电化学方法评定转锈涂料的耐蚀性能

杨志成[1]，田志强[2]

（1. 92419 部队，辽宁 兴城 125106；2. 武汉军械士官学校 枪械系，武汉 430070）

摘　要：目的　研究某种转锈涂料对碳钢的转锈效果和耐蚀性能。**方法**　运用电化学交流阻抗谱法测试转锈涂层阻抗值随时间的变化，同时观察涂层形貌，评定转锈涂料的耐蚀性能及其与底漆的匹配性能。运用盐雾试验法，通过观察划痕周围的腐蚀情况，评定转锈涂料的耐盐雾性能和附着性能。**结果**　转锈涂料对锈蚀碳钢具有良好的转锈效果，转锈膜层耐蚀性能较好，与底漆匹配性良好，在碳钢表面的附着性良好。**结论**　此种转锈涂料具有良好的转锈效果和耐蚀性，能有效提高碳钢的耐腐蚀性能。

关键词：耐蚀性；转锈涂料；交流阻抗

中图分类号：TG174.461　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2014)02-0066-06

Assessment of Corrosion Resistance of Rust-transforming Coatings Using Electrochemical Method

YANG Zhi-cheng[1], *TIAN Zhi-qiang*[2]

(1. 92419 Unit of PLA, Xingcheng 125106, China;
2. Department of Firearm, Wuhan Ordnance Noncommissioned Officers Academy, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: Objective To study the rust-transforming effect and the corrosion resistance of the rust-transforming coatings. **Methods** The change in impedance of the rust-transforming coatings with time was tested by Electrochemical Impedance Spectrometry and the morphology was observed. The corrosion resistance of rust-transforming coatings and the matching property were assessed. The salt-fog resistance and the adherence were assessed by salt-fog experiment and the corrosion section around scarification was observed. **Results** Rust-transforming coatings had good effects on rust transformation of rusted carbon steel, and the corrosion resistance of rust-transforming coatings was good, which matched well with the priming paint and had a high adherence on the surface of carbon steel. **Conclusion** The rust-transforming coatings showed good rust-transforming effect and corrosion resistance. The corrosion resistance of carbon steel was improved.

KEY WORDS: corrosion resistance; rust-transforming coatings; electrochemical impedance spectrum

钢铁是目前建造船舶最主要的金属材料，而船舶大多活动于海洋之中，海洋环境的特殊性加剧了钢铁的腐蚀[1]，尤其异种金属接触引起的电偶腐蚀特别严重[2—3]。对于低表面处理技术，锈层转化是关键[4]。磷化处理是目前锈蚀钢铁表面带锈涂装的一项重要技术。磷化膜与基体金属结合比较牢固，且有较高的电绝缘性和较强的抗腐蚀能力[5—8]，但磷化液中大多含有重金属离子，如锰、铬类，既昂贵，又污染环境[9]。20 世纪中后期发展起来的带锈转锈涂料是一种能直接涂于锈蚀钢铁表面的涂料，依靠涂料中树脂的反应

收稿日期：2013-09-05；**修订日期：**2013-12-22

Received：2013-09-05；**Revised**：2013-12-22

作者简介：杨志成(1982—)，男，吉林舒兰人，硕士，工程师，主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护。

Biography: YANG Zhi-cheng(1982—), Male, from Shulan, Jilin, Master, Engineer, Research focus: corrosion & protection of metal materials.

基团、活性颜料或铁锈转化剂与锈层中活泼有害的成分反应,生成稳定的抑制化合物,从而使整个锈层成为稳定的保护膜[10]。现已开发的带锈转锈涂料按其作用原理,大致分为三种类型——渗透型、转化型、稳定型[11—13],但现有的带锈转锈涂料却存在污染环境、效果欠佳等弊端[14—15],所以研究开发一种无污染(低污染)、性能优良的新型带锈转锈涂料十分必要。

1　试验

1.1　涂层

试验中制备了三种涂层样品:1)在光亮碳钢表面涂装铁红防锈底漆,厚度 65 μm,称为涂层 A;2)在锈蚀碳钢表面涂装铁红防锈底漆,厚度 71 μm,称为涂层 B;3)在锈蚀碳钢表面先涂覆涂料(乙醇 24 g+正丁醇 8 g+PVB 4 g+滑石 0.6 g+水杨醛肟 SO 0.37 g),再涂装铁红防锈底漆,厚度 67 μm(其中涂料成膜厚度为 31 μm),称为涂层 C。涂层制备好后的表观形貌如图 1 所示。

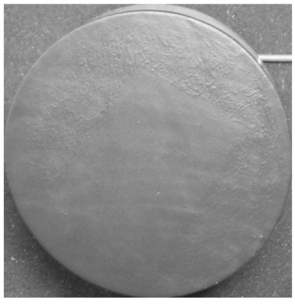


图 1　涂层照片

Fig. 1 The photograph of coating

1.2　测试方法

1) 交流阻抗。测试在室温下(约 25 ℃)进行。采用三电极电化学测试体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为高纯石墨棒电极,被测试样为研究电极。测试仪器为 CS350 电化学工作站(武汉科思特仪器有限公司)。试验介质为 3.5%(质量分数,后同)NaCl 溶液,直流电位为 0(相对开路电位),交流激励信号幅值为 20 mV,扫描模式为频率扫描,采用对数扫频,每 10 倍频 10 个点,测定频率范围为 100 kHz ~0.01 Hz,仪器接地模式为虚地。用电化学工作站中的 Zview 软件绘制阻抗谱图,并对图谱进行拟合分析。

2) 盐雾试验。试验在简易盐雾箱中进行,主要技术参数如下:腐蚀液为(50±5)g/L 氯化钠溶液,盐液的 pH 值控制在 6.5 ~7.2,箱内温度(35±2) ℃,试样被测面与垂直方向的夹角为 45°,采取间歇喷雾方式(每间隔 15 min 喷雾 3 min)。

2　结果及分析

2.1　交流阻抗分析

图 2 为三种涂层样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 天后的交流阻抗谱 Nyquist 图。观察 Nyquist 图的特点,三种涂层的曲线可用图 3 所示的等效电路[16]进行拟合,其中 R_s 为溶液电阻,C_c 为涂层电容,R_c 为涂层电阻。拟合数据见表 1。由图 2 可知,三种涂层的 Nyquist 曲线都只含有 1 个容抗弧,并且容抗弧的直径大小大致相当。对比表 1 中的拟合数据,三种涂层的 R_c 值和 C_c 值也都非常接近。

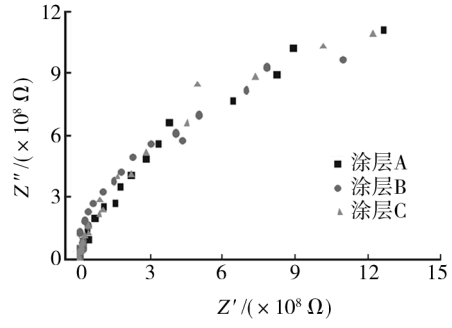


图 2　涂层浸泡 1 天后的 Nyquist 图

Fig. 2 Nyquist plots of coatings marinated for 1 d

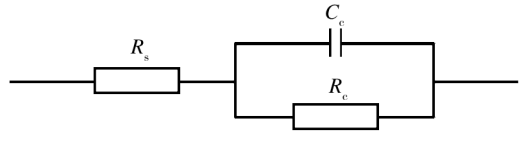


图 3　交流阻抗的模拟等效电路

Fig. 3 The equivalent circuit of model EIS

表 1　涂层浸泡 1 天后交流阻抗分析结果

Tab. 1 The results of electrochemical impedance spectrum of coatings marinated for 1 d

涂层	C_c/F	R_c/Ω
A	6.300×10^{-10}	2.200×10^{9}
B	5.594×10^{-10}	2.065×10^{9}
C	4.885×10^{-10}	2.141×10^{9}

图 4 为三种涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 42 天后的交流阻抗谱 Nyquist 图。用图 3 所示的等效电路进行拟合,拟合数据见表 2。观察图 4,三种涂层的容抗弧直径都有所减小,其中涂层 A 和 C 的容抗弧直径变化不大,而涂层 B 的容抗弧直径大幅减小。表 2 中的拟合数据表明,涂层 A 和 C 的 R_c 值有小幅下降,但仍能达到 10^9 量级,而涂层 B 的 R_c 值已变为 $1.052\times10^7\ \Omega$,下降了 2 个数量级,说明基体金属上的锈蚀导致了涂层耐蚀性的显著下降,同时也验证了转锈涂料具有明显的转锈效果。

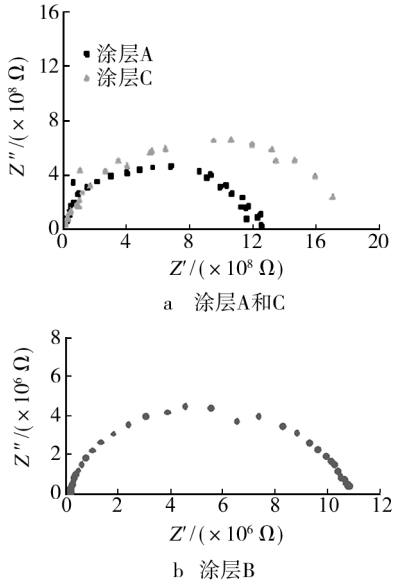


图 4 涂层浸泡 42 天后的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist plots of coatings for 42 d

表 2 涂层浸泡 42 天后交流阻抗分析结果

Tab. 2 The results of electrochemical impedance spectrum of coatings marinated for 42 d

涂层	C_c/F	R_c/Ω
A	3.933×10^{-10}	1.190×10^9
B	4.420×10^{-10}	1.052×10^7
C	2.820×10^{-10}	1.495×10^9

浸泡 42 天后,如图 5 所示,涂层 A 和 C 的表面无明显变化,而涂层 B 的表面已出现大范围突起点,表明涂层下已经发生了腐蚀,由于涂层界面离子扩散困难,腐蚀产物在局部堆积,进而形成突起点。肉眼观察与交流阻抗测试得出的结论是一致的。

图 6 为三种涂层浸泡 60 天后的交流阻抗谱 Nyquist 图。观察 Nyquist 图的特点,涂层 A 和 C 的曲线用图 3 所示的等效电路进行拟合,涂层 B 的曲线用

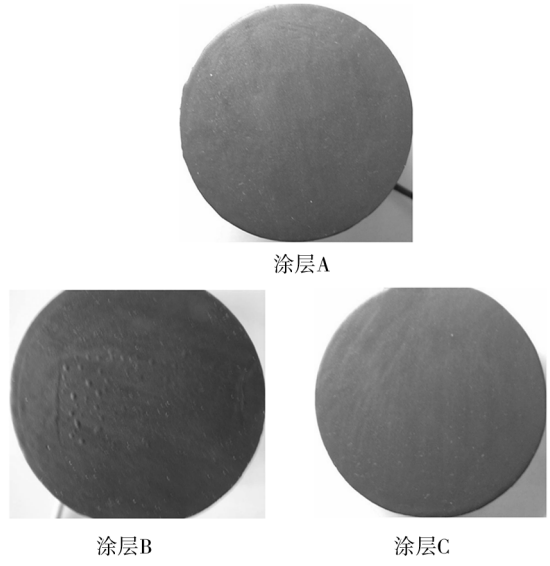


图 5 涂层浸泡 42 h 后的照片

Fig. 5 The photographs of coatings marinated for 42 d

图 7 所示的等效电路[17]进行拟合,拟合数据见表 3。其中 R_s 为溶液电阻,C_c 为涂层电容,R_c 为涂层电阻,C_{dl} 为界面气泡部分的双电层电容,R_t 为基底金属腐蚀反应的极化电阻。

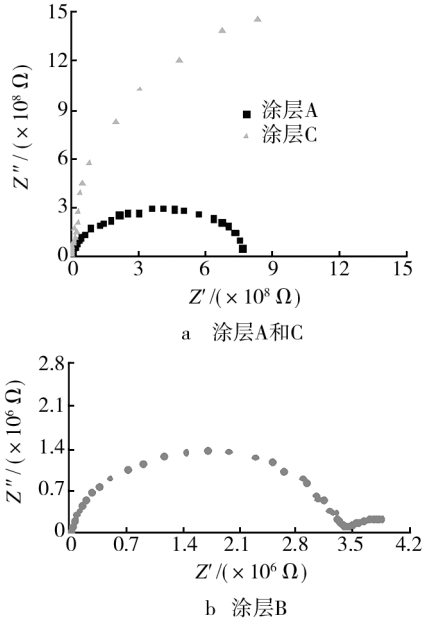


图 6 涂层浸泡 60 天后的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist plots of coatings marinated for 60 d

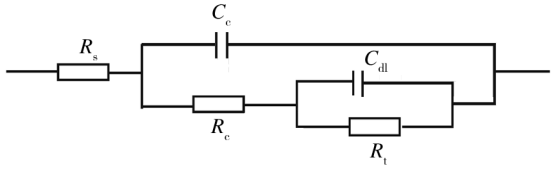


图 7 交流阻抗的模拟等效电路

Fig. 7 The equivalent circuit to model EIS

表 3　涂层浸泡 60 天后交流阻抗分析结果

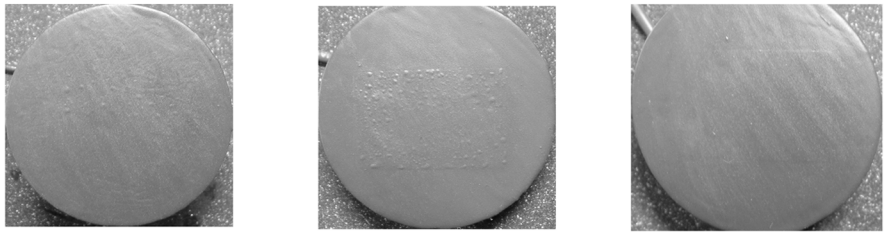
Tab. 3 The results of electrochemical impedance spectrum of coatings marinated for 60 d

涂层	C_c/ F	R_c/Ω	C_{dl}/F	R_t/Ω
A	4.436×10^{-10}	7.221×10^{8}		
B	4.545×10^{-10}	3.207×10^{6}	2.579×10^{-6}	8.426×10^{5}
C	2.466×10^{-10}	4.338×10^{9}		

观察图 6,涂层 A 的容抗弧直径明显减小,涂层 B 的曲线已变成 2 个容抗弧。表 3 中的拟合数据表明,涂层 A 和 B 的 R_c 值分别降为 7.221×10^{8},3.207×10^{6} Ω,耐蚀性都有所下降。涂层 C 的容抗弧直径明显增大,R_c 值增大为 4.338×10^{9},说明随着浸泡时间的增长,涂层 C 的耐腐蚀性能反而呈现增强的趋势。原因可能是电解质溶液的渗入加快了 SO 与锈的螯合过程,使得螯合膜层变得厚而致密,虽然铁红防锈底漆形成的涂层随着电解质溶液的渗透而耐蚀性下降,但整体涂层的耐蚀性却增强。

浸泡 60 天后,如图 8 所示,涂层 A 的表面出现少量突起点,腐蚀已经发生;涂层 B 的表面出现大面积突起点;而涂层 C 的表面未发生变化。

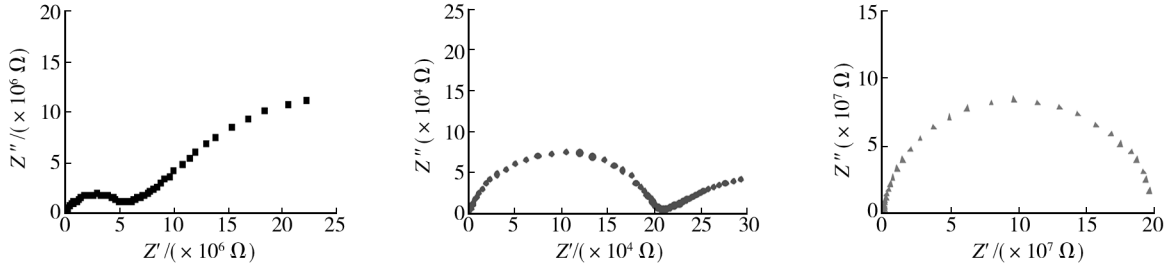
图 9 为三种涂层浸泡 127 天后的交流阻抗谱 Nyquist 图。观察 Nyquist 图的特点,涂层 A,B 的曲线用图 7 所示的等效电路进行拟合,涂层 C 的曲线用图 3 所示的等效电路进行拟合,拟合数据见表 4。观察图 9,涂层 A 和 B 的曲线都成了 2 个容抗弧,且高频端容抗弧直径大幅减小,表 4 中的拟合数据表明,二者的 R_c 值分别降为 5.107×10^{6},1.981×10^{5} Ω。涂层 C 的曲线仍为 1 个容抗弧,但容抗弧直径有所减小,拟合数据表明,其 R_c 值变为 1.952×10^{8} Ω,下降了 1 个数量级。可见随着电解液的渗透,螯合膜层逐渐遭到破坏,涂层的耐蚀性下降。



a　涂层A　　b　涂层B　　c　涂层C

图 8　涂层浸泡 60 天后的照片

Fig. 8 The photographs of coatings marinated for 60d



a　涂层A　　b　涂层B　　c　涂层C

图 9　涂层浸泡 127 天后的 Nyquist 图

Fig. 9 Nyquist plot of coatings marinated for 127 d

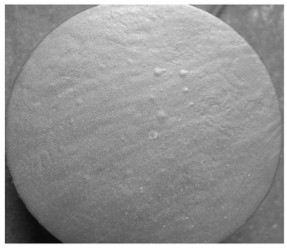
表 4　涂层浸泡 127 天后交流阻抗分析结果

Tab. 4 The results of electrochemical impedance spectrum of coatings marinated for 127 d

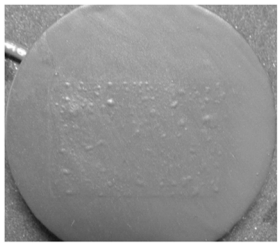
涂层	C_c/F	R_c/Ω	C_{dl}/F	R_t/Ω
A	6.345×10^{-10}	5.107×10^{6}	2.107×10^{-7}	4.685×10^{7}
B	1.806×10^{-9}	1.981×10^{5}	4.320×10^{-5}	1.458×10^{5}
C	2.478×10^{-10}	1.952×10^{8}		

浸泡 127 天后,如图 10 所示,涂层 A 的表面出现大量突起点,腐蚀进一步加剧;涂层 B 的表面几乎完全被泡点所覆盖,腐蚀已相当严重;而涂层 C 的表面仍未发生明显变化。

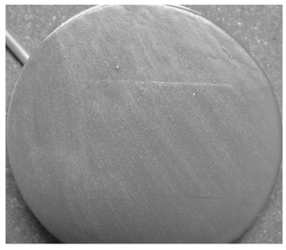
对三种涂层在浸泡过程中的 R_c 值变化进行作图,以便更直观地分析。如图 11 所示,三种涂层在浸泡初期 R_c 值相近,说明浸泡前,三种涂层厚度大致相



涂层A



涂层B



涂层C

图 10 涂层浸泡 127 天后的照片

Fig. 10 The photographs of coatings marinated for 127 d

同;随着浸泡时间的延长,涂层 A 和 B 的 R_c 值呈下降趋势,而涂层 C 的 R_c 值却是先下降,再上升,而后又下降;浸泡到 127 天时,涂层 C 的 R_c 值为 1.952×10^8 Ω,而涂层 A 和 B 的 R_c 值分别降为 5.107×10^6,1.981×10^5 Ω。综合各阶段的试验结果来看,三种涂层中,涂层 C 的耐蚀性能最好,在电解质溶液中浸泡 4 个月后,其表面状态未发生明显变化。涂层 C 的耐蚀性超过了涂层 A,说明在厚度相近的条件下,转锈涂料在锈蚀钢铁表面形成的涂层的耐蚀性要好于铁红防锈底漆在光亮钢铁表面形成的涂层;涂层 C 在电解质溶液中浸泡 4 个月未出现起泡现象,说明转锈涂料与铁红防锈底漆的匹配性好。

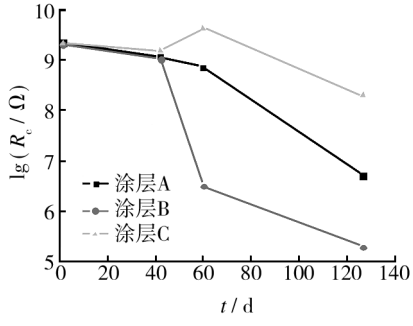
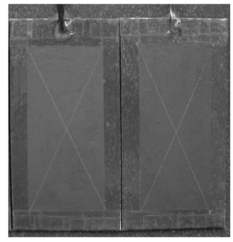


图 11 涂层 R_c 值随浸泡时间的变化

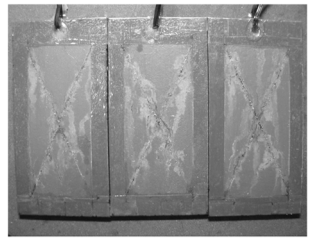
Fig. 11 Curve of the R_c of coating A, B and C in different period

2.2 盐雾试验

图 12 为涂层 A 和 B 两组试样盐雾试验前及盐雾试验 25 天后的照片。两组试样在放入盐雾箱之前的表面状态基本一致,“X”型划痕均匀,且深至碳钢表面。盐雾试验后,试样 A 的表面扩蚀[18—19]状况明显比试样 B 要严重得多,划痕两边腐蚀宽度大,锈蚀深,且沿划痕两边的部分涂层已脱落。通过对比可知,转锈涂料具有较好的耐盐雾性能,且转锈膜层与基底金属的附着性良好。



涂层A试验前 涂层B试验前



涂层A试验后

涂层B试验后

图 12 试样盐雾试验前后的照片

Fig. 12 The photographs of samples before and after salt-frog test

3 结论

1) 转锈涂料具有良好的转锈效果,在厚度相近的条件下,转锈涂料在锈蚀钢铁表面所形成涂层的耐蚀性要好于铁红防锈底漆在光亮钢铁表面所形成的涂层,并且转锈涂料与铁红防锈底漆匹配性好。

2) 转锈涂料具有较好的耐盐雾性能,且转锈膜层在碳钢表面的附着性良好。

参考文献

[1] SALEH A, ANEES U M. Effect of Seawater Level on Corrosion Behavior of Different Alloys[J]. Desalination, 2008, 228(1/2/3): 61—67.

[2] MALAHY A, KHALID S E. Comparative Studies of the Seawater Corrosion Behaviour of a Range of Materials[J]. Desalination, 2003, 158(1/2/3): 35—42.

[3] ROBERT E Melchers, ROBERT Jeffrey. Early Corrosion of Mild Steel in Seawater[J]. Corrosion Science, 2005, 47(7): 1678—1693.

[4] 王丕芬. 国外带锈涂料的发展[J]. 中国涂料,1995(1):45—48.
WANG Pi-fen. Overseas Development with Rust Paint [J]. China Paint,1995(1):45—48.

[5] HOSSEINI M G,SABOURI M,SHAHRABI T. Corrosion Protection of Mild Steel by Polypyrrole Phosphate Composite Coating [J]. Progress in Organic Coatings,2007,60(3):123—145.

[6] SINHA P K,FESER R. Phosphate Coating on Steel Surfaces by an Electrochemical Method [J]. Surface and Coatings Technology,2002,161(2/3):158—168.

[7] 黎成勇,朱紫棠,刘婷琛,等. 磷化后免水洗的钡盐改性常温锌系磷化技术研究[J]. 表面技术,2012,41(5):96—98.
LI Cheng-yong, ZHU Zi-tang, LIU Ting-chen, et al. Study on Barium Modified Zinc Phosphating without Washing at Room Temperature[J]. Surface Technology,2012,41(5):96—98.

[8] 朱亮,赵明,高福勇. 外加磁场下 AZ31 镁合金磷化膜结构及耐蚀性研究[J]. 表面技术,2011,40(4):85—88.
ZHU Liang,ZHAO Ming,GAO Fu-yong. Study on the Structure and Corrosion Resistance of Phosphoric Conversion Coatings on AZ31 Magnesium by Applying Magnetic Field [J]. Surface Technology,2011,40(4):85—88.

[9] 张发余. 钢铁带锈涂料[J]. 沈阳工业学院学报,2000,19(2):42—44.
ZHANG Fa-yu. Coatings on Rusting Iron and Steel [J]. Journal of Shenyang Institute of Technology,2000,19(2):42—44.

[10] 杜克敏. 带锈涂料现状及其发展趋势[J]. 上海涂料,2010,48(1):33—37.
DU Ke-min. Status and Development Trend of Rusty Paint [J]. Shanghai Coatings,2010,48(1):33—37.

[11] 路敏俊,王受谦. 涂料工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1983.
LU Min-jun,WANG Shou-qian. Paint & Coatings Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1983.

[12] BUCHHEIT Rudolph G,HONG Guan,SUHAKAR Mahajanam,et al. Active Corrosion Protection and Corrosion Sensing in Chromate-free Organic Coating [J]. Progress in Organic Coatings,2003,47(3/4):174—182.

[13] 鲁照玲,周宇,徐立云,等. 水性防腐蚀转化涂料的研制[J]. 涂料工业,2004(4):32—33.
LU Zhao-ling,ZHOU Yu,XU Li-yun,et al. Study on Waterborne Convertible Corrosion Protective Coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2004(4):32—33.

[14] 王云燕,秦毅红. 新型黄色无机颜料——铋黄[J]. 涂料工业,1999(3):38—39.
WANG Yun-yan,QIN Yi-hong. Novel Yellow Inorganic Pigment—Bismoth Yellow [J]. Paint & Coatings Industry, 1999(3):38—39.

[15] 郭清泉,陈焕钦. 防腐涂料用颜料填料发展前景展望[J]. 涂料工业,2003(12):35—38.
GUO Qing-quan,CHEN Huan-qin. Prospect of Development of Pigments and Fillers for Anticorrosive Coatings [J]. Paint & Coatings Industry,2003(12):35—38.

[16] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京:化学工业出版社,1988.
SONG Shi-zhe. Research of Corrosion Electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1988.

[17] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社,2002.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction to Electrochemistry Impedance Spectrum [M]. Beijing: Science Press,2002.

[18] 吴良骏. 涂料耐腐蚀性测试方法简介[J]. 涂料工业,2001(6):49—53.
WU Liang-jun. Introduction to Test of Corrosion Resistance of Paint & Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2001(6):49—53.

[19] ÉVA F, BÉLA L. Accelerated Testing of Waterborne Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(3):211—215.