

老化时间对涂层性能的影响

方丙炎¹, 韩恩厚¹, 王俭秋¹, 朱自勇¹,
柯伟¹, 胡建平², 徐志刚³

(1. 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; 2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 3. 空军第一研究所, 北京 100076)

摘要:利用电化学阻抗谱(EIS)技术研究了含有铬黄防锈颜料的环氧酯漆涂层的耐蚀性能。研究发现,当老化时间为4周时,涂层的耐蚀性能最佳,时间过长或过短都使得涂层性能下降。并且EIS技术可以用来研究涂层的老化。

关键词: 铬黄; 涂层性能; 电化学阻抗谱; 老化时间

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5053(2003)03-0033-05

涂料作为一种重要的物质,涂覆在金属的表面,以防止金属发生腐蚀。漆膜成膜后,其性能,尤其是耐蚀性能倍受人们的关注。而影响涂层性能的因素很多,包括表面预处理;涂料本身的性能和质量;以及涂层漆膜厚度等其它因素。有关前两个因素的影响已有研究^[1,2,3];有关涂层老化时间对性能的影响,文献报道的有限。因而本文着重研究老化时间对涂层性能的影响。根据耐蚀涂层性能的要求,需要添加一定量的防锈颜料,而防锈颜料大致可以分为四类:惰性防锈颜料、活性防锈颜料、钝化型防锈颜料和阴极保护型防锈颜料。而目前有关铬黄防锈颜料的防锈机理尚存在争论。有的认为吸附的单分子层铬酸根离子,满足了金属离子的游离价,降低了表层金属离子的反应活性^[4]。Evans认为,铬酸根离子能形成较厚的氧化膜层。Mayne推测锌在阴极区的沉积物起防腐蚀作用^[5]。还有一些人认为氧化铁和氧化铬的形成阻止了腐蚀的进一步发展。因此,本实验选择含有铬黄防锈颜料的环氧酯漆涂料进行研究,以探讨其防锈机理。铝合金涂层下的金属腐蚀过程较为复杂,为了消除干扰,简化过程,本实验采用碳钢作为基材。

有关涂层的耐腐蚀性能的测定,人们已经用电化学方法进行研究。近几年腐蚀工作者广泛地

采用电化学阻抗谱(EIS)测试技术来评价有机涂层对基底金属的防护能力^[6,7,8]。EIS技术可以给出涂层的孔隙电阻和电容值,以及涂层下金属界面的信息。EIS测量使涂层电阻和极化电阻得以分开,从涂层电阻的大小可以衡量涂层的防腐性能,并能由电荷传递电阻估算腐蚀速率,从而得到了广泛的采用。本工作亦用EIS技术来评价涂层耐蚀性能。

1 实验方法

金属基底材料为A3钢试片,规格为 $\phi 20\text{mm} \times 2\text{mm}$,经水磨砂纸打磨、抛光后,表面用丙酮和酒精依次冲洗吹干,然后再涂覆含有铬黄防锈颜料的环氧酯漆,牌号为H06-2。按照航空标准先在60℃的烘箱中固化3小时,然后在空气中固化干燥1个月后放在老化箱中老化。老化温度为100℃,时间分别为2,4,7周,对应的试样编号依次为S22,S14,S2。为了筛选出最佳的老化工艺,设计了一正交试验,其老化时间分别为1,2,3,4,5,6,7周,老化温度分别为80℃,100℃,120℃,140℃。膜厚度为 $20 \pm 3\mu\text{m}$ 左右。

EIS测试时采用三电极体系。工作电极面积为 3.14cm^2 ,辅助电极为316L不锈钢,参比电极为饱和甘汞电极,试验介质为3.5% NaCl溶液(质量分数)。试剂均用分析纯,溶液用蒸馏水配置。EIS测量系统由Solatron 1287 Electrochemical Interface + 1260 Impedance / Gain-Phase Analyzer及PII微机和相应的ZPlot软件组成。阻抗测量在室温敞开的条件下进行(温度为22℃),测量频率范围为 $2 \times 10^4 \sim 10^2\text{Hz}$,测试的

收稿日期:2002-08-23;修订日期:2003-01-06

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(G19990650)。

作者简介:方丙炎(1974-),男,博士生。

E-mail: byfang@imr.ac.cn

信号幅值为 10mV 的正弦波。在自腐蚀电位下每隔一定时间测量一次阻抗。用 Zview 软件对阻抗数据进行分析,所有的 EIS 数据均用 Zview 拟合并给出等效电路。

2 结果与讨论

2.1 锌铬黄防锈颜料失效过程的阻抗谱特征

图 1 是 S22 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的阻抗谱。由图 1(a)可以看出,在浸泡 336 小时之前,Nyquist 图上只有一个半圆弧,一个时间常数,表现为涂层具有良好的电容性质。浸泡 6 小时时,涂层完好,尚未被水饱和,水在涂层中以分散水的形式存在,涂层下金属尚未发生腐蚀,此时的等效电路如图 1(d)所示。随着浸泡时间的延长,电解质溶液不断地沿着涂层的孔隙向涂层/金属的界面扩散,由于涂料中有锌铬黄的存在,它遇水发生水解反应,生成 K_2CrO_4 , $ZnCrO_4$, $Zn(OH)_2$ 和 $Zn_2(OH)_2CrO_4$ ^[9],这些吸附性的物质

吸附在潜在的腐蚀活性点上,起覆盖缓蚀作用。从 24 小时到 168 小时,容抗弧不断变大。含锌铬黄防锈颜料的环氧酯漆涂层的老化过程实际是一种固化和分子键破坏的竞争过程。当键破坏过程占优时,表现为通常所谓的老化。而分子进一步反应过程占优时,老化就成为通常所说的固化^[10]。S22 是老化两周的试片,在老化过程中,锌铬黄与有机高分子进一步发生交联反应占优,使得涂层性能变好,但由于老化时间还不是足够地长,涂层性能还不是足够的好,锌铬黄还未与有机高分子交联反应完,从而从 24 小时浸泡到 168 小时,剩余的锌铬黄不断水解,不断皂化,吸附覆盖在潜在的腐蚀活性点上,并且水解产物阻塞水、离子和氧气扩散的通道,致使扩散受阻,从而表现为半圆变大,涂层耐蚀性能变好。这时的阻抗谱特征如图 1(a)所示。当继续浸泡时,锌铬黄逐渐消耗而使其作用降低,其缓蚀作用已渐渐变弱,部分活性点上吸附的起缓蚀作用的离子逐渐失去作用或着由于脱附

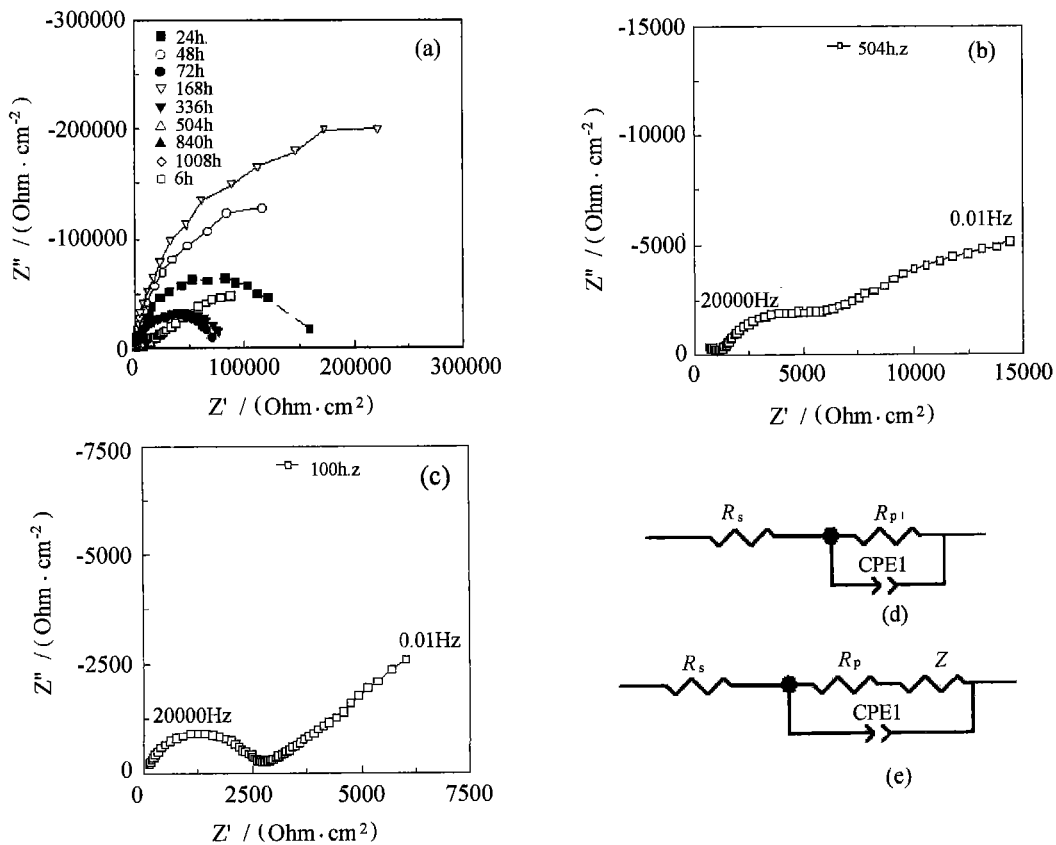


图 1 样品 S22 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 图

Fig. 1 EIS of sample S25 immersed in 3.5% NaCl for different times (a) before 1008h; (b) 504h; (c) 1008h; (d) and; (e) Equivalent circuit for coated steel sheet. (Here R_s : solution resistance; R_p : resistance of coating film; CPE1: constant phase element Z : Warburg impedance)

或皂化层因 Cl^- 的富集而使覆盖的部分表面发生点蚀^[9]。此外,涂层中的聚合物发生降解,使涂层的阻挡作用降低,涂层电阻降低,表现为阻抗谱上高频部分收缩,低频部分为一斜线接一圆弧(如图 1(b),(c)所示)。这时基底金属反应的信息主要是基底阴极反应的信息。阴极反应的控制步骤由于涂层的阻挡作用和锌铬黄与水作用产生的吸附性物质吸附在活性点上,使水、离子和氧气传输通道受阻,从而表现为扩散控制和电化学步骤联合控制,如图 1(b)。此时阳极反应的电流很低,因而阴极表面氧气的浓度梯度也很低,使传质扩散层的厚度有限,阻抗谱上表现为双曲余切元件的特征。随着浸泡时间的增长,涂层下的金属发生腐蚀反应的产物覆盖在金属表面,使氧气的传输变得更加困难,此时阻抗谱上表现为一倾斜的斜线,完全由扩散过程控制,如图 1(c),等效电路如图 1(e)。

图 2 是 S14 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的阻抗谱。由于 S14 的老化时间为 4 周,有充分的时间使得锌铬黄作为体质颜料与有机高分子进一步发生交联反应从而有机高分子基本上固化,增强了聚合物之间的结合力。此时涂层的孔隙率较低,缺陷较少,抗水渗透能力强,涂层性能较好。同时由正交试验结果可知,可以认为此时的老化时间选择得比较合适。从开始至浸泡 672 小时(图 2a,b)期间,Nyquist 图上均表现为一个时间常数,一个半圆弧,对应于涂层的电阻和电容。在浸泡 336 小时前,由于溶液、氧气的渗入,使剩余的锌铬黄发生水解反应,水解反应产物吸附或与潜在的活性点作用,此时,涂层保护性能较好。从开始出现第二个时间常数的时间可以看出,S22 为 504 小时,而 S14 为 840 小时,同时高频收缩 S22 亦较 S14 快,这说明老化 4 周比老化两周时的涂层性能好。浸泡开始至 672 小时,涂层电阻有较大的波动,这是由于涂层吸水后发生溶胀作用及介质离子传输通道的微孔有变化,再加上锌铬黄水解产物对通道的阻塞作用和水解后离子的吸附、脱附或覆盖作用所致^[1]。此后,随着浸泡时间的延长,阻抗谱上出现第二个时间常数,其对应于基底金属的腐蚀过程——扩散控制,这时,涂层阻挡作用逐渐减弱和新的腐蚀区不断出现,导致锌铬黄发生水解反应后的腐蚀产物已不能使所有的腐蚀区形成完整、致密的覆盖层或不能吸附在所有的腐蚀活性点上,使得腐蚀速度提高,此时氧的扩散对腐蚀反应有相当大的影响。当浸泡 2493 小

时时(图 2c),Nyquist 图上的第二个阻抗弧发生严重地偏转,第二个时间常数表现为基底金属的电化学过程控制。此时,涂层已完全失效。

图 3 是 S2 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的阻抗谱特征。由图可以看出,在浸泡初期(6 小时)时,阻抗谱就表现为两个时间常数。高频对应于涂层的信息,低频部分对应于涂层下金属腐蚀的信息。显示了此时基底金属已经发生了腐蚀,并且基底金属腐蚀反应的控制步骤为电化学反应

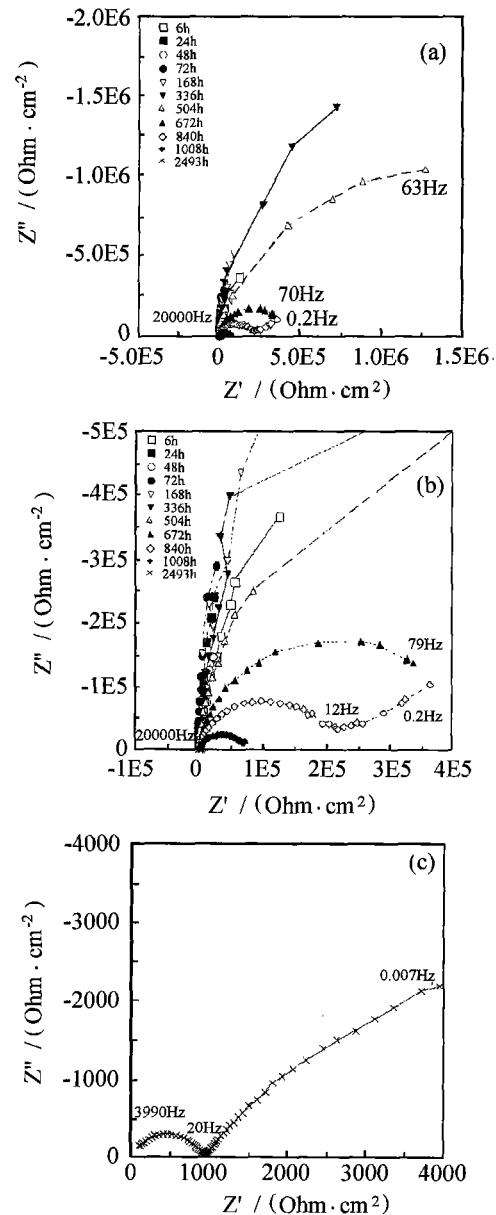


图 2 样品 S14 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 图

Fig. 2 EIS of sample S14 immersed in 3.5% NaCl (a) for different periods of time (b) the impedance pattern zoomed in for different periods of time (c) for 2493h

步骤。这说明老化7周时, 锌铬黄已经充分地有机高分子进一步发生交联反应, 并且有可能锌铬黄还有剩余, 导致环氧树脂含量相对不足, 涂层完全固化后, 剩余的未溶锌铬黄使得涂层的孔隙率升高。同时, 老化时间增长, 涂层中聚合物部分键被破坏, 即表现为通常所说的老化, 使得涂层性能下降。而锌铬黄遇水发生水解后的水解产物相对于孔隙率和涂层下金属表面的腐蚀活性点而言过少, 无法完全吸附或覆盖在活性点上, 从而无法起到应有的缓蚀作用, 使得涂层质量下降。这时的涂层已不能有效地阻碍腐蚀的发展。此后, 随着浸泡时间的增长, 涂层进一步失效。高频容抗弧收缩, 说明涂层阻挡性能进一步下降。而低频部分为一倾斜的斜线, 这是由于金属发生腐蚀生成的腐蚀产物覆盖在金属表面, 使得传质过程受阻所致。

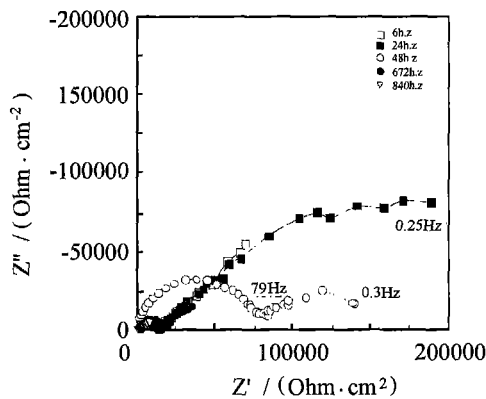


图3 样品 S2 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 图

Fig. 3 EIS of sample S2 immersed in 3.5% NaCl for different periods of time

S22 对应的老化时间为两周, S14 对应的老化时间为 4 周, S2 对应的老化时间为 7 周。由图

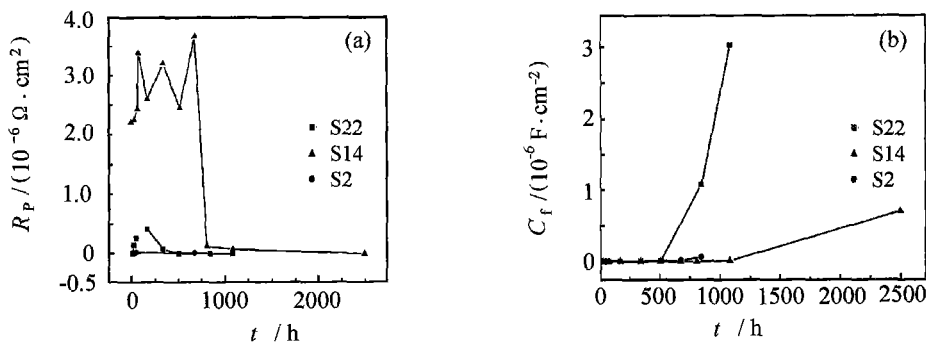


图4 含有锌铬黄防锈颜料的涂层孔隙电阻与涂层电容变化情况

Fig. 4 The variations of pore resistance (a) and capacitance (b) of zinc chrome yellow coatings with time (different aging times for epoxy coatings)

1、图2、图3及正交试验结果可以看出, 在该实验条件下, 老化的最佳时间为4周。老化时间过短, 环氧酯漆涂层中的有机高分子不能充分的发生交联反应, 涂层不能处于最佳状态。但老化时间过长, 孔隙率增加, 聚合物发生降解或键被破坏, 使得涂层失效较快, 在浸泡初期就显示出基底金属发生了腐蚀反应, 涂层已失效。

2.2 失效过程中各个参数的变化规律

图4(a)和(b)分别为涂层的电阻 $R_p \sim t$ 和涂层的电容 $C_f \sim t$ 的变化曲线, 可以看出在浸泡初期 S14 的涂层电阻 R_p 明显高于 S22 和 S2, 说明在整个浸泡过程中, 涂层发生失效前, S14 涂层的性能比较优异。S14 在浸泡初期的电阻的波动是由于锌铬黄的水解产物对微孔的堵塞及在腐蚀活性点的吸附和脱附造成的。在浸泡后期, 三种老化时间所得到的涂层的电阻处于同一水平, 说明涂层已失去应有的作用, 发生了失效。而 S22 和 S14 涂层电容的升高可能是由于腐蚀产物引起的变化所致。而 S2 涂层在实验初期就开始发生失效, 从实际观到的情况可以看出, 此涂层确实发生了起泡, 表面上有锈点。

3 结论

(1) 在本实验条件下, 含锌铬黄防锈颜料的环氧酯漆涂层老化实际是继续固化与分子键进一步发生交联反应相互竞争的过程。

(2) 由正交试验结果可知, 在本实验条件下, 含锌铬黄防锈颜料的环氧酯漆涂层的最佳老化时间是4周。老化时间过短或过长都将会降低涂层的质量和性能。

(3) 在涂层老化时间的筛选中, 可根据 EIS 谱上第二个时间常数出现的快慢及高频收缩的情

况进行快速评价。其结果与实际观察到的现象一致。有关锌铬黄的作用机理有可能是表面吸附与形成表面皂化层联合作用,但仍须进一步研究。

参考文献:

- [1] 刘宏伟. 有机涂层电化学快速评价方法及其失效机制的研究[D]. 沈阳:中国科学院金属腐蚀与防护研究所,1992.
- [2] 孙国庆. 有机涂层的交流阻抗评价方法及数据分析[D]. 沈阳:中国科学院金属腐蚀与防护研究所,1994.
- [3] 梁峰 张鉴清 刘宏伟,等. 涂层/基体界面污染程度对有机涂层防护性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,1993,13(1):70-75.
- [4] 谭勇军 吴翠兰 杨华途. 电化学方法研究有机涂层中锌铬黄防锈机理[J]. 涂料工业,1995,147(4):7-10.
- [5] GOLDERN J, MAYNE J E O. Inhibition of the corrosion of mild steel by zinc potassium chromate[J]

- . British Corrosion Journal,1978,13(1):45-49.
- [6] MANSFELD F, KENDIG M W, TSAI S. Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements [J]. Corrosion, 1982, 38: 478-485.
- [7] KENDIG M W, MANSFELD F, TSAI S. Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with A C impedance measurements[J]. Corrosion Science,1983,23(4):317-329.
- [8] WALTER G W. The Application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals[J]. Corrosion Science,1991,32(10):1041-1058.
- [9] 朱骥良,吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,1989:252-255
- [10] 方丙炎,韩恩厚,王俭秋,等. 用 EIS 和 FTIR 研究老化工艺对环氧酯漆涂层性能的影响[M]. 金属学报,2003,39(5):533-540.

Effect of aging time on the performance of coating

FANG Bing-yan¹, HAN En-hou¹, WANG Jian-qi¹, ZHU Zi-yong¹,
KE Wei¹, HU Jian-ping², XU Zhi-gang³

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, CAS, Shenyang 110016, China; 2. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 3. The First Institute of Air Force, Beijing 100076, China)

Abstract: The resistance to corrosion of an epoxy coating containing the pigment of zinc chrome yellow was studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the coating had the best performance when it was aged for 4 weeks. However, when the aging time was longer or shorter, the coating would exhibit bad anti-corrosion performance. Electrochemical impedance spectroscopy could be used in the study of aging coating.

Key words: zinc chrome yellow; coating performance; electrochemical impedance spectroscopy; aging time