

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.01.003

循环盐雾中两种聚氨酯涂层冷轧板腐蚀行为

陈亚军^{1*}, 孙利成², 王汉森², 任凯旭³, 宋肖肖¹, 王鑫³

(1. 中国民航大学 中欧航空工程师学院, 天津 300300; 2. 中国民航大学 航空工程学院, 天津 300300; 3. 中国汽车技术研究中心有限公司 中汽数据有限公司 汽车材料研究室, 天津 300300)

摘要: 为了解决冷轧板耐蚀性差的问题, 常在其表面制备聚氨酯涂层。本文以电泳聚氨酯涂层冷轧板(ESPCC)和粉末喷涂聚氨酯涂层冷轧板(PSPCC)为研究对象, 进行 42 d 的循环盐雾试验后, 通过扫描电镜、X 射线衍射分析和电化学测试来考察其在循环盐雾试验环境中的腐蚀形貌、腐蚀产物组成和电化学行为。结果表明, ESPCC 和 PSPCC 经过 42 d 循环盐雾腐蚀后的单边扩蚀宽度分别为 0.45 mm 和 0.25 mm。ESPCC 比 PSPCC 的腐蚀颗粒更大, 二者的腐蚀产物都是 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$, 但是 ESPCC 的腐蚀产物的峰值强度高于 PSPCC。ESPCC 的腐蚀电流密度最大为 $1.08 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 大于 PSPCC 的最大腐蚀电流密度 $1.34 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 且其腐蚀 42 d 后电荷转移电阻只有 $2.88 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 小于 PSPCC 腐蚀 42 d 后的电荷转移电阻 $1.35 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

关键词: 聚氨酯涂层; 冷轧板; 电泳; 粉末喷涂; 循环盐雾试验; 腐蚀行为

中图分类号: V261.93+3

文献标识码: A

Corrosion Behavior of Two Kinds of Polyurethane Coated Cold Rolled Plates in Cyclic Salt Spray Test

CHEN Yajun^{1*}, SUN Licheng², WANG Hansen², REN Kaixu³, SONG Xiaoxiao¹, WANG Xin³

(1. Sino-European Institute of Aviation, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

2. College of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

3. China Automotive Technology and Research Center Co., Ltd, Automotive Data of China Co., Ltd, Automotive Materials Research Division, Tianjin 300300, China)

Abstract: In order to solve the problem of poor corrosion resistance of cold rolled plate, the polyurethane coating is often prepared on the surface. In this paper, the cold rolled plate with electrophoresis polyurethane coating (ESPCC) and the cold rolled plate with powder spraying polyurethane coating (PSPCC) were used as research objects. After 42 days of cyclic salt spray test, the corrosion morphology, corrosion product composition and electrochemical behavior in cyclic salt spray test environment were investigated by scanning electron microscope, X-ray diffraction and electrochemical test. The results show that the single side erosion width of ESPCC and PSPCC after 42 d cyclic salt spray corrosion is 0.45 mm and 0.25 mm, respectively. ESPCC has larger corrosion particles than PSPCC. The corrosion products of both are Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ and $\beta\text{-FeOOH}$, but the peak strength of the corrosion products of ESPCC is higher than that of PSPCC. The maximum corrosion current density of ES-

收稿日期: 2021-01-23

修回日期: 2021-03-05

通信作者: 陈亚军, email: yjchen@cauc.edu.cn

基金项目: 天津市科技计划项目(21YDTPJC00460)

PCC reached $1.08 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is greater than $1.34 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ of PSPCC. The charge transfer resistance of PSPCC is only $2.88 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which is less than $1.35 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ of ESPCC after 42 d cyclic salt spray corrosion.

Keywords: polyurethane coating; cold rolled plate; electrophoresis; powder spraying; cyclic salt spray test; corrosion behavior

SPCC(Steel Plate Cold Common)冷轧板在国民经济中应用广泛,但是存在着耐腐蚀性差的缺点,因而经常需要在冷轧板表面制备各种涂层来防腐。聚氨酯被誉为性能最优异的树脂,自聚氨酯涂料发明以来,很多品种都被相继开发和广泛应用^[1]。聚氨酯涂层能提供良好的抗磨性和耐蚀性,适合于大部分钢铁件的涂覆^[2]。因而近年来聚氨酯涂层的耐腐蚀性研究成为热点。

自然气候老化试验可以较为真实地反映涂层的失效情况^[3-6],但是存在着试验周期长的明显缺点,因而研究者更多的是采用室内加速试验来研究涂层的耐腐蚀性。胡明涛^[7]等人通过循环加速、紫外/冷凝和中性盐雾的对比试验研究了铝合金表面环氧锌黄/丙烯酸聚氨酯涂层体系的失效过程,发现紫外—冷凝过程对丙烯酸聚氨酯面漆有较强的破坏作用,中性盐雾渗透对涂层体系的阻抗下降具有明显的加速作用。卢浩^[8]研究了静电粉末聚氨酯(PU)涂层在天然海水浸泡作用下的劣化过程,发现PU静电涂层的劣化过程主要分为涂层渗水阶段、基底金属腐蚀发生阶段和基底金属腐蚀发展与涂层失效阶段。卢海艳^[9]通过制备的石墨烯水分散液(HGP)与水性聚氨酯(WPU)的复合涂层,研究其在3.5 wt.% NaCl溶液浸泡试验中的耐蚀性,发现HGP占WPU的含量为0.05%时复合涂层取得最佳的防腐效果。

国外主要研究其他耐蚀性材料的添加对聚氨酯涂层耐腐蚀性的影响。Gaurav Verma^[10]分别用两种黏土纳米片C30B和C20A与聚氨酯制备的复合涂层,通过中性盐雾试验研究其耐蚀性,结果表明C30B和聚氨酯的复合涂层具有更好的耐蚀性。Nguyen Thuy Duong^[11]等人将聚氨酯涂层和添加了不同比例氧化石墨烯的聚氨酯涂层进行3.5% NaCl溶液浸泡试验和中性盐雾试验,结果发现加入0.1%的氧化石墨烯对提高聚氨酯涂层耐蚀性效果最好。Momhammad.Palimi^[12]等人研究了不同含量的 Fe_2O_3 纳米颗粒对聚氨酯涂层耐腐蚀性的影响,经过3.5%

NaCl溶液浸泡试验后,结果发现添加2%的改性 Fe_2O_3 纳米颗粒对聚氨酯涂层耐腐蚀性的提高效果最好。可见,现有的研究缺少循环盐雾试验对聚氨酯涂层耐蚀性的影响,并且缺乏不同加工工艺对聚氨酯涂层耐腐蚀性的影响。与中性盐雾试验和3.5% NaCl溶液浸泡试验相比,循环盐雾试验更加接近真实的大气腐蚀情况。因此,本文选用电泳和粉末喷涂两种技术制备的聚胺酯涂层冷轧板作为研究对象,进行42 d的循环盐雾试验,然后通过电化学测试、扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)分析,考察其在循环盐雾试验中的电化学行为、腐蚀形貌和腐蚀产物组成。

1 实验材料、设备及方法

1.1 实验材料

基材材料选用SPCC冷轧板,其化学成分如表1所示。将SPCC冷轧板加工成150 mm×70 mm×1 mm的片状,并采用如表2所示的两种工艺制备聚氨酯涂层。

表1 SPCC冷轧板的化学成分

Tab.1 Chemical components of SPCC cold rolled plate

成分	Fe	C	Si	Mn	P	S
质量分数/%	99.65	0.02	0.01	0.18	0.10	0.04

表2 两种聚氨酯涂层冷轧板工艺参数

Tab.2 Parameters of cold rolled plate with two kinds of polyurethane coatings

类型	ESPCC	PSPCC
基材	SPCC冷轧板	SPCC冷轧板
处理方式	阳极电泳	粉末喷涂
材料成分	水溶性丙烯酸电泳漆和聚胺酯电泳漆	粉末型聚胺酯
涂层厚度/ μm	30~35	30~35
处理时间/h	1.5	1

文中冷轧板上的聚氨酯涂层是用电泳方法制备的简称ESPCC,冷轧板上的聚氨酯涂层是用粉末喷

涂方法制备的简称 PSPCC。

1.2 实验方法

本文的循环盐雾腐蚀实验参照 GMW14872—2013《Cyclic Corrosion Laboratory Test》标准进行^[13], 配置质量分数分别为 0.9% 的 NaCl、0.1% 的 CaCl₂ 和 0.075% 的 NaHCO₃ 的复合盐溶液。所使用的设备为 CCX 2000 型高级循环腐蚀测试箱, 盐雾试验每 24 h 为一个循环, 一共进行了 42 个循环。详细循环盐雾

试验参数如表 3 所示。

另外按照 ISO 17872—2007《色漆和清漆在腐蚀测试用金属板涂层上划线标记的入门指南》在试样表面划刻“X”字划痕, 来观察各个腐蚀阶段的扩腐蚀宽度变化。分别在腐蚀时间($t_{\text{腐蚀}}$)为 7、14、21、28、35 和 42 d 时取样一次, 每次两种试样各取一片, 用蒸馏水冲洗, 然后自然干燥, 用于后续的实验, 取出后的试样不再放回高级循环腐蚀测试箱。

表 3 循环盐雾试验参数

Tab.3 Parameters of cyclic salt spray test

阶段	步骤	步骤名称及参数	时长/min
阶段一	Step 1	Controlled Humidity SP1 温度: 25 °C, 湿度 45%	27
	Step 2	Salt Fog 设置温度: 25 °C	3
	Step 3	Controlled Humidity SP1 温度: 25 °C, 湿度 45%	90
	Step 4	Controlled Humidity SP1 温度: 25 °C, 湿度 45%	27
	Step 5	Salt Fog 设置温度: 25 °C	3
	Step 6	Controlled Humidity SP1 温度: 25 °C, 湿度 45%	90
	Step 7	Controlled Humidity SP1 温度: 25 °C, 湿度 45%	27
	Step 8	Salt Fog 设置温度: 25 °C	3
	Step 9	Controlled Humidity SP1 温度: 25 °C, 湿度 45%	90
	Step 10	Controlled Humidity SP1 温度: 25 °C, 湿度 45%	27
	Step 11	Salt Fog 设置温度: 25 °C	3
	Step 12	Controlled Humidity SP1 温度: 25 °C, 湿度 45%	90
阶段二	Step 13	Controlled Humidity SP2 温度: 49 °C, 湿度 100%	450
	Step 14	Controlled Humidity SP2 温度: 49 °C, 湿度 100%	30
阶段三	Step 15	Dry Cycle 温度: 60 °C, 湿度无要求	480

采用 PARSTAT2273 电化学工作站对不同循环盐雾腐蚀时间的试样进行电化学测试。测试过程中, 首先进行开路电位测试直至开路电位稳定; 其次进行电化学阻抗谱测试, 工作站施加 20 mV 的正弦波信号, 频率范围为 100 kHz ~ 0.01 Hz; 最后进行极化曲线的测试, 对试样的扫描速率为 0.5 mV/s, 扫描范围为开路电位±0.5 V。

用 AxioCam 105 型体式显微镜观察划痕, 并测量划痕的单边扩蚀宽度。在一条划痕的上、中、下三部分各拍摄一张图片, 每张图片用自带的标尺功能测量 3 个单边扩蚀宽度值, 共计 9 个单边扩蚀宽度值, 最后取其平均值, 即可得到该划痕的单边扩蚀宽度值。

将腐蚀后的试样切割成 15 mm×15 mm 的块状, 采用 Hitachi S-3400N 扫描电子显微镜来进行微观形貌观察。采用 SmartLab 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 选用 Cu 靶作为靶材, 扫描速度为 4 °/min,

2 θ 扫描区间为 10°至 90°。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌分析

2.1.1 宏观形貌分析

观察两种聚氨酯涂层冷轧板试样在循环腐蚀各个阶段的宏观形貌变化, 如图 1 所示。可以明显看出 PSPCC 的腐蚀程度低于 ESPCC。从图 1(a) 中可以看出, 在循环盐雾条件下, 腐蚀 7 d 后, ESPCC 表面沿着划痕方向开始出现红锈和鼓泡, 试片边缘也开始出现少量红锈和鼓泡, 分布不均匀, 这是由于腐蚀介质进入后与基体发生反应生成腐蚀产物, 导致涂层与基体间的附着力下降, 红锈主要为铁的腐蚀物。随着腐蚀时间的增加, 红锈沿着划痕向外扩展, 没有划痕的部位也出现了红锈和鼓泡, 且鼓泡数量逐渐增多, 红锈面积逐渐增大。腐蚀 21 d 开始无划痕区域的红锈明显增多, 表明此时涂层的致

密性遭到比较严重的破坏。最终腐蚀42 d后试片表面出现大面积的红锈。而从图1(b)中可以看出, PSPCC的腐蚀宏观形貌与ESPCC类似,不同的是腐蚀14 d才在划痕附近出现了明显的鼓泡,并且最终

腐蚀42 d的鼓泡也只出现在划痕附近,远离划痕的部分依然没有鼓泡,鼓泡也没有破裂。这表明相对于ESPCC, PSPCC对腐蚀介质的阻碍能力更强,耐腐蚀性更强。

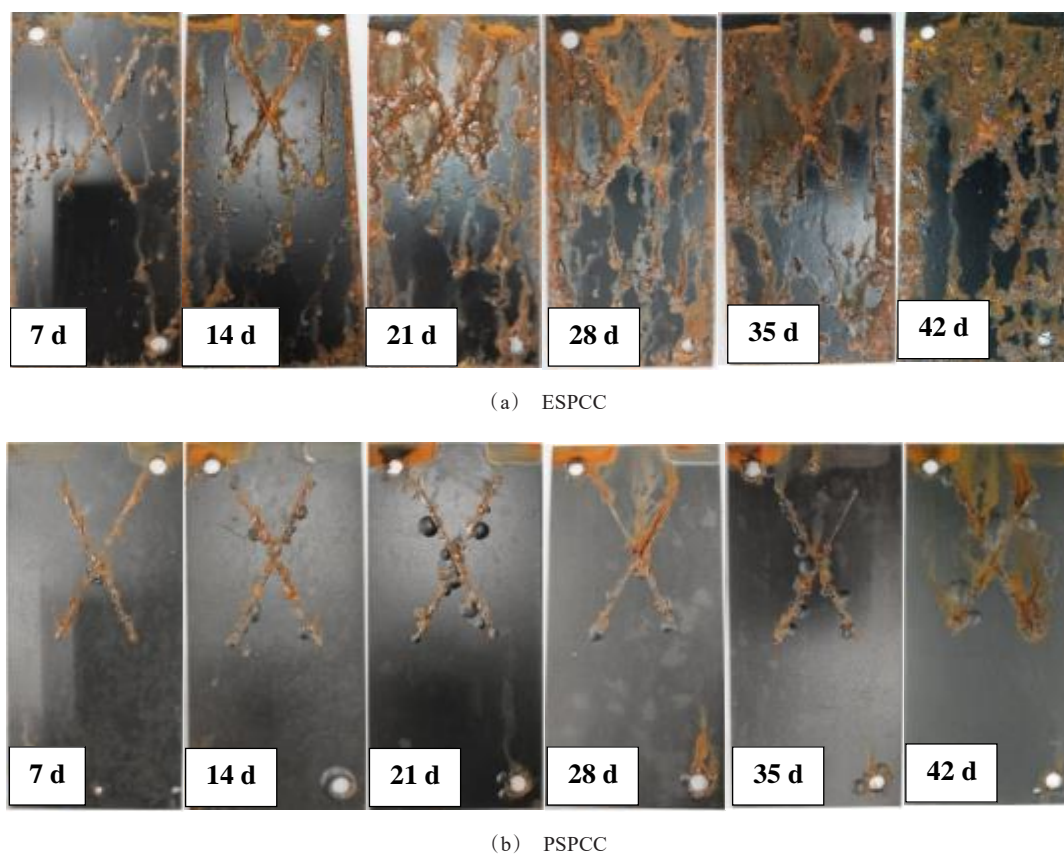


图1 ESPCC和PSPCC的腐蚀宏观形貌

Fig.1 Corrosion macromorphology of ESPCC and PSPCC

2.1.2 划痕扩蚀分析

对两种板材各个腐蚀阶段划痕的单边扩蚀宽度进行统计分析,单边扩蚀宽度变化如图2所示。从图2可以看出,腐蚀7 d的ESPCC与PSPCC的单边扩蚀宽度与电泳板都是0.15 mm,这是由于腐蚀初期,都是划痕处裸露的基体被腐蚀,此阶段的涂层对单边扩蚀宽度的影响不大。但是此后ESPCC划痕的扩蚀速率要比PSPCC快得多,最终腐蚀42 d后,ESPCC的单边扩蚀宽度达到了0.45 mm,而PSPCC的单边扩蚀宽度只有0.25 mm,表明相对于ESPCC, PSPCC对腐蚀产物扩展的阻碍能力更强。

2.1.3 微观形貌观察

以下为ESPCC和PSPCC各个腐蚀阶段的腐蚀

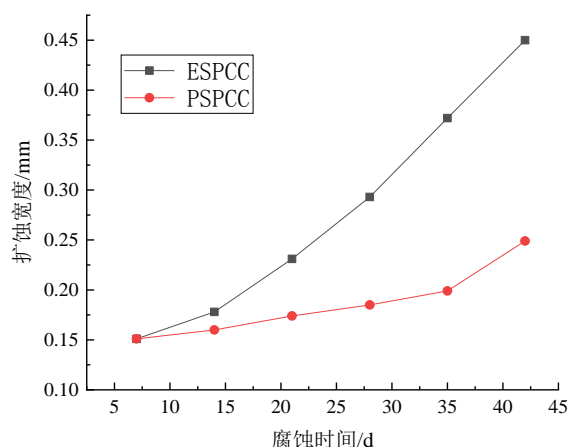


图2 ESPCC和PSPCC的单边扩蚀宽度

Fig.2 Single side erosion width of ESPCC and PSPCC

产物在扫描电镜下的微观形貌图。从图 3(a)和(b)可以看出,ESPCC 腐蚀 7~14 d 时都出现了的颗粒状结构并且带有细枝状,有明显的大空隙。从图 3(c)、(d)、(e)和(f)可以看出,腐蚀 21~28 d 时,腐蚀产物逐渐积累到小颗粒上,逐渐转化为大颗粒状,但是孔隙依然存在。腐蚀到 35 d 时,形成了由众多小

颗粒组成的球状大颗粒。腐蚀 42 d 时颗粒体积较大,并且由很多枝状结构组成的球状,球径约为 10 μm 。表明经过长时间的渗透腐蚀后,此时腐蚀产物结构趋于疏松,枝状结构的间隙较大,对腐蚀介质的阻挡作用降低。

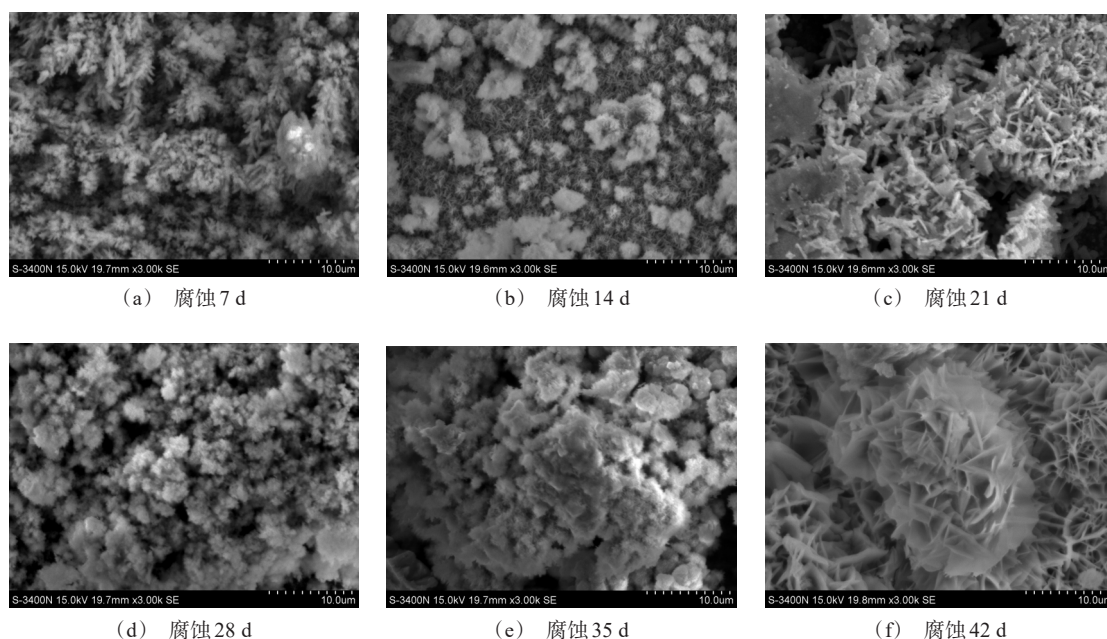


图 3 ESPCC 的腐蚀微观形貌

Fig.3 Corrosion micromorphology of ESPCC

从图 4(a)和(b)可以看出,腐蚀 7~14 d 时, PSPCC 表面出现了少量的小颗粒状结构,颗粒上有很多小枝,颗粒间的孔隙较大。从图 4(c)、(d)、(e)和(f)可以看出,腐蚀 21~35 d 时,腐蚀产物呈现大颗粒状结构,且颗粒也是逐渐增大,这些大颗粒表面和颗粒之间仍然存在着孔洞和缝隙。腐蚀到 42 d 时,球直径约为 8 μm ,球状腐蚀产物的间隙也没有 ESPCC 的大,表明相对于 ESPCC, PSPCC 的腐蚀程度相对较轻。

2.2 腐蚀产物分析

对腐蚀产物进行 XRD 分析,结果如图 5 和图 6 所示。两种聚氨酯涂层冷轧板的腐蚀产物以红色锈层为主,聚氨酯本身不参与反应,腐蚀介质主要通过涂层间隙渗透进入基体表面发生电化学反应腐蚀基体。二者的腐蚀产物主要为 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 。ESPCC 在 45° 左右出现最强

峰,而 PSPCC 出现最强峰的位置为 36° 左右。二者最强峰的位置都是 Fe 和 Fe_3O_4 ,出现 Fe 是因为扫描到了基体。同时也可以看出,随着循环盐雾试验时间的增长,二者腐蚀产物的主要成分都没有发生变化。其中的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 电化学稳定性良好,对锈层具有一定的保护作用;而 $\gamma\text{-FeOOH}$ 对基体并没有保护作用,是不稳定的产物。随着试验周期的延长, $\gamma\text{-FeOOH}$ 会转化为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 [14]。所以后期二者的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 的含量都在增加,但是可以明显看出 ESPCC 各个腐蚀产物的峰值强度明显高于 PSPCC,因而 ESPCC 的腐蚀产物更多,腐蚀更严重。

2.3 电化学分析

2.3.1 极化曲线

如图 7 是 ESPCC 在循环盐雾腐蚀各个阶段的极化曲线图,表 4 中列出了 ESPCC 的极化曲线的自

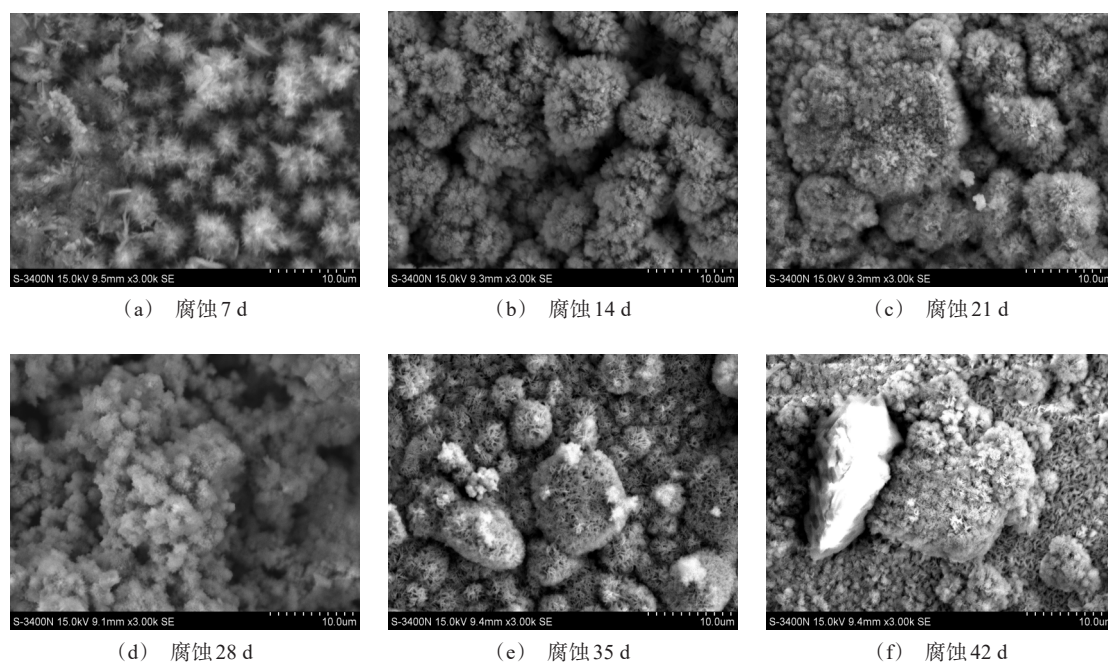


图 4 PSPCC 的腐蚀微观形貌

Fig.4 Corrosion micromorphology of PSPCC

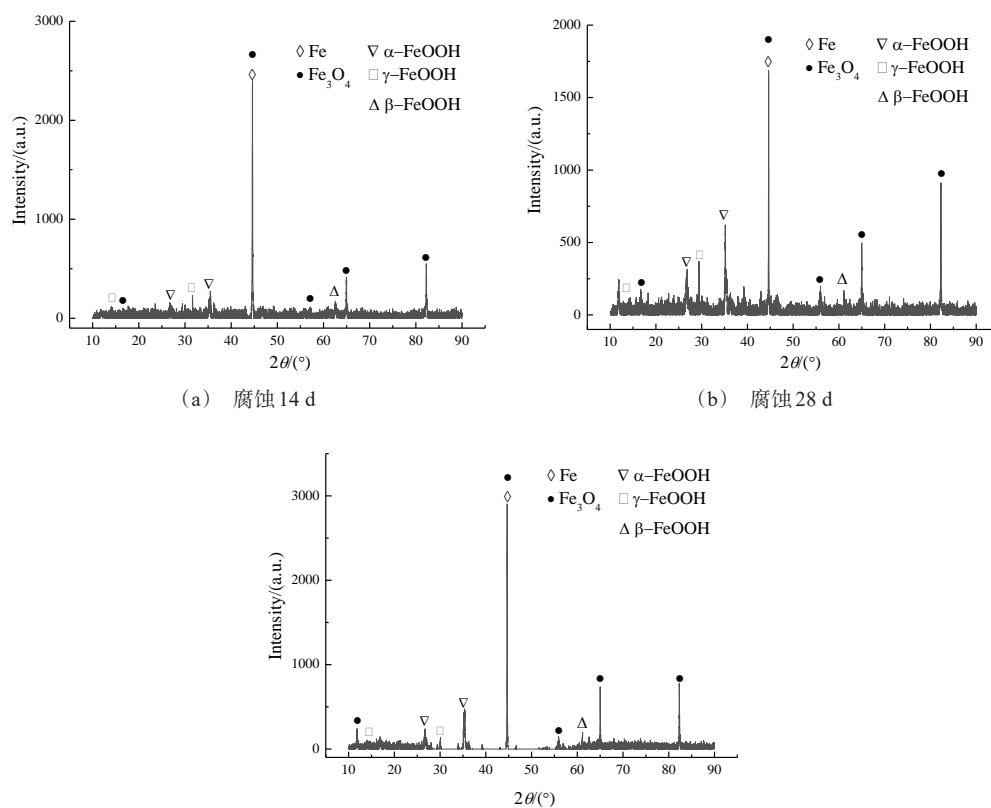


图 5 ESPCC 在不同循环盐雾腐蚀阶段的 XRD 谱图

Fig.5 XRD spectra of ESPCC in different cyclic salt spray corrosion stages

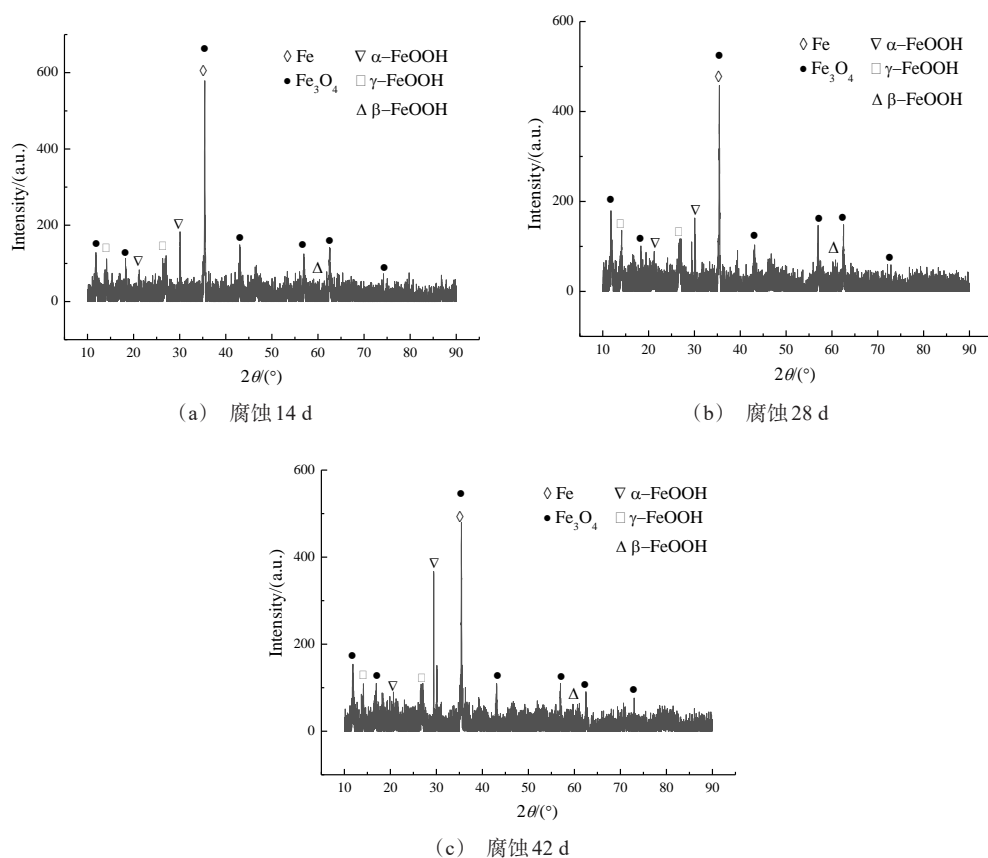


图 6 PSPCC 在不同循环盐雾腐蚀阶段的 XRD 谱图

Fig.6 XRD spectra of PSPCC in different cyclic salt spray corrosion stages

腐蚀电位 E_0 和腐蚀电流密度 i_0 。一般而言,涂层的腐蚀电位越高,腐蚀电流密度越小,表明涂层发生腐蚀的速率越慢,该涂层的耐腐蚀性能越好^[15-16]。从表 4 可以看出,在循环盐雾环境中,ESPCC 的自腐蚀电位随着时间的增加先下降后上升,腐蚀电流密度先增大后减小。随着 ESPCC 腐蚀时间从 7 d 提升至 28 d,其自腐蚀电位 -0.49 V 降低到 -0.66 V,腐蚀电流密度也由 $1.87 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $7.33 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,可能是由于循环盐雾腐蚀下涂层的致密性被破坏,腐蚀介质与基体金属间的接触面积增大,基体金属的腐蚀速率加快,耐蚀性减弱。从 28 d 提升至 42 d,自腐蚀电位提升到 -0.44 V,腐蚀电流密度则大幅度降低到 $5.38 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,耐蚀性增强。这可能是因为腐蚀后期生成的腐蚀产物较多,阻碍了进一步的腐蚀。

PSPCC 在循环盐雾环境下不同腐蚀时间的极化曲线如图 8 所示,表 5 中列出了极化曲线的自腐蚀电位 E_0 和腐蚀电流密度 i_0 。从表 5 可以看出,PSPCC

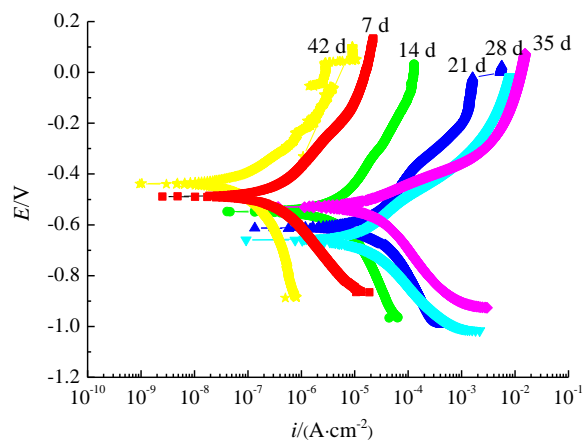


图 7 ESPCC 不同循环盐雾腐蚀阶段的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of ESPCC in different cyclic salt spray corrosion stages

的自腐蚀电位也是随着时间的增加先下降后上升,腐蚀电流密度则先增大后减小。腐蚀 7~21 d 时,PSPCC 的腐蚀电位向负向移动,由 -0.17 V 降到 -0.27 V, i_0 由 $2.49 \times 10^{-11} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $1.34 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,

表4 ESPCC不同循环盐雾腐蚀阶段的极化曲线参数

Tab.4 Polarization curves parameters of ESPCC in different cyclic salt spray corrosion stages

$t_{\text{腐蚀}}/\text{d}$	$i_0/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_0/V
7	1.87×10^{-7}	-0.49
14	1.73×10^{-6}	-0.55
21	1.01×10^{-5}	-0.62
28	7.33×10^{-6}	-0.66
35	1.08×10^{-5}	-0.53
42	5.38×10^{-8}	-0.44

反应速率加快,耐蚀性减弱。腐蚀21~42 d时,腐蚀电位正移到-0.09 V, i_0 减小到 $7.64\times 10^{-12}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。对比ESPCC在循环盐雾试验中的耐蚀性表现可以看出,PSPCC的自腐蚀电位比ESPCC更正,腐蚀电流密度更低,说明PSPCC的耐腐蚀性比ESPCC强。

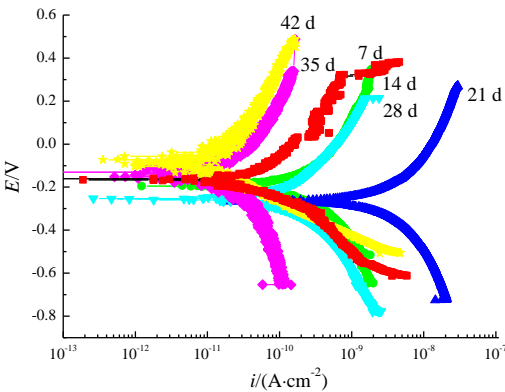


图8 PSPCC不同循环盐雾腐蚀阶段的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of PSPCC in different cyclic salt spray corrosion stages

表5 PSPCC不同循环盐雾腐蚀阶段的极化曲线参数表

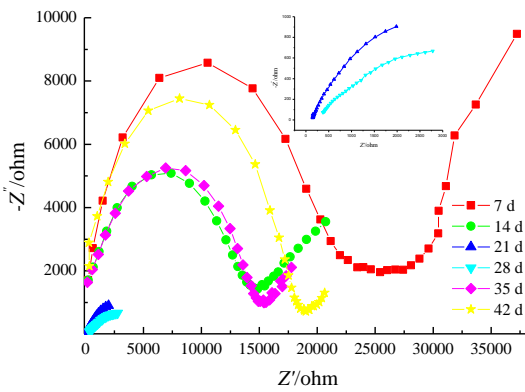
Tab.5 Polarization curves parameters of PSPCC in different cyclic salt spray corrosion stages

$t_{\text{腐蚀}}/\text{d}$	$i_0/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_0/V
7	2.49×10^{-11}	-0.17
14	8.54×10^{-11}	-0.20
21	1.34×10^{-9}	-0.27
28	4.35×10^{-11}	-0.26
35	1.11×10^{-11}	-0.14
42	7.64×10^{-12}	-0.09

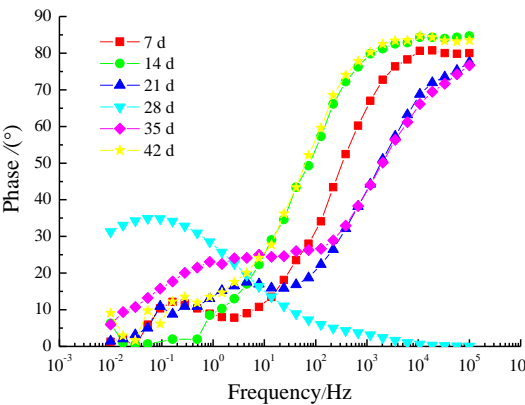
2.3.2 交流阻抗

如图9所示为不同腐蚀时间ESPCC的交流阻抗谱。通过图9(a)中的Nyquist曲线可以看出,当腐蚀时间增加时,ESPCC的低频容抗弧半径先减小后

增大,表明了其耐蚀性先减弱后增强。从图9(b)相位角曲线可以看出电化学腐蚀过程具有两个时间常数。



(a) Nyquist曲线



(b) 相位角曲线

图9 不同循环盐雾腐蚀时间的ESPCC阻抗谱图

Fig.9 Impedance spectroscopy of ESPCC in different cyclic salt spray corrosion stages

使用ZSimpWin软件,选择如图10所示的R(C(R)(RQ))电路对抗谱进行拟合。各个腐蚀阶段的拟合误差最大只有12.31%,拟合电路选择合适。

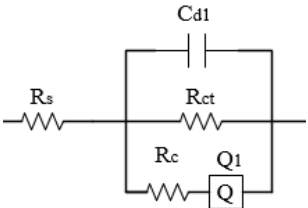


图10 ESPCC阻抗谱拟合等效电路

Fig.10 Impedance spectroscopy fitting equivalent circuit of ESPCC

图 10 等效电路中包含 5 个参数,其中 R_s 为电解质溶液电阻, C_{dl} 为低频对应的时间常数来自于双层界面电容。实际腐蚀过程中,可用常相位角元件 Q 来表示电极表面的非理想电容^[17]。 Q 通常由参数 Y_0 和 n 表示, Y_0 代表 Q 的导纳, n 代表 Q 的弥散指数。 R_{ct} 为电荷转移电阻,可以衡量材料与溶液界面发生电化学反应时电荷转移的难度,一般来说电荷转移电阻越大,电化学反应受到的阻碍作用越大^[18],也就是耐蚀性越好。 R_c 为涂层电阻,对于一个涂层体系来说,涂层电阻反映涂层阻挡电解质溶液穿透涂层的能力^[19]。一般来说,涂层电阻 R_c 越大,其抗渗透性能越好,也就是其防护性能越好^[20]。因此本文只考虑 R_{ct} 和 R_c 的变化,各个腐蚀阶段的 R_{ct} 、 R_c 和拟合误差如表 6 所示。

表 6 ESPCC 阻抗谱等效电路拟合参数

Tab.6 Impedance spectroscopy equivalent circuit fitting parameters of ESPCC

$t_{\text{腐蚀}}/\text{d}$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Errors/%
7	4.02×10^4	1.14×10^4	4.43
14	9.05×10^3	1.85×10^3	12.31
21	2.64×10^3	5.81×10^2	3.00
28	2.14×10^3	3.62×10^2	1.13
35	1.03×10^4	3.56×10^2	2.20
42	2.88×10^4	5.24×10^3	4.71

从表 6 可以看出,在循环盐雾环境中,ESPCC 的涂层电阻和电荷转移电阻都是随着腐蚀时间的增加先减小后增大,表明其耐蚀性先减弱后增强。随着腐蚀时间从 7 d 提升至 28 d,其电荷转移电阻由 $4.02 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 减少到 $2.14 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层电阻也减少到 $3.62 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$,耐蚀性减弱。复合盐溶液中的 NaCl 和 CaCl_2 溶于水后都分解出了 Cl^- ,由于 Cl^- 的存在,提高了体系的电导率,从而增大电化学反应的速率^[21]。第 28 d 后电荷转移电阻不断增加,到第 42 d 增加到 $2.88 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层电阻也增加到 $5.24 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,耐蚀性增强,与前面的极化曲线结果一致。

如图 11 所示为不同腐蚀时间 PSPCC 的交流阻抗谱。通过图 11(a) Nyquist 曲线可以看出,当腐蚀时间增加时, PSPCC 的容抗弧半径先减小后增大,表明其耐蚀性先减弱后增强。图 11(b) 相位角看出各个时期都具有 2 个峰值,表明其电化学反应过程具有两个时间常数。

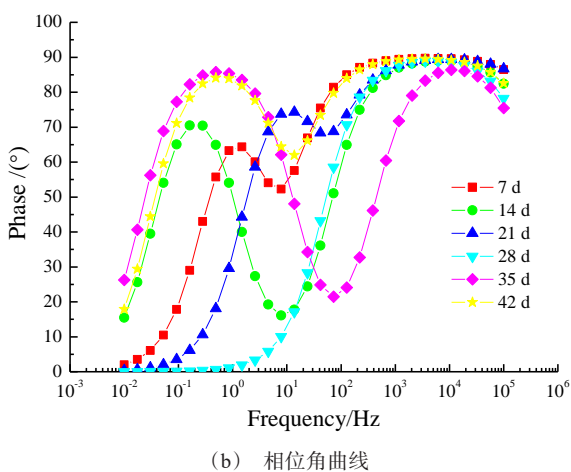
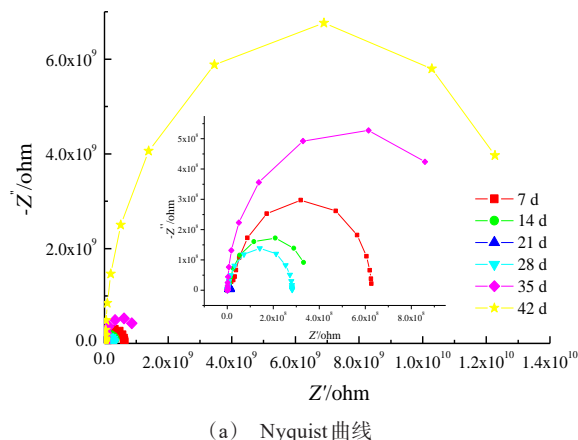


图 11 不同循环盐雾腐蚀时间的 PSPCC 阻抗谱图

Fig.11 Impedance spectroscopy of PSPCC in different cyclic salt spray corrosion stages

采用如图 12 所示的 $R(C(R(CR)))$ 电路对阻抗谱进行拟合,最大拟合误差只有 12.46%。

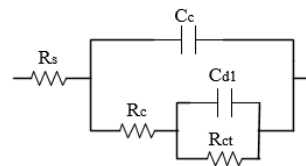


图 12 PSPCC 阻抗谱拟合等效电路

Fig.12 Impedance spectroscopy fitting equivalent circuit of PSPCC

拟合得到 5 个参数,其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{dl} 为双层电容, R_c 和 C_c 分别表示涂层电阻与涂层电容。 R_{ct} 、 R_c 和拟合误差的变化如表 7 所示。从表 7 可以看出,在循环盐雾环境中, PSPCC 的涂层电阻和电荷转移电阻也都是随着腐蚀时间的

表7 PSPCC阻抗谱等效电路拟合参数

Tab.7 Impedance spectroscopy equivalent circuit fitting parameters of PSPCC

$t_{\text{腐蚀}}/\text{d}$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Errors/%
7	6.48×10^8	6.03×10^7	5.68
14	5.69×10^8	5.83×10^7	9.38
21	2.63×10^8	1.92×10^7	5.05
28	4.23×10^8	2.06×10^7	6.51
35	1.07×10^9	2.57×10^7	12.46
42	1.35×10^{10}	8.51×10^7	6.69

增加先减小后增大,因而耐蚀性先减弱后增强。随着腐蚀时间从7 d增加到21 d,其电荷转移电阻由 $6.48 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $2.63 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,同时涂层电阻也由 $6.03 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $1.92 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。21 d后电荷转移电阻不断增加,增加到42 d的 $1.35 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层电阻也增加到了 $8.51 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,由前面的极化曲线分析,这也是腐蚀产物增多,堵塞了涂层的孔隙而导致耐蚀性增强。此外,对比ESPCC的在循环盐雾试验中的耐蚀性表现,PSPCC各个阶段的电荷转移电阻和涂层电阻均比ESPCC大。腐蚀42 d后,ESPCC的电荷转移电阻和涂层电阻分别为 $2.88 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $5.24 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而PSPCC的电荷转移电阻和涂层电阻分别为 $1.35 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $8.51 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,也进一步说明PSPCC的耐蚀性更佳。

3 结论

(1)宏观形貌上,电泳聚氨酯涂层冷轧板比粉末喷涂聚氨酯涂层冷轧板腐蚀严重;电泳聚氨酯涂层经过42 d循环盐雾腐蚀后的单边扩蚀宽度为0.45 mm,大于粉末喷涂聚氨酯涂层冷轧板0.25 mm的单边扩蚀宽度;微观形貌上,电泳聚氨酯涂层冷轧板比粉末喷涂聚氨酯涂层冷轧板的腐蚀颗粒更大。

(2)电泳聚氨酯涂层和粉末喷涂聚氨酯涂层冷轧板经过循环盐雾腐蚀后的腐蚀产物都是 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 。但是电泳聚氨酯涂层冷轧板的腐蚀产物的峰值强度更高,腐蚀后期二者的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 的含量都在增加。

(3)电泳聚氨酯涂层的腐蚀电流密度最大可达 $1.08 \times 10^{-5} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,腐蚀42 d后的自动腐蚀电位为 -0.44V ,电荷转移电阻只有 $2.88 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。而粉末

喷涂聚氨酯涂层的腐蚀电流密度最高只有 $1.34 \times 10^{-9} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,腐蚀42 d后的自腐蚀电位为 -0.09V ,电荷转移电阻达到了 $1.35 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。因此,粉末喷涂聚氨酯涂层冷轧板的耐蚀性强于电泳聚氨酯涂层冷轧板。

参考文献

- [1] 刘艳辉, 邓爱民. 聚氨酯-聚丙烯酸互穿网络聚合物乳液的合成[J]. 电镀与精饰, 2009, 30(1): 34-37.
Liu Y H, Deng A M. Synthesis of polyurethane-polyacrylic acid interpenetrating network polymer emulsion [J]. Plating & Finishing, 2009, 30(1): 34-37 (in Chinese).
- [2] 万亨. 提高聚氨酯磁漆涂层的结合力和外观质量[J]. 电镀与精饰, 2013(2): 29-31.
Wan T. Improve the adhesion and appearance quality of polyurethane enamel coatings[J]. Plating & Finishing, 2013(2): 29-31 (in Chinese).
- [3] Ramde T, Ecco L G, Rossi S. Visual appearance durability as function of natural and accelerated ageing of electrophoretic styrene-acrylic coatings: influence of yellow pigment concentration[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 103: 23-32.
- [4] 卢琳, 胡建文, 李晓刚, 等. 光老化对丙烯酸聚氨酯/钢板界面附着力的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 94-99.
Lu L, Hu J W, Li X G, et al. Effect of light aging on interface adhesion of acrylic polyurethane/steel sheet[J]. Journal of Composite Materials, 2011, 28(2): 94-99 (in Chinese).
- [5] Merlatti C, Perrin F X, Aragon E, et al. Natural and artificial weathering characteristics of stabilized acrylic-urethane paints[J]. Polymer Degradation & Stability, 2008, 93(5): 896-903.
- [6] 杨晓然, 袁艺, 李迪凡, 等. 高加速自然环境试验系统的研制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 489-493.
Yang X R, Yuan Y, Li D F, et al. Development of a highly accelerated natural environment test system[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(6): 489-493 (in Chinese).
- [7] 胡明涛, 鞠鹏飞, 赵旭辉, 等. 不同加速试验对环氧/聚氨酯涂层失效机制的影响[J]. 化工学报, 2018, 69(8): 3548-3556.
Hu M T, Ju P F, Zhao X H, et al. Effect of different accelerated tests on failure mechanism of epoxy/polyurethane coatings[J]. Journal of Chemical Industry, 2018, 69(8):

- 3548-3556 (in Chinese).
- [8] 卢浩. 纳米改性聚氨酯复合涂层的制备及其防腐性能的研究[D]. 天津: 中国民航大学, 2015.
- [9] 卢海艳. 碳钢表面聚氨酯/石墨烯复合防腐涂层的制备及性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2019.
- [10] Gaurav V. Weathering, salt spray corrosion and mar resistance mechanism of clay (nano-platelet) reinforced polyurethane nanocomposite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 260-270.
- [11] Nguyen T D, Tran B A, Phan T T, et al. Corrosion protection of carbon steel by polyurethane coatings containing graphene oxide[J]. *Vietnam Journal of Chemistry*, 2020, 58(1): 108-112.
- [12] Palimi M, Ramezanzadeh B, Mahdavian M, et al. The corrosion protection performance of the polyurethane coatings containing surface modified Fe_2O_3 nanoparticles [J]. *Corrosion*, 2015, 71(8): 1012-1026.
- [13] 纪红, 张文梅, 樊志罡, 等. 循环盐雾标准方法[J]. *环境技术*, 2016, 34(1): 53-56+60.
Ji H, Zhang W M, Fan Z G, et al. Standard method for circulating salt spray[J]. *Environmental Technology*, 2016, 34(1): 53-56+60 (in Chinese).
- [14] 刘鹏洋, 周和荣, 但佳永, 等. 中性盐雾腐蚀环境中 B340LA 钢板的腐蚀周期性研究[J]. *材料保护*, 2018, 51(12): 28-32+67.
Liu P Y, Zhou H R, Dan J Y, et al. Periodic study on corrosion of B340LA steel plate in neutral salt spray corrosion environment[J]. *Materials Protection*, 2018, 51(12): 28-32+67 (in Chinese).
- [15] Caia Q, Li S X, Pu J B, et al. Corrosion resistance and antifouling activities of silver-doped CrN coatings deposited by magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 453:194-202.
- [16] 李俊. 新型聚苯胺环氧树脂复合防腐涂料的制备及其涂覆体系防腐性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [17] 聂铭, 岳楹超, 梁永纯, 等. 模拟酸雨环境下镀锌钢的阻抗谱解析[J]. *全面腐蚀控制*, 2018, 32(10): 16-18+38.
Nie M, Qiu Y C, Liang Y C, et al. Impedance spectrum analysis of galvanized steel under simulated acid rain[J]. *Total Corrosion Control*, 2018, 32(10): 16-18+38 (in Chinese).
- [18] 朱晓春. 合金元素 Sb 对 Mg-5Al-2Sr 合金组织和性能的影响[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
- [19] Zhang J Q, Cao C N. Study and evaluation on organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Corrosion and Protection*, 1998, 3: 99-104.
- [20] 庞然, 左禹, 唐聿明, 等. 环氧/聚氨酯涂层在 4 种环境中失效行为的 EIS[J]. *化工学报*, 2010, 61(10): 2656-2661.
Pang R, Zuo Y, Tang Y M, et al. EIS of epoxy/polyurethane coating failure behavior in 4 environments[J]. *Journal of Chemical Industry*, 2010, 61(10): 2656-2661 (in Chinese).
- [21] 孔纲, 卢锦堂, 车淳山, 等. 热镀锌钢白锈产生原因分析及预防[J]. *腐蚀与防护*, 2005, 26(10): 450-452.
Kong G, Lu J T, Che C S, et al. Cause analysis and prevention of white rust of hot galvanized steel[J]. *Corrosion and Protection*, 2005, 26(10): 450-452 (in Chinese).