

环保型环氧涂层在盐雾中的劣化行为研究及不同性能参数间相关性初探

张寒露¹, 李自强², 曹京宜¹, 梁京龙², 赵旭辉^{2*}, 唐聿明^{2*}, 左禹²

(1.中国人民解放军 92228 部队, 北京 100072;

2.北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: **目的** 研究 Q235 碳钢/环保型环氧涂层在盐雾试验中的失效过程和电化学行为, 探索主要性能参数之间的相关性。**方法** 采用电化学阻抗 (EIS) 和开路电位 (OCP), 结合附着力测试、扫描电镜观察, 研究水性环氧涂层和无溶剂型环氧涂层失效过程主要性能参数变化及其与涂层保护性能的关系, 利用皮尔逊相关性数学方法探讨各参数之间的相关性。**结果** 当 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 降至 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右时, OCP 快速下降, f_b 达到 10^2 Hz, 附着力衰减率接近 30%, 电镜下基体表面可观察到腐蚀产物。当 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 降至 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 附近时, OCP 稳定在 -0.45 V (vs. SCE) 附近, 附着力衰减率接近 45%, 涂层出现锈点。低频阻抗 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 、OCP、附着力和特征频率 f_b 四者之间均具有较强的相关性 (相关系数 r 值为 0.60~0.96)。**结论** 水性环氧涂层的吸水过程与溶剂型环氧涂层不同, 不存在明显的吸水饱和平台。低频阻抗 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 、OCP、附着力和特征频率 f_b 可以作为评价涂层保护性能的重要参数。

关键词: 水性环氧; 溶剂型环氧; 电化学阻抗; 性能参数; 相关性; 性能评估

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1672-9242(2025)02-0087-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2025.02.010

Degradation Behavior of Environmentally Friendly Epoxy Coatings in Salt Spray and Preliminary Study on the Correlation between Different Performance Parameters

ZHANG Hanlu¹, LI Ziqiang², CAO Jingyi¹, LIANG Jinglong², ZHAO Xuhui^{2*}, TANG Yuming^{2*}, ZUO Yu²

(1. Unit 92228, Chinese People's Liberation Army, Beijing 100072, China; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: The work aims to study the failure processes and electrochemical behaviors of environmentally friendly waterborne epoxy coatings on Q235 carbon steel in salt spray test and explore the correlation between the main performance parameters. The changes of main performance parameters during the failure process of waterborne epoxy coatings and solvent-free epoxy coatings and their relationship with the protective properties of coatings were studied by electrochemical impedance technique (EIS), open-circuit potential (OCP), adhesion test and scanning electron microscope (SEM) and the correlation between some performance parameters was studied by Pearson correlation mathematical method. When the low-frequency impedance

收稿日期: 2024-10-23; 修订日期: 2024-11-23

Received: 2024-10-23; Revised: 2024-11-23

引文格式: 张寒露, 李自强, 曹京宜, 等. 环保型环氧涂层在盐雾中的劣化行为研究及不同性能参数间相关性初探[J]. 装备环境工程, 2025, 22(2): 87-95.

ZHANG Hanlu, LI Ziqiang, CAO Jingyi, et al. Degradation Behavior of Environmentally Friendly Epoxy Coatings in Salt Spray and Preliminary Study on the Correlation between Different Performance Parameters[J]. Equipment Environmental Engineering, 2025, 22(2): 87-95.

*通信作者 (Corresponding author)

modulus $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ dropped to about $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, the OCP decreased rapidly, the break point frequency f_b reached 10^2 Hz , the decay ratio of the adhesion was close to 30%. At this time, corrosion products were observed on the steel substrate surface underneath the coating by SEM. When the $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ decreased to around $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, the OCP stabilized close to -0.45 V (vs. SCE), the adhesion decayed close to 45%, and meanwhile small rust spots were observed on the coating. There were strong correlations (correlation factor r is 0.60~0.96) between the $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$, the OCP, the adhesion and the f_b . The water absorption process of waterborne epoxy coatings is different from that of solvent-based epoxy coatings, and there is no obvious water absorption saturation platform. Low-frequency impedance $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$, OCP, adhesion and characteristic frequency f_b can be used as important parameters to evaluate the protective properties of coatings.

KEY WORDS: waterborne epoxy; solvent-based epoxy; EIS; performance parameter; correlation; performance evaluation

环氧涂料由于具有优异的耐化学性和与金属基材附着力强等特点, 被广泛用于保护金属免受腐蚀^[1]。随着环保要求的日益提高, 环保型环氧涂料(如水性环氧和无溶剂环氧等)逐渐成为涂料领域的主要发展方向, 在实际工程中的应用逐渐增多^[2]。然而, 实际应用也检验出水性环氧涂料和无溶剂环氧涂料尚存在许多需要改进之处^[3], 并且在长效防护的大背景下, 环保型环氧涂料的耐蚀性能还有待提高, 而其劣化行为与机制的研究也对涂料开发和性能改善具有重要意义。

有机涂层的失效通常是一个漫长的过程, 电化学阻抗(EIS)作为一种非破坏性的技术, 成为研究涂层劣化与行为的强大工具。采用等效电路模型对阻抗谱进行解析可以得到重要的涂层性能参数^[4]。除此之外, 开路电位与附着力测试、电镜、红外以及热重等表征手段也常用于研究涂层的失效过程与机理。段体岗等^[5]测试了铝合金基环氧型防腐涂层在模拟深海环境下的电化学阻抗谱, 通过分析涂层电容与涂层阻抗研究了涂层的吸水性与防护性能。Zhou等^[6]研究了改性氧化石墨烯/水性环氧复合涂层在盐雾试验中的阻抗谱, 通过涂层电阻和涂层电容结合电镜和红外的结果, 分析讨论了氧化石墨烯对水性环氧涂层屏蔽性能的改善作用。刘敏等^[7]采用电化学阻抗结合光泽度、色差、附着力测试及红外光谱等, 研究了水性环氧涂层在不同环境循环试验中的老化机理和失效过程。赵洪涛等^[8]采用称重法研究了无溶剂环氧涂层的吸水性, 结合阻抗谱技术和开路电位法研究了模拟流动海水条件下涂层的失效行为。Pan等^[9]利用阻抗技术结合电镜观察与玻璃化转变温度和硬度测试等研究了添加含氟超支化聚醚的无溶剂环氧涂层在盐雾环境中的腐蚀过程, 通过阻抗解析参数的变化分析得出, 超支化聚醚可提高无溶剂环氧涂层的耐蚀性和韧性。

在涂层失效的过程中, 不同参数可从不同角度反映涂层的性能变化, 参数的变化规律与变化程度也不尽相同。由于不同参数是从不同角度反映了涂层性能, 因此必然存在一定的相关性。上述研究工作, 多数是研究水性和无溶剂环氧涂层的失效过程、电化学

特征以及提高涂层的性能, 关于不同性能参数的相互关系研究得很少, 尤其是在环保型环氧涂层方面未见报道。将涂层性能参数的相关性研究清楚, 有助于将多个参数整合起来分析涂层的劣化过程, 从而更加客观和准确地评估涂层失效过程及其特征。

本工作主要采用电化学阻抗和开路电位测试等方法, 结合附着力测试、扫描电子显微镜(SEM/EDS), 研究Q235碳钢基水性环氧涂层和无溶剂环氧涂层在盐雾环境中的劣化过程和电化学参数的变化, 分析主要性能参数与涂层保护性能之间的变化关系。在此基础上, 采用相关性数学分析方法, 探讨了性能参数之间的相关性。

1 试验

1.1 材料及试样制备

金属基材为Q235碳钢, 试板尺寸为 $150 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。使用喷砂打磨(Sa 2.5)去除基材表面的油脂和污垢等附着物, 然后用乙醇和丙酮清洁表面, 放置空气中干燥备用。涂料选用Penguard Express WF水性快干环氧厚浆漆和环保型无溶剂通用环氧底漆, 均为佐敦涂料(张家港)有限公司生产。水性快干环氧厚浆漆为一种双组分环氧树脂涂料, 其中A组分由新型环氧树脂和丙基三甲基硅烷组成, B组分主要为3-氨基丙基二乙胺固化剂, 2种组分的混合比例(质量比)为2.5:1。无溶剂通用环氧底漆为一种双组分聚胺固化环氧底漆, A组分与B组分的体积比为2.5:1, 稀释剂为佐敦17号稀释剂。采用喷涂方法在碳钢基材表面分别制备2种环氧涂层, 放置室温条件下固化15 d, 使其充分干燥。采用TT230厚度测试仪(Time Instruments Co. Ltd., China)测试涂层干膜厚度, 控制在 $(80 \pm 10) \mu\text{m}$ 。

1.2 试验环境

采用中性盐雾试验对涂层试样进行加速腐蚀试验, 依据ISO 7253进行。试样在盐雾试验箱中以 45° 倾斜放置, 喷雾为5%(质量分数)的NaCl, 温度维持在 $35 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 测试方法

1.3.1 电化学测试

电化学测试包括电化学阻抗测试与开路电位测试。阻抗测试采用 PARSTAT 2273 电化学测试系统, 正弦信号幅值为 10 mV, 测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz。选用传统的三电极系统, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为金属/涂层试样, 测试溶液为 3.5% NaCl 溶液, 测试面积为 20 cm^2 。采用 Zsimpwin 软件对阻抗数据进行拟合分析, 试样数量为 10 个。利用万用表定期对碳钢/环氧涂层试样进行开路电位监测, 参比电极为饱和甘汞电极。试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡一段时间, 待电位稳定后进行测试。

1.3.2 附着力测试

对涂层与基体的附着力进行测试。在样品表面涂抹连结胶(瑞士 Ergo1690 双组份结构胶), 将葫芦状的拉拔小柱子与涂层表面进行粘结, 待粘结牢固后。采用附着力测试仪器(PosiTest AT-M, 由美国 DeFelsko 公司生产)对柱子进行拉拔, 拉拔速率为 0.2 MPa/s 。依据标准 GB/T 5210—2006 对试样表面的 6 个点进行测试, 然后取平均值。

1.3.3 扫描电镜和能谱分析

采用 JSM-7610F PLLS 场发射扫描电镜对涂层表面和基体表面进行形貌观察和能谱分析。对于需要观察涂层表面的试样, 用乙醇与去离子水对涂层表面清洗并干燥。需要观察基体表面的试样, 首先将试样放

置多效脱漆剂中 24 h, 然后去除表面涂层, 再用乙醇对基体表面进行清洁, 用电镜观察前表面均需要进行喷金处理。

2 结果讨论与分析

2.1 电化学阻抗谱及开路电位 (水性环氧涂层)

水性快干环氧涂层试样在盐雾试验 60 d 过程中的阻抗谱变化如图 1 所示。试验 1 d 后, 试样的低频阻抗值 ($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$) 保持在 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上, 相位角接近 90° , 说明涂层具有很好的屏蔽性能。随着试验的进行, 涂层屏蔽性能不断降低。16 d 后, 低频区域开始出现第 2 个时间常数, 表明涂层下金属基体表面发生腐蚀反应。44 d 后, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 显著降至 $1.1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 此时涂层表面出现许多小锈点与鼓泡。之后鼓泡继续增多, 直到 60 d 停止试验。

为了进一步分析涂层劣化的电化学行为, 采用等效电路模型对阻抗数据进行拟合与分析^[4], 如图 2 所示。试验初期 (0~15 d), 采用模型 A 进行拟合; 试验中期 (16~33 d), 电解质到达基体, 引起基体/涂层界面处发生电化学反应, 采用模型 B 进行拟合; 试验后期 (34~60 d), 金属表面腐蚀产物使介质传质受阻, Nyquist 中出现扩散尾, 采用模型 C 拟合。 Q_c 与 R_c 分别代表涂层电容与涂层电阻, Q_{dl} 与 R_{ct} 分别代表双电层电容与转移电荷电阻, Z_w 为 Warburg 阻抗。

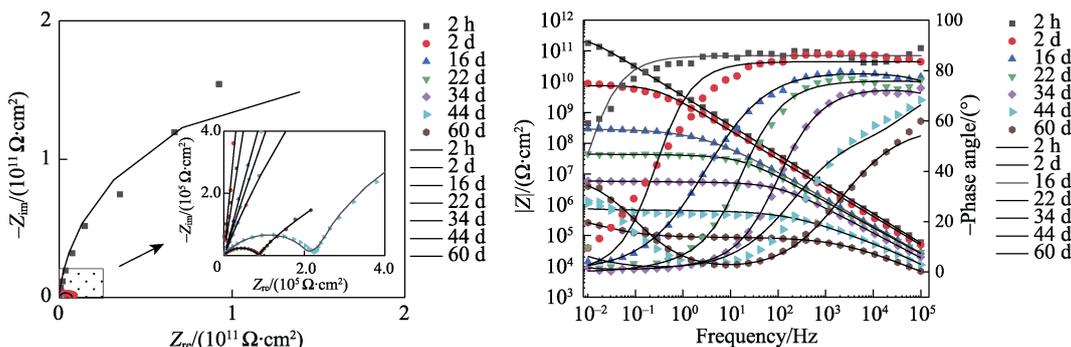


图 1 水性环氧涂层试样在盐雾试验 60 d 的 EIS 谱图
Fig.1 EIS spectra of waterborne epoxy coating sample in salt spray test for 60 d

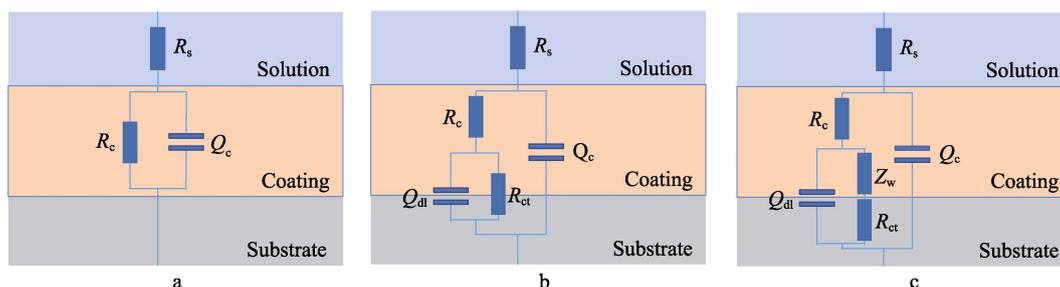


图 2 阻抗数据拟合时所用到的等效电路模型
Fig.2 Equivalent circuit models used for impedance data fitting

涂层电容 Q_c 与涂层电阻 R_c 随盐雾时间的变化如图 3a 所示。可以看出, 涂层吸水后电容先是快速上升、然后上升速度略微变缓。电阻的变化则相反, 这与涂层吸水而发生溶胀, 引起涂层中的孔洞缺陷增加有关。通常文献中报道^[9-10], 溶剂型环氧涂层在劣化过程中, 开始阶段涂层迅速吸水, 之后很快达到吸水饱和。而图 3a 中涂层电容 Q_c 的变化反映出水性环氧

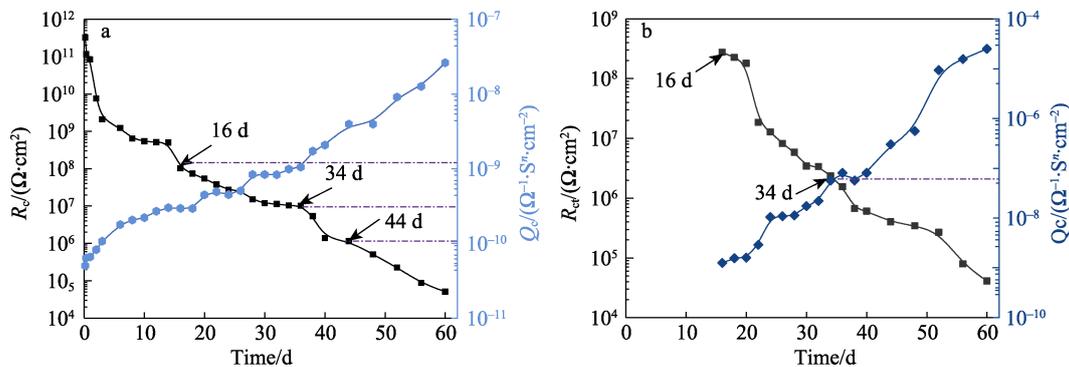


图 3 水性环氧涂层试样在盐雾试验中阻抗解析参数随时间的变化

Fig.3 Variation of impedance fitting parameters with time in salt spray for waterborne epoxy coating sample

除了阻抗数据中, 低频阻抗模值 ($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$) 常用来评价有机涂层的屏蔽性能。通常认为, 金属/涂层体系的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 大于 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 涂层对基体的保护性能很好, 而当 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 接近 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 时, 涂层对基体的保护性能很差^[13-14]。开路电位 (OCP) 可以提供涂层是否完整的信息, 当涂层中的缺陷增多, OCP 向负方向移动^[12,15-16]。水性环氧涂层试样的 OCP 测试结果如图 4 所示。可以看出, OCP 在 26 d 以内无明显变化 (维持在 -0.08 V (vs. SCE) 左右), 之后略有下降, 然后快速下降, 最后又趋于稳定。为了探寻 OCP 与 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 的变化, 图 4 同时示出 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 的变化曲线。比较二者的变化可以看出, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 从初始值下降至 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的阶段 (0~20 d), OCP 基本没有变化。图 3a 中反映出, 虽然此阶段介质向涂层内部快速渗透, 但是涂层电阻 R_c 仍然很高 ($>1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 涂层电容 Q_c 仍然较低 ($<1 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}$), 即涂层对基体仍具有较好的屏蔽作用。之后在 20~34 d, OCP 略微下降至 -0.140 V 左右, 阻抗解析结果显示, 此阶段基体表面发生电化学反应 (出现与基体发生电化学反应相关的 Q_{dl} 与 R_{ct} 这 2 个时间常数)。试验 34 d 之后, OCP 快速下降, 同时 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 值降至 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。虽然此时涂层表面仍无明显变化, 但阻抗解析显示已出现 Z_w 参数, 说明基体表面腐蚀产物累积较多, 使金属/涂层界面的电化学反应过程具有扩散控制特点。44 d 左右时, OCP 的变化趋于平稳, 接近 -0.45 V , 此时 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 降至 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 所有平行试样的表面均出现小锈点。因此, OCP 与 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 的变化具有很好的相关性, OCP 的变化也可评价涂层保护性能和涂效程度。当 OCP 开始快速下降时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 降至 $1 \times$

涂层在试验过程中没有很明显的吸水饱和阶段。图 3b 为 Q_{dl} 与 R_{ct} 的变化, 二者在盐雾试验 16 d 开始出现, 表明基体/涂层界面处开始发生电化学反应。随着反应的进行, 表面电化学活性区域增多, Q_{dl} 逐渐上升, R_{ct} 逐渐下降。 Z_w 在 34 d 左右出现, 它是金属/涂层界面发生扩散控制的电化学反应过程的结果, 对应腐蚀产物通过涂层孔隙的扩散^[11-12]。

$10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明涂层保护性能较差^[13-14]; 当 OCP 值稳定在 -0.45 V 左右时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 降至 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 涂层表面出现小锈点, 可以说失去对钢基体的保护作用。

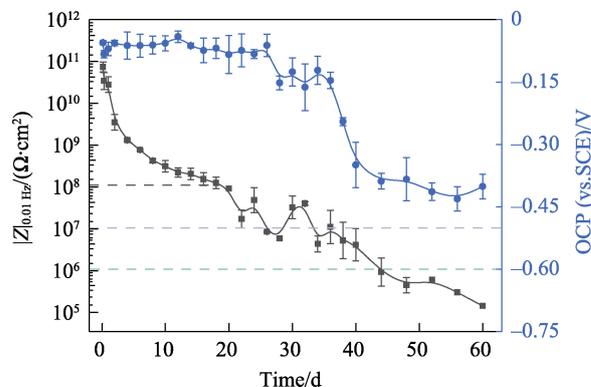


图 4 水性环氧涂层试样的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 和 OCP 的变化
Fig.4 Variation of $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ and OCP for waterborne epoxy coating sample

2.2 电镜观察与成分

盐雾试验 34、44 d 后, 试样的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 分别为 1.6×10^7 、 $3.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此时对水性环氧涂层及涂层下的基体表面进行电镜观察和成份分析, 结果如图 5 所示。盐雾试验 34 d 时, 涂层表面未观察到明显的缺陷 (见图 5a), 但是涂层下基体表面已经发生腐蚀 (见图 5b)。盐雾试验 44 d 时, 涂层表面出现微小孔洞 (见图 5c), 基体表面的腐蚀程度加剧 (见图 5d)。基体表面不同区域的 EDS 结果见表 1。相对 Area 1 而言, Area 2 的 Fe 含量减少, O 含量增加, 表明 Area

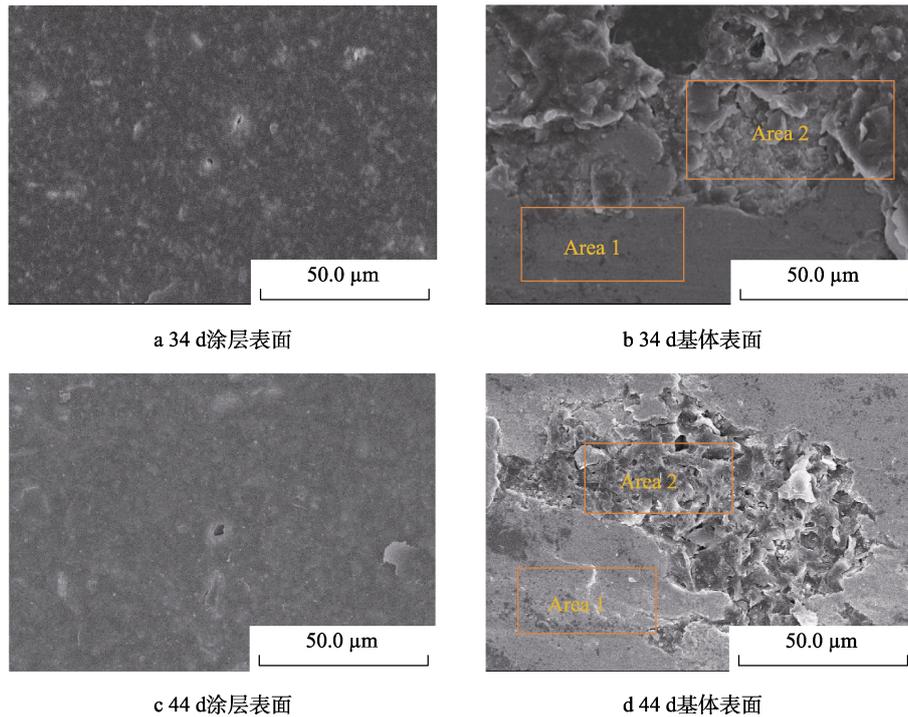


图 5 水性涂层试样在盐雾试验不同时间的 SEM 照片
Fig.5 SEM images of the coating sample after different time in salt spray test: a) 34 d coating surface; b) 34 d substrate surface; c) 44 d coating surface; d) 44 d substrate surface

表 1 盐雾试验不同时间后水性环氧涂层下碳钢基体表面的 EDS 成分分析结果 (质量分数, %)

Tab.1 EDS composition of carbon steel substrate surface under waterborne epoxy coating after different time in salt spray test (mass fraction, %)

Time/d	Location	C	O	Fe	Cl
34	Area 1	15.02	6.06	78.92	/
	Area 2	13.24	32.48	49.66	2.75
44	Area 1	6.35	11.45	82.14	0.05
	Area 2	65.76	24.94	9.34	0.03

2 处有腐蚀产物生成。根据文献[17-18]可知, 其主要为铁的氧化物。SEM 结果证实了钢基/水性环氧涂层在 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 降至 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 附近时, 基体表面已有腐蚀产物, 这与阻抗解析结果 (Z_w 的出现) 相一致。

2.3 附着力

附着力是影响涂层长期使用的关键因素^[19]。腐蚀介质到达涂层/金属界面, 会破坏涂层与金属之间的静电相互作用, 从而减弱金属与涂层之间的附着力^[20]。为了研究附着力与低频阻抗 ($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$) 的变化关系, 在试验过程中, 当 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 降低 1 个数量级时, 进行附着力测试, 记录附着力值和水性环氧涂层的剥离状态。从图 6 的结果可以看出, 附着力初始值为 8.5 MPa, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 初始值为 $4.7 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。盐雾试验过程中, 随着 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 下降, 附着力也逐渐降低, 34 d 时附着力为 6.03 MPa, 与初始值相比, 衰减 29.1%。此时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 为 $1.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明涂层屏

蔽性能较弱。试验 44 d 时, 附着力降至 4.82 MPa, 衰减幅度为 43.3%。此时涂层剥离后基体裸露面积占整个拉拔面积的 15.6%, 前面的阻抗解析结果也显示此时 Z_w 开始出现, 说明基体表面腐蚀活性面积增大。48 d 时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 接近 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 附着力降至 3.76 MPa, 衰减幅度为 55.8%, 涂层剥离后基体的裸露面积达到 91.7%。总体上, 涂层劣化过程中, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 与涂层附着力的变化具有较好的相关性, 当附着力衰减幅度为 30%左右时, 水性环氧涂层对基体的保护性能较差, 当附着力衰减幅度为 50%左右时, 涂层基本失去保护作用。

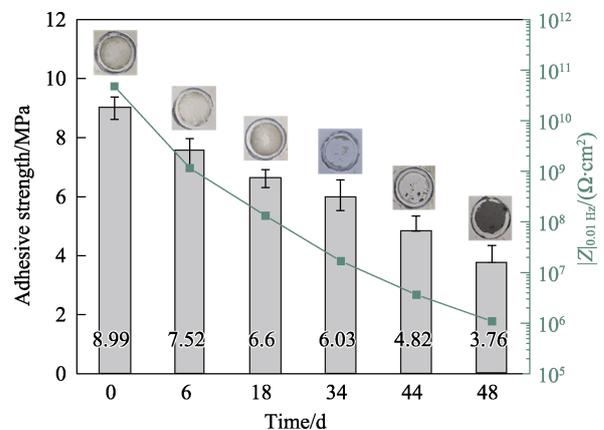


图 6 碳钢/水性环氧涂层的附着力随盐雾试验时间的变化

Fig.6 Variation of adhesion for carbon steel/waterborne epoxy coating with time in salt spray test

2.4 特征频率与低频阻抗的关系

由于阻抗解析需要经验和比较费时,在现场应用时受到限制,有研究者提出根据 EIS 某些特征值对涂层性能进行快速评估的方法,比如特征频率法 f_b 。 f_b 是指相位角降至 45° 时的频率,该方法可用于确定涂层的电化学活性面积(涂层缺陷面积),从而间接反映涂层的劣化程度^[21-22]。由于 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 是评价有机涂层屏蔽性能的主要电化学参数,因此需要研究 f_b 与 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 的变化关系。图 7a 为碳钢/水性环氧涂层的 f_b 与 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 随盐雾试验时间的变化,可以看出,随着时间的延长, f_b 向更高频率移动,表明涂层缺陷面积逐渐增多,屏蔽性能减弱。 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 为先快速下降、然后逐渐下降。二者的变化具有一定的负相关性。将 f_b 与 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 进行线性拟合,获得了很好的线性关系 ($\log|Z|_{0.01\text{ Hz}} = -17.4f_b + 16.7$),如图 7b 所示。Feng 等^[14] 研究指出,当 $f_b > 10^2\text{ Hz}$ 时,涂层下已发生可见的腐蚀;当 f_b 低于 10 Hz 时,涂层的完整性较好(电化学活性面积比率在 0.01% 左右)。从图 7b 中可以直观地看出,当 f_b 为 10 Hz 时, $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 约为 $1.0 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$;而当 f_b 为 10^2 Hz 时, $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 在 $1.0 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右。结合前面的开路电位结果(见图 4)、等效电路解析结果(见图 3)以及附着力测试结果(见图 6),可以

看出,当 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 为 $1.0 \times 10^8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右时,试验时间在 $16 \sim 20\text{ d}$,试样的 OCP 基本没有变化,维持在 -0.08 V 左右。此阶段开始出现第 2 对时间常数 (R_{ct} 与 Q_{dl}),此时涂层附着力仍相对较高 (6.61 MPa),相对初始值衰减了 20% 左右。当 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 为 $1.0 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右时,试验时间在 $30 \sim 35\text{ d}$,OCP 开始快速下降,表明涂层下方发生了很大的变化。此阶段开始出现 Warburg 阻抗,说明基体表面积累较多的腐蚀产物(这在电镜结果也得到证实)。上述结果显示,可以用 f_b 值到达 10^2 Hz 时的时间作为水性环氧涂层性能较差的辅助判据,这与文献[14]中的结果相一致。

2.5 电化学阻抗谱及开路电位(无溶剂环氧涂层)

碳钢/无溶剂环氧涂层试样在盐雾试验 55 d 过程中的阻抗谱变化如图 8 所示。试验 1 d 后试样的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 保持在 $10^9\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,涂层具有很好的屏蔽作用。 4 d 后,低频区域开始出现第 2 个时间常数,表明基体表面开始发生电化学反应,但是涂层表面状态良好。 42 d 后, $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 显著降至 $1.7 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层表面出现小锈点,之后涂层表面锈点继续扩展,涂层进一步劣化。

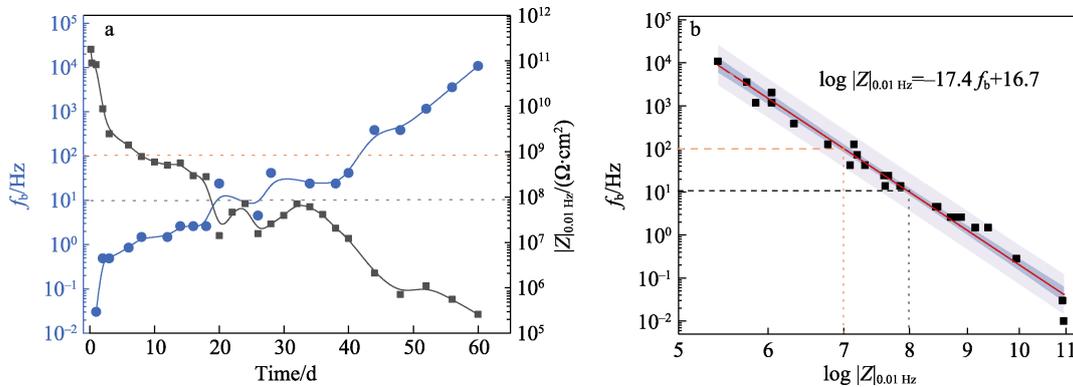


图 7 碳钢/水性环氧涂层的 f_b 与 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 的变化
Fig.7 Variation of f_b and $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ for carbon steel/waterborne epoxy coating

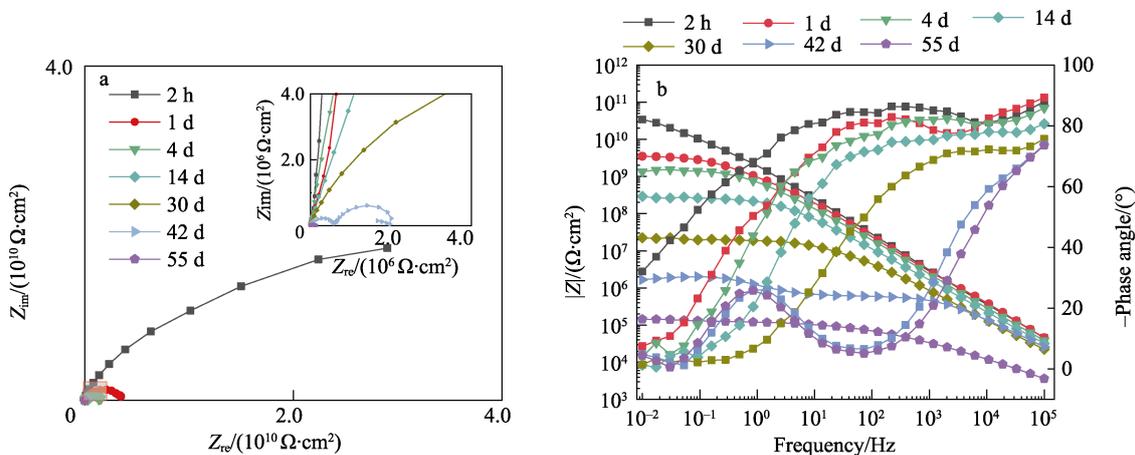


图 8 无溶剂环氧涂层试样在盐雾试验 55 d 的 EIS 谱图
Fig.8 EIS spectra of solvent-free epoxy coating sample in salt spray test for 55 d

无溶剂环氧涂层在盐雾 55 d 内的 OCP 与 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 的变化如图 9 所示。比较二者的变化可以看出, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 从初始值下降至 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的阶段, OCP 基本没有变化。之后在 6 d, OCP 开始略微下降至 -0.150 V 左右, 可能与此阶段基体表面发生电化学反应有关。试验 34 d 之后, OCP 快速下降, 同时 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 降至 $6.7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这也反映伴随着 Z_w 参数的出现, 涂层的性能劣化程度增大。53 d 左右, OCP 的变化趋于平稳, 接近 -0.45 V , 此时 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 降至 $4.7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 所有平行样的涂层表面小锈点数量增多。

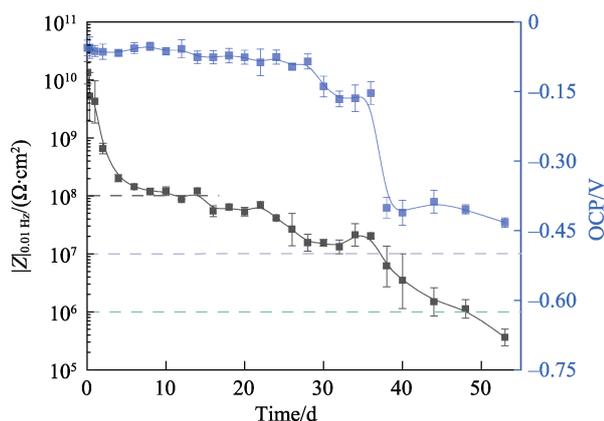
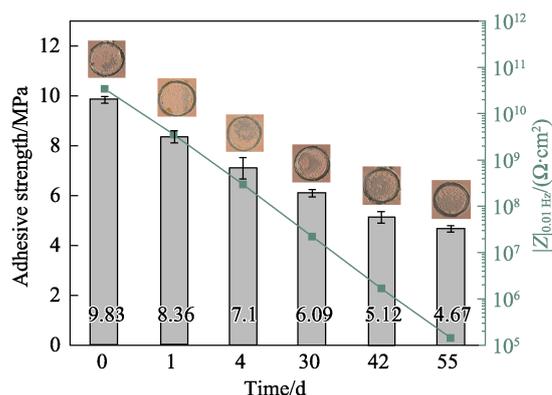


图 9 无溶剂环氧涂层试样的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 和 OCP 的变化
Fig.9 Variation of $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ and OCP for solvent-free epoxy coating sample

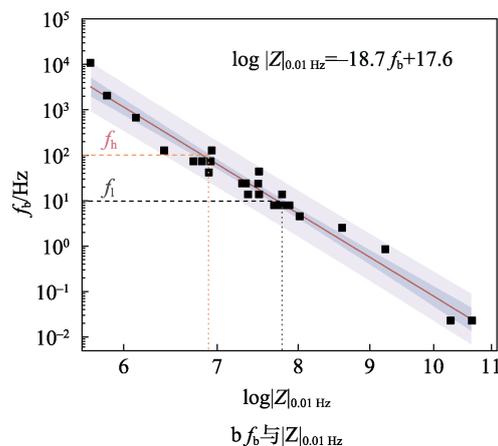
2.6 附着力及特征频率与低频阻抗

无溶剂环氧涂层在盐雾环境下各时间节点下 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 与附着力的变化情况如图 10a 所示, 并展示了附着力测试后的涂层形貌。4 d 时, 附着力为 7.1 MPa, 与初始值 (9.83 MPa) 相比, 衰减 27.7%, 此时 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 为 $2.9 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明涂层屏蔽性能较弱。试验 30 d 时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 为 $2.2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 同时附着力降至 6.09 MPa, 与初始值相比衰减 38.1%。此时涂层剥离后基体露出的面积占整个涂层面积的比率为 36.4%。42 d 时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 接近 $1.7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 附着力降至 5.12 MPa, 衰减率为 47.9%, 涂层剥离后基体的裸露面积达到 89.5%。

无溶剂环氧涂层的 f_b 与 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 随盐雾试验时间的变化如图 10b 所示。将 f_b 与 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 进行线性拟合, 获得了很好的线性关系 ($\log |Z|_{0.01 \text{ Hz}} = -18.7 f_b + 17.6$)。从图 10b 中可以直观地看出, 当 f_b 为 10 Hz 时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 约为 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 此后 OCP 开始略微下降; 当 f_b 为 10^2 Hz 时, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 在 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 此后 OCP 明显下降 (见图 9), 附着力衰减率明显增大, 涂层的屏蔽性能较差。这与前面水性环氧涂层的结果相似, 当涂层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 在 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右时, Z_w 出现。此时 f_b 基本到达 10^2 Hz , 基体表面腐蚀活性面积增大, 附着力衰减至接近初始值 40% 以上。



a 附着力与时间



b f_b 与 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$

图 10 碳钢/无溶剂环氧涂层的附着力与时间及 f_b 与 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 的变化

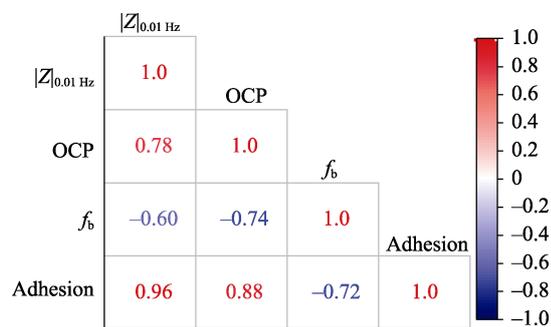
Fig.10 Adhesion of carbon steel/solvent-free epoxy coating with time and variation of f_b with $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$: a) adhesion and time; b) f_b and $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$

2.7 几种涂层性能参数的相关性分析

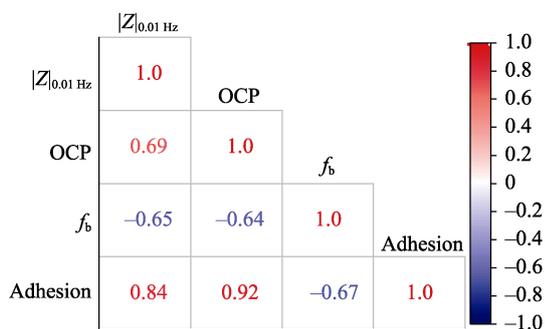
皮尔逊相关系数 (r) 法是一种用于分析 2 个变量之间线性关系的数学方法, 近年来在腐蚀领域和涂层研究领域得到应用^[23-24]。 r 值通常在 $-1 \sim 1$, 正值表示正线性相关, 负值表示负线性相关。其值越接近 -1 或 1 , 说明相关性越强。计算公式如式 (1) 所示。其中, x_i 和 y_i 为 2 个变量, \bar{x} 和 \bar{y} 为这 2 个变量的平均值, n 为样品数量。利用皮尔逊相关系数法对金属/涂层试样的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 、OCP、附着力 (Adhesion) 以及 f_b 参数之间进行相关性分析, 可分别得到水性环氧涂层与无溶剂环氧涂层各参数之间的相关系数 r , 如图 11 所示。以水性环氧涂层为例分析, 上述 4 个参数之间均具有较强的相关性, 相关性系数在 $0.6 \sim 0.96$ 。就 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 而言, 其与附着力的相关性最强 ($r=0.96$), 与 OCP 的相关性次之 ($r=0.78$), 与特征频率 f_b 为负相关 ($r=-0.60$)。OCP 与附着力之间也具有很强的正相关性 ($r=0.88$), 与 f_b 之间具有较强的负相关性 ($r=-0.74$)。 f_b 与附着力也具有较强的负相关性 ($r=-0.72$)。无溶剂环氧涂层试样各参数的相关性也有着相同的规律和相近的数值结果。 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 和 OCP

的测试均为非破坏性测试方法,并且数值容易获得, f_b 需要通过测试一定频率的阻抗谱图然后获得其数值,附着力(Adhesion)测试为破坏性测试方法,但是目前在实验室研究与工程应用中都被研究者所认可,能够直接反映涂层的失效程度。这4种涂层性能参数均可以作为评价水性环氧和溶剂型环氧涂层保护性能的重要参数,其中 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 与涂层附着力的相关性最高,在涂层保护性能评价研究中,可以重点结合这二者的数据结果。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1)$$



a 水性环氧涂层试样



b 无溶剂环氧涂层试样

图 11 主要性能参数之间的相关系数

Fig.11 Correlation coefficients between performance parameters: a) waterborne epoxy coating sample; b) solvent-free epoxy coating sample

3 结论

采用电化学阻抗、开路电位、附着力测试以及扫描电镜等方法研究了 Q235 碳钢基水性快干环氧涂层与无溶剂环氧在盐雾环境的劣化过程,主要性能参数的变化以及与涂层保护性能之间的关系,借助皮尔逊相关性数学方法分析了各参数之间的相关性,并探讨了涂层的失效判据。得出如下主要结论:

1) 水性快干环氧涂层和无溶剂环氧涂层在盐雾环境中,当低频阻抗下降至 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 附近,表面出现微小锈点。与溶剂型环氧涂层不同,水性环氧涂层的吸水过程不存在明显的饱和平台。

2) 当 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 高于 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右时,2种涂层的 OCP 无明显变化(维持 -0.08 V 左右), f_b 低于 10 Hz ,附着力衰减率在 20% 以内。当 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 降至 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 附近时,电镜下基体表面可观察到腐蚀产物,此时 OCP 快速下降, f_b 达到 10^2 Hz ,涂层保护性能较差。当 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 降至 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右时,OCP 稳定在 -0.45 V 附近,附着力衰减率接近 45%,涂层出现锈点。

3) 试样的低频阻抗 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 、开路电位 OCP、附着力和特征频率 f_b 都与涂层的保护性能具有较好的相关性,均可以作为评价涂层保护性能的重要参数,4个参数之间均具有较强的相关性(皮尔逊相关系数均大于 0.60)。

参考文献:

- [1] 杨康, 杨留洋, 范海明. 壳聚糖改性石墨相氮化碳/环氧树脂复合涂层的制备及防腐性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(12): 102-113.
YANG K, YANG L Y, FAN H M. Preparation and Corrosion Resistance of Modified Graphite-Phase Carbon Nitride/Chitosan Epoxy Resin Composite Coating[J]. Surface Technology, 2024, 53(12): 102-113.
- [2] ZHANG J J, ZHU Q J, WANG Z Y, et al. Flake-Like ZnAl Alloy Powder Modified Waterborne Epoxy Coatings with Enhanced Corrosion Resistance[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 175: 107367.
- [3] PEI L C, LIN D, YUAN S C, et al. A Multifunctional and Long-Term Waterborne Anti-Corrosion Coating with Excellent 'Hexagonal Warrior' Properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141158.
- [4] 王玲, 陆忠海, 刘杰, 等. 环氧涂层在不同温度海水中的失效行为研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(4): 113-118.
WANG L, LU Z H, LIU J, et al. Failure Behavior of Epoxy Coatings in Seawater at Different Temperatures[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(4): 113-118.
- [5] 段体岗, 刘腾腾, 马力, 等. 环氧型防腐涂层在深海环境的电化学行为分析[J]. 装备环境工程, 2023, 20(2): 82-88.
DUAN T G, LIU T T, MA L, et al. Electrochemical Behaviour of Epoxy Anticorrosive Coatings in Deep-Sea Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(2): 82-88.
- [6] ZHOU L S, ZHANG P B, SHEN L M, et al. Modified Graphene Oxide/Waterborne Epoxy Composite Coating with Enhanced Corrosion Resistance[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107100.
- [7] 刘敏, 张海兵, 林冰, 等. 实验室加速环境下水性快干环氧厚浆底漆老化机理及失效过程[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 305-317.
LIU M, ZHANG H B, LIN B, et al. Study on Aging

- Mechanism and Failure Process of Waterborne Epoxy Primer under Accelerated Environment in Laboratory[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(11): 305-317.
- [8] 赵洪涛, 陆卫中, 李京, 等. 无溶剂环氧防腐涂层在模拟海水冲刷条件下的电化学行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(4): 295-305.
ZHAO H T, LU W Z, LI J, et al. Electrochemical Behavior of Solvent-free Epoxy Coating during Erosion in Simulated Flowing Sea Water[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2016, 36(4): 295-305.
- [9] FAN C F, SHI J M, DILGER K. Water Uptake and Interfacial Delamination of an Epoxy-Coated Galvanized Steel: An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 137: 105333.
- [10] MISZCZYK A, DAROWICKI K. Water Uptake in Protective Organic Coatings and Its Reflection in Measured Coating Impedance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 124: 296-302.
- [11] ZHANG D W, QIAN H C, WANG L T, et al. Comparison of Barrier Properties for a Superhydrophobic Epoxy Coating under Different Simulated Corrosion Environments[J]. *Corrosion Science*, 2016, 103: 230-241.
- [12] HUSSAIN A K, SEETHARAMAIAH N, PICHUMANI M, et al. Research Progress in Organic Zinc Rich Primer Coatings for Cathodic Protection of Metals—A Comprehensive Review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153: 106040.
- [13] XING C, WANG W, QU S, et al. Degradation of Zinc-Rich Epoxy Coating in 3.5% NaCl Solution and Evolution of Its EIS Parameters[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2021, 18(3): 843-860.
- [14] FENG Z C, FRANKEL G S. Evaluation of Coated Al Alloy Using the Breakpoint Frequency Method[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 187: 605-615.
- [15] LI C C, XIA Z B, YAN H, et al. Benzotriazole Functionalized Polydimethylsiloxane for Reinforcement Water-Repellency and Corrosion Resistance of Bio-Based Waterborne Epoxy Coatings in Salt Environment[J]. *Corrosion Science*, 2022, 199: 110150.
- [16] ZHENG H, LIANG J Z, QIN Z B, et al. Identifying Defect Size in Organic Coatings by Electrochemical Noise, Galvanostatic Step and Potentiostatic Step Techniques[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 856: 113596.
- [17] 闫圣刚, 周宇, 许豪, 等. 基于 Ce-MOF@MXene 复合材料涂层的防腐性能研究[J]. *材料科学与工艺*, 2024, 32(6): 76-86.
YAN S G, ZHOU Y, XU H, et al. Study on Anticorrosive Properties of Composite Coatings Based on Ce-MOF@Mxene[J]. *Materials Science and Technology*, 2024, 32(6): 76-86.
- [18] ZHOU M, ZHAO C C, LIU P L, et al. Adsorption Behavior of Ti₃C₂T_x with H-BN Nanosheet and Their Application in Waterborne Epoxy Anti-Corrosion Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 586: 152778.
- [19] 曹京宜, 李敬, 殷文昌, 等. 组胺改性环氧树脂及其对有机涂层性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2024, 44(1): 151-158.
CAO J Y, LI J, YIN W C, et al. Histamine-Modified Epoxy Resin and Its Effect on Properties of Organic Coatings[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2024, 44(1): 151-158.
- [20] SONG D D, WAN H X, TU X H, et al. A Better Understanding of Failure Process of Waterborne Coating/Metal Interface Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105558.
- [21] AMIRUDIN A, THIENY D. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-Coated Metals[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1995, 26(1): 1-28.
- [22] YUAN X, YUE Z F, LIU Z Q, et al. Comparison of the Failure Mechanisms of Silicone-Epoxy Hybrid Coatings on Type A3 Mild Steel and 2024 Al-Alloy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 101-113.
- [23] FU T, TANG X B, CAI Z K, et al. Correlation Research of Phase Angle Variation and Coating Performance by Means of Pearson's Correlation Coefficient[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139: 105459.
- [24] MONTAZERI S, RANJBAR Z, RASTEGAR S, et al. A New Approach to Estimates the Adhesion Durability of an Epoxy Coating through Wet and Dry Cycles Using Creep-Recovery Modeling[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106442.