

氟碳涂料实验室循环盐雾试验后 防腐蚀行为研究

余祖新^{1,2}, 王洪伦³, 张涛^{1,4}, 何建新^{1,4}, 王莞¹

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.重庆江津大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站, 重庆 402260; 3.63796 部队, 海口 571126; 4.海南万宁大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站, 海南 万宁 571500)

摘要: **目的** 研究氟碳重防腐涂层在循环盐雾试验后的防护性能。**方法** 开展氟碳涂层的实验室循环盐雾试验, 通过电化学阻抗谱、附着力、光泽、色差测试等方法对氟碳涂层的各性能进行分析表征, 并使用等效电路图对电化学阻抗谱数据进行拟合, 评价涂层在盐雾试验后的腐蚀保护性能。**结果** 循环盐雾试验 1440 h 后, 涂层无失光、变色、粉化等现象, 模值由 $1.42 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降至 $7.26 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 下降幅度较小。**结论** 经循环盐雾试验后的氟碳涂层仍具有优异的防护性能。

关键词: 氟碳涂层; 循环盐雾试验; 电化学阻抗谱; 腐蚀防护

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)07-0070-05

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.07.010

Anti-corrosion Behavior of Fluorocarbon Coating After Cyclic Salt Spray Test

SHE Zu-xin^{1,2}, WANG Hong-lun³, ZHANG Tao^{1,4}, HE Jian-xin^{1,4}, WANG Wan¹

(1. Southwest Research Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China; 2. Jiangjin Atmospheric Material Corrosion National Field Observation and Research Station, Jiangjin 402260, China; 3. Unit 63796, Haikou 571126; 4. Atmospheric Materials Corrosion and National Field Observation and Research Station, Wanning 571500, China)

ABSTRACT: The corrosion protection behavior of fluorocarbon coating after cyclic salt spray test was investigated in this paper. The cyclic salt spray test was carried out according to GB/T 31588.1. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS), adhesion, gloss and color difference tests were used to characterize the performance of the fluorocarbon coating. The electrochemical impedance spectroscopy data were fitted with equivalent circuit diagrams to evaluate the corrosion protection performance of the coating after salt spray test. After 1440 h of cyclic salt spray test, the coating had no tarnish, discoloration and powdering, the modulus value dropped from $1.42 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $7.26 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$. The results indicated that the fluorocarbon coating still has excellent corrosion protection performance after the cyclic salt spray test.

KEY WORDS: fluorocarbon coating; cyclic salt spray test; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion protection

收稿日期: 2020-09-10; 修订日期: 2020-10-14

Received: 2020-09-10; Revised: 2020-10-14

作者简介: 余祖新(1988—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境试验与评价。

Biography: SHE Zu-xin (1988—), Female, Master, Engineer, Research focus: environmental test and assessment.

引文格式: 余祖新, 王洪伦, 张涛, 等. 氟碳涂料实验室循环盐雾试验后防腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(7): 070-074.

SHE Zu-xin, WANG Hong-lun, ZHANG Tao, et al. Anti-corrosion behavior of fluorocarbon coating after cyclic salt spray test[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(7): 070-074.



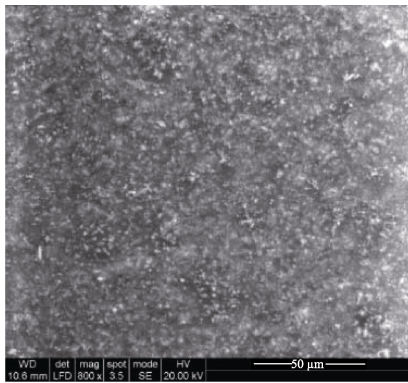
图1 涂层样品循环盐雾试验前后外观照片

Fig.1 Appearance photos of the coating samples before (a) and after (b) cyclic salt spray test

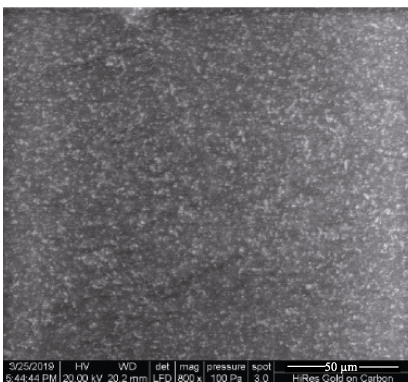
试验结果表明，涂层未出现明显的失光和变色现象，表面也无裂纹、划痕、气泡、长霉、生锈、脱落等现象，外观综合评级为0级，涂层表现出良好的耐腐蚀性能。

2.3 微观形貌分析

涂层样品循环盐雾试验前后的微观形貌如图2所示。从图2可以清楚地看到，试验前，涂层表面由大量致密的细小颗粒物组成，无针孔、裂纹、划痕、气泡等现象，表面致密光洁；试验后，涂层仍保持致密状态，表面粉化、起泡、裂纹等现象不明显。这是由于氟碳涂层分子链间作用力较强，分子键在外界恶劣环境下不易断裂，循环盐雾试验对涂层物理结构形



a 试验前



b 试验后

图2 循环盐雾试验前后涂层微观形貌 (800×)
Fig.2 Micromorphologies of the coating before (a) and after (b) cyclic salt spray test

态无明显破坏作用，涂层耐腐蚀性能较强。

氟碳重防腐涂层体系循环盐雾试验前后的能谱测试结果见表3。从测试结果可以看出，经循环盐雾试验后，表面新增了O元素，表明涂层在盐雾试验过程中出现了氧化降解现象。

表3 循环盐雾试验前后涂层成分能谱分析

Tab.3 EDS analysis of the coating composition before and after cyclic salt spray test

| 元素 | 试验前 | | 试验后 | |
|----|------------|-------------|------------|-------------|
| | 质量分数 /% | 原子数分数 /% | 质量分数 /% | 原子数分数 /% |
| C | 68.59 | 81.43 | 54.21 | 65.83 |
| O | — | — | 16.06 | 14.64 |
| F | 20.45 | 15.35 | 22.73 | 17.45 |
| S | 2.23 | 0.99 | 1.27 | 0.58 |
| Cr | 5.37 | 1.47 | 3.53 | 0.99 |
| Cu | 3.37 | 0.76 | 2.19 | 0.50 |

2.4 电化学阻抗谱分析

涂层样品循环盐雾试验前、试验中(240、720 h)和试验后的电化学阻抗谱如图3所示。从图3a可以看出，随着试验时间的延长，涂层样品的阻抗值逐渐减小。经1440 h试验后，涂层阻抗值仍与试验前保持在同一个数量级。从图3b可以看出，在循环盐雾试验期间，模值有波动。1440 h后，涂层体系的模值由 $1.42 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降至 $7.26 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，下降幅度较小。在低频区间，随盐雾试验时间的延长，相位角有增大趋势，但依然维持在 -75° 以下。从电化学阻抗谱的测试结果整体来看，氟碳涂层样品经1440 h循环盐雾试验后，仍具有良好的腐蚀防护性能。

对获得不同时间循环盐雾试验后的交流阻抗数据，采用Gmary Chem Analyst软件对其进行等效电路图拟合分析。使用的等效电路如图4所示，其中 R_s 代表溶液电阻， R_{out} 代表涂层外部电阻， R_{in} 代表涂层内部电阻。考虑到涂层表面可能存在不均匀性，因此引入常相位角元件(CPE)代替电容， CPE_{out} 和 CPE_{in} 分别代表涂层外部和内部的常相位角元件。

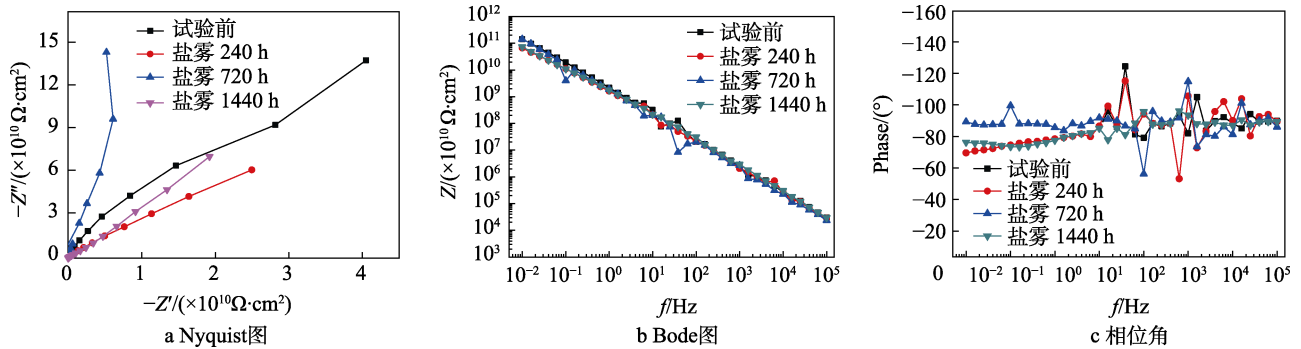


图 3 涂层样品循环盐雾试验不同时间的 EIS 图谱

Fig.3 EIS plots of the coating after salt spray test for different time: a) Nyquist; b) Bode; c) phase angle

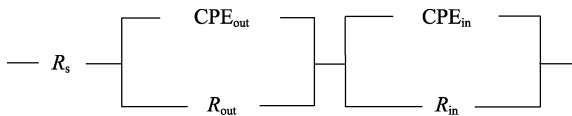


图 4 等效电路

Fig.4 Equivalent circuit

不同盐雾试验时间后，涂层的交流阻抗等效电路拟合结果见表 4。从表 4 可以看出，该涂层在盐雾试验前后，各元件值有较大差异，特别是内外层的电阻

值，可能是由样品的个体差异所致。在随后的盐雾试验中，膜层外层电阻呈现先下降、后上升的趋势，电容则出现先增大、后减小的趋势，意味着外层的保护性能在波动中整体向下。而膜层内层出现电阻值逐渐增大、电容变小的趋势，保护性能逐渐增强，可能是内层环氧涂层的后固化所致。该涂层的保护性能主要由内层提供，因此虽然涂层外层在盐雾试验后保护能力有所下降，但由于内层保护能力的提升，因此整体保护性能下降幅度不大。

表 4 不同盐雾试验时间后的交流阻抗等效电路图拟合结果
Tab.4 Equivalent circuit parameters of the coating after different salt spray test times

| 盐雾时间/h | $R_{out}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $CPE_{out}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | n_{out} | $R_{in}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $CPE_{in}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | n_{in} |
|--------|--------------------------------------|---|-----------|-------------------------------------|--|----------|
| 0 | 4.38×10^{11} | 8.63×10^{-11} | 0.971 | 3.72×10^5 | 2.76×10^{-8} | 0.748 |
| 240 | 9.37×10^6 | 4.61×10^{-8} | 0.921 | 1.40×10^{11} | 1.34×10^{-10} | 0.930 |
| 720 | 2.42×10^6 | 5.45×10^{-10} | 0.870 | 2.75×10^{11} | 2.40×10^{-10} | 1.000 |
| 1440 | 1.90×10^9 | 1.64×10^{-10} | 0.992 | 3.60×10^{11} | 1.65×10^{-10} | 0.940 |

3 结论

氟碳涂层经 1440 的循环盐雾试验，表面无变色、粉化、裂纹、划痕、气泡、长霉、生锈、脱落等现象，说明涂层分子链间作用力较强，循环盐雾试验对涂层物理结构形态无明显破坏作用。氟碳涂层的电化学测试结果显示，模值和阻抗值较高，分别为 $1.90 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $7.26 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，表现出优异的耐腐蚀能力。综合分析说明，氟碳涂层体系具有较强的耐海洋大气环境适应能力。

参考文献：

[1] 张婷. 海洋环境基础设施防腐中氟碳涂料的应用[J]. 全面腐蚀控制, 2020, 34(2): 106-109.
ZHANG Ting. Application of fluorocarbon paint in marine environmental for corrosion prevention of infrastructure[J]. Total corrosion control, 2020, 34(2):106-109.

[2] 张先勇, 舒德学, 陈建琼. 海南万宁试验站大气环境及

腐蚀特征研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 77-79.
ZHANG Xian-yong, SHU De-xue, CHEN Jian-qiong. Study on the weather and corrosion characteristics of wanning exposure site[J]. Equipment environmental engineering, 2005, 2(4): 77-79.

[3] 李家柱. 大气环境及腐蚀性[J]. 装备环境工程, 2005, 2(2): 58-61.
LI Jia-zhu. Atmospheric environments and their corrosivity[J]. Equipment environmental engineering, 2005, 2(2): 58-61.

[4] 王玲, 杨万均, 张世艳, 等. 热带海洋大气环境下电连接器环境适应性分析[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 5-9.
WANG Ling, YANG Wan-jun, ZHANG Shi-yan, et al. Environmental worthiness analyses of electrical connectors in tropic marine atmosphere[J]. Equipment environmental engineering, 2012, 9(6): 5-9.

[5] 徐冬兰. 略论氟碳涂料在钢结构防腐工程中的运用[J]. 信息记录材料, 2018, 19(7): 50-51.
XU Dong-lan. Discussion on the Application of fluorocarbon coatings in anticorrosion engineering of steel

- structure[J]. Information recording materials, 2018, 19(7): 50-51.
- [6] 张智超, 蒋威, 李世娟, 等. 海洋防腐涂层的最新研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(3): 269-275.
ZHANG Zhi-chao, JIANG Wei, LI Shi-juan, et al. The latest research progress of corrosion-resisting paints for marine application[J]. Corrosion science and protection technology, 2016, 28(3): 269-275.
- [7] 余祖新, 范梅梅, 黄平, 等. 热带海洋大气环境下制动盘防护工艺耐腐蚀性能分析[J]. 装备环境工程, 2017, 14(1): 61-65.
SHE Zu-xin, FAN Mei-mei, HUANG Ping, et al. Corrosion resistance of brake discs protection technology in tropical ocean atmosphere[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(1): 61-65.
- [8] 刘成臣, 张洪彬, 赵连红, 等. 机载电子设备印制电路板环境适应性研究[J]. 装备环境工程, 2017(7): 65-69.
LIU Cheng-chen, ZHANG Hong-bin, ZHAO Lian-hong, et al. Environmental adaptability of printed circuit board for airborne electronic equipment[J]. Equipment environmental engineering, 2017(7): 65-69.
- [9] 舒畅, 苏艳, 吴龙益. 飞机蒙皮防护涂层对海洋大气环境的适应性研究[J]. 材料保护, 2010, 43(12): 56-58.
SHU Chang, SU Yan, WU Long-yi. Adaptability of protective coating of plane skin marine atmospheric environment[J]. Materials protection, 2010, 43(12): 56-58.
- [10] 骆晨, 李明, 孙志华, 等. 海洋大气环境中飞机的环境损伤和环境适应性[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 101-107.
LUO Chen, LI Min, SUN Zhi-hua, et al. Environmental damage and environmental adaptability of the aircraft in marine atmosphere[J]. Journal of aeronautical materials, 2016, 36(3): 101-107.
- [11] 朱玉琴, 苏艳, 舒德学, 等. 飞机铆(螺)连接件防护涂层在海洋大气环境中的腐蚀行为[C]// 第二届海洋材料与腐蚀防护大会论文集. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2015.
ZHU Yu-qin, SU Yan, SHU De-xue, et al. Corrosion behaviors of protective coating on riveting (screw) in marine atmospheric environment[C]// Proceedings of the 2nd marine materials and corrosion protection conference. Beijing: Chinese Society of Corrosion and Protection, 2015.
- [12] 周和荣, 姚望, 宋述鹏, 等. 羟烷基酰胺固化聚酯粉末涂层在海洋环境中的腐蚀行为[J]. 材料工程, 2017, 45(4): 90-95.
ZHOU He-rong, YAO Wang, SONG Shu-peng, et al. Corrosion behavior of primid solidified polyester powder coating in marine environment[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(4): 90-95.
- [13] 刘丽红, 闫杰. 天线罩涂层海洋环境下老化行为研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 183-187.
LIU Li-hong, YAN Jie. Study of the aging behaviors of radome coatings in marine atmospheric environment[J]. Equipment environmental engineering, 2010, 7(6): 183-187.
- [14] 刘晓建. 海洋环境中的防腐蚀涂层技术及发展[J]. 现代涂料与涂装, 2010(4): 20-22.
LIU Xiao-jian. Anticorrosion coating technology and its progress in ocean environment[J]. Modern paint & finishing, 2010(4): 20-22.
- [15] 杨耀辉, 李玲杰, 郭富超, 等. 一种海洋环境环氧防腐蚀涂层的研发及其性能[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(3): 232-234.
YANG Yao-hui, LI Ling-jie, GUO Fu-chao, et al. Development and property of an anticorrosive epoxy coating for marine environment[J]. Corrosion & protection, 2018, 39(3): 232-234.
- [16] 彭辉. 船舶除锈与涂装工艺[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2009: 16.
PENG Hui. Ship rust removal and coating process[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2009: 16.
- [17] 张昕, 李香玉, 代振东, 等. 氟碳涂层的制备及其防腐蚀行为研究[J]. 涂料技术与文摘, 2017, 38(1): 1-5.
ZHANG Xin, LI Xiang-yu, DAI Zhen-dong, et al. Research on preparation and corrosion behavior of fluorocarbon coatings[J]. Coatings technology, 2017, 38(1): 1-5.
- [18] 高柳敬志, 王舒钟, 钟毅. 氟碳涂料在重防腐领域应用中几个问题的探讨[J]. 涂料技术与文摘, 2015(7): 2-10.
GAO Liu-jing-zhi, WANG Shu-zhong, ZHONG Yi. Application of fluorocarbon coatings in heavy-duty corrosion control[J]. Coatings technology & application, 2015(7): 2-10.
- [19] 潘叶, 周燕维, 柴艳红. 海洋环境下常温固化氟碳涂料防腐涂层体系的应用研究[J]. 信息记录材料, 2019, 20(6): 40-41.
PAN Ye, ZHOU Yan-wei, CHAI Yan-hong. Research on application of room temperature curing fluorocarbon coatings in marine atmospheric environment[J]. Information recording materials, 2019, 20(6): 40-41.
- [20] 丁贤荣, 关迎东, 李文博, 等. 石墨烯/氟碳涂料在某海洋装备上的应用[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(6): 311-315.
DING Xian-rong, GUAN Ying-dong, LI Wen-bo, et al. Application of graphene/fluorocarbon coating on a marine equipment[J]. Electropating & finishing, 2020, 39(6): 311-315.