

干湿交替频率对有机涂层失效过程的影响

陈亚林¹, 张丛², 李延伟³, 王琦⁴, 刘敏⁵, 陈凌宇⁵, 张伟¹

(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.山东省海洋生物研究院, 山东 青岛 266100; 5.国网浙江省电力有限公司电力科学研究院, 杭州 310014)

摘要: **目的** 研究干湿交替频率对有机涂层失效过程的影响。**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, 对比研究高频率干湿交替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** 高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 13、2、5 d, 而低频干湿交替环境下, 涂层在浸泡初期、中期、末期所经历的时长分别为 18、4、46 d。对比来看, 高频率干湿交替显著缩短了浸泡后期的时长, 加速涂层失效过程。此外, 高频干湿交替使涂层起泡位置分布均匀, 基底金属均匀腐蚀, 这与低频干湿交替环境恰好相反。**结论** 高频率干湿交替环境下, 涂层失效较快, 涂层剥离及基底金属腐蚀较均匀。

关键词: 有机涂层; 干湿交替; 电化学阻抗; 涂层失效

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.05.015

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)05-0078-07

Effects of Wet-Dry Alternating Frequency on Deterioration Processes of Organic Coatings

CHEN Ya-lin¹, ZHANG Cong², LI Yan-wei³, WANG Qi⁴, LIU Min⁵, CHEN Ling-yu⁵, ZHANG Wei¹
(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. Marine Biology Institute of Shandong Province, Qingdao 266100, China; 5. State Grid Zhejiang Electric Power Research Institute, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of wet-dry alternating frequency on the deterioration processes of organic coatings. **Methods** Electrochemical impedance spectroscopy was used in combination with photos of coating and corrosion morphology, to comparatively study the organic coating failure process in the beginning, middle and later stages of immersion under the conditions of high-frequency and low-frequency alternation of wetting and drying. **Results** Under the condition of high-frequency alternation of wetting and drying, the durations of the coating in beginning, middle and later stages of immersion were 13 days, 2 days and 5 days respectively. While under the condition of low-frequency alternation of wetting and drying, the durations of the coating in beginning, middle and later stages of immersion were 18 days, 4 days and 46 days respectively. By contrast, the duration in later stage of immersion was significantly shortened and the coating failure process was accelerated. Besides, under the condition of high-frequency alternation of wetting and drying, the positions of coating blisters were evenly distributed and the base metal suffered from uniform corrosion, which was opposite to the condition of low-frequency alterna-

收稿日期: 2018-11-26; 修订日期: 2018-12-26

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

通讯作者: 王琦(1988—), 女, 山东青岛人, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为水域养殖环境。

tion of wetting and drying. **Conclusion** Under the condition of high-frequency alternation of wetting and drying, the coating failure was faster, the coating blisters was more evenly distributed and the base metal had from uniform corrosion.

KEY WORDS: organic coatings; wet-dry alternation; EIS; degradation

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,人们越发重视不同环境对涂层失效过程的影响。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。因此,知悉干湿交替频率对涂层失效过程的影响是很有意义的。

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三个阶段,并结合涂层表面和基底金属的形貌变化,对比分析了高频与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,将表面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 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。文中每组实验使用 2 个电极,共 4 个平行样。待环氧充分固化后,分别用 600[#]、800[#]、1000[#] 水磨砂纸打磨至表面光滑,然后用乙醇和丙酮擦洗、吹干。

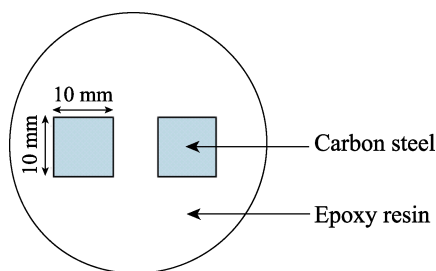


图 1 片状工作电极俯视图

涂层选用普通的环氧防锈漆,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,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 $(50 \pm 2)\text{ }\mu\text{m}$ 。

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。

1.3 干湿交替实验装置

文中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,干燥环境为 298 K、RH50%。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;定时开关每 4 h 自动开启,即 4 h 浸泡、4 h 干燥的干湿交替环境。

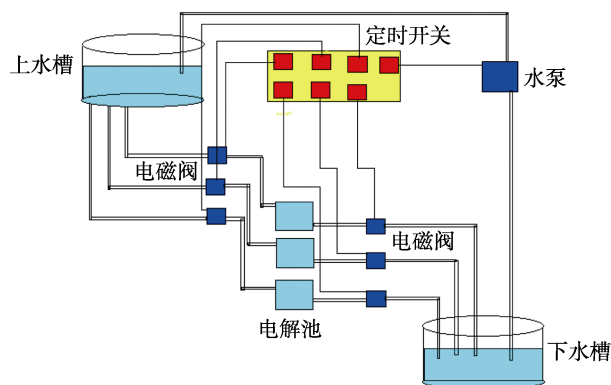


图 2 干湿循环模拟装置

2 结果及分析

张鉴清、曹楚南等根据阻抗谱的特征,将有机涂层浸泡在 3.5% 氯化钠溶液中的过程分为浸泡初期、浸泡中期和浸泡后期等三个阶段,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,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,腐蚀产物累积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,而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,这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,则是由于扩散层由原来在有机涂层内转移到基底金属附近,在 Bode 图上表现为: $\lg f$ 对 $\lg Z$ 曲线在低频本该出线直线平台的地方却呈微斜线。在浸泡后期,还经常得到一个时间常数呈 Warburg 阻抗特征的阻抗谱,这种阻抗谱的出现,表示涂层已经失去保护作用,阻抗谱特征主要由金属腐蚀反应决定。

无论全浸环境还是干湿交替环境,涂层劣化的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。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。因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 4 h 浸泡 4 h 干燥条件

首先需要说明的是,本组实验的 4 个平行样均保持较好的同步性,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 4 个小时内完成的。图 3 是 4 h 浸泡、4 h 干燥环境下涂层阻抗谱随时间的变化过程,从阻抗谱的变化特征来看,可以将涂层失效过程分为三个阶段。

1—13 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。14—15 天, Nyquist 图中出现两个明显的容抗弧, Bode 图中的相位角曲线表现为两个时间常数,这说明介质已经透过涂层到达基底金属。 $\lg f$ 对 $\lg Z$ 曲线的低频端出现了 Warburg 阻抗特征,低频端本该是直线平台,却呈斜线,此特征应该出现在浸泡后期。如果将第 14 天划入浸泡后期,也就是说高频干湿交替环境下,涂层跳过了浸泡中期,直接进入浸泡后期。结合图 4 和图 5 涂层的表面照片,笔者认为这种可能是极低的。

图 4a 中,第 15 天在放大镜下出现了可观察到的略微起泡,综合前期的工作结果,此时涂层应该在浸泡中期,介质尚不能流畅地透过涂层,因此涂层中依然存在浓度梯度。图 3b 中的 Warburg 阻抗特征,不应归因于浸泡后期涂层中的浓度梯度消失,基底金属表面因腐蚀反应加速形成新的浓度梯度。在浸泡中期阻抗谱便出现 Warburg 阻抗特征,认为可能与涂层大面积起泡有关。从图 4b 中可以看出,高频率干湿交替环境下的涂层,起泡位置多,且分布均匀。涂层孔隙电阻与起泡面积有关,大面积起泡导致孔隙电阻骤降,可能是引起浸泡中期阻抗谱出现 Warburg 阻抗特征的原因。这也从另一方面说明,涂层均匀失效过程与涂层局部失效过程的阻抗谱响应特征有所不同,用电化学阻抗方法评价有机涂层时,应区别对待。

16—20 天, Bode 图出现了明显变化,尤其表现在高频端接近 90° 相位角的斜线平台消失,低频端相位角不再增加。这表明涂层的绝缘效果进一步下降,涂层电阻和极化电阻较浸泡中期下降,涂层电容增加。虽然第 16 天的 Bode 图显示, $\lg Z$ 值已低于 6,但此时并不能认为涂层已完全失去保护作用。因为在第 18 天的 Nyquist 图中,还能明显看出两个容抗弧,第二个时间常数并没显示 Warburg 阻抗特征。直至第 20 天,第二个时间常数在 Nyquist 图中呈一条直线,此时认为涂层完全失效。

图 4、图 5 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。首次起泡出现在第 17 天,见图 4a,较明显的有两处位置起泡。到第 20 天时,起泡数量迅速增加,均匀分布在电极表面。实验结束后,除去表面涂层,发现基底金属仍可见金属光泽,仅有一处较浅的腐蚀坑点。说明伴随着涂层的均匀劣化,基底金属也发生较均匀的腐蚀。

2.2 12 h 浸泡 12 h 干燥条件

首先需要说明的是,本组实验的 4 个平行样中有 3 个保持了较好的同步性,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 个小时内完成的。低频率干湿交替环境下,涂层阻抗谱随时间的变化过程如图 6 所示,根据阻抗谱的变化特征,将此涂层失效过程分为三个阶段。

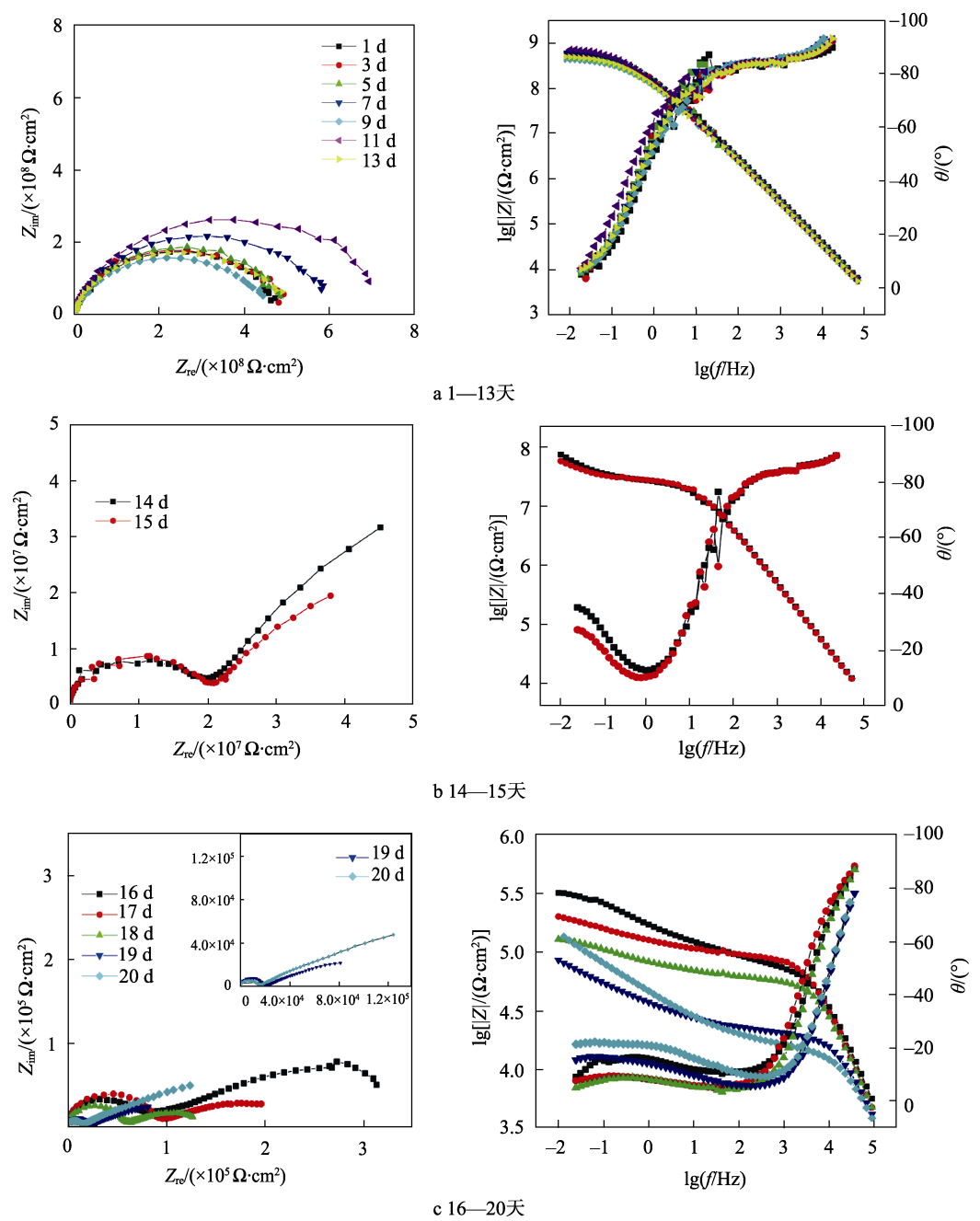


图 3 4 h 浸泡 4 h 干燥条件下的涂层 EIS 随时间变化

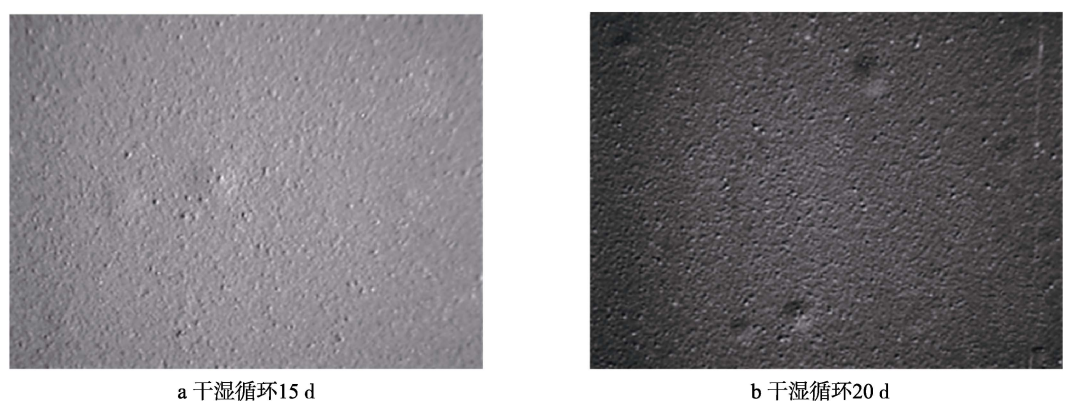


图 4 4-4 h 干湿循环后涂层表面的腐蚀形貌

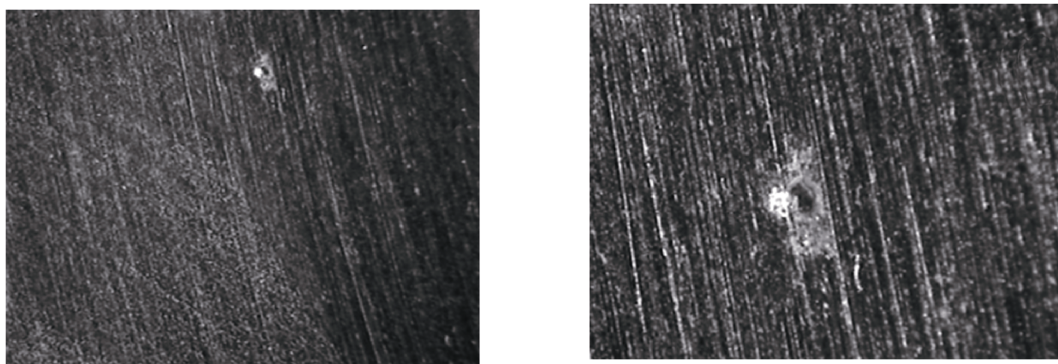


图5 4-4 h 干湿循环后基体金属表面的腐蚀形貌

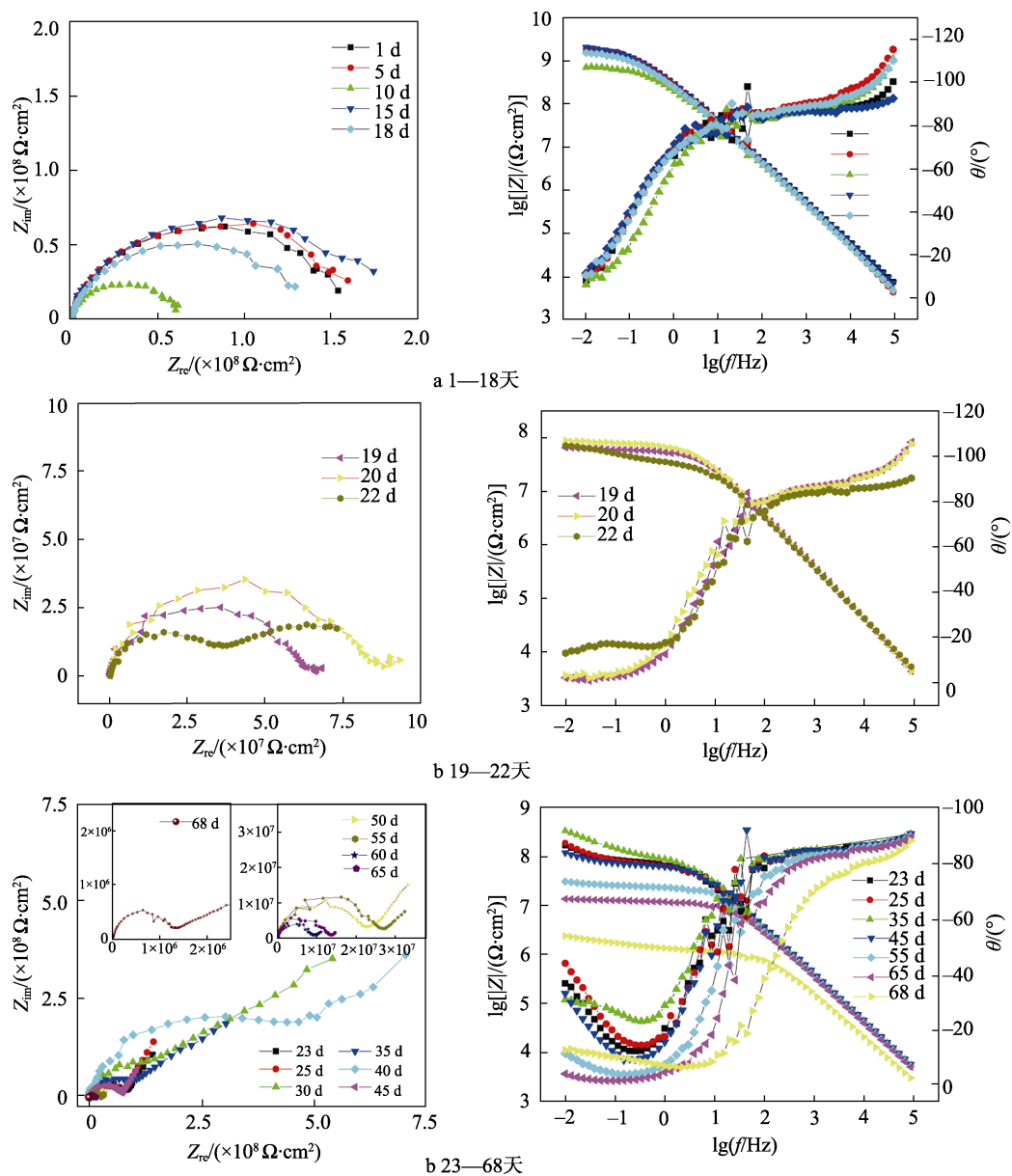


图6 12 h 浸泡 12 h 干燥条件下涂层的 EIS 随时间变化

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。低频率干湿交替环境下, 涂层在浸泡初期的耗时稍长, 原因是

12 h 干燥时间较长, 涂层干燥得较彻底, 所以涂层渗水过程缓慢。

第 19 天, Nyquist 图出现第二个时间常数。至 22 天, Bode 图的 $\lg f$ 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。此阶段低频干湿交替环境仅用时 4 天,而高频干湿交替环境耗时更短,仅 2 天。此前的研究已经证实,干湿交替环境在干燥阶段,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。很明显,4 h 干湿交替环境下,基底金属进行的快速腐蚀反应时间更长,更进一步缩短了浸泡中期这个阶段。

第 23 天, Nyquist 图中出现了明显的低频扩散尾,与之对应的 Bode 图低频段也呈现明显的 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,远长于高频干湿交替环境。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。短期内的干湿交替,可以保证金属表面始终保持湿润,无论薄液膜下的快速腐蚀反应还是浸泡时的常规腐蚀反应,都在时刻破坏着涂层与金属间的结合。另外值得注意的是,55、65 天的 Bode 图 $\lg f$ 对 $\lg Z$ 曲线中,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的进行,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 7、图 8 是在 10~60 倍放大镜下拍摄的 12 h 干湿交替环境下,涂层及基底金属形貌变化照片。与 4 h 干湿交替环境不同的是,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底金属均出现了被深色腐蚀产物覆盖的腐蚀坑。与 4 h 干湿交替环境相比,低频干湿交替环境下的涂层起泡较晚,且起泡位置较少、集中,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。这与 4 h 干湿交替环境下,涂层的剥离特征及基底金属腐蚀特征恰好相反。综上分析,笔者认为高频率干湿交替环境能显著加速涂层失效过程,缩短涂层使用寿命,与低频率干湿交替环境相比,尤其加速了浸泡后期这个阶段。高频率干湿交替环境下,涂层剥离及基底金属腐蚀较均匀,这恰与低频率干湿交替环境下的涂层

剥离特点相反。

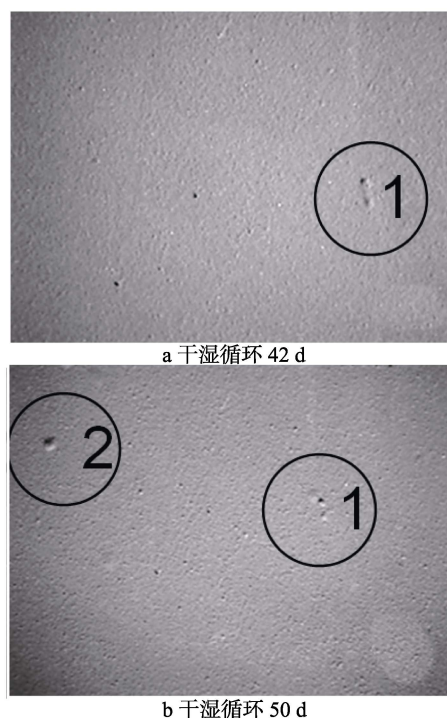


图 7 12-12 h 干湿循环涂层表面的腐蚀形貌

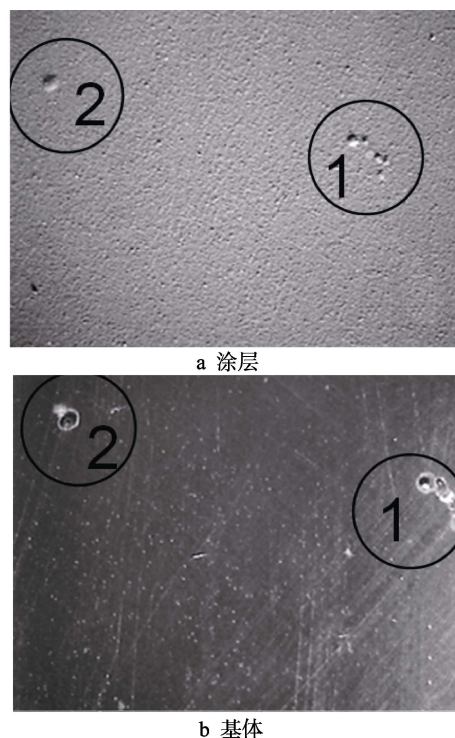


图 8 干湿循环 68 天涂层相应的基底金属表面腐蚀形貌

3 结论

1) 相同阶段,均匀失效与局部失效的涂层,所测得的电化学阻抗谱的响应特征有所不同。用电化学

阻抗方法评价涂层时,应区别对待。

2) 相对于低频率干湿交替环境,高频率干湿交替环境能显著加速涂层失效过程,缩短涂层使用寿命,尤其大大缩短了涂层的浸泡后期阶段。

3) 高频率干湿交替环境下,涂层剥离和基底金属腐蚀较均匀;在低频率干湿交替环境下,涂层剥离和基底金属腐蚀呈明显的局部性。

参考文献:

- [1] ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Study and Evaluation on Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Corrosion and Protectio. 1998, 19(3): 99-104.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [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(1): 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(4): 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.