

循环压力对环氧涂层在模拟深海环境中失效行为的影响

唐俊文¹ 邵亚薇¹ 张涛¹ 孟国哲¹ 王福会^{1,2}

(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. 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: 在模拟深海环境下,利用电化学阻抗技术并结合重量法,研究了循环压力对纯环氧涂层在 3.5 mass% NaCl 溶液中失效行为的影响。结果表明,循环压力条件下,涂层的阻抗行为呈周期性变化规律:在高压条件下浸泡时,有机涂层电容较高、涂层电阻较低;而常压条件下两者都较高。循环压力增大,腐蚀介质更容易扩散到涂层内部,使得涂层吸水量增加,涂层电阻降低,涂层防护性能恶化。

关键词: 环氧涂层 循环压力 深海腐蚀 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 04-0275-07

1 前言

海洋中蕴藏着十分丰富的石油、天然气等自然资源,开采这些资源需要大量的母船、水下作业机器人和运输管线等设备在深海环境中使用,这就不可避免地遇到深海环境下材料的腐蚀问题^[1~4]。涂层是防止金属腐蚀的重要手段^[5]。前期关于海水静水压力对环氧涂层防护性能的影响研究表明海水静水压力对涂层的防护性能有明显的影响^[6]。许多深海设备经历上浮至海面,下潜至深海 200 m 以下的工作环境,因此设备表面起主要防护作用的涂层就会承受交变海水压力的作用^[7]。然而,有关深海环境下交变海水压力对涂层失效行为影响的研究目前尚未见报道。

本工作通过高压釜模拟深海压力交变环境,对环氧防腐涂层进行电化学测试,并结合浸泡实验研究了循环压力对纯环氧涂层失效行为的影响规律。

2 实验方法

实验用材料为 Q235 钢板,表面经打磨处理后,浸涂 Interbond808 纯环氧涂层,涂层厚度为 (320±20) μm。

通过自行设计的实验装置(图 1)模拟深海环境,采用气液增压泵加压,并调节至所需压力。

以 3.5 mass% NaCl 水溶液作为模拟海水溶液,测试温度为室温。压力条件为循环交变压力,以 24 h 为一个循环周期,其中前 12 h 为常压,后 12 h 为高压 (3.5 MPa 或 6.3 MPa),共 10 个循环周期。

在循环交变压力条件下对涂层进行自由膜浸泡实验和电化学阻抗谱测试。其中自由膜浸泡实验的试样为 10.0 mm×10.0 mm×1.0 mm 自由膜。浸泡前及每次循环结束后用电子天平 (Sartorius CP225D, 精度为 0.00001 g) 称重。为确保实验数据的准确性,采用 5 个试样进行平行实验。自由膜的增重率 (Q) 为^[8]:

$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

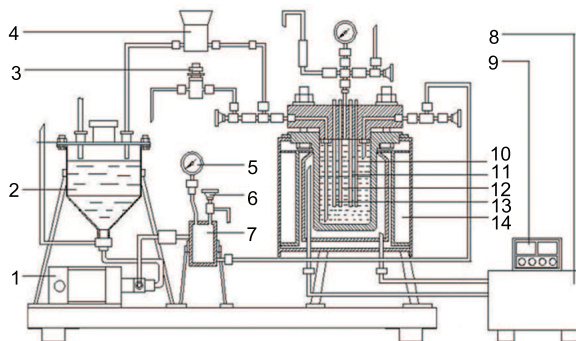


Fig.1 Schematic of the experimental test cell: 1-gas-liquid booster pump, 2-fluid reservoir, 3-modulating inching valve, 4-counterbalance valve, 5-nanometer, 6-valve, 7-surge tank, 8-cooling equipment, 9-temperature controller, 10-thermal sensor, 11-reference electrode, 12-counter electrode, 13-working electrode, 14-reaction kettle

定稿日期: 2010-06-17

作者简介: 唐俊文,男,1985年生,博士生,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

其中, m_0 、 m_t (g) 分别表示试样浸泡前与浸泡时间为 t 时的质量。

电化学阻抗谱测量在荷兰 Eco Chemie 公司生产的 AutoLab PGSTAT302 型电化学工作站上进行, 采用经典三电极测试体系, 工作电极为带涂层的 Q235 钢板, 测试面积为 23.0 cm^2 ; 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 铂电极为辅助电极。EIS 测试频率范围为 $1.0 \times 10^5 \sim 0.01 \text{ Hz}$, 为了提高测量的信噪比, 浸泡初期和后期分别采用振幅为 50 mV 和 20 mV 的正弦波激励信号。利用 ZSimpWin 软件对 EIS 结果进行分析。

3 结果与讨论

3.1 循环压力对涂层吸水行为的影响

图 2 为涂层在常压 (图 2a) 以及两种循环交变压力 (图 2b、c) 条件下增重率与浸泡时间关系曲线。可见, 常压下涂层的增重率变化特征可分为两个阶段: 第 I 阶段 ($0 \sim 72 \text{ h}$), 涂层增重率随时间延长迅速增大, 这是由于在浸泡初期, 涂层表面与涂层内的水存在浓度差, 水分子快速向涂层内扩散, 涂层内水含量不断增大, 直至饱和 [9,10,11]。72 h 时涂层增重率达到最大值, 为 0.73% 。在第 II 阶段 ($72 \sim 240 \text{ h}$), 增重率随浸泡时间延长而明显降低。为了解释这一现象, 图 3a 给出了常压下浸泡 480 h 后涂层自由膜的平均增重率曲线, 417 h 左右增重率变为负值 (480 h 时约为 $0.18 \text{ mass}\%$), 涂层发生失重, 这意味着涂层在浸泡过程中存在水溶性物质的溶出。

两种循环压力条件下增重率变化趋势与常压下的结果相似: 浸泡初期 ($0 \sim 120 \text{ h}$) 涂层增重率迅速增大以及浸泡后期 ($120 \sim 240 \text{ h}$) 涂层增重率逐渐降低。比较三种条件下涂层吸水率 (图 2d) 可见, 在浸泡初期, 两种循环交变压力下涂层增重率增加速度大于常压下的结果, 其中常压/ 6.3 MPa 下尤为明显。在循环交变压力作用下, 涂层内外压力差增大使得水等腐蚀介质向涂层内传输过程加快, 故涂层增重率在浸泡初期表现为以更快的速度增大; 同时涂层本身的高分子链段结构在较高压力作用下可能发生变形而成为水等腐蚀介质向涂层内渗透的有利条件, 随着循环加压时间延长, 越来越多的水分子扩散到涂层内, 涂层吸水量增大并逐渐达到最大吸水量, 导致常压/ 3.5 MPa 与常压/ 6.3 MPa 两种循环交变压力下涂层最大增重率 (分别为 $0.78 \text{ mass}\%$ 、 $0.96 \text{ mass}\%$) 大于常压下的结果 ($0.73 \text{ mass}\%$), 但这一过程中水的传输相对缓慢, 因此两种循环交变压力下涂层吸水率达到最大时所需时间 (120 h) 与常压下的结果相比滞后了 48 h 。

此外, 与常压比较, 循环交变压力下涂层增重率

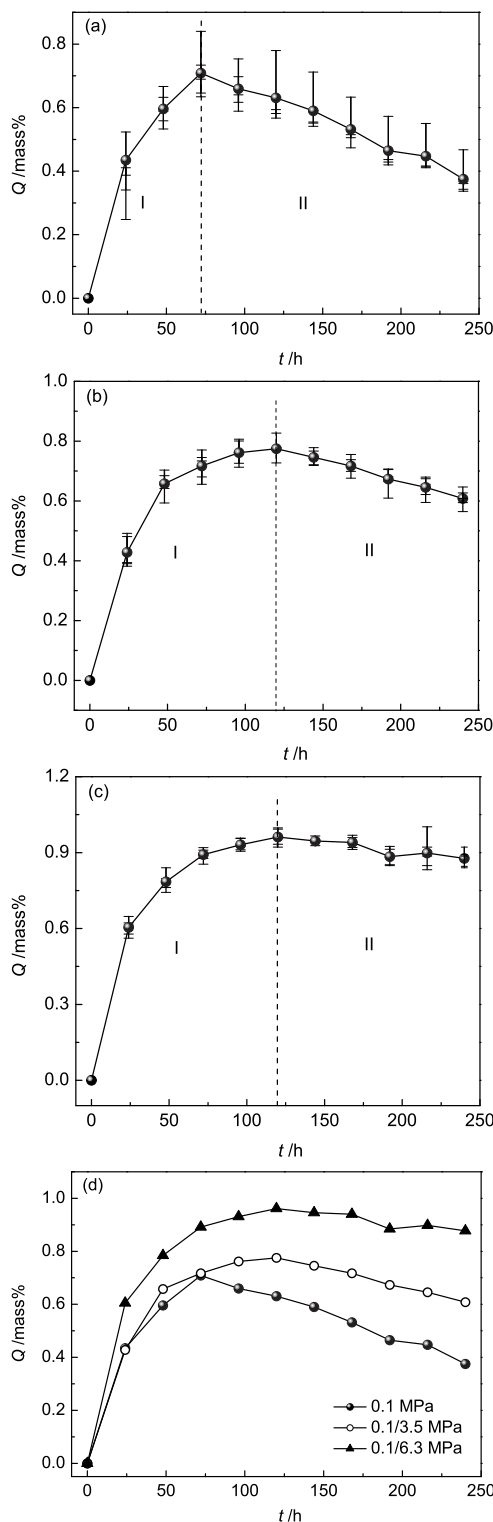


Fig. 2 Mass gain rate of organic coating as a function of immersion time under different pressures (a) 0.1 MPa; (b) 0.1/3.5 MPa; (c) 0.1/6.3 MPa; (d) mass gain rate comparison

在浸泡后期的降低程度明显减小, 且常压/ 6.3 MPa 下降低程度最小。由上可知, 涂层在浸泡过程中如下两个过程并存: 一是水等腐蚀介质向涂层内的扩散过程; 二是涂层内水溶性物质溶出导致涂层本身质量减少。在浸泡初期, 由于涂层内外压力差较大, 水

等腐蚀介质向涂层内传输速度较快，而涂层内水溶性物质溶出速度相对较慢，涂层增重曲线呈现迅速升高的特征；涂层吸水量达到饱和后，水等腐蚀介质向涂层内外扩散达到动态平衡，而水溶性物质继续溶出，导致增重率曲线呈现降低的趋势。根据浸泡后期增重率曲线拟合结果（图 3b），三种压力下 Q 与 t 呈现良好的线性关系，说明涂层中水溶性物质的溶出速度与 t 无关。直线的斜率可反映水溶性物质溶出的快慢，斜率越负，溶出越快，反之就越慢。结果表明斜率随压力增大而正移，说明压力作用下水溶性物质的溶出过程受到抑制。综上，在循环交变压力作用下，一方面压力使涂层最大增重率变大，另一方面水溶性物质溶出过程受到抑制。故增重率曲线降低程度随着压力增大而减小。

3.2 电化学阻抗谱

图 4 为涂层在常压/3.5 MPa 循环压力条件下不

同浸泡时间的 EIS 测定结果。可见，开始浸泡的 28 h 内，阻抗谱表现为一个时间常数，相位角在很宽的范围接近 -90° ，此时有机涂层相当于一个电阻值很大、电容值很小的隔绝层，具有良好的防护性能。阻抗谱可用图 5a 所示的等效电路进行拟合，其中 R_s 为溶液电阻， Q_c 、 R_{pore} 分别代表涂层电容和涂层孔隙电阻。由于弥散效应的存在，因此用常相位角元件 Q 来替代电容元件 C 以得到更精确的结果^[5]。涂层浸泡 29 h，阻抗谱特征呈现两个时间常数，表明电解质溶液已渗透到涂层/金属基体界面并在界面区形成了腐蚀微电池^[5]，涂层阻抗明显降低，达到 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级，与刚浸泡时相比，降低了近 4 个数量级。此后，阻抗谱特征并未随浸泡时间延长而发生变化，都表现为两个时间常数，但阻抗值在一个较低的范围（ $10^5 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ）呈周期性变化规律：加压时涂层阻抗模值降低，减压至常压后涂层阻抗模值又

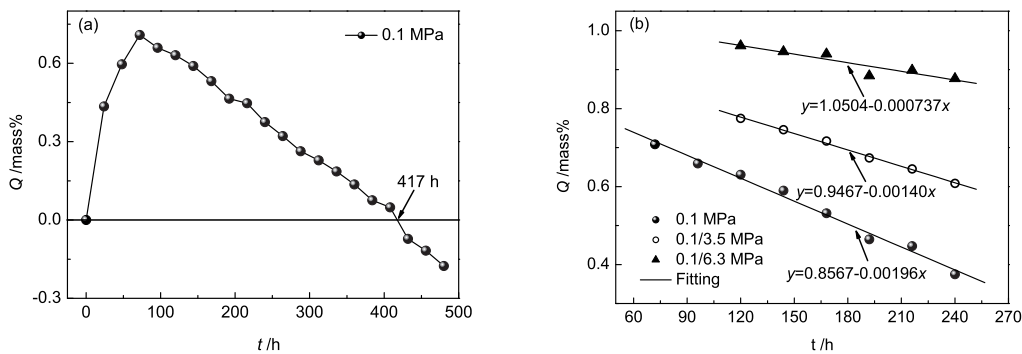


Fig.3 Mass gain rate of organic coating as a function of immersion time under 0.1 MPa pressure (a) and fitting results of mass gain rate during the later stage of immersion (b)

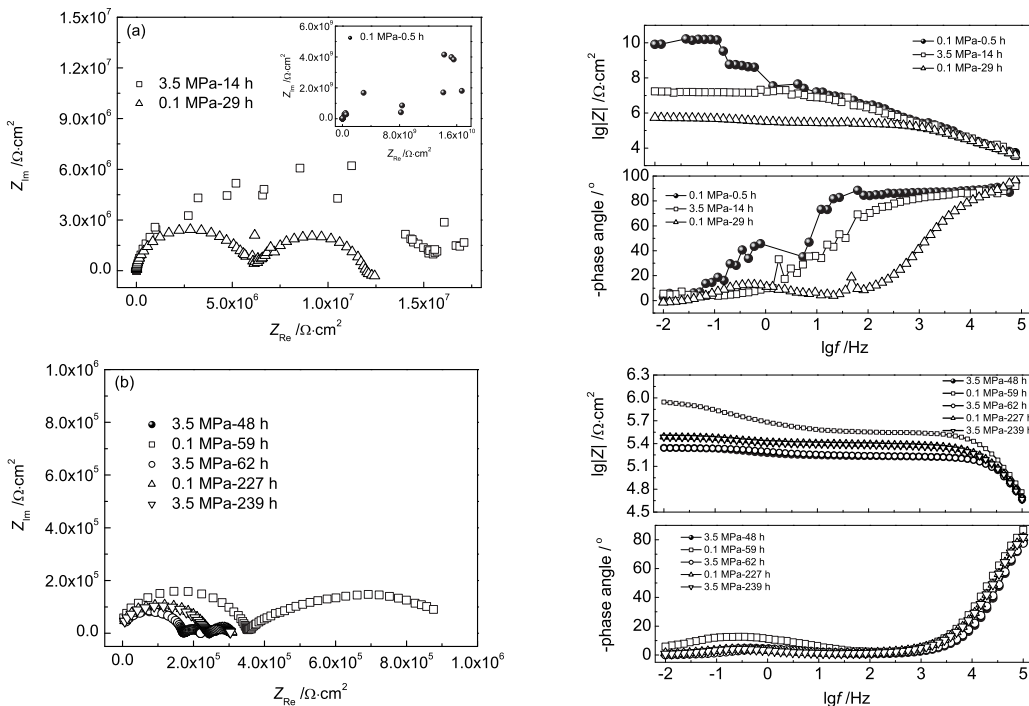


Fig.4 Nyquist (a,b) and Bode (diagram on the right) plots of organic coating in 3.5 mass% NaCl solution under cyclic pressure of 0.1/3.5 MPa

明显升高。以浸泡时间分别为 48 h、59 h 以及 62 h 的 EIS 结果为例 (图 4b), 压力为 3.5 MPa 时 (48 h), 体系阻抗值较低, 约为 $2.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 压力

降低到常压后 (59 h), 体系阻抗值增大至 $8.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 压力再次升高到 3.5 MPa, 体系阻抗又显著降低 (约 $2.2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。这表明高压作用下涂层的防护性能明显恶化, 是由于压力作用下电解质溶液更容易渗入到涂层/金属基体界面, 并促进了界面的电化学反应的发生与发展。各循环周期内的 EIS 谱图可由图 5b 中的等效电路进行描述, 其中与高频端对应的时间常数来自于涂层电容 Q_c 及涂层表面微孔电阻 R_{pore} 的贡献, 低频容抗弧 ($Q_{\text{dl}} \sim R_{\text{ct}}$) 与涂层/金属基体界面的电化学反应相关。

图 6 是涂层在常压/6.3 MPa 循环压力条件下不同浸泡时间的 EIS 图。可见, 在 0~12 h (常压) 内 (图 6a), 相位角在很宽范围内接近 -90° , 且阻抗模值很大, 在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 数量级以上, 说明此时涂层具有良好的防护性能, 可有效地阻止或延缓电解质溶液渗入到涂层内, 阻抗谱对应的物理模型可由图 5a 中的等效电路描述。加压后 (图 6b, 13 h), 由于电解

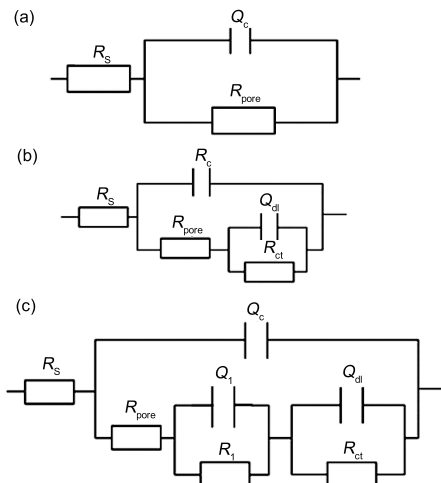


Fig.5 Equivalent circuit used to simulate the EIS plots

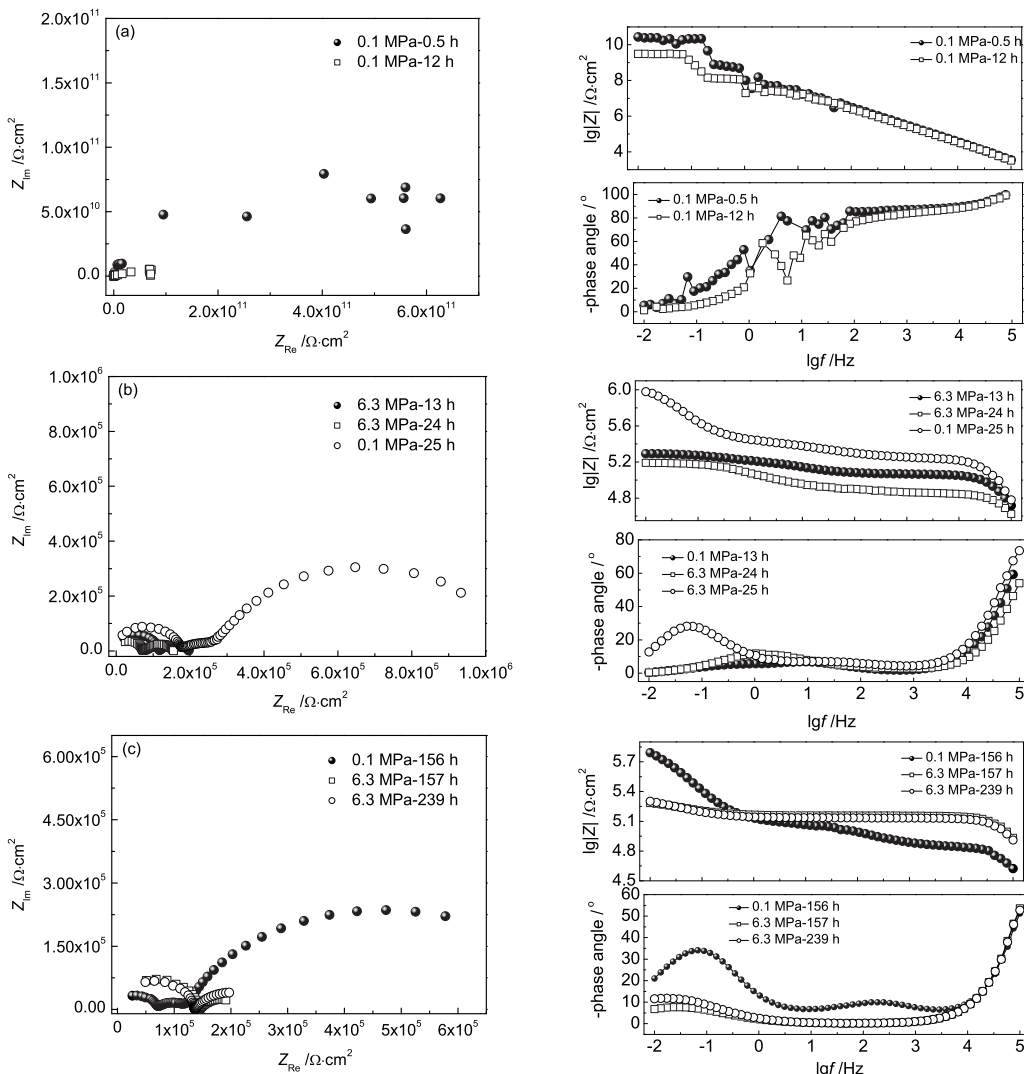


Fig.6 Nyquist (a, b and c) and Bode (diagram on the right) plots of organic coating in 3.5 mass% NaCl solution under cyclic pressure of 0.1/6.3 MPa

质溶液很快渗透到涂层/金属基体界面并在界面区形成腐蚀微电池, 阻抗谱呈现两个时间常数, 阻抗值迅速降低, 与加压前相比降低了 4 个数量级, 且在整个加压时间段 (12~24 h) 阻抗特征与阻抗值都未发生明显变化, 等效电路如图 5b 所示。浸泡 25 h (第 2 个循环周期内的常压条件), 阻抗呈现三个时间常数特征, 阻抗值明显增大, 拟合电路如图 5c 所示, 其中高频端容抗弧 ($Q_c \sim R_{\text{pore}}$) 与涂层信息相关, 低频容抗弧 ($Q_{\text{dl}} \sim R_{\text{ct}}$) 可归因于涂层/金属基体界面电化学腐蚀过程, 而中频容抗弧 ($Q_1 \sim R_1$) 可能与涂层中的颜料、填料等添加剂对腐蚀性介质扩散的阻挡作用相关。在 25~156 h 浸泡时间内, EIS 都表现为三个时间常数, 同样可用图 5c 所示等效电路进行分析。156 h 后 (图 6c), 中频容抗弧消失, EIS 又表现为两个时间常数, 同时阻抗模值明显降低, 可能是因为涂层中腐蚀介质渗透使得涂层孔隙增多, 颜料、填料等添加剂的阻挡作用减弱, 导致中频容抗弧消失, 涂层防护性能变差, 等效电路如图 5b。

3.3 EIS 分析

利用图 5 中的等效电路对 EIS 数据进行分析, 可得到涂层电容 C_c 、涂层孔隙电阻 R_{pore} 、涂层/金属基体界面腐蚀反应的双电层电容 C_{dl} 和电荷转移电阻 R_{ct} 等参数值。

3.3.1 循环压力对涂层电容的影响 图 7 为两种循环压力条件下涂层电容随浸泡时间变化规律曲线图。可以看出, 浸泡初始阶段 (0~24 h), 涂层电容随浸泡时间延长而迅速增大, 说明电解质溶液通过涂层微孔等缺陷渗入到涂层内部的速度较快; 24 h 后, 涂层电容在相对较高的水平值呈现不同的变化规律: 常压/3.5 MPa 循环压力条件下, 在第 2 个循环周期内, 常压下的 C_c 明显大于高压下的结果, 而在第 3、4 个循环周期内, 常压下 C_c 低于高压下的结果。第 4 个循环后, C_c 随浸泡时间变化较小, 这可能是因为涂层中电解质溶液已达到饱和, 使得 C_c 不再因为电解质溶液渗透造成涂层介电常数的变化而明显变化 [5]。与常压/3.5 MPa 循环压力条件下相

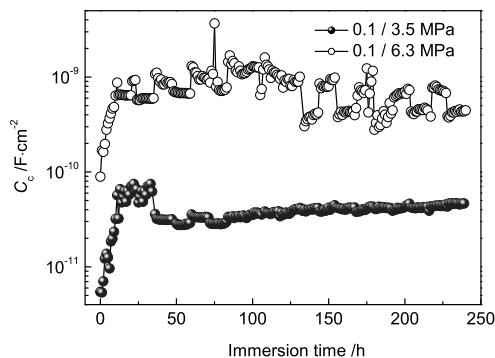


Fig.7 Capacitance of coatings (C_c) as a function of immersion time under cyclic pressure condition

比, 常压/6.3 MPa 循环压力条件下的 C_c 呈现周期性变化规律: 第 2~5 个循环周期内, 高压下 C_c 高于常压下的结果; 后 5 个循环周期内, 常压下 C_c 相对较高。

此外, 比较两种循环压力条件下的 C_c 可知, 在整个浸泡时间内, 常压/6.3 MPa 循环压力下的涂层电容明显大于常压/3.5 MPa 下的结果。

3.3.2 循环压力对涂层电阻的影响 图 8 为两种循环压力条件下涂层孔隙电阻随浸泡时间变化曲线。在前 36 h 浸泡时间内, 常压/3.5 MPa 循环压力条件下, 涂层孔隙电阻随浸泡时间延长而逐渐降低, 原因是电解质溶液通过涂层表面的微孔等缺陷逐渐向涂层内部渗入; 36 h 后 (第 2 个循环周期内加压条件下), R_{pore} 显著降低, 与刚浸泡时相比降低了近 6 个数量级, 这表明压力促进了电解质溶液向涂层内部的渗透, 降低了涂层的阻挡作用。第 3、4 循环周期内, R_{pore} 呈现相同的周期性变化规律: 常压时 R_{pore} 明显大于高压时的结果, 而压力不变时, 涂层孔隙电阻变化较小。浸泡 84 h 后, 涂层孔隙电阻变化相对较小, 维持在 $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 说明环氧涂层仍具有一定的保护作用。

常压/6.3 MPa 循环压力条件下涂层电阻变化规律表现为: 开始浸泡的 12 h 内, R_{pore} 随浸泡时间延长而逐渐降低, 加压后, 涂层电阻急剧减小, 与刚浸泡时相比降低了近 7 个数量级, 是由于电解质

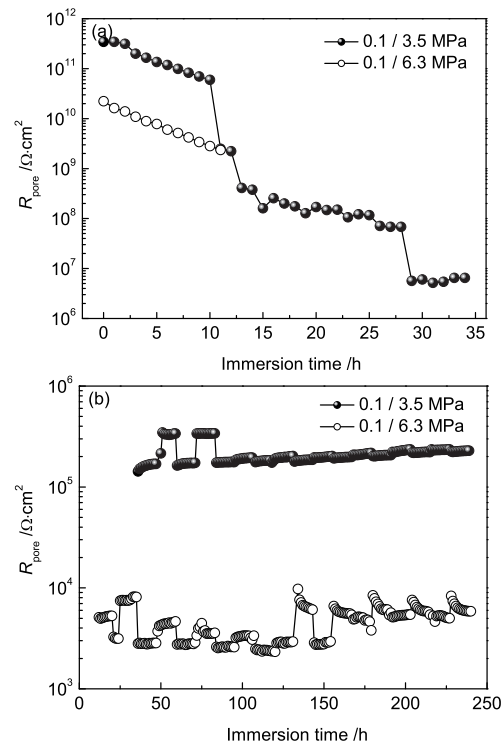


Fig.8 Pore resistance as a function of immersion time under cyclic pressure (a) 0.1/3.5 MPa: 0~36 h, 0.1/6.3 MPa: 0~12 h; (b) 0.1/3.5 MPa: 36~240 h, 0.1/6.3 MPa: 12~240 h

溶液迅速向涂层内部渗透并很快到达涂层/金属基体界面,使得涂层防护性能恶化。在此后的各循环周期内, R_{pore} 在 $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 范围内呈周期性变化。

比较两种循环压力条件下的 R_{pore} 可知,整个浸泡时间内,常压/3.5 MPa 循环压力条件下的 R_{pore} 比常压/6.3 MPa 下的结果大 1~2 个数量级,这表明循环压力增大,使得涂层内外压力差增大,更有利于腐蚀性介质向涂层内部渗透,涂层对腐蚀介质的阻挡作用降低,失效过程加快。

3.3.3 循环压力对涂层金属腐蚀行为的影响 图 9a, b 分别为双电层电容 C_{dl} 及电荷转移电阻 R_{ct} 随时间的变化曲线。可以看出,常压/3.5 MPa 循环压力下浸泡 29 h, 涂层/金属界面电化学反应开始形成; 36 h 后(第 2 个循环周期加压后), C_{dl} 迅速增大, 对应的 R_{ct} 急剧减小, 这是因为高压下电解质溶液迅速通过微孔等涂层缺陷扩散到了涂层/金属基体界面, 导致电化学反应面积显著增大^[5]。第 3、4 个循环周期内, C_{dl} 与 R_{ct} 都呈现相对应的周期性变化规律: 高压下, C_{dl} 迅速增大, 对应的 R_{ct} 急剧减小; 常压下 C_{dl} 减小, 对应的 R_{ct} 增大。增加循环周期, C_{dl} 与 R_{ct} 都在一个较小的范围内变化。常压/6.3 MPa 循环压力条件下, 界面电化学反应在浸泡 12 h 后就开始形成, 与常压/3.5 MPa 循环压力下的结果相比缩短了 17 h, 这表明电解质溶液在高压下更容易渗入到涂层/金属基体界面, 从而促进了界面

电化学反应的发生。此外, 在 12~132 h 浸泡时间内, C_{dl} 在很小的范围内呈周期性波动, 而对应的 R_{ct} 在很大范围内周期性波动; 在 133~168 h, C_{dl} 存在一个较大的周期性变化, 此后维持在一个较高的电容值, 对应的 R_{ct} 周期性波动幅度逐渐减小, 且电阻值在一个较小范围内变化。

4 结论

(1) 相同循环压力条件下, 涂层电容、涂层孔隙电阻等参数都表现出了与循环压力及循环周期相关的周期性变化规律: 加压时涂层孔隙电阻降低, 泄压后涂层孔隙电阻略有升高。

(2) 与常压/3.5 MPa 循环压力下相比, 常压/6.3 MPa 循环压力条件下, 电解质溶液更容易通过涂层微孔等缺陷渗入到涂层内部, 增大了涂层的吸水量, 使得涂层电容升高、涂层孔隙电阻降低, 促进了涂层/金属界面电化学反应的发生, 从而加速了纯环氧涂层的失效过程。

参考文献

- [1] Schumcher M. Sea Water Corrosion Handbook [M]. New Jersey: Noyes Data, 1979: 107-964
- [2] Antoine E, Lemoine L, Peyronnet J, Collection of data on the corrosion of steels and on the marine environment at great depth [R]. Commission of the European Communities, 1982: 105
- [3] Beccaria A M, Poggi G, Gingaud D, et al. Effect of hydrostatic pressure on passivating power of corrosion layers formed on 6061 T6 aluminum alloy in sea water [J]. Br. Corros. J., 1994, 29(1): 65-69
- [4] Beccaria A M, Poggi G. Effect of some surface treatments on kinetics of aluminum corrosion in NaCl solutions at various hydrostatic pressures [J]. Br. Corros. J., 1986, 21(1): 19-22
- [5] Cao C N, Zhang J Q. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002: 154
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 154)
- [6] Wang C, Wu H, Yang H Y, et al. Electrochemical behavior of organic coatings in simulated deep ocean environment [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2009, 21(4): 351-353
(王成, 吴航, 杨怀玉等. 有机涂层在模拟深海环境中的电化学反应研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(4): 351-353)
- [7] Yan R, Geng Z, Wu H, et al. On failure mechanism of submarine surface coatings [J]. J. Naval Univ. Eng., 2005, 17(5): 38-42
(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)
- [8] Gao Y, Zhang H, Zhang L X, et al. The study of test for permeability resistance in chemical medium of the SEBF/SLF anti-corrosion coating [J]. Total Corros. Con-

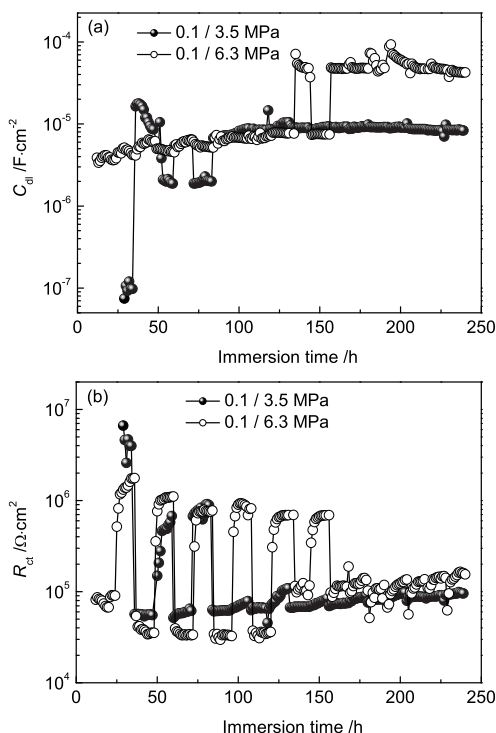


Fig.9 Double layer capacitance (a) and charge transfer resistance (b) as a function of immersion time under cyclic pressure

- trol., 2002, 16(3): 30-33
(高英, 张红, 张立新等. SEBF/SLF 防腐蚀涂层耐介质渗透性试验研究 [J]. 全面腐蚀控制, 2002, 16(3): 30-33)
- [9] Zhang J T, Hu J M, Zhang J Q, et al. Studies of impedance models and water transport behaviors of polypropylene coated metals in NaCl solution [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 49: 293-301
- [10] Zhang J T, Hu J M, Zhang J Q, et al. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy coated metals in NaCl solution by EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 51: 145-151
- [11] Shao Y W, Gu S H, Zhang T, et al. Effect of size of mica filler on diffusion of water in epoxy coatings [J]. Paint Coat. Ind., 2007, 37: 11-14
(邵亚薇, 顾胜飞, 张涛等. 云母填料尺寸效应对水在环氧涂层中扩散行为的影响 [J]. 涂料工业, 2007, 37: 11-14)

EFFECT OF CYCLIC PRESSURE ON DEGRADATION BEHAVIOR OF EPOXY COATING IN SIMULATED DEEP OCEAN ENVIRONMENT

TANG Junwen¹, SHAO Yawei¹, ZHANG Tao¹, MENG Guozhe¹, WANG Fuhui^{1,2}

1. Corrosion and Protection Laboratory, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001;
2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Abstract: The effect of cyclic pressure on the degradation behavior of the epoxy coating on carbon steel surface in 3.5% NaCl solution in a simulated deep-ocean environment was studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and weight method. The results showed that the EIS characteristics displayed a periodic variation under the cyclic pressure condition. The coating capacitance at high pressure was higher and the coating resistance was lower than that at atmospheric pressure during immersion periods, respectively. With increasing the cyclic pressure, the corrosion medium such as water had diffused to the coating/metal interface more easily. As a result, the increase of the water absorption capacity of the epoxy coating and the decrease of coating resistance were observed. The coating protection properties were obviously deteriorated.

Key words: epoxy coating, cyclic pressure, deep ocean corrosion, electrochemical impedance spectroscopy(EIS)