

研究报告

离子选择性酚醛涂层对碳钢防腐性能的研究*

厦门大学化学系 (361005) 王周成 张瀛洲 周绍民

中国科学院福建物质结构研究所 (361012) 辜志俊 苏方腾

摘 要 研究了涂有不同离子选择性酚醛层的碳钢试样在 3% NaCl 溶液中的电化学交流阻抗谱,用不同的等效电路解析了不同涂层体系的频谱行为,讨论了不同离子选择性涂层对碳钢的防腐性能,分析了各自的耐蚀机理。结果表明,双极性和阳离子选择性酚醛涂层对碳钢的防腐性能比酚醛清漆好,而阴离子选择性酚醛涂层比酚醛清漆差。

主题词 涂层; 离子选择性涂层 碳钢 电化学阻抗谱 防腐性能

1 前 言

70年代末, Sato 等发现了金属腐蚀沉积膜的离子选择性,并提出了金属钝化的双极机理^[1,2]。依据这种新概念,在原理和技术上结合钝化膜和有机涂层的特性,利用掺杂离子交换体制备了含不同交换离子的选择性有机涂层^[3]。发现不同离子选择性涂层对金属的腐蚀电化学行为有显著的影响。电化学交流阻抗谱(EIS)能用于评价有机涂层的防护性能,给出涂层在不同交流频率下的电阻和电容值以及涂层下的金属界面的信息^[4,5]。本工作研究了碳钢表面涂覆阳离子选择性、阴离子选择性和双极性层在 3% NaCl 溶液中的 EIS,用不同涂装体系表现了频谱特征和阻抗谱数据,分析和探讨了不同离子选择性涂层对碳钢的防蚀性能及其耐蚀机理。

2 实验方法

以经离子交换处理过的 Na⁺ 型阳离子交换树脂和 SO₄²⁻ 型阴离子交换树脂作为阳离子交换体和阴离子交换体,按固体重量比 1:10 与酚醛清漆混合配制成离子选择性油漆。试样为 A3 钢,加工成直径为 1 cm 高为 0.5 cm 的圆柱,用环氧涂封非工作面。试样经金相砂纸磨光,用无水乙醇除油后,分别涂覆阳离子选择性和阴离子选择性油漆。双极性涂层是先涂覆阴离子选择性油漆,干后再涂覆阳离子选择性油漆。为了比较,还涂覆了未添加离子交换体的纯酚醛清漆。所有涂覆的试样于 80℃ 烘干 0.5 h,取出后在室温下存放备用。涂覆试样编号与涂层厚度见表。

表 涂覆试样的编号与涂层厚度

编号	组 成	厚度 (μm)
1	酚醛清漆	78
2	酚醛清漆+ 10% 阳离子交换体	82
3	酚醛清漆+ 10% 阴离子交换体	80
4	(酚醛清漆+ 10% 阳离子交换体)+ (酚醛清漆+ 10% 阴离子交换体)	85

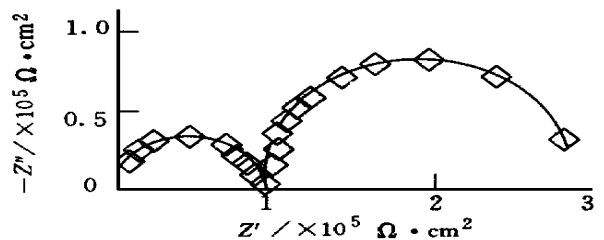
用 EG&G PARC M378 电化学阻抗测量系统配合 5208 锁相

分析仪和 273 恒电位仪,在腐蚀电位下测定涂覆试样的交流阻抗频谱,频率范围为 100.00 kHz~0.05 Hz,激励信号取 10 mV。试验溶液为 3% NaCl,以饱和甘汞电极为参比电极,铂片为辅助电极,实验在室温(约 25℃)下进行。

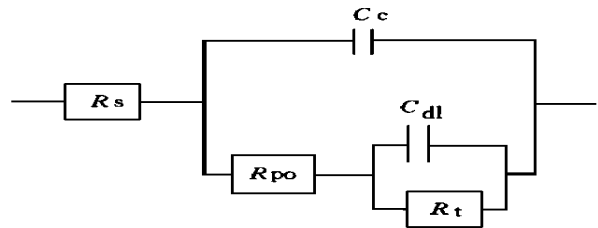
3 结果与讨论

3.1 酚醛清漆钢样的阻抗谱

图 1a 为涂覆酚醛清漆钢样在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的阻抗谱(Nyquist 图)。该谱图呈现出明显的双容抗弧特征,分



(a)



(b)

图 1 碳钢表面涂覆酚醛清漆后在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的 Nyquist 图及其等效电路

别对应于具有不同时间常数的两个过程。这样的频谱特征可以由模拟涂覆金属体系常用的一般电化学等效电路(不含扩散阻抗)来描述(见图 1b)。其中 R_s 为溶液电阻, C_c 为涂层电容, R_{po} 为涂层电阻, C_{dl} 为碳钢/介质界面电容, R_t 为碳钢在介质中腐蚀反

* 国家自然科学基金资助项目,中国科学院腐蚀与防护国家重点实验室课题

应的电荷传递电阻

图 1a 中的高频半圆对应于涂层本身, 而低频半圆对应于涂层下的金属腐蚀过程。由图 1a 或其相应的 Bode 图可以得知, 图 1b 中的 R_{po} 和 C_c 分别为 $9.85 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 124.3 F/cm^2 , R_i 和 C_{d1} 分别为 $2.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $3.168 \mu \text{ F/cm}^2$ 。

3.2 阳离子选择性涂层钢样的阻抗谱

图 2a 为涂覆阳离子选择性油漆钢样在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的阻抗谱, 它与图 1a 相似, 也呈现出双容抗弧特征, 其等效电路可由图 1b 来描述, R_{po} 和 C_c 分别为 $2.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $119.6 \mu \text{ F/cm}^2$, R_i 和 C_{d1} 分别为 $2.74 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $1.162 \mu \text{ F/cm}^2$ 。由此可见, R_{po} 和 R_i 的数值分别比酚醛清漆钢样大 1 个数量级。 R_{po} 代表涂层所提供的迁移传输的阻力, 它取决于涂层内部离子的浓度、性质及涂层孔率, 而 R_i 则表征涂层下金属腐蚀反应的电荷传递阻力。因此, 阳离子选择性涂层对碳钢的防蚀性能比酚醛清漆好。

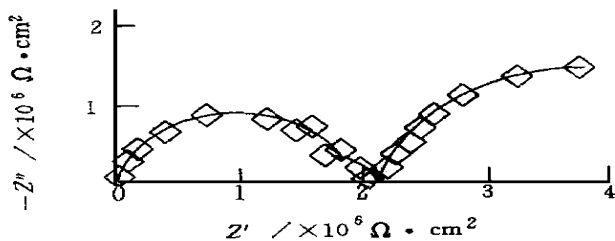
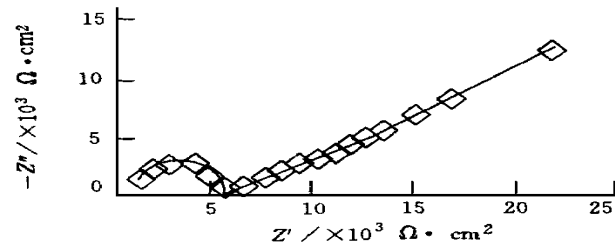
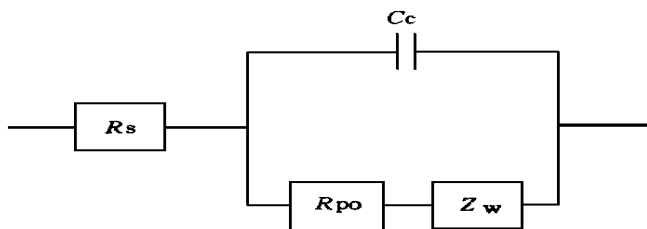


图 2 碳钢表面涂覆阳离子选择性涂层后在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的 Nyquist 图 (等效电路同图 1b)

3.3 阴离子选择性涂层钢样的阻抗谱



(a)



(b)

图 3 碳钢表面涂覆阴离子选择性涂层后在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天的 Nyquist 图及其等效电路

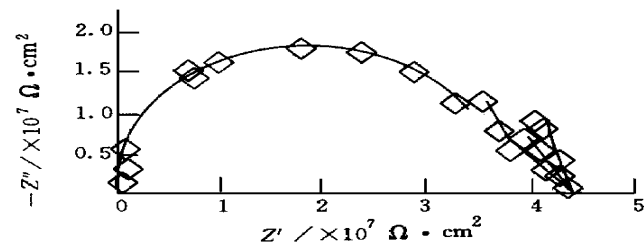
图 3b 是涂覆阴离子选择性油漆钢样在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的阻抗谱, 其特征是低频区出现“扩散尾”, 表现为 Warburg 阻抗的性质。这样的频谱特征可用涂装体系含扩散阻抗的等效电路来描述 (见图 3b)。在图 3b 中引入一个扩散阻抗项

$Z_w, Z_w = e k^{-1/2} (1 - j)$, 其中 e 为 Warburg 阻抗系数, $k = 2 f_0$ 。

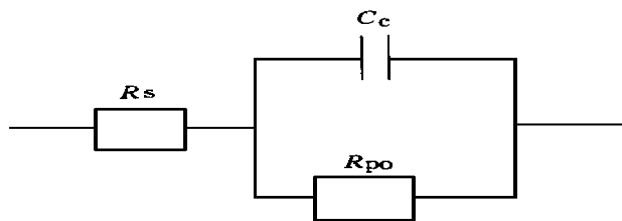
Warburg 阻抗的出现, 表明碳钢表面的腐蚀过程由电化学控制变为扩散控制^[6], 此时涂层表面已经形成宏观小孔, 眼可看到碳钢表面的点锈。若将阻抗的实部 Z' 与虚部 Z'' 对 $k^{-1/2}$ 作 Randles 图, 则可得到特征直线, 表明确实处于扩散控制。由图 3b 得 R_{po} 和 C_c 分别为 $5.48 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 730.1 pF/cm^2 , e 为 $3.02 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$, R_{po} 和 C_c 分别为 $5.48 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 730.1 pF/cm^2 , e 为 $3.02 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$, R_{po} 的数值比酚醛清漆钢样小 1 个数量级。由此可看出, 涂层的破损程度比较严重, 说明阴离子选择性涂层对碳钢的防蚀性能比酚醛清漆差。

3.4 双极性涂层钢样的阻抗谱

图 4a 是先涂阴离子选择性油漆后再涂覆阳离子选择性油漆的钢样在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的阻抗谱, 特征是只有一个时间常数的频谱行为, Nyquist 图上只有一个半圆, 对应于涂层本身的阻抗行为, 而表征发生腐蚀等界面过程的第二个时间常数的频谱行为没有表现出来, 其等效电路可由图 4b 来描述, 其中 R_{po} 和 C_c 分别为 $4.32 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 146.8 pF/cm^2 , R_{po} 的数值比酚醛清漆钢样大 2 个数量级。



(a)



(b)

图 4 涂覆双极性涂层的碳钢在 3% NaCl 溶液中浸泡 14 天后的 Nyquist 图及其等效电路

当涂层的防蚀效果很好时, 测到的电阻完全是涂层电阻 R_{po} , 与腐蚀反应相关联的电荷传递电阻 R_i 反映不出来。通常, 可以利用 Nyquist 图中出现第二个半圆的时间长短来定性评价涂层的保护作用, 从第一个半圆直径 R_{po} 大小来定量判别保护性能^[7]。由图 4a 可见, 在浸泡时间相同、涂层厚度基本相同的情况下, 双极性涂层钢样只出现一个反映涂层本身阻抗行为的第一个半圆, R_{po} 数值在这 4 种涂层中最大, 说明双极性涂层对碳钢的防蚀性能在这 4 种涂层中最好。

3.5 几种选择性涂层防蚀性能之比

由以上的实验结果可以看出, 双极性涂层和阳离子选择性涂层对碳钢的防蚀效果比酚醛清漆好, 而阴离子选择性涂层比

用 HMO 和 CNDC 法研究异喹啉类化合物的缓蚀作用

湖北省进出口商品检验局检测中心(武汉 430022) 毕 刚
武汉大学 谷莹红 牛 菲 姚禄安 罗明道 旷富贵

摘 要 用电化学方法测定了异喹啉及其衍生物的缓蚀效率,用 HMO CNDO 法作量子化学计算表明:随着 N 原子负净电荷的减少,缓蚀效率提高;随异喹啉分子的吡啶环负净电荷增大,缓蚀效率也得以提高。根据实验和计算的结果,提出了这类缓蚀剂在 HCl 溶液中以平卧方式吸附于金属表面的模型。

主题词 化合物 缓蚀 异喹啉 量子化学

1 引 言

有机化合物吸附型缓蚀剂是通过在金属表面形成吸附层而抑制金属腐蚀的。铁元素最外层 d 轨道未完全充满电子,可以接受外来电子成键。缓蚀剂分子如果含有孤电子或分子中存在双键、三键、苯环等基团,其化合物的电子云均可向金属中的空 d 轨道转移而形成配价键。因此,有机缓蚀剂的缓蚀性能与其化学结

构有密切的相关性,它提供的电子能越大,其缓蚀效果就越显著。

Vasta 用 HMO 方法研究了量子化学参数与缓蚀效率之间的关系,认为 HOMO 轨道是缓蚀剂分子中电子的最高占据轨道,轨道能量越高,电子越易失去^[1]; LUMO 轨道是最低空轨道,能量越低,越易接受外来电子,缓蚀效率随缓蚀剂功能团的电子密度增加而增加。Costa 等人用半经验的 MINO/3SCF 方法解释了脂肪醇等化合物的缓蚀作用,苯酚、硝基苯和苯胺对铝的缓蚀作用,脱水肉桂醇衍生物对碳钢的缓蚀作用^[2-4], Abdu-Ahad^[5]

酚醛清漆差,这与动电位扫描极化曲线的测量结果相一致^[3]。

涂覆的钢样在 NaCl 溶液浸泡过程中,发生了腐蚀介质通过涂层微孔的扩散过程及介质中的离子与涂层中离子团的交换过程,也发生了涂层孔率的变化。O₂ 水化 Cl⁻ 及 Na⁺ 等透过涂层渗至基材表面,便在涂层-金属界面形成局部液相层构成局部腐蚀电池,导致金属腐蚀。酚醛清漆中添加阳离子交换体对溶液中腐蚀性很强的 Cl⁻ 在涂层中的传输起了阻挡作用,使之难以向金属表面迁移,虽然这有利于 Na⁺ 迁移,但对碳钢的腐蚀影响不大,因此阳离子选择性涂层的防蚀性能比酚醛清漆好,添加阳离子交换体可以减缓涂层下金属腐蚀的发生。若酚醛清漆中添加阴离子交换体,则溶液中的 Cl⁻ 将与涂层中的阴离子交换体起交换作用,使得 Cl⁻ 易于迁移到基材表面,阴离子选择性涂层为 Cl⁻ 提供了传输通道,而水化 Cl⁻ 的不断积累,将为涂层下金属表面发生局部腐蚀提供有利的条件^[8]。因此,添加阴离子交换体非但不能改善酚醛清漆的防蚀性能,还会促进涂层下金属腐蚀的发生。对于双极性涂层,一方面阳离子选择性的外层对 Cl⁻ 起排斥作用,阻挡 Cl⁻ 向内迁移,另一方面阴离子选择性的内层则阻挡了基体表面的金属离子向外迁移,使得双极性涂层的防蚀性能得到显著增强,从动电位扫描极化曲线测量,也可以看到明显的类似于金属钝化的现象^[3]。因此,双极性涂层对碳钢的防蚀效果不仅比阴离子选择性涂层和阳离子选择性涂层好得多,而且也明显优于非离子选择性的酚醛清漆涂层,有望成为一种具有钝化膜部分功能的有机涂层。

碳钢表面涂覆不同离子选择性酚醛涂层后在 3% NaCl 溶液中的阻抗谱呈现出不同的特征,与没有添加离子交换体的酚醛清漆相比,双极性涂层和阳离子选择性涂层对碳钢的防蚀性能比酚醛清漆好,而阴离子选择性涂层比酚醛清漆差。

参 考 文 献

- 1 Sakashito M, Sato N. Ion Selectivity of Precipitate Films Affecting Passivation and Corrosion of Metals. *Corrosion*, 1979, 35(8)
- 2 Sato N. Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes. *Corrosion*, 1989, 45(5)
- 3 王周成,苏方腾,辜志俊. Fe 在双极性有机涂层下的腐蚀和电化学反应研究. *腐蚀科学与防护技术*, 1994, 6(1)
- 4 Kending M, Scully J. Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals. *Corrosion*, 1990, 46(1)
- 5 McIntyre J M, Pham H Q. Electrochemical Impedance Spectroscopy: a Tool for Organic Coatings Optimizations. *Progress in Organic Coatings*, 1996.
- 6 Walter G W. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. *Corrosion Science*, 1986, 26(9)
- 7 郭景东,温国谋等. 交流阻抗技术测定碳钢上有机涂层的防蚀性能. *中国腐蚀与防护学报*, 1989, 10(1)
- 8 Brown B F. Concept of the Occlude Corrosion Cell. *Corrosion*, 1970, 26(8): 249

(收稿日期 1997 12 30 责任编辑 徐 军)

4 结 论

CONTENTS & ABSTRACTS

A Study on Anti-Corrosion Performance of Ion-Selective Phenolic Coatings for Carbon Steel by EIS

Wang Zhoucheng, Zhang Yingzhou, Gu Zhijun et al
..... (1)

The anti-corrosion performance of carbon steel painted with anion-selective, cation-selective and bipolar phenolic coatings, and phenolic varnish (nonionic-selective phenolic coating) as contrast in 3% NaCl solution, was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. The results showed that compared with nonionic-selective phenolic coating, the anion-selective phenolic coating accelerates the propagation of metal corrosion, whereas cation-selective phenolic coating decelerates corrosion propagation, and bipolar phenolic coating is the most corrosion-resistance among the four types of phenolic coatings.

HMO and CNDO Study on Corrosion Inhibition of Isoquinolines

Bi Gang, Gu Yinghong, Niu Fei et al (3)

The structure parameters and corrosion inhibition of isoquinolines were determined by HMO, CNDO and electrochemical methods. The results showed that the inhibition efficiency increases with the decrease of negative net charges of N atom and pyridine ring. We suggest that the molecules of inhibitors are adsorbed on the surface of Fe electrode in horizontal state.

XPS Study of Amorphous Chromium Deposits

Wang Xianyou, Gou Bingkun, Jiang Hanying et al
..... (6)

The XPS experimental results indicated that the amorphous chromium deposits consisted of chromium, oxygen and carbon. Oxygen and carbon not only existed at the surface of deposits, but also existed in overall deposits. Oxygen was probably in the form of -COOH and adsorbed H₂O. The carbon was in the

form of -COOH and graphite. Chromium existed as Cr, Cr₂O₃, CrO₂ and CrOOH.

Electrodeposition of Amorphous Ni-Cr-Fe-P Alloy

Wu Wenjian, Zen Fangzi (9)

By orthogonal and conditional experiments, electrodeposition of amorphous Ni-Cr-Fe-P alloy was studied. The alloy deposit obtained was of better performance than stainless steel in corrosion resistance and anti-oxidation. The results were verified by XRD, metallography, SEM, electron spectroscopy, thermochemical test and electrochemical test.

Immersion Tin Plating of Aluminum Alloy Pistons

Ye Shangyun, Zhang Xiaoping (12)

The immersion tin plating of aluminum alloy in alkaline stannate solution and the effect of solution composition on deposit were investigated. The plating mechanism was discussed. The solution preferably contains an organic sulphonic acid, e. g. a phenol sulphonic acid or a salt thereof.

Cationic Polyurethane Electrophoretic Coating

Zhang Chunli, Zheng Fengbing, Pan Shu'e (14)

A new cationic polyurethane electrophoretic coating has been developed, and its electrophoresis technology was studied. The experimental results showed that the process parameters, NCO/OH \approx (1.5~1.7)/1.0; pH \approx 5~6, 60~70 $^{\circ}$ C were favorable.

A New Aqueous Rust-Removing and Anti-Rusting Paint

Deng Jiancheng, Zhong Chaofan, Liu Yingwu et al
..... (16)

A newly developed aqueous rust-removing and anti-rusting paint with polyvinyl acetate emulsion as adhesive and phosphoric acid as rust-transforming agent is introduced. The featured points are non-poison and non-pollution.