

# 磷酸锌对环氧涂层破损处金属的缓蚀作用

曹佳 邵亚薇 张涛 孟国哲

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

**摘要:** 用电化学阻抗谱 (EIS)、电化学噪声 (EN) 及扫描电化学显微镜 (SECM) 等方法对带有划痕的环氧清漆涂层和环氧/磷酸锌涂层进行了测试, 研究了磷酸锌对涂层破损处金属的缓蚀作用。EIS 和 EN 的结果表明: 加入磷酸锌后涂层下金属基体的腐蚀受到抑制; SECM 结果直观地证明了磷酸锌对涂层划痕有修复作用。用电化学噪声的散粒噪声理论并结合随机分析方法研究了磷酸锌的作用机制, 结果发现加入磷酸锌不但大大减缓了腐蚀的孕育速度, 还降低了腐蚀的生长概率, 因而能够减缓金属基体腐蚀的进行。

**关键词:** 环氧涂层 磷酸锌 散粒噪声 扫描电化学显微镜 随机分析

**中图分类号:** TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2009) 06-0437-05

## 1 前言

随着环境保护意识的不断加强, 磷酸锌作为一种无毒颜料在防腐涂料中得到越来越广泛的应用, 它在有机涂层中表现出很高的防锈能力, 既能与涂料中的羟基、羧基等基团化合, 也能在金属表面生成牢固的  $\text{Fe}(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_3)$  沉淀层从而减缓基体金属腐蚀<sup>[1]</sup>。

电化学噪声技术 (EN) 在金属腐蚀研究方面应用广泛<sup>[2~5]</sup>, 噪声数据的分析方法主要有时域分析<sup>[6]</sup>、频域分析<sup>[7]</sup>以及小波分析<sup>[8]</sup>。EN 最常用的分析方法是时域分析法, 利用电位噪声的标准偏差与电流噪声的标准偏差求得噪声电阻  $R_n$ ,  $R_n$  的物理意义等同于极化电阻  $R_p$ <sup>[9]</sup>, 与腐蚀速率成反比。近些年还发展了散粒噪声理论, 以及将散粒噪声理论与随机分析方法相结合的分析方法<sup>[10]</sup>。Cottis 等<sup>[10~12]</sup>提出的散粒噪声理论中, 电化学过程具有随机的性质, 可以根据随机理论和腐蚀类型散粒噪声理论来分析电化学噪声数据。扫描电化学显微镜 (SECM) 是由 Bard 等<sup>[13]</sup>提出和发展起来的一种扫描探针显微镜技术, 能够监测溶液中活性离子扩散电流的变化, 从而反映腐蚀体系微区的腐蚀状况<sup>[14]</sup>。

本工作主要是应用 EIS、SECM、EN, 并结合随机分析方法研究磷酸锌在环氧/磷酸锌涂层破损处金属腐蚀破坏过程中所起的作用。

## 2 实验方法

试片为 50 mm×50 mm 的 Q235 钢, 用砂纸打磨后, 经丙酮除油, 无水乙醇除水后放入干燥器中备用。环氧/聚酰胺清漆涂层 (以下简称清漆) 中环氧与聚酰胺比例为 10: 6 制成涂层。环氧-磷酸锌涂层 (以下简称磷酸锌涂层) 中添加 5% 的磷酸锌, 环氧与聚酰胺比例仍为 10: 6。在两组试样的中心处各划两条长 2 cm, 宽约 0.5 mm 的“X”型划痕。EIS 测试采用经典的三电极体系, 带涂层的电极作为工作电极, 饱和 Ag/AgCl 为参比电极, 用铂丝缠绕成环状作辅助电极。测试频率范围为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz, 正弦波信号的振幅为 20 mV。EN 测量回路由两个带涂层的电极和饱和 Ag/AgCl 参比电极组成<sup>[15]</sup>, 采样间隔时间为 0.08 s, 每组测量时间为 655.38 s, 连续监测 160 h。EN 和 EIS 数据采集在 AutoLab PGSTAT302 型电化学工作站上进行。所有测试均在室温下进行, 测试溶液为一次蒸馏水配制的 3.5% NaCl 溶液, 测试电解池放进屏蔽箱中以减少电磁干扰。SECM 测试溶液为 3.5% NaCl+0.5 mM  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 用清漆和磷酸锌涂层为工作电极, 铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 直径 10  $\mu\text{m}$  的 Pt 为探针, 在探针表面施加 0.4 V 电位, 扫描区间为 400  $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 EIS 结果

图 1 是清漆和磷酸锌涂层在不同浸泡时间的 EIS 数据。可以看出, 随着浸泡时间的延长, 两种涂层的阻抗弧半径均不断地变小, 而清漆的阻抗弧

定稿日期: 2009-02-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50535050, 50405042) 资助

作者简介: 曹佳, 女, 1984 生, 硕士生, 研究方向为材料腐蚀与防护

通讯作者: 邵亚薇, E-mail: shaoyawei@hrbeu.edu.cn.

半径始终小于磷酸锌涂层,说明磷酸锌涂层较清漆有更好的保护作用。

由于涂层带有划痕,通过对 EIS 图形分析,分别选取等效电路对清漆涂层(图 2a)和磷酸锌涂层(图 2b)进行拟合。其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $C_c$  为涂层电容,  $R_p$  为涂层孔隙电阻,  $C_{dl}$  为涂层与电解质溶液两相之间的双电层电容,  $R_t$  为电荷转移电阻。图 1 中的实线代表拟合的结果值,可以看出拟合结果与实测值吻合的很好,说明等效电路的选取是合适的。

图 3 是利用等效电路拟合的电荷转移电阻  $R_t$  随浸泡时间的变化图,电荷转移电阻表征涂层破损处金属腐蚀发生的难易程度,  $R_t$  越大,腐蚀越难发生。可以看出,磷酸锌涂层的  $R_t$  始终大于清漆涂层的。在浸泡一段时间后清漆涂层的  $R_t$  趋于平稳,维持在  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  数量级;而磷酸锌涂层破损处的电荷转移电阻呈现上升的趋势,说明磷酸锌逐渐对破损处的

金属基体产生了保护作用,基体的腐蚀受到了抑制。

### 3.2 EN 结果

图 4 是清漆涂层和磷酸锌涂层噪声电阻的倒数  $1/R_n$  随时间的变化图。一般认为噪声电阻  $R_n$  等同于极化电阻  $R_p$ <sup>[9]</sup>,  $1/R_n$  正比于瞬时腐蚀速度。图中清漆涂层  $1/R_n$  随浸泡时间延长不断增大,并且变化很剧烈,最高可达到  $0.008 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;而磷酸锌涂层  $1/R_n$  很小,并且随时间变化很平缓,在  $0 \sim 0.001 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  之间波动,因此加入磷酸锌可以使涂层破损处的金属基体腐蚀速率降低。

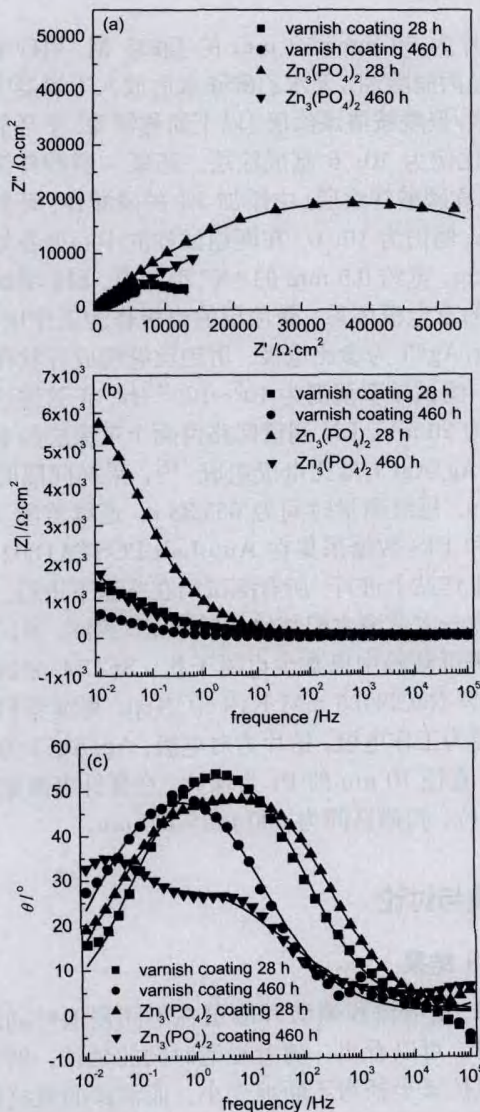


Fig.1 Typical EIS plots of coatings with scratches in 3.5% NaCl solution

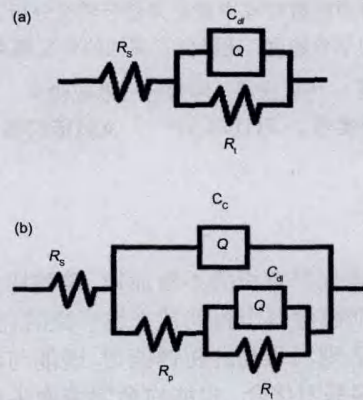


Fig.2 Equivalent electrical circuit of scratch organic coating/steel interface  
(a) varnish coating, (b) zinc phosphate coating

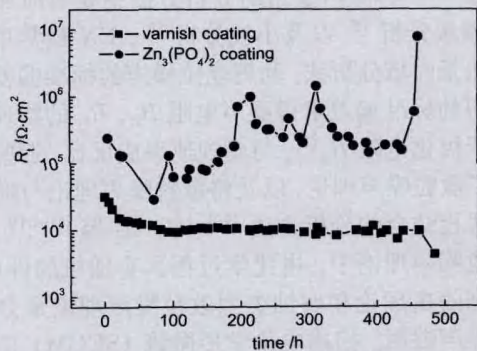


Fig.3 Charge transfer resistance ( $R_t$ ) as a function of immersion time of coatings with scratches in the 3.5% NaCl solutions

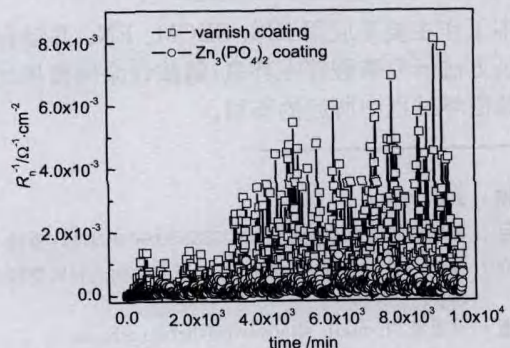


Fig.4 Reciprocal of noise resistance of coatings ( $1/R_n$ ) with scratches in 3.5% NaCl solution

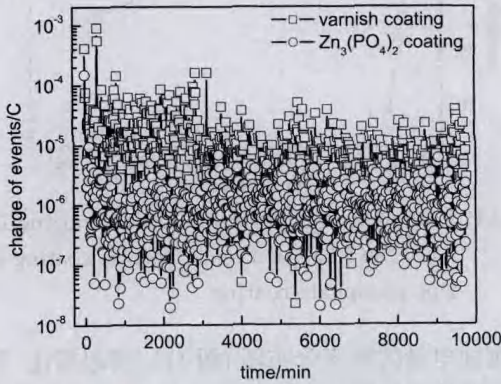
图 5 是涂层和磷酸锌涂层的腐蚀电量随时间变化的曲线。由 Faraday 定律可知腐蚀电量正比于腐蚀损失量。清漆涂层的腐蚀电量大致在  $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{C}$  范围内波动；磷酸锌涂层的腐蚀电量在  $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{C}$  范围内波动。因此，在相同的浸泡时间内，前者的金属腐蚀损失量大于后者。说明加入磷酸锌之后减缓了涂层破损处金属基体的腐蚀。

**3.3 SECM 结果**

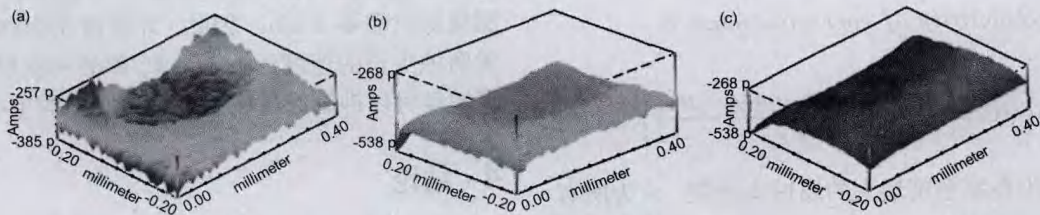
利用 SECM 恒高反馈模式在基底表面进行扫描时，针尖电流将随试样表面的起伏和性质的变化而发生相应变化；当试样表面为绝缘体时，针尖电流随着针尖与表面距离增大而增大；当试样表面为导体时，针尖电流随着针尖与表面距离增大而减小。

图 6(a~c) 是清漆涂层表面刚扎出一个孔时以及浸泡 23 h、50 h 得到的 SECM 结果。开始时孔处的电流大，随着浸泡时间的延长电流增加，且整个扫描区域的电流逐渐变大，说明溶液渗透到涂层中改善了涂层的导电性，基体腐蚀逐渐加重。

图 7(a~c) 是磷酸锌涂层表面刚扎出一个孔时、以及浸泡 36 h、58 h 得到的 SECM 结果。在小孔刚刚扎出时，孔处的电流很大，随着浸泡时间的延长，小孔处的电流逐渐减小，到 58 h 后，小孔处的电流与涂层表面其他部分的电流一致，而且整个表面的电流并未随浸泡而增大，说明小孔处形成了保护层，



**Fig.5** Corrosion charge ( $q$ ) of varnish coating and zinc phosphate coating with scratches in 3.5% NaCl solution



**Fig.6** SECM images of varnish coating immersed in 3.5% NaCl solution  
(a) initial stage after making an artificial pore, (b) 23 h after making an artificial pore, (c) 50 h after making an artificial pore

并且基体表面并未腐蚀。

**3.4 利用随机分析方法研究磷酸锌的作用机制**

3.4.1 磷酸锌对涂层下金属腐蚀孕育速度的影响  
噪声电阻的结果表明两种涂层破损处金属的腐蚀都是随机发生的，因而可以结合随机分析方法来研究涂层破损处金属的腐蚀过程。

Weibull 分布是用来预测材料失效的一种随机分析方法 [16~19]，其表达式为

$$\ln\{\ln[/(1 - F(t))]\} = m \ln t - \ln n \quad (1)$$

利用 Weibull 分布图中出现的直线段的数量可以推测材料的失效机制有几种，同时通过对直线段的拟合求得  $m$  与  $n$ ，通过下式 (2) 的计算可以求得在下一个时间段内材料失效的孕育速度 [16~19]

$$r(t) = \frac{m}{n} t^{m-1} \quad (2)$$

$$f_n = I_{corr}/q = \frac{B^2}{\psi_E} A \quad (3)$$

$$q = \frac{\sqrt{\psi_E} \sqrt{\psi_I}}{B} \quad (4)$$

其中， $B$  是  $SteR_n$ -Geary 常数， $\psi_E$ 、 $\psi_I$  分别是低频 (0.01 Hz) 时功率谱密度中电位和电流的值， $A$  是电极面积。计算得到腐蚀事件发生的频率  $f_n$ ，对  $f_n$  取倒数可以得到相当于时间  $t$  的变量，利用等式 (3) 计算得到腐蚀事件发生的频率  $f_n$ ，对  $1/f_n$  进行 Weibull 分布变换得到环氧清漆和环氧/磷酸锌涂层的 Weibull 分布图 (图 8)。可以看到，两种试样的腐蚀都由两种机制控制，主要为均匀腐蚀和局部腐蚀，以均匀腐蚀事件为主。通过对 Weibull 分布图进行拟合，计算得到  $m$ 、 $n$ ，利用等式 (2) 求的腐蚀孕育速度  $r(t)$ ，如图 9 所示。可以看出环氧清漆涂层的腐蚀孕育速度远比环氧/磷酸锌的高，这说明添加磷酸锌后涂层破损处发生腐蚀的速度减缓了。

3.4.2 磷酸锌对涂层下金属腐蚀生长速度的影响  
Gumbel 分布是极值极限分布的主要形式之一。理论上已证明，只要随机变量在足够大时遵从指数分布，

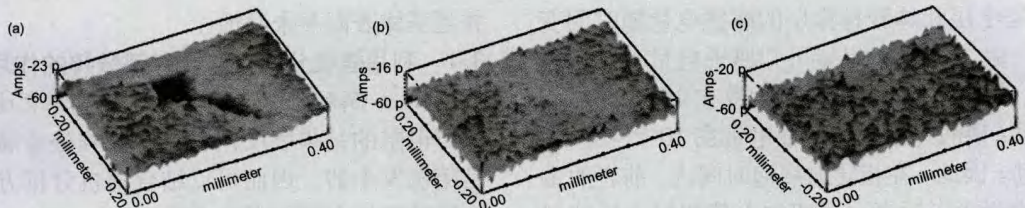


Fig.7 SECM images of zinc phosphate coating immersed in 3.5%NaCl solution (a) Initial stage after making an artificial pore, (b) 36 h after making an artificial pore, (c) 58 h after making an artificial pore

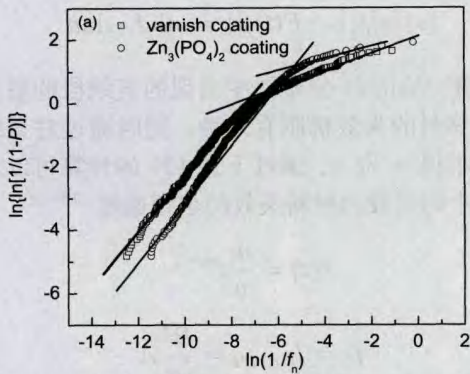


Fig.8 Weibull probability plots for varnish coating and zinc phosphate coating with scratches

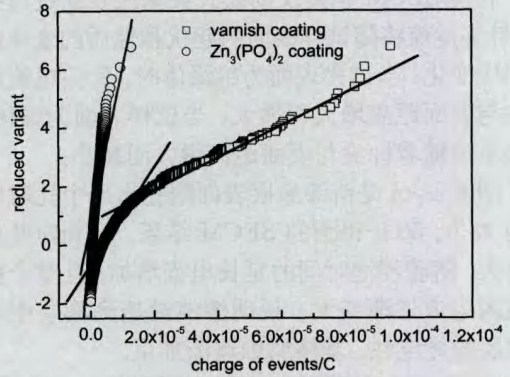


Fig.10 Gumbel distribution plots for varnish coating and zinc phosphate coating with scratches

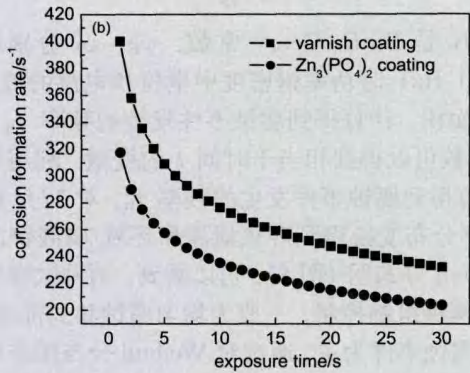


Fig.9 Plots of corrosion generation rate against exposure time for varnish coating and zinc phosphate coating with scratches

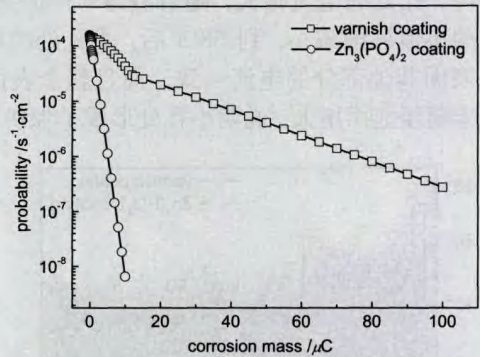


Fig.11 Probabilities of corrosion mass occurring in a 3.5% NaCl solution under varnish coating and zinc phosphate coating

其极大值分布就以 Gumbel 分布为极限分布 [20]。

利用等式 (4) 可以计算瞬态的腐蚀电量  $q$ 。最大腐蚀电量的概率分布服从 Gumbel 第一类极值分布, 其分布函数为:

$$\begin{aligned}
 & \text{probability of corrosion mass} = \\
 & 1 - \exp\left\{-\exp\left[\frac{-(\text{corrosion mass} - \mu)}{\alpha}\right]\right\} \quad (5)
 \end{aligned}$$

其中,  $\mu$  即为概率密度最大的腐蚀电量值,  $\alpha$  为所有腐蚀电量的平均值。

利用对腐蚀电量 - 冗余变量图 (图 10) 进行拟合, 计算得到  $\alpha$  和  $\mu$ , 利用等式 (5) 可以求得不同体

系的腐蚀电量的概率分布图 (图 11)。可以看出, 环氧清漆涂层的最大腐蚀电量可达到  $100 \mu\text{C}$ , 而环氧/磷酸锌涂层只能达到  $10 \mu\text{C}$ 。当腐蚀电量达到  $1 \mu\text{C}$  时, 磷酸锌涂层需要 6 min, 而清漆涂层需要 2 min; 当腐蚀电量达到  $5 \mu\text{C}$  时, 磷酸锌涂层需要 5 h, 而清漆涂层只需要 4 min。因此, 环氧清漆涂层破损处金属腐蚀生长的速度远大于环氧/磷酸锌涂层的, 添加磷酸锌可以抑制涂层破损处金属腐蚀的生长速度。

### 4 结论

(1) EIS 和 EN 的测试结果表明, 在环氧树脂中添加磷酸锌后, 电荷转移电阻增大, 腐蚀电量、腐蚀速度下降, 说明加入磷酸锌显著抑制了涂层划痕处

金属的腐蚀。SECM 测试结果则表明磷酸锌对破损涂层处起到了修复作用。

(2) 结合散粒噪声理论和随机分析方法得到的结果表明, 添加的磷酸锌不但减缓了涂层破损处金属的腐蚀孕育速度而且降低了该处局部腐蚀的生长概率, 从而抑制了涂层破损处金属的腐蚀。

## 参考文献

- [1] Li W M, Song Y S, Deng S Z. The Corrosion of Coating Metal [M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 2003: 86  
(黎完模, 宋玉苏, 邓淑珍. 涂装金属的腐蚀 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003: 86)
- [2] Flis J, Dawson. J L, Gill J. Impedance and electrochemical noise measurements on iron and iron-carbon alloys in hot caustic soda [J]. Corros. Sci., 1991, 8: 877-892
- [3] Uruchurtu J. Electrochemical investigations of the activation mechanism of aluminum [J]. Corrosion, 1991, 47(6): 472
- [4] Smulko J, Darowicki K. Nonlinearity of electrochemical noise caused by pitting corrosion [J]. J. Electroanal. Chem., 2003, 545: 59
- [5] Monticelli C, Brunoro G, Frignani A. Evaluation of corrosion inhibitors by electrochemical noise analysis [J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 706
- [6] Cao C N. Studies on the spectral analyses in the electrochemistry of corrosion [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 1993, 5(1): 1-9  
(曹楚南. 腐蚀电化学中的频谱分析研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1993, 5(1): 1-9)
- [7] Bertocci U, Frydman J, Gabrielli C. Analysis of electrochemical noise by power spectral density applied to corrosion studies [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(8): 2780-2785
- [8] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Wavelet transform-based analysis for electrochemical noise [J]. Electrochem. Commun., 1999, 1(7): 266
- [9] Chen J, Bogaerts W. The physical meaning of noise resistance [J]. Corros. Sci., 1995, 37: 1839-1842
- [10] Sanchez-Amaya J M, Cottis R. A, Botana F J. Shot noise and statistical parameters of the estimation of corrosion mechanisms [J]. Corros. Sci., 2005, 47: 3280-3299
- [11] Cottis R. A. Interpretation of electrochemical noise data [J]. Corrosion, 2001, 57: 265-285
- [12] Al-Mazeedi H A A, Cottis R. A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type [J]. Electrochim. Acta., 2004, 49: 2787- 2793
- [13] Bard A J, Fan F-RF, Kwak J, et al. Scanning electrochemical microscopy. introduction and principles [J]. Anal. Chem., 1989, 61: 132-138
- [14] Bard A J, Fan F-RF, Mirkin M V. Electroanalytical Chemistry [M]. New York: Marcel Dekker, 1993: 243-373
- [15] Liu J H, Shao Y W, Meng G Z, et al. Analysis of corrosion process of thin organic coatings using EIS and EN methods [J]. Paint Coatings Ind., 2008, 38(6): 62-66  
(刘继慧, 邵亚薇, 孟国哲等. 利用电化学阻抗谱和电化学噪声分析薄有机涂层的腐蚀过程 [J]. 涂料工业, 2008, 38(6): 62-66)
- [16] Na K H, Pyun S I. Effects of sulphate, nitrate and phosphate on pit initiation of pure aluminum in HCl-based solution [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 2663-2675
- [17] Lewis E E. Introduction to Reliability Engineering [M]. New York: John Wiley and Sons, 1987
- [18] Pyun S, Lee E, Han G. Localized corrosion of sputtered Al-1wt.%Si-0.5wt.%Cu alloy thin film [J]. Thin Solid Films, 1994, 239: 74-78
- [19] Park J, Pyun S. Stochastic approach to the pit growth kinetics of Inconel alloy 600 in Cl<sup>-</sup> ion-containing thio-sulphate solution at temperatures 25-150 °C by analysis of the potentiostatic current transients [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 285-296
- [20] Gumbel E J. Statistical Theory of Extreme Values and Some Practical Applications [S]. US Natl. Bur. Stand., 1954

# ROLES OF ZINC PHOSPHATE ON THE CORROSION OF THE SCRATCHED EPOXY COATING

CAO Jia, SHAO Yawei, ZHANG Tao, MENG Guozhe

(Materials Science & Chemistry Engineering School, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

**Abstract:** The roles of zinc phosphate on the corrosion of the scratched coating were studied by electrochemical impedance spectroscopy(EIS), electrochemical noise measurements(EN) and scanning electrochemical microscopy(SECM). The experimental results of EN and EIS revealed that zinc phosphate had inhibition effect on the corrosion of the scratched epoxy coatings. The SECM results implied that the scratched surface of zinc phosphate coating was healed by an insulated film indeed. The mechanism of zinc phosphate on the corrosion of the scratched coating was analyzed based on the combined stochastic theory and shot noise theory using the Weibull distribution and Gumbel distribution function. It showed that the corrosion generation rate and the corrosion growth probability of the metal under the coatings were decreased with the addition of zinc phosphate.

**Key words:** epoxy coating, zinc phosphate, shot noise, SECM, stochastic theory