

环氧涂层在不同温度海水中的失效行为研究

王玲¹, 陆忠海², 刘杰², 何建新¹

(1.西南技术工程研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039;

2.烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005)

摘要: **目的** 研究环氧涂层在不同温度海水环境中的腐蚀失效行为。**方法** 采用电化学阻抗谱(EIS)技术研究两种海水环境中涂层的EIS特征,同时分析涂层电阻和涂层电容的变化,以研究环氧涂层防护性能随浸泡时间的变化。**结果** 涂层在15℃海水中浸泡1440 h时,阻抗值下降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下,而在30℃海水中仅浸泡72 h时,阻抗值就已下降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着浸泡时间的增加,涂层在15℃海水中的EIS响应由高阻抗的单容抗弧变为双容抗弧,而在30℃的海水中,EIS响应首先由单容抗弧演变为双容抗弧,随后又出现了明显的Warburg扩散阻抗特征。涂层电容在两种温度的海水中均呈上升趋势,电阻呈下降趋势。**结论** 涂层在30℃海水中的劣化速度加快,是因为升高温度能够降低涂层与金属间的结合力,加快了海水向涂层内部渗透的速率。由于温度的升高加快了溶解氧的扩散速率,使得氧扩散过程成为腐蚀反应的控制步骤,从而导致了涂层在30℃海水中的EIS响应出现了明显的Warburg扩散阻抗特征。当环氧涂层在15℃与30℃的海水中浸泡1800 h时,其防护性能的变化可以分为快速下降、缓慢下降、趋于稳定三个阶段。

关键词: 环氧涂层; 海水; 不同温度; 电化学阻抗谱; 等效电路

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.021

中图分类号: TG172.5 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0113-06

Failure Behavior of Epoxy Coatings in Seawater at Different Temperatures

WANG Ling¹, LU Zhong-hai², LIU Jie², HE Jian-xin¹

(1. China Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense, Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

ABSTRACT: Objective To study failure behaviors of epoxy coatings in seawater at different temperatures. **Methods** EIS technique was used to study the EIS characteristics of coatings in two seawater environments. Meanwhile, changes of coating resistance and coating capacitance were analyzed to study protective properties of the epoxy coatings with immersion time. **Results** When the coating was immersed in seawater at 15℃ for 1440 h, the impedance value dropped below $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$; while the impedance value dropped to $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ when the coating was immersed for only 72 h in seawater at 30℃. With the increase of immersion time, the EIS of the coating immersed in seawater at 15℃ changed from a single capacitive loop to double capacitive loop, and the EIS of the coating immersed in seawater at 30℃ firstly evolved from a single capacitive loop to double capacitive loop, followed by obvious Warburg resistance characteristic. When the coatings were immersed in seawater at two temperatures, the coating capacitance presented a rising tendency, and the coating resistance showed a decreasing tendency.

收稿日期: 2018-10-30; 修订日期: 2018-11-20

基金项目: 国防技术基础项目(No. JSHS2015209C003 & JSHS2015209B001); 山东省自然科学基金项目(ZR2016BQ15); 装备预研船舶重工联合基金项目(6141B04080206)

作者简介: 王玲(1982—),女,宁夏人,硕士,主要研究方向为材料环境试验与评价。

通讯作者: 刘杰(1983—),男,山东人,副教授,主要研究方向为表面工程。

Conclusion The degradation rate of epoxy coatings in seawater at 30 °C is accelerated, which is attributed to that the high temperature reduces the binding force between the coating and the metal, and speeds up the rate of permeation of seawater into the interior of the coating. As the temperature rises, the diffusion process of dissolved oxygen is also accelerated, and thus the oxygen diffusion process becomes a control step of the corrosion reaction, which leads to obvious Warburg resistance characteristics of the EIS of the coating immersed in seawater at 30 °C. When the epoxy coating is immersed in seawater at 15 °C and 30 °C for 1800 h, the changes of protective properties could be divided into three stages: rapid decline, slow decline, and stabilization.

KEY WORDS: epoxy coating; seawater; different temperature; electrochemical impedance spectroscopy; equivalent circuits

金属材料在使用过程中会受周围环境的影响而发生腐蚀,使其性能和寿命降低^[1]。涂覆涂层是解决金属腐蚀问题最有效的方法之一,涂层通过阻止腐蚀介质与金属基体的接触,从而缓解金属的腐蚀速度。有机涂层在服役过程中会受到多种外界环境因素的综合影响,如温度、压力、pH、盐度、溶解氧等,其中温度的变化对于有机涂层防护性能的影响尤为明显。升高温度使高分子及其链段的热运动随之增大,致使涂层出现空隙,水、O₂及其他侵蚀性离子通过空隙到达涂层/基底金属界面^[2-4],使金属发生电化学腐蚀。研究涂层的失效过程和老化机理可以实现对涂层的预防性维修,避免因涂层失效而带来的金属腐蚀问题。如王震宇等^[5]利用静态浸泡法研究了不同温度下环氧粉末涂层耐介质渗透的能力,发现在一定介质温度范围内,环氧涂层在低温环境下有着良好的耐碱性。当环境温度高于玻璃化转变温度时,涂层抗介质渗透能力降低。

电化学阻抗谱(EIS)技术通过收集涂层/金属体系特殊腐蚀参数,被广泛应用于涂层/金属体系的研究^[6-7]。EIS技术可在很宽的频率范围内对涂层进行测试,以获得不同频率范围的相关电化学参数。由于该技术施加的扰动信号的振幅较小,不会对涂层体系产生不可逆的影响,从而实现了对涂层失效过程、基底金属电化学腐蚀过程的在线监测。孙志华^[8]等综合了EIS技术、局部电化学阻抗谱技术(LEIS)、扫描Kelvin探头技术(SKP)、电化学噪声技术(ENM)进行涂层性能和有机涂层/基底金属体系环境失效机理的研究。薛玉娜^[9]等利用EIS技术研究了J55钢经铬铝合金化处理后的电化学阻抗谱,发现铬铝合金钢的极化电阻均大于J55钢的极化电阻。

文中以环氧涂层/低合金钢为研究对象,采用EIS技术测试了不同温度海水环境中涂层的防护性能。研究其阻抗谱演化进程,分析阻抗模型结构和电化学阻抗谱参数随时间的变化规律,获得不同温度下涂层失效行为的准确信息。

1 实验

1.1 电极制备

金属基体材料为907A低合金钢,加工规格为

10 mm×10 mm×1.5 mm。将导线与金属基体焊接后,用环氧树脂将工作面以外的区域进行封装,工作电极有效测试面积为1 cm²。电极样品表面用100#—600#水磨砂纸逐级打磨,随后依次用无水乙醇、去离子水对金属基体表面进行清洗,烘干后备用。使用玻璃棒将环氧防锈漆均匀涂覆到电极表面。待涂层完全固化后,采用AR932测厚仪测试涂层厚度,涂层厚度为(150±10) μm。

1.2 实验方法

EIS测试采用CS310电化学测试系统,通过高低温交变实验箱控制温度为15、30 °C。信号电位振幅为20 mV,测试频率范围为10⁵~10² Hz。电解池为经典三电极体系,辅助电极为直径4 mm的铂铌丝,以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,电解液为烟台天然海水。采用Origin 8.0和ZSimpWin 3.30对数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 阻抗谱演化进程

15 °C海水中,涂层EIS响应随浸泡时间的变化如图1所示。由图1可知,随浸泡时间的延长,涂层阻抗值呈下降趋势。如图1a所示,浸泡前1200 h内,涂层的EIS响应表现为一个具有高阻抗的单容抗弧,容抗弧半径总体表现为下降趋势,阻抗值由10⁹ Ω·cm²降至10⁸ Ω·cm²。容抗弧半径的减小说明随着浸泡时间的延长,水、O₂及其他侵蚀性粒子不断渗入到涂层,涂层的防护性能减弱,但涂层下金属基体未被腐蚀。浸泡至1056 h时,容抗弧半径出现了增大的现象。这可能是因为涂层吸水膨胀,从而堵塞了部分涂层微孔,阻挡了金属与外界电解质的接触^[10],延缓了涂层的失效进程。如图1b所示,当浸泡时间延长至1440~1800 h时,EIS响应由阻抗较高的单容抗弧演变为双容抗弧,容抗弧半径有明显的减小趋势,涂层阻抗值降至10⁵ Ω·cm²。第二时间常数的出现,是因为涂层在固化过程中,因溶剂的挥发,在涂层表面形成了微孔道^[11-13],水、O₂等腐蚀性粒子通过这些微孔道渗透到涂层/基体金属界面,使基体金

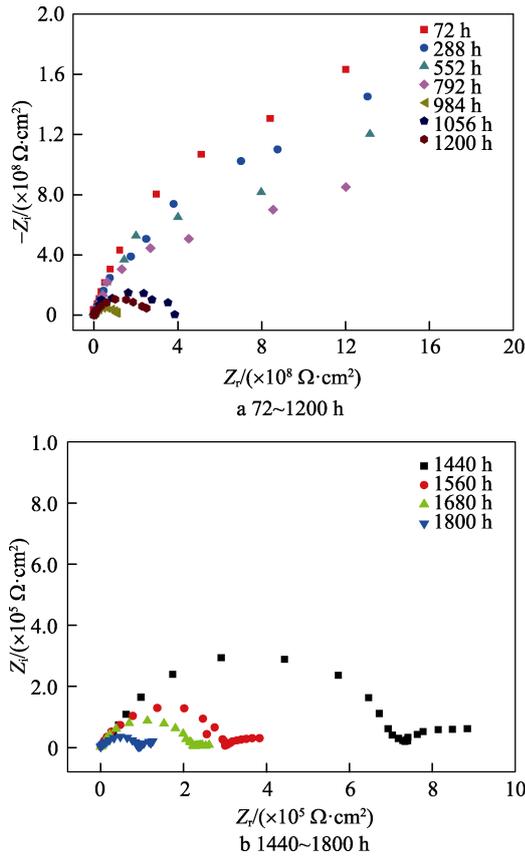


图 1 15 °C 海水环境中涂层 EIS 响应随浸泡时间的变化

属发生电化学腐蚀。此阶段涂层已经失去了对金属基体的保护作用。

30 °C 海水中，涂层 EIS 响应随浸泡时间的变化曲线如图 2 所示。由图 2a 可知，随浸泡时间的延长，涂层阻抗呈现下降趋势。浸泡前 4 h，涂层 EIS 响应表现为单容抗弧，涂层阻抗值为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此阶段涂层的防护性能良好。由图 2b 可知，当浸泡时间延长至 72~600 h 时，涂层的 EIS 响应表现为双容抗弧，低频阻抗模值下降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。与在 15 °C 海水中浸泡相同时间的涂层 EIS 响应相比，30 °C 下涂层阻抗值较低，且第二个容抗弧出现得较早。这些现象均说明高温加快了海水向涂层内部渗透的速率，缩短了金属发生腐蚀反应所需要的时间^[14-15]。浸泡 840~1800 h 时，涂层的 EIS 响应如图 2c 所示，此阶段涂层的阻抗谱由一个单容抗弧和一条偏离 45° 的扩散尾组成。扩散尾的出现说明腐蚀反应受传质过程所控制。30 °C 下涂层加速劣化的原因可能是高温使涂层内部产生较大的膨胀和收缩力，这种力传递到涂层金属界面区，会降低涂层与金属结合力。同时温度的升高使得分子热运动加快，引起某些高聚物发生降解与交联。根据范特霍夫规则 ($k_{T+10K}/k_T \approx 2 \sim 4$) 和阿伦尼乌斯经验式 ($k = Ae^{-E_a/RT}$) 可知，温度的升高也增大了腐蚀反应的速率系数^[16-17]，导致涂层腐蚀失效进程加快。

2.2 阻抗模型结构变化

图 3a 为环氧涂层在 15 °C 海水中浸泡 792 h 的

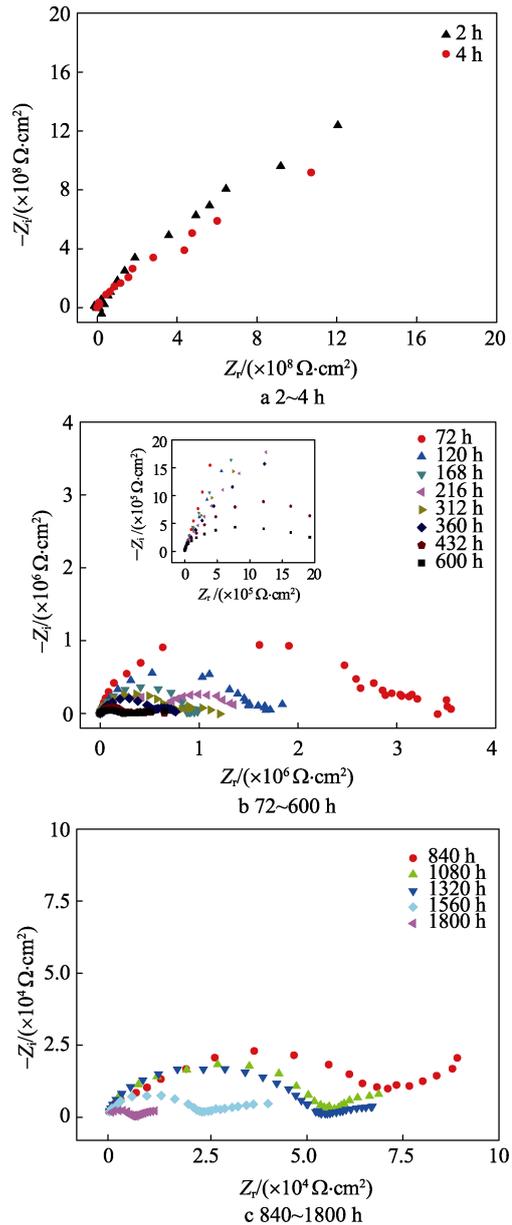


图 2 30 °C 海水环境中涂层 EIS 响应随浸泡时间的变化

Nyquist 图。此阶段的 EIS 响应可由图 4a 所示的等效电路进行描述^[18]。其中 R_s 为溶液电阻， C_c 为涂层电容， R_c 为涂层电阻。此阶段的涂层电阻值很大，而涂层电容值非常小，相当于一个纯电阻。涂层仍起到一个隔绝层的作用，能有效阻隔海水与金属基体的接触。如图 3b 所示，涂层浸泡 1440 h 时的 EIS 响应采用图 4b 所示的等效电路进行拟合，其中 C_{dl} 为界面腐蚀反应的双电层电容， R_{ct} 为基体腐蚀反应的电荷转移电阻。此阶段的 EIS 响应表现为两个时间常数，高频端时间常数来自 C_c 与 R_c 的贡献，低频端时间常数来自 C_{dl} 和 R_{ct} 的贡献。低频端时间常数的出现说明涂层下金属已经发生了腐蚀反应^[19]。

图 5a 为涂层在 30 °C 海水中浸泡 2 h 的 EIS 拟合曲线，此阶段的 EIS 响应可由图 4a 所示的等效电路进行拟合。图 5b 为涂层在 30 °C 海水中浸泡 312 h 的

EIS 拟合曲线, 虽然此阶段涂层的 EIS 响应同样表现为两个容抗弧, 但采用图 4b 所示的等效电路不能很好地拟合, 而用图 4c 所示的等效电路能得到较好的拟合效果。当涂层在海水中浸泡 1080 h 时, 其 EIS 响应及拟合曲线如图 5c 所示。此阶段选取的等效电路如图 4d 所示, 其中 Z_w 表示 Warburg 阻抗, 其余各元件的物理意义同上。阻抗谱表现为一个时间常数

且呈 Warburg 特征, 这种阻抗谱的出现说明涂层表面形成了宏观孔, 原本存在于涂层中的浓度梯度消失, 海水顺利地通过宏观小孔到达金属界面, 加速了腐蚀反应的发生, 同时在金属表面形成了扩散层^[20-22]。

通过分析涂层在不同温度海水中的 EIS 特征可以发现, 从涂层完好到涂层失效的过程中, 15 °C 海水中涂层的 EIS 响应始终没有出现 Warburg 扩散阻抗, 而涂层在 30 °C 海水中的 EIS 响应出现了明显的扩散尾。这是因为 15 °C 海水中溶解氧的扩散速率较低, 氧扩散过程不足以成为腐蚀过程的控制步骤, 而温度的升高加快了溶解氧向金属表面的扩散速率, 使得腐蚀反应受氧扩散过程所控制, 从而导致 EIS 响应中出现了明显的扩散尾^[23]。

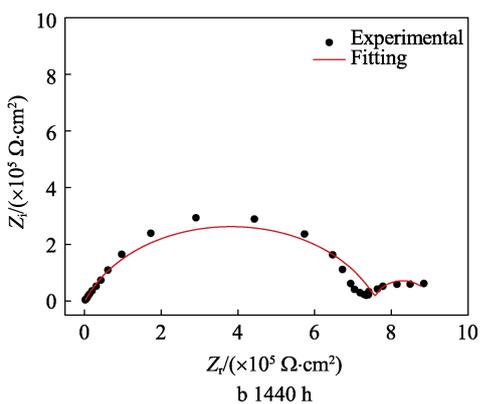
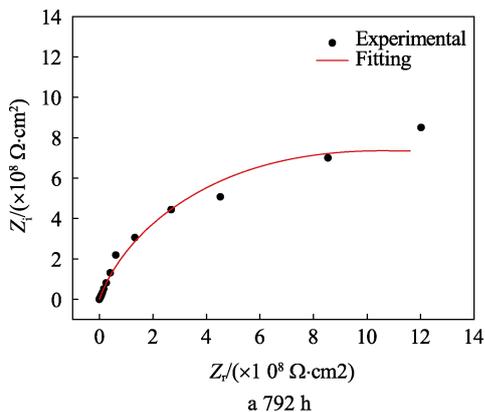


图 3 15 °C 海水中涂层 EIS 响应随浸泡时间的变化

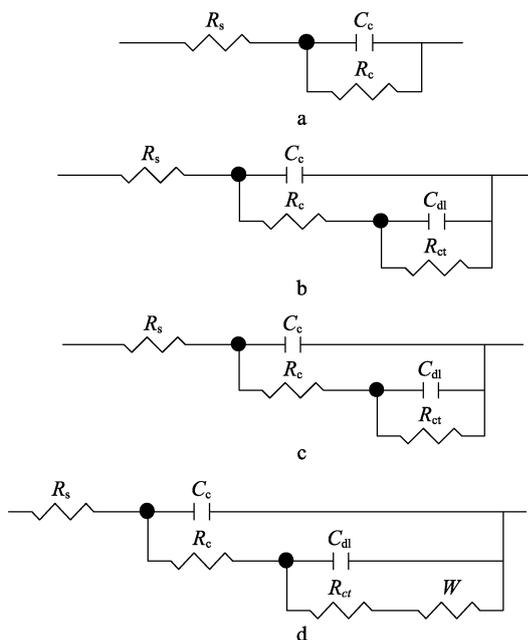


图 4 环氧涂层在不同温度中的等效电路

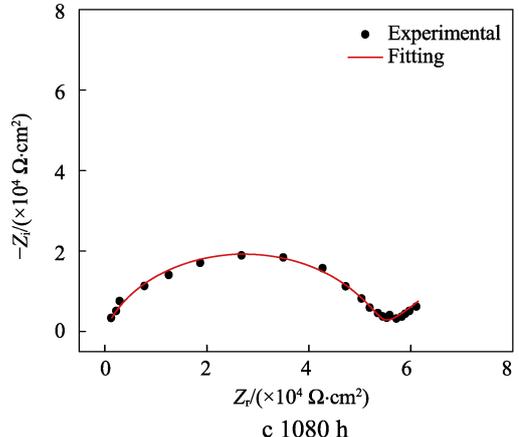
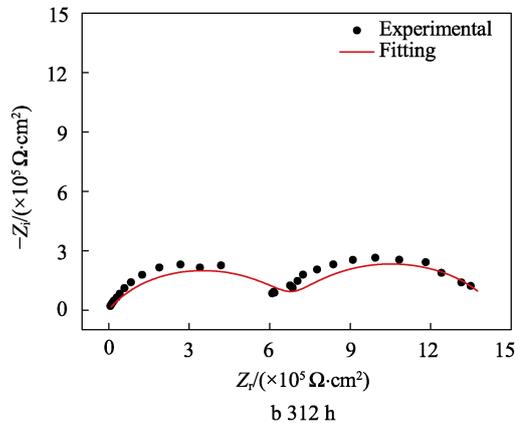
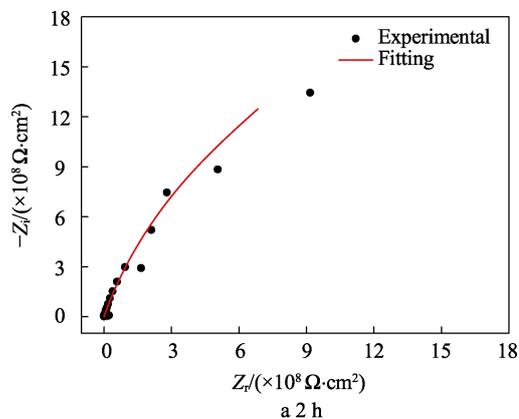


图 5 环氧涂层在 30 °C 海水中涂层随浸泡时间的 EIS 响应

2.3 电化学阻抗谱参数随时间的变化

涂层电容能够反映涂层的吸水情况, 涂层电容随时间增大越快, 说明涂层吸水速度越快。环氧涂层在不同温度海水中浸泡 1800 h 期间, 涂层电容 C_c 随时间的变化曲线如图 6 所示。在两种环境中, 涂层电容随浸泡时间的延长呈现上升趋势, 且相同浸泡周期的 30 °C 海水中, C_c 值更大。这说明升高温度使涂层产生更多的微孔通道, 加快了海水向涂层内部的渗透速度。浸泡 1200~1680 h 时, C_c 在 15 °C 的海水环境中出现了明显的波动。 C_c 出现下降的原因是随着腐蚀反应的发展, 腐蚀产物堵塞了涂层的部分微孔和缺陷, 同时有机涂层吸水后, 促使临近表面的聚合物粒子膨胀, 微孔通道变小, 阻碍了海水进一步向涂层内部扩散^[24]。

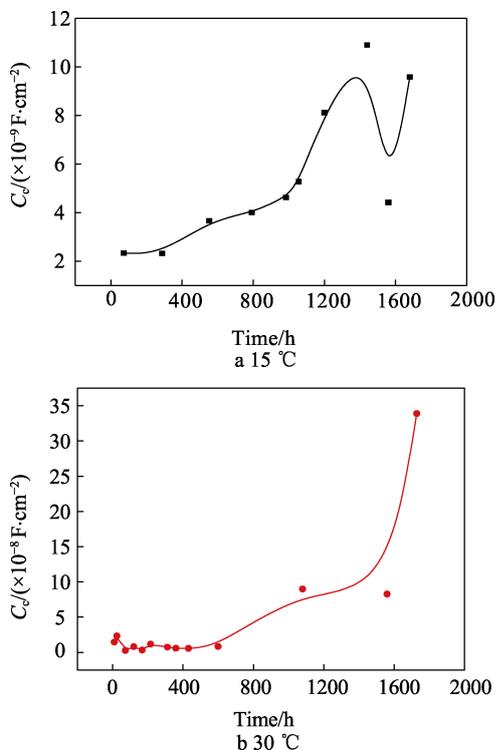


图 6 环氧涂层在不同温度中涂层电容 C_c 随时间的变化

在不同温度海水中浸泡 1800 h 期间。涂层电阻 R_c 随时间的变化曲线如图 7 所示。在浸泡期间, 涂层电阻随浸泡时间的增加而降低。浸泡相同时间时, 30 °C 海水中 R_c 值较低, 且提前进入了稳定阶段。说明高温降低了涂层的防护性能, 加快了涂层的失效速度。同时可以看到, 两种海水环境中, R_c 依次呈现出快速下降、缓慢下降、趋于稳定三个阶段。涂层电阻与涂层的保护性能直接相关, 这也说明当涂层在海水中浸泡 1800 h 时, 其防护性能的变化情况也分为三个阶段。涂层电阻快速下降的原因是海水通过涂层固有缺陷处渗入涂层, 水的介电常数较大, 导致 R_c 快速降低。随着浸泡时间的增加, 由于腐蚀产物堵塞了部分涂层缝隙微孔, 延缓了涂层的劣化进程, 导致 R_c 下降速度减缓。当浸泡时间进一步延长后, 涂层已经失去

对基底金属的保护作用, R_c 也随之进入稳定阶段。

结合涂层电容与涂层电阻的测试结果可以看出, 温度的升高加速了涂层电容的升高和涂层电阻的下降。说明温度越高, 涂层的防护性能越低, 海水对涂层的腐蚀破坏更加严重。

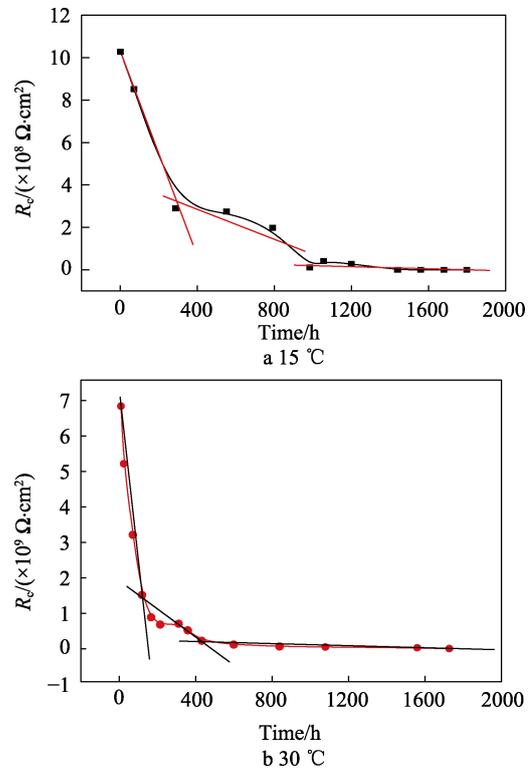


图 7 环氧涂层在不同温度中涂层电阻 R_c 随时间的变化

3 结论

通过研究环氧涂层/907A 钢体系在不同温度海水中的 EIS 特征和主要电化学参数, 得到以下结论。

1) 环氧涂层在 30 °C 海水中的劣化速度明显加快, 这是因为升高温度降低了涂层与金属间的结合力, 加快了海水向涂层内部渗透的速率。

2) 涂层在 30 °C 海水中的 EIS 响应出现了明显的 Warburg 扩散阻抗特征, 这是因为温度的升高加快了溶解氧的扩散速率, 使得氧扩散过程成为腐蚀反应的控制步骤。

3) 当环氧涂层在 15 °C 与 30 °C 的海水中浸泡 1800 h 时, 其防护性能可以分为快速下降、缓慢下降、趋于稳定三个阶段。

参考文献:

- [1] 田稚雯, 王莹莹, 王虎, 等. 温度与循环热冲击对聚酰亚胺涂层耐蚀性影响[J]. 装备环境工程, 2018, 15(4): 80-86.
- [2] 侯健, 郭为民, 邓春龙. 深海环境因素对碳钢腐蚀行为

- 的影响[J]. 装备环境工程, 2008, 5(6): 82-84.
- [3] 孙晓华, 高瑾, 郭为民, 等. 海水温度对深海用环氧涂层防护性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(5): 570-574.
- [4] 刘杰. 模拟深海环境下有机涂层/低合金钢体系失效过程的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [5] 王震宇, 柯伟, 张立新, 等. 高温下环氧粉末涂层中介质传输行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(1): 41-46.
- [6] 徐安桃, 李锡栋, 周慧. EIS 评价有机涂层防腐性能的应用研究进展[J]. 装备环境工程, 2018, 15(6): 48-52.
- [7] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [8] 孙志华, 蔡建平, 刘明, 等. 金属/有机涂层体系环境失效的电化学研究方法[J]. 装备环境工程, 2007, 4(4): 1-5.
- [9] 薛玉娜, 任国琪, 王荣. 温度对 J55 钢铬铝合金化后电化学阻抗谱的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(11): 70-72.
- [10] 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.
- [11] 刘杰, 李相波, 王佳, 等. 阴极极化对人为破损 907A 涂层钢腐蚀行为的影响[J]. 装备环境工程, 2010, 7(3): 1-5.
- [12] DEFLORIAN F, FEDRIZZI L, BONORA P L. Influence of the Photo-oxidative Degradation on the Water Barrier and Corrosion Protection Properties of Polyester Paints[J]. Corrosion Science, 1996, 38(10): 1697-1708.
- [13] FEDRIZZI L, DEFLORIAN F, BONI G, et al. EIS Study of Environmentally Friendly Coil Coating Performances[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 29(1): 89-96.
- [14] 高伟. 纳米改性环氧防腐涂料的制备与性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2012.
- [15] 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.
- [16] HIRAYAMA R, HARUYAMA S. Electrochemical Impedance for Degraded Coated Steel Having Pores[J]. Corrosion, 1991, 47(12): 952-958.
- [17] MISZCZYK A, DAROWICKI K. Effect of Environmental Temperature Variations on Protective Properties of Organic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46(1): 49-54.
- [18] 郑会保. 有机涂层环境适应性及表征技术研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(6): 51-56.
- [19] 张源. 阵列电极方法研究破损涂层阴极剥离行为[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [20] 张伟, 王佳, 李玉楠, 等. WBE 联合 EIS 技术研究缺陷涂层下金属腐蚀[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 2941-2950.
- [21] 张伟, 王佳, 赵增元, 等. 有机涂层失效过程的电化学阻抗和电位分布响应特征[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(4): 762-766.
- [22] 徐安桃, 张振楠, 张睿, 等. 军绿有机涂层和金属漆涂层全浸泡下的腐蚀行为对比研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(5): 69-73.
- [23] 杨霜, 唐囡, 闫茂成, 等. 温度对 X80 管线钢酸性红壤腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(3): 227-232.
- [24] 张伟, 王佳, 赵增元, 等. 电化学阻抗谱对比研究连续浸泡和干湿循环条件下有机涂层的劣化过程[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(5): 329-335.