

## 利用電化學阻抗光譜 探討熱浸鍍鋅鋼板塗裝之防蝕機理

柏宏基\*·張錦泉\*·林義宗\*·徐弘明\* 著

### An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Prevention Mechanism of Painted Galvanized Steel

H. J. Bor\*, J. C. Chang\*, Y. T. Lin\* and H. M. Hsu\*

#### 摘 要

本研究以熱浸鍍鋅鋼板為基材，分別施以5種不同之前處理，然後噴塗環氧樹脂為面漆製成試樣，在3.5wt% NaCl溶液中總計進行21天之試驗。在試驗期間定時取樣測定其電化阻抗光譜，實驗結果發現，試樣浸泡初期，塗裝之保護主要為阻絕性質，其所展現之電化學行為屬電容效應；隨浸泡時間增長，漆膜逐漸顯出退化現象，由電化學阻抗光譜圖證明，除了以代銹底漆前處理之試樣以外，其它試樣之腐蝕反應均受擴散控制之影響。

關鍵字：交流阻抗，熱浸鍍鋅鋼板，塗裝

#### ABSTRACT

Five pretreatment methods were used to prepare the surface of galvanized steels then painted with epoxy resin respectively. The coated specimens were tested in 3.5wt% NaCl solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for 21 days totally. EIS results showed that the protection mechanism of the paint films was mainly due to their insulating and capacitance effects in the beginning. However, the paint films were degraded gradually as the immersion time increased. In addition, EIS also showed that corrosion reactions at the paint films/substrate interface were diffusion controlled except for those treated with eash primer.

Key words: AC impedance, galvanized steel, painting

#### 一、前 言

利用漆膜被覆保護金屬材料之原理，主要是因為漆膜可以阻絕腐蝕因子與金屬材料接觸，延遲電化學反應的發生，而延長材料使用的壽命。評估漆膜耐蝕的方法有多種，傳統的測試方式是

直接進行大氣曝露實驗，但這種方法需要長時間觀察記錄。電化學阻抗光譜 (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) 是目前廣泛被應用於評估漆膜防蝕特性的方法<sup>(1-12)</sup>，EIS測試的頻率範圍通常在100kHz~1mHz，測量的結果可用 Nyquist 圖形表示，其在高頻帶的半圓形代

\*桃園龍潭 (325) 中山科學研究院 第四研究所

The 4th Department of Chung Shan Institute of Science and Technology, Lung-Tan 325, Tao-Yuan, R. O. C.

表漆膜阻抗，在低頻帶的數據則可獲得漆膜／基材介面的電化學反應相關訊息<sup>(1-5)</sup>。漆膜／基材介面在電解質中之特性，可藉等效電路圖解析，如圖 1 所示，其中  $R_{\Omega}$  表示電解質阻抗， $C_p$  為漆膜電容， $R_{po}$  為電解質通過漆膜的阻抗， $C_{dl}$  為電雙層電容 (double layer capacitance)， $R_{ct}$  為在漆膜／金屬介面的電荷轉移阻抗 (Charge transfer resistance)， $Z_w$  為 Warburg 擴散阻抗。

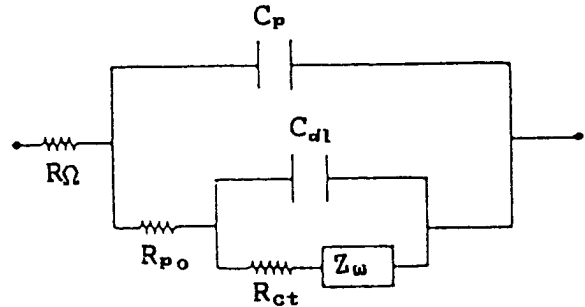


圖 1 漆膜／基材／電解質的電子等效電路圖  
Fig. 1 Electric equivalent circuit model of substrate/coating /electrolyte.

鋼材熱浸鍍鋅處理是廣用的防蝕技術之一，此乃因其可有效的降低基材腐蝕速率，但若在鋼材熱浸鍍鋅後施再以漆膜被覆，則更能延長其使用壽限。但至目前為止，有關此方面之電化學研究報告卻仍較缺乏<sup>(13-14)</sup>。

因此，本研究以熱浸鍍鋅鋼材為基材，分別施以 5 種不同前處理，並以環氧樹脂為面漆，在 3.5wt% NaCl 水溶液中進行電化學測試，藉以研判各種前處理之優劣和探討漆膜退化現象，做為熱浸鍍鋅表面防蝕塗裝之參考。

## 二、實驗方法

本實驗以 10×10×0.3cm、SAE 1020 碳鋼為基材經熱浸鍍鋅處理後，分別施以 5 種不同前處理，即溶劑脫脂(D)、研磨(A)、噴砂(S)、代銹底漆(W)及磷酸鹽處理(P)，再噴塗環氧樹脂面漆，塗裝完成之試片置於室溫下乾燥 20 天，然後進行電化學測試，前處理的規格如表 1 所示。電化學測試裝置並以飽和甘汞電極 (SCE) 為參考電極，白金 (Pt) 為輔助電極，其裝置如圖 2 所示。交流阻抗量測以恆電位儀 (EG&G PARC, M 273, U.S.A.) 配合頻率分析儀 (Frequency Response Analyzer, Solartron 1255, UK) 進行，頻率範圍從 1000kHz 至 0.04Hz，實驗在開路電位 (open-circuit potential) 下進行，AC 振幅為 5 mV，每一階 (decade) 頻率內擷取 5 點數據。本實驗使用的測試溶液為 3.5wt% NaCl，由試藥

表 1 不同前處理規格

Table 1 Specification of different pretreatments.

前處理形式	規 格
脫 脂(D)	工業級丙酮除脂
研 磨(A)	3M 尼龍磨輪
噴 砂(S)	#100 塑膠粒
代銹底塗(W)	刷塗代銹底漆 (約 100μm)
磷酸鹽處理(P)	磷酸鋅處理液 (70°C 20分)

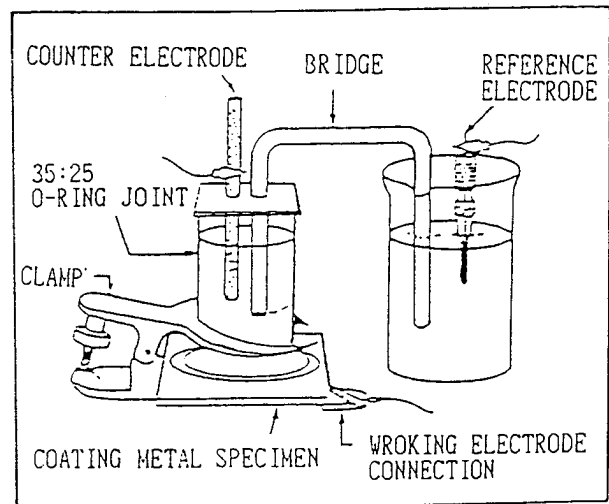


圖 2 電化學實驗裝置圖

Fig. 2 Assembly of electrochemical corrosion test cell.

級化學品與高純度去離子水 (Millipore Milli-Q SP, U.S.A.) 配製，試樣浸泡面積為 7cm<sup>2</sup>，所有測試均在室溫、大氣環境下進行。

### 三、結果與討論

#### 1. 前處理效應

表 2 為經過不同前處理後的塗裝漆膜在

表 2 不同前處理漆膜在 3.5wt% NaCl 溶液中電化學阻抗數據

Table 2 Electrochemical impedance data of the painted specimens with different pretreatment immersed in 3.5wt% NaCl solution.

Surface Pretreatment-	Immersion Time (days)	$R_{po}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
D	0	C.B. <sup>1</sup>	
	1	$4.2 \times 10^6$	$1.0 \times 10^7$
	3	$2.4 \times 10^6$	$2.3 \times 10^6$
	7	$3.1 \times 10^6$	$1.3 \times 10^6$
	14	$1.4 \times 10^6$	$1.2 \times 10^6$
	21	$9.0 \times 10^5$	$3.9 \times 10^5$
A	0	C.B.	
	1	$1.5 \times 10^7$	$1.4 \times 10^7$
	3	$9.2 \times 10^6$	$6.3 \times 10^6$
	7	$3.1 \times 10^6$	$1.9 \times 10^6$
	14	$2.2 \times 10^6$	$1.0 \times 10^6$
	21	$1.1 \times 10^6$	
S	0	C.B.	
	1	$2.4 \times 10^7$	$1.6 \times 10^7$
	3	$8.0 \times 10^6$	$7.1 \times 10^6$
	7	$4.7 \times 10^6$	$3.9 \times 10^6$
	14	$1.0 \times 10^6$	$1.2 \times 10^6$
	21	$6.7 \times 10^5$	$3.6 \times 10^5$
W	0	C.B.	
	1	$1.2 \times 10^9$	
	3	$1.0 \times 10^9$	
	7	$7.1 \times 10^8$	$6.9 \times 10^8$
	14	$2.2 \times 10^8$	$1.9 \times 10^8$
	21	$2.5 \times 10^7$	$5.2 \times 10^7$
P	0	$1.2 \times 10^8$	
	1	$1.2 \times 10^6$	$1.3 \times 10^5$
	3	$4.1 \times 10^5$	$9.8 \times 10^4$
	7	$2.6 \times 10^5$	$2.3 \times 10^5$
	14	$2.3 \times 10^4$	$2.2 \times 10^4$
	21	$7.0 \times 10^3$	$5.0 \times 10^3$

註：C.B. 表示 capacitance behavior

21天內所測得電化學阻抗數據。圖3~5為不同時間下所得 Nyquist 圖形，實驗結果清楚的顯示漆膜退化情形：試片在浸泡初期 ( $t=1\text{h}$ )，塗裝保護主要為阻絕性質 (barrier type)，除磷酸鹽前處理試樣外，所展現的電化學行為均屬於電容效應 (capacitance effect)， $R > 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，此一結果亦證明本實驗製備的漆膜為完整性。此外，圖形亦顯示，隨時間增加，因漆膜逐漸產生缺陷或孔洞，因此  $R_{po}$  值逐漸降低；當電解液穿透至基材時，電化學反應於是發生，如圖 3(b) 所示；當時間再持續增長，孔洞數目亦隨之增加，電解液穿透至基材阻力愈來愈小，所以  $R_{po}$  也持續降低；當時間到達 21 天時，Nyquist 圖在低頻帶由原來圖弧形轉變為上揚 45 度的直線，亦即顯出所謂的 Warburg 阻抗，如圖 3(d) 。

圖 4~5 之現象與圖 3 類似，其差別只是時間上

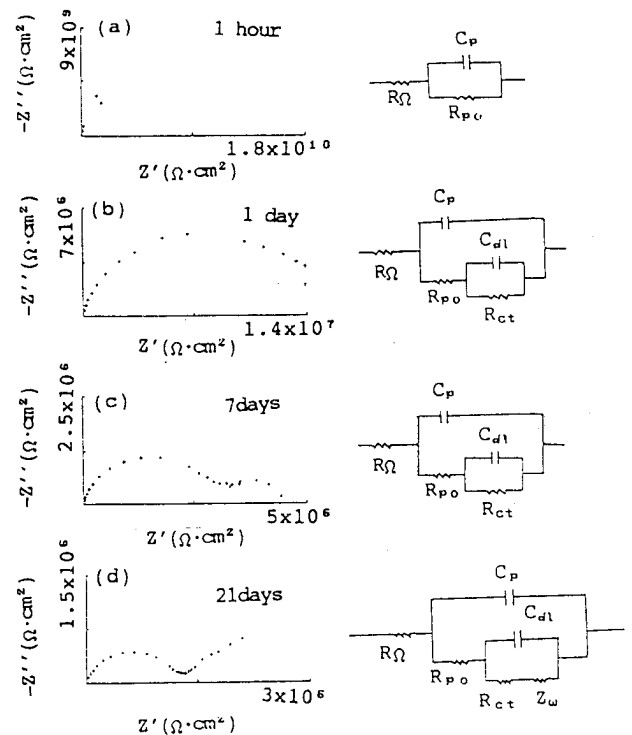


圖 3 脫脂前處理之漆膜試片在 3.5wt% NaCl 中 Nyquist 圖

Fig. 3 Nyquist diagrams of the painted specimen pretreated by degreasing.

的先後而已。

類似這種 Nyquist 圖形中低頻帶產生45度直線，主要是因為漆膜浸泡溶液後附著力降低<sup>(15)</sup>，或是腐蝕生成物覆蓋於漆膜表面並填塞部份缺陷孔洞，使電解質穿透基材受阻，而此即後者為造成擴散現象的原因<sup>(2,16)</sup>。

Warburg 阻抗值 ( $Z_w$ )，可由(1)式表示：

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

$\sigma$  : Warburg 阻抗係數

$$\omega = 2\pi f$$

$\sigma$  值大小顯示出反應控制因素，當  $\sigma$  值小於  $R_{ct}$  值，如圖 5(b)，表示反應是受漆膜/金屬介面轉移電荷所控制，反之若  $\sigma$  值大於於  $R_{ct}$  值，則表示反應受擴散因素所控制，如圖 5(d)；因此從質量輸送的觀點而言， $R_{ct}$  與  $Z_w$  兩者為一串聯的結合，符合圖 1 中電子等效電路圖。而代銹底漆前

處理的漆膜在浸泡21天後退化較輕微，因而漆膜保持相當完整 ( $R_{po} > 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )，所以圖形沒有發現有擴散現象出現。

由此得知不同的前處理造成不同程度漆膜的退化現象，而漆膜的退化則是由於孔洞和缺陷的次第生成所致。另一方面，因腐蝕生成物沈積於漆膜表面，而發生阻止電解液進入的效應，上述兩種因素相互競爭，造成  $R_{po}$  的變化。由圖 6 中  $R_{po}$  隨時間變化的情形，得知本實驗造成漆膜退化之主要控制因素為前者，亦即漆膜孔洞缺陷造成的退化遠大於腐蝕生成物阻止離子交換的效應。由上述討論得知，孔洞缺陷為導致漆膜喪失阻絕性質及孕育成離子傳導路徑之前驅，亦為漆膜/基材介面起始腐蝕之誘因，故漆膜之保護特性實與孔洞缺陷面積 (apparent pore area; A) 相關，其可用(2)式表示<sup>(8-9,15)</sup>：

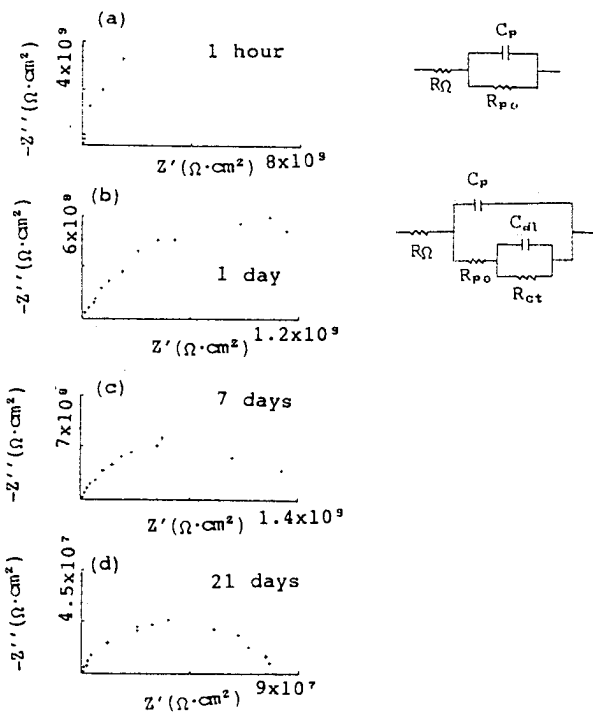


圖 4 代銹底漆處理之漆膜試片在 3.5wt% NaCl 中

Fig. 4 Nyquist diagrams of the painted specimen pretreated by wash primer.

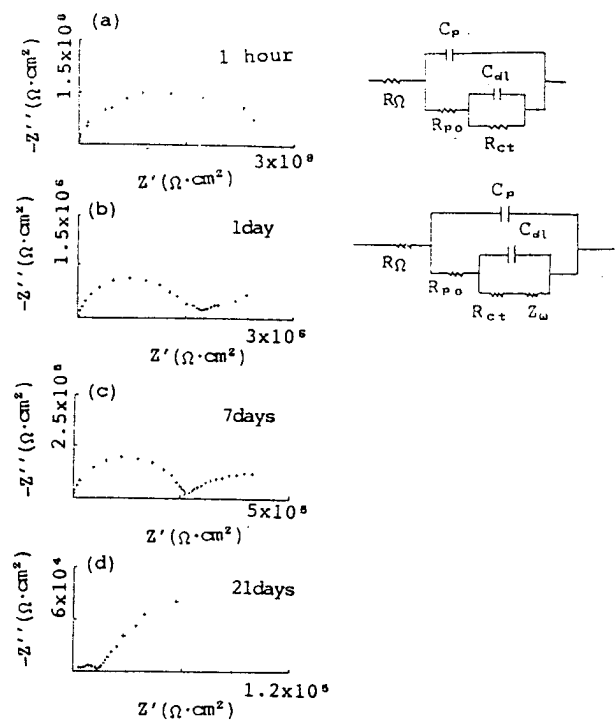


圖 5 磷酸鹽處理之漆膜試片在 3.5wt% NaCl 中 Nyquist 圖

Fig. 5 Nyquist diagrams of the painted specimen with pretreated by phosphating.

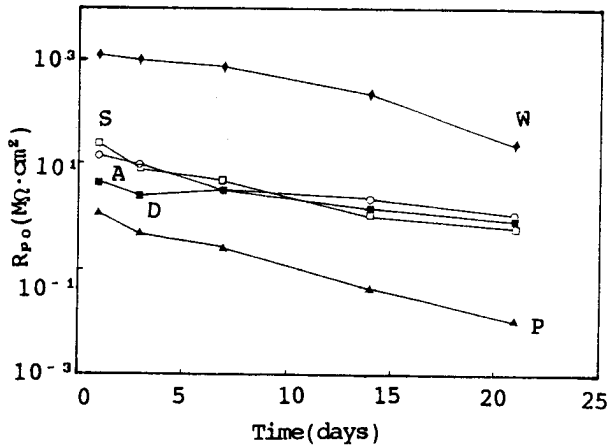


圖 6 不同前處理漆膜  $R_{po}$  隨時間變化情形

Fig. 6 The relationship between  $R_{po}$  and time of the painted specimens with different pretreatment.

$$A = d/k \cdot R_{po}(t) \dots\dots\dots (2)$$

$R_{po}(t)$ : 某一時間漆膜阻抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

$k$ : 電解質的比電導度 ( $\text{m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

$d$ : 漆膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )

A 值愈大表示孔洞面積愈大，亦即漆膜退化愈嚴重。另由文獻得 3.5wt% NaCl 溶液之  $k$  值為  $50\text{m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (18)，再依(2)式計算 5 種不同前處理漆膜浸泡 21 天後之孔洞面積，結果如表 3 所示。其中磷酸鹽前處理之試樣經 21 天浸泡後，所受破壞最為嚴重，其表面孔洞面積為  $2364\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ ；而以伐銹底漆處理之試樣，在同一條件下測試結果，表面孔洞面積只為  $1.2\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ ，此亦證明伐銹底漆前處理具有較佳耐蝕性。

此外，由 Bode 圖形亦可以清楚區別前處理對漆膜耐蝕性的影響。圖 7 為不同前處理漆膜試片在 21 天的 Bode 圖，如果顯示 5 種前處理之優劣性大致分為三類。即伐銹底漆最佳，磷酸鹽最差，而其他三者效果相近，且介於上述二者之間。

2.  $R_{po}$  與  $R_{ct}$  的關係

由前節所述得知，漆膜孔洞是導致防護功能

表 3 不同前處理漆膜在 3.5wt% NaCl 溶液 21 天後表面孔洞面積

Table 3 Apparent pore area of the painted specimens with different pretreatment immersed in 3.5wt% NaCl solution after 21 days.

Type of Surface pretreatment	Film resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Apparent pore area ( $\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ )
D	$9.0 \times 10^5$	19.2
A	$1.1 \times 10^6$	21.8
S	$6.7 \times 10^5$	32.8
W	$2.5 \times 10^7$	1.2
P	$7.0 \times 10^3$	2363.6

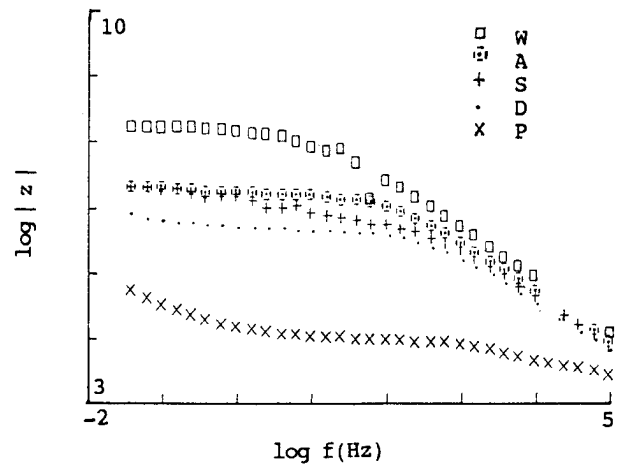


圖 7 不同前處理漆膜在 3.5% NaCl 中的 Bode 圖 (21 天)

Fig. 7 Bode diagram of the painted specimens with different pretreatment.

劣化之主要因素，圖 8 為電解質穿透漆膜的示意圖，而漆膜之厚度，孔洞面積與電化學參數之關係，可用下列方程式表示(13)：

$$R_{po} = \rho \cdot d / S \cdot N \dots\dots\dots (3)$$

$$R_{ct} = R_i / S \cdot N \dots\dots\dots (4)$$

$\rho$ : 電解液的電解係數 (resistivity)

$S$ : 每個孔洞平均截面積

$N$ : 孔洞數目

$R_i$ : 電荷轉移阻抗

$$S \cdot N = A$$

由(3)、(4)式得：

$$R_{ct}/R_{po} = R_i/\rho \cdot d \dots\dots\dots (5)$$

不同前處理漆膜在不同時間測得之  $R_{po}$  與  $R_{ct}$  值 (如表 2) 的關係如圖 9，經線性迴歸計算後得知斜率約為 1.14，數據之線性相關係數 (correlation coefficient,  $\gamma$ ) 等於 0.95，說明  $R_{ct}$  值隨  $R_{po}$  增減而增減，兩者成正比關係，與方程式(5)符合。

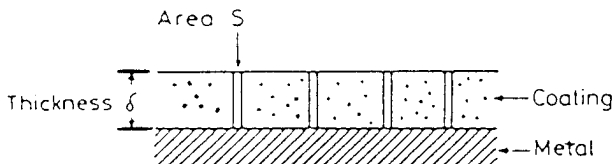


圖 8 電解質穿透漆膜示意圖  
Fig. 8 Schematic representation of paint film traversed by electrolyte.

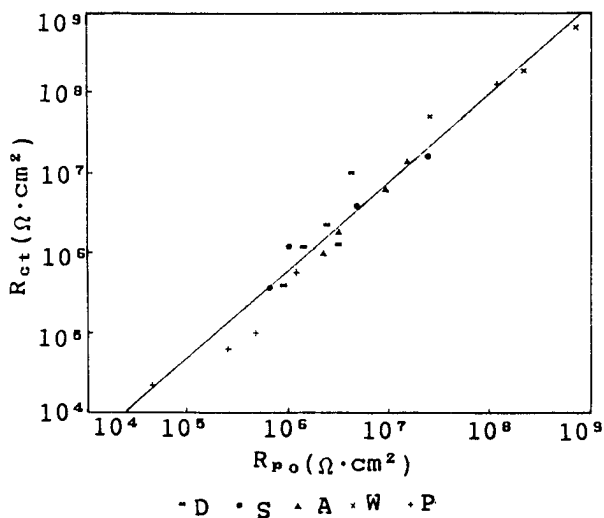


圖 9 不同前處理漆膜  $R_{ct}$  與  $R_{po}$  修正關係  
Fig. 9 The correlation between  $R_{ct}$  and  $R_{po}$  of the painted specimens with different pre-treatment. ( $r=0.95$ )

3. 漆膜電容變化與時間之關係

由電化學阻抗光譜 Bode 圖解析，亦可求得

漆膜之電容值 ( $C_p$ )， $C_p$  的計算方式是取高頻帶線性部份 (斜率為 -1) 外插至  $\log \omega = 0$  ( $\omega = 2\pi f$ ， $f = 0.16$ ) 處，求得  $z$  值，再取  $C_p = 1/|z|$ 。

因為漆膜之電容行為主要表現在阻抗光譜之高頻帶，而伐銹底漆前處試樣在不同時間測得之 Bode (如圖 10)，圖中各曲線之高頻帶並無明顯變化，顯示其電容值幾乎不受浸泡時間長短之影響，不同浸泡時間之  $C_p$  值如表 4。圖 11 則為磷酸鹽前處理試樣在同條件下測得之一系列 Bode 圖，其在偏高頻帶呈分散狀態，表示漆膜之電容值隨浸泡時間之增長而持續在改變，其對應之  $C_p$  值如表 4。而磷酸鹽前處理的漆膜在 14 天與 21 天，兩者  $C_p$  值差異約 1000 倍，其主要原因為此時漆膜表面有明顯起泡 (blister) 現象，一方面造成電解質穿透至基材的阻力急劇降低；另一方面則因漆膜吸水後，其介電常數 (dielectric constant) 值將變大，因此  $C_p$  值快速增加。

此外， $C_p$  值主要表示漆膜之介電特性，它雖不能直接指示腐蝕率，但因電容之阻抗值與電容值二者呈反比關係，故漆膜之  $C_p$  值小者，其  $R_{po}$

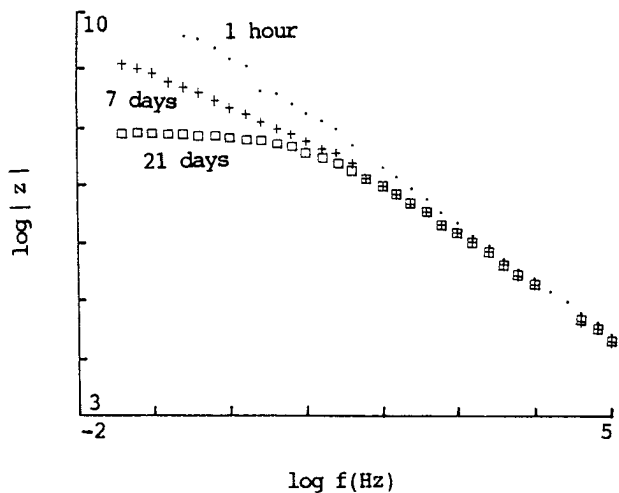


圖 10 伐銹底漆處理之漆膜試片在不同時間的 Bode 圖  
Fig. 10 Bode diagram of the painted specimen with pretreatment of wash primer at different time.

表 4 不同前處理漆膜在 3.5wt%NaCl 溶液中漆膜電容值 (nF/cm<sup>2</sup>)

Table 4 Capacitance of the painted specimens with different pretreatment immersed in 3.5wt% NaCl solution.

Immersion Time(days)	D	A	S	W	P
0	0.28	0.39	0.22	0.06	0.13
1	0.37	1.46	0.65	0.12	0.31
3	0.58	0.98	0.98	0.15	0.58
7	0.71	0.31	0.90	0.21	1.26
14	1.23	0.94	1.62	0.16	5.34
21	1.07	2.13	2.81	0.37	5380

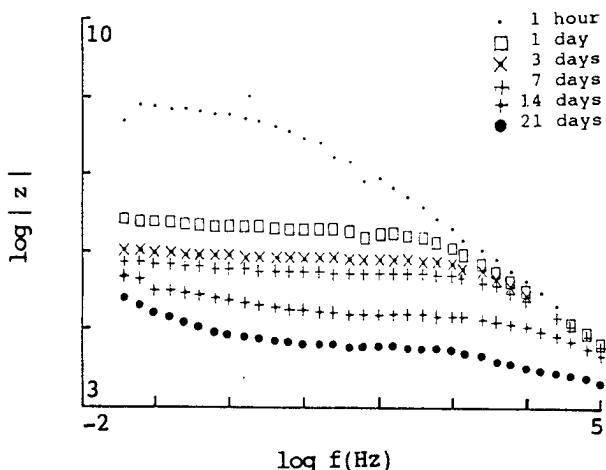


圖 11 磷酸鹽處理漆膜試片在不同時間 Bode 圖  
Fig. 11 Bode diagram of the painted specimen with pretreatment of phosphating at different time.

值反而較大。綜合表 4 資料得知，各試樣浸泡 21 天後磷酸鹽前處理者 C<sub>p</sub> 值最大；代銹底漆處理者 C<sub>p</sub> 值最小，其餘三種之 C<sub>p</sub> 值相近，且介於前述二者之間。

#### 4. 腐蝕電位與時間之關係

一般而言，在電化學測試過程中，阻抗值高時，表示漆膜具有良好之阻絕功能，此時工作電極與參考電極間形同開路 (open) 狀態，其腐蝕電位甚不安定，必須在基材/溶液面形成離子通路 (ionic pathways) 後，電位方能趨於穩

定。圖 12 為不同前處理試樣之腐蝕電位與時間關係圖，實驗結果顯示浸泡初期電位處於較鈍性狀態，此後其腐蝕電位大致隨浸泡時間增長而漸趨近於裸露熱浸鍍鋅之電位，亦即逐漸於較活性狀態。

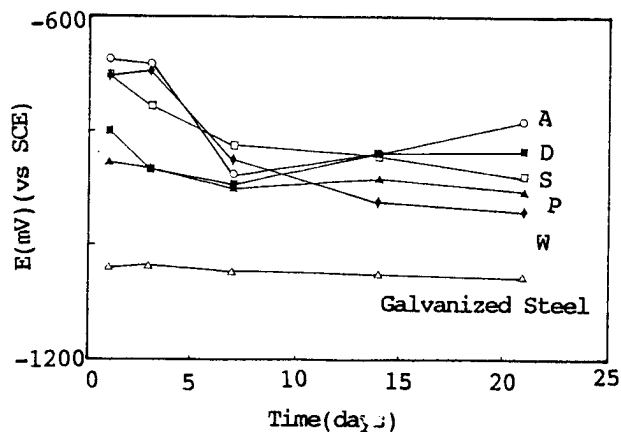


圖 12 不同前處理漆膜試片在 3.5wt%NaCl 中腐蝕電位與時間的關係

Fig. 12 The relationship between corrosion potential and time of the painted specimens with different pretreatment.

## 四、結 論

1. 熱浸鍍鋅鋼材漆膜塗裝可由電化學阻抗光譜解析其防蝕機理，並檢測漆膜之退化情形。
2. 在塗裝試樣浸泡中後期，因部份腐蝕生成物覆蓋於表面時，可能阻塞孔洞，因而其腐蝕反應呈現擴散控制現象。
3. 熱浸鍍鋅表面經不同前處理後，均噴塗環氧樹脂面漆，實驗結果證明以代銹底漆處理者防蝕效果最佳，以磷酸鹽前處理耐蝕性最差，其確切原因則待進一步探討。
4. 本實驗 5 種不同前處理之試樣，其腐蝕電位均隨浸泡時間之增長而漸趨向於裸露熱浸鍍鋅之電位。

## 五、誌 謝

作者對台灣鍍鋅公司熱心協助製備熱浸鍍鋅

試樣；中科院同仁唐國泉先生、劉治杞先生及孫玉釵小姐等實驗方面之幫忙，還有葉芬華小姐之行政支援，使本研究以順利完成，僅在此一併致謝。

#### 參考文獻

- (1)M. Kedig, F. Masfeld and S. Tsia, *Corros, Sci.*, 23(4)(1983)317.
- (2)G. W. Walter, *Ibid.*, 26(9)(1986)681.
- (3)N. Pebere, T. Picand, M. Duprat and F. Dabosi, *Ibid.*, 29(9)(1989)1073.
- (4)E. Frechette, C. Compere and E. Ghali, *Ibid.*, 33(7)(1992)1067.
- (5)F. Bellucci, L. Nicodemo, T. Monetta, M. J. Kloppers and R. M. Latension, *Ibid.*, 33(8)(1992)1203.
- (6)F. Mansfeld, M. W. Kendig and S. Tsia, *Corrosion*, 38(9)(1982)478.
- (7)W. S. Tait, *J. Coat. Technol.*, 61(788)(1989)56.
- (8)B. S. Skerry and D. A. Dedn, *Prog. Org. Coat.*, 15(1987)269.
- (9)C. Lin, T. Nguyen and M. E. Mcknight, *Ibid.*, 20(1992)169.
- (10)J. Hubreecht, J. Vereecken and M. Piens, *J. Electrochem. Soc.*, 131(9)(1984)2010.
- (11)S. A. McCluney, S. N. Popova, B. N. Popov, R. E. White and R. B. Griffin, *Ibid.*, 139(6)(1992)1556.
- (12)M. M. Musiani, G. Pagura and G. Mengoli, *Electrochim. Acta*, 31(4)(1985)501.
- (13)S. Feliu, J. C. Galvan and M. Morcillo, *Prog. Org. Coat.*, 35(1989)135.
- (14)S. Feliu, J. C. Galvan and M. Morcillo, *Ibid.*, 35(1989)143.
- (15)T. A. Strivens and C. C. Taylor, *Mater. Chem.* 7(1982)199.
- (16)B. S. Skerry and D. A. Eden, *Prog. Org. Coat.*, 15(1987)269.
- (17)T. Szauer, *Ibid.*, 10(1982)157.
- (18)R. C. Weast(ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 59th Ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, OH(1978).