环境效应与防护

纳米涂层/铝合金在不同 pH 值的海水 溶液中的腐蚀行为研究

慕仙莲,解鹏飞,金涛,张登,赵连红,王浩伟,廖圣智

(中国特种飞行器研究所 结构腐蚀防护与控制航空科技重点实验室, 湖北 荆门 448035)

摘要:目的 评价纳米涂层/铝合金在不同 pH 值海水溶液中的腐蚀行为。方法 通过测试纳米涂层/铝合金试样在不同 pH 值海水溶液中的 EIS 值,分析试样阻抗谱图及 Bode 谱图的演化规律,建立不同 EIS 图谱的不同电极阻抗模型,并采用 ZView 软件解析涂层体系不同时期的电化学阻抗谱,获得涂层电阻的变化趋势,及不同 pH 值海水浸泡的纳米涂层体系腐蚀失效速度。结果 随着浸泡时间的增加及 pH 值的降低,纳米涂层/铝合金体系腐蚀损伤失效速率在浸泡前期整体趋势增大,但中后期由于腐蚀产物逐渐堵塞了涂层的微孔,腐蚀介质向铝合金表面渗透的速率逐渐减小。结论 pH 为 2.0 海水浸泡下的 3 涂层失效最快,其次是 pH 为 4.0 海水浸泡下的 2 涂层,最后为 pH 为 6.0 海水浸泡下的 1 涂层,该涂层体系应采用等效电路模型 C 进行拟合。

关键词:纳米涂层; pH; 海水溶液; EIS 图谱

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2020.01.021

中图分类号: TG172.5 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)01-0130-09

Corrosion Behavior of Nano-coating/Aluminum Alloy in Seawater Solution with Different pH Values

MU Xian-lian, XIE Peng-fei, JIN Tao, ZHANG Deng, ZHAO Lian-hong, WANG Hao-wei, LIAO Sheng-zhi (Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Structure Corrosion Prevention and Control, China Special Vehicle Research Institute, Jingmen 448035, China)

ABSTRACT: The paper aims to evaluate the corrosion behavior of nano-coating/aluminum alloy in seawater solution with different pH values. Through testing the EIS value of nano coating/aluminum alloy in sea solution of different pH values, the evolution law of impedance spectra and Bode spectrogram of samples were analyzed to establish different electrode impedance models of different EIS spectra, and the ZView software was used to analyze electrochemical impedance spectroscopy of the coating system in different periods, to obtain the change tendency of the coating resistance and the corrosion failure rate of the nano coating system in sea solution of different pH values. With the increase of immersion time and the decrease of pH value, the corrosion damage failure rate of nano-coating/aluminum alloy system generally increased in the early immersion period; but in the middle and later stages, as corrosion products gradually blocked the coating pores, the penetration rate of corrosion me-

收稿日期: 2019-07-29; 修订日期: 2019-08-19 **Received:** 2019-07-29; **Revised:** 2019-08-19 基金项目: 工信部专项科研技术研究项目(QK1212)

Fund: Supported by the Ministry of Industry Technology Special Scientific Reserch Technology Support Program (QK1212)

作者简介:慕仙莲 (1987-),女,陕西人,硕士,工程师,主要研究方向为飞机结构的腐蚀防护与控制。

Biography: MU Xian-lian (1987—), Female, from Shaanxi, Master, Senior engineer, Research focus: corrosion protection and control research of aircraft structure.

dium to the surface of aluminum alloy gradually decreased. For the nano-coating systems with different pH values, the corrosion failure rate is as follows: coating 1 immersed in seawater of pH 2.0 failed the fastest, followed by coating 2 immersed in seawater of pH 4.0, and finally followed by coating 1 immersed in seawater of pH 6.0. The coating systems should be fitted with equivalent circuit model C.

KEY WORDS: nano coating; pH; water solution; EIS spectra

海水是含有一定盐分的强电介质溶液,沿海和 近海地域的大气中盐分的含量极高。据统计,沿海 机场的氯离子含量一般在 0.02~0.2 mg/L, 而在潮湿 的含盐大气中, 很多金属都会遭到严重的腐蚀。近 年来,由于环境污染,我国沿海区海水 pH 值逐渐降 低,东南沿海一带海水 pH 值仅有 5.6 左右[1-2]。军 机、船舶等在海上或近海服役时,由于海水的溅射, 会使其受到海水的直接腐蚀。呈酸性的海水对军机、 船舶的腐蚀更为严重,急需加强沿海环境下服役装 备的防腐性设计与验证。对于金属的表面防腐蚀, 一般通过在金属表面涂敷防腐涂料的方式,隔绝腐 蚀介质与金属直接或间接接触^[3]。由于纳米涂层具 有抗紫外线和耐老化、耐腐蚀、耐热冲击能、优异 的涂层附着力和力学性能、防凝水起泡、抗常用有 机溶剂、绿色环保、使用时可以形成厚度较薄的涂 层等特性,将广泛应用到我国现役飞机结构维修和 四代战机、舰载机等飞机结构上[4-6]。因此,研究不 同 pH 值下纳米涂层/铝合金在海水溶液下的腐蚀行 为有重要的工程意义。

早期人们研究金属涂层体系的腐蚀行为常采用盐雾、湿热等耗费时间较长的传统腐蚀试验方法^[7-8]。近年来,越来越多的学者已经通过采用无

损检测的 EIS 法,从而对比测试涂层/金属体系失效过程中相关电化学特性参数的变化,实现涂层防腐品质的评价及涂层/金属体系微观失效机理的研究^[9-12]。现有的研究多集中于利用 EIS 评价单一环境下涂层的防护性能、优化涂料配方等,对于涂层在海洋环境下涂层的腐蚀失效行为研究较少,而对纳米树脂涂层在海洋环境下腐蚀行为的研究鲜有报道。文中采用电化学阻抗谱技术研究了纳米涂层/铝合金体系在不同pH值海水浸泡下的电化学腐蚀行为,采用了三种等效电路对阻抗谱进行了拟合分析,分析对比了三种涂层体系涂层电阻的变化趋势。

1 试验

1.1 试验件

试验材料为 2024 铝合金板材, 化学成分见表 1。 试验件尺寸为 150 mm×70 mm。首先采用机械打磨 及丙酮试剂/乙酸丁酯溶液进行去油, 自然风干后, 在室温下进行喷涂。固化温度为为 23 ℃、相对湿度 为 60%, 固化时间为 6 h, 喷涂厚度为(13±2) μm。

表 1 2024 铝合金化学成分

		1ab.1 Chemical component of 2024 anoy							70		
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Ni	Al		
_	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3~0.9	0.5	0.5	0.3	0.15	0.1	90.85~93.15		

1.2 试验条件

采用普林斯顿 PMC-1000 四通道电化学工作站进行试件在不同 pH 值的海水中的 EIS 测试,实验室温度为 23 $^{\circ}$ 、相对湿度为 60%。海水的主要成分见表 2 , 三种不同 pH 值的海水溶液及试验件见表 3 。试件 1 、2 、3 分别在 pH 值为 6 .0、4 .0、2 .0 的海水溶液下浸泡,将试验件 1 、2 、3 分别称为涂层/铝合金体系 1 、2 、3 。

表 2 实验用海水主要成分

	1ab.2 Chemical component of seawater				
NaCl	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	CaCl ₂		
23.0	9.8	8.9	1.2		

2 结果与讨论

2.1 涂层阻抗谱图及 Bode 谱图的演化

试样经不同 pH 值海水浸泡不同时间后纳米树脂涂层的 Nyquist 图和 Bode 图见图 1—图 6。

由图 1—图 6 可以看出,在不同 pH 值海水中,纳米涂层/铝合金体系变化的基本规律大体一致。在浸泡时间为 0.5~98 h 期间,该涂层的阻抗值随着浸泡时间的增加,逐渐增大。浸泡 165 h 后,该涂层的阻抗值又逐渐减小。主要原因是纳米涂层在海水浸泡过程中发生了再次水解和缩合反应,形成的腐蚀产物增强了纳米涂层的致密度。随着腐蚀产物沉积在铝合金表面的量越来越多,铝合金基体逐渐钝化,涂层的阻

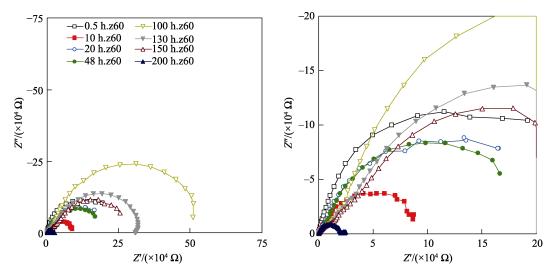


图 1 涂层/金属体系在 pH=2.0 海水溶液中浸泡不同时间段的 Nyquist 图

Fig.1 Nyquist of coatings/metal systems after being immersed for different time in pH=2.0 seawater solution

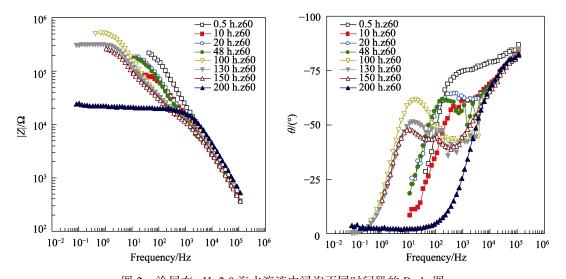


图 2 涂层在 pH=2.0 海水溶液中浸泡不同时间段的 Bode 图 Fig.2 Bode of coatings after being immersed for different time in pH=2.0 seawater solution

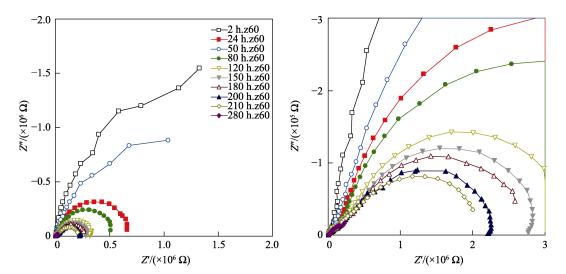
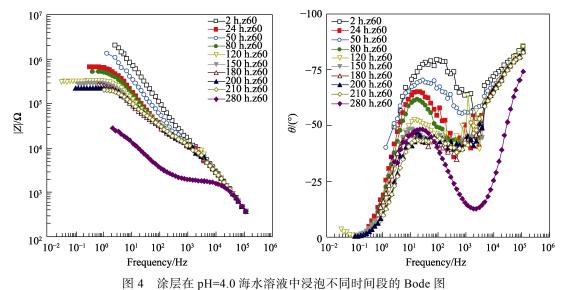


图 3 涂层/金属体系在 pH=4.0 海水溶液中浸泡不同时间段的 Nyquist 图 Fig.3 Nyquist of coatings/metal systems after being immersed for different time in pH=4.0 seawater solution



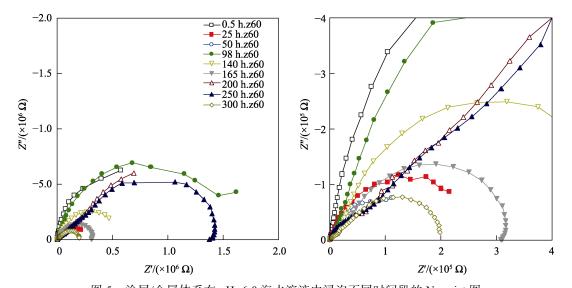


图 5 涂层/金属体系在 pH=6.0 海水溶液中浸泡不同时间段的 Nyquist 图 Fig.5 Nyquist of coatings/metal system after being immersed for different time in pH=6.0 seawater solution

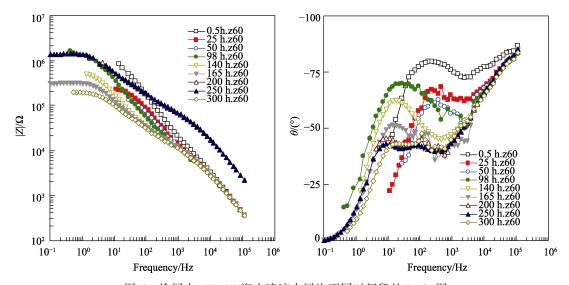


图 6 涂层在 pH=6.0 海水溶液中浸泡不同时间段的 Bode 图 Fig.6 Bode of coatings after being immersed for different time in pH=6.0 seawater solution.

抗不断增大。在浸泡 200 h 后,腐蚀介质已经穿透涂层,直接与铝合金基体发生反应。随着腐蚀产物的堆积,涂层微孔逐渐被堵塞,从而减缓了腐蚀介质的穿透速度,腐蚀产物不断累积在铝合金表面,形成腐蚀产物膜,腐蚀产物膜的形成在一定时间内保护了铝基体的进一步腐蚀。随着浸泡时间的延长,腐蚀产物膜被逐渐溶解,腐蚀产物的增多会导致试验件鼓泡、粉化,直至破坏。

2.2 阻抗模型的建立

试件 1、2、3 在浸泡过程中其阻抗谱图的变化规律几乎一致,只是时间不同。因此,采用试件 1 的阻抗谱图来建立分析涂层电极的阻抗模型,并对试件 2、3 进行对比研究。由图 7 可以看出,在腐蚀初期(2 h),涂层在阻抗复平面图上呈直线状态,Bode 图中lg|Z|-lgf 曲线在全频率范围内的斜率为-1,表明涂层在当前浸泡时期表现为纯电容,金属基体未腐蚀。在腐蚀初期,涂层 2 和涂层 3 的Bode 图中,lg|Z|-lgf 曲线的斜率也为-1。涂层/金属体系的等效电路模型为一个电容和一个电阻相并联,采用图 8 中的模型 A来拟合。由图 9—图 11 可以看出,涂层 1、2、3 均拟合得很好。

随着浸泡时间的增加, 三种涂层体系的阻抗均开 始降低,阻抗谱在复平面图中开始出现圆弧,逐渐偏 离了最初的纯电容状态。由图 1、3、5 可以看出,在 浸泡一段时间后(25 h 后), 阻抗图低频区已经可以观 察到有扩散尾的出现,表明涂层已经开始了弛豫过程, 即扩散现象,说明此时腐蚀介质已经进入基体表面并 开始发生电化学反应。此时使用模型 A 已经无法获得 良好的拟合结果。在模型 A 的基础上,增加双电层电 容 $C_{\rm dl}$ 和电荷转移电阻 $R_{\rm ct}$ 两个元件, 使用模型 B 进行 拟合。其中涂层体系 1 得到了很好的拟合结果,涂层 体系 2 和 3 由于腐蚀介质渗透速度较快,因此,基体 表面发生的电化学反应比较剧烈,很快生成了较多的 腐蚀产物。由于涂层对腐蚀产物的扩散具有阻挡作用, 涂层体系 2 和 3 可能很快就进入了法拉第过程的控制 步骤。因此,还必须引入包含扩散阻抗的等效电路模 型 C 对其进行拟合,得到了很好的拟合结果。

涂层体系 1 由于腐蚀介质向金属基体表面渗透的速率较慢,因此,经过较长时间后才进入法拉第过程的控制步骤(由图 5 可以看出,这个过程出现在165 h以后)。图 12—14 分别给出了三种涂层体系在腐蚀中期的阻抗图及拟合结果。由图 7b 可以看出,在涂层浸泡 64 h后,涂层/铝合金体系在三种不同 pH 值海水溶液中低频阻抗模值均发生不同程度的下降。其中涂层体系 2 和 3 在海水溶液中浸泡 64 h后,其低频区出现了另外一段斜线,说明涂层下电化学反应已经开始;而涂层体系 1 在海水溶液中浸泡 64 h后

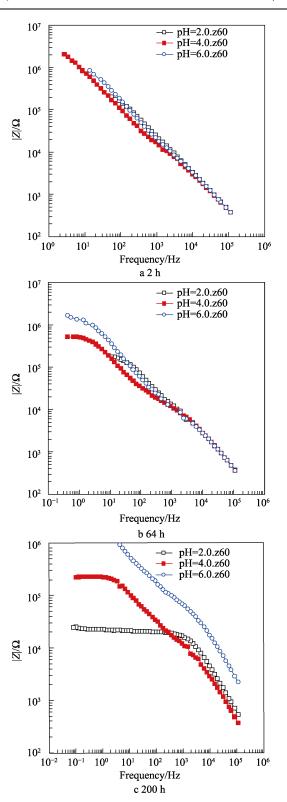


图 7 涂层在海水溶液中浸泡不同时间后的 Bode 图 Fig.7 Bode of coatings after being immersed for different time in seawater solution

仍表现为一个时间常数。由图 5 中的 Nyquist 图可以看出,此时基体表面的电化学腐蚀反应已经开始,其原因可能是由于只有少量的腐蚀介质进入基体表面,致使金属界面上的电化学反应面积比较小。从另一方面也说明了随着 pH 值的降低,腐蚀介质越容易透过

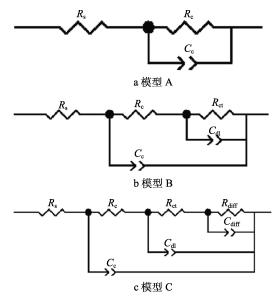


图 8 拟合不同 EIS 图谱的等效电路 Fig.8 Electrical equivalent circuits used to fit different EIS plots: a) model A; b) model B; c) model C

涂层到达金属基体表面。

随着浸泡时间的增加,到浸泡 200 h 后,涂层体系 3 的涂层电阻已经下降到 10 kΩ·cm²以下(见图7c),此时涂层已经失去防护性能。涂层体系 2 的涂层电阻也急剧下降,可能是由于在腐蚀产物的作用下,涂层的微孔逐渐增大,腐蚀介质更容易渗透到基体表面进行电化学反应,此时涂层的防护性能已大大减弱。由图1可以看出,200 h 后涂层仍表现为腐蚀中期阶段,涂层阻抗模值仍较高,还具有良好的防护性能。

2.2 涂层电阻的变化趋势

根据图 8 中提出的等效电路模型,用 ZView 软件对不同时期的电化学阻抗谱进行解析,可以得到涂层电阻的变化趋势,如图 15 所示。可以看出,三种涂层的电阻变化趋势均为先逐渐减小,一定时间后逐

渐增大,随后再减小。在腐蚀初期,随着水分子的不断渗入,三种涂层体系的电阻均出现小幅度下降,且相差不大。涂层体系3的电阻在20h后逐渐增大,在

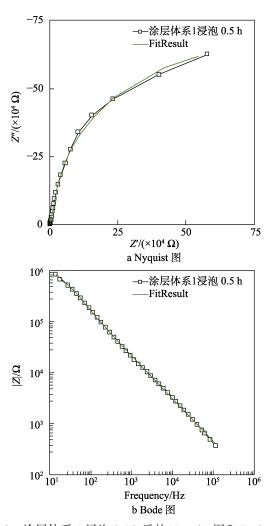
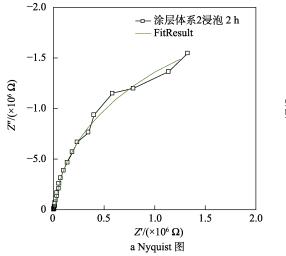


图 9 涂层体系 1 浸泡 0.5 h 后的 Nyquist 图和 Bode 图 Fig.9 Nyquist (a) and Bode (b) of coating system 1 after being immersed for 0.5h



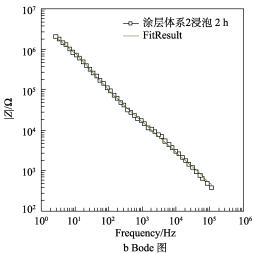


图 10 涂层体系 2 浸泡 2 h 后的 Nyquist 图和 Bode 图 Fig.10 Nyquist (a) and Bode (b) of coating system 2 after being immersed for 2 h

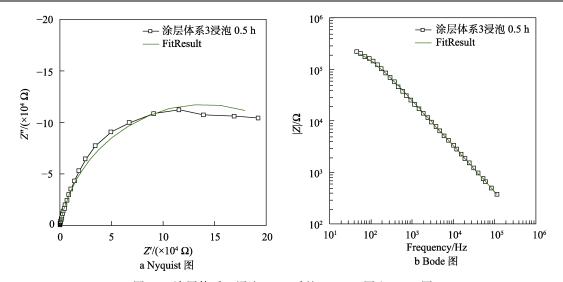


图 11 涂层体系 3 浸泡 0.5 h 后的 Nyquist 图和 Bode 图 Fig.11 Nyquist (a) and Bode (b) of coating system 3 after being immersed for 0.5 h

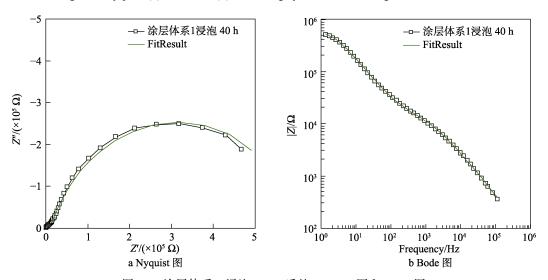


图 12 涂层体系 1 浸泡 140 h 后的 Nyquist 图和 Bode 图 Fig.12 Nyquist (a) and Bode (b) of coating system 1 after being immersed for 140 h

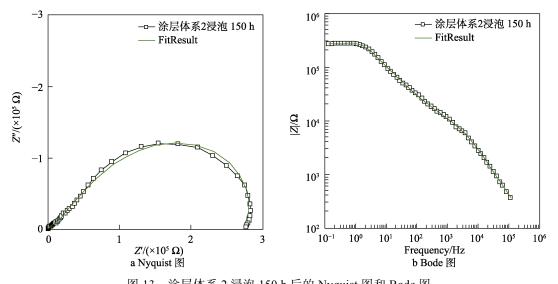


图 13 涂层体系 2 浸泡 150 h 后的 Nyquist 图和 Bode 图 Fig.13 Nyquist (a) and Bode (b) of coating system 2 after being immersed for 150 h

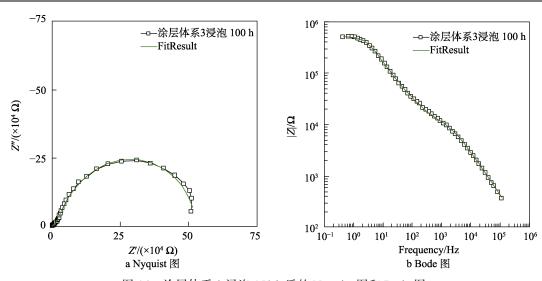


图 14 涂层体系 3 浸泡 150 h 后的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.14 Nyquist (a) and Bode (b) of coating system 3 after being immersed for 150 h

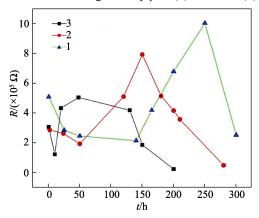


图 15 涂层电阻随时间的变化趋势 Fig.15 Coating resistance varying with time

40 h 时达到最大,随后逐渐减小;涂层体系 2 的电阻在 50 h 后逐渐增大,150 h 后开始逐渐减小;涂层体系 1 的电阻在 150 h 后逐渐增大,在 250 h 后逐渐减小。说明随着浸泡溶液 pH 值的降低,腐蚀介质透过涂层到达铝基体的速率更快,基体表面的电化学反应开始越早,从而涂层失效越快。

3 结论

采用电化学阻抗谱技术,开展了纳米涂层/铝合金体系在不同 pH 值海水浸泡下的电化学腐蚀行为研究,采用了三种等效电路对阻抗谱进行了拟合分析。分析对比了三种涂层体系涂层电阻的变化趋势,对于不同 pH 值海水浸泡的纳米涂层体系腐蚀失效速度为: pH 为 2.0 海水浸泡下的涂层体系 3 失效最快,其次是 pH 为 4.0 海水浸泡下的涂层体系 2,最后是 pH 为 6.0 海水浸泡下的涂层体系 1。

参考文献:

[1] 刘文珽, 贺小帆. 飞机结构腐蚀/老化控制与日立延寿

技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.

LIU Wen-ting, HE Xiao-fan. Aircraft Structure Corrosion/Aging Control with Hitachi Life-extending Technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2010.

[2] 胡吉明, 张鉴清, 曹楚南. 铝合金表面环氧涂层中水传输行为的电化学阻抗谱研究[J]. 金属学报, 2003, 39(5): 544-549.

HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. EIS Studies of Water Transport in Epoxy Coatings Coated on LY12 Aluminum Alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(5): 544-549.

- [3] PERCEC S, FERGUSON K J. Anti-corrosion Coatings: WIPO Patent 2012162348[P]. 2012-11-30.
- [4] SALAZAR-BANDA G R, EGUILUZ K I B, MOTHEO A J, et al. Environmentally Friendly Sol-gel-based Anticorrosive Coatings on Aluminum Alloy 2024[J]. Materials Research, 2013 (AHEAD): 0-0.
- [5] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清, 曹楚男, 金属涂装预处理新技术与涂层性能研究方法进展[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 1-4.

ZHANG Jin-tao, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan, et al. Progress in Novel Surface Pretreatment and Studying Method of Organic Coated Metals[J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 1-4.

- [6] 曹楚南, 张鉴清, 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
 - CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction to the Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [7] YADAV A P, NISHIKATA A, TSURU T. Electrochemical Impedance Study on Galvanized Steel Corrosion under Cyclic Wet-Dry Conditions-influence of Time of Wetness[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 169-181.
- [8] EI-MAHDY G A, Atsushi N, Tooru T. Electrochemical Corrosion Monitoring of Galvanized Steel under Cyclic Wet-Dry Conditions[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 183-194.
- [9] ROKURO N, DAISUKE SI, YASUAKI M. Hydrogen

- Permeation and Corrosion Behavior of High Strength Steel MCM 430 in Cyclicwet-dry SO₂ Environment[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 225-243.
- [10] FURBETH W, STRATMANN M. The Delamination of Polymeric Coatings Fromelectrogalvanised Steel—A Mechanistic Approach. Part 1: Delamination from a Defect with Intactzinc Layer[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 207-227.
- [11] XIE Peng-fei, YUAN Xin, MU Xian-lian, et al. Electrochemical Corrosion Behaviors of Silicone-epoxy Hybrid

- Coatings/LY12 Al-alloy in Seawater[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(7): 627
- [12] 元辛, 岳珠峰, 温世峰, 等. 铝合金表面有机硅环氧涂层的腐蚀电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 375-381.

YUAN Xin, YUE Zhu-feng, WEN Shi-feng, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Silicone-epoxy Hybrid Coatings on LY12 Aluminum Alloy Electrode[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(4): 375-381.