层电容明显小于其它试样,仅仅只有 7.20×10^{-11} F/cm².随着浸泡时间增加,涂层电容仍然保持在 8.40×10^{-11} F/cm² 左右,吸水率为 4.2%,证明涂层耐水性能很好.

3 结论

1. 添加适量玻璃鳞片的酚醛环氧乙烯基酯涂层的阻抗比未加入玻璃鳞片的涂层高出 2 个 ~ 3 个数量级,表明玻璃鳞片的加入可明显提高重防腐涂料的耐蚀性.

2. 当添加的玻璃鳞片与树脂的质量比在 30/100 到 35/100 之间时的玻璃鳞片酚醛环氧乙烯基酯涂层防腐性能优异.在玻璃鳞片含量低于 30/100 时,随着玻璃鳞片含量的增大,涂层的耐蚀性能呈上升趋势,但是当玻璃鳞片含量高于 30/100 时,随着玻璃鳞片含量的增大,涂层耐蚀性能下降.

3. 交流阻抗谱图测试结果表明,玻璃鳞片含量为 30/100 的乙烯基酯树脂涂层在 3.5% NaCl 溶液中,常温浸泡 120 d,涂层阻抗变化不大,仍然保持在 $7.21 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$;涂层电容略有上升,稳定在 8.40×10^{-11} F/cm²,吸水率为 4.2%,证明涂层具有良好的耐蚀性和抗渗性能.

参考文献:

- [1] 张鉴清,曹楚南.电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J].腐蚀与防护,1998,19(3):99.
- [2] Mansfeld F, Kending M W. Electrochemical impedance tests for protective coating[A]. ASTM STP 866[C]. Philadelphia: ASTM Publications, 1985. 122.
- [3] Granata R D, Kovaleski K J. Evaluation of high-performance protective coating by electrochemical impedance and chronoamperometry. Electro-chemical impedance: analysis and interpretation [A]. ASTM STP 1188[C]. Philadelphia: ASTM Publication, 1993. 450.
- [4] 贾梦秋,霍金花.管道内壁重防腐陶瓷涂料在氯化钠溶液中的电化学反应[J].北京化工大学学报,2002,29(2):43.
- [5] A L Nazareth da Silva, S C S Teixeira, A C C Widal, et al. Mechanical properties of polymer composites based on commercial epoxy vinyl ester resin and glass fiber[J]. Polymer Testing, 2001:895.
- [6] Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for study of corrosion protection by polymer coatings [J]. J. Appl. Electrochem., 1995(25):87.