

静水压力下 Q235 钢环氧涂层在 3.5%NaCl 溶液中的失效过程

刘浩宇¹ 梁小峰^{1,2} 邵亚薇¹ 孟国哲¹ 张涛¹ 王福会^{1,3}

(1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院腐蚀与防护实验室 哈尔滨 150001;

2. 浙江南都电源动力股份有限公司 杭州 310013;

3. 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)

摘要: 利用电化学阻抗谱 (EIS) 研究了一种适用于深海环境的重防护环氧涂料在 3.5%NaCl 溶液中常压以及 3.5 MPa 下的破坏机制, 探讨了静水压力对涂层失效过程的影响。结果表明, 静水压力加速了电解质溶液在涂层中的渗透, 对涂层的失效过程有着明显的影响。与常压下相比, 静水压力下涂层电阻更小, 涂层的失效过程更快; 涂层/金属界面的电荷转移电阻更小, 界面处金属腐蚀反应更快, 涂层下金属基体更容易发生腐蚀, 涂层的防护性能变差。

关键词: 涂料 静水压力 电化学阻抗谱 失效过程

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2010) 05-0374-05

1 前言

随着海洋资源的开发规模不断扩大并且向深海发展, 石油钻井平台和深潜器等需要在深海环境下服役的仪器与设备越来越多, 而其结构材料在深海环境中极易发生腐蚀破坏。因此, 材料在深海环境下的腐蚀防护问题必须加以重视。有机涂层是防止金属腐蚀的一种主要防护手段, 研究深海环境中防腐蚀涂层的失效过程具有重要的学术和工程意义。目前, 表层海水腐蚀试验已建立标准试验方法和技术^[1], 对金属材料在表层海水中的腐蚀行为与防护技术也有了较深入的了解^[2]。然而, 关于深海腐蚀试验及防护技术的研究则开展得较少, 防腐蚀涂层在深海环境中的失效规律也鲜有报道^[3]。在众多影响海水腐蚀的环境因素 (如静水压力、盐度、溶解氧、温度等) 中, 海水压力是一个不可忽视的因素。

电化学阻抗谱 (EIS) 由于可原位测量涂层电容、涂层电阻、界面双电层电容及电荷转移电阻等与涂层性能和失效过程有关的电化学参数, 成为研究和评价涂层/金属体系的主要方法手段之一^[4~6]。本文

利用自行设计的实验装置模拟深海环境, 分析常压以及静水压力为 3.5 MPa 时环氧涂层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱, 研究静水压力对环氧涂层失效过程的影响机制。

2 实验方法

实验材料为 Q235 低碳钢, 试片尺寸为 50 mm × 24 mm × 2 mm。试片涂覆涂料前用水磨砂纸打磨至 400[#], 经丙酮除油、乙醇除水后放入干燥箱中待用。涂料为耐磨铝粉纯环氧漆, 由 A、B 两种组分按一定比例混合均匀后熟化 0.5 h, 采用浸渍挂涂方法将涂料涂覆在试片上, 在室温干燥 15 h, 再在 60 °C 干燥箱中固化 24 h。涂层厚度为 320 μm ± 20 μm, 测试面积为 23 cm²。

通过自行设计的实验装置模拟深海环境, 采用高纯度氮气加压, 调节所需的静水压力。深海环境模拟装置结构如图 1 所示。

EIS 测量采用经典三电极体系, 涂层试样为工作电极, 对电极为铂电极 (尺寸为 20 mm × 20 mm), 参比电极为 Ag/AgCl 参比电极。EIS 测量用 Zener 电化学工作站, 测试频率范围为 10⁵ Hz ~ 10⁻² Hz, 正弦波扰动信号振幅为 100 mV、50 mV 和 20 mV, 由于涂层较厚, 在浸泡初期涂层的阻抗很大, 为了提高测量的信噪比, 减小腐蚀电位漂移带来的误差, 浸泡 0 h ~ 48 h 之间采用 100 mV 的振幅, 之后随着涂层

定稿日期: 2009-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50771038) 资助

作者简介: 刘浩宇, 男, 1985 年生, 硕士生, 研究方向为材料腐蚀与防护

通讯作者: 邵亚薇, E-mail: shaoyawei@hrbeu.edu.cn

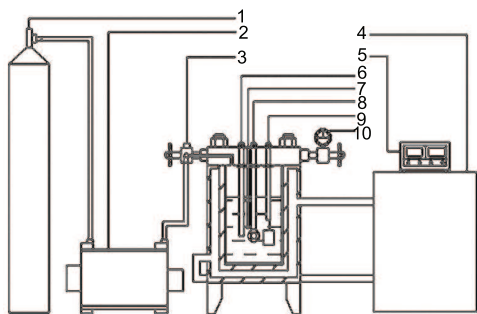


Fig.1 Experimental device used for simulation of deep-sea environment. 1-nitrogen vessel, 2-pump, 3-valve, 4-cooling equipment, 5-temperature monitor, 6-reference electrode, 7-thermocouple, 8-working electrode, 9-counter electrode, 10-pressure meter

电阻的减小, 振幅逐渐减小至 20 mV。腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液, 静水压力选择常压和 3.5 MPa。EIS 实验数据用 ZSimpWin 软件拟合。

3 结果与讨论

3.1 常压下涂层的 EIS 谱

图 2 为涂层在常压下不同浸泡时间的 Nyquist 图。可见, 浸泡初始涂层表现为涂层电容 C_c 与涂层电阻 R_c 并联, 其等效电路如图 3a 所示, 其中 R_s 为溶液电阻, C_c 为涂层电容, R_c 为涂层电阻。浸泡至 10 h, 阻抗谱低频端出现 Warburg 阻抗, 这是由于涂层较厚, 涂层中大量添加物的阻挡作用, 电解质溶液向涂层内的扩散变得困难, 其等效电路如图 3b 所示, 其中 W 为 Warburg 阻抗。随着浸泡时间的延长, Nyquist 图上高频端容抗弧的半径逐渐减小, 说明随着电解质溶液向涂层中的不断渗透, 涂层电阻逐渐减小。随着浸泡时间的进一步延长 (71 h 后), 电解质溶液渗透到达涂层/金属界面, 界面处电化学反应开始发生, 等效电路示于图 3c, 其中 C_{dl} 为双电层电容, R_t 为电荷转移电阻。金属基体在经历更长时间的腐蚀后, 腐蚀产物在界面处聚集, 堵塞了原有的扩散通道, 使腐蚀产物很难扩散, 从而导致传质过程成为控制步骤, 浸泡 504 h 后阻抗谱在低频端出现了扩散特征, 其等效电路如图 3d 所示。

3.2 3.5 MPa 压力下的 EIS 谱

图 4 为涂层在 3.5 MPa 下不同浸泡时间的 Nyquist 图。与常压下浸泡不同, 浸泡 0.5 h 后谱图上便出现两个时间常数, 说明电解质溶液短小时内迅速向涂层内渗透, 并扩散至涂层/金属界面, 金属基体开始发生腐蚀, 其等效电路如图 3c 所示。浸泡 2 h 后容抗弧的半径明显减小, 随着浸泡时间的延长, 容抗弧的半径逐渐减小, 表明涂层电阻逐渐减小, 涂层的防护性能逐渐变差, 但等效电路仍然为图 3c。与常压下相比, 整个浸泡期间阻抗谱未出现扩散特征,

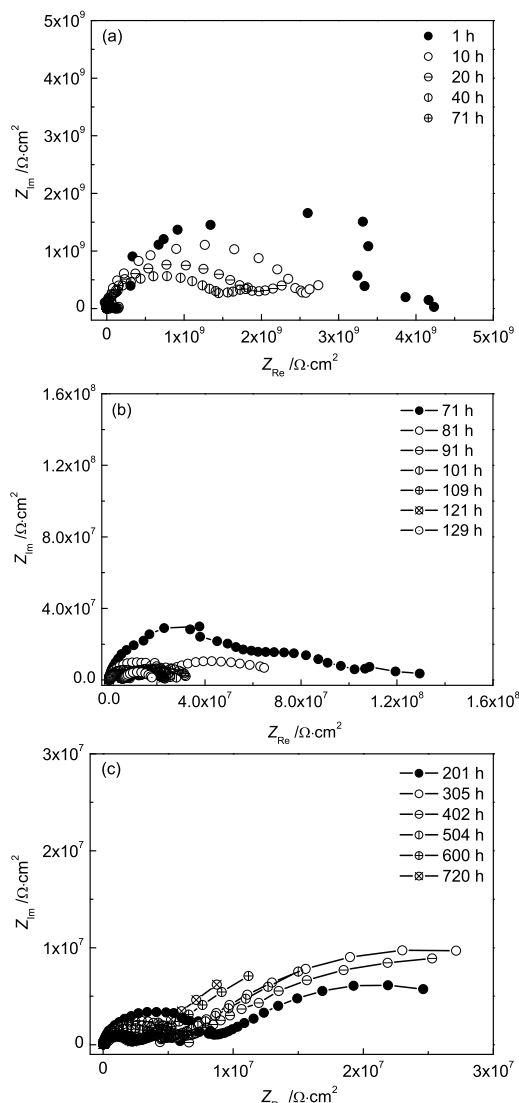


Fig.2 Nyquist plots of the coating after different immersion times in 3.5% NaCl solution at atmospheric pressure (a) 1 h~71 h, (b) 71 h~129 h, (c) 201 h~720 h

这可能是由于静水压力加速了电解质溶液和腐蚀产物等的扩散, 使扩散过程很难成为控制步骤。

从以上分析可以看出, 常压下涂层的失效过程随着浸泡时间的延长对应 4 种不同的等效电路模型, 分别如图 3a~3d 所示, 分别对应 4 个不同的阶段, 而静水压力下涂层的失效过程只对应一种等效电路模型 (图 3c), 说明静水压力使涂层的失效过程发生了改变。

3.3 静水压力下的 EIS 谱

涂层电容 C_c 随浸泡时间的变化关系如图 5 所示。由于 H_2O 的介电常数远大于一般的干燥有机涂层, 故涂层吸水后其介电常数将增大, 从而使涂层电容 C_c 增大, 通过涂层电容的变化可以用来分析涂层吸水过程^[7~10]。在常压下, C_c 值的变化具有“两段吸收”特征^[8,10]: 在浸泡起始阶段 (0 h~100 h), C_c 随浸泡时间的延长迅速增大, 说明电解质溶液通过

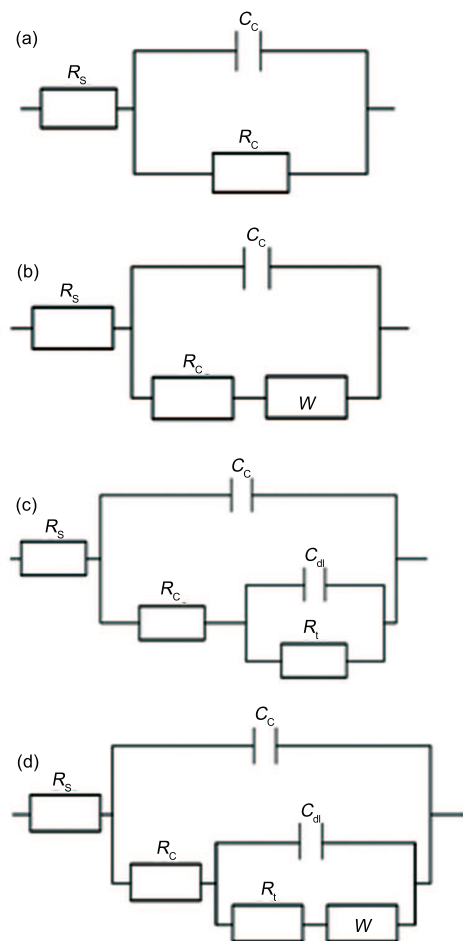


Fig.3 Electrical equivalent circuits for the coatings after different immersion times in 3.5% NaCl solution (a) 0 h~1 h, (b) 1 h~10 h, (c) 71 h~504 h, (d) 504 h~720 h

涂层孔隙进入有机涂层的速度较快; 100 h 之后, C_c 随浸泡时间的延长增加缓慢, 涂层吸水逐渐达到饱和阶段。而在 3.5 MPa 压力下 C_c 没有出现明显的阶段性特征, 浸泡初期 (0 h~50 h) C_c 值高于常压下的值, 之后差别较小, 这说明静水压力加快了浸泡初期涂层的吸水过程, 而对浸泡后期涂层吸水率的大小影响则较小。

涂层电阻 R_c 可以用来表征有机涂层的阻挡作用及失效程度。通常该值与涂层中的微孔通道的数量、微孔的大小以及孔内电解液的浓度有关, 电解质 (H_2O 、 O_2 和离子) 通过这些通道扩散到达涂层与基体表面 [11,12], 导致基体腐蚀。

不同静水压力下涂层电阻 R_c 随浸泡时间的变化曲线 (图 6) 显示, 常压下浸泡初期 (0 h~71 h), 由于电解质溶液通过涂层内的微孔或缺陷向涂层内渗透, R_c 逐渐减小, 但由于涂层较厚以及颜料和填料的阻挡作用, R_c 减小的幅度很小, 涂层仍有较好的保护作用, 71 h 之后, R_c 迅速减小 2 个数量级, 此时电解质等渗透至涂层/金属界面, 涂层下金属发生腐蚀。在随后较长时间的浸泡过程中 R_c 维持在相对

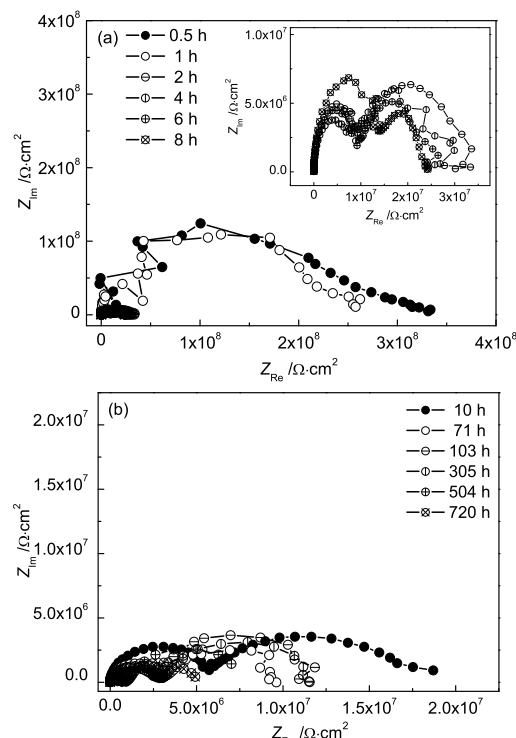


Fig.4 Nyquist plots of the coating after different immersion times in 3.5% NaCl solution at 3.5 MPa pressure (a) 0.5 h~8 h, (b) 10 h~720 h

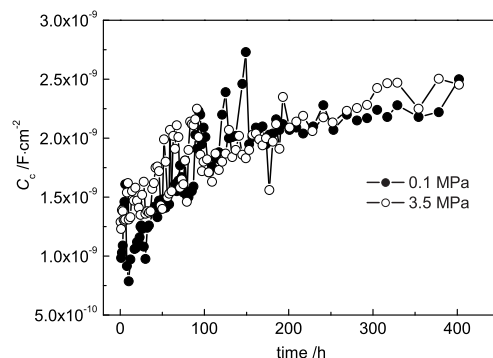


Fig.5 Evolution of coating capacitance C_c vs the time of immersion in 3.5% NaCl solution

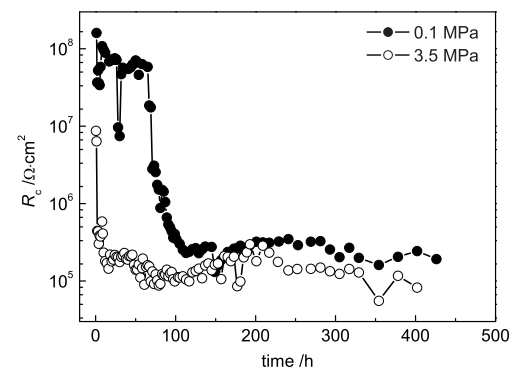


Fig.6 Evolution of coating resistance R_c vs the time of immersion in 3.5% NaCl solution

稳定的值, 表明电解质扩散保持稳定。在 3.5 MPa 压力下, 涂层浸泡 1 h 之后 R_c 迅速减小, 表明电解质迅速向涂层内扩散, 涂层防护性能明显变差, 之后 (~100 h) 随浸泡的进行涂层的阻挡作用越来越

弱, R_c 逐渐下降。然而, 在浸泡 100 h~200 h 期间内, R_c 值略有增大, 随后维持稳定, 这可能是由于涂层内微孔或缺陷被金属腐蚀产物堵塞而导致水和离子的渗透通道减少。在整个浸泡阶段静水压力为 3.5 MPa 时 R_c 值要小于常压下, 而且减小得更快, 说明静水压力加速了涂层的失效过程, 使涂层的防护性能变差。

一般认为双电层电容 C_{dl} 是因基体金属与电解质接触而形成的, 因此可以通过测定 C_{dl} 来评价涂层下的腐蚀面积。电荷转移电阻 R_t 与腐蚀反应速度有关, R_t 越小腐蚀反应进行得越快^[3,11,12]。

图 7a、7b 分别示出了涂层/金属界面电化学反应双电层电容 C_{dl} 及电荷转移电阻 R_t 随时间的变化曲线。可见, 常压下浸泡至 71 h, 金属基体/溶液电化学反应界面开始形成, 在低频端出现电化学反应阻

抗 (C_{dl} 、 R_t), 71 h~160 h 之间, C_{dl} 值快速增加, R_t 值快速减小, 这说明随着涂层吸水量的不断增多, 通过微孔扩散至涂层/金属界面的 H_2O 和 O_2 的量不断增加, 导致电化学反应面积不断增大, 金属腐蚀反应速率增大; 当涂层吸水逐渐饱和后, 电化学反应界面逐渐稳定, C_{dl} 值变化缓慢, 而 R_t 值增至一定数值后缓慢降低, 这可能是由于腐蚀产物在界面处聚集, 覆盖在电极表面抑制电化学反应继续进行。3.5 MPa 压力下浸泡 1 h 之后, C_{dl} 值迅速增大, 之后缓慢上升, R_t 值迅速减小, 之后缓慢降低, 说明在浸泡初期电解质迅速通过涂层内的微孔或缺陷到达涂层/金属界面, 并在此界面迅速扩展导致电化学反应面积迅速增大, 腐蚀速度增大, 经过一段时间后, 由于腐蚀产物在涂层/金属界面聚集和覆盖使传质过程受到抑制, 电化学反应面积增大速度减缓。在 350 h 左右 C_{dl} 值明显增大, R_t 值明显减小, 可能是由于腐蚀产物的溶解或涂层剥离导致腐蚀界面增大, 腐蚀反应加速。在整个浸泡阶段静水压力为 3.5 MPa 时 R_t 值要小于常压下的值, 这说明在静水压力下涂层/金属界面的电化学反应界面形成得更快, 电化学反应发生得更早, 涂层下金属更易发生腐蚀。

Haruyama 等提出用特征频率法评价涂层的防护性能^[13,14]。特征频率 f_b 为 $\log|Z|-\log f$ 曲线上第一个拐点所对应的频率, 一般情况下亦即相位角为 -45° 时所对应的频率。特征频率 f_b 与涂层体系的剥离面积存在如下关系:

$$f_b = S/2\pi\epsilon\rho \quad (1)$$

其中, S 是剥离面积和试样测试面积的比值, ϵ 为介电常数, ρ 为涂层电阻率。 f_b 与涂层的剥离面积成正比。通过测量特征频率 f_b 就能估计出涂层的剥离程度, 从而可以对涂层的防护性能进行评估。

常压和 3.5 MPa 下涂层体系特征频率 f_b 随浸泡时间的变化规律如图 8 所示。可见, 特征频率 f_b 随浸泡时间的延长而增大。常压下涂层在浸泡初期 (0 h~71 h) 的特征频率较小, 电解质未到达涂层/金属界面, 电化学反应界面尚未形成。浸泡时间在 71 h~160 h 之间, 电解质到达涂层/金属界面, 金属基体开始腐蚀, 随着腐蚀的进行, 电化学反应界面不断增大, f_b 值迅速增大 2~3 个数量级, 涂层的剥离面积迅速增大。浸泡 160 h 之后, f_b 值维持在相对稳定的值。在静水压力为 3.5 MPa 下, 浸泡初始特征频率迅速增大, 说明静水压力下涂层更易剥离, 且剥离面积也要比常压下的大。

4 结论

静水压力使溶液向涂层内的扩散变快, 涂层吸

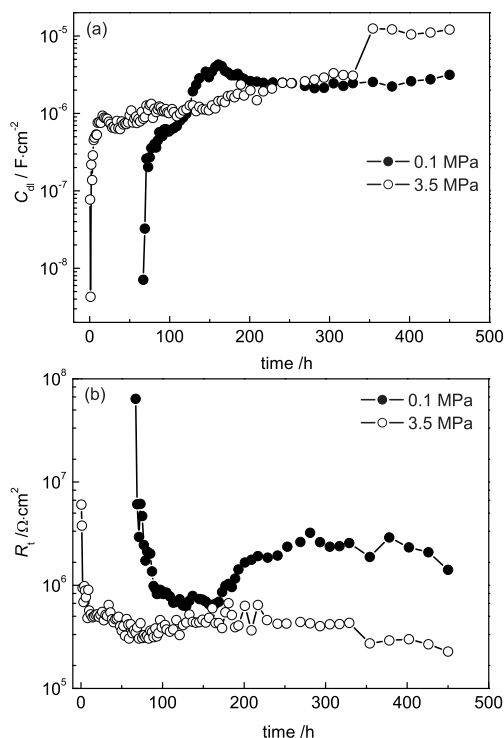


Fig.7 Evolution of double-layer capacitance C_{dl} (a) and charge-transfer resistance R_t (b) vs the time of immersion in 3.5% NaCl solution

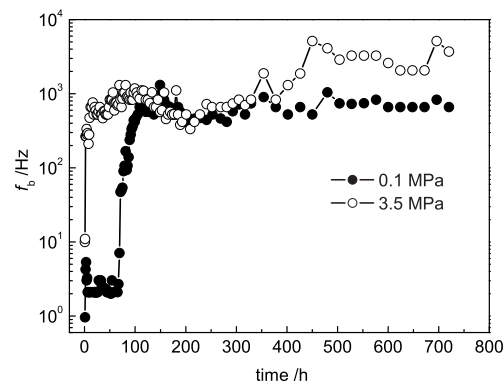


Fig.8 Evolution of breakage frequency f_b vs the time of immersion in 3.5% NaCl solution

水过程加快,涂层的屏蔽阻挡作用变弱,涂层的失效过程变快;涂层下金属腐蚀反应更快,金属基体更容易发生腐蚀。静水压力加速了涂层的失效,使涂层的防护性能变差。

参考文献

- [1] GB5776-86, Corrosion test method of metallic materials routine exposure to surface sea water [S]. (GB5776-86, 金属材料在表层海水中常规暴露腐蚀试验方法 [S].)
- [2] Hou B R. Corrosion and Protection in Oceans [M]. Beijing: Science Press, 1997 (侯保荣. 海洋腐蚀与防护 [M]. 北京: 科学出版社, 1997)
- [3] Xu L K, Li W J, Chen G Z. Deep sea corrosion test technique [J]. Mar. Sci., 2005, 29(7): 1-3 (许立坤, 李文军, 陈光章. 深海腐蚀试验技术 [J]. 海洋科学, 2005, 29(7): 1-3)
- [4] Zhang J Q, Cao C N. Study and evaluation on organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Corros. Prot., 1998, 19(3): 99-104 (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)
- [5] Amirudin A, Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals [J]. Prog. Org. Coat., 1995, 26(1): 1-28
- [6] Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings [J]. J. Appl. Electrochem., 1995, 25(3): 187-191
- [7] Destreri M D G, Vogelsnag J, Fedrizzi L, et al. Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: electrochemical impedance spectroscopy [J]. Prog. Org. Coat., 1999, 37(2): 69-81
- [8] Zhang J T, Hu J M, Zhang J Q. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 51(2): 145-151
- [9] Westing van E P M, Ferrari G M, Wit de J H W. The determination of coating performance using electrochemical impedance spectroscopy [J]. Corros. Sci., 1994, 36(6): 957-977
- [10] Deflorian F, Fedrizzi L, Rossi S, et al. Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends [J]. Electrochim. Acta, 1999, 44(22): 4243-4249
- [11] Suay J J, Rodriguez M T, Razzaq K A, et al. The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy [J]. Prog. Org. Coat., 2003, 46(2): 121-129
- [12] Mirabedini S M, Thompson G E, Moradian S, et al. Corrosion performance of powder coated aluminium using EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2003, 46(2): 112-120
- [13] Haruyama S, Asari S, Tsuru T. Corrosion protection by organic coatings [J]. J. Electrochem. Soc., 1987, 87(2): 197-201
- [14] Haruyama S, Sudo S. Electrochemical impedance for a large structure in soil [J]. Electrochim. Acta, 1993, 38(14): 1857-1865

EFFECT OF HYDROSTATIC PRESSURE OF 3.5%NaCl SOLUTION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF EPOXY COATING

LIU Haoyu¹, LIANG Xiaofeng^{1,2}, SHAO Yawei¹, MENG Guozhe¹, ZHANG Tao¹, WANG Fuhui^{1,3}

(1. Corrosion and Protection Laboratory, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001; 2. Narada Power Source Co.Ltd, Hangzhou 310013; 3. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract: The effect of hydrostatic pressures of 3.5%NaCl solution on the corrosion resistance of the epoxy coating was studied by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results revealed that the hydrostatic pressure greatly affected the failure process of the coating. The diffusion rate of the electrolyte solution through the coatings was accelerated in the solution under high hydrostatic pressure. Compared with the case under atmospheric pressure, the coating resistance was reduced; the charge-transfer resistance was decreased, metal corrosion reaction was more accelerated; the protection properties of the coating was deteriorated.

Key words: epoxy coating, hydrostatic pressure, EIS, degradation