

交流阻抗法在评价金属文物封护剂 抗腐蚀性能中的应用

马立治

摘要: 本文应用交流阻抗技术 (EIS) 对当前文物保护领域一些常用的有机封护剂进行性能的初步评定, 选用水、酸、碱和盐四种体系和国内外一些常用的有机封护剂进行了交流阻抗测试, 结果表明: 单独涂层中 B67 的表现较为优秀; 复合涂层中, 铸铁试样在经过先涂单宁酸 (2%) 再涂氟碳后打蜡 (10%) 的处理后其抗腐蚀性能最为优异, 而对于青铜试样应用 B38 (2%) + B67 (5%) + B72 (3%) 混合均匀的涂层会表现出较好的抗腐蚀性能。

关键词: 交流阻抗 有机封护剂 文物保护

金属文物特别是青铜器的防腐保护已经是文物保护领域探讨多年的课题。除去自身的因素, 金属文物保存的环境已经是导致腐蚀的主要因素之一, 在国内目前的技术和经济条件下, 大范围的对金属文物保存的环境本身进行优化和监控是很困难的, 特别是对于一些室外大型的文物来说, 应用环境控制来延缓金属文物的腐蚀更是难上加难。在这种情况下, 对金属文物自身进行科学保护使其具有一定的抵御环境腐蚀的能力是最为有效和现实的。当前主要有两种手段: 对金属文物进行缓蚀处理; 使用有机封护剂对金属文物表面进行封护。后者由于具有对文物本身的伤害小和能进行可逆操作的优点, 逐渐成为近年来文物保护界探讨的热点。因此, 如何对有机封护剂的防腐性能进行科学有效的评价已经成为一个备受关注的问题。

随着阻抗测量仪器的发展及电化学阻抗谱 (EIS) 方法在电化学研究中的应用, 在 20 世纪 80 年代国际上开始广泛用该方法来研究有机涂层封护的抗腐蚀性能, 由于用 EIS 可以在很宽的频率范围对涂层体系进行测量, 因而可以在不同的频率段分别得到涂层电容、微孔电阻以及涂层下基底腐蚀反应电阻、双电层电容等与涂层性能及涂层破坏过程有关的信息。同时, 由于该方法采用小振幅的正弦波扰动信号, 不会使涂层体系在测量过程中发生大的改变, 故可以对其进行反复多次的测量。EIS 因此成为研究涂层抗腐蚀性能的一种主要的方法。

本次实验的目的是对当前文物保护领域一些常用的有机封护剂进行性能的初步评定。

一、交流阻抗的基本原理

交流阻抗方法是用小幅度交流信号扰动电解池, 并观察体系在稳态时对抗动的跟随的情况, 同时测量电极的交流阻抗, 进而计算电极的电化学参数。如果施加的小幅交流电压为 E :

$$E = |E_0| \sin(\omega t + \theta_v) \quad (1)$$

同时相应的交流电流为 I , 则 I 为:

$$I = |I_0| \sin(\omega t + \theta_I) \quad (2)$$

E_0 、 I_0 : 交流电压、电流幅值

ω : 角频率

θ_V 、 θ_I : 电压、电流相应的相位角

系统阻抗值 Z 可以由以上两个电学参数表示:

$$Z = \frac{|E_0| \sin(\omega t + \theta_V)}{|I_0| \sin(\omega t + \theta_I)} \quad (3)$$

为了简化运算, 设初相位 $\theta_V = 0$, 则电压 E 的复数表达式为:

$$E = |E_0| \cos(\omega t) + j |E_0| \sin(\omega t) \quad (4)$$

根据欧拉 (Euler) 公式, 可以将式 (4) 以下面的指数形式表达:

$$E = |E_0| \exp(j\omega t) \quad (5)$$

相应的电流可以表示为:

$$I = |I_0| \exp[j(\omega t + \Phi)] \quad (6)$$

Φ : 线路中的电流与电压的相位差

则电路中的阻抗为

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{|E|}{|I|} \exp(-j\phi) = |Z| \exp(-j\phi) \quad (7)$$

将式 (7) 也按照欧拉公式展开:

$$Z = |Z| (\cos\phi - j\sin\phi) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad (8)$$

Z_{Re} : 阻抗的实部, Z_{Im} : 阻抗的虚部

所以

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (9)$$

$$\tan\phi = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \quad (10)$$

根据拟和电路中各个电器元件的排列可以写出电路的阻抗表达式, 将式(7)~(10)引入就可以以 $\lg|Z|$ 和幅角 ϕ 为纵轴, $\lg\omega$ 为横轴对阻抗谱作图, 称为波特图。

二、实验仪器及步骤

1. 实验所用的药品及仪器

定制的青铜试样、铸铁试样、氯化钠、硫酸、氢氧化钠和丙酮均为分析纯、纯净水、金相制样机 (PHOENIX 4000、美国 EMERSON)、单宁酸 (分析纯、广西西陇化工厂)、氟碳涂料及其固化剂 (F100、大连振邦氟涂料有限公司)、川蜡、派拉伦 (Parylene) (美国三吉公司)、丙烯酸树脂 (B67、B72、B99、B38、B44) (PARALOID B 系、美国 ROHM&HAAS 公司)、派拉伦真空涂覆机 (PDS2010、美国 SCS 公司)、电化学工作站 (PCI4-750、美国 GAMRY 公司)。

2. 实验步骤

(1) 配制实验所需测试溶液, 浓度为 (质量百分比): 硫酸溶液 10%、氢氧化钠溶液 10%、氯

化钠溶液 3.5%、水为纯净水。

(2) 使用金相制样机以转速 300r 同向旋转磨制试样 3 分钟后，清洗，于丙酮溶液中浸泡 24 小时取出待用。

(3) 按照以下方式在金属试样上涂刷涂层（表 1、表 2）。

表 1 铁样品涂层组成及编号表

| 编号 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------|----------------------|-------------------------------|---------------|-----------------------|
| 涂层组成及涂刷顺序 | 先单宁酸 (2%) 后 B72 (3%) | 先单宁酸 (2%) 再 B72 (3%) 后蜡 (10%) | 先单宁酸 (2%) 后氟碳 | 先单宁酸 (2%) 再氟碳后蜡 (10%) |

表 2 青铜样品涂层组成及编号表

| 编号 | QT1 | QT2 | QT3 | QT4 |
|-----------|---------------------------------------|--|-----------------------|----------------|
| 涂层组成及涂刷顺序 | B38 (2%) + B67 (5%) + B72 (3%) 混合均匀后涂 | 先 BTA (3%) 后 B38 (2%) + B67 (5%) + B72 (3%) 混合均匀后涂 | 先 B44 (5%) 后 B67 (5%) | 先 BTA (3%) 后氟碳 |

注：① 浓度均为质量百分比

② 氟碳配制：氟碳漆/固化剂 = 10/1，然后加丙酮稀释 10 倍

③ 二次涂敷于一次涂敷后 24 小时进行

(4) 青铜试样造锈采用以下方法：于室温下在含有一定比例的盐酸、硫酸和硫酸铜等的混合溶液中浸泡青铜试样，一个月后取出避光干燥两星期，并且每天用轻水冲去浮锈。

表 3 铜 Parylene 涂层试样编号

| 应用溶液体系 | 涂覆 3 克 | | 涂覆 5 克 | |
|--------|--------|----|--------|----|
| | 有锈 | 无锈 | 有锈 | 无锈 |
| 水 | P1 | P2 | P3 | P4 |
| 氯化钠 | | | | |
| 硫酸 | | | | |
| 氢氧化钠 | | | | |

(5) Parylene 涂层使用美国 SCS 公司 PDS2010 真空涂覆机于 690℃ 下进行涂覆（表 3）。

(6) 于室温下开放系统中进行 EIS 测试，实验条件如下：

频率范围：0.1 ~ 300000Hz

直流给电（相对于开路电压）：0.1V

交流振荡电压：20 (mV rms)

频点密度 (point/decade)：10

环境条件下延迟实验时间：600s

由于测量的是涂层浸泡的初期，Bode 图的等效电路如图 1。

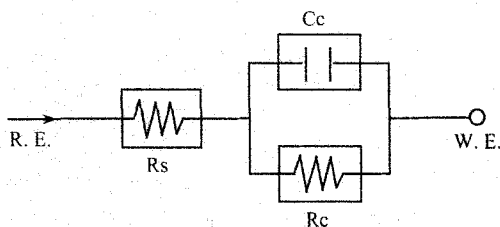


图 1 等效电路图

R. E. 和 W. E. 分别为电化学池的参比电极和工作电极

Rs 为溶液电阻 Cc 为涂层电容 Rc 涂层电阻

三、结果与讨论

1. 单一涂层系统

由于实验的浸泡时间仅为 10 分钟, 对于有机涂层来讲虽然水溶液总能通过因有机溶剂挥发而在涂层表面留下的微孔隙缝向涂层内渗透, 但只要水分没有到达涂层/基底界面, 那么涂层仍还是一个隔绝层, 起到隔离水分与基底接触的作用。体现在电化学上, 涂层既是电容又是电阻, 两者的值在不停的变化中, 随着浸泡时间变长, 涂层中溶液的含量不断加大, 电容值不断变大电阻值不断减小, 从拟和电路中我们可以得出相应的数值作为评价涂层防腐蚀能力的一个参考标准。

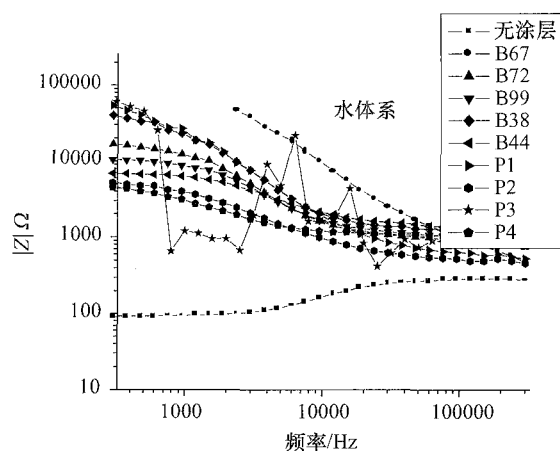


图 2 涂层在水体系中波特图

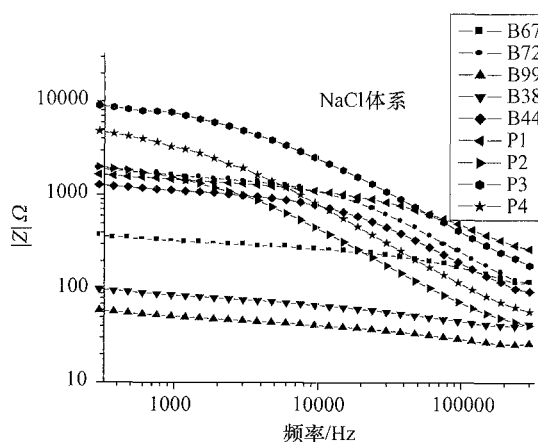


图 3 涂层在 NaCl 体系中波特图

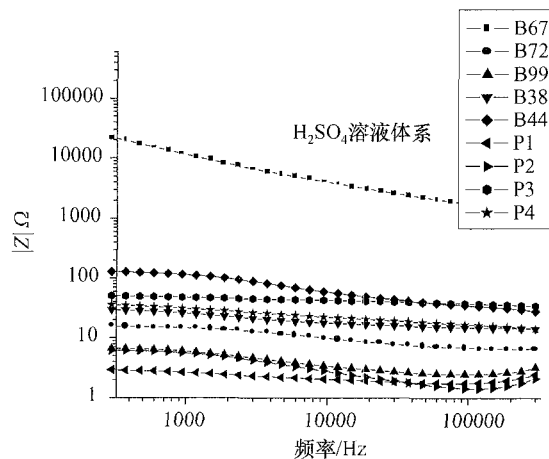


图 4 涂层在 H_2SO_4 体系中的波特图

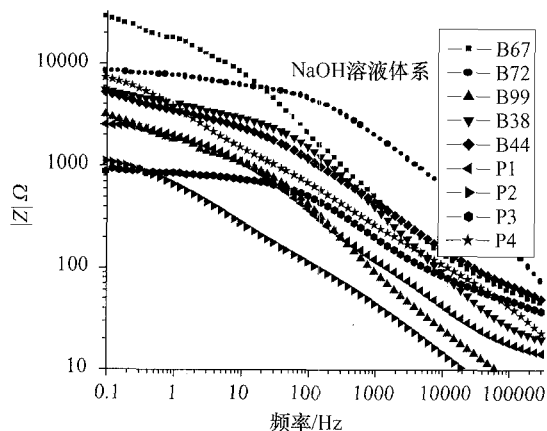


图 5 涂层在 NaOH 体系中的波特图

图 2 ~ 图 5 为单一的丙烯酸系涂层和派拉伦涂层在水、酸、碱和盐溶液体系中的波特图。综合表现来说, B67 最为优异, 在同等条件下 B67 的交流阻抗值优于其他涂层。对于特例, 在水与盐的体系中派拉伦涂层的阻抗值也较高, 但似乎 3g 与 5g 的涂覆量差别不明显; 在碱性体系中 B72 的阻抗值也较高。同时在实验中我们还注意到, 在酸碱盐体系中未涂覆有机封护剂的试样在浸泡过程中均迅速的发生了腐蚀, 腐蚀反应与产物导致了阻抗值的升高, 其上升的幅度有的已经大于了封护时的阻抗值, 只有在水体系中我们可以将裸样的阻抗曲线作为封护剂失效的底线。

表 4 单一涂层阻抗谱经过等效电路的解析

| | | B67 | B72 | B99 | B38 | B44 | P1 | P2 | P3 | P4 |
|--------------------------------|-------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| H ₂ O | Cc/nF | 1.745 | 13.42 | 12.34 | 8.284 | 11.26 | 8.202 | 27.73 | | 73.77 |
| | Re/kΩ | 318.8 | 29.81 | 11.62 | 74.15 | 6.57 | 142.0 | 6.316 | | 6.198 |
| NaCl | Cc/nF | 10.09 | 7.58 | 115.1 | 61.86 | 10.13 | 4.914 | 35.20 | 6.935 | 21.19 |
| | Re/Ω | 313.6 | 2.04E+03 | 56.44 | 95.92 | 1.66 E+03 | 1.51 E+03 | 2.474 E+03 | 11.11 E+03 | 6.476 E+03 |
| H ₂ SO ₄ | Cc/nF | 41.53 | 3.69 E+03 | 15.91 E+03 | 6.297 E+03 | 506.4 | 130.2 E+03 | 10.64 E+03 | 14.29 | 4.883 E+03 |
| | Re/Ω | 147.1 E+03 | 8.659 | 3.893 | 15.32 | 108.5 | 1.526 | 3.826 | 33.54 | 23.76 |
| NaOH | Cc/nF | 802.9 | 47.71 | 2.78 E+03 | 485.2 | 626.7 | 4.149 E+03 | 4.447 E+03 | 1.041 E+03 | 933.8 |
| | Re/kΩ | 12.65 | 5.0 | 1.181 | 2.836 | 2.08 | 1.371 | 0.156 | 0.636 | 1.047 |

表 4 是单一涂层阻抗谱经过等效电路的解析, 所得出的涂层电容与电阻的等效值。结果与波特图显示的较为吻合, B67 在同等浸泡条件下的电容值较小而电阻值较大, 显示了较为优异的抗腐蚀性能。同时 P3 在水中的波特图较为离散, 无法进行有效的电路拟和, 可能与样片的制备与涂层的涂覆状况有关。

2. 复合涂层体系

(1) 铸铁试样

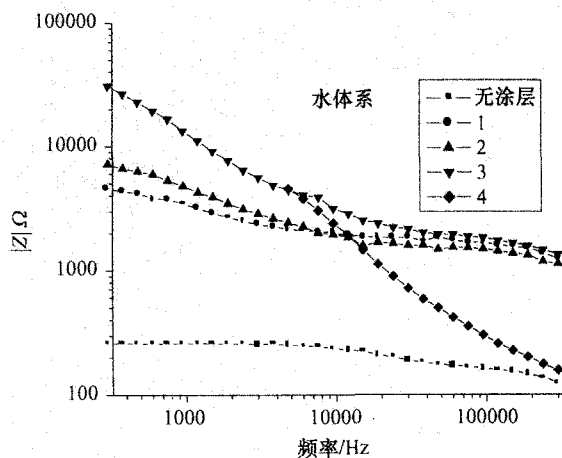


图 6 铸铁试样不同涂层在水体系中的波特图

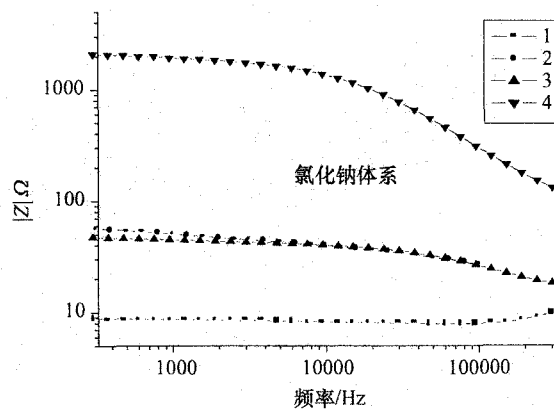


图 7 铸铁试样不同涂层在氯化钠体系中的波特图

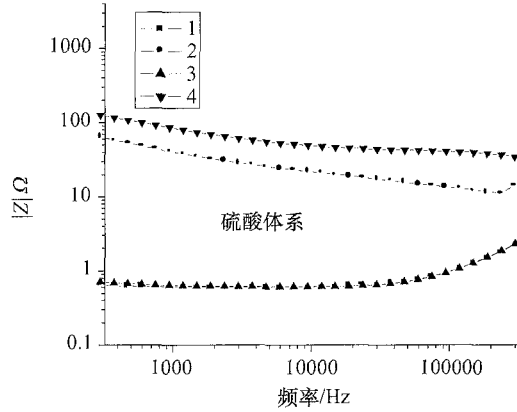


图8 铸铁试样不同涂层在硫酸体系中的波特图

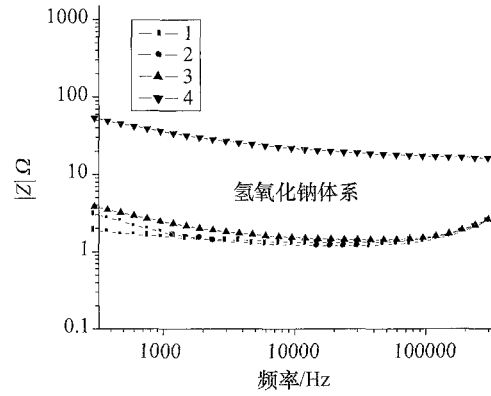


图9 铸铁试样不同涂层在氢氧化钠体系中的波特图

图6~图9显示了铸铁试样不同涂层的交流阻抗表现。由图和表5可以清晰地看到4号涂层在四种体系中均表现了优异的阻抗性能,特别是在酸、碱和盐的恶劣环境中表现得更为突出。

表5 铸铁试样不同涂层在四种体系中的阻抗数据

| 涂层编号 | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H ₂ O | Cc/nF | 30.7 | 26.85 | 11.45 | 6.796 |
| | Rc/kΩ | 20.263 | 6.136 | 53.34 | 11.62 |
| NaCl | Cc/nF | 18.01 | 52.05E+03 | 65.79 | 5.685 |
| | Rc/Ω | 9.032 | 68.82 | 41.02 | 2.333E+03 |
| H ₂ SO ₄ | Cc/μF | 18.34E+03 | 26.13 | 6.115E+03 | 4.567 |
| | Rc/Ω | 171.6E-03 | 669.9 | 652.4E-03 | 230.1 |
| NaOH | Cc/μF | 1.615E+03 | 908 | 915.3 | 40.26 |
| | Rc/Ω | 35.11 | 115.0 | 189.1 | 490.8 |

(2) 青铜试样

图10~图13显示了青铜试样在四种体系中的交流阻抗性能。QT1、QT2号涂层显示了良好的抗腐蚀性能。表6的拟和数据结果也说明了这点。

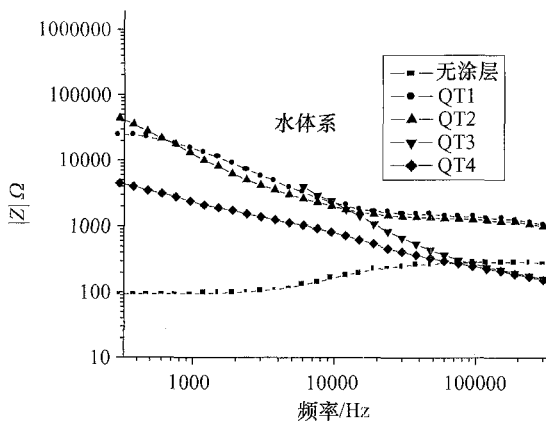


图10 青铜试样不同涂层在水体系中的波特图

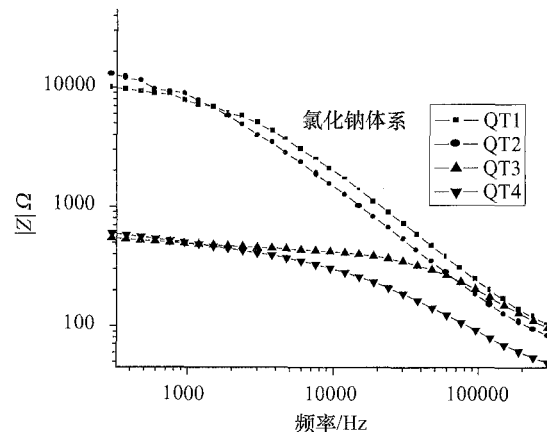


图11 青铜试样不同涂层在氯化钠体系中的波特图

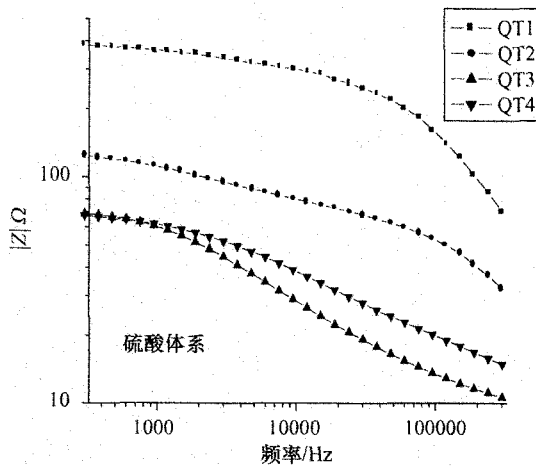


图 12 青铜试样不同涂层在硫酸体系中的波特图

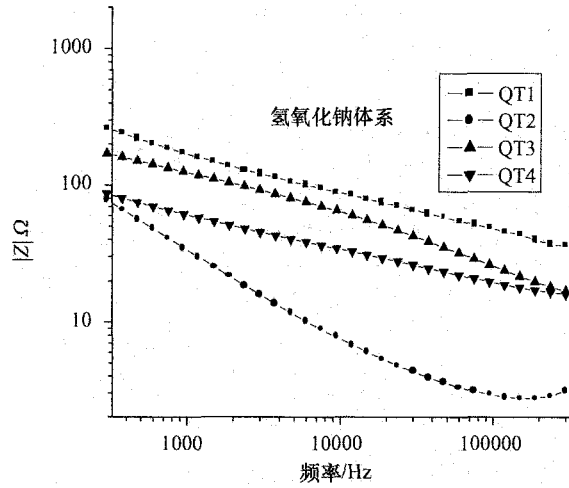


图 13 青铜试样不同涂层在氢氧化钠体系中的波特图

表 6 青铜试样不同涂层在四种体系中的阻抗数据

| 涂层编号 | | QT1 | QT2 | QT3 | QT4 |
|--------------------------------|-------|-----------|-----------|-------|-------|
| H ₂ O | Cc/nF | 9.331 | 14.2 | 7.42 | 173.4 |
| | Rc/kΩ | 33.09 | 951.3 | 36.07 | 34.18 |
| NaCl | Cc/nF | 7.935 | 11.72 | 7.337 | 24.31 |
| | Rc/Ω | 12.8E+03 | 19.67E+03 | 563.8 | 592.6 |
| H ₂ SO ₄ | Cc/nF | 10.85 | 100.5 | 806.0 | 460.5 |
| | Rc/Ω | 343.2 | 87.13 | 55.88 | 50.73 |
| NaOH | Cc/μF | 3.329 | 7.469 | 5.183 | 18.61 |
| | Rc/Ω | 1.006E+03 | 595.3 | 490.2 | 465.3 |

四、结 论

粗选了一些常用的有机封护剂并将其单独或组合运用与青铜和铸铁试样，在水、酸、碱和盐体系中应用交流阻抗法对其抗腐蚀性能进行了初步评价。结果表明：单独涂层中 B67 的表现较为优秀；复合涂层中，铸铁试样在经过先涂单宁酸（2%）再涂氟碳后打蜡（10%）的处理后其抗腐蚀性能最为优异，而对于青铜试样应用 B38（2%）+ B67（5%）+ B72（3%）混合均匀的涂层会表现出较好的抗腐蚀性能。

本次实验只是应用 EIS 技术就一些文物保护界常用的有机封护剂的抗腐蚀性能进行了初步的评价，由于一些条件和时间的限制并未对涂层的抗腐蚀性能原理进行深入的解析，对于涂层厚度和涂覆均匀程度也没有办法进行考虑，这都是日后需要进一步深入研究的。

总和以上的实验, EIS 技术在评价涂层的封护性能方面有其方便快捷, 量化明确的特点, 在文保技术领域必将发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] 曹楚南. 腐蚀电化学. 北京: 化学工业出版社, 1994.

作者单位: 马立治, 中国国家博物馆
联系方式: 中国国家博物馆, 邮编 100006