

## 利用交流阻抗法評估塗層耐蝕性

樊其芬\* 著

### Analysis of Corrosion Performance of Painted Metal Using AC Impedance

Chi-Feng Fan\*

#### 摘 要

有機塗層應用相當廣泛，例如用於家電，交通器材，五金零件以及建材等的塗裝，此工業塗裝用塗料有聚酯 (Polyester) 粉體塗料、環氧聚酯 (Epoxy-Polyester) 混合粉體以及陽離子環氧樹脂電著塗裝 (CED-Epoxy) 等。而其耐腐蝕性直接影響到這些成品的品質，以及建築物的維修等。故於規劃使用之前須評估這些塗料的耐腐蝕性，施工期亦極需要設法檢測施工品質。

已知如以交流阻抗法測試等效阻抗值、電容值以及電化學參數與其隨時間的變化當可用來評估這些材料的優劣以及施工、處理過程是否妥當等。

本報告是應用交流阻抗法去評估幾種習見材料的耐腐蝕程度，供做選用之參考。並亦可推廣至建立評估類似材料時的流程，做成建立專家系統時的資訊之一。

#### ABSTRACT

Organic coating has been widely used in electrical utilities, transportation equipments, metallic parts, building material and so on. These coating materials include polyester, powder paint, epoxy-polyester, cationic electrodeposition epoxy and etc. In usual, the quality of coating and maintainance of construction are directly affected by the anti-corrosion property of coating material. Therefore, it is necessary to evaluate the anti-corrosion property of coating material in prior to use and to examine the processing quality during painting.

The above evaluation and examination can be carried out by the AC impedance test which can show the variation of resistance, capacitance and other electrochemical parameters with time. These data reveal the property of paint film.

In this study, AC impedance test method has been used to evaluate the anti-corrosion property of some common coating materials for selective reference. Furthermore, these data may be used as a part reference in expert system for studying the property of coating materials.

#### 一、前 言

雖然交流阻抗法是一非常被肯定，而又是廣

泛被應用的腐蝕評估實驗法，實驗設備一般又是多使用十分電腦化的實驗設備，但亦就是十分電腦化，以致於難由電腦程式所預設評估範圍來做

\*台北工業專科學校材資科

Department of Materials & Resource Eng., National Taipei Institute of Technology.

評估。測試原理以及測試結果的評估都是根據模擬電路來的。如於測試當中發現某一種訊息，再從此訊息與等效電路來判斷其所以然，則有助於腐蝕的評估。

習見的評估是根據 Bode 圖與 Nyquist 圖，其實這兩圖是有助於一些參數的研讀，而吾人必須經所讀出的參數，即後述的等效電路的各參數來研判。本文主要說明等效電路上各參數在腐蝕過程上的意義，並舉例說明評估腐蝕的依據，而得到一結論，就是“評估要根據此參數的變化，而不是根據數值的高低而已。

本實驗使用 EG & G 公司 5208 Lock-in Amplifier 配合 273 電化學儀器和 378 軟體，在腐蝕電位下測交流阻抗值，振幅為 ±5mv，測定頻率範圍取 0.1~100KHz，各試片分別浸泡在 3%NaCl 溶液中自然腐蝕，定期測定，結果用 EG & G Princeton Applied Research EQUIVCRT PAS 軟體進行參數分析。

## 二、等效電路

圖 1 的等效電路是一般所公認的代表金屬表面塗層的等效電路。

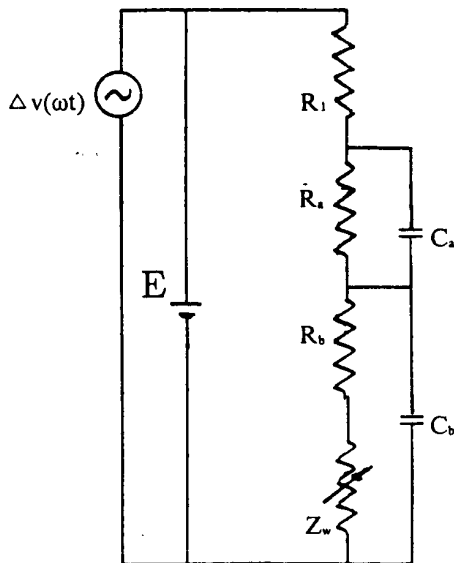


圖 1 金屬表面塗層的等效電路 (考慮擴散阻抗)  
Fig. 1 Equivalent circuit for painted metal (Contain diffusion resistance)

圖中： $R_1$ ：溶液電阻（線性）

$R_2$ ： $R_a + R_b$

$R_a$ ：塗裝膜的電阻

$R_b$ ：介面電阻（非線性電阻）

$C_a$ ：塗裝膜的電容

$C_b$ ：介面電容（非線性電容）

$Z_w$ ：介面電化反應受擴散過程控制的 Warburg 阻抗

圖中的  $Z_w$  為：

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \dots \dots \dots (1)$$

式中： $\sigma$ ：Warburg 阻抗係數，

$\omega$ ： $2\pi f$  ( $f$ ：頻率)

## 三、比較耐蝕性的依據

於本文所採用的評估腐蝕的方法是交流阻抗法的應用。由等效電路各參數的變化可瞭解到如下的“參數變化與腐蝕進展”間的關係。可分如下幾項來分析。

### 1. 塗層：

(1) 因電阻值與測試面積成反比，與厚度成正比，故如欲以阻抗值來評估塗層的耐蝕能力時，對不同厚度的塗層宜比較電阻率，則需要求單位面積，單位厚度的阻抗（電阻：圖 1 中的  $R_a$ ）。

$$R_{pr} = \frac{R_a (t)}{A_{(cm^2)} t_{(cm)}} = \rho (\Omega - cm) \dots \dots \dots (2)$$

式中： $R_{pr}$ ：單位面積，厚度的電阻值（ $\Omega - cm$ ）

$R_a$ ：等效電路裡代表試料特性的電阻實測值（ $\Omega$ ）

$A$ ：測試試料面積（ $cm^2$ ），於本實驗是  $8cm^2$

$t$ ：測試試料厚度（ $cm$ ）

$\rho$ ：電阻率（ $\Omega - cm$ ）

- (2)塗層電阻值與塗層原始品質有關。塗層的劣化或吸溼性大時都會出現阻抗值降低，當急速變低時可知開始腐蝕<sup>(1)</sup>。
- (3)目前許多塗層的電化學特性相當好，以致於在實驗中發現甚至放置於鹽水中長達一年都不發生腐蝕的試料。其單位面積阻抗值都高達 $10^9\Omega/\text{cm}^2$ 。據經驗，如由 $10^9\Omega/\text{cm}^2$ 降至 $10^7\Omega/\text{cm}^2$ 就開始腐蝕。
- (4)塗層電容值（圖1中的 $C_s$ ）會因吸溼而變化。惟 $C_s$ 與 $R_s$ 並聯，受到 $R_s$ 會因吸溼而急降的關係， $C_s$ 的變化就不太顯著。但電阻成分與電容成分所形成的角度，即如向量圖之圖2內所示的 $\theta$ 角或 $\tan \delta$ 就會有顯著變化。
- (5)由圖2可知， $\theta$ 角愈大或 $\tan \delta$ 值愈低，塗層的滲透性愈低，即防蝕性愈好。水滲透入塗層後，由等效電路來看，洩漏電流會增加， $\theta$ 角會降低。故亦可由 $\theta$ 角的降低來研判腐蝕的開始。
- (6)複合塗層從等效電路的觀點來看時，是等於兩電阻電容並聯元件的串聯電路，因此除非兩電阻都非常低（即絕緣性都很差），否則防蝕性必然良好。

2. Zn 層：

- (1)含鋅（Zn）塗層於鹽水溶液裡，首先 Zn 會溶解成爲腐蝕殘留物。Zn 於溶解的過程當中產生生成物，致使似 $R_s$ 值昇高。如塗層

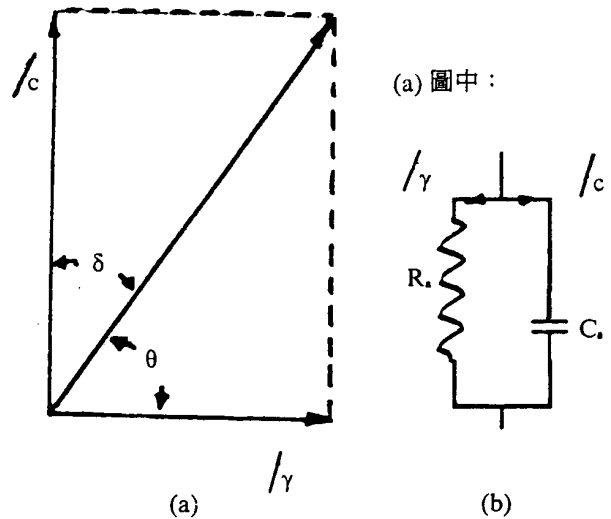


圖 2  $R_s$  與  $C_s$  間的向量圖  
Fig. 2 Vectogram between  $R_s$  and  $C_s$ .

不含 Zn，則無此現象。

3. 界面：

- (1)圖1的等效電路裡及(1)式的 $Z_w$ 與陰極反應有關，代表在溶液中溶解氧的還原反應。金屬腐蝕速度與氧的擴散速度有關。

四、供試材料

爲證實以上的分析，本研究所用試樣如表1。人工腐蝕係將試樣除必須曝露之 $8\text{cm}^2$ ，以外的部份做適當的絕緣處理之後泡入3%鹽水，每一星期固定做交流阻抗測試一次。腐蝕進行過程測交流阻抗實驗結果在(1)裡已有分析。

表 1

Table 1 The specimen condition in test system

編號	處 理 情 況	塗裝厚度 ( $\mu\text{m}$ )
A	三聚氰胺樹脂 (Melamine resin)	180
B	環氧樹脂底漆 + 聚酯樹脂面漆 (Epoxy primer + Polyester top coating)	110
E	聚酯樹脂面漆粉體 (Polyester top coating)	180
G	環氧聚酯樹脂底漆 (紅色氧化鐵) (Epoxy ester primer)	24.8
H	二液型環氧樹脂鋅粉底漆加聚胺面漆 (Epoxy zinc primer + PU top coating)	63.5

註：參考<sup>(1)</sup>

五、測試結果

各試樣的測試結果分別如表 2 及圖 3。

表 2 A 試片之交流阻抗參數和測試時間之變化

Table 2-A The parameters vs time for A specimens

時間 試樣	開始	1 週以後	2 週以後	3 週以後	4 週以後	7 週以後	
A	$R_s$	0.8 MΩ	0.18 kΩ	0.12 kΩ	0.14 kΩ	0.15 kΩ	0.19 kΩ
	$R_o$						
	$\omega C_s$		0.8 μS	0.6 μS	0.8 μS	0.9 μS	1.2 μS
	$Y_w$		3.4 μS	3.0 μS	2.3 μS	2.1 μS	1.9 μS

檢討：1. 由本表可看出代表塗層電阻的  $R_s$  於一週後由 0.8MΩ 立即降至 0.18KΩ，以後一直維持 100~200Ω 之間，變化不大。  
2.  $Y_w$  ( $1/Z_w$ ) 值比其他試片高，顯示導電性好。

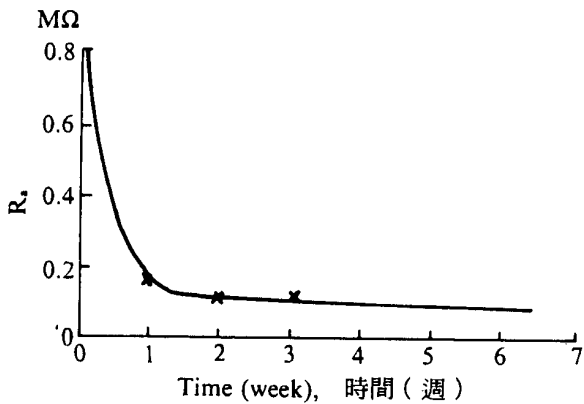


圖 3-A (a)  $R_s$  值的變化  
Fig. 3-A (a)  $R_s$  vs time

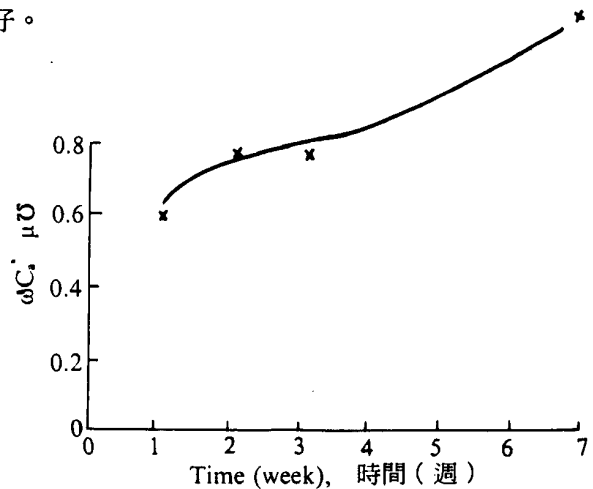


圖 3-A (b)  $C_s$  值的變化  
Fig. 3-A (b)  $C_s$  vs time

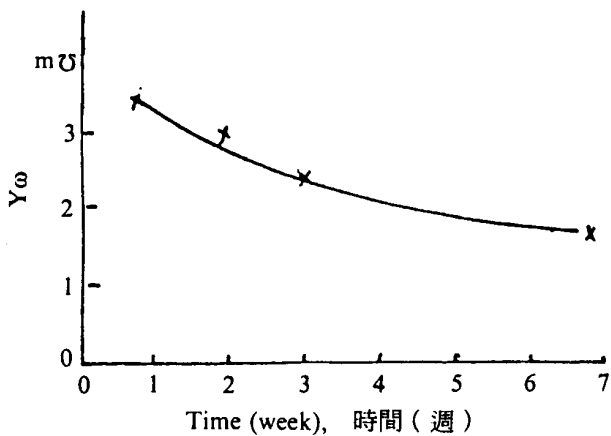


圖 3-A (c)  $Y_w$  值的變化  
Fig. 3-A (c)  $Y_w$  vs time

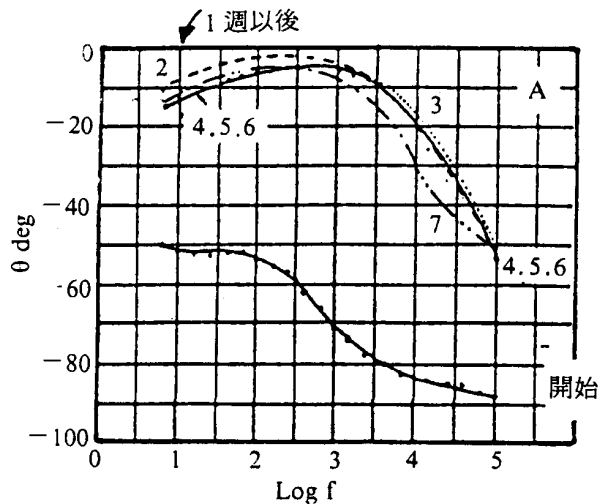


圖 3-A (d)  $\theta$  角的變化  
Fig. 3-A (d)  $\theta$  vs time

表 2 B 試片之交流阻抗參數和測試時間之變化

Table 2-B The parameters vs time for B specimens

時間 試樣	開始	1 週以後	2 週以後	3 週以後	4 週以後	7 週以後	
B	$R_s$	31 M $\Omega$	4.3 k $\Omega$	3.9 k $\Omega$	1.9 k $\Omega$	2.1 k $\Omega$	2.8 k $\Omega$
	$R_b$						
	$\omega C_s$	1.4 n $\Omega$	5.9 n $\Omega$	4.8 n $\Omega$	* *	6.1 n $\Omega$	3.5 n $\Omega$
	$Y_w$		65 $\mu\Omega$	180 $\mu\Omega$	180 $\mu\Omega$	150 $\mu\Omega$	180 $\mu\Omega$

- 檢討：1. 在本文裡的供試試料是在<sup>(1)</sup>中以目視結果是排在倒數第二差的一種。就是根據經驗亦是屬於相當差，由本表裡可看出代表塗層電阻的  $R_s$  由 31M $\Omega$  一週後立即降至 4.3k $\Omega$ 。
2. \* \* 表示測試值有疑問。
3. 代表塗層電容的  $C_s$  亦在一週後增加，此表示電解液不久就滲透到塗料裡，以致很快就開始腐蝕。
4.  $Y_w$  即  $i_p/Z_w$  值亦似於短期內開始急增。

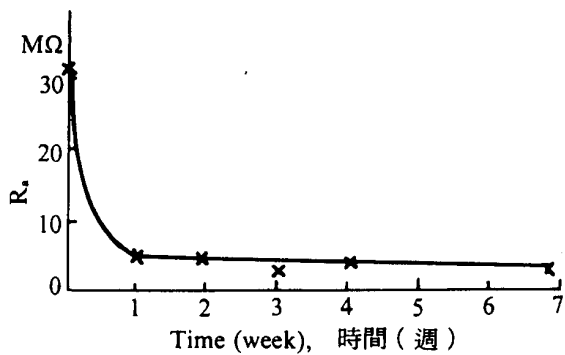


圖 3-B (a)  $R_s$  值的變化  
Fig. 3-B (a)  $R_s$  vs time

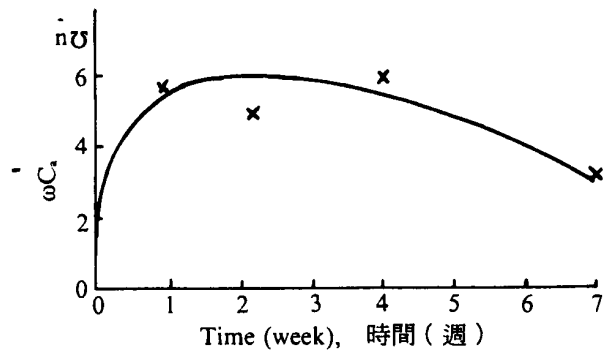


圖 3-B (b)  $C_s$  值的變化  
Fig. 3-B (b)  $C_s$  vs time

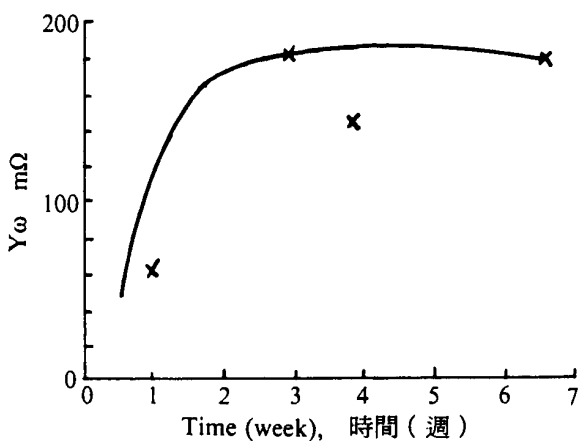


圖 3-B (c)  $Y_w$  值的變化  
Fig. 3-B (c)  $Y_w$  vs time

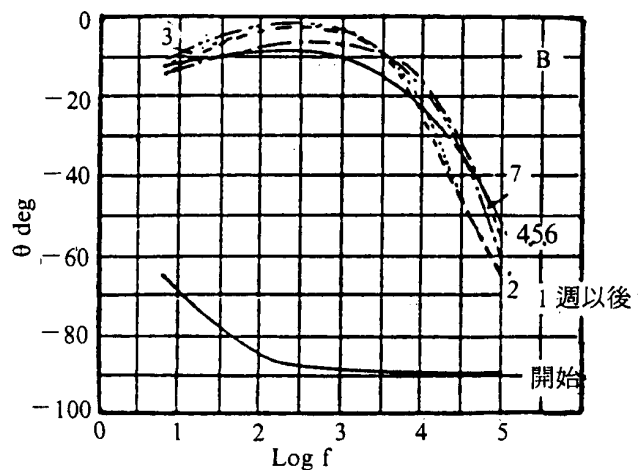


圖 3-B (d)  $\theta$  角的變化  
Fig. 3-B (d)  $\theta$  vs time

利用交流阻抗法評估塗層耐蝕性

表 2 E 試片之交流阻抗參數和測試時間之變化

Table 2-E The parameters vs time for E specimens

時間 試樣	開始	1 週以後	2 週以後	3 週以後	4 週以後	7 週以後	
E	$R_s$	5.3 k $\Omega$	1.6 k $\Omega$	2.2 k $\Omega$	1.2 k $\Omega$	1.4 k $\Omega$	0.12 k $\Omega$
	$R_b$						
	$\omega C_s$	7.9 $\mu\Omega$	1.9 n $\Omega$	11 n $\Omega$	0.9 $\mu\Omega$	4.0 $\mu\Omega$	14 n $\Omega$
	$Y_w$		153 $\mu\Omega$	247 $\mu\Omega$	265 $\mu\Omega$	248 $\mu\Omega$	587 $\mu\Omega$

檢討：1. 是於<sup>(1)</sup>裡所提的 9 種供試試料中排在較差的一種。以目視就可以看到針孔。由本表裡可看出代表塗層電阻的  $R_s$  本來就不高，則極可能是有孔隙。從開始時  $R_s$  只是 k $\Omega$  的程度，這表示塗料並不太好。又於一週後，由於電解液滲透快，立即由 5.2 k $\Omega$  降至 1.6 k $\Omega$ 。

2. 代表塗層電容的  $C_s$  在一週後已有變化，因此開始腐蝕很快。

3.  $Y_w$  逐漸增加。

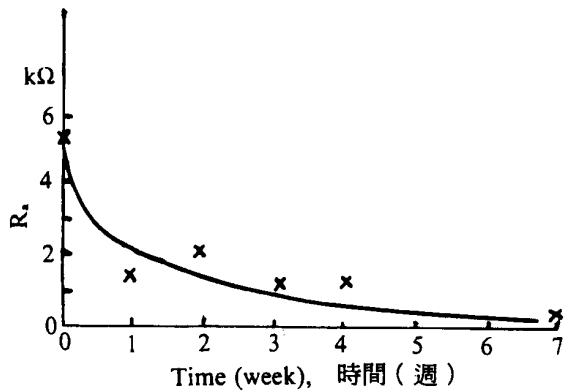


圖 3-E (a)  $R_s$  值的變化  
Fig. 3-E (a)  $R_s$  vs time

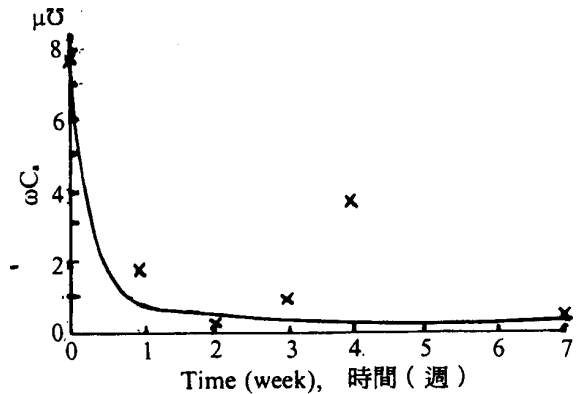


圖 3-E (b)  $C_s$  值的變化  
Fig. 3-E (b)  $C_s$  vs time

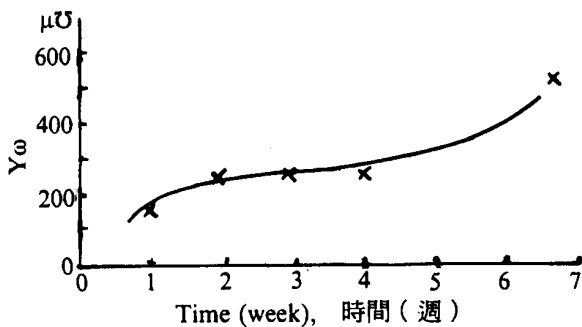


圖 3-E (c)  $Y_w$  值的變化  
Fig. 3-E (c)  $Y_w$  vs time

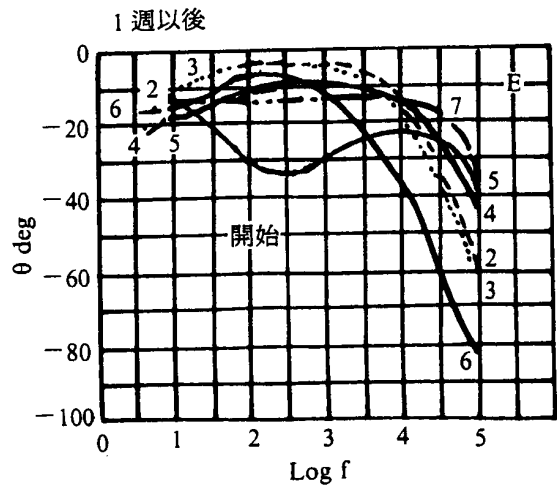


圖 3-E (d)  $\theta$  角的變化  
Fig. 3-E (d)  $\theta$  vs time

表 2 G 試片交流阻抗參數和測試時間之變化

Table 2-G The parameters vs time for G specimens

時間 試樣	開始	1 週以後	2 週以後	3 週以後	4 週以後	7 週以後	
G	$R_s$	100 k $\Omega$	1.8 k $\Omega$	1.9 k $\Omega$	2.1 k $\Omega$	1.4 k $\Omega$	2.3 k $\Omega$
	$R_b$		350 k $\Omega$	9.9 k $\Omega$			
	$\omega C_s$		20 $\mu\text{S}$	48 n $\text{S}$	340 n $\text{S}$	500 n $\text{S}$	2.2 n $\text{S}$
	$\omega C$		6.3 $\mu\text{S}$	0.11 $\mu\text{S}$	0.79 $\mu\text{S}$	0.011 $\mu\text{S}$	0.013 $\mu\text{S}$

檢討：1. 是於<sup>(1)</sup>裡所提的 9 種供試試料中亦是排在較差的一種。以目視就可看到針孔腐蝕。由本表裡可看出代表塗層電阻的  $R_s$  可能本來就不高，開始時亦是可能只是 100 k $\Omega$  的程度，這表示塗料不太好。又於一週以後只維持在數 k $\Omega$  而已。

2.  $C_s$  逐漸降低。
3. 一、二週時可測到  $R_b$  值，表示底層金屬已開始腐蝕。

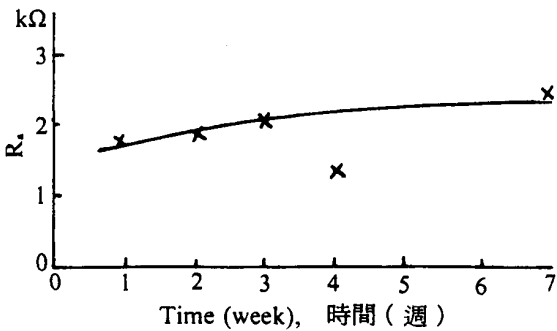


圖 3-G (a)  $R_s$  值的變化  
Fig. 3-G (a)  $R_s$  vs time

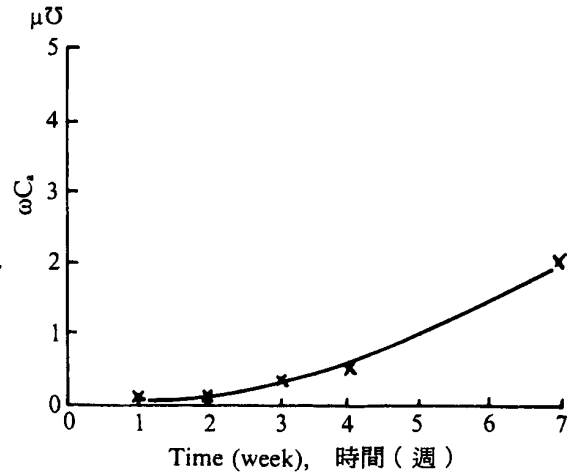


圖 3-G (b)  $C_s$  值的變化  
Fig. 3-G (b)  $C_s$  vs time

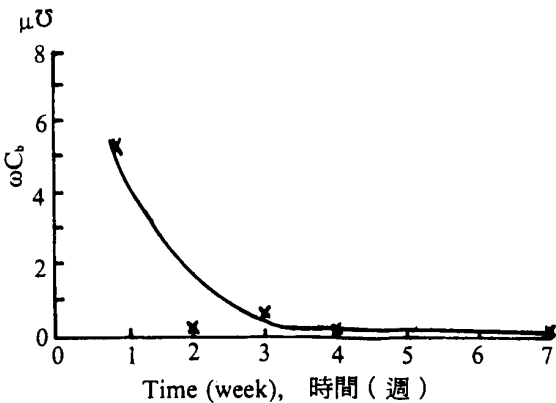


圖 3-G (c)  $C_b$  (介面電容) 值的變化  
Fig. 3-G (c) interface  $C_s$  capacitance  $C_b$  vs time

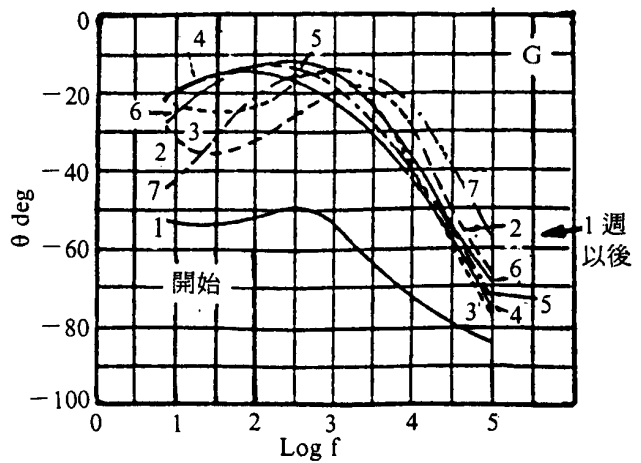


圖 3-G (d)  $\theta$  角的變化  
Fig. 3-G (d)  $\theta$  vs time

利用交流阻抗法評估塗層耐蝕性

表 2 H 試片交流阻抗參數和測試時間之變化

Table 2-H The parameters vs time for H specimens

時間 試樣	開始	1 週以後	2 週以後	3 週以後	4 週以後	
H	$R_s$		150 k $\Omega$	8.2 k $\Omega$	3.6 k $\Omega$	2.5 k $\Omega$
	$R_b$				160 k $\Omega$	
	$\omega C_s$		2.4 n $\Omega$	160 n $\Omega$	2.6 n $\Omega$	18 n $\Omega$
	$Y_w$		12 $\mu\Omega$	19 $\mu\Omega$	1.1 $\mu\Omega$	47 $\mu\Omega$

檢討：1. 是於<sup>(1)</sup>裡所提的 9 種供試試料中排在相當不錯的一種。

2.  $Y_w$  值比其他試片相當低，導電性非常低。這可能與不太腐蝕有關。

3. 第四週可測到  $R_b$  值，表示底層金屬已開始腐蝕。

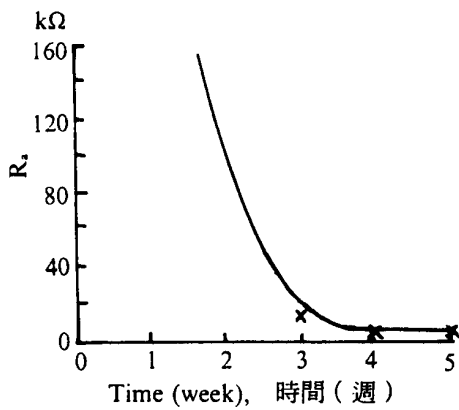


圖 3-H (a)  $R_s$  值的變化  
Fig. 3-H (a)  $R_s$  vs Time

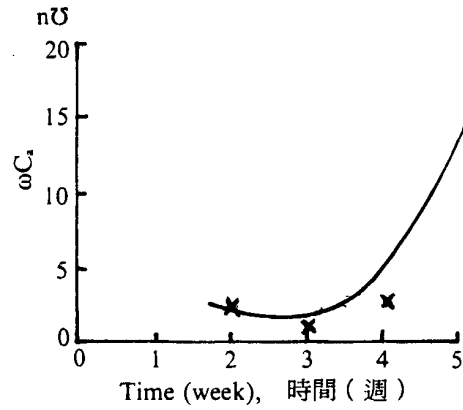


圖 3-H (b)  $C_s$  值的變化  
Fig. 3-H (b)  $C_s$  vs time

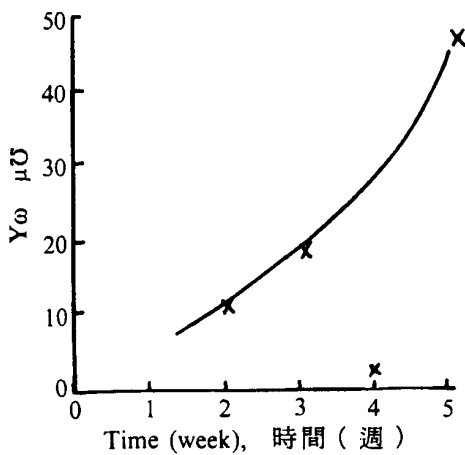


圖 3-H (c)  $Y_w$  值的變化  
Fig. 3-H (c)  $Y_w$  vs time

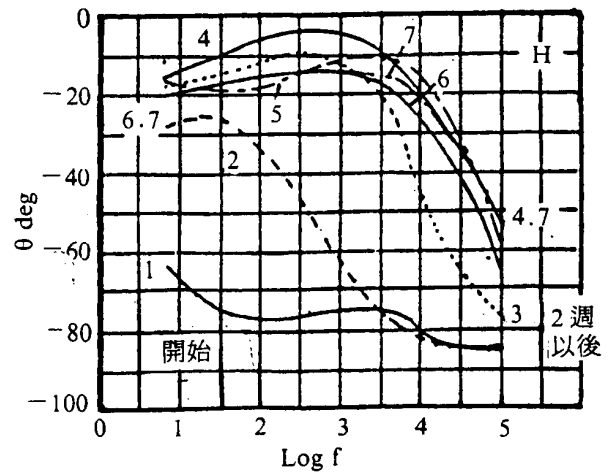


圖 3-H (d)  $\theta$  角的變化  
Fig. 3-H (d)  $\theta$  vs time



### 六、測試結果的分析

- (1)表 1 的各種塗料防蝕性的排名順序如表 3。Z 值大，圓 R 小，塗層較好。  
 (2)由 R<sub>a</sub> 值變化速度來評估，表 4 之塗料 B 材料

本身很好，但於塗裝過程發生瑕疵，以致最後還是不好。

- (3)由 C<sub>a</sub> 值變化經過來評估，表 5 C<sub>a</sub> 是以 n<sub>U</sub> 表示的，故此值愈高，表示電容量愈高；C<sub>a</sub> 變化大，塗層耐蝕性差。

表 3 各種塗料之防蝕性和交流阻抗測試之整理結果

Table 3 Comparison AC impedance test and salt spray test for different specimens

編號	$\Delta \log z$ 隨時間變化	Nyquist 圖圓半徑 R 變化	實驗前 Z 值高低順序	目視結果順序溼	塗料順序	經驗 (鹽霧實驗) 順序
A	第一週變化大 (5)	R 變小後又變大 (5)	$\log z \approx 5.5$ (5)	腐蝕起泡 (5)	最 劣 (5)	(5)
B	第一週變化大 (4)	R 由小變大 (4)	$\log z > 7$ (2)	針孔腐蝕 (4)	(2)	(2)
E	非常小 (3)	R 由大變小又變大 (3)	$\log z < 4$ (3)	有細孔 (3)	(4)	(3)
G	第一週稍大 (2)	R 由大變小 (2)	$\log z \approx 5.5$ (4)	有孔腐蝕 (2)	(3)	(4)
H	一、二週稍大 (1)	R 由大變非常小 (1)	$\log z > 7$ (1)	沒腐蝕 (1)	(1)	(1)

表 4 不同塗料處理之試片，其 R<sub>a</sub> 值之變化比較

Table 4 Comparison R<sub>a</sub> vs time for different specimens

編號	開始時的高低比較	開始試驗之後的變化經過	根據此項評估順序
A	800 kΩ	1 週後立即低低至 100~200Ω	(5)
B	31 kΩ	1 週後由 31 MΩ 立即降低至數 kΩ	(4)
E	5.2 kΩ	開始已低，繼續降至數百 Ω	(3)
G	400 kΩ	1 週後下降 1.8 kΩ 又稍微升高	(1)
H	700 kΩ	開始高，二週後穩定在數 kΩ	(2)

表 5 不同塗料處理之試片，其 C<sub>a</sub> 值之變化比較

Table 5 Comparison C<sub>a</sub> vs time for different specimens

編號	開始時的高低比較	開始試驗之後的變化經過	根據此項評估順序
A	不 高	升高	(4)
B	不 高	變化不大	(3)
E	不 高	變化急降	(5)
G	不 高	變化不大	(2)
H	低	變化不大	(1)

表 6 不同塗料處理之試片的  $\theta$  角變化比較

Table 6 Comparison  $\theta$  vs time for different specimens

編號	開始時的高低比較	開始試驗之後的變化經過	根據此項評估順序
A	高頻時高	由高(約 $-90^\circ$ )變低(約 $-50^\circ$ )	(5)
B	高頻時高	由高(約 $-90^\circ$ )變低(約 $-60^\circ$ )	(4)
E	高頻時低	由低變高後再稍降	(3)
G	高頻時高	一直變化不大(約 $-80^\circ \sim -60^\circ$ 間)	(1)
H	高頻時高	由高(約 $-85^\circ$ )降低(約 $-50^\circ \sim -60^\circ$ )	(2)

(4)由  $\theta$  角的值變化經過來評估(表 6),  $-90^\circ$  是電容性的, 由於鹽水滲透之後漸漸增加洩漏的電阻成份,  $\theta$  角(絕對值)會漸漸降低。由 A 片與 H 片來看在 H 片變化較緩慢(參考 3A-(d) 及 3H-(d) 圖)。

## 七、結 論

由以上實驗與檢討可得如下結論：

- (1)依 Bode 圖與 Nyquist 圖變化, 並配合等效電路上各參數變化的觀察, 以及筆者在參攷文獻中所提供流程以及神經網路的應用應有助於此變化的研判。
- (2)由本報告的分析可證實阻抗值、電阻值、電容值以及  $\theta$  角的隨時間經過的變化方能把握“什麼時候開始腐蝕”, 一般阻抗值改變, 接著  $\theta$  角亦隨之改變, 可認為腐蝕已進行。
- (3)塗層材料好壞之分, 不應由交流阻抗法所測到的各參數高低來區別, 而須由變化的過程經歷, 變化的快慢等變化量為依據。
- (4)根據等效電路各參數“變化趨勢”的評估所得到的結果與以目視等評估的結果頗為一致。

(5)不同塗層具有不同的參數值, 電阻值與厚度成比例, 所以使用交流阻抗方法可以作高厚度塗層的研究, 例如生產塗層程序固定、厚度一定會有一定阻抗值。

## 參考文獻

- (1)顏世雄、樊其芬“以交流阻抗法分析塗料防蝕性檢討”八十年度防蝕工程學會年會宣讀論文(Sep. 1991)。
- (2)顏世雄、樊其芬“以神經網路判斷交流阻抗測試結果”交流阻抗學術研討會(May 15 1992)。
- (3)Chi-Feng Fan, shin-Shong Yen “Application of Neural-Networks to Evaluate the Test Results of AC Impedance Method on Painted Metal Corrosion” 4AC'92 (4th. ASIAN Coating Forum Beijing) (第四屆亞洲塗料及塗裝國際學術報告會)北京(Oct. 1992)。
- (4)“Evaluation of Organic Coatings by Electrochemical Impedance Measurements” EG&G Princeton Applied Research, Application Note: AC-2 -
- (5)水流徹“交流 Impedance 法とその腐蝕, 防蝕への應用”(日文)防鏽管理(Nov. 1986)。
- (6)G. W. Walter “A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals” Corrosion Science, Vol. 26, No. 9 (1986)。