

## 环境效应与防护

## 低频率干湿交替环境中有机涂层失效过程

陈亚林<sup>1</sup>, 张丛<sup>2</sup>, 李延伟<sup>3</sup>, 刘敏<sup>4</sup>, 陈凌宇<sup>4</sup>, 王琦<sup>5</sup>, 杨朝晖<sup>1</sup>

(1. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071; 2. 浙江国华浙能发电有限公司, 浙江 宁海 315600; 3. 杭州意能电力技术有限公司, 杭州 310010; 4. 国网浙江省电力有限公司电力科学研究院, 杭州 310014; 5. 山东省海洋生物研究院, 山东 青岛 266100)

**摘要:** **目的** 研究低频率干湿循环条件下的有机涂层失效过程。**方法** 应用电化学阻抗谱技术, 结合浸泡过程中涂层表面以及基底金属的形貌变化, 对比研究全浸环境和低频率干湿交替环境下, 浸泡初期、浸泡中期、浸泡末期有机涂层的失效过程及特征。**结果** 低频率干湿交替环境下, 涂层在浸泡初期、中期、末期所经历的时长分别为 18、4、46 天, 较全浸环境来讲, 显著缩短了浸泡中期的时长, 同时也显著延长了浸泡末期的时长。两种环境下的涂层均发生明显的局部剥离, 且基底金属也均有明显的局部腐蚀。**结论** 低频率干湿交替环境明显延长了涂层的失效过程, 且此环境下基底金属出现了明显的局部腐蚀。

**关键词:** 有机涂层; 干湿交替; 电化学阻抗; 涂层失效

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.01.024

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)01-0122-07

## Deterioration Processes of Organic Coatings under the Low-frequency Alternation of Wetting and Drying Condition

CHEN Ya-lin<sup>1</sup>, ZHANG Cong<sup>2</sup>, LI Yan-wei<sup>3</sup>, LIU Min<sup>4</sup>, CHEN Ling-yu<sup>4</sup>, WANG Qi<sup>5</sup>, YANG Zhao-hui<sup>1</sup>  
(1. NCS Testing Technology Co., Ltd, Qingdao 266071, China; 2. Zhejiang Guohua Zheneng Power Generation Co., Ltd, Ninghai 315600, China; 3. Hangzhou Yineng Electric Power Technology Co., Ltd, Hangzhou 310010, China; 4. State Grid Zhejiang Electric Power Research Institute, Hangzhou 310014, China; 5. Marine Biology Institute of Shandong Province, Qingdao 266100, China)

**ABSTRACT: Objective** To study on the deterioration processes of organic coatings under the low-frequency alternation of wetting and drying condition. **Methods** Electrochemical impedance spectroscopy, combining with photos of coating and corrosion morphology was employed to comparatively study the organic coating failure process in the beginning, middle and late of immersion under full immersion and low-frequency alternation of wetting and drying condition. **Results** Under low-frequency alternation of wetting and drying condition, the durations of the coating in beginning, middle and late of immersion time were 18 days, 4 days and 46 days respectively. Compared with the coating in full immersion environment, the duration in the middle of immersion time was significantly shortened and the duration in the late of immersion time was significantly extended. The coating suffered from obviously local peeling and the base metal suffered from obviously local corrosion. **Conclusion** The deterioration processes of organic coating is decelerated under cyclic wet-dry condition and the underlying metal in this environment suffers from apparent local corrosion.

**KEY WORDS:** organic coatings; wet-dry cycles; EIS; degradation

收稿日期: 2018-07-16; 修订日期: 2018-12-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51771057)

作者简介: 陈亚林 (1988—), 男, 青岛人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为腐蚀电化学。

涂层是目前普遍适用且性价比较高的防腐手段，尤其在海水系统的钢结构表面，如海水管道、导管架平台、船舶等，经常可以见到各种各样的涂层。随着涂层种类研究的深入，人们愈发重视不同环境对涂层失效过程的影响<sup>[1]</sup>。目前普遍认为，干湿交替环境可以加速涂层的劣化过程，如潮差区、飞溅区的导管架平台表面，其涂装工艺要求比全浸区高，有时还需辅以包覆等其他防腐手段。很多环境的干湿交替频率并不高，如储水罐、船舱内，其液面上下浮动缓慢，有时从最低液位至最高液位可能需要 24 h，这种环境下的涂层失效机理与潮差区、飞溅区是否一致，涂层劣化是否加速，是值得探讨的问题。

张鉴清、曹楚南曾讨论过用电化学阻抗谱来评价有机涂层的方法。他们将有机涂层长时间浸泡于海水中所获得的电化学阻抗谱分为三个阶段，即浸泡初期、浸泡中期和浸泡后期。文中参照此评价方法，并沿用了阻抗谱在时间上的分类，也将低频率干湿交替环境下获得的涂层阻抗谱，按照上述响应特征和评价方法，分为浸泡初期、浸泡中期、浸泡后期，并结合涂层表面和基底金属的形貌变化，对比分析低频率干湿交替对涂层失效过程的影响。

## 1 试验

### 1.1 试样制备

如图 1 所示，用表面积为  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的 Q235 碳钢试样，固封在环氧树脂中，仅留一个表面作为研究对象，每个电极固封两个相同试样。每组实验使用 2 个电极，共 4 个平行样。待环氧充分固化后，分别用 600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1000<sup>#</sup> 水磨砂纸打磨表面光滑，然后用乙醇和丙酮擦洗、吹干。涂层选用普通环氧防锈漆，用木棒蘸取油漆后，滴于电极中心，旋转电极至油漆全部覆盖于整个电极，然后将电极垂直放置，静置 7 天使其充分干透。用测厚仪测量每个试样的涂层厚度，每个试样测量 20 次取平均值，试样最终的涂层厚度为  $(50 \pm 2)\text{ }\mu\text{m}$ 。

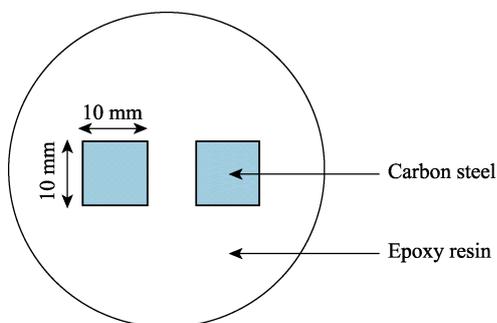


图 1 片状工作电极俯视图

### 1.2 电化学阻抗测试

电化学阻抗谱采用 2273 电化学工作站进行测试，测试频率取  $10^5 \sim 10^{-2}\text{ Hz}$ ，电压振幅在浸泡初期为 100 mV，浸泡中期为 50 mV，浸泡后期为 10 mV。测试采用传统三电极体系，参比电极为饱和甘汞，辅助电极选用  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的铂片，溶液为实验室配置的质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。电化学工作站所测得的阻抗数据经 Z-View 软件进行处理。

试，测试频率取  $10^5 \sim 10^{-2}\text{ Hz}$ ，电压振幅在浸泡初期为 100 mV，浸泡中期为 50 mV，浸泡后期为 10 mV。测试采用传统三电极体系，参比电极为饱和甘汞，辅助电极选用  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的铂片，溶液为实验室配置的质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。电化学工作站所测得的阻抗数据经 Z-View 软件进行处理。

### 1.3 干湿交替实验装置

干湿交替实验所使用的干湿循环装置如图 2 所示。浸泡时，先经水泵将下水槽的水抽至上水槽，同时打开电解池上部电磁阀，关闭其下部电磁阀，水没过电极后，再关闭上部电磁阀和水泵。干燥时，将下部电磁阀打开，电解池内水自动流干，干燥环境温度为 298 K、相对湿度为 50%。定时开关每 12 h 自动开启，即 12 h 浸泡、12 h 干燥的干湿交替环境。

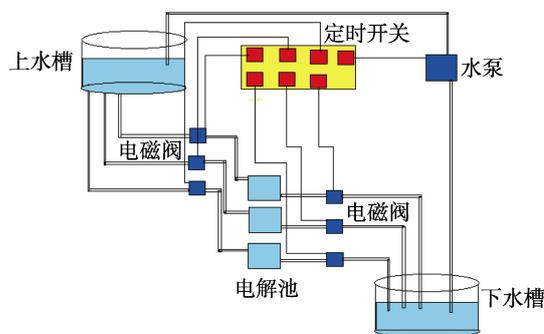


图 2 干湿循环模拟装置

## 2 结果及分析

张鉴清、曹楚南等曾全面研究过用电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层，并针对每一时期阻抗谱的特征，建立了响应的等效电路，并且解析了电路中各原件所代表的具体电化学过程。由于文中重点对比研究低频率干湿交替环境下，涂层在不同浸泡阶段的失效速率，因此省略了等效电路的建立及解析。

张鉴清、曹楚南认为，在浸泡初期，涂层相当于一个纯电容。由于电解质溶液具有较小的电阻和较大的介电常数，因此随着涂层浸泡的进行，溶液逐渐渗入涂层，涂层电容逐渐增大，同时其电阻逐渐减小，但此时介质并未到达基底金属表面。表现在阻抗谱上的特征为：Nyquist 图上是单个较大的容抗弧，随着浸泡的进行，容抗弧半径逐渐缩小；在 Bode 图中，表现为相位角曲线仅一个峰值，即一个时间常数，随着浸泡的进行，相位角曲线向下， $\lg Z$  对  $\lg f$  曲线朝低频方向移动。

浸泡中期，电解质溶液已经透过涂层到达基底金属，并在金属表面形成腐蚀原电池，开始腐蚀反应。随着腐蚀的进行，累积的腐蚀产物会破坏涂层与金属

间的结合,但此时涂层表面还没有出现肉眼可见的鼓泡。其阻抗谱表现为两个时间常数,特征为:在Nyquist图上表现为两个容抗弧,其中高频对应涂层电容与涂层电阻,低频对应双电层电容与腐蚀反应极化电阻;在Bode图上表现为相位角曲线有两个极值。

浸泡后期,涂层表面已经有肉眼可见的鼓泡,此时介质可轻易穿过涂层,因此涂层中的浓度梯度消失。随着腐蚀速率的加快,基底金属表面会形成新的浓度梯度。阻抗谱呈Warburg阻抗特征,且含两个时间常数,其中两个时间常数依然是涂层和基底金属表面腐蚀反应的贡献。Warburg阻抗特征的出现则是由于扩散层由有机涂层内转移到基底金属附近,在Bode图上表现为lgf对lgZ曲线在低频本该出现直线平台的地方却呈微斜线。普遍认为,当lgZ<6时,涂层基本失去保护作用,因此浸泡后期的时间以lgZ=6时为止。

无论全浸环境还是干湿交替环境,涂层劣化原因均是由于腐蚀产物累计破坏了涂层与基底金属间的结合力,导致涂层出现鼓泡。而涂层鼓泡,必须经历腐蚀介质渗透涂层至基底金属、发生腐蚀反应、腐蚀反应逐渐加速和腐蚀产物累计等一系列过程,因此全浸环境与干湿交替环境的涂层劣化机理应该是一样的,仅过程快慢有所不同。由此引用浸泡涂层的电化学阻抗谱方法研究评价干湿交替环境下涂层失效过程,是合理、恰当的。

### 2.1 全浸泡条件

该组实验的4个平行样中有3个保持较好的同步性,以下数据选用的是其中一个平行样来进行分析研究。图3是全浸环境下涂层阻抗谱随浸泡时间的变化过程,根据上述阻抗谱特征分类,将涂层失效过程分为三个阶段。

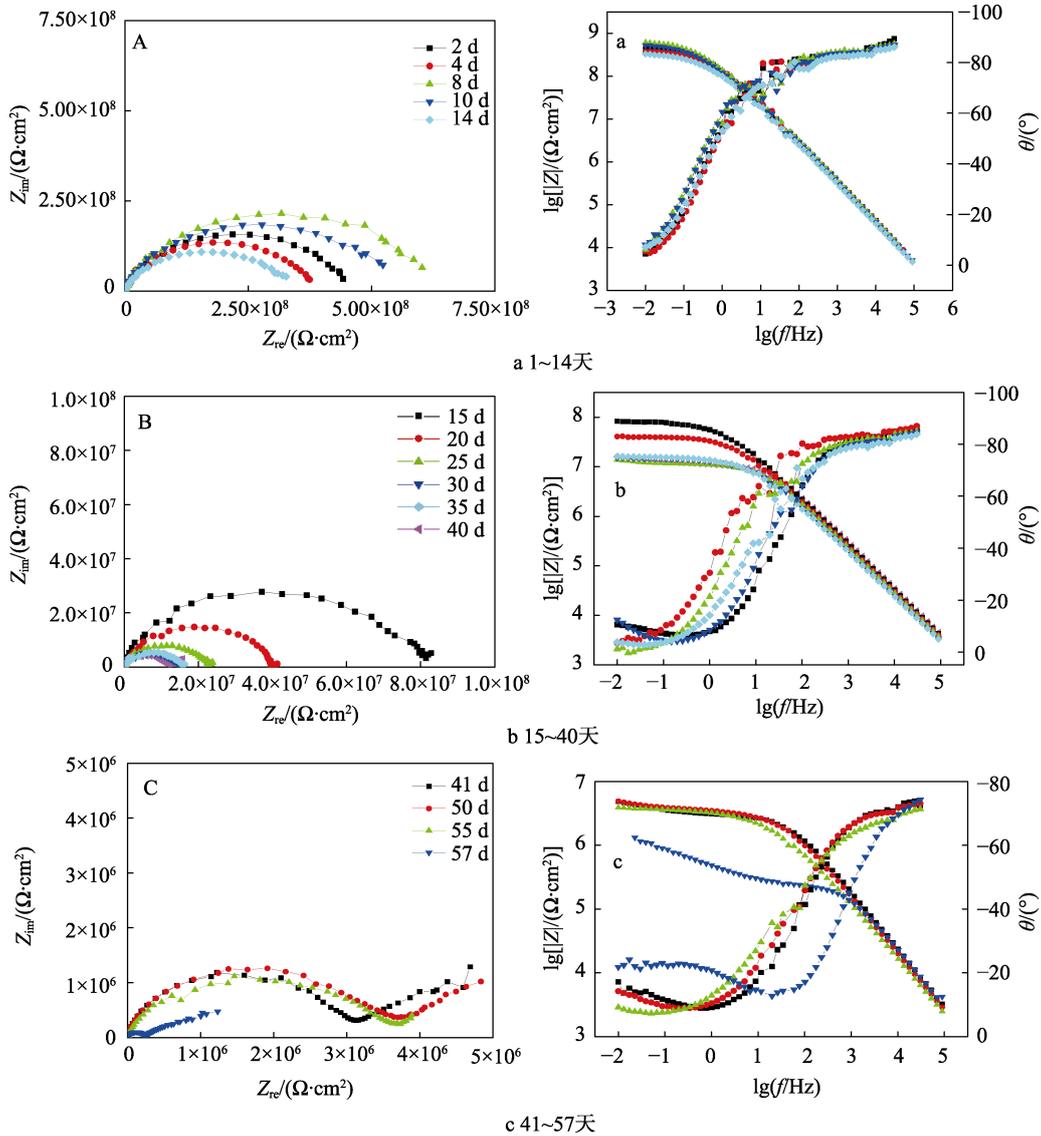


图3 浸泡涂层 EIS 响应随时间变化

1) 1~14 天, Nyquist 图中仅有一个单容抗弧, 且容抗弧半径逐渐减小; 在 Bode 图中, 相位角曲线也仅有一个峰值, 低频段阻抗值高达  $8.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。阻抗谱特征表明, 此阶段属于典型的浸泡初期, 浸泡初期共历时 14 天。

2) 15~40 天, Nyquist 图中出现第二个容抗弧, Bode 图中的相位角曲线可见两个极值, 说明此时已有两个时间常数。 $\lg f$  对  $\lg Z$  曲线低频为直线平台, 平台所对应的阻抗为涂层电阻。随着浸泡的进行, 涂层阻抗已经下降至  $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此阶段对应浸泡中期, 共历时 26 天。

3) 41~57 天, Nyquist 图低频段出现一个“小尾巴”, 与之对应的 Bode 图  $\lg f$  对  $\lg Z$  曲线低频呈微斜线, 是 Warburg 阻抗特征。第 57 天时, 在 Nyquist

图中可看到一个时间常数呈 Warburg 阻抗特征, 且对应涂层的  $\lg Z$  值也明显降至 6 以下, 至此浸泡后期这个阶段结束。浸泡后期共历时 17 天。

图 4 是在 10~60 倍放大镜下拍摄的涂层及基底金属形貌变化照片。第一处起泡出现在第 17 天, 到 27 天时, 起泡位置增加到两处, 且与 17 天相比, 原起泡位置面积增大。到 55 天时, 起泡位置未再增加, 原气泡位置面积增大, 见图 5。第 57 天, 除去电极表面涂层, 发现两处起泡位置的基底金属均出现了较深的腐蚀坑, 且被深色腐蚀产物覆盖。如图 4e 所示, 在 1 号起泡位置附近, 除了起泡处基底金属出现了较严重的局部腐蚀外, 其余部分仍可见金属光泽。说明起泡位置以外的涂层仍具有良好的保护作用, 电化学阻抗谱中呈现的涂层电阻下降、电容增加、第二时间

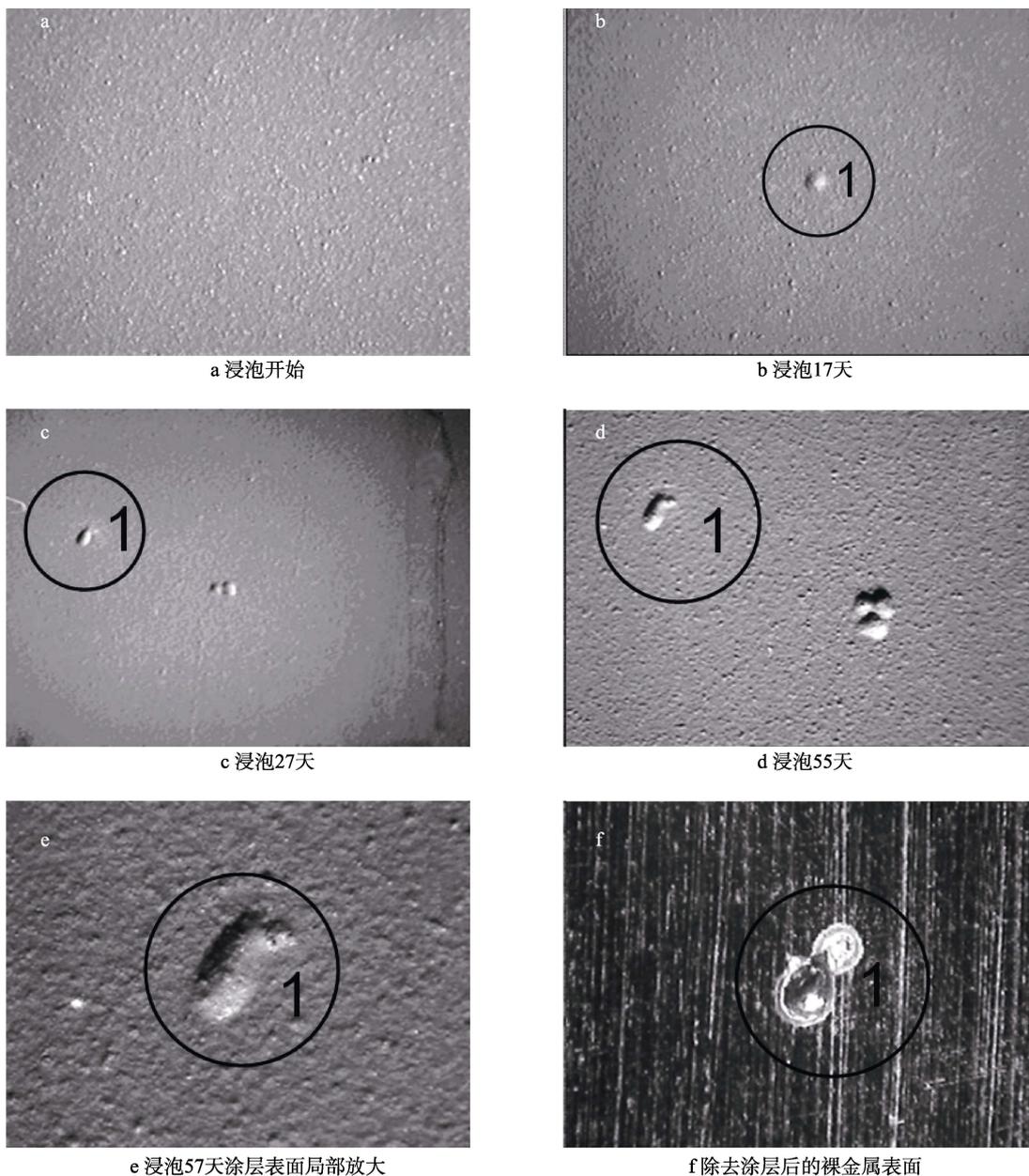


图 4 浸泡涂层表面的腐蚀形貌

常数、Warburg 阻抗等特征，均由起泡位置的涂层所致，并没有反应，也无法反应完好涂层的状况。也就是说，全浸环境下，涂层容易发生局部劣化，劣化位置的基底金属发生局部腐蚀，而阻抗谱仅能呈现劣化涂层，亦即局部涂层的变化情况，无法表征涂层整体情况。

## 2.2 12 h 浸泡 12 h 干燥条件

该组实验的4个平行样中有3个保持较好的同步性，以下数据选用的是其中一个平行样来进行分析研

究。干湿交替环境下涂层阻抗谱测试是在涂层浸泡的第 12 h 内完成的。低频率干湿交替环境下，涂层阻抗谱随浸泡时间的变化过程如图 5 所示，根据上述阻抗谱特征分类，将此涂层失效过程分为三个阶段。

1) 1~18 天，Nyquist 图中仅有一个单容抗弧，且容抗弧半径逐渐减小；在 Bode 图中，相位角曲线也仅有一个峰值，此阶段属于典型的浸泡初期，共历时 18 天。较全浸环境下，低频率干湿交替环境下的涂层在浸泡初期耗时稍长，原因是 12 h 干燥时间较长，涂层干燥彻底，所以涂层渗水过程缓慢。

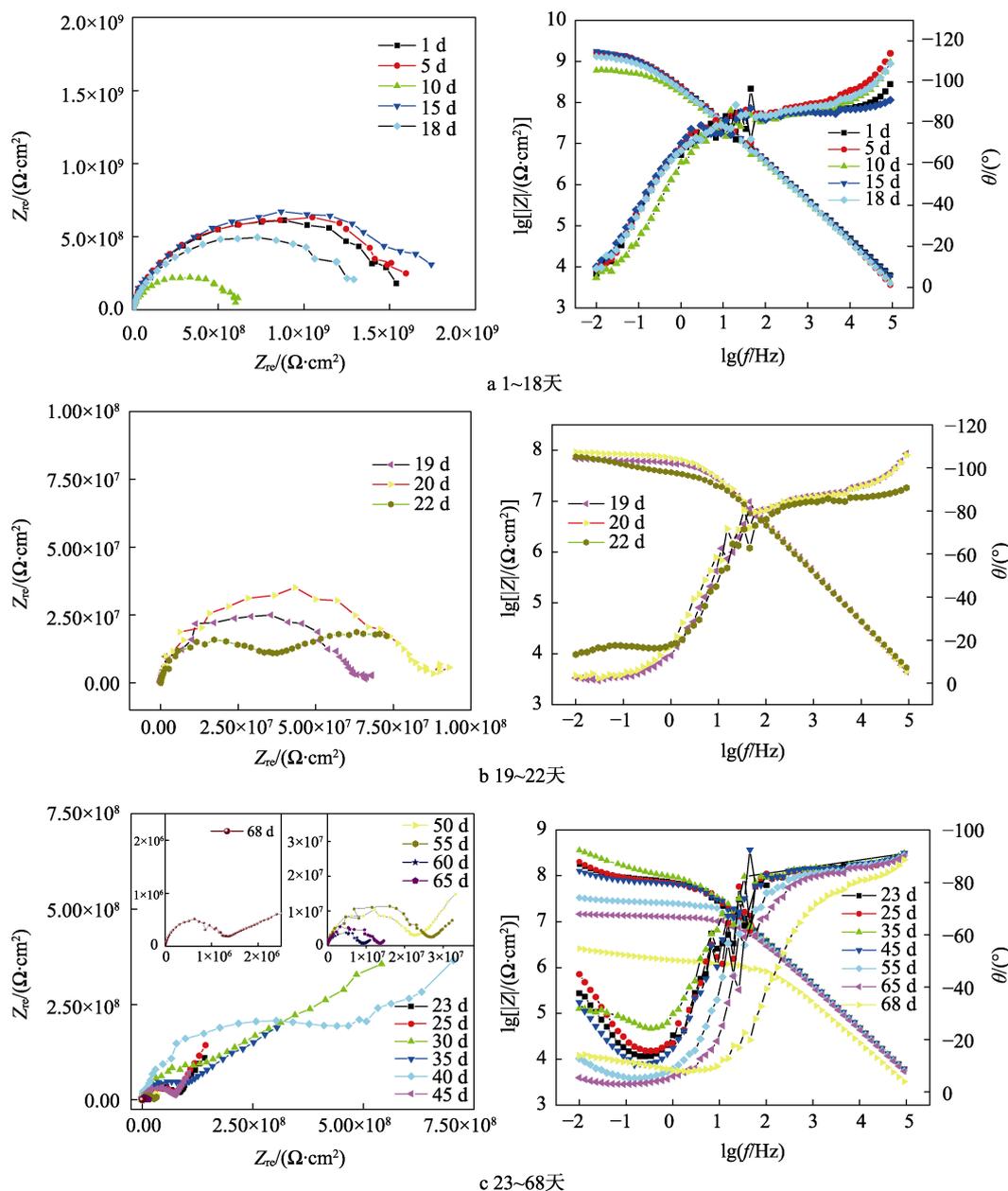


图 5 12 h 浸泡 12 h 干燥条件下的涂层 EIS 随时间变化

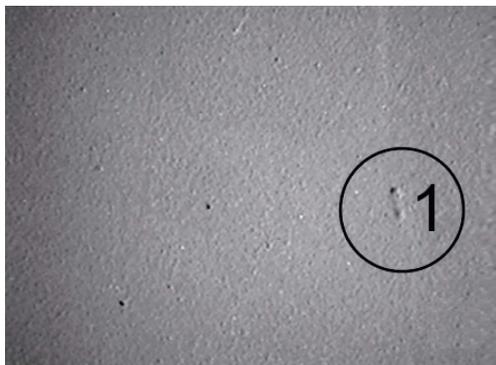
2) 第 19 天，Nyquist 图出现第二个时间常数。至 22 天，Bode 图的  $\log f$  对  $\lg Z$  曲线低频段已经有了 Warburg 阻抗特征，对应的 Nyquist 图上是两个明显

的容抗弧，扩散尾并没有出现。因此 19~22 天这段时间，对应的是浸泡中期这个阶段。此阶段干湿循环环境仅用时 5 天，而全浸环境却耗时 26 天。其原因可

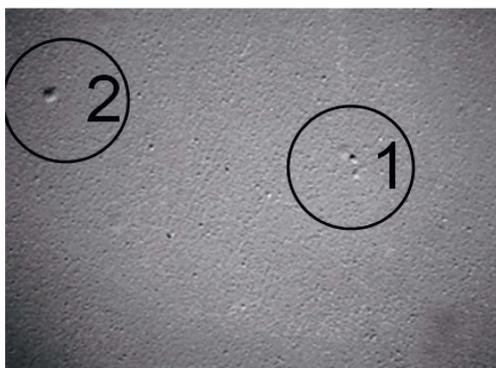
能在于，在干燥阶段，由于液膜较薄，阴极氧还原反应加速，这不仅导致腐蚀反应加速，还致使涂层/金属界面存在暂时的碱性环境，破坏涂层与金属间的结合。

3) 第 23 天，Nyquist 图中出明显低频扩散尾，与之对应的 Bode 图低频段也是明显的 Warburg 阻抗特征，且相位角曲线显示此时存在两个时间常数，说明开始进入浸泡后期阶段。至 68 天，Bode 图中  $\lg f$  对  $\lg Z$  曲线拐点所对应的  $\lg Z$  值接近 6，且此时的 Nyquist 图中第二个时间常数近似呈 Warburg 阻抗特征，涂层至此失去保护作用。在低频干湿交替环境下，浸泡后期阶段共耗时 46 天，远长于全浸环境下的 17 天。其主要原因在于，12 h 干燥时间较长，干燥彻底，涂层/金属界面在干燥阶段的大部分时间内无法形成腐蚀原电池，致使腐蚀反应断断续续进行，延长了涂层剥离时间。另外值得注意的是，55、65 天的 Bode 图  $\lg f$  对  $\lg Z$  曲线，在低频段近似于一个直线平台，Warburg 阻抗特征并不明显。这说明此时的扩散位置是在涂层内，也就是说随着干湿交替进行，涂层电阻反而增加，亦显示出两个最大值。这可能是浸泡时生成的腐蚀产物，在干燥过程中随电解质溶液一起向外扩散，进入到涂层起泡位置的微孔通道，使得涂层电阻增加。这也是低频率干湿交替环境下，浸泡后期耗时较长的原因之一。

图 6 和图 7 是在 10~60 倍放大镜下拍摄的干湿交替环境下，涂层及基底金属形貌变化照片。与全浸环



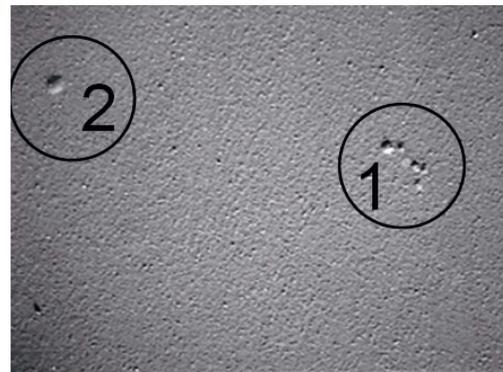
a 干湿循环42天



b 干湿循环50天

图 6 12 h-12 h 干湿循环后涂层表面的腐蚀形貌

境不同的是，第一处起泡在第 42 天才出现，到第 50 天时，又出现一处起泡。随后起泡位置并未蔓延，而是在 1 号位置周围发展。第 68 天，除去电极表面涂层，发现两处起泡位置的基体金属均出现了被深色腐蚀产物覆盖的腐蚀坑。与全浸环境相比，低频干湿交替环境下的涂层起泡较晚，与阻抗谱的变化规律一致。且与全浸环境下的涂层起泡规律类似，起泡点较少，仅起泡涂层下的金属发生了局部腐蚀，其他部位涂层完好且金属未腐蚀。综上分析，低频率干湿交替环境能减缓涂层失效过程，并且此环境下涂层剥离及基底金属腐蚀呈局部性。



c 干湿循环涂层表面68天



d 68天基底金属表面形貌

图 7 12 h-12 h 干湿循环后涂层及相应基底金属表面的腐蚀形貌

### 3 结论

1) 低频率干湿交替环境较全浸环境来讲，介质渗透至基底金属所用时间略有延长，基底金属发生腐蚀至涂层中介质饱和这段时间大幅缩短，涂层中介质饱和至涂层失去保护作用间的时长显著延长。从整体来看，低频率干湿交替环境下，局部涂层失去保护作用所用时间较全浸环境增加了 11 天，延缓了涂层失效过程。

2) 低频率干湿交替环境下，涂层起泡在小范围局部进行，仅起泡涂层下金属发生局部腐蚀，未起泡

涂层仍具有保护作用,其基底金属未腐蚀。

#### 参考文献:

- [1] 刘扬波,张斌,王钊桐,等.海上风电塔筒涂层电化学阻抗谱快速评价技术研究[J].环境技术,2017,35(6):6-13.
- [2] ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Study and Evaluation on Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Corrosion and Protection, 1998, 19(3): 99-104.
- [3] ZHAO X, WANG J, WANG Y H, et al. Analysis of Deterioration Process of Organic Protective Coating Using EIS Assisted by SOM Network[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 1394-1399.
- [4] ZHANG Wei, WANG Jia, ZHAO Zeng-yuan, et al. Study on Deterioration Process of Organic Coatings by EIS and SKP[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30: 762.
- [5] 赵增元.联合应用电化学阻抗谱和 Kelvin 探针研究有涂层劣化[D].青岛:中国海洋大学,2007.
- [6] 武江,刘贵甫,张洁.耐高温锌基合金牺牲阳极的研制[J].有色矿冶,2007,23(3):34-36.
- [7] 赵霞.有机涂层失效过程的电化学阻抗谱特征研究[D].青岛:中国海洋大学,2007.
- [8] 陈亚林,张伟,丁葵英.WBE技术研究水线区破损涂层的剥离机制[J].中国腐蚀与防护学报,2016(01):67-72.
- [9] 陈亚林,张伟,王琦.WBE技术研究水线区破损涂层的剥离机制-Ⅱ[J].中国腐蚀与防护学报,2017(04):322-328.
- [10] 吴丽蓉,胡学文,许崇武.用EIS快速评估有机涂层防护性能的方法[J].腐蚀科学与防护技术,2000,12(3):181-184.
- [11] 张鉴清,孙国庆,曹楚南.评价有机涂层防护性能的EIS数据处理[J].腐蚀科学与防护技术,1994,6(4):318-325.
- [12] 张鉴清,曹楚南.电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J].腐蚀与防护,1998,19(3):99-104.
- [13] 张伟,干湿交替环境中有机涂层失效过程的研究[D].青岛:中国海洋大学,2010.