Al_2O_3 纳米粒子环氧涂层对钢筋防护性能的电化学噪声分析

张哲[1,2]，严刚[2]，倪福松[2]，贾明子[2]

（1. 广西岩土力学与工程重点实验室，广西 桂林 541004；
2. 桂林理工大学 化学与生物工程学院，广西 桂林 541004）

摘 要：目的 研究 Al_2O_3 纳米粒子环氧复合涂层对钢筋的防护性能。**方法** 制备 Al_2O_3 纳米粒子，将其添加至环氧涂料中，并涂覆在工业钢筋表面成膜。通过 XRD 和 SEM 对 Al_2O_3 进行表征；利用电化学噪声、交流阻抗谱分析技术，对复合涂层在 3.5%（质量分数）NaCl 介质中对工业钢筋的防护性能进行测试分析。**结果** 制备的氧化铝纳米粒子的粒径平均为 75 nm。通过对电化学噪声测试的有效数据进行时域和频域分析，通过交流阻抗谱分析及数据拟合，认为 Al_2O_3 纳米粒子添加量为 0.1%（以占环氧树脂质量的百分比计）时，涂层对钢筋的防护性能最好。**结论** 向环氧涂层中添加适量的 Al_2O_3 纳米粒子，可以明显提升其对钢筋的防护性能。

关键词： Al_2O_3 纳米粒子；环氧涂层；钢筋；电化学噪声；交流阻抗谱
中图分类号： TG174.461 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2014)02-0018-06

Electrochemical Noise Analysis for Evaluating the Protection Properties of Al_2O_3 Nanoparticles Epoxy Coating for Steel Bar

ZHANG Zhe[1,2], *YAN Gang*[2], *NI Fu-song*[2], *JIA Ming-zi*[2]

(1. Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering; Guilin 541004, China;
2. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: Objective To study the protective performance of Al_2O_3 nanoparticles epoxy composite coating of steel. **Methods** The Al_2O_3 nanoparticles were prepared, and then added into the epoxy coating, coated on the steel as a film. The Al_2O_3 nanoparticles were characterized by XRD and SEM. The anti-corrosive properties of the composite coatings in the solution of 3.5% NaCl were evaluated by electrochemical noise and electrochemical impedance spectroscopy. **Results** The average size of Al_2O_3 nanoparticles was 75 nm. Based on the time and frequency domains analysis of electrochemical noise data, the analysis of electrochemical impedance spectroscopy and data fitting, it was found that the composite coating with 0.1% Al_2O_3 nanoparticles (as a percentage in the weight of epoxy resin) had the best protective performance on steel. **Conclusion** The epoxy coating supplemented with a sui-

收稿日期： 2013-10-25；**修订日期：** 2013-12-26
Received: 2013-10-25; **Revised**: 2013-12-26
基金项目： 广西自然科学基金(2013GXNSFBA019248)；广西建筑工程检测与试验重点实验室开放基金(12-KF-03)
Fund: Supported by the Natural Science Fund of Guangxi(2013GXNSFBA019248); the Construction Engineering Detection and Key Laboratory Open Fund of Guangxi(12-KF-03)
作者简介： 张哲(1978—)，女，博士，副教授，主要研究方向为表面电化学。
Biography: ZHANG Zhe (1978—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface electrochemistry.

table amount of Al_2O_3 nanoparticles showed significantly improved protective performance on steel.

KEY WORDS: Al_2O_3 nanoparticles; epoxy coating; steel bar; electrochemical noise; electrochemical impedance spectroscopy

随着我国经济的飞速发展,建筑规模不断扩大,钢筋混凝土的使用也越来越多,钢筋已成为人们生活中不可或缺的一部分。钢筋构件很容易被环境中侵蚀性的水分、氧气、离子破坏而造成锈蚀,锈蚀的钢筋会直接导致钢筋混凝土耐久性损伤,每年都会由于钢筋的锈蚀而导致巨大的经济损失[1—5],所以避免钢筋破坏,提高钢筋的耐蚀性对于经济的发展至关重要。近年来,有机涂层防腐由于具有施工方便、防护效果良好等优点,被广泛应用于金属表面的防护,尤其纳米粒子聚合物复合材料对金属有着很好的防护效果[6—8]。

环氧树脂由于在金属介质上具有良好的粘附性以及耐化学腐蚀性,被广泛应用在有机涂层防腐蚀方面,但其作为涂层使用时,通透性亟需改善。将纳米粒子添加到环氧树脂中,可以增加水分、氧气以及侵蚀性离子的扩散路径,从而减轻金属基底的腐蚀[9—10]。

现在对涂层防护性能进行测试评价的方法有多种,例如电化学噪声、电化学交流阻抗谱、极化曲线等。电化学噪声是近些年研究比较多,也是在化学腐蚀分析方面比较被人们认可的一种方法,它不仅能够实时监测腐蚀过程的腐蚀速率,而且能够得到腐蚀过程中低水平自发波动的电流和电位,被认为是一种实时监测的有效方法[11—14]。电化学交流阻抗谱和极化曲线是比较传统的测试技术,将电化学噪声和电化学交流阻抗谱技术相结合,能对涂层防护性能进行更好的评价。

1　实验

1.1　Al_2O_3 纳米粒子环氧复合涂层的制备

以 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 Na_2CO_3 为原材料制备 Al_2O_3 纳米粒子。在 40 ℃水浴条件下,向 200 mL 0.2 mol/L 的 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液中逐滴滴加 140 mL 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液,20 min 全部滴加完。此过程之后,会产生大量絮状沉淀,继续搅拌 3 h,抽滤,分别用蒸馏水和乙醇各清洗两次,将得到的滤饼放在 80 ℃干燥箱中干燥 10 h,然后进行研磨。研磨完成后,放入 1200 ℃的马弗炉中煅烧 12 h[15],即获得纳米级 Al_2O_3 粉末。

使用的钢筋为工业建筑用钢筋,经打磨后,直径为 0.71 cm,用环氧树脂和玻璃管包封,露出钢筋端面,面积为 0.39 cm^2,另一端用铜线连接制成电极。每次实验前,用 600#,1200#,1400#金相砂纸逐级打磨至镜面光亮,再用蒸馏水和无水乙醇超声清洗,于室温下干燥备用。

在超声振荡的条件下,将 Al_2O_3 纳米粒子分别按占环氧树脂质量的 0.1%,1%,10% 添加到环氧树脂中,再加入适量聚酰胺固化剂,搅拌直到均匀混合。为作对比,实验中还配制了未添加 Al_2O_3 纳米粒子的涂料。用涂布器将混合均匀的涂料涂覆到钢筋端面,厚度为 50 μm,再放入 60 ℃干燥箱中干燥 1 h,之后在室温下冷却。

1.2　测试方法

1) 通过 XRD,SEM 测试技术对 Al_2O_3 纳米粒子进行表征。

2) 将涂覆涂层的钢筋电极放入 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液中浸泡 3 d。使用德国 Zahner 电化学工作站进行电化学测试。电化学噪声测试在金属屏蔽箱中进行,采用三电极体系,有两个相同的工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,频率范围为 10 mHz ~ 10 Hz,测试时间为 12 h。电化学阻抗在开路电位稳定的情况下进行测试,频率范围为 100 kHz ~ 10 mHz,正弦电压信号为 20 mV,也采用三电极体系:涂覆涂层的钢筋电极作为工作电极;暴露面 1.8 mm×1.0 mm 的铂片对电极为辅助电极,两片铂电极间用导线连接;饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。

2　结果与讨论

2.1　Al_2O_3 纳米粒子的表征

图 1 为 Al_2O_3 纳米粒子的 XRD 测试图,可以发现,在 25.554°,35.128°,37.796°,43.332°,57.427° 均出现了较高的衍射峰,与标准卡一致,说明 Al_2O_3 纳米粒子制备是成功的。图 2 是 Al_2O_3 纳米粒子的 SEM 分析图,可以看到制得的 Al_2O_3 纳米粒子有一定的团聚现象,平均尺寸在 70 ~ 80 nm 左右。

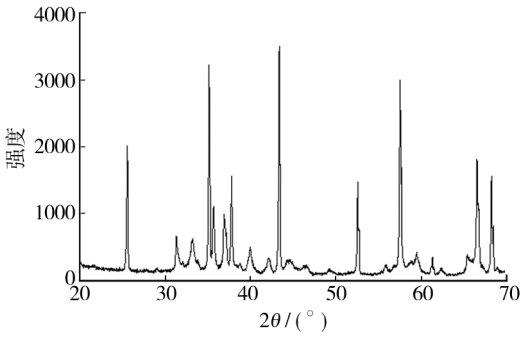


图 1 Al_2O_3 纳米粒子 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD diffraction diagram of alumina nanoparticles

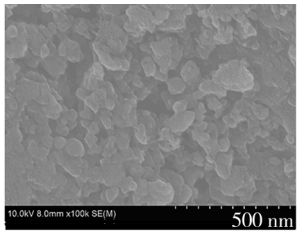


图 2 Al_2O_3 纳米粒子 SEM 形貌

Fig. 2 SEM image of alumina nanoparticles

2.2 电化学噪声

2.2.1 电化学噪声谱

利用三电极体系,在开路电位稳定的条件下进行电化学噪声测试,图 3 为 Al_2O_3 纳米粒子添加量不同的涂层试样的电化学噪声谱(包含电位噪声和电流噪声)。

2.2.2 标准偏差

根据电化学噪声谱图,可以计算腐蚀体系电流噪声和电位噪声的标准偏差。标准偏差按公式(1)计算,其中,X_i 为实测电流或者电位的瞬时值,$\overline{X}$ 为实测电流或者电位的平均值,n 为采样总点数。一般认为,电流标准偏差越大,腐蚀速率也越大。

$$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2}{n-1}} \tag{1}$$

图 4 为 Al_2O_3 纳米粒子添加量不同的涂层试样的电流标准偏差。可以看出,Al_2O_3 纳米粒子添加量为 0.1% 时,电流标准偏差最小,表明此时腐蚀速率最小,防护性能最好。

2.2.3 噪声电阻

电化学噪声测试得出的首要数据就是噪声阻抗(R_n),其值为电位噪声与电流噪声标准偏差的比值,即 $R_n=\sigma_V/\sigma_I$。在通常情况下,R_n 的值和极化电阻(R_p)的值很相近[16],而 R_p 的大小一般与腐蚀体系的腐蚀速率成反比,所以噪声阻抗(R_n)越大,腐蚀速率越小,涂层防护性能也就越好。

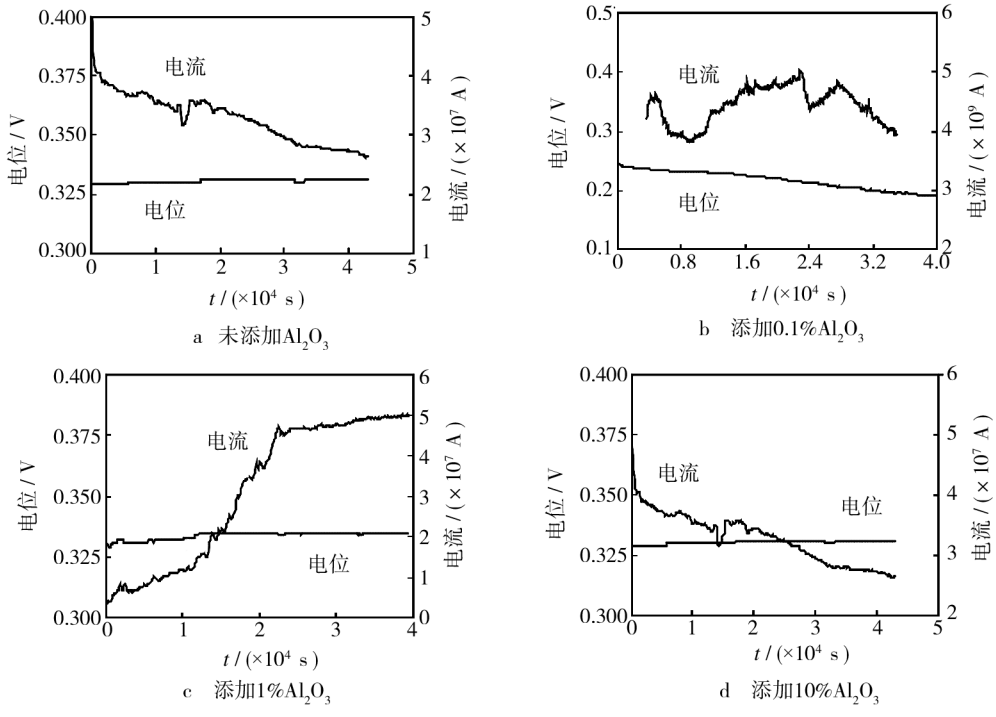


图 3 环氧涂层电化学噪声谱

Fig. 3 Electrochemical noise spectra of epoxy coating

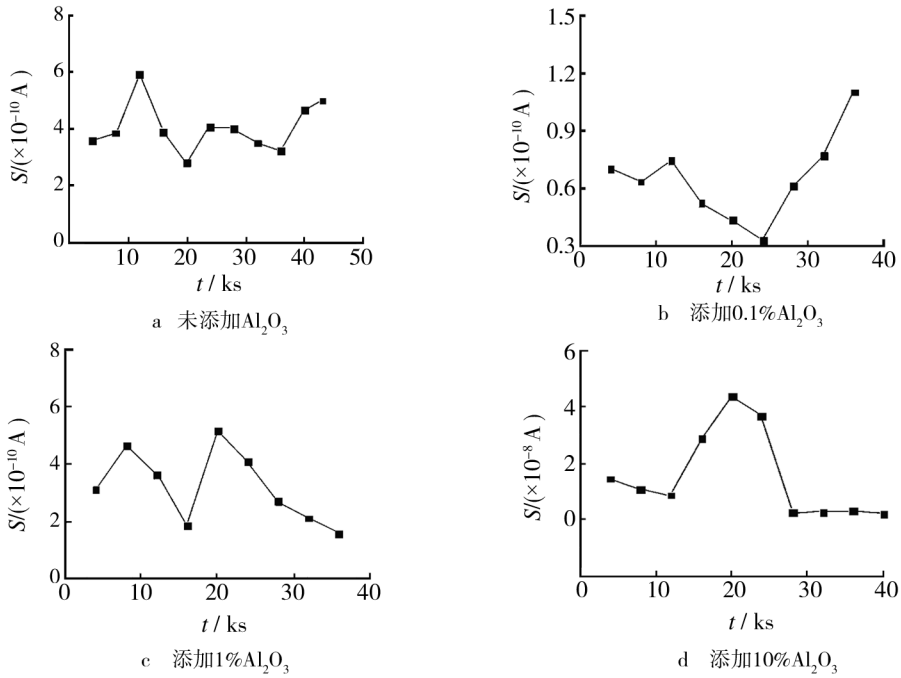


图 4　环氧涂层电流标准偏差

Fig. 4 The standard deviation of current of epoxy coating

图 5 为 Al_2O_3 纳米粒子添加量不同的涂层试样的噪声电阻图。可以看出，Al_2O_3 纳米粒子添加量为 0.1% 时，噪声阻抗一开始就出现大幅下降的趋势，这可能是由于电解质溶液的接触导致腐蚀产生，噪声阻抗也随之变小；随着时间的推移，噪声阻抗在一定值上下波动，这可能是由于电解质溶液的接触导致腐蚀，生成了一定的腐蚀产物，阻碍了腐蚀的进一步发生，当腐蚀产物慢慢消退之后，又发生新一轮腐蚀产物的生成过程。当 Al_2O_3 纳米粒子添加量为 1% 和 10% 时，噪声阻抗有微小的波动，刚开始也出现了微小的减弱趋势，此时也可以理解为腐蚀刚刚产生，之后随着腐蚀产物的生成，噪声阻抗逐渐增大，腐蚀产物消退后，噪声阻抗又逐渐减小。以上分析表明：这三种添加量的环氧涂层在 3.5% NaCl 溶液中都有三个缓慢的阶段：第一阶段是刚接触电解质溶液，腐蚀逐渐发生；第二阶段，随着腐蚀的进一步发生，生成的腐蚀产物对腐蚀起到一定的阻碍作用；第三阶段，当腐蚀产物逐渐消退之后，腐蚀又会缓慢进行。此外从图 5 中还发现，Al_2O_3 纳米粒子添加量为 10% 时，涂层体系的噪声阻抗与未添加纳米粒子时相差不大，甚至还略小，表明过多添加 Al_2O_3 纳米粒子对环氧涂层的防护性能没有促进作用，此时防护性能已经减弱。

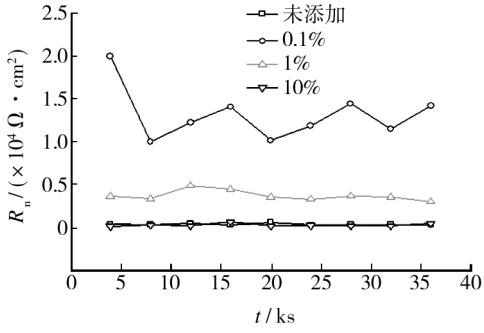


图 5　环氧涂层噪声电阻值

Fig. 5 The noise resistance of epoxy coating

2.2.4　频域

对电化学噪声数据进行时域分析后，再进行频域分析。首先通过快速傅里叶变换（FFT）对电化学噪声数据进行变化，得到噪声功率谱密度（PSD）曲线。功率谱密度根据功率谱电位与功率谱电流，按公式（2）计算得到：

$$R_{sn}(f)=\left[\frac{PSD_V(f)}{PSD_I(f)}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

谱噪声电阻 R_{sn}^0 定义为 R_{sn} 在频率趋近于零时的极限值，如公式（3）所示：

$$R_{sn}^0=\lim_{f\to 0}[R_{sn}(f)] \tag{3}$$

图 6 为 Al_2O_3 纳米粒子添加量不同的涂层试样的功率谱密度。根据 Uruchurtu 等人[7]的研究，功率谱密度曲线的斜率接近 −20 dB · dec^{-1} 时，电极表面发生局部腐蚀；斜率小于 −20 dB · dec^{-1} 时，腐蚀体系处于均匀腐蚀或者钝化状态；斜率大于 −20 dB · dec^{-1}

时,则电极发生孔蚀现象。对经过傅里叶快速变换得到的功率谱密度图进行线性拟合,可以得知功率谱密度曲线的斜率都小于-20 dB · dec^{-1},也就是说,Al_2O_3 纳米粒子添加量不同的环氧涂层下的金属均处于钝化或者均匀腐蚀状态。

图 7 为 Al_2O_3 纳米粒子添加量不同的涂层试样的谱噪声电阻曲线。当 Al_2O_3 纳米粒子添加量为 0.1%时,谱噪声电阻值最大。这可能是由于随着 Al_2O_3 纳米粒子加入,氧气、水分、侵蚀性 Cl 离子进入环氧树脂内部的路径增加,从而这些对环氧树脂有破

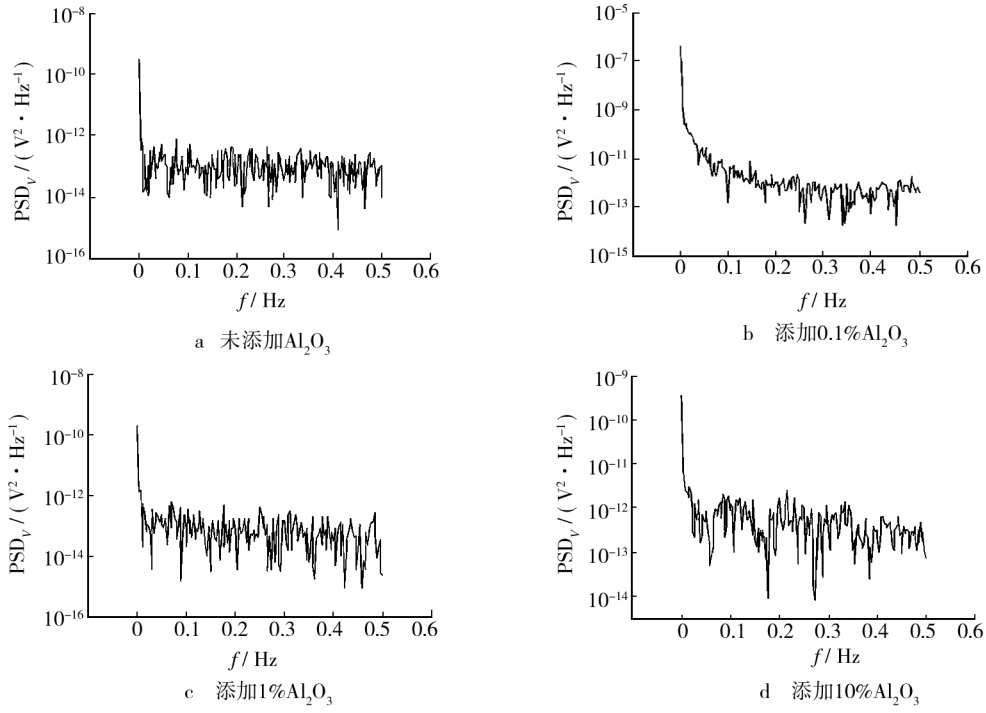


图 6　环氧涂层功率谱密度

Fig. 6 The power spectral density plot of epoxy coating

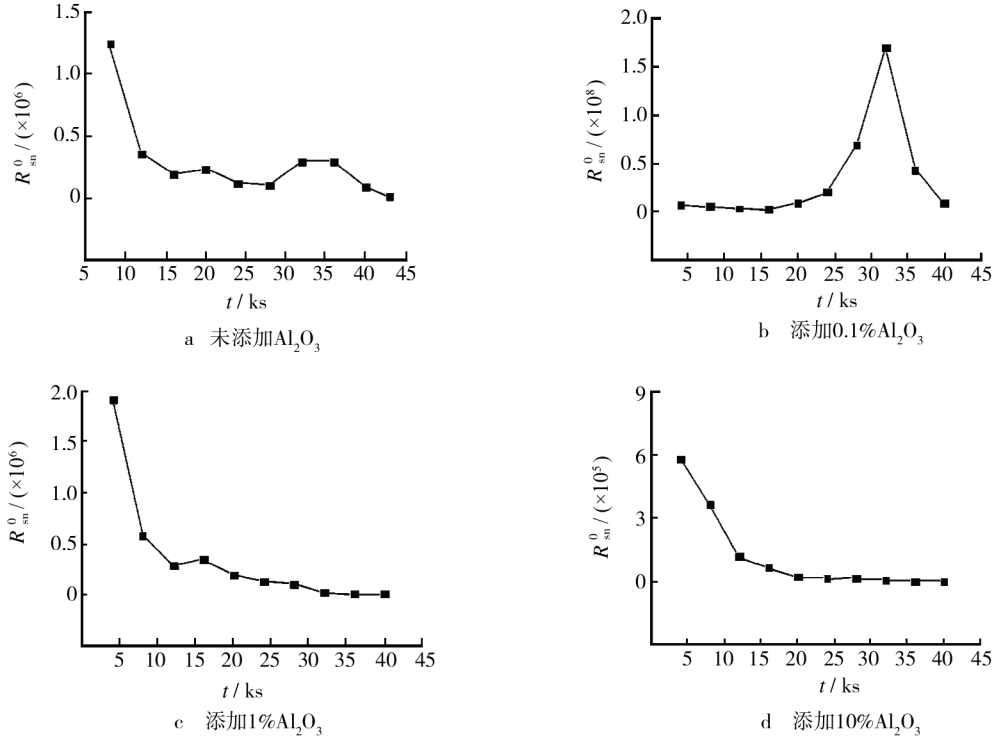


图 7　环氧涂层谱噪声电阻

Fig. 7 The spectrum noise resistance of epoxy coating

坏性的物质就难以接触到钢筋，减缓了钢筋的锈蚀速率。此外，加入 Al_2O_3 纳米粒子的环氧树脂使用寿命可能更久。然而 Al_2O_3 纳米粒子添加量逐渐增大时，涂层的防护性能逐渐降低。这可能是由于 Al_2O_3 纳米粒子含量增加后，降低了环氧树脂的耐化学腐蚀性，同时也降低了环氧树脂与钢筋之间的粘附性。

2.3　交流阻抗测试

图 8 为 Al_2O_3 纳米粒子添加量不同的涂层试样的阻抗图。可以看出，相比之下，Al_2O_3 纳米粒子添加量为 0.1% 的环氧复合涂层容抗弧直径最大，表明其电荷传递电阻最大，对钢筋的保护效果也最好；Al_2O_3 纳米粒子添加量达到 1% 时，阻抗值与未添加 Al_2O_3 的涂层基本相同，这与噪声数据经过时域和频域分析后得出的结果一致。

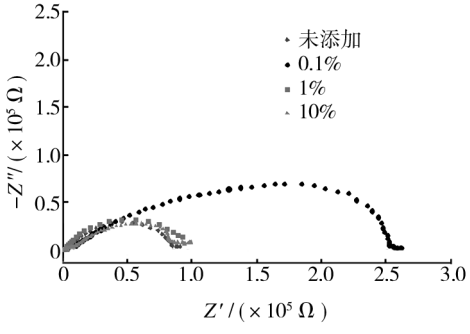


图 8　环氧涂层交流阻抗图

Fig. 8 The alternating current impedance diagram of epoxy coating

为了使分析结果更为准确，对阻抗图谱进行拟合，图 9 为相应的等效电路，表 1 是根据图 9 拟合得到的阻抗和电容参数。可以看到，当 Al_2O_3 纳米粒子添加量为 0.1% 时，双电层电容值 Q_{dl} 最小，涂层阻抗 R_{coat} 和电荷转移电阻 R_{corr} 值最大，说明此时的涂层能更好地阻碍水分、氧气以及侵蚀性氯离子与钢筋表面接触，因此在金属表面发生腐蚀过程的可能性最低，防护效果也最好。

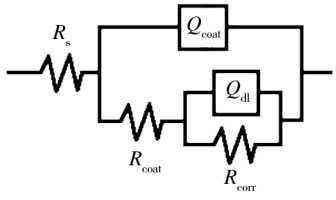


图 9　等效电路

Fig. 9 Equivalent circuit

表 1　拟合的阻抗参数

Tab. 1 Impedance parameters obtained by fitting

Al_2O_3 添加量/%	R_{coat}/Ω	$Q_{dl}/(\mu F\cdot cm^{-2})$	R/Ω	$Q_{corr}/(\mu F\cdot cm^{-2})$
未添加	8.008×10^3	2.194×10^{-8}	6.261×10^4	1.933×10^{-9}
0.1	1.773×10^5	1.768×10^{-7}	1.440×10^6	8.242×10^{-11}
1	7.810×10^4	1.663×10^{-7}	2.649×10^5	6.062×10^{-10}
10	7.240×10^3	2.175×10^{-5}	1.889×10^4	1.383×10^{-6}

3　结论

1）制备的 Al_2O_3 纳米粒子有一定团聚现象发生，粒径大小不够均一，平均粒径约为 75 nm。

2）添加 Al_2O_3 纳米粒子的环氧复合涂层在3.5% NaCl 溶液中的腐蚀过程基本可以分为三个阶段：第一阶段，腐蚀刚刚产生；第二阶段，腐蚀产物生成；第三阶段，腐蚀产物消退之后，腐蚀继续缓慢进行。

3）适当添加 Al_2O_3 纳米粒子，能够使环氧涂层对钢筋的防腐性能明显提升。Al_2O_3 纳米粒子添加量为 0.1% 时，纳米环氧涂层对钢筋表现出了最好的屏蔽效果，具有最好的防护性能。

参考文献

[1] DONG Shi-gang, ZHAO Bing, DONG Chang-jia. Corrosion Behavior of Epoxy/Zinc Duplex Coated Rebar Embedded in Concrete in Ocean Environment [J]. Construction and Building Materials, 2012, 28: 72—78.

[2] 杨乐. 混凝土的劣化对钢筋混凝土桥梁结构耐久性的影响[J]. 科技视界, 2012(4): 51—52.
YANG Le. The Impact of Concrete Deterioration on the Durability of Reinforced Concrete Bridge Structure[J]. Science and Technology Vision, 2012(4): 51—52.

[2] 吴德坤，郭瑞. 基于海水状态下混凝土防腐的研究[J]. 科技资讯, 2012(8): 63.
WU De-kun, GUO Rui. Corrosion Research Based on the Water Condition of Concrete[J]. Science & Technology Information, 2012(8): 63.

[4] SHI Xian-ming, XIE Ning, KEITH Fortune, et al. Durability of Steel Reinforced Concrete in Chloride Environments[J]. Construction and Building Materials, 2012, 30: 125—138.

[5] 赵璐，罗涛. 桥梁钢筋混凝土防腐蚀技术研究与应用[J]. 中国科技信息, 2007(7): 44—45.

（下转第 54 页）

valuation of Total Particulate Matter Emission Factors for Copper Slag in Dry Abrasive Blasting[J]. International Journal of Environment and Pollution, 2009, 37(4): 422—436.

[11] 都昌林,易春龙. 钢桥面无尘喷砂除锈设备及施工工艺[J]. 表面技术,2004,33(2):46—47.
DU Chang-lin, YI Chun-long. Dust-free Shot Blasting Equipment and Productive Procedure for Steel Bridge Deck[J]. Surface Technology, 2004, 33(2): 46—47.

[12] KAMBHAM K, SANGAMESWARAN S, DATAR S R, et al. Copper Slag: Optimization of Productivity and Consumption for Cleaner Production in Dry Abrasive Blasting[J]. Journal of Cleaner Production, 2007, 15(5): 465—473.

[13] 杨刚,傅建华,苏剑,等. 钢渣非金属磨料循环利用次数试验与分析[J]. 造船技术,2011(5):37—39.
YANG Gang, FU Jian-hua, SU Jian, et al. Recycling Times Test and Analysis of the Steel Slag as Non-metallic Abrasive[J]. Marine Technology, 2011(5): 37—39.

[14] 沈蓓红,杨刚,傅建华,等. BSSF 钢渣特种型砂作为非金属磨料的优势分析[J]. 造船技术,2012(6):41—43.
SHEN Bei-hong, YANG Gang, FU Jian-hua. The Advantage Analysis of BSSF Steel Slag as a Non-metallic Abrasive[J]. Marine Technology, 2012(6): 41—43.

[15] 沈国良. 喷丸清理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
SHEN Guo-liang. Shot Blast Cleaning Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

(上接第 23 页)

ZHAO Lu, LUO Tao. Corrosion Protection Technology Research and Application of Bridge of Reinforced Concrete[J]. China Science and Technology Information, 2007(7): 44—45.

[6] TURRI S, ALBORGHETTI L, LEVI M. Formulation and Properties of a Model Two-component Nanocomposite Coating from Organophilic Nanoclays[J]. Journal of Polymer Reseach, 2008, 15: 365—372.

[7] ZENG Q H, WANG D Z. Synthesis of Polymer-montmorillonite Nanocomposites by in Situintercalative Polymerization[J]. Nanotechnology, 2002, 5: 549.

[8] 孙毅. 聚苯胺涂层防腐行为的电化学研究方法[J]. 电镀与涂饰,2009,28(8):62—66.
SUN Yi. The Electrochemical Research Methods of Polyaniline Coating Anticorrosion Behavior[J]. Electroplating & Finishing, 2009, 28(8): 62—66.

[9] 梁永纯,赵书彦. 纳米 Zr 粒子改性环氧涂层的耐腐蚀性能[J]. 材料研究学报,2013,27(2):189—196.
LIANG Yong-chun, ZHAO Shu-yan. Corrosion Resistance of Zr Nanoparticles Modified Epoxy Coating[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(2): 189—196.

[10] DHOKE Shailesh K, KHANNA A S. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of Nano-alumina Modified Alkyd Based Waterborne Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(1): 92—99.

[11] ASHASSI-SORKHABI H, SEIFZADEH D, RAGHIBI-BOROUJENI M. Analysis of Electrochemical Noise Data in Both Time and Frequency Domains to Evaluate the Effect of ZnO Na-nopowder Addition on the Corrosion Protection Performance of Epoxy Coatings[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2012: 1—8.

[12] GIRIJA S, KAMACHI Mudali U. Determination of Corrosion Types for AISI Type 304L Stainless Steel Using Electrochemical Noise Method[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 407: 188—195.

[13] 刘晓芳,王汉宫. 电化学系统噪声分析进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2001,13(2):101—105.
LIU Xiao-fang, WANG Han-gong. Electrochemical Noise Analysis System[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(2): 101—105.

[14] 李季,赵林. 304 不锈钢点蚀的电化学噪声特征[J]. 中国腐蚀与防护学报,2012,32(3):235—240.
LI Ji, ZHAO Lin. Electrochemical Noise Characteristics of Pitting Corrosion of Stainless Steel 304[J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2012, 32(3): 235—240.

[15] 赵小玲. 纳米氧化铝的制备及改性工艺研究[D]. 西安:西北大学,2003.
ZHAO Xiao-ling. The Preparation of Nanometer Alumina and Study of Its Modification Technology[D]. Xi´an: Northwestern University, 2003.

[16] ASHASSI-SORKHABI H, MASOUMI B. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media by Basic Yellow 13 Dye[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39: 1497—1501.

[17] URUCHURTU J C, DAWSON J L. Noise Analysis of Pure Aluminum under Different Pitting Condition[J]. Corrosion, 1987, 4(1): 19—25.