环氧富锌涂层阻抗谱的串联和嵌套等效电路的比较研究

谢德明[1,2]，王天宇[1]，谢京平[3]，曹芳源[4]，王宇光[1,*]

作者单位：1.浙江工业大学（杭州 310014）, 2. 浙江巨能环境工程有限公司（桐乡，314500）3. 中国石化河南油田分公司石油勘探开发研究院（南阳，*473132*）；4. 河南师范大学国际教育学院（新乡，453007）
通讯作者：王宇光，E-mail: yuguangw@zjut.edu.cn

引用格式：De-Ming Xie, Tian-Yu Wang, Jing-Ping Xie, Fang-Yuan Cao & Yu-Guang Wang (2023) Comparative study of two equivalent circuit models for electrochemical impedance spectroscopy analysis of epoxy zinc-rich coatings, Corrosion Engineering, Science and Technology, DOI: 10.1080/1478422X.2023.2250960

摘要：本文研究了浸泡于 3.5%NaCl 溶液中的环氧富锌涂层及其自由膜的阻抗谱，比较了串联和嵌套等效电路拟合的拟合误差和模型参数变化趋势。分析了富锌涂层与环氧涂层阻抗谱电路模型高频元件的区别。结果表明，在浸泡前期，高频阻抗为锌粉接触阻抗（Z_m）而不是膜阻抗（Z_f）。富锌涂层的腐蚀反应由氧气扩散控制。对于富锌涂层，串联式等效电路相比嵌套式等效电路更合理。基于串联等效电路研究了等效电路元件（电阻、电容、弥散系数）的变化规律及这些参数与低频阻抗模值（$|Z|_{0.01Hz}$）及开路电位（OCP）的相关性。

关键词：富锌涂层；电化学阻抗谱；等效电路；串联；嵌套

前言

电化学阻抗谱(EIS)在电化学研究中得到了广泛的应用。基于等效电路建模方法是分析 EIS 的常用方法。基于等效电路方法进行分析的前提是建立准确的等效电路模型。然而，电化学过程通常由多个平行过程和连续过程组成，具有相似特征频率的不同现象重叠。而且，模型本身可能随内部或者外部因素改变。这些使得实验结果的解释复杂化。因此，EIS 的争议非常常见，遍及电化学研究的各个领域。例如：① Dominguez-Benetton 等[1]指出，大多数将 EIS 应用于微生物电化学系统的研究都集中在对该技术的简化或错误应用上。Song 等[2]指出，大多数模型在解释水泥浆体、砂浆和混凝土的 EIS 行为时都不能令人信服。② 商业锂离子电池的阻抗谱众所周知难以解释。Churikov 等[3]研究了用于锂离子电池阴极材料的铬取代锂锰尖晶石 $Li_xMn_{1.95}Cr_{0.05}O_4$ 的电扩散性能。讨论了等效电路的选择和等效电路元件的正确解释问题。③ Hirose 等[4]强调了选择合适的等效电路来模拟阻抗响应的重要性。在过去的几年里，寻找合适的 EC 一直是钙钛矿界的一个目标。

王佳[5]指出，由于电化学阻抗谱的等效电路解析方法本身存在解析过程不严谨、不规范等先天不足，存在缺陷的病态等效电路模型常常见诸于研究论文中。等效电路模型具有两个主要缺陷。首先，等效电路与电极反应的动力学模型之间不存在一一对应的关系；其次，等效电路中的有些等效元件的物理意义并不明确。这种缺陷在富锌涂层的阻抗谱研究中表现得尤为突出，尽管富锌涂层阻抗谱相对简单。富锌涂层阻抗谱的等效电路通常有两种：①嵌套式等效电路（图 1），这也是通常屏蔽性涂层的等效电路[6-9]。大多数学者采用此等效电路。② 串联式等效电路（图 2）。该等效电路最早由张鉴清[10]提出。受张鉴清的影响，部分中国学者采用此等效电路[11, 12]，其他国家学者很少采用此等效电路。当阻抗谱出现 3 个弧且低频对应扩散时，等效电路为图 2(b)）。电容 C 表现为恒相位角元件（CPE）。电容的变形是因为电极的多孔性质。偏离理想 RC 的原因是表面不均一、粗糙度效应、表面涂层的性质和组成可被考虑为相应传输函数的分散公式。在本文中，P_c、P_m 和 P_{dl} 分别为 CPE_c、CPE_m 和 CPE_{dl} 的弥散系数，其中 CPE_c、CPE_m 和 CPE_{dl} 分别为涂层电

容、锌粉氧化层的电容和双层电容对应的恒相位角元件。Z_m 通常不包含在嵌套式等效电路中。无论是使用串联电路还是嵌套电路，大部分学者认为高频阻抗为 Z_f 而低频阻抗为 Z_{corr}。少部分人认为高频时间常数对应于 Z_{corr}，而 O_2 的扩散则出现在低频段[13, 14]。此外，还有一些其他看法。例如，Molnar 等[15]认为高频阻抗是 Z_f 而低频阻抗则是 Z_W。Xia 等[16]认为高频阻抗是 Z_{corr}，低频是铁的腐蚀反应阻抗。当存在 Z_W 时，Z_W 归属于 O_2 还是 Zn^{2+} 的扩散存在争议。此外，Pereira D 等[14]注意到了无机富锌的腐蚀产物层引起额外的弧，但没有进一步研究。尽管学者们做了大量努力，然而，令人遗憾的是，至今，富锌涂层阻抗谱等效电路的连接方式及电路元件物理意义的严格证明均未见报道。

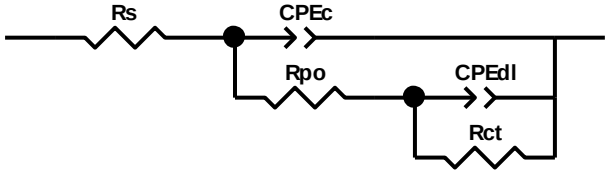
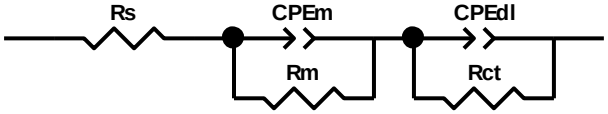
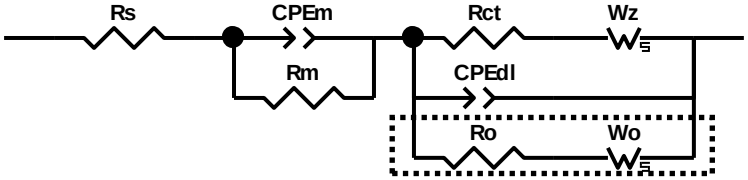


图 1 描述富锌涂层行为的主流等效电路。R_s，R_{po} 和 R_{ct} 分别是溶液电阻、涂层孔隙电阻和电荷转移电阻。Z_m 通常不包含在嵌套式等效电路中。



(a) 两个弧的等效电路



(b) 含扩散阻抗的 3 弧等效电路

图 2 含 Z_m 的串联式等效电路。R_m 和 Ro 分别为锌粉氧化层的电阻和氧还原电阻。W_Z 和 W_O 分别为 Zn^{2+} 和 O_2 的扩散元件。大部分使用串联电路的学者认为高频阻抗为 Z_f。将氧还原电阻和氧扩散阻抗用虚框标注是指该部分通常不会体现出来。

正确选择等效电路的常见手段有：

（1）考虑电路元件的位置和电压电流分配关系

电路元件的位置和电压电流分配关系是电路设计的第一步。谢德明等[17]基于这两个因素讨论了基本电路元件的连接方式。李自力等[18]从带有缺陷的涂层的闭合回路的扰动电流的流径出发得到了合理的等效电路。

（2）选择拟合精度高的等效电路

值得指出的是，拟合精度具备确认模型的功能，仅是等效电路的模拟精度。同样地，仅从重合度角度判断等效电路的正确性也是不可取的。

（3）模型参数变化趋势的合理性

这种合理性包括模型参数随时间和工况变化的合理性。例如，Darowicki 等[19]指出，为了确定合适的等效模型，需要对燃料电池工作过程中等效电路参数的变化进行综合分析。Song 等[2]提出了混凝土交流电化学阻抗谱(EIS)的等效电路模型。该模型能较好地解释其他研究者观察到的高频范围内电容回路的出现、水化时间、硅灰、水灰比对回路的影响等实验现象。Giner-Sanz 等[20]进行了 2 步选择过程。第一步，以一般拟合指标为确定系数和拟合参数不确定度，从初始 12 个电路列表中预选出 4 个电路组。第二步，根据拟合参数值与各参数物理含义的一致性，在 4 个预选电路中选择一个。

（4）EIS 与其他技术结合

Nobili 等[21]利用特殊设计的电化学电池，同时获得了锂从 $LiCoO_2$ 中脱插的原位 X 射线和交流阻抗谱。交流阻抗弥散与从 X 射线能谱得到的电池参数相关联。

谢德明等[22]的前期工作使用包含 Z_m 的串联式等效电路对富锌涂层做了工作，这些工作证明了包含 Z_m 的串联式等效电路的合理性。本课题组将在前期成果的基础上，拟通过更

广泛深入的讨论证明包含 Z_m 的串联式等效电路的正确性。据我们所知，这是首次系统研究富锌涂层等效电路准确性（包括元件电化学意义和元件连结方式）的文章。本文所用实验技巧和分析方法对电池、陶瓷、涂层等诸多领域的 EIS 分析都是大有裨益的。

1 实验方法

富锌漆钢板的制备：基材为 A3 钢，用砂纸打磨至近白级，除油后涂环氧-聚酰胺富锌漆（锌含量 78 wt. %）。将富锌漆涂于称量纸上得到富锌涂层的自由膜。环氧富锌及其自由膜厚度均为 60μm。EIS 测试用电解槽由有机玻璃制成，探测接触面为 O 型圈，工作电极暴露面积为 13.1 cm^2，管中盛有 3.5 wt.% NaCl 溶液，并装有石墨辅助电极，用饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极。自由膜的 EIS 测试电解槽由两根细有机玻璃管连接两个大有机玻璃管制成。其中一个大有机玻璃管装有石墨电极接 EIS 测试仪器的研究电极，另一个大有机玻璃管装有石墨电极和饱和甘汞电极分别接 EIS 测试仪器的辅助电极、参比电极。自由膜夹在两根细有机玻璃管之间。探测接触面为 O 型圈。分离膜的测试面积为 4.16 cm^2。图 3 显示了测试自由薄膜的 EIS 设置示意图。使用 EG&G273 恒电位仪和 5210 锁相放大器测定体系的 EIS。电化学测试在开路电位下于室温中进行，测定频率范围为 0.003 Hz -120000 Hz。交流电压幅值为 20 mV。

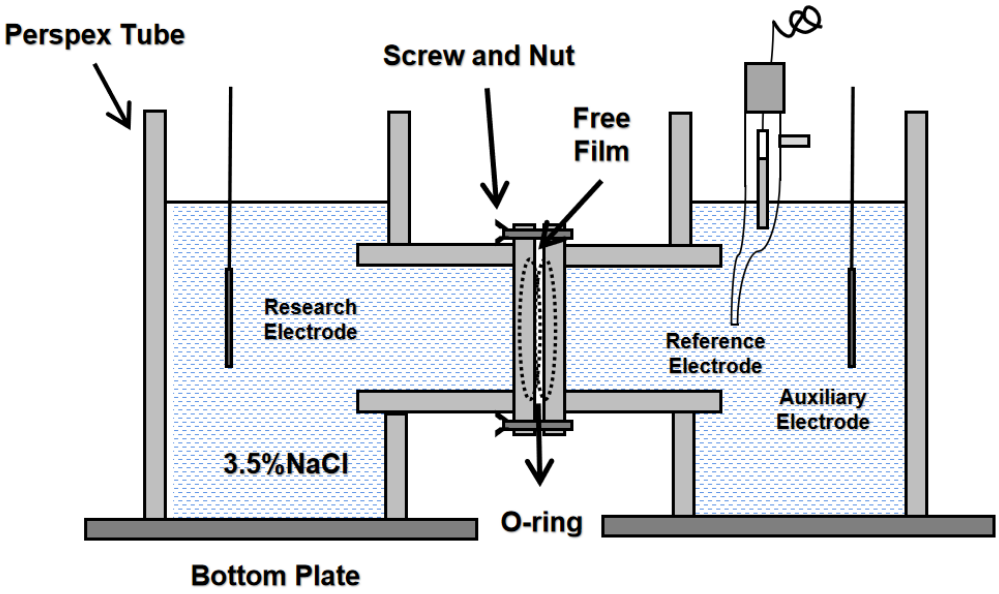


图 3 测试自由薄膜的 EIS 设置示意图。

2 串联等效电路合理性的理论分析

前期工作证明了 Z_m 在高频起主要作用[22]。在富锌涂层中，锌粉颗粒可以看成一颗颗串联一起，然后由集流体——钢板将电流引出。R_m 和 CPE_m 为同一膜体（锌粉氧化层）的不同属性，若如同图 1 的 R_{po} 和 CPE_c 那样连接，因同一膜体的一端分别与不同电位的两点连接，则因同一元件端点电位不同而违反电中性原则[23]。因此，在阻抗谱只有两个时间常数的情况下，富锌涂层的等效电路可以由图 2(a)表达。

Golovin 等[24]指出，对于具有沿端到端缺陷的主要相转移的 Zn 填充高多孔涂层（A）、具有分子扩散转移机制的理想无孔涂层（B）和具有盲端孔的涂层（其中两种转移机制结合在一起）的定性模型（C），文献[24]中的图 5 中给出了可接受等效电路的最可能电路。由于腐蚀介质通过富锌涂层传输到钢铁表面的过程中，腐蚀介质特别是 O_2 被逐层吸收，因此这种传输机制更接近（B）。因此，富锌涂层的等效电路可以由图 2(a)表达。

从结构上看，富锌涂层可分为铁表面层、内层、外层和腐蚀产物层 4 部分（图 4）。铁表面层可视为内层的一部分。铁表面层在阴极保护阶段大量腐蚀且被 OH^- 溶解，因此往往产生大量缺陷。内层锌粉与铁基体的导电性好，腐蚀速度快，能起到阴极保护作用。外层锌粉的腐蚀主要是自腐蚀。腐蚀产物 OH^- 和 Zn^{2+} 一部分迁移到表面形成腐蚀产物层，一

部分迁移到电解液中。因为电解液中 Cl^-含量高且传质快速，因此很大一部分 OH^- 和 Zn^{2+} 参与腐蚀产物层的形成。由于锌粉比重大，在涂层固化后，涂层表面形成一层很薄的聚合物层，同时在涂层外层，聚合物占比显著高于内层。然而，由于腐蚀产物层的形成以及表层锌粉自腐蚀的比例越来越大，这一层表层聚合物被腐蚀产物层和锌粉膨胀破坏。表层聚合物破坏和铁表面层缺陷的形成使得 Z_f 失去存在的基础。另外，填充涂层内部孔隙的腐蚀产物有限，因此由于涂层的初始高孔隙率，涂层内部孔隙率即使减少，减少得也有限。换言之，腐蚀产物层的形成比涂层孔隙率的降低容易。腐蚀产物层的存在已经成为富锌涂层领域的常识。综上，从分层结构上看，富锌涂层的等效电路的串联结构相比嵌套更合理。

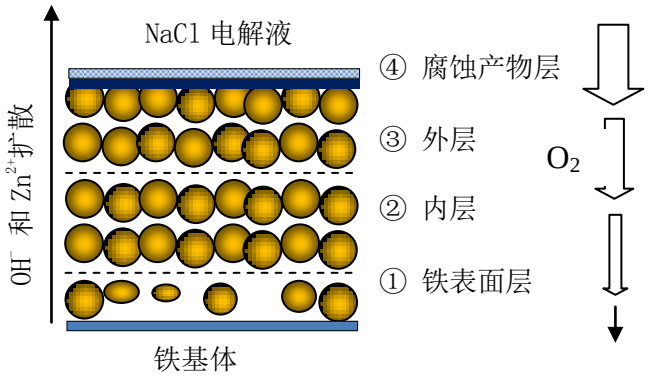


图 4 富锌涂层在浸泡一段时间后的分层结构

3 环氧富锌涂层及其自由膜阻抗谱的演化

图 5 给出了自由膜浸泡 24h、156h、1082h 的 Nyquist 和相位角-时间图。图 6、图 7 和图 8 分别给出了涂层浸泡 24h、162h、362h、1560h 和 478h 及 1704h、1918h、1992h 的 Nyquist 和相位角-时间图。图 9 给出了自由膜浸泡 24h、156h、1082h 和涂层浸泡 24h、162h、362h、1560h 的模值-时间图。从图 5-图 9 可以看出，自由膜和涂层阻抗谱的一个显著区别是自由膜阻抗谱始终是两个分离较明显且大小接近的弧，而涂层阻抗谱的低频弧明显大于高频弧，且两个弧分离不明显。自由膜的阻抗谱在整个浸泡过程中变化很小，而涂层阻抗谱变化则大得多。自由膜阻抗谱始终是两个弧，而涂层阻抗谱在浸泡中期（478h）和后期（1704h、1918h、1992h）出现 3 个弧。

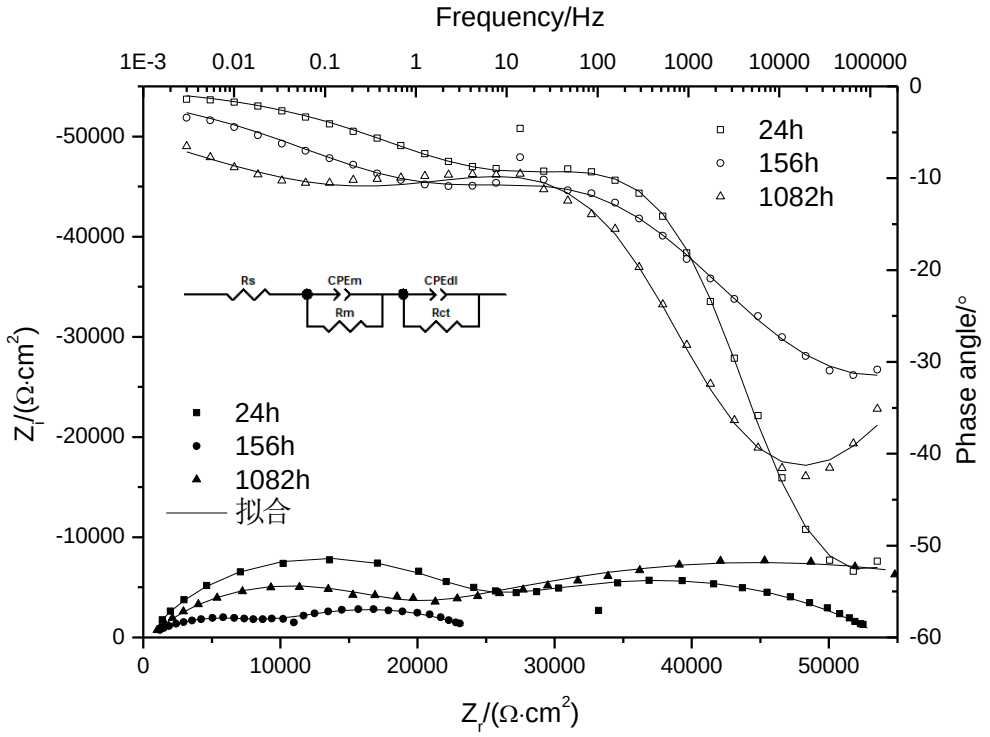


图 5 环氧富锌自由膜浸泡 24 h、156 h、1082 h 的 Nyquist 曲线和相位角-频率曲线。散点——实验数据，实线——拟合结果。

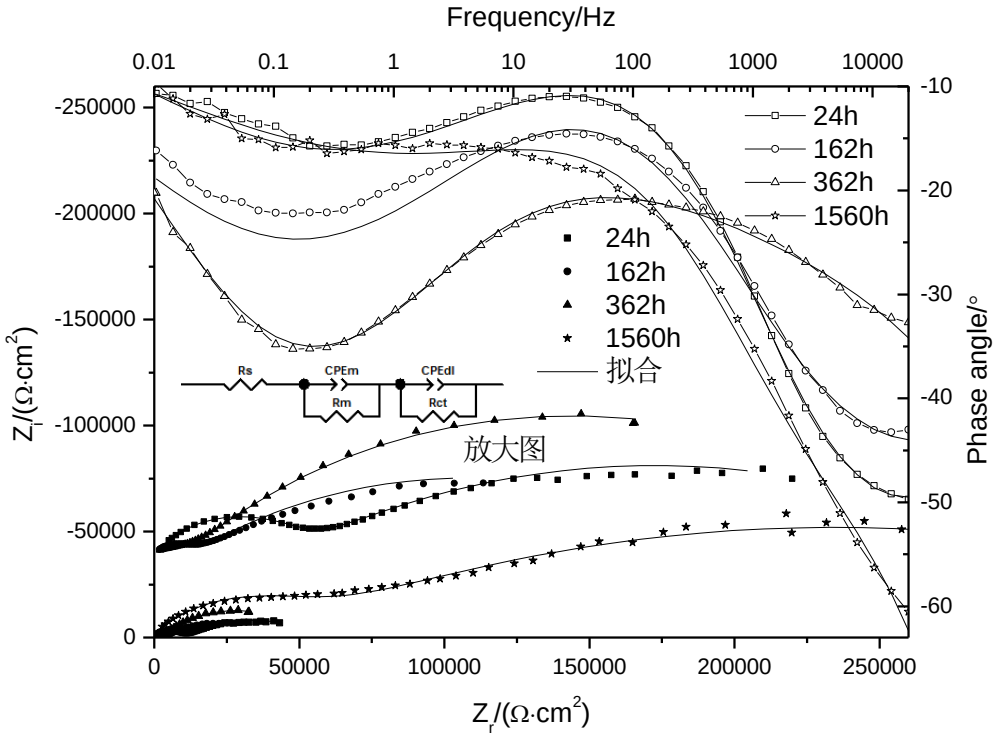


图 6 环氧富锌涂层浸泡 24 h、162 h、362 h、1560 h 的 Nyquist 曲线和相位角-频率曲线。浸泡 24 h、162 h、362 h 的放大图也放于图中。散点——实验数据，实线——拟合结果。

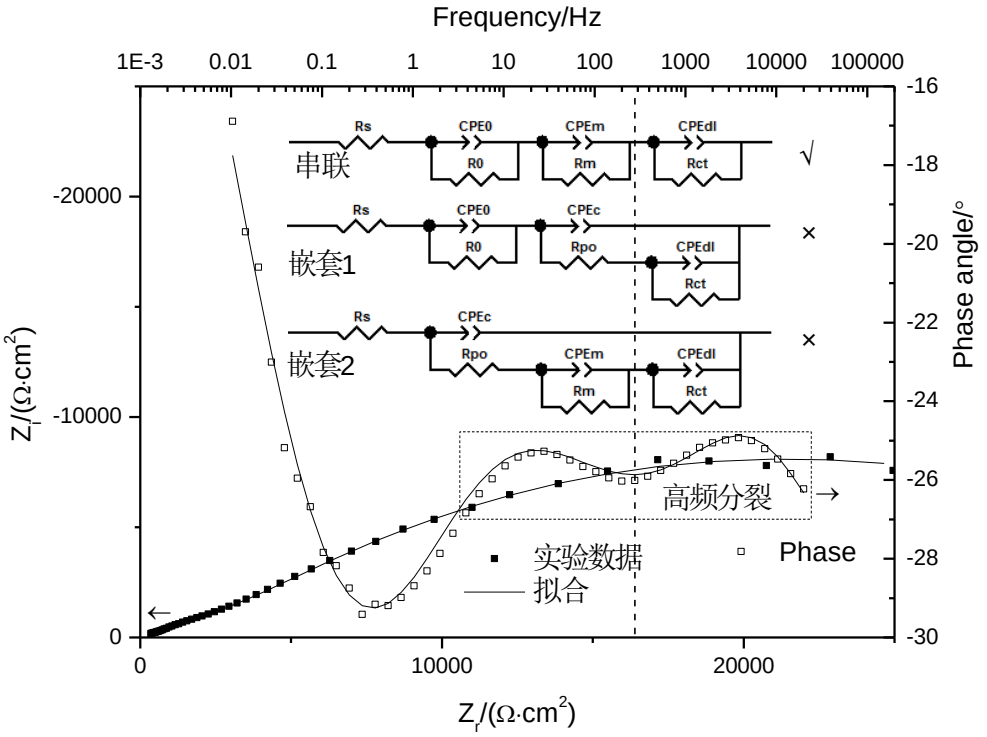


图 7 环氧富锌涂层浸泡 478 h 的 Nyquist 曲线和相位角-频率曲线。CPE_0、R_0 和 P_0 分别是涂层外表面腐蚀产物层的电容、电阻和弥散系数。散点——实验数据，实线——拟合结果。

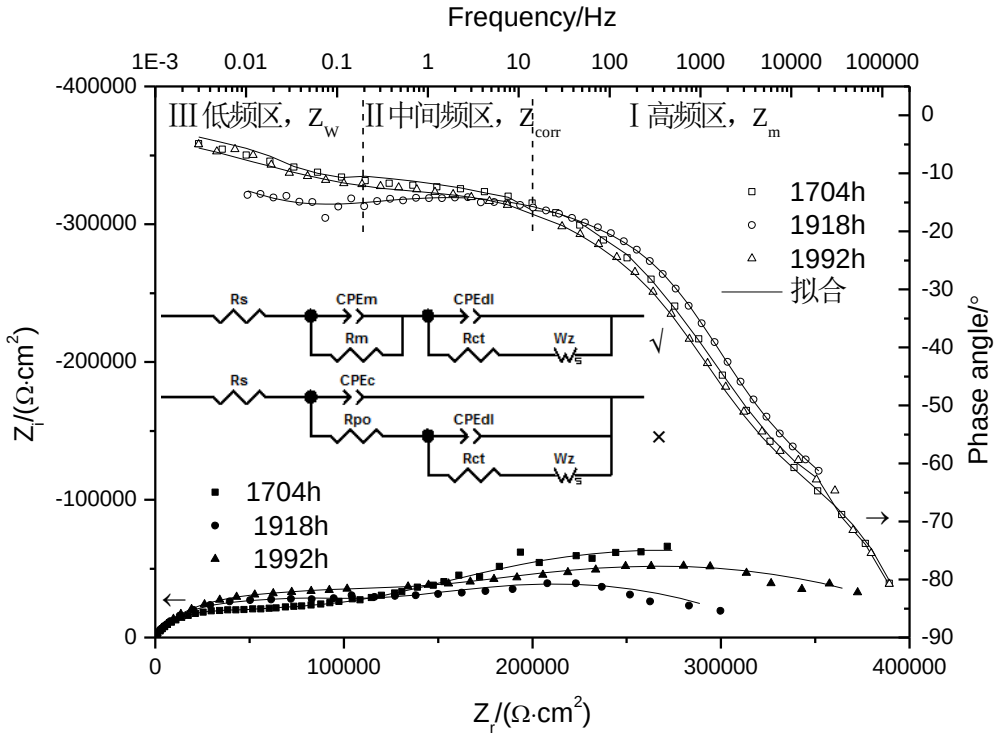


图 8 环氧富锌涂层浸泡 1704 h、1918 h、1992 h 的 Nyquist 和相位角-时间图。串联电路可较好拟合，而嵌套电路不能拟合 1918 h 和 1992 h 的阻抗谱（图中未显示）。散点——实验数据，实线——拟合结果。

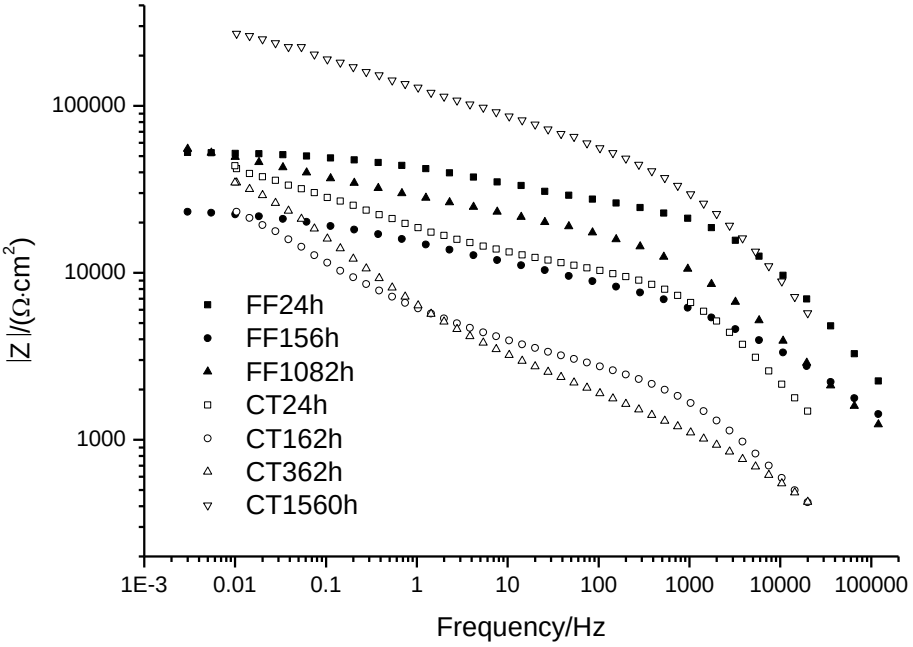


图 9 环氧富锌自由膜浸泡 24 h、156 h、1082 h 和环氧富锌涂层浸泡 24 h、162 h、362 h、1560 h 的模值-频率图。FF-自由膜（Free film）；CT-涂层（Coating）。

图 10 给出了富锌涂层及其自由膜的低频阻抗模值$|Z|_{0.01Hz}$-时间曲线和富锌涂层的电位-时间曲线。从图 10 可以看到，自由膜和涂层的$|Z|_{0.01Hz}$都呈 V 型变化。刚开始浸泡时，基体中电解质含量增加和锌颗粒活化导致基体和锌粉氧化层的阻抗都减小，从而$|Z|_{0.01Hz}$减小。随着腐蚀反应的进行，金属锌表面积减小而锌粉表面腐蚀产物层增厚，这就导致了$|Z|_{0.01Hz}$增大。自由膜的最后 3 个时间点的$|Z|_{0.01Hz}$又有所减小，这可能是因为自由膜没有支撑，长时间的浸泡后自由膜结构受到外界应力以及锌粉膨胀的影响而破坏。自由膜和涂层的$|Z|_{0.01Hz}$最小值分别出现在 156h 和 162h。图 11 给出了自由膜和涂层分别在 156h 和 162h 的 Nyquist 和 Bode 图。从图 11 中可以看到：自由膜和涂层的 Nyquist 和 Bode 图形状有较大差异，但是二者的高频弧和低频弧的分界线基本一致，即大约 14Hz。涂层的阻抗模值在高频段显著小于自由膜。随着频率降低，涂层的阻抗模值增加速度快于自由膜，至约 0.01Hz 时超过自由膜。这是因为高频时间常数对应 Z_m，涂层锌粉容易活化，因此涂层的高频阻抗较低。低频时间常数对应锌粉腐蚀反应，因为涂层中氧扩散困难，因此涂层的低频阻抗较大。从图 10 的 OCP 曲线上看，涂层浸泡到盐溶液中后，OCP 逐渐从开始的-0.949V 变到介于锌与铁的中间电位的更正值，经过 1992 小时后接近铁的腐蚀电位，此时 OCP= -0.634V。对于铁的阴极防护，一个广泛应用的经验标准是维持其电位不高于$–0.78V_{SCE}$。在 1194h 时，涂层的 OCP 开始变得高于-0.78V，表明此时涂层散失阴极保护作用。

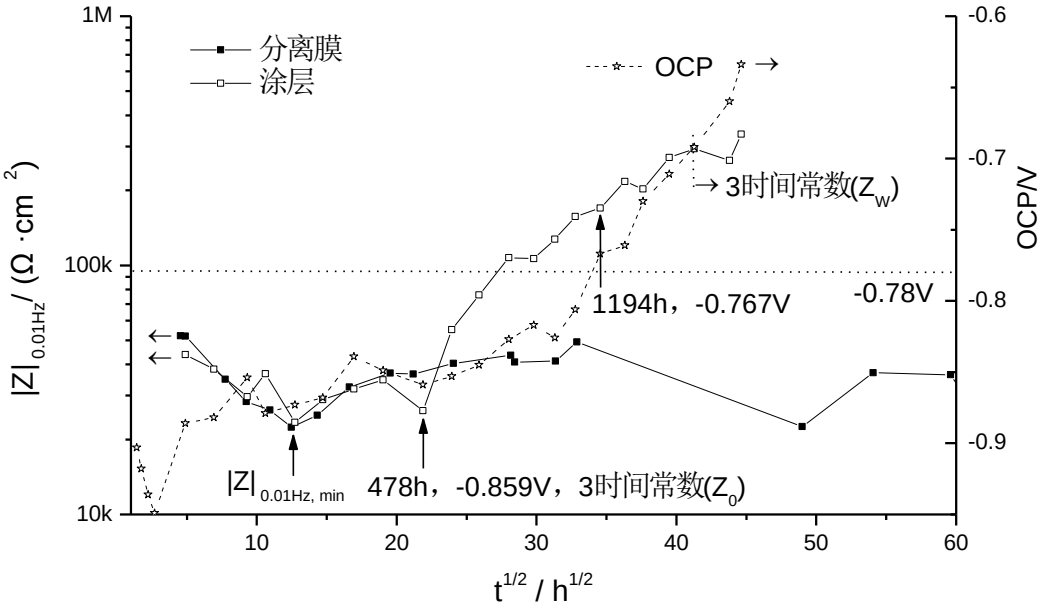


图 10 富锌涂层及其自由膜的$|Z|_{0.01Hz}$-时间曲线和富锌涂层的电位-时间曲线。自由膜和涂层的$|Z|_{0.01Hz}$最小值分别出现在 156h 和 162h。

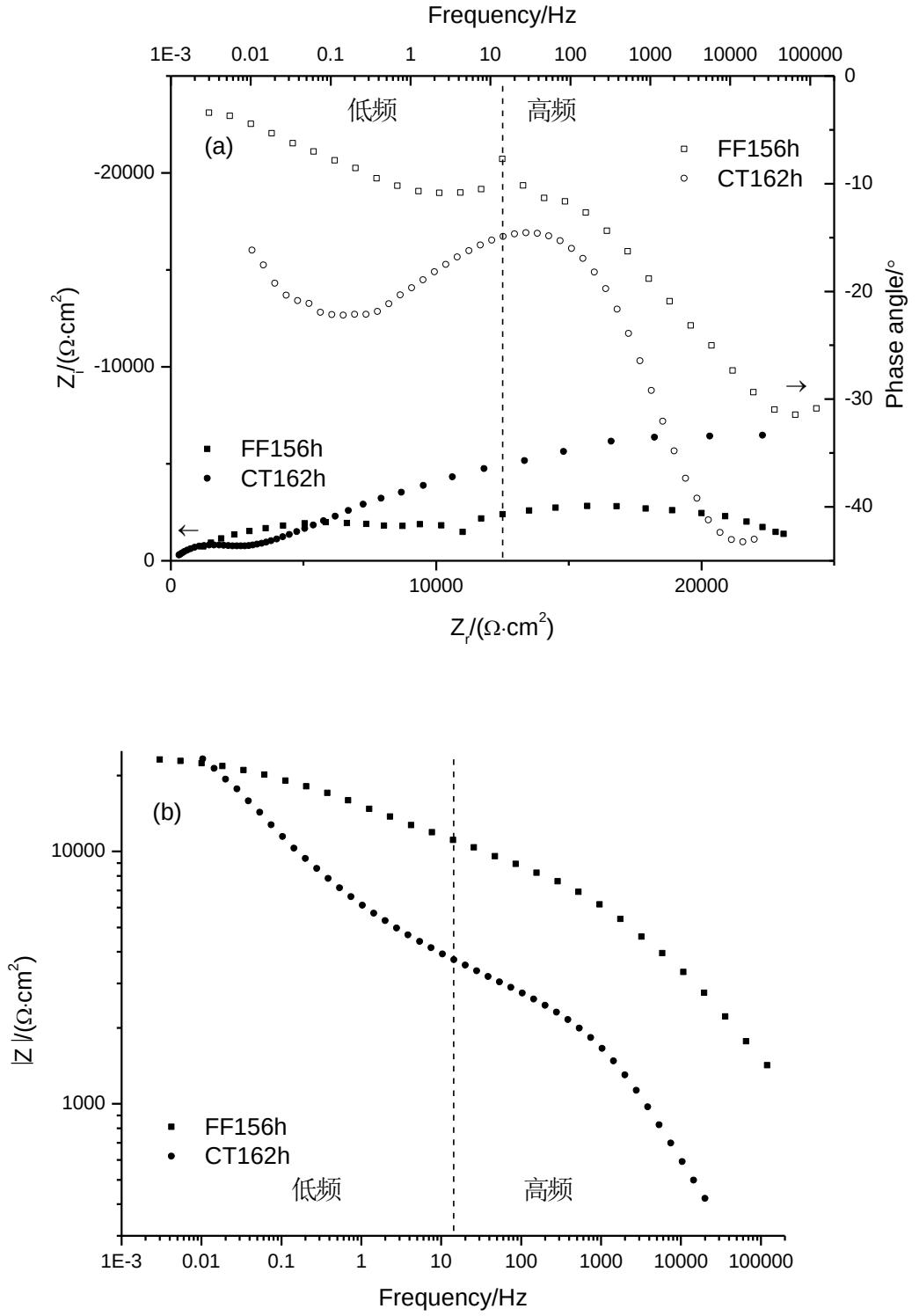


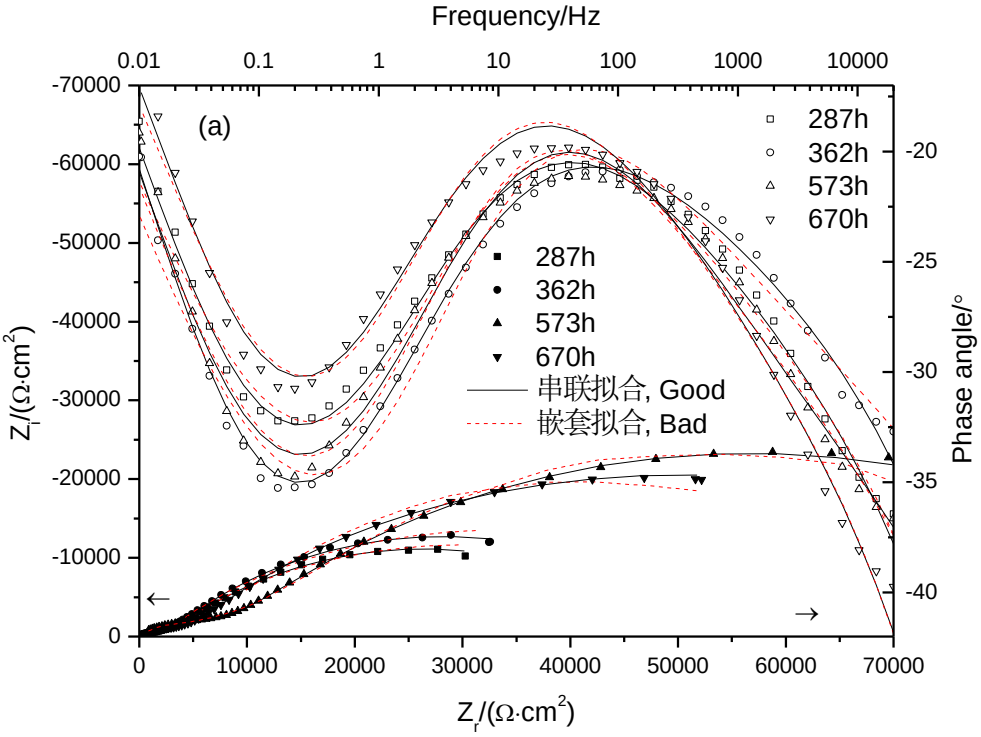
图 11 自由膜和涂层分别在 156 h 和 162 h 的 Nyquist 和 Bode 图。自由膜和涂层的 $|Z|_{0.01Hz}$ 最小值分别出现在 156 h 和 162 h。

造成自由膜与涂层阻抗谱差别的原因来源于基体效应，包括:（1）自由膜是通透的而涂层的一侧则受到钢板的堵塞。（2）自由膜中的锌粉腐蚀均为自腐蚀而涂层锌粉包括牺牲腐蚀和自腐蚀。（3）自由膜的氧气扩散比涂层快得多。Morcillo 等[25]指出，若锌粉颗粒与钢铁有电接触，锌粉颗粒只是腐蚀过程的阳极反应地点，而阴极反应则发生在钢铁表面。Zn^{2+}和 OH^-以及 Cl^-在远离锌粉颗粒的涂层孔隙相遇生成二次腐蚀产物。若锌粉颗粒与钢铁没有电接触，阴极和阳极反应将在孤立锌粉颗粒的同一表面上发生。谢德明等[26]进一步发

展了 Morcillo 的理论，对一次腐蚀产物传输和二次腐蚀产物种类的关系做了解释。牺牲腐蚀生成的 Zn^{2+}和 OH^-的扩散是长程扩散，容易填充涂层孔隙和扩散到电解液中。自腐蚀生成的 Zn^{2+}和 OH^-的扩散是短程扩散，不容易填充涂层孔隙和扩散到电解液中，而容易增厚氧化层。在浸泡初期，锌粉腐蚀产物扩散到电解液中，锌粉颗粒增厚现象不明显，因此涂层阻抗与自由膜阻抗接近。当富锌涂层的电位高于-0.78V 时，富锌涂层的阴极保护作用消失，涂层锌粉因为自腐蚀显著变厚。涂层中氧扩散速度显著慢于自由膜，因此涂层阻抗显著大于自由膜阻抗。

自由膜阻抗谱的串联和嵌套拟合效果从实验数据点和拟合数据的接近程度看未见明显区别，而涂层阻抗谱的嵌套拟合效果明显差于串联。主要有 3 处：

（1）287 h、362 h、573 h 和 670 h 的阻抗谱的嵌套拟合效果差（图 11 和表 1）。



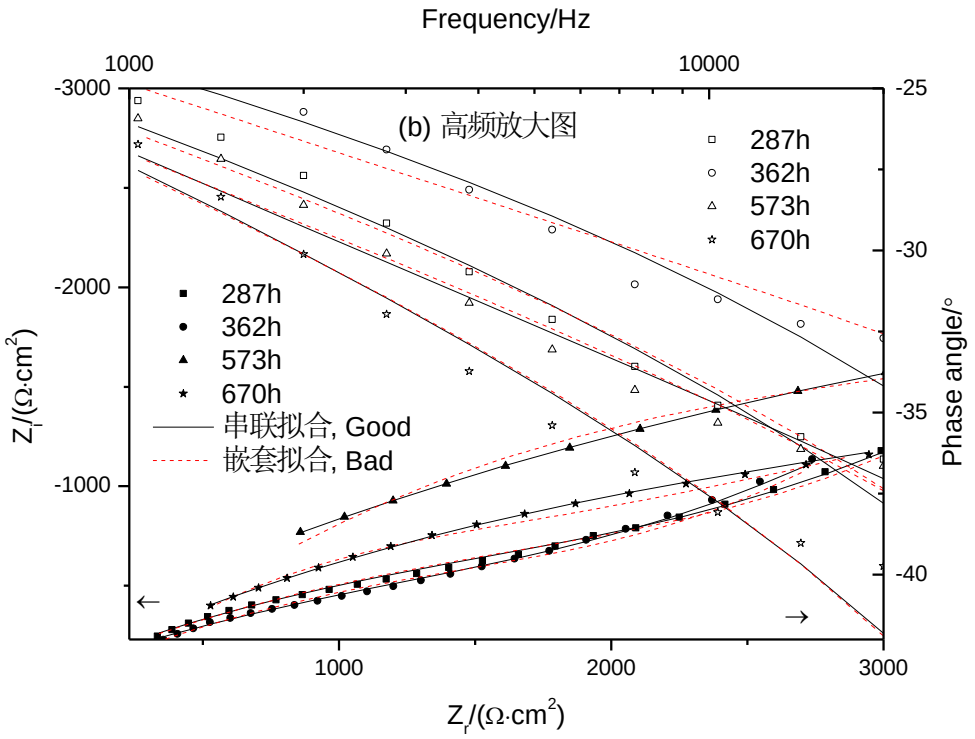


图 12　环氧富锌涂层浸泡 287 h、362 h、573 h 和 670 h 的 Nyquist 曲线和相位角-频率曲线。散点——实验数据，实线和虚线——拟合结果。

表 1 分别为浸泡 287 小时、362 小时、573 小时和 670 小时的串联等效电路和嵌套等效电路的 Chi-square 值，以及这两个等效电路元件的拟合误差。

Element	Error, %							
	287h		362h		573h		670h	
	串联	并联	串联	并联	串联	并联	串联	并联
R_s	11.2	24.804	11.518	75.125	11.386	28.838	13.485	19.421
C_1	6.7648	14.291	6.9965	19.034	7.2142	15.391	8.4364	12.944
P_1	2.3477	4.2002	2.7642	5.5362	2.5809	4.5866	2.6556	3.6882
R_1	4.0801	7.9682	4.7388	10.309	4.604	8.8736	4.3382	6.1274
C_{dl}	0.9653	6.1093	0.96827	9.1741	1.2337	7.3712	1.4036	3.3997
P_{dl}	1.0688	2.5872	0.87326	3.3167	1.1362	3.0935	1.592	2.3381
R_{ct}	2.0905	3.4951	1.6422	5.9045	2.0407	4.6663	2.7981	2.7581
$\chi^2\times10^4$	2.2087	4.4957	1.8226	6.8985	3.3188	7.7491	5.2994	7.0966

Note: C_1 is C_c or C_m. R_1 is R_{po} or R_m. P_1 is the dispersion coefficient of CPE_1.

（2） 1704 h、1918 h、1992 h 出现 3 常数，此时电位高于保护电位-0.78V，常规思路考虑低频出现的新的弧与扩散相关（图 8）[27]。包括扩散的 3 时间常数的串联电路可较好拟合，而嵌套电路不能拟合 1918 h 和 1992 h 的阻抗谱。

(3) 环氧富锌涂层浸泡 478h 时的阻抗谱出现 3 个时间常数（图 7）。新出现的高频阻抗为涂层外表面腐蚀产物层的阻抗（Z_0）。此时 OCP = -0.859 V，$|Z|_{0.01Hz}$ = 26100 $\Omega\cdot cm^2$。嵌套电路拟合效果不佳。Cubides 等[28]等首次对 Z_0 做了拟合，但只给出了电阻值而未给出电容和弥散系数值。而且，Cubides 等既没有详细解释 Z_0 的来源也没有排除 Z_f 的可能。新出现的高频阻抗不是 Z_f，原因有 4 点：① 对比 478 h 与其前后数据可以发现，478 h 的高频弧和中频弧是其前后时间的阻抗谱的高频弧分裂而来。一个可能的解释是：478 h 附近，锌粉反应速度快，生成的腐蚀产物层较厚，同时由于 Z_m 低，Z_0 显现出来。 ② 腐蚀产物层的

形成比涂层孔隙率的降低容易。③ Z_f 的迅速消失难以解释。因为此后在一段不短的时间内，涂层仍然处于阴极保护期，腐蚀产物可以继续填充涂层孔隙。Z_0 的迅速消失却可以解释。因为尽管涂层处于阴极保护期，但是电位已经变得较正，外层锌粉与钢铁基体的导电性以及锌粉之间的导电性大幅度下降，外层锌粉先于内层锌粉进入到自腐蚀阶段。由于锌粉膨胀，腐蚀产物层的致密性被破坏，同时，Z_m 增大导致 Z_0 不能呈现。④ 表 2 给出了 对 362 h、478 h、573h 的阻抗谱分别用串联和嵌套拟合的结果。对于 478 h 的阻抗谱，考虑 Z_0 的嵌套 1 拟合得到的结果明显不合理（R_0（11121 $\Omega\cdot cm^2$）显著大于 R_1（377.4 $\Omega\cdot cm^2$）；P_1(0.90358)和 C_{dl}（0.00011 F/cm^2）显著高于附近时间点的 P_1 和 C_{dl}）。考虑 Z_f 的嵌套 2 得到的 C_0 为 2.637×10^{-6} F/cm^2，而 30 微米厚度环氧-脂肪胺涂层在 625h 内的 C_c 小于 1.593×10^{-10} F/cm^2，[29]这两个数值有接近 4 个数量级的差异。另外，P_0 为 0.53765，显著小于 1。

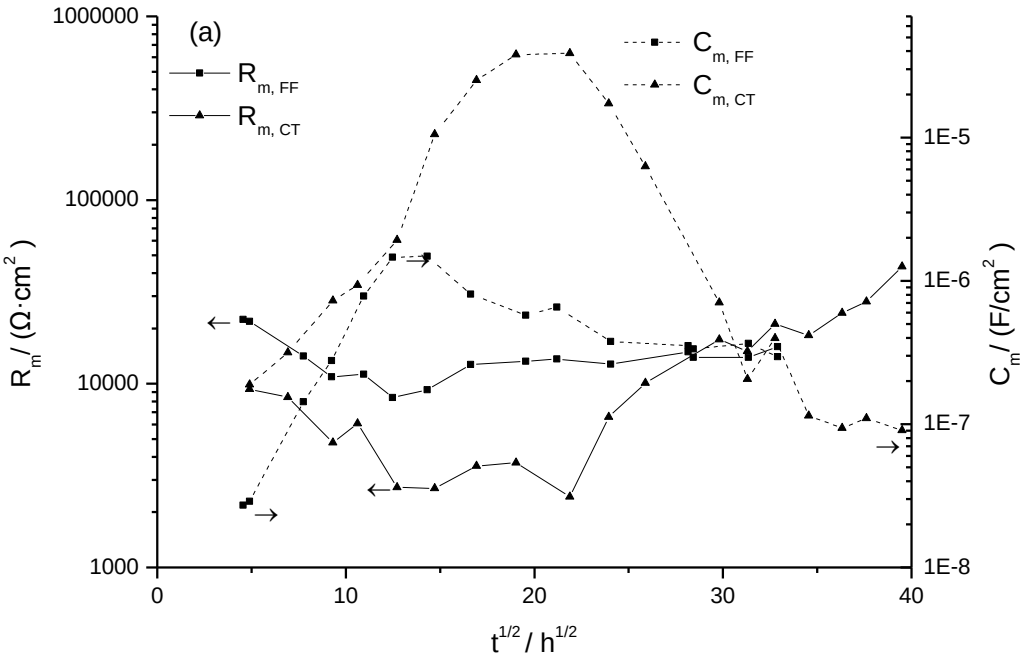
表 2 对浸泡 362 h、478 h、573 h 的环氧富锌涂层阻抗谱分别用串联模型和嵌套模型拟合的结果。

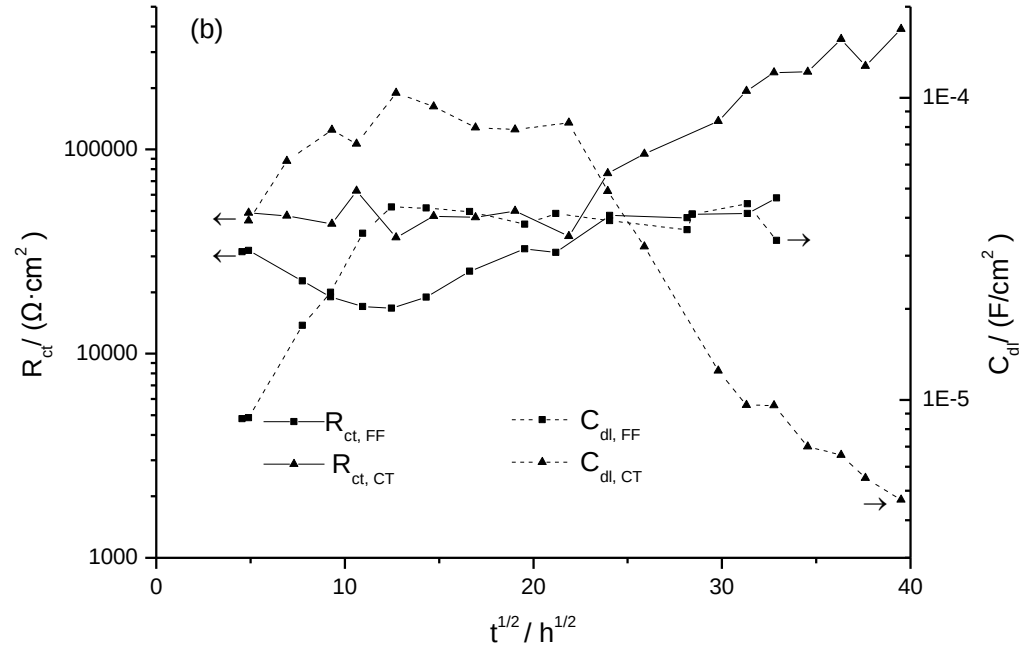
	串联			嵌套	嵌套 1	嵌套 2	嵌套
t / h	362	478	573	362	478		573
C_0		2.17E-05			0.000117	2.637E-6	
P_0		0.34026			0.24482	0.53765	
R_0		586.8			11121	508.9	
C_1	3.78E-05	3.87E-05	1.72E-05	2.24E-05	5.66E-06	3.6029E-5	1.36E-05
P_1	0.31148	0.45298	0.34428	0.37806	0.90358	0.43407	0.37614
R_1	3718	2429	6586	3474	377.4	2596	7048
C_{dl}	7.85E-05	8.27E-05	4.90E-05	4.90E-05	0.00011	8.077E-5	3.07E-05
P_{dl}	0.59437	0.51607	0.60568	0.58097	0.55423	0.51604	0.60275
R_{ct}	49960	37519	76509	65630	29724	37251	96216

注：C_1 为 C_c 或 C_m。R_1 为 R_{po} 或 R_m。P_1 为 CPE_1 的弥散系数。电阻和电容的单位分别为 $\Omega\cdot cm^2$、F/cm^2。

4 富锌涂层及其自由膜阻抗谱等效电路元件参数演化

图 13 给出了使用串联电路拟合得到的 R_m 和 C_m、R_{ct} 和 C_{dl}、P_m 和 P_{dl}。附图 1 给出了同时使用串联电路和嵌套电路拟合得到的 R_m 和 C_m、R_{ct} 和 C_{dl}、P_m 和 P_{dl}。从附图 1 可以看出，无论是自由膜还是涂层，使用两类等效电路拟合得到的 C_m、R_m、C_{dl}、R_{ct}、P_m、P_{dl} 都较接近。两类等效电路拟合所得的各参数在浸泡早期的接近程度大于浸泡中期和后期。这可能是因为 Z_f 和锌粉表面环氧层的作用在浸泡早期大于浸泡中期和后期。在浸泡中期和后期，环氧基质逐渐失效，其影响大幅度减弱。


(a)
$R_{m, FF}$
$R_{m, CT}$
$C_{m, FF}$
$C_{m, CT}$
R_m / (Ω·cm^2)
C_m / (F/cm^2)
1000000
100000
10000
1000
1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
0
10
20
30
40
$t^{1/2}$ / $h^{1/2}$


(b)
$R_{ct, FF}$
$R_{ct, CT}$
$C_{dl, FF}$
$C_{dl, CT}$
R_{ct} / (Ω·cm^2)
C_{dl} / (F/cm^2)
100000
10000
1000
1E-4
1E-5
0
10
20
30
40
$t^{1/2}$ / $h^{1/2}$

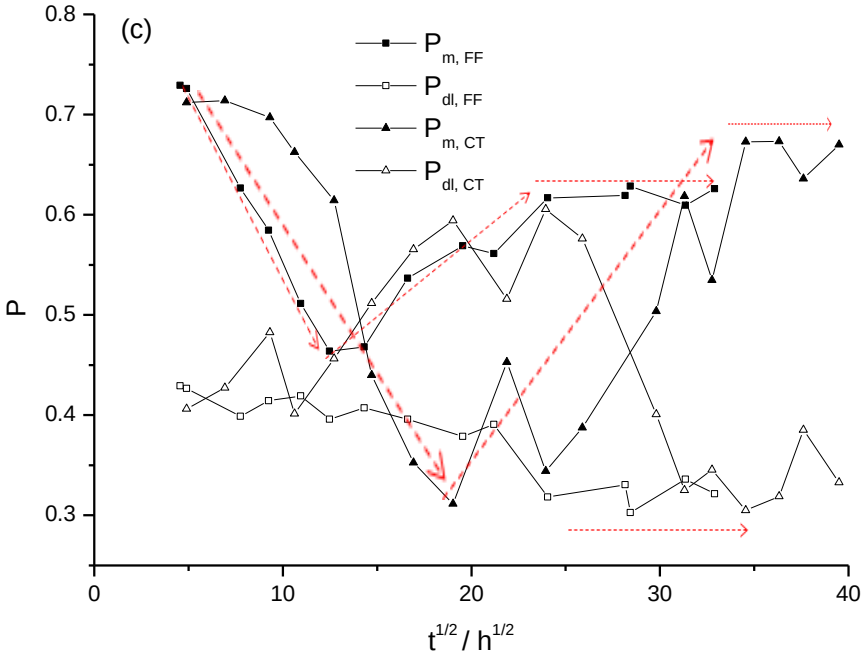


图 13 使用串联电路拟合得到的 R_m 和 C_m、R_{ct} 和 C_{dl}、P_m 和 P_{dl}。

自由膜和涂层的 R_m、R_{ct}（先减小后增加的 V 型变化）和 C_m、C_{dl}（先增加后减小的倒 V 型变化）相似的变化规律（图 13(a)）表明阻抗谱的第一个和第二个时间常数都体现锌粉的性质。电阻元件的变化规律与$|Z|_{0.01Hz}$ 的变化规律一致（比较图 13(a)和图 10）。涂层的 R_m，C_m，R_{ct}，C_{dl} 的变化比自由膜的显著，这和图 10 中二者的$|Z|_{0.01Hz}$ 的变化规律一致。在浸泡初期，R_m 的减小和 C_m 的增大是因为 Z_f 和 Z_m 因为电解液的渗透而减小。对于涂层，还有额外的 OH^-的活化作用导致 ZnO 层变薄。R_m 在浸泡后期的增加则因为锌粉表面腐蚀产物层因为自腐蚀而增厚以及金属锌有效表面积的减小。C_m 和 R_{ct}、C_{dl} 的变化规律不再赘述。

在 900h 以内， 有 $R_{m,\,CT} < R_{m,\,FF}$，$C_{m,\,CT} > C_{m,\,FF}$（图 13(a)）。加上钢板的良好导电性将导致 $R_{ct,\,CT} < R_{ct,\,FF}$。然而真实情况恰恰相反。这是因为自由膜两侧均可以输送氧气且对流作用强于涂层，因此 $R_{ct,\,CT} < R_{ct,\,FF}$。$C_{dl,\,CT} > C_{dl,\,FF}$ 是因为自由膜中锌粉表面的腐蚀产物层厚度显著大于涂层锌粉。

在富锌涂层的阻抗谱研究中，通常都不给出弥散系数。少数给出弥散系数的文献[30-32]，也基本不对弥散系数进行分析。原因有两个：影响弥散系数的因素尚不清楚，弥散系数规律性差。下面详细分析了弥散系数（图 13(c)），希望可以抛砖引玉。

（1）在浸泡早期和后期，$P_{dl} < P_m$

影响 P_m 的主要因素是锌粉氧化层的表面均匀性和厚度。表面越不均匀，P_m 越小。厚度越大，粗糙度影响也越小。因此厚度越大，P_m 越大。影响 P_{dl} 的因素有锌粉腐蚀反应的均匀性、涂层导电性、锌粉氧化层的厚度和表面均匀性。锌粉腐蚀反应越不均匀，涂层导电性越差，P_{dl} 越小。导致 P_{dl} 变小的因素多于 P_m，因此在浸泡早期和后期，$P_{dl} < P_m$。

（2）在浸泡 24h 时和浸泡后期，$P_{m,CT} \approx P_{m,FF}$，$P_{dl,CT} \approx P_{dl,FF}$

浸泡 24h 时，涂层和自由膜中的锌粉的初始情况接近。浸泡后期，二者的锌粉都是自腐蚀，同时，P_m 和 P_{dl} 都有极限值，因此两者的 P_m 和 P_{dl} 都接近。

（3）P_m 先减小后增大。$P_{m,CT}$ 的变化幅度大于 $P_{m,FF}$

在浸泡早期，锌粉表面的腐蚀反应是不均匀的，活性大的地方优先腐蚀，这导致了锌粉表面氧化层的不均匀性增大，其结果是 P_m 减小。在浸泡后期，锌粉腐蚀反应速度减小，而且自腐蚀的均匀性高于牺牲腐蚀，因此锌粉表面层变得均匀。其后果是 P_m 增大。自腐蚀的均匀性高于牺牲腐蚀。因此，$P_{m,CT}$ 的低值小于 $P_{m,FF}$。换言之，$P_{m,CT}$ 的变化幅度大于 CPE_1-$P_{m,FF}$。

(4) $P_{dl,FF}$ 持续减小而 $P_{dl,CT}$ 则是先增大后减小

$P_{dl,FF}$ 持续减小是因为活性锌的大量腐蚀导致活性锌占比减小。在浸泡前期，涂层锌粉逐渐活化，锌粉导电性增强，活性锌占比增大，$P_{dl,CT}$ 增加。在浸泡后期，$P_{dl,FF}$ 和 $P_{dl,CT}$ 都随着活性锌比例和锌粉导电性的减小而减小。

5 富锌涂层高频阻抗是锌粉接触阻抗

在补充图 1 中，无论是串联电路还是嵌套电路的高频阻抗都是 Z_m。若高频阻抗为 Z_f，则 R_m、C_m 和 P_m 将分别被 R_{po}、C_c 和 P_c 替换。那么，下述 5 个事实证明富锌自由膜和富锌涂层的高频阻抗并非 Z_f。对比数据由丁锐等[29]提供。丁锐等使用的环氧-脂肪胺涂层的厚度有两种，分别为 30 微米和 60 微米。

（1）富锌涂层及其自由膜的 C_c 和 R_{po} 的变化规律与环氧涂层的不同

富锌涂层及其自由膜的 C_c 呈倒 V 型变化，即先增加后减小，这与环氧涂层的 C_c 的阶梯型增加规律不同（早期快速增加→中期相对恒定→后期增加）。富锌涂层及其自由膜的 R_{po} 呈 V 型变化，即先减小后增大，这与环氧涂层的 R_{po} 的阶梯型减小规律不同（早期快速减小→中期相对恒定→后期减小）。

（2）富锌涂层及其自由膜的 P_c 显著小于环氧涂层

富锌涂层和自由膜的 P_c 为 0.37603 - 0.72786。这远远小于环氧涂层的 P_c（接近 1）。

（3）富锌涂层及其自由膜的 C_c 远远大于环氧涂层的 C_c

富锌涂层及其自由膜的 C_c 的范围为 2.46×10^{-8}～2.24×10^{-5} F/cm^2，而 30 微米厚环氧-脂肪胺涂层在 625h 内的 C_c 小于 1.593×10^{-10} F/cm^2。富锌涂层及其分离膜厚度为 60 微米。按 PVC 为 60%估算环氧层厚度为 24 微米。根据$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d}$（ε 为相对介电常数，$\varepsilon_0$ 为真空介电常数；A 为试样面积，d 为涂层厚度），考虑厚度因素，富锌涂层和自由膜的电容乘以 1.25 倍后的电容仍然远远大于环氧涂层的电容。

（4）利用 R_{po} 计算得到的涂层孔隙率比真实值低几个数量级

孔隙率 P 可由孔隙率“无限大”的单位面积涂层的理论 R_{po}^{∞} (即涂层厚度的单位面积的电解质溶液电阻) 与实验所得 R_{po} 的比值来确定[29]，即，$P = R_{po}^{\infty} / R_{po} \times 100\%$ 。其中 $R_{po}^{\infty} = d/k$，d 为涂层厚度，k 为电解质电导率，对于 3. 5% NaCl 溶液(25℃)，k = 5. 5 S m^{-1}。富锌涂层及其自由膜的 R_{po} 分别为 2918～37536 Ω·cm^2、9198～23540 Ω·cm^2，计算富锌涂层及其自由膜的孔隙率分别为：2.9×10^{-6}～3.74×10^{-5}、4.63×10^{-6}～1.19×10^{-5}。这与本文所用富锌涂层的高孔隙率不符（通常在 1%以上）。

（5）约 900h 内的 $R_{po,\,CT} < R_{po,\,FF}$，$C_{c,\,CT} > C_{c,\,FF}$（补充图 1(a)）

由于基底效应以及腐蚀产物填充涂层孔隙，$R_{po,\,CT}$ 应当大于 $R_{po,\,FF}$，$C_{c,\,CT}$ 则应当小于 $C_{c,\,FF}$。如果认为富锌涂层孔隙率很大，涂层吸水率迅速达到饱和，那么有 $C_{c,\,CT} \approx C_{c,\,FF}$。用 Z_m 则很容易解释 $R_{m,\,CT} < R_{m,\,FF}$ 和 $C_{m,\,CT} > C_{m,\,FF}$。这是由于涂层中的锌粉活化，ZnO 层厚度减薄或者变化较小。自由膜中的锌粉腐蚀基本上是自腐蚀，腐蚀产物原位生长增加了锌粉表面氧化层的厚度。因此有 $R_{po,\,CT} < R_{po,\,FF}$ 和 $C_{c,\,CT} > C_{c,\,FF}$。

6 结论

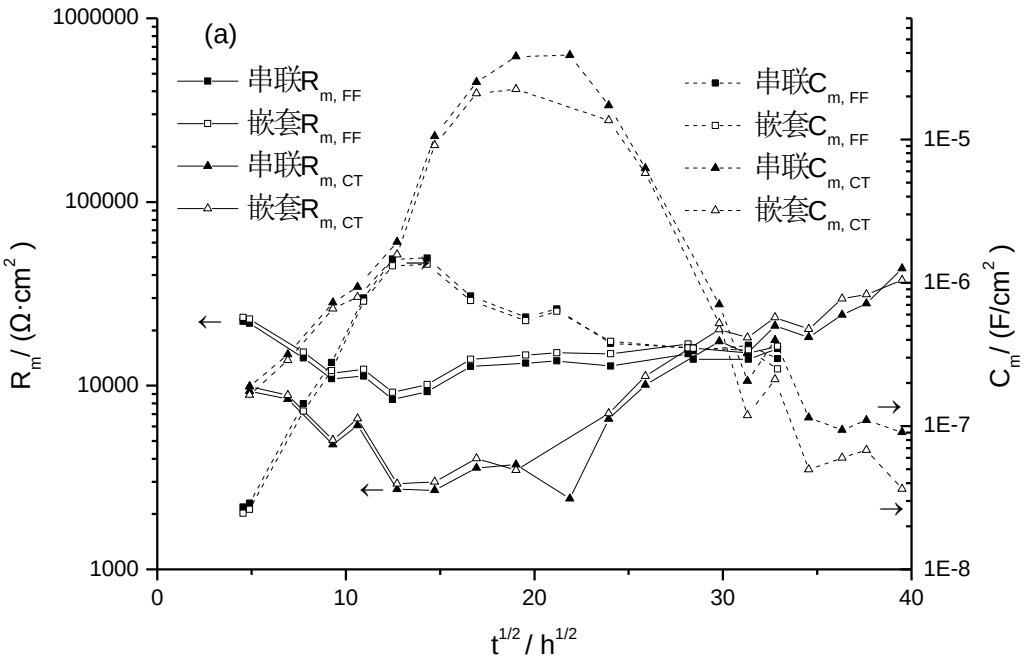
富锌涂层阻抗谱的高频和低频都与锌粉相关。在浸泡前期，高频阻抗为 Z_m，低频阻抗为 Z_{corr}。富锌涂层的腐蚀反应由氧气的扩散控制。在浸泡后期，低频阻抗包含 Zn^{2+} 扩散的信息。当扩散信息明显时，涂层阻抗谱将包括 3 个弧。即高频阻抗为 Z_m，中间频阻抗为 Z_{corr}，低频阻抗为 Z_W。富锌涂层的高频阻抗可能出现 Z_0 而自由膜不会。对于富锌涂层，串联式等效电路相比嵌套式等效电路更合理。自由膜和涂层钢板的 R_m，C_m，R_{ct}，C_{dl} 的变化规律相似，电阻元件呈 V 型变化，即先下降后增加，电容元件呈倒 V 型变化，即先增加后减小。电阻元件的变化规律与 $|Z|_{0.01Hz}$ 的变化规律一致。

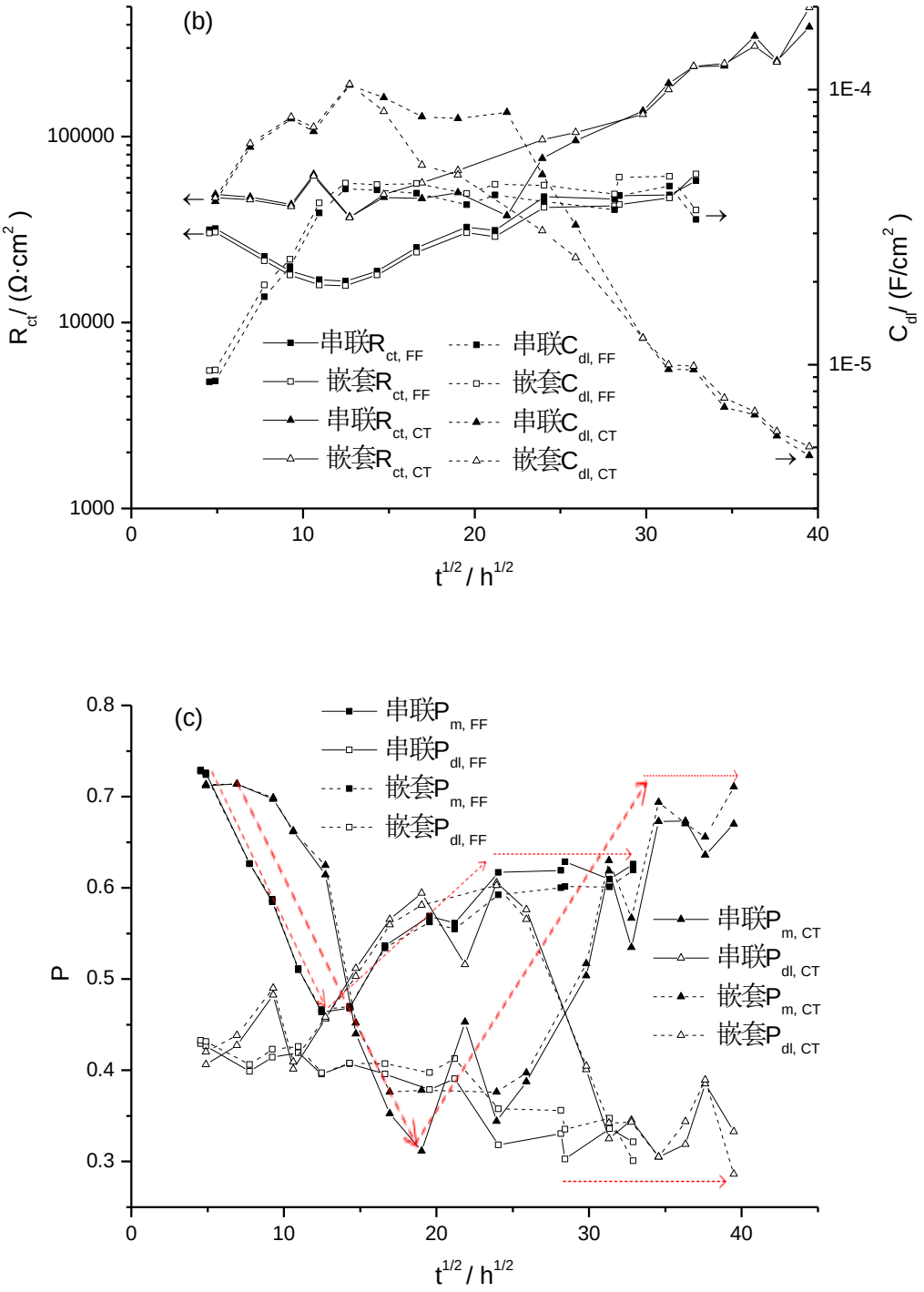
富锌涂层和环氧涂层阻抗谱等效电路的高频元件参数的变化模式有很大不同。富锌涂层的 P_m 显著小于环氧涂层的 P_c。富锌涂层的 C_m 远远大于环氧涂层的 C_c。使用嵌套电路拟合得到的富锌涂层的 R_{po} 计算得到的涂层孔隙率比真实值低几个数量级。Z_f 无法解释富锌涂层阻抗谱等效电路的高频元件的变化规律，而 Z_m 却可以。

参考文献：

1. Dominguez-Benetton X, Sevda S, Vanbroekhoven K, et al. The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(21): 7228-7246.
2. Song G. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete[J]. Cement and concrete research, 2000, 30(11): 1723-1730.
3. Churikov A V, Romanova V O. Determination of diffusion coefficient of lithium in substituted $LiMn_{1.95}Cr_{0.05}O_4$ spinel using impedance technique[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2013, 49(3): 272-277.
4. Hirose N, West A R. Impedance spectroscopy of undoped $BaTiO_3$ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(6): 1633-1641.
5. 王佳,贾梦洋,杨朝晖, 等.腐蚀电化学阻抗谱等效电路解析完备性研究[J].中国腐蚀与防护学报,2017,37(6):479-486.
6. Shen L, He S, Xie W, et al. Corrosion protection of PPy-$Ti3C_2$-modifed epoxy zinc-rich coatings in dilute NaCl solution[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107148.
7. Shen L, Li Y, Zhao W, et al. Corrosion protection of graphene-modified zinc-rich epoxy coatings in dilute NaCl solution[J]. ACS Applied Nano Material, 2019, 2(1): 180–190.
8. Wang S, Yang J, Cao J, et al. A mechanistic study of corrosion of graphene and low zinc-rich epoxy coatings on carbon steel in salt environment[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14: 9671-9681.
9. Homero C, Monica G. Corrosion assessment of Zn-rich epoxy primers with carbon nanotube additions in an electrolyte with a bacteria consortium[J]. Frontiers in Materials, 2019,6: 1-12.
10. 张鉴清. 富锌涂层的电化学阻抗谱特性[J]. 中国腐蚀与防护学报，1996：16（3）：175-180.
11. Xie De-ming, Hu Ji-ming, Wang Jian-ming, Zhang Jian-qing. EIS study on zinc rich paints in 3.5% NaCl solution by double-cell test. Acta Metallurgica sinica，2002，6: 299-306.
12. Yanhua Lei, Zhichao Qiu, Jiurong Liu, et al. Effect of conducting polyaniline/graphene nanosheet content on the corrosion behavior of zinc-rich epoxy primers in 3.5% NaCl solution. Polymers 2019, 11, 850.
13. Real S G, Elias A C, Vilche J R, et al. Electrochemical impedance spectroscopy study of zinc rich paints on steels in artificial sea water by a transmission line model[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(14): 2029-2035.1319
14. Pereira D, Scantlebury J D, Ferreira M G S, et al. Application of electrochemical measurements to the study and behavior of zinc-rich coatings[J]. Corrosion Science, 1990, 30(11): 1135-1147.
15. Molnar F, Liszi J. Protective Properties of Zinc-rich Paints. 2001 Joint International Meeting - the 200th Meeting of The Electrochemical Society, Inc. and the 52nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry - San Francisco, California, September 2-7, 2001: 581.
16. Xia W, Chen Z, Zhang G, et al. Comparison of cathodic protection processes of 40% zinc-rich coatings under immersion and atmospheric conditions: Protection for defective areas[J]. Electrochimica Acta, 2021, 385: 138450.
17. 谢德明，童少平，曹江林.应用电化学基础.北京：化学工业出版社，2013.10.
18. 李自力,尚兴彬,黄敬东,崔淦,景龙祥,郭百合.带涂层缺陷金属 EIS 研究中等效电路的设计[J].腐蚀与防护,2013,34(1):52-55.
19. Darowicki K, Gawel L. Impedance measurement and selection of electrochemical equivalent circuit of a working pem fuel cell cathode. Electrocatalysis, 2017, 8: 235–244.
20. Giner-Sanz J J, Ortega E M, Pérez-Herranz V. Mechanistic equivalent circuit modelling of a commercial polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2018, 379: 328-337.
21. Nobili F, Dsoke S, Minicucci M, et al. Correlation of AC-impedance and in situ X-ray spectra of $LiCoO_2$[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(23): 11310-11313.
22. 谢德明，童少平，冯海，张鉴清. 锌粒形态对富锌涂层在 3.5%NaCl 溶液中电化学行为的影响，金属学报，2005，41（7）：769-774.
23. 王佳. 腐蚀过程电化学阻抗谱等效电路模型解析方法简介. 腐蚀防护之友. 2016(9). http://www.ecorr.org.cn/dhTJDAOHANG/fhjs/jishuyingyong//2017-08-07/166569.html.

24. Golovin V A, Dobriyan S A, Lukin V B, et al.On the choice of an equivalent circuit for the description of electrochemical impedance spectra of zn-filled polymer primers and coatings. Prot Met Phys Chem Surf, 2017, 53: 1271–1279.
25. Morcillo M, Barajas R, Feliu S, et al. A SEM study on the galvanic protection of zinc-rich paints[J]. Journal of materials science, 1990, 25: 2441-2446.
26. Xie D M, Huang K, Feng X, et al. Improving the performance of zinc-rich coatings using conductive pigments and silane[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2020, 55(7): 539-549.
27. Abreu C M, Izquierdo M, Keddam M, et al. Electrochemical behavior of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution. Electrochimica Acta, 1996, 41: 2405-2415.
28. Cubides Y, Su S S, Castaneda H. 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.
29. 丁锐, 桂泰江, 蒋建明, 等. 应用 EIS 研究改性无溶剂环氧防腐涂层的防护性能和腐蚀特征[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(2): 165-176.
30. Meroufel A, Touzain S. EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(3): 197-205.
31. Goodarzi I M, Farzam M, Shishesaz M R, et al. Eco-friendly, acrylic resin-modified potassium silicate as water-based vehicle for anticorrosive zinc-rich primers. J. Appl. Polym. Sci. 2014, 131, 40370.
32. Mirzaie G I, Farzam M, Shishesaz M R, et al. Effect of molar ratio and resin modification on the protection properties of zinc-rich alkali silicate primer[J]. Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology, 2014, 3(1): 41-53.





补充图 1 使用串联电路和嵌套电路拟合得到的富锌涂层及其自由膜的 EIS 等效电路的元件参数 R_m 和 C_m、R_{ct} 和 C_{dl}、P_m 和 P_{dl}。若高频阻抗为 Z_f，则 R_m、C_m 和 P_m 将分别被 R_{po}、C_c 和 P_c 替换。