

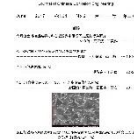


防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201706_31(2).0004

伽凡尼效應之應用研究 A Study on the Application of Galvanic Effect

洪耀宗、王志華

Y. T. Horng, J.H. Wang

中文摘要

金屬塗裝的耐蝕性檢測極為耗時，以一般習用的鹽霧試驗或鹽水浸泡試驗而言，試驗周期往往需要數十天。本文針對鋁合金之聚酯粉體塗裝，探討利用伽凡尼效應以快速篩選不良塗裝的可行性。研究結果顯示，利用石墨與鋁合金塗裝在鹽水中偶合而產生的伽凡尼效應，能夠快速的使鋁合金不良塗裝在 4 天內產生明顯的劣化現象。在塗裝的劣化過程中，交流阻抗指標與偶合電位指標皆同步出現明顯變化，因此，上述兩項指標皆可作為金屬塗裝劣化監測技術的重要依據。兩相比較，偶合電位量測方法具備即時監測及簡易可行的優點。

關鍵詞：塗裝劣化；伽凡尼效應；交流阻抗；監測技術。

Abstract

Conventional Corrosion testing, either the salt spray test or the salt water immersion test, is a very time consuming process and often taking dozens of days. The aim of this study is to quickly screen for poor corrosion resistance of polyester powder coating on aluminum alloy. It was found that the coating with poor corrosion resistance quickly degraded in 4 days by the galvanic effect produced by the graphite coupling with the coated specimen in the salt water. In the process of coating degradation, the indicators of AC impedance as well as the coupling potential obviously changed in the synchronization, so these two indicators can be used as an important basis for coating degradation monitoring technique. By comparison, the coupling potential measurement is more convenient for real time corrosion monitoring of coating.

Keywords: Coating degradation; Galvanic effect; AC Impedance; Corrosion monitoring technique.

收到日期：2018 年 08 月 08 日 修訂日期：2018 年 09 月 25 日 接受日期：2018 年 10 月 13 日

中華電信研究院

Telecommunication Laboratories, Chunghwa Telecom Co. Ltd

*聯絡作者：hyt751173@cht.com.tw

1. 前言

塗裝耐蝕性的評鑑，實為防蝕工程之重要議題。針對塗裝耐蝕性的試驗方法主要有兩種，第一種是現場曝露試驗，試驗的環境條件與實際使用環境基本相同，能夠適當反映環境腐蝕因子的綜合影響。該試驗方法的結果雖然真實可靠，但試驗周期往往長達數年以上。第二種是實驗室加速腐蝕試驗，試驗條件及腐蝕因子可以嚴格控制和調整，試驗周期相對較短，而且試驗結果的再現性較佳。對於業界而言，目前的塗裝腐蝕試驗仍然過於耗時，除了曠日費時的現場曝曬試驗之外，即如習用的鹽霧加速試驗，亦需要數十天的試驗期才能分辨塗裝耐蝕性的良窳，實在無法滿足精簡迅速的業界需求。根據相關文獻的研究結果^[1-9]，以電化學阻抗頻譜(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)搭配鹽水浸泡試驗，能夠快速有效的評估金屬塗裝之耐蝕性。然而，EIS 需要昂貴的交流阻抗測試設備及專業知識的判別，比較適合學術研究而非業界應用。為了縮減塗裝耐蝕試驗的周期及成本，本文探討利用異金屬之間的腐蝕電位差所產生的伽凡尼效應，以加速塗裝腐蝕的可行性。此外，由於電位監測技術的成本極低，甚為簡易可行，因此本文乃進一步研究如何利用塗裝的電位變化以即時監測塗裝的腐蝕起始時間，達到快速篩選不良塗裝之目的。

2. 實驗方法

2.1 試樣

本研究使用之烤漆試樣的金屬基材為 5052 鋁合金，尺寸為 100×100×20 mm；烤漆為聚酯(Polyester)粉體塗裝，烤漆厚度分為 50 μm、75 μm 及 100 μm 三種。

2.2 電化學阻抗頻譜(EIS)測試

本研究使用的電化學阻抗測試系統如圖 1 所

示；主要的電化學測試設備包括恆電位儀(Potentiostat)及頻率響應分析儀(Frequency response analyzer, FRA)。電化學阻抗採用三極式量測方式，系統的工作電極端(WE)與塗裝試樣連接，參考電極端(RE)與飽和甘汞電極連接，輔助電極端則與白金連接。由於本研究目的係模擬塗裝在鹽害環境中的耐蝕性變化，因此使用 3.5 wt% 鹽水注入附著在塗裝試樣表面的空心管內作為測試溶液，塗裝試樣的測試面積為 5.3 cm²。空心管可採用不導電的玻璃或塑膠材質。恆電位儀的設備型號為 Jiehan 5000，頻率響應分析儀的設備型號為 HIOKI 3522-50。電化學阻抗測試頻率由 10⁵ Hz 至 10⁻² Hz，電壓振幅為 10 mV，皆於開路電位下進行量測。

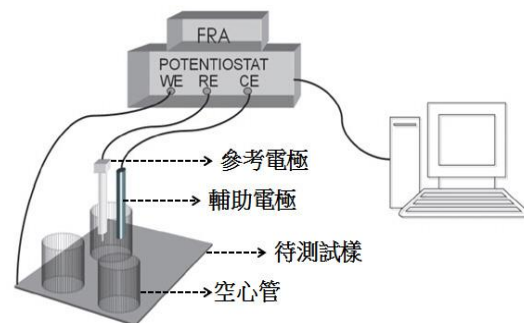


圖 1 電化學阻抗頻譜量測系統示意圖。
Figure 1 Schematic of apparatus for measuring electrochemical impedance spectroscopy.

2.3 定電位加速腐蝕測試

本研究使用恆電位儀以精確控制塗裝試樣在鹽水中的電位值，塗裝試樣與恆電位儀之間的接線方式如圖 1 所示，分別在 5 種固定電位狀態(0.2、0.4、0.6、0.8 及 1.0 V)下，連續量測塗裝試樣電流的變化；電流值的讀取記錄為每 10 分鐘一次。

2.4 伽凡尼加速腐蝕測試

由於石墨在鹽水中具有比其它金屬更高的開路電位，本研究即以石墨作為引發伽凡尼腐蝕的

電位差來源。本實驗係以導線連接塗裝試樣與導電石墨棒而形成伽凡尼電偶對，然後再使用電位記錄器量測該伽凡尼電偶對在鹽水中的耦合電位變化情形。必須注意的是，烤漆塗裝試樣的邊緣容易產生缺陷而嚴重影響實驗結果，為了完全避免該問題，塗裝電偶對的測試方法如圖 2 所示；其方法是將鋁合金塗裝試樣在電解池中的浸泡區域儘量避開邊緣且距離 2 公分以上。調整鹽水的注入量和液面高度，使得電解池中的石墨棒表面積與塗裝試樣浸漬面積之間的比值為 1:1，且鹽水高度不低於 7.0 cm。電解池採用非密閉式以便空氣滲透，並在試驗過程中添加去離子水或蒸餾水以保持鹽水的高度。參考電極仍然使用飽和甘汞電極(SCE) 電位值的讀取記錄為每 10 分鐘一次。

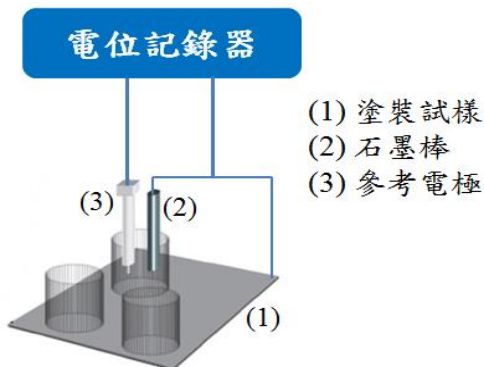


圖 2 伽凡尼電偶對的耦合電位量測示意圖。
Figure 2 Schematic of apparatus for measuring the coupling potential of the galvanic couple.

3. 實驗結果與討論

先期研究結果發現^[1]，電化學阻抗頻譜測試所得之特定的低頻率阻抗值($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)，適合作為評量鋁合金塗裝在鹽水中劣化與否的指標；若塗裝發生起泡的劣化現象， $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 會呈現大幅降低現象。圖 3 及圖 4 是 3 種不同厚度(50、75 及 100 μm)之塗裝在鹽水長期浸泡過程中，其交流阻抗值($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)與腐蝕電位的變化情形。圖 3 的實驗結果顯示，75 μm 及 100 μm 厚的兩種塗裝，不論是交流阻抗值或是與腐蝕電位值，皆極為近似；而

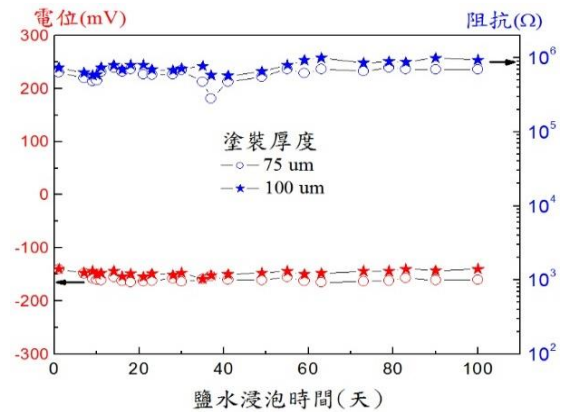


圖 3 75 μm 及 100 μm 厚塗裝在鹽水長期浸泡過程中，其交流阻抗值($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)與腐蝕電位的變化情形。

Figure 3 Variation of $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ as well as corrosion potential of the specimen with different coating thickness during immersion in NaCl solution.(○)75 μm , (★)100 μm .

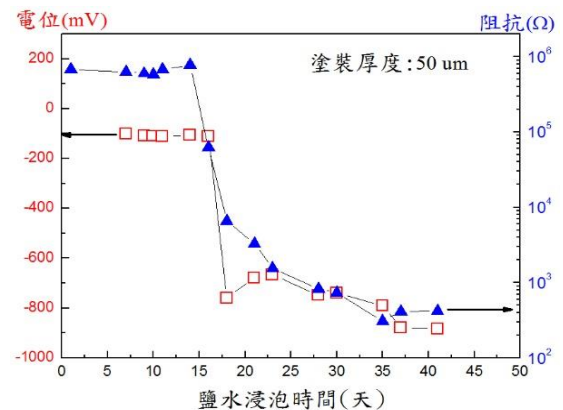


圖 4 50 μm 厚塗裝在鹽水長期浸泡過程中，其交流阻抗值($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)與腐蝕電位的變化情形。

Figure 4 Variation of $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ as well as corrosion potential of the specimen with 50 μm coating thickness during immersion in NaCl solution.

且在 100 天的浸泡過程中，上述兩項量測值皆極為穩定，並無衰退跡象。另一方面，50 μm 厚塗裝(如圖 4 所示)的阻抗值及腐蝕電位在 15 天至 18 天之間，發生了同步大幅度下降的現象。基於 50 μm 厚塗裝的腐蝕行為迥異於 75 μm 及 100 μm 者之實驗結果，可進而推論，本研究所用之聚酯烤漆塗裝的「防蝕臨界厚度」介於 50 μm 至 75 μm 之

間；若塗層厚度已超過「防蝕臨界厚度」時，塗層中的缺陷孔隙幾乎完全被遮蔽，因此 75 μm 及 100 μm 厚塗裝在鹽水中具有優異的防護效果，得以維持長期穩定性而不劣化。另一方面，圖 4 的實驗結果顯示，對於未達到「防蝕臨界厚度」的 50 μm 厚不良塗裝而言，其腐蝕電位如同交流阻抗值一般，具有明顯的轉折變化，不但能夠顯示塗裝是否已經發生腐蝕劣化，而且藉由不間斷的即時監測訊息，更能夠精確地提供塗裝腐蝕的起始時間。換言之，利用低成本且簡易方便的電位監測技術，即能夠鑑別鋁合金粉體塗裝的良窳，便於不良塗裝的篩選檢驗。

上述實驗結果顯示，鋁合金的不良塗裝經過鹽水浸泡，能夠在 15 至 18 天內產生可偵測的電化學劣化訊息。為了達到快速篩選不良塗裝的研究目標，接續而來的另一研究重點即是，是否能夠藉由控制電位的方法，加速塗裝劣化？圖 5 為 50 μm 厚之不良塗裝在鹽水中，於不同外加電壓下(0.2~1.0 伏特)的電流變化情形。圖 5 之電流激增的現象可視為，外加電壓促使塗裝劣化與破壞，鋁合金基材因而快速腐蝕並產生大量的腐蝕電流。實驗結果顯示，隨著外加電壓的增加，電流激增起始時間有縮短的傾向。根據圖 5 之實驗結果，將電流激增起始時間與外加電壓之間的關係整理如圖 6。若外加電壓為 0.2 伏特，塗裝的電流激增起始時間約 70 小時；當外加電壓提高至 1.0 伏特，塗裝的電流激增起始時間則大幅縮減至 15 小時。基本上，該電流激增起始時間可視為塗裝腐蝕起始時間。可知，外加電壓確實能夠加速塗裝腐蝕劣化，而且外加電壓愈大，塗裝發生腐蝕所需的時間就愈短。值得注意的是，若無外加電壓，50 μm 厚塗裝發生腐蝕劣化至少需要 15 天(如圖 4 所示)。換言之，僅需要 0.2V 的電壓即可達到加速不良塗裝腐蝕的效果，提供了將不良塗裝的篩選檢驗周期由數十天縮短至數小時的條件。由於導

電石墨在鹽水中的開路電位高達 0.2V_{SCE} 以上^[10]，因此，理論上或可使用利用石墨與塗裝試樣之間的伽凡尼效應，將石墨作為外加電壓的來源以加速不良塗裝的腐蝕劣化。如此一來，在不需要使用恆電位儀或精密電源供應器等昂貴設備的狀況下，不良塗裝篩選的檢驗周期及成本皆得以大幅降低。

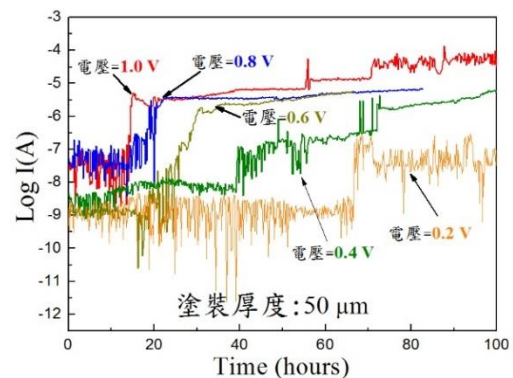


圖 5 50 μm 厚塗裝於不同外加電壓下的電流隨時間變化曲線圖。

Figure 5 Current vs. time for 50 μm coated specimen at different voltage.

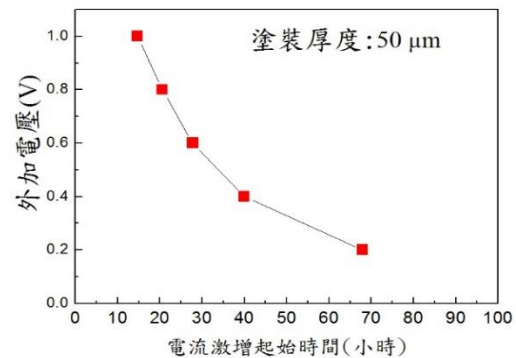


圖 6 根據圖 5 之電流激增起始時間。

Figure 6 Time for current increased suddenly taken as in Figure 5.

圖 7 為三種不同膜厚(50、75 及 100 μm)的鋁合金塗裝與石墨連接形成之伽凡尼電偶對，在鹽水中的偶合電位變化情形。實驗結果顯示，75 μm 及 100 μm 厚塗裝電偶對在實驗過程中，其偶合電位皆能夠保持在相對高而穩定的狀態。另一方面，50 μm 厚塗裝之電偶對，其偶合電位在 40 小時之

後即瞬間由+0.25 V 遽降至-0.25 V，顯示該不良塗裝已經產生腐蝕劣化。由於塗裝劣化部位不受塗層的保護，其鋁合金基材在鹽水中的自然腐蝕電位一般低於 $1.0 V_{SCE}$ ，因而造成偶合電位明顯降低的現象。根據圖 7 之塗裝腐蝕起始時間大幅縮短至 40 小時的實驗結果而研判，塗裝加速腐蝕的機制可能包括兩階段；首先，在塗層尚未劣化之前的第一階段，鹽水所含的氯離子將會受到伽凡尼電位差的趨動而增大在塗層中的擴散速度，接著進入加速腐蝕的第二階段，當氯離子穿透塗層而到達鋁合金表面之後，將會促使金屬腐蝕及塗層劣化，然後，因為塗層劣化而曝露更多的低電位鋁合金，致使塗裝與石墨之間產生另一更大的伽凡尼電位差，最後，塗層因為鋁合金快速腐蝕而遭受較大規模的破壞並且釋放出可供監測的電位變化訊息。由於該電位變化的轉折相當劇烈明顯，因此藉由電位監測即可精確掌握塗裝腐蝕的起始時間，作為評鑑塗裝耐蝕性的參考依據。圖 7 之 $50 \mu\text{m}$ 厚塗裝經過加速腐蝕 90 小時之後，試樣已經呈現肉眼可見的起泡現象，反之， $75 \mu\text{m}$ 及 $100 \mu\text{m}$ 之試樣則未起泡。可知，電偶效應確實能夠大幅提高不良塗裝的劣化速度；若與一般鹽霧試驗縮短 90% 以上的檢測時間。

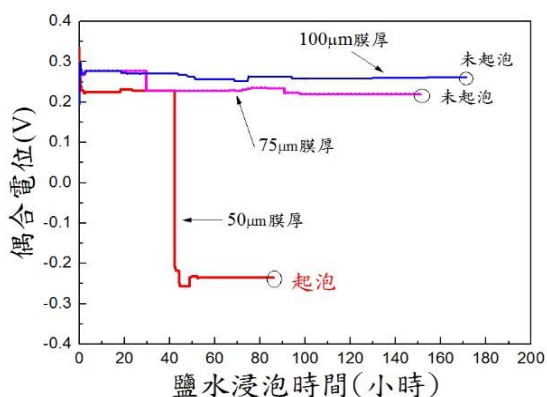


圖 7 不同膜厚的塗裝與石墨在鹽水中的偶合電位變化情形。

Figure 7 Coupling potential vs. time for the specimen with different coating thickness coupling with graphite in NaCl solution.

除了監測塗裝與石墨之間的偶合電位變化之外，經由測量伽凡尼加速腐蝕試驗之後的塗裝開路電位，亦能判斷塗裝耐蝕性的優劣。基本上，若塗裝因為腐蝕劣化而曝露的部位面積愈大，其偶合電位及 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 將愈低。圖 8 為 $50 \mu\text{m}$ 厚塗裝經過伽凡尼加速腐蝕試驗之後的開路電位與交流阻抗值的關係。圖中各點代表了 17 個不同的 $50 \mu\text{m}$ 厚塗裝試樣。大體上，劣化塗裝的開路電位與 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 呈現正相關。亦即，由塗裝開路電位的高低，可大致推測其塗裝劣化的程度。例如，開路電位為 -0.5 V 的試樣，其 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 為 7500Ω ；若試樣的開路電位下降至 -0.9 V，其 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 則減低至 3000Ω 。由圖 8 實驗結果得知， $50 \mu\text{m}$ 厚塗裝劣化之後的開路電位值皆低於 -0.5 V，因此可將該臨界電位值視為判斷塗裝明顯劣化的參考指標。

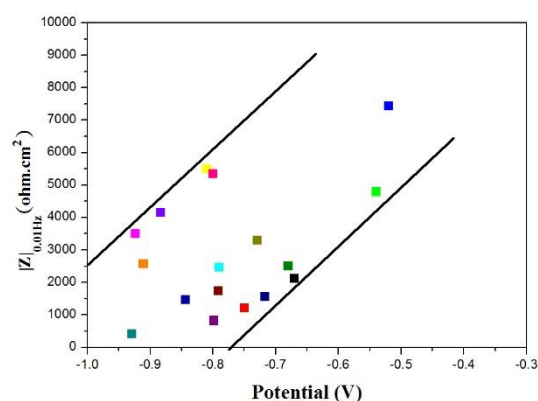


圖 8 $50 \mu\text{m}$ 厚塗裝經過伽凡尼加速腐蝕試驗之後的開路電位與阻抗值的關係。

Figure 8 Open circuit potential vs. impedance for the various specimen with $50 \mu\text{m}$ coating thickness after the galvanic corrosion accelerated testing.

4. 結論

1. 鋁合金聚酯粉體烤漆的厚度與耐蝕性之間有重要的關係，其「防蝕臨界厚度」介於 $50 \mu\text{m}$ 至 $75 \mu\text{m}$ 之間。若塗層厚度低於此，可視為耐蝕性較差的不良塗裝。
2. 塗裝在鹽水中自然浸泡的劣化過程，試樣的

$|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 與電位皆會發生明顯變化，能夠藉以鑑別塗裝的良窳或劣化與否。

3. 利用石墨與塗裝試樣之間的伽凡尼電偶效應，能夠使不良塗裝在短時間內產生劣化。此一加速塗裝腐蝕方法與鹽霧試驗比較，可將鑑別塗裝良窳的試驗周期由數十天大幅減少至數十小時。而且，由於不需要特別設備或耗電，成本極低且簡易可行。

參考文獻

- [1] “戶外機箱之隔熱及腐蝕防護”，洪耀宗、王志華，防蝕工程，第29卷第1期，2015，第1-6頁。
- [2] “Corrosion Protection of Mg Alloys by Cathodic Electrodeposition Coating Pretreated with Silane”, C.Wu and J. Zhang, J. Coat. Technol. Res, 7 (2010) p.727.
- [3] “Degradation Study of Polymer Coating: Improvement in Coating Weather Ability Testing and Coating Failure Prediction”, F. X. Perrin, C. Merlatti, E. Aragon, and A. Margailan, Progress in Organic Coatings, 64 (2009) p.466.
- [4] “Non-substrate EIS Monitoring of Organic Coatings with Embedded Electrodes”, K. Allahar, Q. Su, and G. P. Bierwagen, Progress in Organic Coatings, 67 (2010) p.180.
- [5] “Some Comments on the Use of the EIS Phase Angle to Evaluate Organic Coating Degradation”, S. Touzain, Electrochim. Acta, 55(2010) p.6190.
- [6] “Odd Random Phase Multisine EIS for Organic Coating Analysis”, T. Breugelmans, E. Tourwé, J. B. Jorcin, A. Alvarez-Pampliega, B. Geboes, H. Terryna, and A. Hubin, Progress in Organic Coatings, 69 (2010) p.215.
- [7] “不同腐蝕試驗的電化學阻抗譜評價”，馬吉康、李敏、方健君，塗料工業，40卷，2010，第73頁。
- [8] “An Evaluation of Coil Coating Formulations in Marine Environments”, B. M. Rosales, A. R. di Sarli, O. de Rincon, A. Ricon, C. I. Elsner, and B. Marchisio, Progress in Organic Coatings, 50 (2004)105.
- [9] “氯離子腐蝕環境重防腐蝕塗料的試驗篩選”，李岩、王奎升，腐蝕與防護，第33卷，2012，第987頁。
- [10] 劉富雄，in：“腐蝕技術”，全華科技圖書股份有限公司(台灣新北市，1999)。