

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.002

交流干扰下近中性环境中涂层失效机制研究

杨超^{1,2*}, 韩庆², 王安泉², 田旺², 李西彦²

(1. 胜利石油管理局博士后科研工作站, 山东 东营 257000; 2. 中国石油化工股份有限公司 胜利油田分公司技术检测中心, 山东 东营 257000)

摘要: 为明确交流环境中富锌环氧涂层失效演化的电化学机制, 通过电化学实验分析了环氧富锌涂层在近中性环境中的电化学阻抗特征, 考虑交流电的影响, 研究了涂层的失效演化机理。结果表明: 在近中性溶液中, 当无交流干扰时, 富锌涂层的防护效果依次体现在: 涂层本身的物理屏蔽作用、涂层中分布的锌粉的电化学过程和腐蚀产物的堵塞、界面上锌粉的电化学保护作用。而交流电能够抑制涂层中锌颗粒的活化过程, 导致溶液能够更快地到达涂层/金属界面上, 形成 Zn-Fe 原电池, 提供阴极保护作用; 当涂层内部的锌粉被大量活化, 交流电能够加速活化锌颗粒的反应过程, 减弱阴极保护作用, 但腐蚀产物阻塞扩散通道, 增强了涂层的物理屏蔽作用。

关键词: 交流干扰; 环氧富锌涂层; 电化学阻抗; 锌粉活化; 阴极保护

中图分类号: TE88

文献标识码: A

Effect of AC Interference on Failure Mechanism of Coatings in Near-Neutral Solution

YANG Chao^{1,2*}, HAN Qing², WANG Anquan², TIAN Wang², LI Xiyan²

(1. Postdoctoral Scientific Research Workstation of Shengli Oilfield Company, Dongying 257000, China; 2. Technology Inspection Center of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257000, China)

Abstract: To investigate the electrochemical feature of zinc-rich coating under AC interference, the failure evolution mechanism of zinc-rich coatings in near-neutral environments with/without AC interference voltage were studied by electrochemical experiments, in which the electrochemical impedance characteristics of the coatings were analyzed. The results showed that in near-neutral environments with no AC interference, the protection of zinc-rich coatings behaved as follows: the physical shielding effect of the coatings, the electrochemical process of zinc distributed in the coatings and the plugging of corrosion products, and electrochemical protection of zinc at the coating/metal interface. However, under the influence of AC voltage, the activation process of zinc was inhibited, so the corrosion medium can reach the coating/metal interface more quickly to form Zn-Fe cathodic protection. When the zinc inside the coatings was activated in large quantities, AC voltage can promote the reaction process of activated zinc, weakening the cathodic protection. However, the corrosion products blocked the diffusion channel to enhance the physical shielding effect of the coating at this time.

Keywords: AC interference; zinc-rich epoxy coating; electrochemical impedance; zinc activation; cathodic protection

收稿日期: 2020-12-22

修回日期: 2021-01-21

作者简介: 杨超(1991—), 男, 博士, 工程师, 主要从事金属腐蚀与防护的研究工作。email: yangchao201001@163.com

基金项目: 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司博士后课题(YKB2114)

目前金属的腐蚀防护多采用阴保保护与防腐层结合的方式。环氧系列涂层/涂料/底漆等以其高密度、固化后硬度高等特点应用广泛。然而,当金属构件架空受到大气腐蚀时,无法施加传统的阴极保护方式,因此以环氧涂层为基础形成的富锌环氧涂层得到了广泛关注^[1]。常用富锌环氧涂层中锌含量一般为70%~90%,最高可达95%^[2]。锌颗粒的添加虽然会降低纯环氧涂层的致密性,弱化其对腐蚀性介质扩散的物理屏蔽作用,但高含量的锌颗粒能够提高涂层的电化学防护作用:一方面,涂层中的锌颗粒与腐蚀性介质反应^[3],减少了到达被保护金属表面的腐蚀离子,同时形成的腐蚀产物可能会堵塞扩散通道,抑制腐蚀介质的扩散;另一方面,被保护金属与附近的锌颗粒形成阴极保护,进一步抑制腐蚀介质的影响^[4-5]。因此,目前现有的研究多针对如何提高涂层中锌颗粒的利用率^[6-7],确定不同环境中涂层中的最佳锌含量等方面,而对于富锌涂层的失效演变过程,尤其是在交流干扰条件下富锌涂层失效的电化学特征鲜有报道。因此本文通过电化学实验测试交流干扰电位条件下近中性环境下富锌涂层的电化学阻抗,揭示交流电干扰下的腐蚀涂层失效过程。

1 实验

1.1 试样制备

以X80钢为基体(25 mm×25 mm×2 mm),在其中一个阔面焊接铜导线,并通过环氧树脂封装;依次采用丙酮-去离子水-无水乙醇清洗后干燥备用。涂层制备前,依次采用600~1200#防水砂纸打磨并抛光处理,清洗干燥后涂层锌含量为70%的环氧涂层^[8],固化后采用5点测试法^[9]确定涂层样品最终厚度为25±5 μm。

1.2 实验环境

采用去离子水和分析纯NaCl配制质量分数为3%的NaCl溶液作为实验溶液,实验装置置于恒温恒湿箱中,设置实验温度为20℃。

1.3 实验装置

图1为交流干扰下涂层样品失效演化的电化学测试装置,其中工作电极为带涂层的X80钢,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。电化学阻抗测试频率范围为 10^{-2} ~ 10^5 Hz,测试信号振幅为±10 mV,数据处理采用ZSimpWin软件。

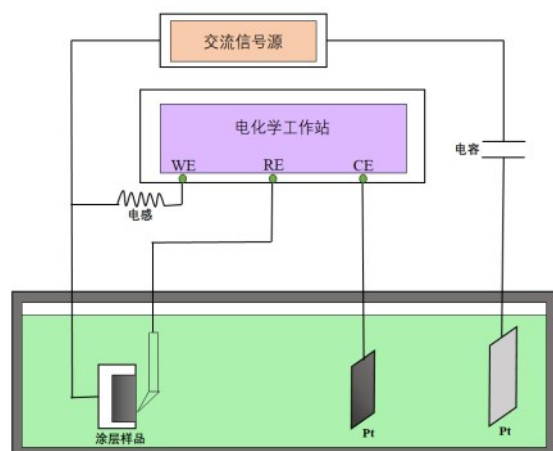


图1 交流干扰下的电化学测试装置

Fig.1 Electrochemical measurement device under AC interference

2 结果与讨论

2.1 无交流干扰

图2为富锌涂层在质量分数为3%的NaCl溶液中的电化学阻抗测试曲线,图3为不同等效电路的物理模型,等效电路拟合结果如表1所示。

第一阶段(0~3 h):富锌涂层阻抗特征呈现完整的单一容抗弧,表现为涂层的阻挡作用^[10],因此选择等效电路为 $R_s(QC_cR_c)$,如图3(a)所示: R_s 为溶液电阻, Q_c 为涂层电容, R_c 为涂层电阻。

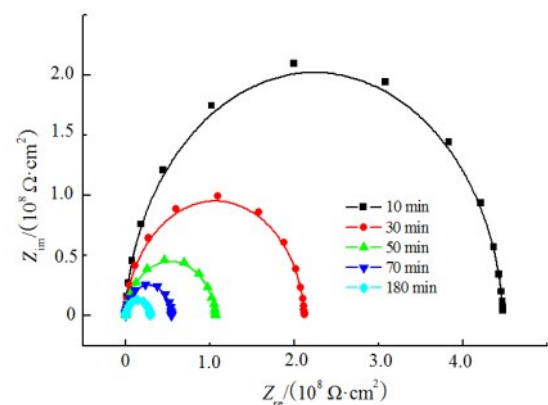
第二阶段(7~24 h):当涂层内的锌颗粒发生电化学反应,涂层内局部位置腐蚀产物聚集,形成浓度差异,Nyquist图出现韦伯扩散阻抗特征,此时腐蚀性介质已经到达涂层/金属界面,因此选择等效电路为 $R_s(Q_c(R_c(W(C_{dl}R_{ct}))))$,如图3(b)所示: W 为韦伯扩散阻抗, C_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。

第三阶段(27~295 h):当溶液到达界面上时,界面上的锌与铁形成原电池,界面双电层逐渐形成,此时腐蚀产物由涂层/金属界面向涂层内部扩散,Nyquist图由完整容抗弧和扩散阻抗特征组成,因此选择等效电路为 $R_s(Q_c(R_c(C_{dl}(R_{ct}W))))$,如图3(c)所示。

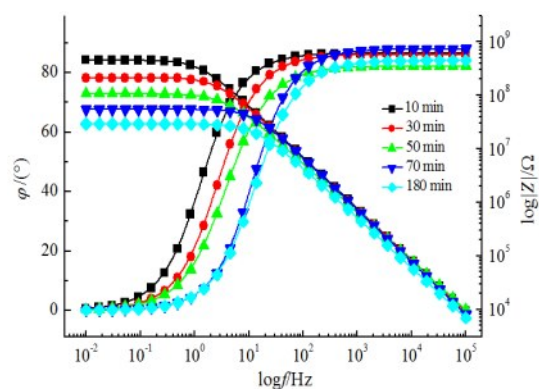
在第一阶段(0~3 h),随着浸泡时间的推移,从总体来看Nyquist图中容抗弧半径逐渐减小, $\log f$ - $\log|Z|$ 曲线中物质扩散(10^{-2} Hz)阻抗模值逐渐减小,表明涂层的屏蔽作用减弱;从 $\log f$ - ϕ 曲线可以看

出,富锌环氧涂层的高频区域($10^2 \sim 10^5$ Hz)相位角接近 90° (约为 83°)^[11],这表明此时发生锌颗粒的活化反应: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ 。因此,在该阶段主要为腐蚀性介质扩散导致的涂层劣化过程,涂层电容和涂层电阻(图 4)的变化规律主要分为两个阶段:

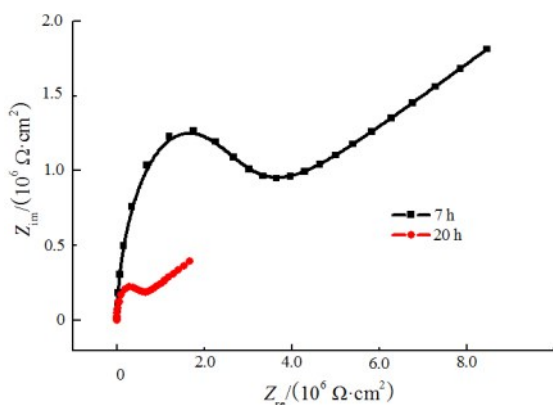
在 0~40 min 时,涂层电容和涂层电阻迅速下降,即涂层发生劣化;在 40~180 min 时,涂层电阻基本保持不变,表明此时以微孔中锌粉的活化过程为主,同时由于腐蚀性介质的大量进入,涂层体系的介电常数增大,涂层电容增大。



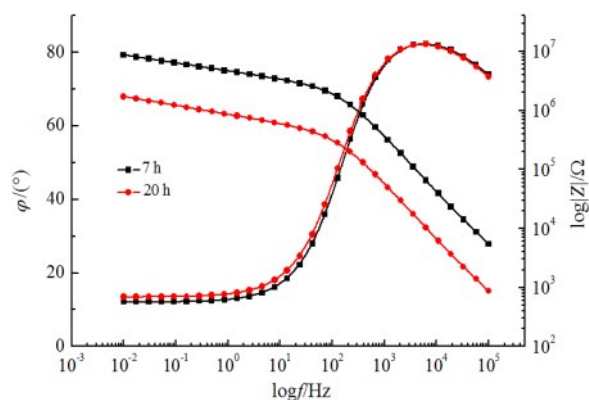
(a) Nyquist 图(0~3 h)



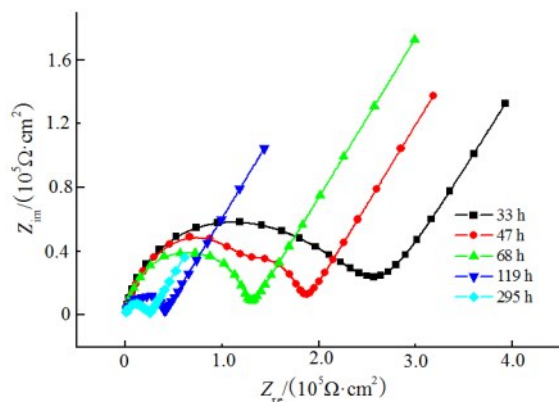
(b) Bode 图(0~3 h)



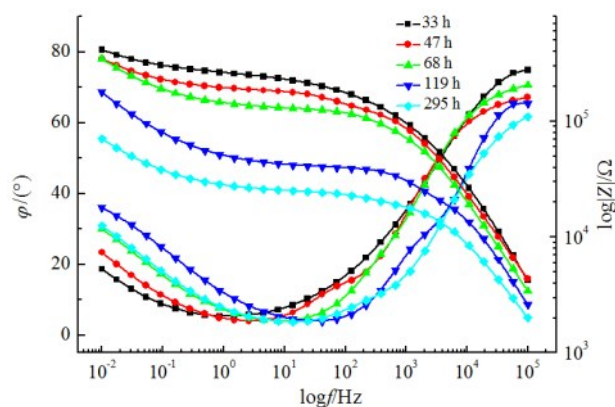
(c) Nyquist 图(7~24 h)



(d) Bode 图(7~24 h)



(e) Nyquist 图(27~295 h)



(f) Bode 图(27~295 h)

图 2 富锌涂层在 3 wt.% NaCl 溶液中的电化学阻抗测试曲线

Fig.2 EIS curves of zinc-rich coating in 3 wt.% NaCl solution

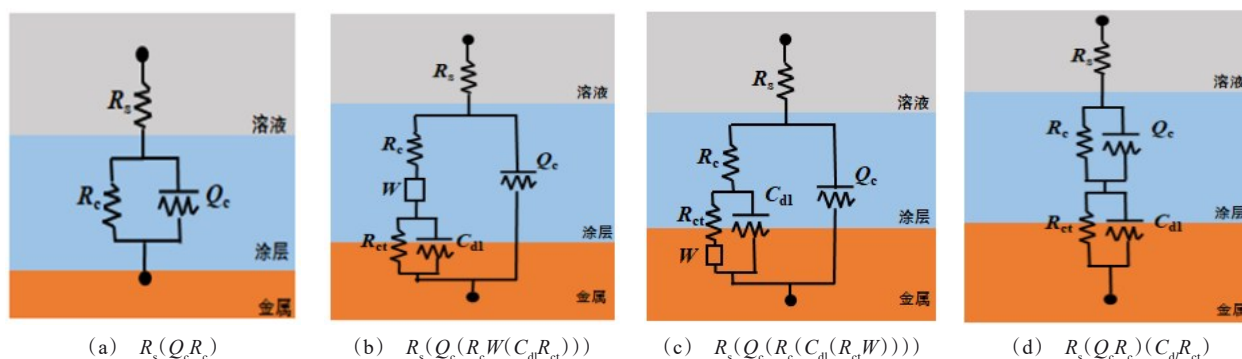


图3 不同等效电路的物理模型

Fig.3 Physical models of different equivalent circuits

表1 富锌涂层在3 wt.%NaCl溶液中的电化学阻抗拟合结果

Tab.1 Fitted parameters of EIS curves of zinc-rich coating in 3 wt.% NaCl solution

参数 时间	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Error (10^{-3})
10 min	1.63	2.92×10^{-10}	0.96	4.48×10^8	—	—	—	1.09
30 min	4.99	3.15×10^{-10}	0.96	2.12×10^8	—	—	—	2.98
50 min	2.53	5.16×10^{-10}	0.91	1.07×10^8	—	—	—	7.32
70 min	1.53	2.69×10^{-10}	0.98	5.45×10^8	—	—	—	0.70
180 min	6.60	5.49×10^{-10}	0.94	2.92×10^8	—	—	—	8.02
7 h	1.65	1.68×10^{-7}	0.13	3.74×10^6	6.03×10^{-5}	4.23×10^{-10}	1.78×10^6	1.79
20 h	1.39	1.42×10^{-7}	0.15	2.87×10^5	2.28×10^{-5}	4.31×10^{-10}	2.71×10^6	3.06
33 h	4.20	1.26×10^{-9}	0.44	4.05×10^3	2.13×10^{-5}	3.31×10^{-8}	2.66×10^4	5.31
47 h	1.09	8.37×10^{-9}	0.77	1.43×10^4	2.05×10^{-5}	6.61×10^{-8}	3.86×10^4	0.98
68 h	1.56	6.18×10^{-9}	0.81	1.42×10^4	1.63×10^{-5}	7.76×10^{-8}	2.44×10^4	3.44
119 h	4.30	2.64×10^{-9}	0.89	2.42×10^4	2.70×10^{-5}	8.82×10^{-8}	1.45×10^4	6.70
295 h	1.07	2.40×10^{-8}	0.74	2.53×10^4	7.76×10^{-5}	2.20×10^{-7}	3.10×10^3	7.09

随着浸泡实验达到第二阶段(7~24 h),此时Nyquist图形状没有发生变化,但实部阻抗和虚部阻抗均大幅度减小, $\log f$ - $\log |Z|$ 曲线平行下移,同时 $\log f$ - φ 曲线重合,但是相位角峰值频率范围减小,说明在该阶段,涂层中的活化锌颗粒基本已经反应完全,腐蚀产物在涂层中团聚,引起涂层内部应力集中^[12],导致涂层性能进一步劣化。

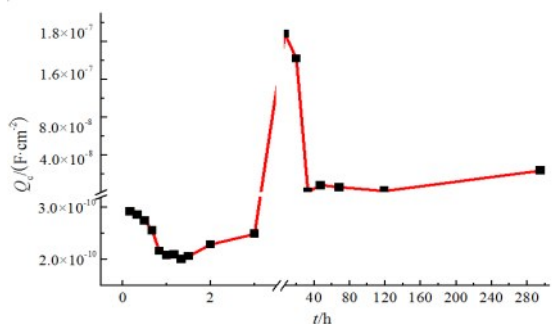
在不同的浸泡时间条件下, Nyquist图形状保持不变,扩散阻抗特征曲线倾斜角度保持不变,而容抗弧半径逐渐减小,说明在27~295 h阶段整个涂层体系内发生的反应过程没有变化。在 $\log f$ - φ 曲线中,相位角的两个峰值分别出现在最高频(10^5 Hz)和最低频(10^2 Hz),同时 $\log f$ - $\log |Z|$ 曲线中低频(10^2 Hz)物质扩散电阻持续减小($4.14 \times 10^5 \Omega \rightarrow 7.10 \times 10^4 \Omega$, 33 h \rightarrow 295 h),表示富锌涂层性能的持续劣化。

当溶液到达界面上时,涂层特征进入到第三阶段(33~295 h)。在该阶段主要以界面上的电化学反应过程为主,此时涂层电容增大,而双电层电容降低。这是因为大量腐蚀性介质进入到涂层内部,锌的腐蚀产物扩散堵塞溶液扩散通道,使得涂层电阻反而增大($R_c = 4.05 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 2.53 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$);在涂层/金属界面上,由于锌的电负性低于铁,因此形成了锌为阳极、铁为阴极的腐蚀原电池,腐蚀性介质进入界面增加了电通性,界面电场强度增大,双电层电容增大($C_{dl} = 3.31 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2 \rightarrow 2.20 \times 10^{-7} \text{ F/cm}^2$),而电荷转移电阻减小($R_{ct} = 2.66 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 3.10 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$)^[13]。

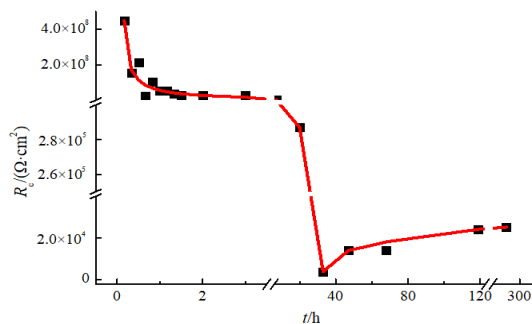
2.2 交流干扰电压7 V

施加不同的交流干扰电位,测试富锌涂层在近中性环境中不同浸泡时间条件下的电化学阻抗特

征。在测试过程中发现,交流干扰电压大小会影响涂层中锌的反应速率以及界面上的电化学反应过程,而对涂层本身没有影响。因此本文以交流干扰电压 7 V 为例,分析交流干扰对富锌涂层电化学阻抗特征变化的影响。



(a) 涂层电容



(b) 涂层电阻

图 4 涂层电容和涂层电阻随浸泡时间的变化规律

Fig.4 The variation of coating capacitance and resistance with immersion time

图 5 为交流干扰电压为 7 V 时富锌涂层在 3 wt.% NaCl 溶液中的电化学阻抗曲线。在浸泡实验初期 (30 min), Nyquist 图表现为单一容抗弧, Bode 图只存在一个时间常数, 因此选择等效电路为 $R_s(Q_c R_c)$ 。当无交流干扰时, 涂层中大量腐蚀产物的形成引起扩散阻抗特征, 而在交流电压的作用下, Nyquist 图出现明显的双容抗弧特征 (1~202 h), 而不是扩散特征, 这表示此时腐蚀性介质已经到达涂层/金属界面, 腐蚀原电池已经形成, Nyquist 图为双容抗特征, 因此选择等效电路为 $R_s(Q_c R_c)(C_d R_{ct})$, 如图 3(d) 所示。等效电路拟合结果如表 2 所示。

与无交流干扰时的电化学阻抗特征相比, 在浸泡实验 30 min 时, 在交流干扰 7 V 的条件下, Nyquist

图虚部阻抗和实部阻抗分别增大了约 10 倍, 拟合得到涂层电阻分别为 $2.12 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (无干扰) 和 $3.17 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (7 V)。因此在扩散初期, 交流电抑制了锌颗粒的活化过程, 加速了溶液到达界面的进程。

当溶液到达涂层/金属界面时, 形成 Zn-Fe 腐蚀原电池, 在浸泡时间为 1 h 时, 其高频电荷转移特征在 Nyquist 图中不明显, 随着浸泡时间的推移, 电荷转移过程频率范围增大, 容抗特征明显。这与 Zn/Fe 的活性面积比变化有关^[14]。当溶液到达涂层/金属界面上, 能够很快地润湿金属 (铁) 表面, 在初始阶段, 只有界面上的锌颗粒与铁基体形成腐蚀原电池, 此时 Zn/Fe 活性面积比较小, 电化学反应强度相对较弱; 在随后的浸泡时间里, 涂层内部的锌颗粒逐渐被活化, 锌颗粒之间形成有效的电连接, Zn/Fe 面积比增大, 反应过程增强, 高频容抗特征明显, 表现为实部阻抗和虚部阻抗均迅速减小。

与 1 h 和 32 h 的容抗特征相比, 74 h 的高频容抗弧更加明显, 同时在 Bode 图中, 浸泡 74 h 与 202 h 的 $\log f - \log |Z|$ 曲线和 $\log f - \phi$ 曲线基本重合。但是需要注意的是, 即使在浸泡时间为 202 h 时, 电化学阻抗仍然表现为双容抗弧。在浸泡实验后期, 涂层中锌颗粒逐渐被消耗, 形成的腐蚀产物包裹在锌粉表面, 阻断了活化锌颗粒之间的电连接, 导致 Zn/Fe 活性面积比逐渐减小, 最终金属基体 (Fe) 失去阴极保护作用。

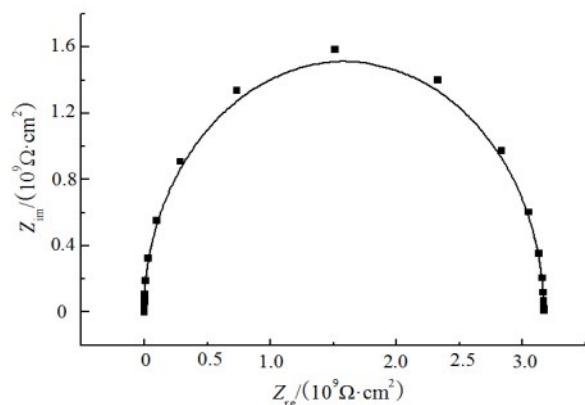
图 6 为浸泡 1~120 h 内相关电化学阻抗拟合参数的变化规律, 分为三个阶段。

(1) 第一阶段: 1~3 h。溶液到达涂层/金属界面, 形成 Zn-Fe 腐蚀原电池, 腐蚀反应速率较小, 涂层体系仍然表现为较好的物理屏蔽特征, 因此其电容值和电阻值较小 (平均值: $Q_c = 6.3 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$, $R_c = 1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 双电层电容和电荷转移电阻较大 (平均值: $C_d = 7.8 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$, $R_{ct} = 2.4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。

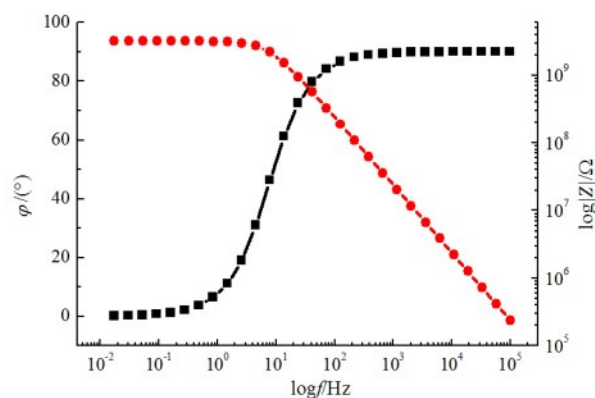
(2) 第二阶段: 3~32 h。随着大量溶液进入到涂层内, 众多锌颗粒被活化, 逐渐形成电连接, Zn/Fe 活化面积比增大, 导致电化学反应过程加快, 界面上的双电层逐渐形成, 因此双电层电容不断增大 ($C_d = 6.00 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2 \rightarrow 7.86 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$), 而由于形成的 Zn-Fe 原电池, 电荷的定向移动增强, 因此界面上的电荷转移电阻减小 ($R_{ct} = 1.08 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow$

$9.00 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$);同时产生的大量锌腐蚀产物向涂层中扩散,填充微孔扩散通道,导致涂层电容

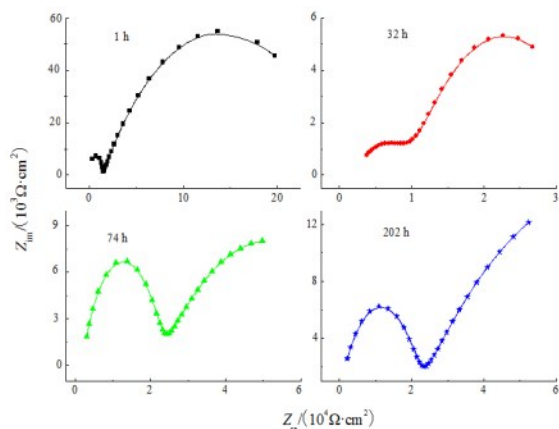
($Q_c = 1.14 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2 \rightarrow 9.87 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$)和涂层电阻增大($R_c = 1.76 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 4.46 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。



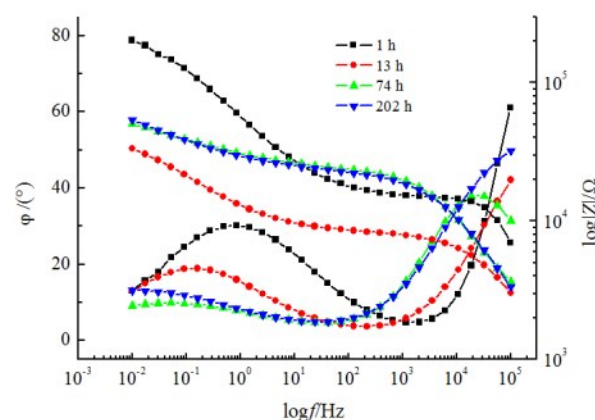
(a) Nyquist图(30 min)



(b) Bode图(30 min)



(c) Nyquist图(1 ~ 202 h)



(d) Bode图(1 ~ 202 h)

图5 富锌涂层在NaCl溶液中电化学阻抗测试曲线

Fig.5 EIS curves of zinc-rich coating in 3 wt.% NaCl solution

表2 交流干扰电压7 V条件下富锌涂层在3 wt.% NaCl溶液中电化学阻抗拟合结果

Tab.2 Fitted results of EIS of zinc-rich coating in 3 wt.% NaCl solution under AC = 7 V

时间 参数	0.5 h	1 h	32 h	74 h	202 h
$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	9.58	1.06	1.93	1.88	1.30
$Q_c / (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	6.67×10^{-12}	2.03×10^{-10}	9.87×10^{-5}	4.90×10^{-5}	5.64×10^{-5}
n	1.00	1.00	0.51	0.35	0.35
$R_c / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	3.17×10^9	1.43×10^4	4.46×10^4	2.78×10^4	1.03×10^5
$C_{dl} / (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	—	7.39×10^{-6}	7.86×10^{-8}	3.05×10^{-8}	5.31×10^{-8}
$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	2.53×10^5	9.00×10^3	3.04×10^4	2.17×10^4
Error(10^{-3})	0.27	6.05	2.19	4.23	5.31

(3)第三阶段:32~118 h。当涂层内的活化锌颗粒发生反应,形成的腐蚀产物包裹在活化锌颗粒表面,隔绝了锌颗粒之间的电连接,此时Zn/Fe活化面积比降低,锌颗粒逐渐失去阴极保护作用,大量锌腐蚀产物扩散进入到涂层内部,破坏了涂层原有的物理结构,因此导致涂层电容和涂层电阻均有所减小($Q_c = 9.87 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2 \rightarrow 4.50 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$, $R_c = 4.46 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2 \rightarrow 2.62 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。在该阶段界面上的电化学反应过程分为两个过程:当涂层内的锌颗粒被完全消耗,界面上存有的溶液与金属基体发生反应,此时 $\log f-\phi$ 曲线存在高频峰值(32 h);当界面上溶液逐渐消耗殆尽,由于锌腐蚀产物形成的物理屏蔽作用,溶液无法及时到达界面,此时容抗特征

以物质扩散过程为主;但是在长时间的浸泡条件下,当达到 202 h 时,锌的腐蚀产物扩散逐渐析出,物理屏蔽效应被破坏,溶液到达界面,发生电化学反应。

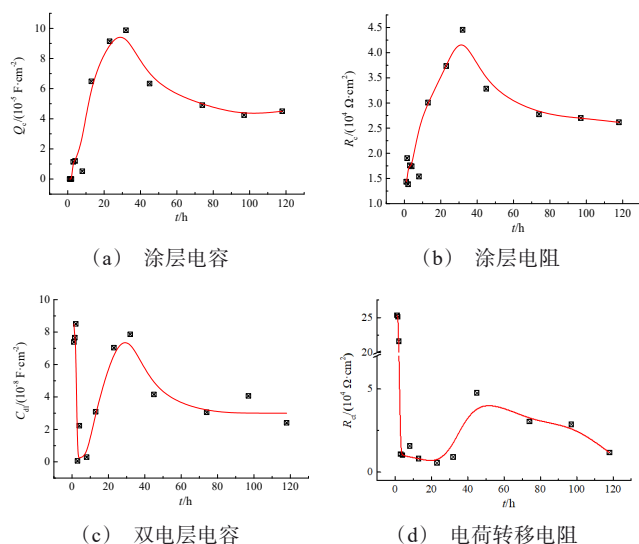


图 6 相关拟合参数随浸泡时间的变化规律

Fig.6 Changes of related fitted parameters with immersion time

3 失效过程分析

文献[15-16]指出,富锌涂层的防护作用效果主要包含两个过程:由于富锌涂层具有较大的孔隙率,在浸泡初期腐蚀性界面可以迅速到达涂层/金属界面,此时形成锌为阳极、铁为阴极的阴极保护系统;随后由于锌粉逐渐减少、而锌的腐蚀产物逐渐增加,此时锌的腐蚀产物堵塞扩散通道,减缓金属基体的腐蚀^[17-19]。

但是上述结论与本节的研究结果不吻合。在本文中认为,在无交流干扰的条件下,富锌涂层的防护效果依次体现在三个方面:①涂层本身的物理屏蔽作用^[20];②涂层中分布的锌粉的电化学过程和腐蚀产物的堵塞;③界面上的锌颗粒作为牺牲阳极提供的电化学保护作用^[21-22]。而交流电能够抑制涂层中锌颗粒的活化过程,导致溶液能够更快地到达涂层/金属界面上,形成 Zn-Fe 阴极保护;当涂层内部的锌颗粒被大量活化、发生腐蚀时,阴极保护作用由强变弱,腐蚀产物阻塞扩散通道,增强了涂层的物理屏蔽作用。

低频(10^{-2} Hz)模阻表示物质扩散过程,能够反

映涂层对腐蚀性介质扩散的防护能力。因此分别选择近中性环境中浸泡时间为 30 min 和 50 h 时的低频模阻,分别表示浸泡初期涂层物理屏蔽过程和浸泡中期阴极保护过程,分析交流干扰电压对涂层性质的影响,如图 7 所示。

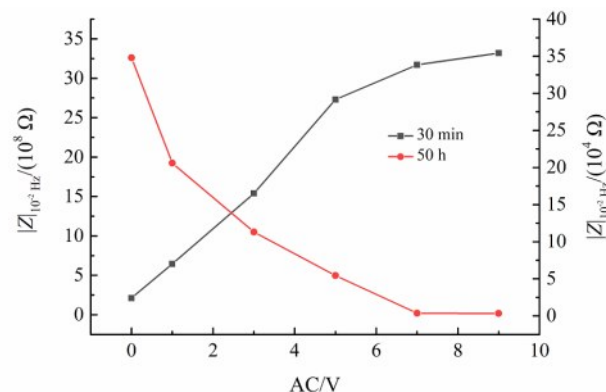


图 7 浸泡时间为 30 min 和 50 h 时涂层低频(10^{-2} Hz)模阻随交流干扰电压的变化规律

Fig.7 Changes of coating resistance (10^{-2} Hz) with AC interference voltage at immersion time of 30 min and 50 h

比较无交流干扰和交流电压为 7 V 时的 30 min 涂层电阻可以看出,存在交流干扰时的涂层电阻远远大于无交流干扰下的涂层电阻;相似地,随着交流电压的增大,涂层低频阻抗模型先逐渐增大后基本保持不变($2.12 \times 10^8 \Omega \rightarrow 2.73 \times 10^9 \Omega \rightarrow 3.32 \times 10^9 \Omega$),这说明交流干扰能够抑制涂层中锌颗粒的活化过程,即抑制 $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnCl}_2$ 的转变过程,保证涂层内部的有序性,因此交流电位越大(0~9 V),在浸泡初期(30 min)涂层的物理屏蔽性能越好。与此相反,当涂层内的锌颗粒大量被活化形成电连接,此时交流干扰能够促进活化锌粉的电化学反应过程:交流电位越大,其开路电位越负;因此随着交流电位的增大,活化锌粉反应速率加快,极大地促进了涂层中腐蚀性介质的消耗,促进了溶液的扩散过程,低频模阻减小($3.48 \times 10^5 \Omega \rightarrow 3.00 \times 10^3 \Omega$),物理屏蔽性能减弱。因此,与环氧涂层相比,富锌涂层具有阴极保护和腐蚀产物堵塞扩散通道的优势,但是在交流干扰的作用下,富锌涂层的劣化速率远远大于普通环氧涂层。通过测试锌在 3 wt.% NaCl 溶液中的开路电位发现,无交流干扰条件下为 -0.89 V,交流电位 7 V 时为 -1.13 V,这说明在交流干扰条件下 Zn-Fe 电池具有更大的电位差,即驱动力,因此锌粉的反应

速率更快,能够极大地降低富锌涂层的使用寿命。

4 结论

本文通过电化学方法分析了近中性条件下环氧涂层的电化学行为,并考虑了交流电作用对锌颗粒反应过程的影响。主要得到以下结论:

(1)与环氧涂层相比,在近中性溶液中锌颗粒在涂层腐蚀防护依次体现在涂层中锌颗粒的电化学反应过程、涂层中腐蚀产物的阻挡过程和界面阴极保护过程3个方面。

(2)在交流电的作用下,锌颗粒的活化过程被抑制,但是活化锌颗粒的反应过程被促进,因此在交流电作用下,富锌涂层更容易失去其防护作用。

参考文献

- [1] 王池嘉. 防腐涂层填料的功能化改性及性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [2] 梁正彦, 陈玲, 赵振涌, 等. 球状锌粉对无机富锌漆阴极保护性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(9): 9-13+26.
- [3] 赵书彦, 童鑫红, 刘福春, 等. 环氧富锌涂层防腐性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(6): 563-570.
- [4] Schaefer K, Miszczyk A. Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc [J]. Corrosion Science, 2013, 66(1): 380-391.
- [5] Shreepathi S, Bajaj P, Mallik B P. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(18): 5129-5134.
- [6] Park S M, Shon M Y. Effects of multi-walled carbon nano tubes on corrosion protection of zinc rich epoxy resin coating [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 1258-1264.
- [7] 曹祥康. 石墨烯纳米片/环氧富锌复合涂层防腐性能及机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
- [8] 张伟. 干湿交替环境中有机涂层失效过程的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [9] 孙源. 2024-t6 铝合金表面镍/氧化石墨烯涂层的腐蚀和磨损性能研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2019.
- [10] Liu B, Fang Z G, Wang H B, et al. Effect of cross linking degree and adhesion force on the anti-corrosion performance of epoxy coatings under simulated deep sea environment[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76: 1814-1818.
- [11] Gergely A, Pfeifer E, Bertóti I, et al. Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole[J]. Corrosion Science, 2011, 53(11): 3486-3499.
- [12] Jeon H, Park J, Shon M. Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19: 849-853.
- [13] Zhu C, Xie R, Xue J, et al. Studies of the impedance models and water transport behaviors of cathodically polarized coating[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(16): 5828-5835.
- [14] Abreu C M, Izquierdo M, Keddah M, et al. Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3 % NaCl solution[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(15): 2405-2415.
- [15] 徐龙. 钢基材表面冷涂锌涂层的防腐性能及机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [16] 姜洁, 许甜, 刘婧, 等. 交流干扰下碱性环境中富锌环氧涂层失效机制研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(7): 99-106.
- [17] Hammer P, Dos Santos F C, Cerrutti B M, et al. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 63: 266-274.
- [18] Liu L, Cui Y, Li Y, et al. Failure behavior of nano-SiO₂ fillers epoxy coating under hydrostatic pressure[J]. Electrochimica Acta, 2012, 62: 42-50.
- [19] Lin K F, Yeh R J. Moisture absorption behavior of rubber-modified epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86: 3718-3724.
- [20] Hayward D, Hollins E, Johncock P, et al. The cure and diffusion of water in halogen containing epoxy/amine thermosets[J]. Polymer, 1997, 38(5): 1151-1168.
- [21] Lin Y C, Chen X. Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system[J]. Polymer, 2005, 46: 11994-12003.
- [22] McConnell B K, Pethrick R A. Dielectric studies of water absorption and desorption in epoxy resins: Influence of cure process on behavior[J]. Polymer International, 2008, 57(5): 689-699.