

EIS 评价有机涂层防腐性能的应用研究进展

徐安桃^a, 李锡栋^b, 周慧^b

(陆军军事交通学院 a.投送装备保障系; b.学员五大队研究生队, 天津 300161)

摘要: 概述了电化学阻抗谱技术的原理、实验方法和分析方法, 介绍了对多种数据处理及评价, 最后阐述了 EIS 的局限性, 并对其发展进行了展望。

关键词: 电化学阻抗谱 (EIS); 有机涂层; 性能评价

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.06.009

中图分类号: TJ410.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)06-0048-05

Research Progress on the Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Performance Evaluation of Organic Coating

XU An-tao^a, LI Xi-dong^b, ZHOU Hui^b

(a. Delivery Equipment Support Department; b. Postgraduate Training Brigade,
Company Five, Army Military Transportation University, Tianjin 300161, China)

ABSTRACT: This paper summarizes the principles, experimental methods and analytical methods of electrochemical impedance spectroscopy, introduces a variety of data processing and evaluation, and finally expounds the limitations of EIS and prospects its development.

KEY WORDS: electrochemical impedance spectroscopy (EIS); organic coating; performance evaluation

电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), 早期又被称为交流阻抗 (AC Impedance), 原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的一种手段, 后被引用到电极研究, 成为了电化学研究领域的一种实验方法。它是指将一个小振幅的正弦扰动信号应用于被测系统, 使其产生近乎线性相关的响应, 以获得在一定频率范围上的阻抗谱, 然后利用一定的分析方法来获取系统内电化学信息的电化学测量^[1]。

EIS 技术可以在很宽的频率范围内对涂层进行原位测量, 从而获取在不同频率范围内的电化学参数, 以反映基底金属发生的电化学腐蚀过程。该方法施加的是一个微小幅度的扰动, 几乎不会对涂层产生影响, 从而可实现多次测量, 进而实现对基底金属电化学腐蚀过程、涂层失效过程的在线监测。另外, 该

技术还具有可定量分析、测试时间较短等优点, 现已广泛运用于进行有机涂层防腐机理研究与性能评价。

1 电化学阻抗谱测试

1.1 电化学阻抗谱测试原理^[2-4]

激励电压和响应电流的关系:

$$e = iz = E \sin(\omega t + \phi_1) \quad (1)$$

$$i = I \sin(\omega t + \phi_2) \quad (2)$$

式中: e 为激励电压; i 为响应电流; ω 为角频率; E , I 分别为电压、电流的幅值; ϕ_1 , ϕ_2 分别为电压、电流的相位角; z 为阻抗。

经过拉普拉斯平面分析转化后有:

$$Z = \frac{e(j\omega)}{i(j\omega)} = \frac{E}{I} e^{j(\phi_1 - \phi_2)} = |Z| j^{\omega\phi} = Z' + jZ'' \quad (3)$$

式中: Z 为相应频率的阻抗值; $|Z|$ 为阻抗模值; Z' 为阻抗的电阻部分; Z'' 为阻抗的电容部分。只需施加一个激励电压, 即可依次得到各个频率与相位角对应的阻抗值。

1.2 测试装置

EIS 技术测试一般在腐蚀电解池中完成, 大多采用双或三电极体系装置, 目前比较经典的三电极体系装置如图 1 所示。其中, 电解质为 3.5% (质量百分数) NaCl 溶液, RE(Reference Electrode) 为参比电极, CE(Counter Electrode) 为辅助电极, WE(Working Electrode) 为工作电极。

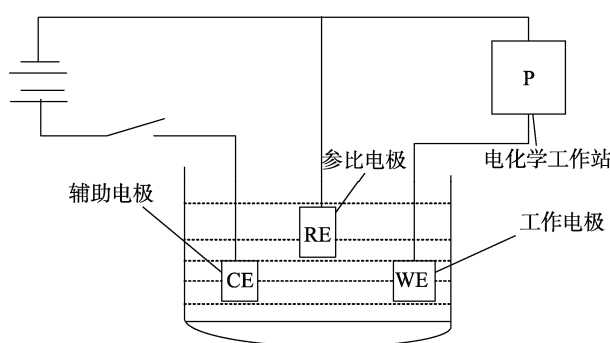


图 1 腐蚀电解池测试装置

1.3 参数设置

电化学阻抗谱的测试频率范围广泛, 一般为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。在特殊情况下, 也可将低频向下拓展到 10^{-3} Hz。正弦扰动信号的幅值通常设定为 20 mV。另外, 对高质量较厚的重防腐涂层可适当提高幅值, 以避免或减少低频区信号漂移现象, 也可以提高测量的信噪比。为解决这一现象, 何杰等^[5]在进行环氧沥青涂层的研究中在低频、高频测试时设定不同幅值。马吉康等^[6]在评价不同腐蚀试验条件下环氧涂层的防护性能时, 在测试初期将幅值设定为 20 mV, 中后期设定为 10 mV, 以减少在中后期测试时信号幅值大对涂层的影响。

2 数据处理及评价

EIS 测试后得到的阻抗谱图通常有两种: 一种为奈奎斯特图(Nyquist Plot), 横轴为阻抗的实部, 纵轴为虚部的相反数, 图中的点表示不同频率, 自左向右依次为表示高中低三种频率区; 另一种为波特图(Bode Plot), 它包括两条曲线, 频率的对数为横轴, 阻抗模值的对数为纵轴。盐雾试验后测得灰色有机涂层 9 个周期的阻抗谱如图 2 所示。

目前用 EIS 数据处理方法主要有两种, 一种是基于等效电路拟合法(Equivalent Electrical Circuit Models,

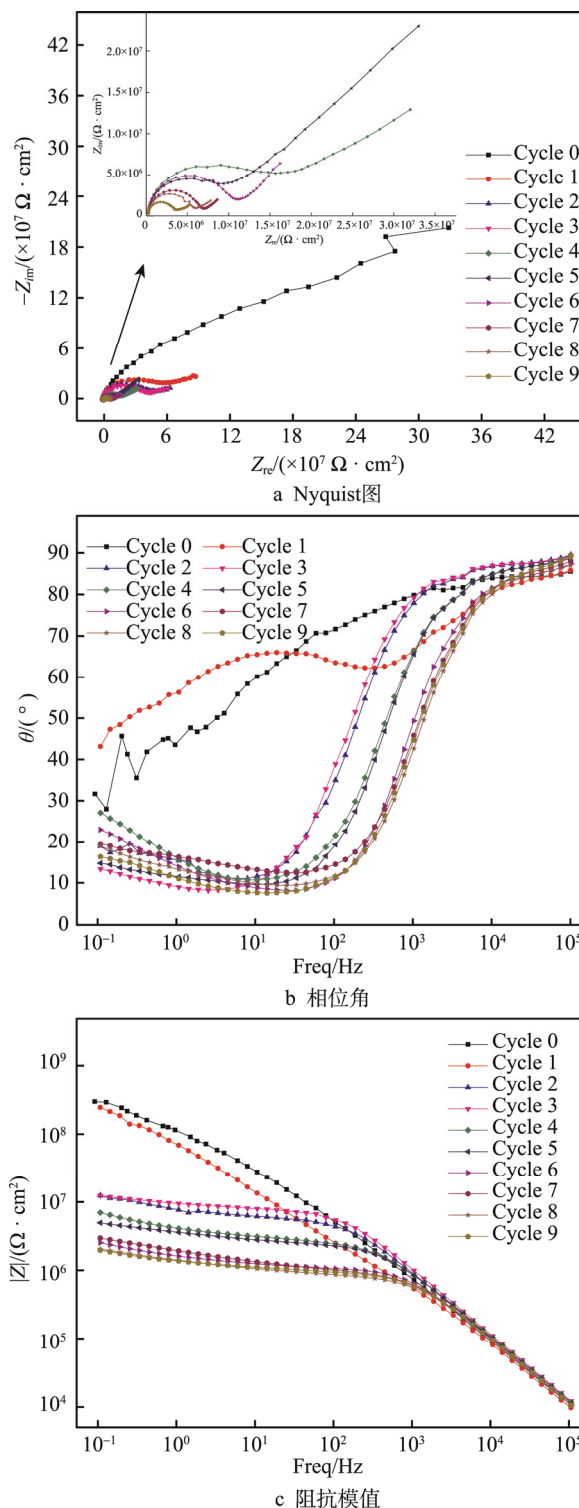


图 2 灰色有机涂层盐雾试验 EIS 图

EECM), 另一种是直接提取阻抗谱图的特征参数。这两种方法用来评价的参数比较多, 但是都应具有一定的物理意义, 除了在某些特殊情况下提取快速评价防护性能的特征参数。

2.1 等效电路模型及拟合参数

等效电路拟合法是处理 EIS 数据的一种有效的

方法。它的基本思想是首先应用 EIS 技术对涂层进行测量,依据得到的测量结果并结合涂层的实际情况,通过 Zsimp 或 Zivew 软件进行电路拟合,由此得到涂层电容 C_c 、涂层电阻 R_c 、双电层电容 C_{dl} 、电荷转移电阻 R_{ct} 、Warburg 扩散阻抗 Z_w 等电化学参数,最后基于这些参数对涂层体系进行研究评价。一般地, R_c 可反应涂层抗腐蚀性介质的渗透能力, R_{ct} 可反应电化学反应速率, C_{dl} 可反应腐蚀介质的渗透量或涂层与基体金属的剥离程度, Z_w 一般出现在阻抗谱低频区,反应扩散过程。

将测得的 Nyquist 图的数据用 Zsimp 进行分析,可知该涂层初始状态下的屏蔽性能较好,只存在一个时间常数,可采用等效电路 $R_s(C_{dl}R_{ct})$ 进行拟合,如图 3a 所示。第 1 至第 3 周期时,涂层 Bode 图中已经出现了两个时间常数,采用等效电路 $R_s(C_c(R_c(C_{dl}R_{ct})))$ 拟合取得了较好的效果,如图 3b 所示;第 4 至第 9 周期时,从 Nyquist 图中观察到扩散阻抗尾,此阶段采用等效电路 $R_s(C_c(R_c(C_{dl}(R_{ct}Z_w))))$ 拟合效果较好,如图 3c 所示。

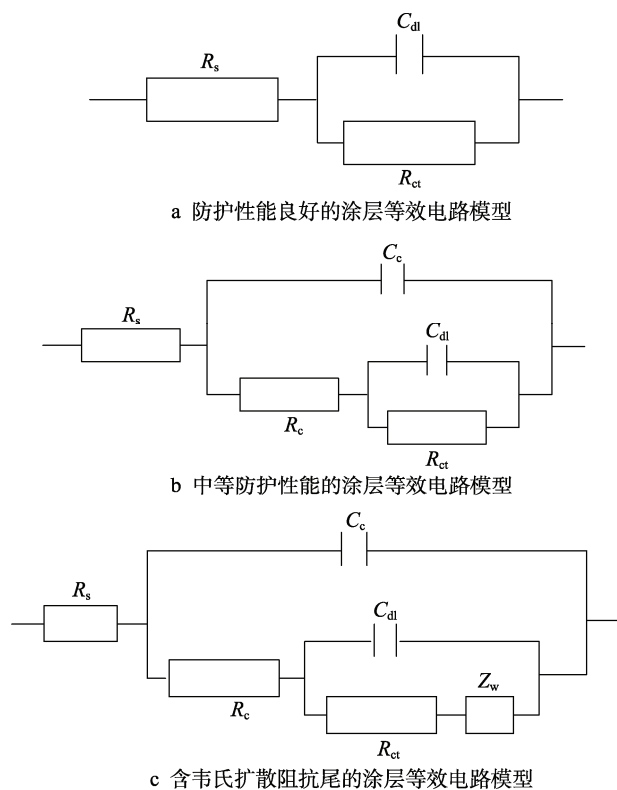


图 3 等效电路模型

灰色涂层的涂层电阻变化规律如图 4 所示,可知初始状态下涂层电阻约为 $3.01 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,此时涂层防护性能较好。随着试验的进行,涂层电阻有了较大的降低。第 3 周期开始,涂层电阻已小于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级。第 9 周期时涂层电阻已降低至 $1.02 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层的屏蔽能力已极大地降低。

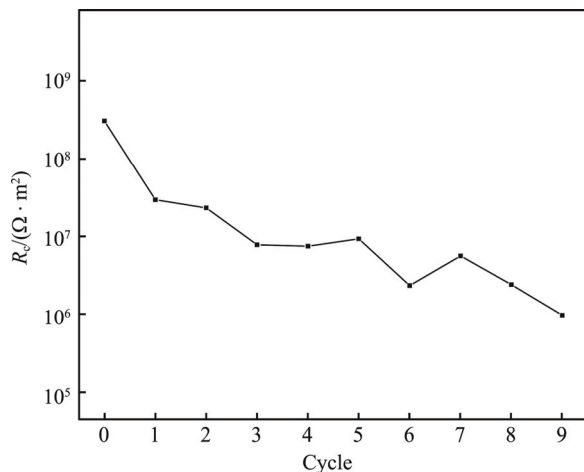


图 4 灰色有机涂层盐雾试验涂层电阻

2.2 特征参数

等效电路研究涂层的失效过程的方法被广泛使用,大量的研究工作也证明其是行之有效的,但有时存在一些问题。

1) 对于多层涂装体系来说,整个失效过程的 EIS 特征变化较大,常存在从 1 个时间常数特征变化到 2 个甚至 3 个时间常数特征,而针对不同时间常数的 EIS 数据,需选用不同的等效电路模型进行拟合分析,导致电化学参数过多,解析难度加大。

2) 所得阻抗谱与等效电路之间的对应关系不确定。在很多情况下,一个阻抗谱可以用不同的等效电路来描述,或者可以用相同的等效元件组成不同的等效电路,因此获得的不同等效电路之间的电化学参数往往存在比较大的误差。

3) 在实际应用中,人们都希望能够对涂层防护性能进行快速评价,而利用等效电路模型所得的拟合参数一般不能直接进行快速评价。因此,可以考虑直接从 EIS 图中提取特征参数。

2.2.1 高频阻抗模值变化率

对于高阻抗的有机涂层(溶液电阻较之可忽略不计),其等效电路可简化为涂层电容 C_c 、电阻 R_c 并联的电路模型($R_c C_c$)^[7],如图 5 所示。

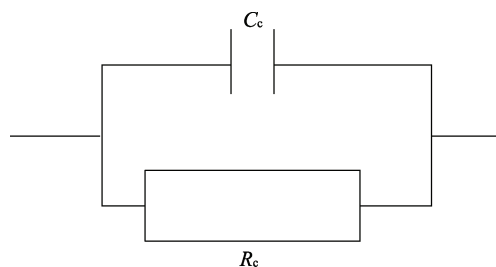


图 5 高阻抗有机涂层的等效电路

则该等效电路的阻抗为:

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{1}{\frac{1}{R_c} + j\omega C_c} = \frac{R_c}{1 + j\omega R_c C_c} \quad (\omega = 2\pi f) \quad (4)$$

式中: Y 为导纳; ω 为角频率; f 为测试频率。
则有:

$$Z' = \frac{R_c}{1 + (\omega R_c C_c)^2} \quad (5)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_c^2 C_c}{1 + (\omega R_c C_c)^2} \quad (6)$$

根据式 (5), (6) 可得出阻抗模值为:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = \frac{R_c}{\sqrt{1 + (\omega R_c C_c)^2}} \quad (7)$$

此外, 阻抗模值变化率为:

$$k(f) = \frac{d(\lg |Z|)}{d(\lg f)} \quad (8)$$

式中: Z 为阻抗模值; f 为频率。

由于 EIS 数据的离散性, 因此在实际应用中, 可采用微商形式代替微分形式^[8], 即为:

$$k(f) = \frac{\lg |Z_i| - \lg |Z_{i-1}|}{\lg f_i - \lg f_{i-1}} \quad (9)$$

在低频区, 有 $\omega R_c C_c \ll 1$, 此时 $\lg |Z| \rightarrow \lg R_c$, 因而

$k(f) \rightarrow 0$; 在高频区, $\omega R_c C_c \gg 1$, 此时 $\lg |Z| \rightarrow \lg \left| \frac{1}{\omega C_c} \right|$,

因而 $k(f) \rightarrow -1$ 。因此, 可以看出, 阻抗模值变化率 $k(f)$ 对频率 f 的变化非常敏感, 且可以在整个频率范围内准确反应涂层的腐蚀防护性能。它们之间存在以下对应关系: 当 $k(f)$ 趋于 -1 时, 整个涂层体系表征为“电容性”, 此时涂层具有良好的防护性能; 当 $k(f)$ 趋于 0 时, 整个涂层体系表征为“电阻”性, 此时涂层基本丧失防护性能。因此, $k(f)$ 的值与涂层阻抗存在较好的对应关系。

2.2.2 特征频率法

20 世纪 90 年代, 宋诗哲等^[9-10]研究了土壤环境中缺陷沥青防护金属的 EIS 图, 提出特征参数

$$K_1 = \left(\frac{|Z_f|}{|Z_{\min}|} \right) \times 100\%, \quad \text{以此反映防护层的内部信息,}$$

并对缺陷类型进行判断。其中 $|Z_f|$ 是在频率 f 下测得的阻抗幅值, $|Z_{\min}|$ 是测试最小频率 $f_{\min}$ 下测定的阻抗幅值。

Haruyama 等人^[11]提出了特征频率法(Break-point Frequency Method, BFM), 之后 Aung N N 等人^[12]应用 EIS 研究时提取特征频率对涂层性能进行了快速评价。Haruyama 等人的研究表明, 高频区相位角 45° 处的频率 f_b 与涂层剥离面积之间有很好的对应关系, 且当 $R_c \gg R_s$, 且 $A_d \ll A$ 时有:

$$f_b = 1 / 2\pi R_c C_c = (1 / 2\pi R_c^0 C_c^0) / (A_d / A) \quad (10)$$

$$R_c^0 = \rho d \quad (11)$$

$$C_c^0 = \varepsilon \varepsilon_0 / d \quad (12)$$

$$D = A_d / A \quad (13)$$

由式 (10) — (14) 可以推出,

$$f_b = (2\pi \varepsilon \varepsilon_0)^{-1} (A_d / A) = f_b^0 D \quad (14)$$

式中: R_c 为涂层微孔电阻; A 为涂层试样工作面积; A_d 为涂层剥离面积; ε 为涂层的介电常数; ε_0 为真空介电常数; d 为涂层厚度; ρ 为涂层电阻率; D 为涂层剥离率。上标为 0 的参数表示单位剥离面积上该变量的单元值, f_b^0 是涂层材料的特征值, 与涂层厚度无关。

剥离率 D 可以表征涂层与金属基体界面的变化信息, 而通过测量 f_b 可以得出涂层的剥离率, 从而通过 f_b 可间接对涂层防护性能进行评价。由于 f_b 一般出现在高频端, 故较容易测得。此后, 由特征频率法又衍生出了许多评价参数, 如相位角最小值及对应频率值、相位角最大值及对应频率值、中频相位角等。这些方法均未考虑到弥散效应的影响, 以致所得参数与涂层性能之间的对应关系不尽完善。对此, 刘惊等人^[13-14]在考虑弥散效应的情形下对传统的特征频率法进行修正, 并提出用修正后的特征频率评价涂层防护性能。

由于弥散效应的影响, 涂层电容采用常相位角元件 $Q(\text{CPE})$ 表示, 其阻抗值为:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \quad (15)$$

式中: Y_0 与 n 分别为 CPE 常数、弥散系数, n 的取值范围为 $(0, 1]$ 。

经计算修正后有:

$$f'_b = (2\pi)^{n-1} f_b^n [\sin(\frac{n}{2}\pi) - \cos(\frac{n}{2}\pi)] \quad (16)$$

式中: f_b , f'_b 分别为改正前后的特征频率。

研究表明, 当铝基体上掺杂铁红粉的环氧涂层的电容存在弥散效应时, 利用传统特征频率法作为评价参数会导致对涂层性能的低估。此外, 孙波^[15]等选取低频阻抗模值 $|Z|_{0.1 \text{ Hz}}$ 、高频相位角 $\theta_{10 \text{ kHz}}$ 、相对介电常数 ε_r 等特征参数对涂层的防护性能进行了快速评价。Akbarinezhad E^[16]、赵必江^[17]等分别根据 Bode 图下面积、面积变化比值对不同涂层体系的耐蚀性进行了研究。

上述快速评价方法都不尽完善, 多多少少还存在一定的局限性。特征频率法与修正后的特征频率法都不适合于涂层电阻很大以及 $\phi_{\min} > 45^\circ$ 的条件, 因为在此条件下无法获得 f_b 。另外, 前者使用的前提条件是涂层电阻率 ρ 和介电常数 ε 在涂层的浸泡过程中保持不变, 但实际情况并非如此, 随着水分子的介入, ε 和 ρ 往往都会发生变化, 从而影响了计算结果的准

确性^[18]。张鉴清等^[19]也证明了该方法存在一定的局限性。

由于在涂层浸泡初期,在Bode图上近似表现出纯电容的特性,相位角几乎接近 90° ,此时最大相位角将对应多个频率。因此,此时最大相位角评价法亦受到限制。对于最小相位角法,在使用过程中也经常受到一些限制。在涂层浸泡初期,由于水分子并未渗透达涂层/基体金属表面,测量得到的EIS数据经拟合得到的只有表征涂层抗渗水性能的涂层微孔电阻 R_c 及涂层电容 C_{dl} 这两个参数,而没有双电层电容,此时 f_{min} 不存在,更无所谓涂层性能评价了。

孙波等人提出的评价法也只可在某一特定频率区适用,或者一定的涂层可能只存在某一相位角特征参数,也就是说,对于不同涂层体系,具体的相位角评价参数可能不一样。因此,对于不同涂层体系的防护性能评价的特征参数,还需要进一步的探索研究工作。

3 结语

电化学阻抗谱法自问世到应用于有机涂层研究已有很长一段时间,大量研究工作证明,其在涂层体系机理研究和涂层耐蚀性能评价方面是可行的,尤其在配合原有研究方法和现代测试技术,可对涂层建立一套完善的失效机理体系。它仍存在很多的不足:第一,应用EIS技术获得的是整个涂层的平均响应,而涂层大多为“由点至面”的失效模式,这导致所得的EIS数据重现性较差;第二,对于所得数据的分析处理还有所欠缺,不同的方法可能会得出不同甚至相反的结果。因此,探寻更先进的测试手段,采用更科学的处理方法,使之更加适合腐蚀科学的研究,将是EIS技术发展方向。

参考文献:

- [1] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [2] 宾远红,李培芬,李晓枫. 用EIS评价防腐涂层的耐蚀性能[J]. 计量与测试技术, 2011, 38(12): 17-17.
- [3] 张英蓉. 电化学交流阻抗(EIS)在金属文物表面保护涂层性能评价中的应用综述[J]. 文物保护与考古科学, 2015, 27(1): 103-108.
- [4] 刘扬波,张斌,王钊桐,等. 海上风电塔筒涂层电化学阻抗谱快速评价技术研究[J]. 环境技术, 2017, 35(6):

6-13.

- [5] 何杰,阎瑞,马世宁. 电化学方法研究环氧涂层/基体在3.5%NaCl溶液中的腐蚀行为[J]. 中国表面工程, 2006, 19(2): 47-50.
- [6] 马吉康,李敏,方健君. 不同腐蚀试验的电化学阻抗谱评价[J]. 涂料工业, 2010, 40(2): 73-76.
- [7] 罗兵,徐安桃,靳福,等. 基于EIS阻抗模值变化率快速评价有机复合涂层防护性能研究[J]. 军事交通学院学报, 2013, 15(5): 80-83.
- [8] XIA Da-hai, SONG Shi-zhe, WANG Ji-hui, et al. Fast Evaluation of Degradation Degree of Organic Coatings by Analyzing Electrochemical Impedance Spectroscopy Data[J]. Transactions of Tianjin University, 2012, 18(1): 15-20.
- [9] 宋诗哲. 腐蚀科学与防护工程技术新进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [10] 宋诗哲. 土壤中钢铁表面防护层缺陷的电化学检测[C]// 海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文集. 厦门, 1998.
- [11] SHIRO H, SHIROHI S. Electrochemical Impedance for a Large Structure in Soil[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(14): 1857-1865.
- [12] AUNG N N, TAN Y J. A New Method of Studying Buried Steel Corrosion and Its Inhibition Using the Wire Beam Electrode[J]. Corrosion Science, 2004, 46(12): 3057-3067.
- [13] 刘惊,胡吉明,张鉴清,等. 基于高频电化学阻抗谱测试的涂层防护性能评价方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 325-328.
- [14] 罗兵,徐安桃,靳福,等. 基于EIS阻抗模值变化率快速评价有机复合涂层防护性能研究[J]. 军事交通学院学报, 2013, 15(5): 80-83.
- [15] 孙波,徐安桃,张振楠,等. 基于EIS特征参数的有机涂层腐蚀行为研究[J]. 军事交通学院学报, 2016, 18(9): 89-94.
- [16] AKBARINEZHAD E, BAHREMANDI M, FARIDI H R, et al. Another Approach for Ranking and Evaluating Organic Paint Coatings Via Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Corrosion Science, 2009, 51(2): 356-363.
- [17] 赵必江. 湿热海上钢构件涂层体系耐蚀性电化学快速评价技术的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [18] 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, 12(3): 182-184.
- [19] 张鉴清, MANSFELD F. 交流阻抗法评价有机涂层[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1989, 1(3): 15-21.