

有机涂层在模拟深海环境中的电化学行为研究

王成¹, 吴航¹, 杨怀玉¹, 王福会¹, 刘斌², 方志刚², 王虹斌²

1. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016;
2. 海军装备研究院 舰船所, 北京 100073

摘要:采用压力釜模拟深海环境、结合电化学交流阻抗技术研究了 Intershield 300 ENA301 有机涂层在 3.5% NaCl 水溶液中的电化学行为。结果表明, 相同厚度的有机涂层在 3MPa 压力条件下的阻抗和电化学反应阻抗较常压下小一个数量级以上, 而涂层电容却大很多。涂层特征频率表明, 在 3MPa 压力条件下的特征频率较常压下的高很多, 表明涂层在压力作用下缺陷率高于常压条件, 压力加速了有机涂层的失效。

关键词:深海腐蚀; 电化学; 交流阻抗; 有机涂料

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2009)04-0351-03

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ORGANIC COATINGS IN SIMULATED DEEP OCEAN ENVIRONMENT

WANG Cheng¹, WU Hang¹, YANG Huai-yu¹, WANG Fu-hui¹, LIU Bin², FANG Zhi-gang², WANG Hong-bin²

1. State Key Lab. for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;
2. Institute of Naval Vessels, Naval Arming Academy, Beijing 100073

Abstract: The electrochemical behavior of an Intershield 300 ENA301 coating on steel 907A in 3.5% NaCl solution was studied in a simulated deep ocean environment with a high-pressure autoclave. The results indicated that the impedance resistance and electrochemical reaction resistance of the coating under 3 MPa was tenfold smaller than that under ordinary atmosphere. The capacitance of the coating under 3MPa was higher than that under ordinary atmosphere. The characteristic frequency f_h of the coating under 3MPa was greatly higher than that under ordinary atmosphere which indicated that the defect ratio of the coating under 3MPa was much more than that under ordinary atmosphere, and the high-pressure accelerated the failure process of the coating in 3.5% NaCl solution.

Keywords: deep ocean corrosion; electrochemistry; EIS; organic coatings

海水中含有的大量 Cl^- 离子会对金属材料造成严重的腐蚀, 但是, 海水特别是在深海环境中对材料的腐蚀及涂层的防护行为缺少必要的实验数据。研究材料深海腐蚀最直接的方法是实海挂片, 但采用这种方法存在试验装置复杂、费用高、费时、样品容易丢失、装置回收率低等缺点^[1]。因此, 很有必要通过模拟深海环境对材料和涂层进行实验室加速腐蚀试验以弥补实海腐蚀试验的缺点。

目前, 对涂层失效行为的研究仅仅局限于在大气环境中和在常压作用下腐蚀介质中的浸泡, 一般采用盐雾试验、加速老化试验等定性地评价涂层的防腐性能。近年来, 交流阻抗谱法也被广泛地用来评价涂层/金属体系的性能, 得出涂层电容、涂层电阻随浸泡时间延长的关系。但对在一定压力作用下及交变压力下涂层的失效行为尚没有相关的参考文献^[2]。

电化学交流阻抗 (EIS) 具有实时、对涂层几乎无破坏、快速等优点^[3], 自 20 世纪 80 年代以来在涂层防护及失效机理研究方面得到广泛应用^[4,5]。本文采用高压釜模拟深海环境, 结合电化学交流阻抗技术研究了一种有机涂料 - Intershield 300 ENA301 涂层的电化学行为。

1 实验方法

试验材料为 907A 钢板, 其成份为 (mass%): 0.82 Mn, 0.60 Ni, 0.75 Cr, 0.85 Si, 0.43 Cu, 0.014 P, C < 0.1, S < 0.01, 余量 Fe。表面经打磨及喷砂处理后, 刷涂 Intershield 300 ENA301 涂料; 该涂料由上海国际油漆有限公司提供, 涂层厚度为 $(150 \pm 10) \mu\text{m}$ 。

电化学交流阻抗 (EIS) 测试分别在常压及 3MPa 压力下进行, 腐蚀介质为一次蒸馏水配制的 3.5% NaCl 水溶液, 采用充氮气的方法施加压力。测试系统由 M273 恒电位仪、5210 锁相放大器、高压釜、及相应的计算机系统构成。采用三电极体系, 高压测试时由高压釜引出三个电极, 带涂层的 907A 钢板为工作电极, 面积为 11.95 cm^2 , 辅助电极为铂网,

收稿日期: 2007-09-24 初稿; 2007-12-13 修改稿

作者简介: 王成 (1971 -), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为耐高温防腐蚀涂层。

Tel: 024 - 23915900 E-mail: wangcheng@imr.ac.cn

铂网面积与涂层面积为 1:1, 参比电极为铂丝. 常压测试采用通常的电解池, 辅助电极为铂片, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极. 用 ZView 2 软件对所得到的 EIS 谱进行解析.

2 结果与讨论

图 1 是涂层在常压条件下的 EIS 谱随浸泡时间的变化. 在开始浸泡的 2 小时时间范围内, 涂层具有一个时间常数, 涂层的电阻很大, 达 $10^{11} \Omega \text{cm}^2$ 数量级, EIS 的相位角保持在 90° 左右, 涂层具有单一电容特性. 随着浸泡时间的延长, 涂层出现了两个时间常数, 涂层的阻抗迅速降低, 表明侵蚀性物质如水等进入到涂层内部. 另外, 当浸泡大约 100 小时后,

涂层的电位基本保持稳定, 约为 -0.6 V (SCE) , 此时的电位与 907A 钢的腐蚀电位相近 (-0.617 V (SCE)).

图 2 是涂层在 3MPa 压力条件下 EIS 谱随浸泡时间的变化. 可以看出, 在浸泡初期涂层就表现为两个时间常数. 与常压条件下的 EIS 比较, 高压条件下涂层的阻抗小一个数量级以上.

图 3 是常压和 3MPa 压力条件下涂层电容和阻抗随浸泡时间的变化. 可见, 涂层电容在浸泡过程中呈现周期性的变化, 从总体上看呈现出增大的趋势. 由于涂层电容的增加主要是由涂层吸水造成的^[6], 对比常压条件下与高压条件下涂层的电容可见, 高压下涂层的电容明显高于常压下的电容, 这主要与水在高压条件下更容易进入到涂层内部有关.

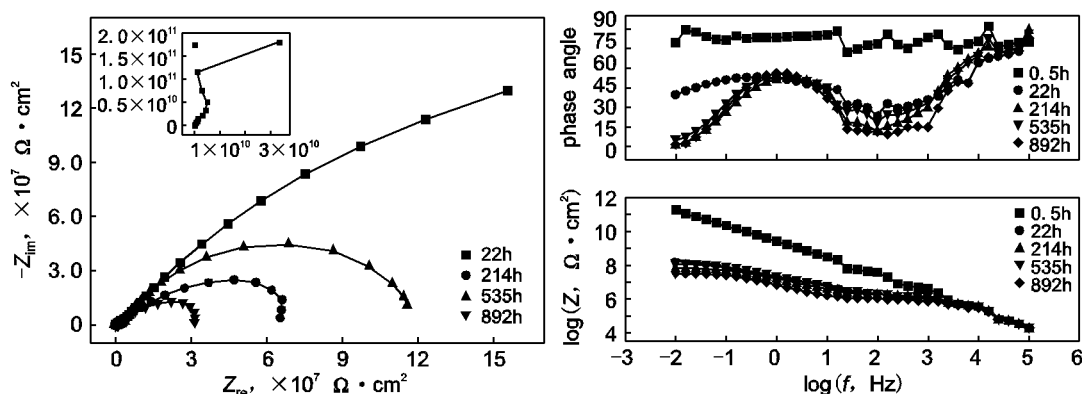


Fig. 1 EIS plots of coating in 3.5% NaCl solution under ordinary atmosphere

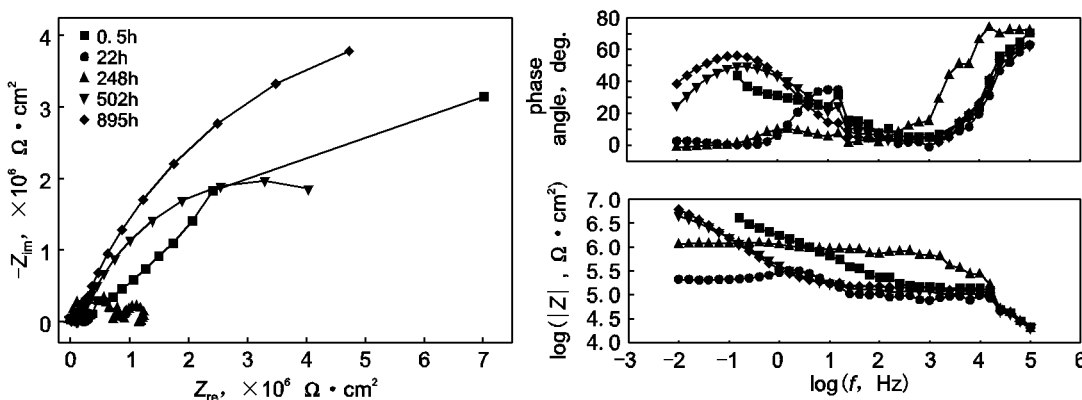


Fig. 2 EIS plots of coating in 3.5% NaCl solution under 3MPa pressure

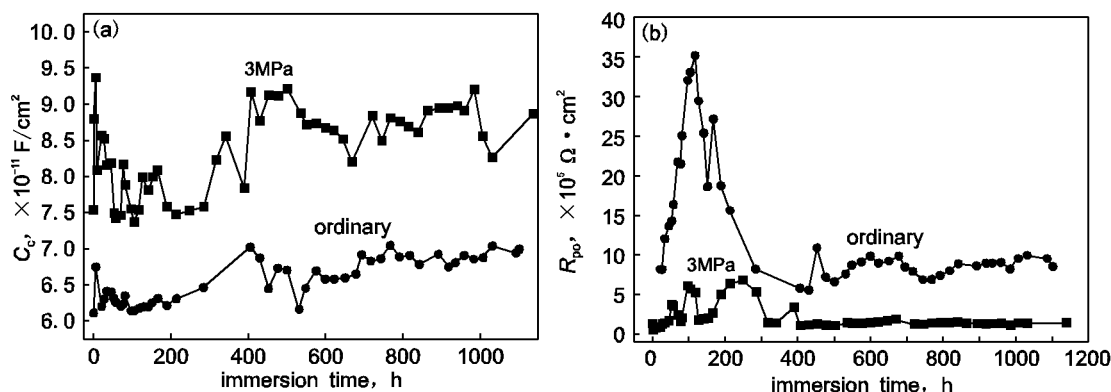


Fig. 3 C_c (a) and R_{po} (b) of coating in 3.5% NaCl solution under ordinary atmosphere and 3 MPa pressures

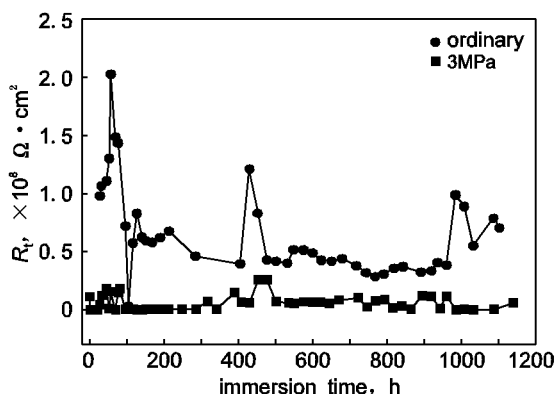


Fig. 4 Relationship between R_e and immersion time

在浸泡初期,在不同压力条件下涂层的电阻有相似的变化规律,都表现为升高,但常压条件下涂层电阻增加得更多,而后又很快降低,最后保持在一个较为稳定的数值($10^6 \Omega \text{cm}^2$ 数量级).常压条件下涂层的电阻比高压条件下涂层的电阻大一个数量级,这与在高压条件下侵蚀性物质如水等更容易进入涂层内部有关.

图4是常压和3 MPa压力条件下电化学反应电阻随浸泡时间的变化.可见,在浸泡初期,常压条件下的电化学反应电阻随着浸泡时间的延长而增大,大约浸泡50小时后电化学反应电阻又迅速降低,而后又有所增大,最后保持在一个相对稳定的数值.而在高压条件下,电化学反应电阻的变化没有常压条件下变化那样剧烈,最后的稳定值比常压条件下的小一个数量级.

图5是常压和3 MPa压力条件下涂层的特征频率 f_h 随浸泡时间的变化.由于涂层孔隙率与特征频率 f_h 成正比,因此可用涂层的 f_h 对涂层的防护性能进行评价^[7].从图5明显看出,在3 MPa压力条件下,涂层的 f_h 比常压条件下涂层的 f_h 高得多,由此判断在高压条件下涂层的缺陷率比常压下的高,这很可能是由于压力增大了水在涂层中的扩散,破坏了有机涂层的完整性造成的,进而加速了涂层的失效.

3 结论

1. 相同厚度的涂层在3 MPa压力条件下涂层阻抗和电

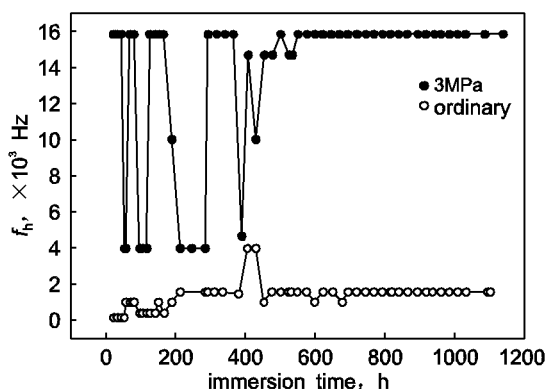


Fig. 5 f_h of coating under ordinary atmosphere and 3MPa pressure

化学反应阻抗较常压下小一个数量级以上,压力条件下涂层电容较常压下大很多,压力加速了侵蚀性介质在涂层中的渗透作用,进而加速了涂层的失效.

2. 采用电化学交流阻抗技术结合深海模拟装置可定性评价涂层的防护性能.

参考文献:

- [1]郭为民,李文军,陈光章.材料深海环境腐蚀试验[J].装备环境工程,2006,3(1):10.
- [2]阎瑞,耿志,吴行,等.潜艇表面涂层失效机理的研究[J].海军工程大学学报,2005,17(5):38.
- [3]罗振华,姚绯,蔡健平,等.有机涂层性能评价技术研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2004,16(5):313.
- [4]Flavio D,Stefano R. An EIS study of ion diffusion through organic coatings[J]. Electrochim. Acta,2006,51(8-9):1736.
- [5]Miszczyka A,Schauerb T. Electrochemical approach to evaluate the interlayer adhesion of organic coatings [J]. Prog. Org. Coat.,2005,52(4):298.
- [6]Liu B,Li Y,Lin HiChao, et al. Effect of PVC on the diffusion behaviour of water through alkyd coatings[J]. Corros. Sci.,2002,44(12):2657.
- [7]曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社,2002.154.