

检测与评价

用电化学阻抗谱(EIS)最大相角频率 ($f_{\theta_{\max}}$)法快速评价风电涂料

颜小东¹, 高敬民³, 王云普¹, 盛永宁², 刘志云², 李 丽²

(1.生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,西北师范大学高分子研究所,兰州 730070;2.西北永新集团化工股份有限公司,兰州 730000;3.浙江大学化学工程联合国家重点实验室,浙江大学材料与化学工程学院,杭州 310027)

摘 要:应用电化学阻抗谱 Bode 图,求出最大相位角处频率 $f_{\theta_{\max}}$,应用 $f_{\theta_{\max}}$ 与涂层电阻 R_c 的线性关系,现场快速评价有机涂层性能。用该法对几种风电涂料进行了评估,对聚氨酯类风电涂料的防腐机理进行了讨论。分析表明,本法既可作为快速定性比较评价涂层性能的方法,也可作为涂料生产企业质量控制的一种快速有效的方法。

关键词: 电化学阻抗谱;风电涂料;加速老化试验;有机涂层;等效电路

中图分类号:TQ630.72 文献标识码:A 文章编号:1007-9548(2010)06-0030-04

Rapid Test Method of Evaluating the Wind Power Coatings by Using the Frequency at the Maximum Phase Angle of EIS

YAN Xiao-dong, GAO Jing-min, WANG Yun-pu, SHENG Yong-ning, LIU Zhi-yun, LI Li

Abstract: The property of the organic coatings were evaluated by using the linear relationship between the coating resistance and the frequency which was get from the Bode figure of EIS at the maximum phase angle. And several wind power coatings were assessed by this method. The result shows that the method can be used as evaluating the coating performance rapidly and qualitatively, furthermore, it is an effective method of quality control of the coatings production enterprises.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy, wind power coating, accelerated aging test, organic coating, equivalent circuit

1 引言

有机涂层作为最有效而经济的防护手段之一,广泛用于金属构件的腐蚀防护中,作为隔绝外部环境与基体的屏障,从而达到控制基体的腐蚀、提高构件使用寿命的目的。然而暴露于外部环境中的高分子涂层,由于自然环境中的阳光、氧、水分、温度变化、盐雾侵蚀、沙石冲击、污染物等环境因素的共同作用使得涂层老化,降低了其防护屏障性。其中阳光(特别是紫外线)、水、氧是引起高分子材料老化降解的重要因素^[1]。

传统的浸泡试验及加速老化试验只能从外观上对其进行评价,而且这种评价往往带有主观性。由于风电塔机所处的环境恶劣,且塔机高达 30 m 以上,维护非常困难,所以要求一次涂装即要达到 20 年以上的使用

寿命。如此优异的性能,用传统的加速老化试验法,需 3 个月以上甚至 1 年的时间才能得到相关结果。耗能、耗时、费力、客观性不强,应用极为不便。电化学交流阻抗谱法(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)是一种有效的、被证明过的、而且无损害的技术,可以提供发生在腐蚀金属表面上相关过程的数据。

EIS 法是向被测体系(介质/涂膜/金属)加一小振幅正弦交变信号进行扰动,测定系统的阻抗谱或导纳谱,利用等效电路模型分析以获得系统内部的电化学信息。EIS 法能在不同频率范围内分别得到溶液电阻、涂层电阻、涂层电容、界面反应电阻、界面双电层电容等与涂层性能及涂层破坏过程有关的信息,能够实时反映涂膜性能的变化。EIS 法所施加的交变信号很微弱,对被测体系的扰动小,可无损研究涂层,快速得到

试验结果,信息量相对丰富,能从多个角度提供界面状态与过程的信息^[2]。由于EIS法在技术上的优越性,现已成为研究有机涂层防腐机理与性能的一种最主要的电化学方法。在美国,用EIS方法评价涂层性能已有ASTM标准^[3],其它国家也制定了相关的EIS标准^[4-5]。

一般来说,低频处对应的电阻是反应电阻(R_c),它的大小反映了涂层抗腐蚀能力的大小,反应阻抗值越大,涂层的抗腐蚀性就越强。高频处则对应溶液电阻,反映了体系的导电能力。

在有机涂层的性能研究和评价过程中,人们广泛接受下列评价标准:有机涂层附着力丧失及涂层失效程度可用涂层电容 C_c 值的迅速增加和涂层电阻 R_c 值的急剧降低为指标进行衡量。有人认为当体系中涂层表面电阻保持在 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时,金属有机涂层体系具有很好的防腐蚀性能,涂层表面电阻低于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 则表明体系的防腐蚀能力已下降,当涂层表面电阻降低到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时说明涂层对水等粒子的阻挡能力已经很低,在涂层/金属界面有可能发生电化学腐蚀反应。由此,一般认为涂层表面电阻大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明涂层没有失效,有较好的抗腐蚀能力^[6]。

2 理论基础

有机涂层腐蚀防护作用主要在于对腐蚀性物质的阻挡屏蔽作用以及腐蚀抑制作用。它的腐蚀防护特性主要取决于:①涂层的介电特性;②涂层与基体的黏结作用;③水和氧气在涂层中的吸收;④离子在涂层中的扩散;⑤颜料、填料的作用;⑥金属基体的表面特性及表面预处理;⑦水和氧气渗入后金属/涂层界面间的电化学反应。有机涂层通常被认为是一种隔绝层,通过阻止或延缓水溶液渗入到金属基底与涂层的界面来达到保护金属基底免受腐蚀的目的。由于腐蚀反应多发生在水溶液中,因此研究水吸收和离子在涂层中的渗透是有实际意义的,它决定了有机涂层的腐蚀稳定性,而扩散是水和离子在有机涂层中渗透的最主要过程。水溶液总能通过因有机溶剂挥发而在涂层表面留下的微孔隙缝及涂层本身的缺陷向涂层内渗透,但只要水分没有到达涂层基底界面,那么涂层仍是一个隔绝层,起到隔离水分与基底接触的作用^[2]。

当水分子通过扩散渗入涂层抵达基体表面时,金属便发生腐蚀。而且,随着腐蚀的进行,涂层与基体间的结合力下降,可能导致涂层脱落,从而使涂层丧失保护能力。因此,涂层的防护性能很大程度上取决于其对侵蚀性粒子渗透的阻挡能力。所以,本文对浸泡初期盐溶液未渗透到基体表面这一阶段进行分析。

2.1 等效电路

在浸泡初期,随着电解质溶液向有机涂层渗透,涂

层电容 C_c 随着浸泡时间的增加而增大,涂层电阻 R_c 则随着浸泡时间的增加而减小。在Bode图中,表现为 $\log|Z|$ 对 $\log f$ 的曲线朝低频方向移动,相位角曲线下降。涂层电容与涂层电阻二者是并联关系。

Isao Sekine等人研究了最大相位角对应的频率($f_{\theta_{\max}}$),根据它与涂层电阻的关系来评价涂层的防护性能。浸泡初期涂层的等效电路见图1。 R_s 为溶液电阻, C_c 为涂层电容, R_c 为涂层电阻。

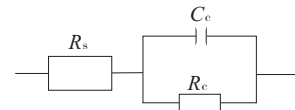


图1 等效电路

2.2 用 $f_{\theta_{\max}}$ 评价涂层

在Bode图中找出最大相位角对应的频率 $f_{\theta_{\max}}$,试验表明,任何树脂,有无填料及何种填料,其Bode图中的 $f_{\theta_{\max}}$ 和 R_c 总成直线关系,即使考虑真实体系的弥散效应,对 θ_{\max} 和 $f_{\theta_{\max}}$ 进行修正,其结果仍然很好地符合

$$\log(f_{\theta_{\max}}) = -\log 2\pi - 0.5\log(R_s C_c^2) - 0.5\log R_c \quad (1)$$

这说明 $f_{\theta_{\max}}$ 可以作为评价涂层性能的指标。N. Kouloumbi等人也用上述方法研究了不同的涂层,发现刚开始浸泡时各涂层的 $f_{\theta_{\max}}$ 和 R_c 几乎相同,但随着浸泡时间的延长产生差异,防护性能好的涂层保持较高的 $f_{\theta_{\max}}$ 和 R_c 。

由于涂层属于高阻抗体系,测量频率低时就不精确,而 R_c 要求在低频端进行测量,而且浸泡时间很长,所以直接测量 R_c 既不精确又很费时,但利用 $f_{\theta_{\max}}$ 和 R_c 的线性关系,就可以很容易地从Bode图中测出 $f_{\theta_{\max}}$,从而求出 R_c 的值。这是一种方便、快捷、准确地评估涂层防护性能的方法^[7]。

式(1)中, R_s 为一定值。

根据图1等效电路,可以给出此时涂层体系的总阻抗值(Z),如式(2):

$$Z = R_s + \frac{R_c}{1 + j\omega C_c R_c} = R_s + \frac{R_c}{1 + \omega^2 C_c^2 R_c^2} - \frac{j\omega C_c R_c^2}{1 + \omega^2 C_c^2 R_c^2} \quad (2)$$

式中 ω 为相位角($\omega = 2\pi f$, f 为频率), $j = \sqrt{-1}$ 。由式(2)可推导出阻抗虚部的负值为:

$$-Z'' = \frac{j\omega R_c^2 C_c}{1 + (\omega R_c C_c)^2} \quad (3)$$

当测试频率足够高时,方程式可简化为:

$$C_c = \frac{R_c}{2\pi f Z''} \quad (4)$$

通常依据某个固定高频率下的阻抗虚部值,用式

(C)1994-2010 China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(4)来计算涂层的电容值^[2]。

3 试验

3.1 试样的制备

先将 A3 钢加工成 50 mm × 25 mm × 2 mm 的片状试样,然后用 120# 砂纸打磨至露出金属光泽表面,将铜线焊接在碳钢片一角上,随后依次用乙醇和丙酮清洗打磨过的表面,干燥后涂膜,涂膜厚度为 40~50 μm。在腐蚀试验前用石蜡与松香(1:1)封固涂层试片四周及背面。将固化好的试样在室温下浸泡于 3.5%的 NaCl 溶液中进行腐蚀试验。

1# 钢片涂覆含氟硅氧烷改性聚氨酯树脂基风电涂料,2# 钢片涂覆硅氧烷改性聚氨酯风电涂料,3# 钢片涂覆普通聚氨酯基风电涂料。

3.2 EIS 测试

EIS 试验采用常州同惠电子有限公司的 TH2818-Automatic Component Analyzer 型自动元件分析仪。

以涂有涂层的钢片为工作电极,以铂丝电极为对电极,在 20~300 000 Hz 频率范围内扫描测得阻抗(|Z|)相位角(θ_r),采样点数 200。

A3 钢为碳素结构钢,标准号 GB/T 700 统一数字代号牌号 Q235A。碳含量 0.14%~0.22%,属于低碳钢。

4 结果与讨论

聚氨酯涂层中,除了含有大量的氨基甲酸酯键外,还有脲键、酯键、醚键、酰胺键等。从图 2~5 中可以发现,酰胺键因其强极性,在成膜过程中为了达到具有较低的表面张力,所以极性基团向空气界面伸展,而强烈憎水的长碳链烷基基团则向低表面张力的基材表面伸展,形成一层像蜡一样的保护层,这样的结构有效地避免了水的透过,所以水只能和酰胺键中的极性氧原子、氮原子形成氢键,在很有限的情况下将表面溶胀,但是并不能从涂层中透过。所以聚氨酯涂层较其它种类涂层防水、防腐效果好。这也是风电涂料首选聚氨酯类涂料的原因。优良的防腐蚀涂层可以阻止或抑制水、氧和离子透过涂层,使腐蚀介质与金属隔离,由于没有水和氧气在金属表面,电极化过程和去极化过程难以进行;而且当有少量水和氧渗透到基材表面时,电绝缘性良好的涂层可以抑制溶液中阳极金属离子的溶出和阴极的放电现象。

据文献记载,有机涂层的饱和吸水体积率可达 6%。聚氨酯类涂层吸水率更小,所以盐溶液渗透后,体积基本不会有变化。

由图 6 可以看出,浸泡 2 d 和 4 d 时,相位角在很宽的范围内接近 90°,说明此时的有机涂层相当于一个电阻值很大而电容值很小的隔绝层。随着电解质溶液向有机涂层的渗透,涂层电容随浸泡时间的延长而

增大,涂层电阻则随浸泡时间的延长而减小。在 Bode 图中,表现为相位角曲线下降。涂层电容与涂层电阻两者是并联关系,故由两者组成的复合元件的阻抗主要显示阻抗小的那个元件的阻抗特征。当电容值很小而电阻值很大时,涂层相当于一个纯电容,而当电容值增大而电阻值减小时,涂层电阻的贡献就不能忽略了。相位角曲线的下降,说明了涂层电容值的增大及涂层电阻值的下降。引起这种变化趋势的原因是电解质溶液的渗入。与组成有机涂层的那些物质及涂层中的空穴相比,电解质溶液具有较小的电阻值及较大的介电常数,它的渗入会改变涂层电阻与涂层电容。图中只出现一个时间特征,说明涂层具有很好的阻隔特性,盐溶液未渗透至基材表面,此渗透过程,没有鼓泡的发生,其等效电路同图 1。

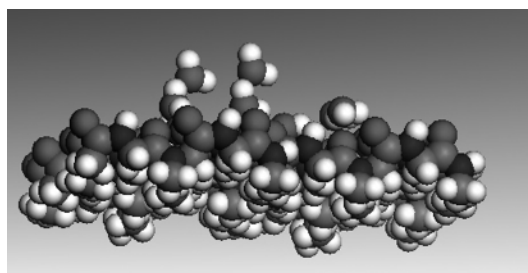


图2 聚氨酯类涂层防腐机理

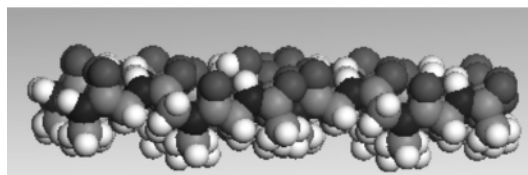


图3 刚接触水未渗透的涂层

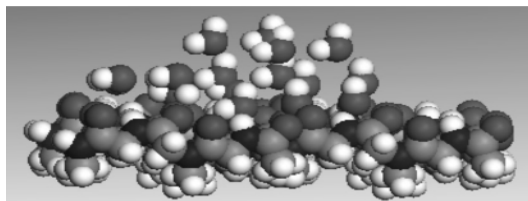


图4 接触水之后开始渗透的涂层

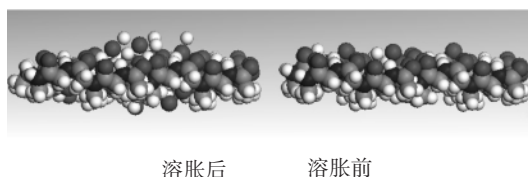


图5 涂层被水溶胀前后体积膨胀的比较

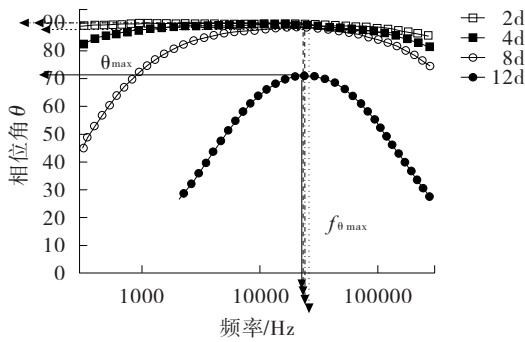


图6 1# 钢片浸泡不同天数的Bode图

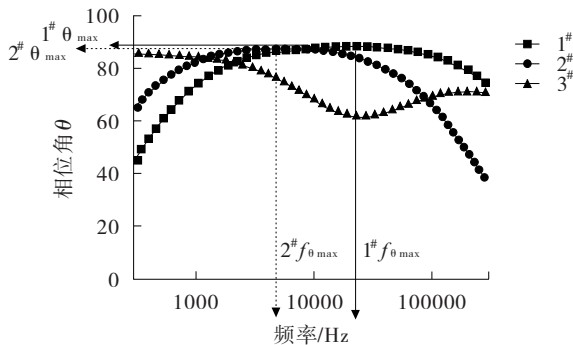


图7 1#、2#、3#钢片同时浸泡8 d后的Bode图

图7中,1#、2#曲线只出现一个时间常数特征,其等效电路同图1。3#曲线呈现2个时间常数特征,与高频端对应的时间常数来自于涂层电容 C_c 及涂层表面微孔电阻 R_{po} 的贡献,与低频端对应的时间常数来自于界面气泡部分的双电层电容 C_{d1} 及基底金属腐蚀反应的极化电阻 R_p 的贡献。此时期的EIS等效电路可由图8与图9来描述,图中 R_s 为溶液电阻, C_c 和 R_c 分别为涂层电容和涂层电阻, C_{d1} 为界面双电层电容, R_{po} 为微孔电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻。图8中电解质溶液均匀渗透涂层体系且界面的腐蚀电池均匀分布。图9中,电解质溶液通过涂层表面微孔渗入涂层并到达基材表面。

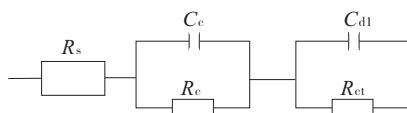


图8 等效电路

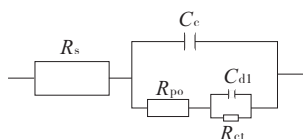


图9 等效电路

由于3#涂层盐溶液已经渗透至基材表面,并出现鼓泡,说明涂层已经破坏,失去了对基材的屏障作用,3#涂层阻隔防腐效果低于1#与2#。1#与2#只出现一

个时间常数特征,符合图1电路图及原理假定。图中1# $f_{\theta_{max}}$ 大于2# $f_{\theta_{max}}$,由此可知,1#涂层的屏蔽、防渗透能力大于2#涂层。所以,可以在浸泡8 d后,快速对3种涂层做出评定,1# > 2# > 3#。由上述结果评定,经硅氧烷与含氟硅氧烷改性的聚氨酯防腐效果要远好于普通聚氨酯涂层,由于含氟硅氧烷中含氟基团的引入,赋予了涂层良好的疏水效果,使得其防腐效果较硅氧烷性能更好。此法对定性比较涂层性能便捷准确,在配方设计中应用极好。

除了定性比较,还可通过标样,浸泡一定时间(除了用3.5%氯化钠溶液浸泡,还可采用加温、紫外线照射老化等加速破坏办法)后得出其 $f_{\theta_{max}}$,并以其为标准,对其它涂层进行评价或以其作标准进行涂料企业的质量控制。

5 结语

介绍了利用涂层浸泡初期电路模型,在涂层浸泡初期电化学阻抗谱Bode图中,测得最大相位角处频率 $f_{\theta_{max}}$,根据 $f_{\theta_{max}}$ 与涂层电阻 R_c 的线性关系,无需精确分析EIS数据,即可便捷、定性、准确地评价涂层性能。还可根据公式,对涂层电阻 R_c 进行计算。可以通过选择标样,在一定条件浸泡时间下,取得其 $f_{\theta_{max}}$ 值,并以其值为基准,对企业产品进行质量控制,这一点对高性能的风电涂料极为有益。

通过计算机量化计算,建立MS模型模拟了聚氨酯类涂层腐蚀过程,首次提出了聚氨酯膜的阻隔机理,并用EIS法进行了研究,结果表明,经含氟硅氧烷及硅氧烷改性过的聚氨酯涂层防腐性能远优于普通聚氨酯涂层。

参考文献:

- [1] 程学群,尉丹,杨丽霞,等.评价有机涂层耐蚀性能的方法初探[J]. 腐蚀与防护,2004(1):11-14.
- [2] 曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社.
- [3] Mansfeld F, M kendig. Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media[J]. Electrochem soc, 1985, 132(2):290-296.
- [4] BS EN ISO 16773-1-2007. 涂料和清漆 高阻抗涂层试样的电化学阻抗频谱(EIS) 术语和定义.
- [5] BS EN ISO 16773-2-2007. 涂料和清漆 高阻抗涂层试样的电化学阻抗频谱(EIS) 数据收集.
- [6] 张金涛,胡吉明,张鉴清.有机涂层的现代研究方法[J].材料科学与工程学报,2003(5):144-149.
- [7] 吴丽蓉,胡学文,许崇武.用EIS快速评估有机涂层防护性能的方法[J]. 腐蚀科学与防护技术,2000(3):60-62.

收稿日期:2009-11-26