

交流干扰下碱性环境中富锌环氧涂层失效机制研究

姜洁¹, 许甜¹, 刘婧¹, 杨超^{2,3}, 崔淦⁴

(1.中石油华东设计院有限公司, 山东 青岛 266071; 2.胜利石油管理局 博士后科研工作站, 山东 东营 257000; 3.中国石油化工股份有限公司 胜利油田分公司 技术检测中心, 山东 东营 257000; 4.中国石油大学(华东), 山东 青岛 265800)

摘要: **目的** 揭示碱性环境下交流干扰对富锌环氧涂层失效机制的影响。**方法** 以富锌环氧涂层为研究对象, 以 X80 钢为基体, 手工涂敷形成带涂层的 X80 钢样品, 通过五点测试法确定涂层厚度为(25±5) μm, 施加交流干扰电压。通过电化学测试, 研究涂层样品在 3% (质量分数) NaOH 溶液中随浸泡时间的电化学阻抗变化特征, 揭示交流电对富锌环氧涂层的作用机制。**结果** 在碱性环境下, 锌粉更有利于活化, 但是反应速率也更快, 导致活化的锌粉表面能够迅速形成腐蚀产物 Zn(OH)₂ 和 Zn(OH)₄²⁻, 阻止锌粉之间的电连接, 同时基体 Fe 在碱性环境中容易发生钝化, 极大地减弱了涂层与金属基体的湿结合力。当交流干扰存在时, 活化锌粉的反应过程非常迅速, 以至于不能形成有效的电连接和阴极保护。**结论** 交流干扰能够抑制锌颗粒的活化过程 (ZnO→Zn(OH)₂/Zn(OH)₄²⁻), 促进活化锌颗粒的反应过程, 削弱锌的阴极保护作用。

关键词: 交流干扰; 环氧富锌涂层; 电化学阻抗; 锌粉活化; 阴极保护

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)07-0099-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.07.015

Effect of AC Interference on Failure Mechanism of Zinc-rich Epoxy Coatings in Different Environments

JIANG Jie¹, XU Tian¹, LIU Jing¹, YANG Chao^{2,3}, CUI Gan⁴

(1. CNPC EastChina Design Institute Co., Ltd, Qingdao 266071, China; 2. Postdoctoral Scientific Research Workstation of Shengli Oilfield Company, Dongying 257000, China; 3. Technology Inspection Center of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257000, China; 4. China University of Petroleum (East China), Qingdao 265800, China)

ABSTRACT: This paper aims to reveal the failure mechanism of Zn-rich epoxy coating under the condition of high hydroxyl ion concentration and AC interference. Zn-rich epoxy coating was selected as the research object. X80 steel was used as matrix, the coated X80 sample was formed manually and the coating thickness was determined to be (25±5) μm by five-point test. The

收稿日期: 2021-02-03; 修订日期: 2021-03-04

Received: 2021-02-03; Revised: 2021-03-04

作者简介: 姜洁(1975—), 女, 工程师, 主要研究方向为储运专业设计。

Biography: JIANG Jie (1975—), Female, Engineer, Research focus: design of storage and transportation.

通讯作者: 崔淦(1989—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为油气储运系统安全工程。

Corresponding author: CUI Gan (1989—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: safety engineering research of oil and gas storage and transportation systems.

引文格式: 姜洁, 许甜, 刘婧, 等. 交流干扰下碱性环境中富锌环氧涂层失效机制研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(7): 099-106.

JIANG JIE, XU Tian, LIU Jing, et al. Effect of AC interference on failure mechanism of Zinc-rich epoxy coatings in different environments [J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(7): 099-106.

EIS of the coated X80 sample in 3 wt.% NaOH solution with immersion time was studied with / without AC interference, and the failure evolution mechanism of Zn-rich epoxy coating was established. In alkaline environment, zinc powder was more advantageous to the activation, but also had faster reaction rate, which contributed to $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ quickly covered the activated zinc powder to prevent electrical connection. Meanwhile, Fe in alkaline environments was prone to passivation, greatly weakened the wet adhesion strength of coating and metal matrix. Similarly, the reaction process of activated zinc powder was very rapid due to AC voltage, so that effective electrical connection and cathodic protection cannot be formed. AC interference can inhibit the activation process of zinc particles ($\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$), promote the reaction process of activating zinc particles, leading to a weaker cathodic protection of zinc.

KEY WORDS: AC interference; zinc-rich epoxy coating; EIS; zinc powder activation; cathodic protection

环氧涂层以其交联密度高、腐蚀防护效果好而广泛应用于金属腐蚀防护领域,但环氧涂层性能结构单一、寿命相对较低,无法满足现代工业的要求。因此,以环氧涂层为基体,添加填充物锌颗粒形成的环氧富锌涂层是常用的防腐涂层之一^[1]。

与环氧涂层相比,环氧富锌涂层中锌的质量分数能够达到90%,甚至95%^[2]。一方面,能够有效填充固化剂挥发后形成的自由空隙,堵塞腐蚀性介质的扩散路径;另一方面,高含量的锌粉形成电连接,能够与腐蚀性介质(如 O_2 、水、 CO_2 等)反应^[3],提高涂层的腐蚀防护性能。同时与金属基体接触的锌颗粒能够形成铁为阴极、锌为阳极的阴极保护(Zn 的标准电位为 -0.764 V (vs. SHE),铁的标准电位 -0.440 V (vs. SHE)),进一步减小受保护金属的腐蚀影响^[4-5]。环氧富锌涂层的缺点也比较明显:一方面,锌颗粒的加入会降低环氧涂层的物理防护性能;另一方面,涂层中没有完全反应的锌颗粒容易造成环境污染等。因此,目前新型涂层(如石墨烯富锌涂层、碳纳米管富锌涂层等^[6-7])的提出,为提高环氧富锌涂层中锌的利用率提供了新的思路和方法。

从目前的研究来看,国内外学者关注不同环境下的最佳锌含量、提高涂层内锌颗粒的利用率等问题,但是对于碱性环境下富锌涂层的失效过程,尤其是交流干扰下的富锌涂层的失效过程鲜有研究。因此,文中通过电化学实验测试交流干扰下碱性环境下富锌涂层的电化学阻抗特征,揭示交流电干扰下的腐蚀涂层失效过程。

1 实验

1.1 电化学实验试片处理

考虑到金属基体涂层试片需要开展电化学阻抗测试,因此在涂敷涂层前,在试片其中一个面焊接导线,并通过100%固化环氧树脂封装(常温下30 d内吸水可忽略不计),只留下 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 的金属面暴露面积。依次采用600#—1200#砂纸将暴露面打磨至镜面,清洗后干燥备用。

1.2 涂层制备

实验涂层采用70%富锌环氧涂层^[8](安徽芜湖有限公司生产),基体采用X80钢,样品尺寸均为 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 。涂层通过手工刷涂敷在基体表面,常温下固化7 d,通过QNIX8500测厚仪来确定涂层样品的厚度。涂层厚度通过五点取样法测试,分别取涂层样品四角位置和中心位置进行测试,取其平均值作为实验计算厚度^[9],最终确定实验样品厚度为 $(25 \pm 5)\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.3 实验装置

采用去离子水和分析纯NaOH配置质量分数为3%的NaOH溶液作为实验溶液,在恒温恒湿箱内(设置实验温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$),开展X80钢涂层样品的浸泡实验。通过电化学测试得到试样随浸泡时间变化的电化学阻抗曲线,分析腐蚀性介质扩散过程对涂层失效过程的影响规律。

在传统三电极测试系统外加交流干扰电源(如图1所示),其中工作电极(X80钢试样)和辅助电极(铂电极)分别作为交流电源的正负两极,通过电路中串联电压表显示系统施加的交流干扰电位,电化学测试时,断开交流干扰电源。电化学阻抗测试时间为

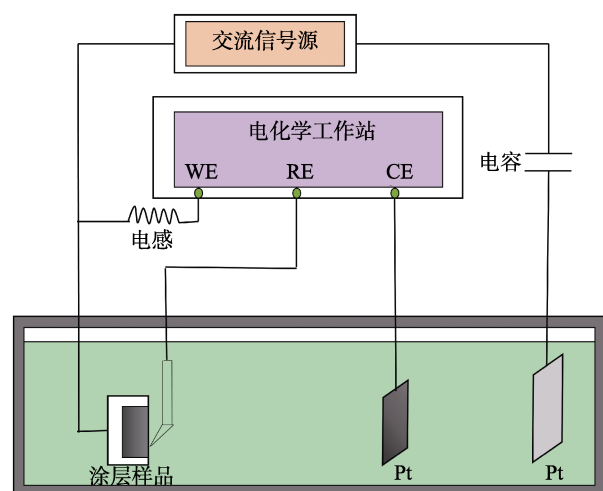


图1 交流干扰下的电化学测试装置
Fig.1 Electrochemical measurement device under AC interference

5 min, 对浸泡结果的影响可忽略不计^[10]。

在三电极电化学测试体系中, 工作电极为 X80 钢涂层试样, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE, 文中的电位均相对于饱和甘汞参比电极)。固定参比电极与工作电极的距离, 以消除溶液电阻变化对测试结果的影响^[11]。电化学工作站为 PARSTAT 2273, 电化学阻抗测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 交流正弦信号振幅为 ± 10 mV, 数据处理采用系统自带的 ZSimpWin 软件。

2 结果与讨论

2.1 无交流干扰

无交流干扰条件下, 富锌涂层在质量分数为 3% NaOH 溶液中的电化学阻抗测试曲线 (选取 10、20、50 min 和 3、13、50、155 h 测试结果分析, 总实验

时长为 196 h) 如图 2 所示。在实验时间为 0~50 min 时, Nyquist 图由 2 个容抗弧组成, Bode 图中体现为高频 (10^5 Hz) 峰值和中频 (23.95 Hz) 峰值。此时存在 2 个时间常数, 分别表示锌颗粒与氢氧根的电化学反应过程和分子的扩散过程。因此选择等效电路为 $R_s(Q_c R_c)(C_{dl} R_{ct})$: R_s 为溶液电阻, Q_c 为涂层电容, R_c 为涂层电阻, C_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。当实验时间为 1~155 h 时, 由于碱性环境下涂层中锌颗粒的活化和反应速率更快, 大量腐蚀产物在涂层中发生扩散, Nyquist 图中出现扩散阻抗特征。同时, 溶液到达涂层/金属界面上发生电化学反应, 高频段出现较小的电荷转移过程。因此选择等效电路为 $R_s(Q_c(R_c W))(C_{dl} R_{ct})$: R_s 为溶液电阻; Q_c 为涂层电容; R_c 为涂层电阻; W 为韦伯扩散阻抗; C_{dl} 为双电层电容; R_{ct} 为电荷转移电阻。等效电路如图 3 所示, 拟合结果见表 1。

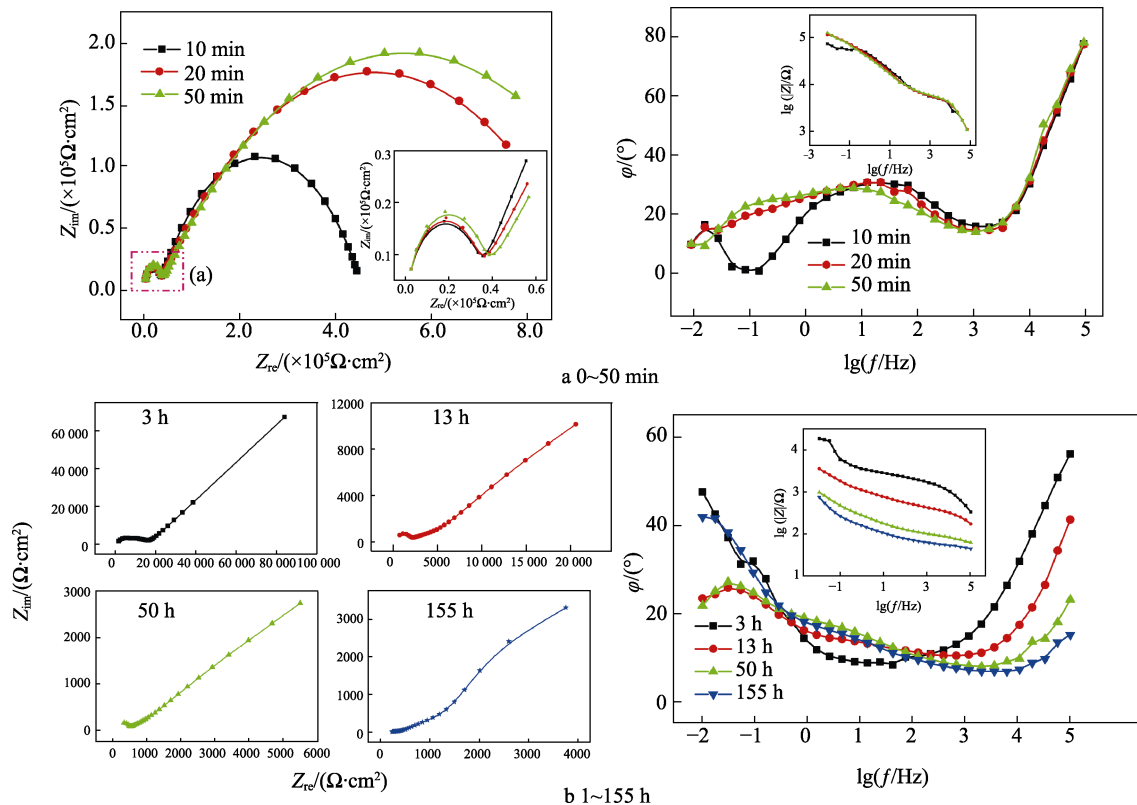


图 2 富锌涂层在质量分数为 3% NaOH 溶液中的电化学阻抗测试曲线
Fig.2 EIS curves of zinc-rich coating in 3% NaOH solution

表 1 富锌涂层在质量分数为 3%的 NaOH 溶液中电化学阻抗拟合结果
Tab.1 Fitted parameters of EIS curves of zinc-rich coating in NaOH solution

时间	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\times 10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^2)$	n	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(\times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	方差($\times 10^{-3}$)
10 min	10.01	5.01	0.59	4.22×10^5	—	4.72×10^{-10}	3.13×10^4	5.80
20 min	10.32	11.7	0.47	8.98×10^5	—	2.66×10^{-10}	2.88×10^4	4.09
50 min	10.14	14.5	0.46	10.27×10^5	—	2.76×10^{-10}	3.14×10^4	3.02
3 h	20.54	5.67 ± 0.24	0.53	1.35×10^2	4.12	2.05×10^{-9}	3.12×10^3	7.92
13 h	0.48	610	0.24	9.18×10^3	6.60	2.60×10^{-9}	1.14×10^3	3.25
50 h	16.27	3120	0.28	2.32×10^3	12.5	6.39×10^{-9}	2.56×10^2	4.33
155 h	3.04	5660	0.12	1.12×10^3	16.6	4.23×10^{-3}	6.51×10^2	6.17

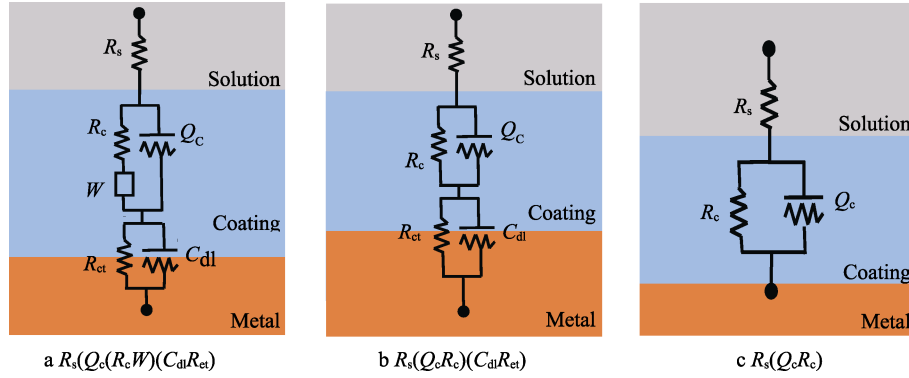


图3 等效电路物理模型
Fig.3 Equivalent circuit physical model

在实验的第一阶段(0~50 min), Nyquist 图中, 表示锌的反应过程的高频容抗特征基本保持不变, $\lg f-\varphi$ 曲线在高频区($10^3\sim 10^5$ Hz)基本重合, 表示在初始阶段, 锌颗粒的反应过程是影响涂层性质的关键因素。在碱性条件下, 由于锌对 OH^- 、 O_2 以及 H_2O 等的快速消耗, 促进了腐蚀性介质在涂层中的扩散过程。因此, 在中频区(10^2 Hz)出现了表示“阻挡”特征的不明显峰值, 而在中低频区($10^{-2}\sim 10^2$ Hz)相位角较小, 且变化不大($10^\circ\sim 30^\circ$), 表现为电阻特征, 即涂层对介质扩散的物理屏蔽作用^[12]。但是在碱性条件下, 富锌涂层的防护效果远低于环氧涂层, 这主要是由于锌的反应过程明显增强造成的^[13]。

当实验进入到第二阶段(3~155 h), 在 Bode 图中, $\lg f-\varphi$ 曲线在高频(10^5 Hz)的相位角峰值随浸泡时间逐渐减小($56.3^\circ\rightarrow 15.3^\circ$), 即在 Nyquist 图中高频容抗弧特征频率范围减小。同时可以看出, 实部阻抗与虚部阻抗范围也减小。事实上, 该高频容抗

特征包含锌的反应过程和界面上的电化学过程两个部分^[14], 但是由于单个锌颗粒在碱性溶液中活化和反应速率较快, 在整个浸泡过程中, 锌颗粒之间无法形成有效的电连接, 各个锌颗粒之间相互独立, 因此在整个测试时间段内(1~155 h), 电化学阻抗特征均存在锌腐蚀产物的扩散特征。在 3~50 h 内, $\lg f-\varphi$ 曲线低频(10^{-2} Hz)相位角峰值逐渐减小($47.7^\circ\rightarrow 23.3^\circ$), 并且 13、50 h 的 $\lg f-\varphi$ 曲线在 $10^{-2}\sim 10^0$ Hz 内重合, 说明此时涂层内部锌颗粒的反应过程和扩散过程已经完成, 物质扩散过程在 13~50 h 浸泡时间段内不再发生变化。在 155 h 时, 低频(10^{-2} Hz)相位角增大($23.3^\circ\rightarrow 42.0^\circ$), 说明此时涂层已经逐渐失去物理屏蔽作用, 锌的腐蚀产物向溶液中扩散, 导致电化学阻抗中韦伯扩散阻抗的出现。

相关电化学阻抗拟合参数随浸泡时间的变化规律(0~196 h)如图 4 所示。在第一阶段, 涂层电容和涂层电阻均表现为先增大、后保持不变的趋势(Q_c :

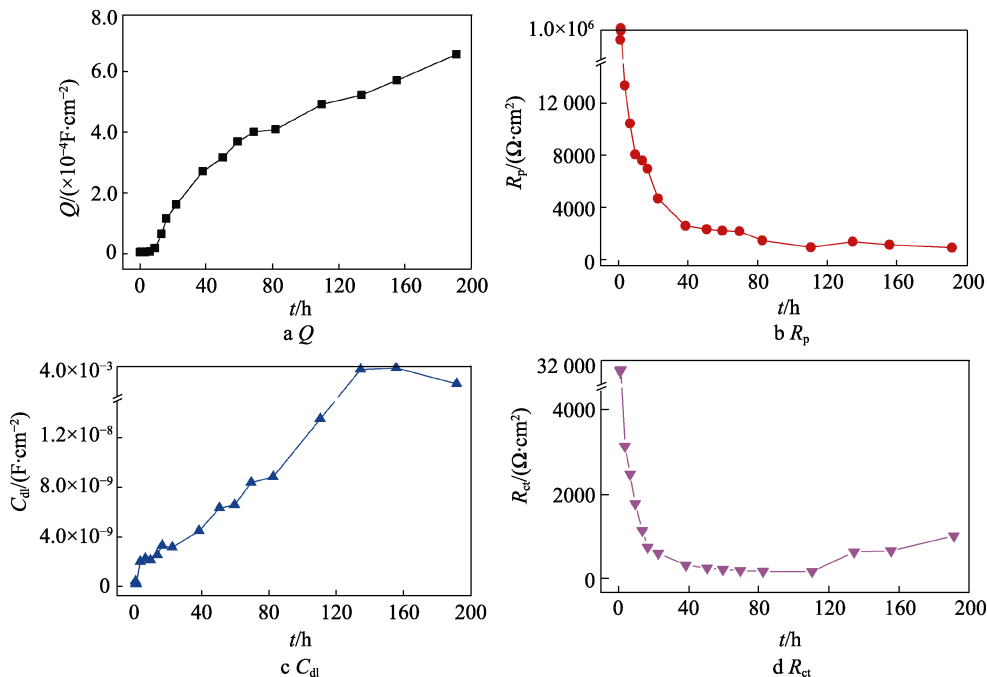


图4 相关参数随实验时间的变化规律
Fig.4 Change of related fitted parameters over immersion time

$5.0 \times 10^{-7} \rightarrow 14.5 \times 10^{-7} \text{ F/cm}^2$, R_c : $4.2 \times 10^5 \rightarrow 10.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 而双电层电容表现为先减小、后保持不变的趋势 (C_{dl} : $4.7 \times 10^{-10} \rightarrow 2.8 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$), 电荷转移电阻基本保持不变 (R_{ct} : $3.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。这是因为当腐蚀性介质进入涂层, 锌与氢氧根的反应迅速。一方面, 锌的腐蚀产物与介质增大了涂层体系的介电常数, 引起涂层电容增大; 另一方面, 腐蚀产物增大了涂层电阻。在碱性环境下, 锌的活化过程加快, 使得双电层电容和电荷转移电阻减小。当溶液持续进入涂层, 锌不断活化和发生反应时, 整个体系达到稳定状态, 此时上述 4 个参数基本保持不变。

当实验进行到第二阶段, 涂层电阻和电荷转移电阻的变化趋势可以分为两个阶段: 在 3~40 h 内, 涂层电阻和电荷转移电阻均迅速下降 ($R_c=13.3 \times 10^3 \sim 4.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{ct}=31.2 \times 10^2 \sim 5.9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 此时发生锌颗粒的持续活化和消耗; 在 40~196 h 内, 涂层电阻和电荷转移电阻略有减小, 但基本保持不变, 说明此时锌颗粒的反应过程和腐蚀产物扩散过程基本完成, 因此涂层电阻保持不变, 此时以界面上电化学反应过程为主。在碱性环境, 金属基体容易形成 Fe_3O_4 钝化层, 阻止反应的进一步发生^[14], 因此在 40~196 h 内, 其电荷转移电阻基本保持不变。

在腐蚀性介质扩散后期, 由于涂层已经失去物理屏蔽作用, 此时溶液再次发生扩散, 但由于金属基体表面的钝化, 高频电荷转移过程逐渐消失 (如 155 h 电化学阻抗特征)。当扩散时间达到 191 h 时, Nyquist 图仅有单一容抗弧, 表现为富锌涂层的降解过程。此时, 体系电容 $Q_c=6.5 \times 10^3 \text{ F/cm}^2$ 和体系电阻 $R_c=9.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与金属在碱性环境中的钝化膜参数基本吻合。

碱性条件下活化锌颗粒在界面上提供的阴极保护强度远远小于近中性环境中。Zn 作为两性金属, 在碱性条件下锌颗粒更有利于活化, 但是活化锌的消耗反应过程也更快, 导致活化的锌颗粒表面能够迅速形成腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ^[15-16], 阻止活化锌颗粒之间的电连接。同时基体 Fe 在碱性环境中容易发生钝化, 极大地减弱了涂层与金属基体的湿结合力^[17]。

2.2 交流干扰

交流干扰电位为 7 V 时, 富锌涂层在质量分数为 3% NaOH 溶液中的电化学阻抗测试曲线 (选取 30 min 和 1、2、3、5、7、21 h 测试结果分析, 总实验时长为 200 h) 如图 5 所示。等效电路如图 3 所示, 拟合结果见表 2。

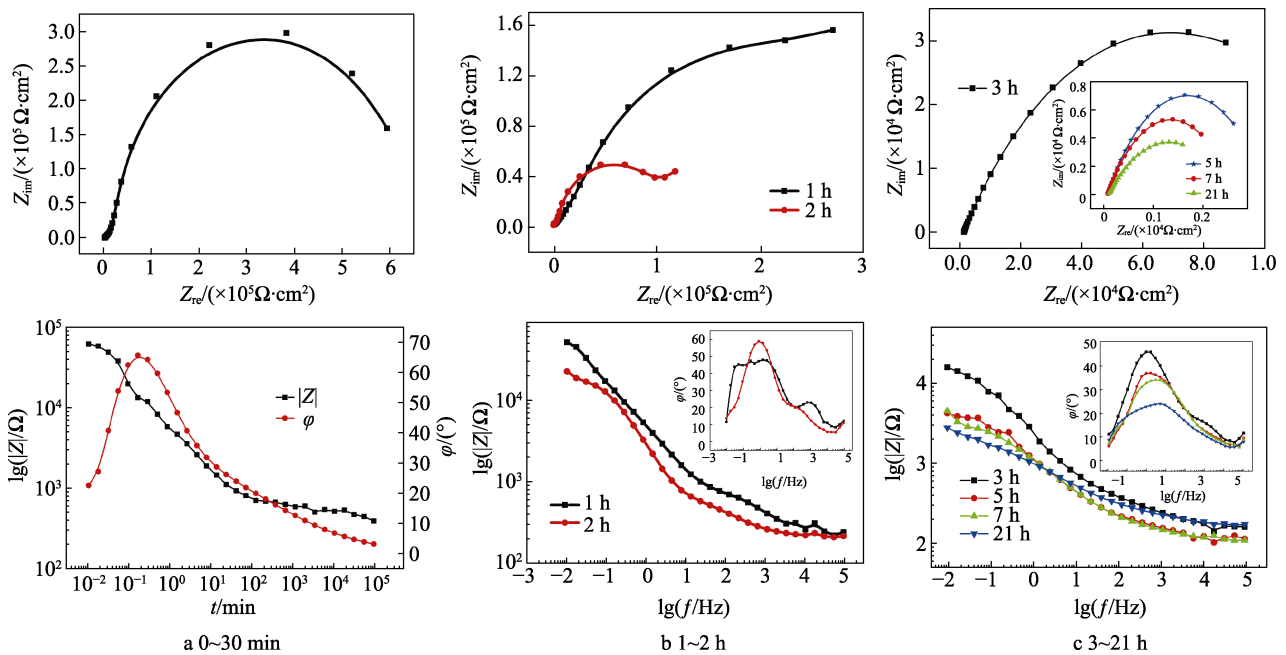


图 5 交流干扰电压 7 V 条件下富锌涂层在 3% NaOH 溶液中电化学阻抗测试曲线

Fig.5 EIS curves of zinc-rich coating in 3% NaOH solution under $U_{AC}=7 \text{ V}$

表 2 交流干扰电压 7 V 条件下富锌涂层在 NaOH 溶液中电化学阻抗拟合结果

Tab.2 Fitted parameters of EIS of zinc-rich coating in NaOH solution under $U_{AC}=7 \text{ V}$

时间/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R_c/(\times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	拟合方差($\times 10^{-3}$)
3	10.9	2.16	0.55	1.36	0.45
5	7.29	4.43	0.53	0.32	3.24
7	6.87	4.94	0.50	0.254	1.10
21	9.59	4.76	0.38	0.241	6.19

在交流电作用，浸泡时间为 30 min 时，Nyquist 图与无干扰时相似，均表现为双容抗特征，但是其高频容抗特征不明显，因此选择等效电路为 $R_s(Q_c R_c)$ ($C_{dl} R_{ct}$)。从图 5 的 $\lg f-\varphi$ 曲线上可以看出，表示物质扩散的相位角峰值远远大于高频电荷转移相位角峰值。这说明在交流电作用下，锌颗粒活化过程被抑制，锌颗粒的电化学反应过程十分微弱。当浸泡时间达到 1 h 时，高频相位角峰值向中频移动。当到达 2 h 时，其高频相位角峰值基本消失，此时 Nyquist 图出现较小的物质扩散阻抗特征，因此选择等效电路为 $R_s(Q_c(R_c W))(C_{dl} R_{ct})$ 。当浸泡时间达到 3 h 后，在长时间的浸泡过程中，电化学阻抗特征仅仅表现描述物质扩散过程的单一容抗弧，因此选择等效电路为 $R_s(Q_c R_c)$ 。这主要是因为交流电和碱性环境的共同作用下，交流电抑制锌颗粒的活化，但是促进活化锌颗粒的电化学反应过程。若锌颗粒一旦活化，与 OH^- 立即反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，阻断活化锌颗粒之间的电连接，因此活化锌颗粒的电化学反应过程非常迅速。当溶液到达涂层/金属界面，钝化膜的形成也抑制了电荷转移特征的出现。因此整个涂层体系表现为电阻特征^[18-20]，其物质扩散相位角峰值逐渐减小 ($46.2^\circ \rightarrow 24.3^\circ$)。

3~200 h 内相关拟合参数随浸泡时间的变化规律如图 6 所示。可以看出，随着浸泡实验的持续，涂层电容持续增大 ($Q_c=2.2 \times 10^{-5} \rightarrow 8.3 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2$)，表示涂层内部锌腐蚀产物的生成和基体金属的钝化导致涂层的防护性能逐渐增强。而涂层电阻在 3~109 h 基本保持不变 ($R_c=3.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)，随后有所增大，这可能是由于环氧涂层在碱性环境中的再次交联导致的。

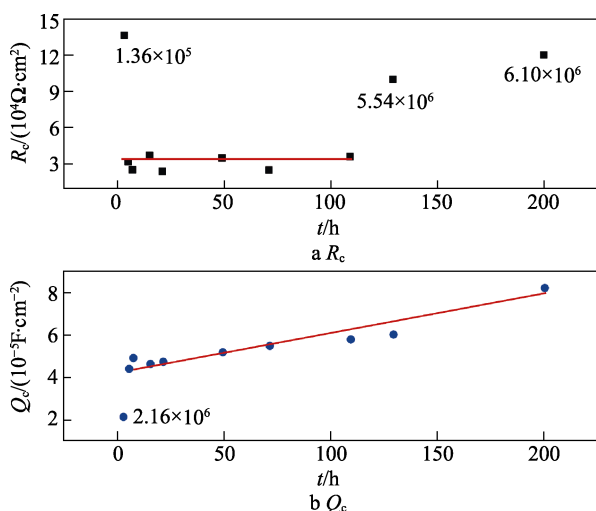


图 6 相关拟合参数随浸泡时间的变化规律
Fig.6 Change of related fitted parameters

2.3 失效机理分析

如上所述，涂层中锌的主要作用包括电化学反应消耗腐蚀性介质、腐蚀产物对扩散通道的阻塞和阴极

保护作用，如图 7 所示。

在富锌涂层固化的过程中，涂层中的锌颗粒在氧气的作用下形成坚硬而致密的氧化锌： $2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$ 。由于其不导电特性，阻断了锌颗粒之间的电连接。在近中性溶液中，由于 H_2O 、 O_2 和 Cl^- 等的存在， ZnO 逐渐变成疏松腐蚀产物 ZnCl_2 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，锌基体暴露出来，即锌颗粒的活化过程，如图 7a 所示。锌基体之间通过溶液形成电连接，发生电化学反应，形成大量腐蚀产物。由于涂层内部腐蚀产物浓度分布不均匀，腐蚀产物发生扩散，堵塞扩散通道，如图 7b 所示。随着浸泡时间的推移，大量溶液进入到涂层中，锌的腐蚀产物析出。当溶液到达涂层/金属界面上时，形成锌为阳极、铁为阴极的阴极保护系统，如图 7c 所示。当界面上的活化锌颗粒完全反应，继而发生铁的电化学反应过程，此时富锌涂层完全失效。

在碱性溶液中，由于氧化锌为两性化合物，能够更快地在碱性环境中发生溶解： $\text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

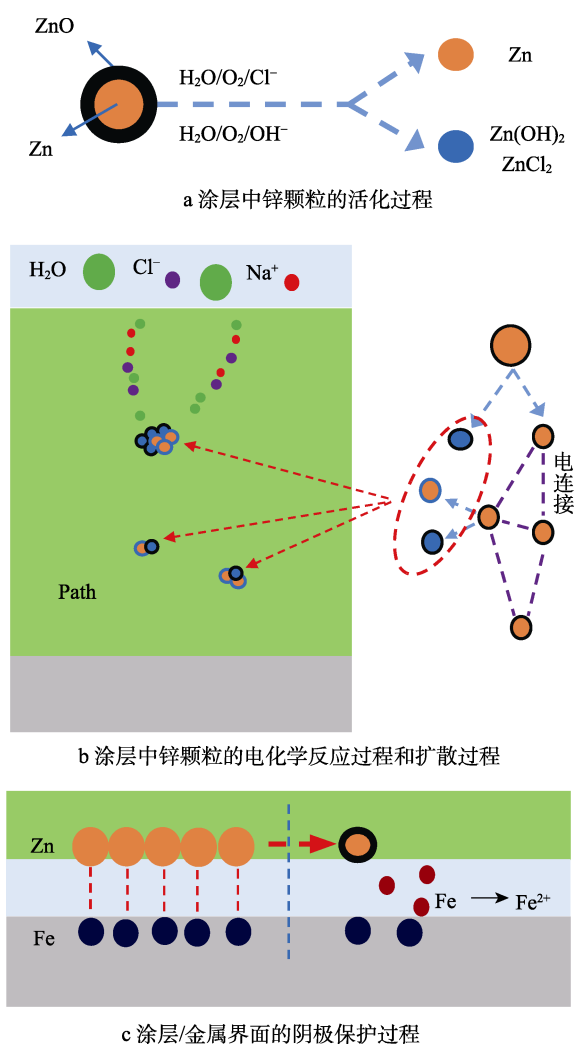


图 7 涂层中锌粉的反应过程

Fig.7 Electrochemical reaction of Zn in coatings: a) activation process of zinc particles in coatings; b) electrochemical reaction and diffusion process of zinc particles in coatings; c) cathodic protection process of coating / metal interface

$Zn(OH)_4^{2-}$ 。同时锌作为两性金属, 能够很快地与氢氧根发生电化学反应, 生成的 $Zn(OH)_4^{2-}/Zn(OH)_2$ 包裹在锌的表面, 使其失去了导电性和电化学特性, 也阻断了活化锌粉之间彼此的电连接, 因此溶液能够很快地到达涂层金属界面, 发生钝化。

当施加交流干扰时, 交流电位抑制锌颗粒的活化过程, 降低了扩散溶液的消耗, 因此溶液能够很快到达涂层/金属界面, 形成阴极保护。随着锌粉的大量活化, 在近中性溶液中能够形成有效的电连接, 增强界面的阴极保护效应, 但是交流干扰能够促进活化锌颗粒的电化学反应过程, 使得阴极保护更快失去作用。而在碱性环境中, 由于氢氧根和交流干扰均能够促进活化锌颗粒的反应过程, 形成的腐蚀产物能够有效地阻止锌颗粒的电连接, 此时富锌涂层会迅速失去其电化学防护性能。

3 结论

文中通过电化学方法, 分析了碱性条件下锌颗粒在环氧涂层中的电化学行为和对涂层失效的影响, 并考虑了交流电作用对锌颗粒反应过程的影响。主要得到以下结论:

1) 富锌涂层的防护作用依次体现在涂层中锌颗粒的电化学反应过程、涂层中腐蚀产物的阻挡过程和界面阴极保护过程 3 个方面。在碱性环境下, 涂层中的锌粉更加迅速地活化, 而活化锌颗粒迅速发生反应, 形成腐蚀产物, 覆盖在锌颗粒表面, 阻断了锌颗粒之间的电连接, 使得锌颗粒更快地失去其电化学防护作用。同时碱性溶液到达金属界面, 发生钝化。

2) 在交流电的作用下, 锌颗粒的活化过程被抑制, 但是活化锌颗粒的反应过程被促进。因此在交流电作用的碱性环境中, 富锌涂层更容易失去其防护作用。

参考文献:

- [1] 王池嘉. 防腐涂层填料的功能化改性及性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
WANG Chi-jia. Functionalization of fillers to prepare the functional anti-corrosion coatings[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2018.
- [2] 谢德明, 胡吉明, 童少平, 等. 富锌漆研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 24(5): 314-320.
XIE De-ming, HU Ji-ming, TONG Shao-ping, et al. Research progress of zinc-rich coating[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 24(5): 314-320.
- [3] 黄仕钰, 张双红, 孔纲, 等. 锌粉改性及填料对富锌涂层耐蚀性能影响的研究进展[J]. 材料保护, 2018, 51(11): 104-110.
HUANG Shi-yu, ZHANG Shuang-hong, KONG Gang, et al. Research development on effect of modified zinc powder and filler on corrosion resistance of zinc-rich coating[J]. Materials protection, 2018, 51(11): 104-110.
- [4] SCHAEFER K, MISZCZYK A. Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc[J]. Corrosion science, 2013, 66(1): 380-391.
- [5] SHREEPATHI S, BAJAJ P, MALLIK B P. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(18): 5129-5134.
- [6] PARK S M, SHON M Y. Effects of multi-walled carbon nano tubes on corrosion protection of zinc rich epoxy resin coating[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 21: 1258-1264.
- [7] 曹祥康. 石墨烯纳米片/环氧富锌复合涂层防腐性能及机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.
CAO Xiang-kang. The anticorrosive performances and mechanism investigation of zinc-rich coating with graphene nanoplates modified[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
- [8] 章小鹤. 锌的腐蚀与电化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
ZHANG Xiao-ge. Corrosion and electrochemistry of zinc[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [9] 刘新. 防腐涂料与涂装应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
LIU Xin. Anticorrosive coatings and coating applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [10] SZOCIŃSKI M, DAROWICKI K. Performance of zinc-rich coatings evaluated using AFM-based electrical properties imaging[J]. Progress in organic coatings, 2016, 96: 58-64.
- [11] GAO M, WANG J, ZHOU Y, et al. The performance of epoxy coatings containing polyaniline (PANI) nanowires in neutral salt, alkaline, and acidic aqueous media[J]. Journal of applied polymer science, 2020, 137(36): 1-16.
- [12] HE P, WANG J X, MA Q, et al. Protective property of epoxy coatings containing polyaniline and laminar basalt in neutral, alkaline, and acidic media[J]. Materials & corrosion, 2017, 09(414): 1-10.
- [13] WANG M, WANG J, HU W. Preparation and corrosion behavior of Cu-8-HQ@HNTs/epoxy coating[J]. Progress in organic coatings, 2019, 139: 105434.
- [14] YANG Y J, YAAKOB S M, RABAT N E, et al. Release kinetics study and anti-corrosion behaviour of a pH-responsive ionic liquid-loaded halloysite nanotube-doped epoxy coating[J]. RSC advances, 2020, 10(22): 13174-

- 13184.
- [15] KATTAGURI R, FULMALI A O, PRUSTY R K, et al. Effects of acid, alkaline, and seawater aging on the mechanical and thermomechanical properties of glass fiber/epoxy composites filled with carbon nanofibers[J]. *Journal of applied polymer science*, 2020, 137(10): 48434.
- [16] 赵书彦, 童鑫红, 刘福春, 等. 环氧富锌涂层防腐性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2020, 39(6): 564-570.
ZHAO Shu-yan, TONG Xin-hong, LIU Fu-chun, et al. Corrosion resistance of three zinc-rich epoxy coatings[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2020, 39(6): 564-570.
- [17] 丁心雄. 鳞片状锌铝合金的制备与改性及其在水性环氧富锌铝防腐涂料中的应用[D]. 吉首: 吉首大学, 2019.
DING Xin-xiong. Preparation and modification of scale Zn-Al alloy and its application in waterborne epoxy zinc-rich aluminum coatings[J]. Jishou: Jishou University, 2019.
- [18] CUBIDES G Y, SU S S, CASTANEDA H C. Influence of zinc content and chloride concentration on the corrosion protection performance of zinc-rich epoxy coatings containing carbon nanotubes on carbon steel in simulated concrete pore environments[J]. *Corrosion*, 2016, 72(11): 1397-1423.
- [19] QING Y C, ZHOU W C, JIA S, et al. Effect of heat treatment on the microwave electromagnetic properties of carbonyl iron/epoxy-silicone resin coatings[J]. *Journal of materials science & technology*, 2010, 11(26): 53-57.
- [20] RAWAT N K, PATHAN S, SINHA A K, et al. Conducting poly (o-anisidine) nanofibre dispersed epoxy-siloxane composite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protective performance[J]. *New journal of chemistry*, 2015, 10: 1039.