

流动海水环境中人工破损有机涂层的 劣化过程研究

王晓辉¹, 李守彪², 李钊³, 刘杰³

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.青岛双瑞海洋环境工程股份有限公司, 山东 青岛 266101;
3.烟台大学, 山东 烟台 264005)

摘要: **目的** 研究流动海水环境中人工破损有机涂层的劣化过程。**方法** 使用电化学阻抗谱(EIS)技术对比研究流动海水与静止海水环境中破损涂层的劣化行为, 跟踪观察涂层宏观形貌演变。**结果** 根据EIS响应特征, 发现流动海水环境中的人工破损有机涂层劣化更快, 且在浸泡后期流动海水中破损涂层没有形成扩散阻抗。根据涂层宏观形貌发展, 发现静止海水中涂层仅围绕破损处出现了面积较小的锈点和鼓泡, 而流动海水中涂层因劣化而产生的锈点和鼓泡面积更大且大量分布在整个涂层表面。**结论** 当人工破损有机涂层在流动海水和静止海水环境的浸泡过程中, 涂层劣化首先从人工破损处开始。破损处成为局部腐蚀反应主要的阳极区, 破损处周围的区域和涂层内在缺陷处成为扩展腐蚀反应的阴极区。流动海水中涂层的腐蚀产物累积与脱落更加频繁, 导致涂层劣化速度加快和基体金属腐蚀加剧。

关键词: 人工破损有机涂层; 电化学阻抗谱; 静止海水; 流动海水; 等效电路

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.11.019

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2018)11-0102-07

Degradation Processes of Organic Coating with Artificial Defects in Flowing Seawater

WANG Xiao-hui¹, LI Shou-biao², LI Zhao³, LIU Jie³

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. SunRui Marine Environment Engineering Co., Ltd, Qingdao 266101, China;

3. Yantai University, Yantai 264005, China)

ABSTRACT: Objective To study the degradation processes of organic coating with artificial defects in flowing seawater. **Methods** The degradation behaviors of organic coating with artificial defects in flowing seawater and static seawater were investigated with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technology; and the evolutions of macroscopic morphology of the coatings was observed. **Results** According to the EIS response characteristics, the degradation of organic coating with artificial defects in flowing seawater was faster; and the diffusion impedance did not appear during the late immersion. According to evolutions of macroscopic morphology of the coatings, it was found that some small rust spots and bubbling appeared around the artificial defect for the coating immersed in static seawater; while more large-area rust spots and bubbling appeared on the whole surface of the organic coating immersed in flowing seawater. **Conclusion** During immersion of the organic coating in static seawater and flowing seawater, the degradation of the coating firstly happens around the artificial defect. The defect posi-

收稿日期: 2018-07-04; 修订日期: 2018-08-04

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2016BQ15); 装备预研船舶重工联合基金项目(6141B04080206)

作者简介: 王晓辉(1987—), 男, 内蒙古赤峰人, 主要研究方向为装备环境工程。

tion of the coatings becomes the main anode region of local corrosion reactions, and the artificial defects and the inherent defects of the coatings becomes the cathode area of the extended corrosion reactions. Corrosion products at the artificial defects position accumulated and fell off more frequently in flowing seawater, which accelerates the degradation of coating and corruptions of matrix metal.

KEY WORDS: organic coating with artificial defects; electrochemical impedance spectroscopy; static seawater; flowing seawater; equivalent circuits

海水是天然的腐蚀介质,金属材料在海水中的腐蚀相当严重,而海洋腐蚀的损失约占总腐蚀损失的 1/3。在流动海水环境中,其冲刷作用不仅会对腐蚀介质的传质过程造成影响,也会破坏金属表面的钝化膜,增加金属的腐蚀速率^[1-3]。表面涂覆有机涂层是金属防腐蚀最常用的方法,有机涂层能够与金属紧密结合,从而在金属表面形成一层绝缘屏蔽层,防止侵蚀性粒子与金属接触,延长金属材料的使用寿命,提高金属构件的使用可靠性。在有机涂层的涂装过程中,由于受到外界环境因素和自身材料特性的综合影响,容易导致涂层表面存在裂纹和微孔,这些裂纹和微孔必然成为海水渗入涂层内部以及到达涂层/基体界面的通道,使有机涂层的防护性能逐渐劣化乃至失效。

从 20 世纪 80 年代至今,电化学阻抗谱(EIS)技术被广泛用于有机涂层等高阻抗体系的劣化失效过程研究^[4-7]。EIS 技术可以在很宽的频率范围内对涂层体系进行测试,并获得不同频率段的有关涂层保护性能和劣化过程的多种信息。该技术在使用时对样品施加的扰动信号比较小,不会对样品造成不可逆的影响,而且扰动与体系的响应之间呈近似的线性关系,使测量结果的数学处理变得简单。如 Liu 等^[8]利用 EIS 技术和 WBE 技术研究了环氧涂层浸泡在天然海水中的电化学腐蚀行为,发现 EIS 响应反映的是涂层局部缺陷最为严重处的电极过程特征,其他区域的涂层劣化和涂层下基体的电化学过程信息则被隐藏。

文中主要利用 EIS 技术研究流动海水和静止海水环境中人工破损有机涂层的劣化行为,并通过对比观察不同浸泡环境中涂层腐蚀形貌随时间的变化,最终明确流动海水环境对人工破损有机涂层劣化过程的影响。

1 实验

1.1 电极制备

金属基体材料为 907A 低合金钢,规格为 10 mm×10 mm×5 mm。将测量试样与导线焊接后,用环氧树脂将工作面以外的区域进行封装,工作电极面积为 1 cm²。电极表面用 100[#]~600[#]水磨砂纸逐级打磨,用丙酮、酒精擦拭,然后用去离子水清洗,吹干后备用。使用玻璃棒将环氧防锈漆均匀涂覆到电极表面,在

25 °C 下静置 7 d,以使涂层完全固化。采用 AR932 测厚仪进行涂层厚度测量,工作电极表面的涂层厚度约为 120 μm。用圆规在试样的中心位置扎孔,孔径约为 1.1 mm,以制备破损率为 1% 的人工破损涂层试样。

1.2 实验方法

将试样放置在容积为 2000 mL 的标准烧杯中,烧杯中加入的电解质溶液为烟台本地的天然海水。使用 JJ-1 精密增力电动搅拌器(转速为 120 r/min)模拟流动海水环境,用自然静置的方式来模拟静止海水环境。为了提高实验的可比性,人工破损涂层在两种环境下的浸泡实验均在室温下进行,按照相同实验周期进行电化学数据测量,并使用数码相机对涂层腐蚀形貌演变进行跟踪拍摄。

1.3 电化学阻抗谱(EIS)测试

EIS 测试采用 CHI660E 电化学测试系统,正弦波信号振幅为 10 mV,测试频率范围为 10⁵~10⁻² Hz。电解池为经典的三电极体系,辅助电极为直径 4 mm 铂铌丝,饱和甘汞电极作为参比电极。采用 ZSimpWin 3.30 和 Origin 8.0 对数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱演化

两种海水环境中人工破损有机涂层随浸泡时间的 EIS 响应如图 1 所示。由图 1 可知,随着浸泡时间的延长,不同海水环境中人工破损有机涂层阻抗值均呈现整体下降趋势,且相同浸泡周期下,流动海水环境中涂层的阻抗值明显低于静止海水,涂层均出现了阻抗值先减小后增大的现象。由图 1a 和 b 可以看出,此阶段两种海水环境中,人工破损涂层的容抗弧半径随浸泡时间增加均逐渐减小,表明电解质溶液通过涂层破损处和涂层微孔向涂层内渗透,导致涂层防护性能下降。当浸泡至 6 h 时,静止海水中人工破损涂层的 EIS 响应在低频段出现了第二个明显的容抗弧,表明海水已经渗透至金属基体表面,腐蚀反应发生。此后的浸泡时间内,EIS 响应第二个时间常数的消失可能是因为腐蚀产物在涂层破损处累积,阻止了海水与金属基体的接触,涂层/金属界面处的腐蚀反应终止。直至海水通过涂层缺陷处渗透至更多区域或腐蚀产

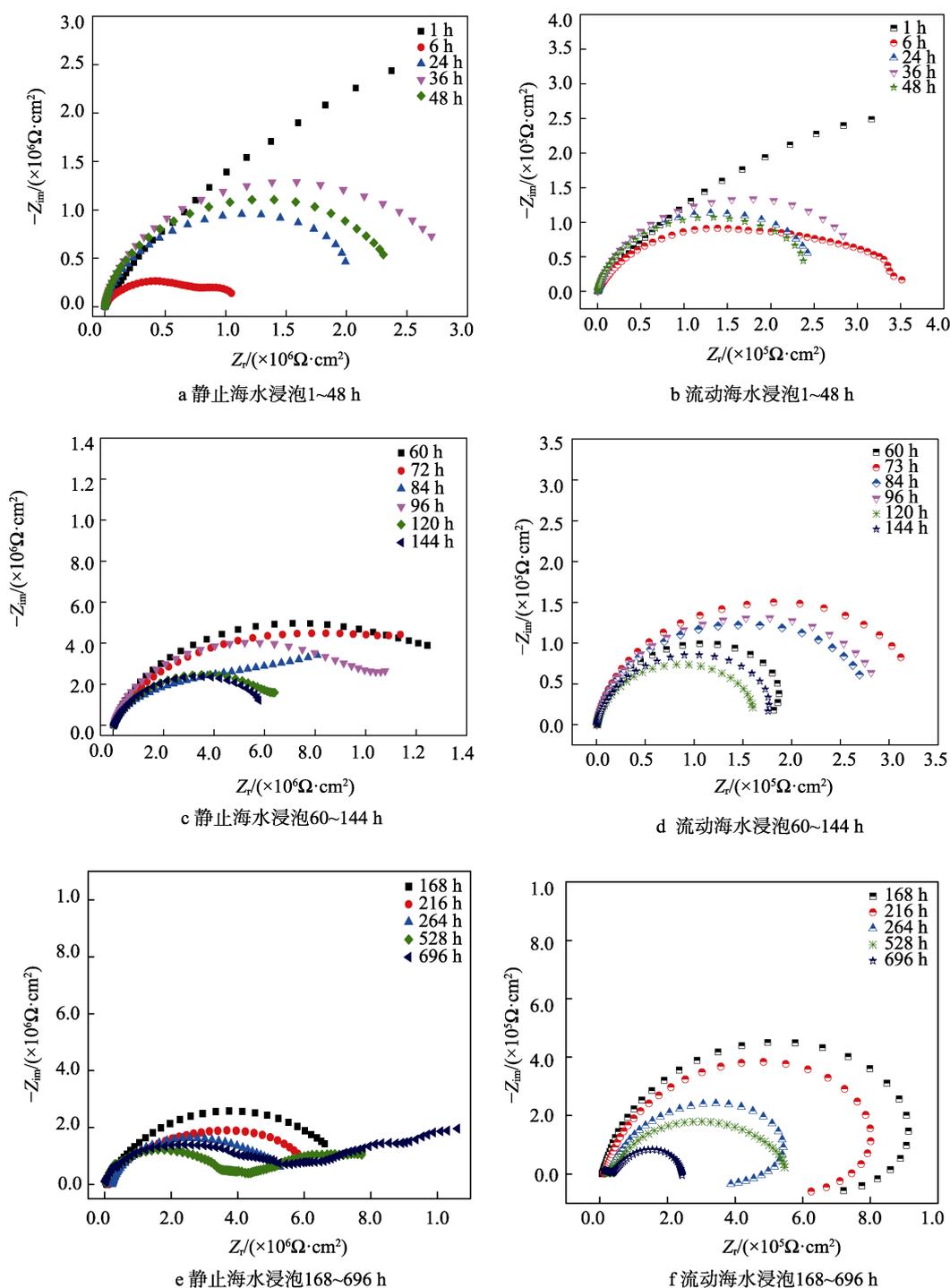


图1 静止海水与流动海水中人工破损涂层随浸泡时间的EIS响应

物脱落后，涂层/金属界面处发生新的腐蚀反应，第二个时间常数才再次出现。在图1b中，流动海水中涂层的EIS响应在低频段的第二个容抗弧并不明显，其原因可能是与涂层阻抗相对应的时间常数和与涂层/金属界面电化学反应相对应的时间常数量级比较接近，因此很难分辨^[9]。第二个时间常数的出现并不代表整个涂层表面均被海水渗透，因为海水可以从人工破损区横向扩散。这种方式下海水渗入涂层的速度远大于海水通过裂纹和微孔纵向渗入涂层的速度，因

此破损处金属基体最先发生了腐蚀反应，而EIS响应主要反映的是涂层局部缺陷最为严重处的电极过程特征，即涂层破损处的腐蚀状况，其他区域的涂层劣化信息则被掩盖^[10]。当浸泡至36h时，两种海水环境中涂层容抗弧半径变大，其原因可能是生成的腐蚀产物堵塞了涂层表面的破损处，阻止了海水的渗入，对涂层劣化起到了一定的抑制作用。

由图1c和d可知，流动海水中有有机涂层在72、96、144h均出现了阻抗先增大后降低的现象，其原

因是流动海水加快了腐蚀介质向涂层内部的渗透速率,降低了涂层与基体金属间的结合力,使涂层阻抗值降低。海水与金属基体接触后,生成的腐蚀产物在涂层缺陷处不断累积,一定程度上阻挡了海水渗入,降低了基体金属的腐蚀速率^[11]。流动海水的冲刷作用又使涂层缺陷处的腐蚀产物不断脱落,大量的海水通过腐蚀产物脱落的缺陷处渗入涂层,导致涂层防护性能更加劣化。由图 1e 可以看出,在静止海水中浸泡 528 h 的有机涂层 EIS 响应在低频段出现了明显的扩散尾,可能受到弥散效应的影响,导致低频扩散尾阻抗偏离了 45° ^[12],而在流动海水中的涂层 EIS 响应却没有观察到低频扩散尾。这是因为扩散阻抗的形成归因于电极表面的反应物浓度与海水本体中反应物的浓度会有明显的差别,因此溶液中就会有一个反应物从海水向电极表面扩散的过程,腐蚀反应受扩散过程所控制^[12]。流动海水环境中,反应物在电极表面与海水之间不能形成稳定的浓度梯度,也就无法形成扩散阻抗,使得水、氧等侵蚀性粒子进入涂层/金属界面变得容易,金属腐蚀更快。

图 2a 和图 3a 分别为人工破损有机涂层在不同海水环境中浸泡 6 h 的 Nyquist 图。此阶段的 EIS 响应均可由图 4a 所示的等效电路进行描述^[13]。其中, R_s 为溶液电阻, R_c 为涂层电阻, C_c 为涂层电容, C_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。在 EIS 响应的高频端,时间常数来自于涂层电容与涂层电阻的贡献,低频端时间常数来自于涂层/金属界面的双电层电容和涂层下基体金属发生腐蚀反应的电荷转移电阻的贡献^[14-15]。第二个时间常数的出现说明了两种海水环境中的涂层/金属界面已发生了腐蚀反应。图 2b 和图 3b 中的阻抗谱曲线可由图 4b 中的等效电路进行拟合。图 4a 和 b 中的两个等效电路均能对具有两个时间常数的 EIS 响应进行拟合,但其反映了两种不同的涂层劣化阶段。图 4a 的等效电路反映了海水是均匀渗入涂层体系且界面的腐蚀电池是均匀分布的。这是因为在浸泡初期,海水只通过涂层薄弱的破损处渗入涂层内部,腐蚀微电池均匀分布在破损处附近,同时因为 EIS 响应只反映了破损处的腐蚀特征,所以使用该等效电路能得到较好的拟合效果。图 4b 中的等效电路则反映了海水通过涂层缺陷处和破损处渗入涂层并到达界面处,界面区的起泡也是跟缺陷处相对应的^[15],这说明随着浸泡时间的延长,海水不仅可以通过涂层破损处横向扩散,也可通过微孔和裂纹纵向渗入到界面区,腐蚀反应随机发生在不同的区域。在图 2c 为静止海水中体系浸泡 696 h 的 EIS 曲线,该曲线可用图 4c 中的等效电路进行拟合,其中 C_{sf} 表示基体表面的腐蚀层电容, R_{sf} 表示基体表面的腐蚀层电阻。该等效电路出现了第三个时间常数。第三个时间常数

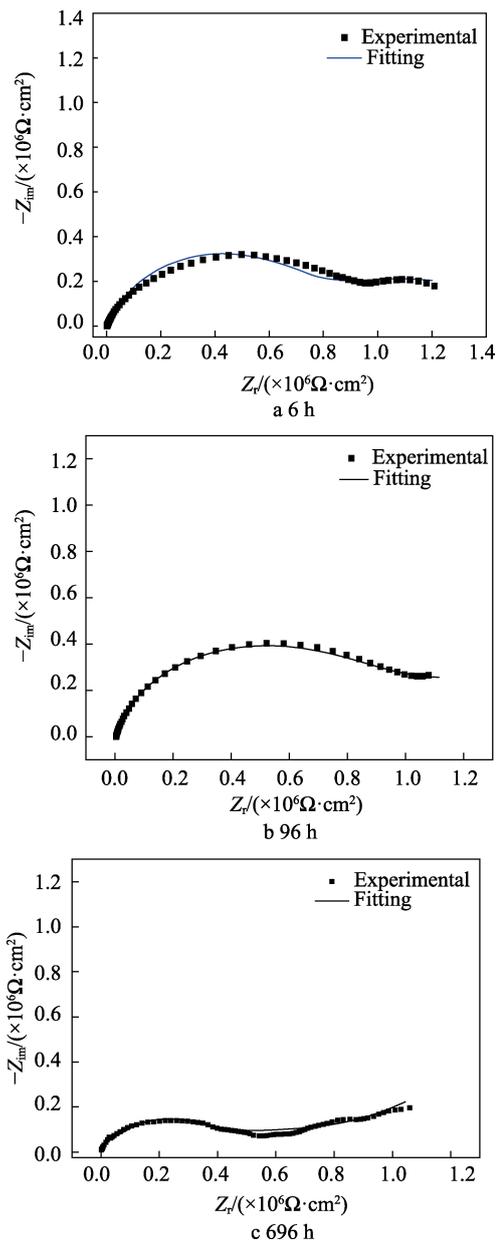


图 2 静止海水中人工破损涂层随浸泡时间的 EIS 响应

的形成是因为当腐蚀介质逐渐渗入到涂层/金属界面时,涂层和基体之间会逐渐形成“空隙”,这些“空隙”空间内形成了新的反应物浓度梯度,腐蚀介质及腐蚀产物在涂层/基体界面发生横向扩散^[16-17],在恒温下静置的溶液可以近似地认为该扩散层内的扩散过程是半无限扩散,同时受到弥散效应的影响,在低频段出现了偏离 45° 的扩散尾,在等效电路中体现为等效元件 Z_w 。图 3c 的曲线采用图 4d 所示的等效电路进行拟合。其中 L 为电感, C_{sf} 为金属表面的腐蚀层电容。由图 3c 可知,曲线低频端出现了一段感抗弧,对应电感复合的等效元件 (RL)^[18-19],涂层电感构成了第三个时间常数。为消除弥散效应对拟合效果造成的影响,在图 4 所示的 5 个等效电路中, C_c 和 C_{dl} 均使用常相位元件角 CPE 代替。

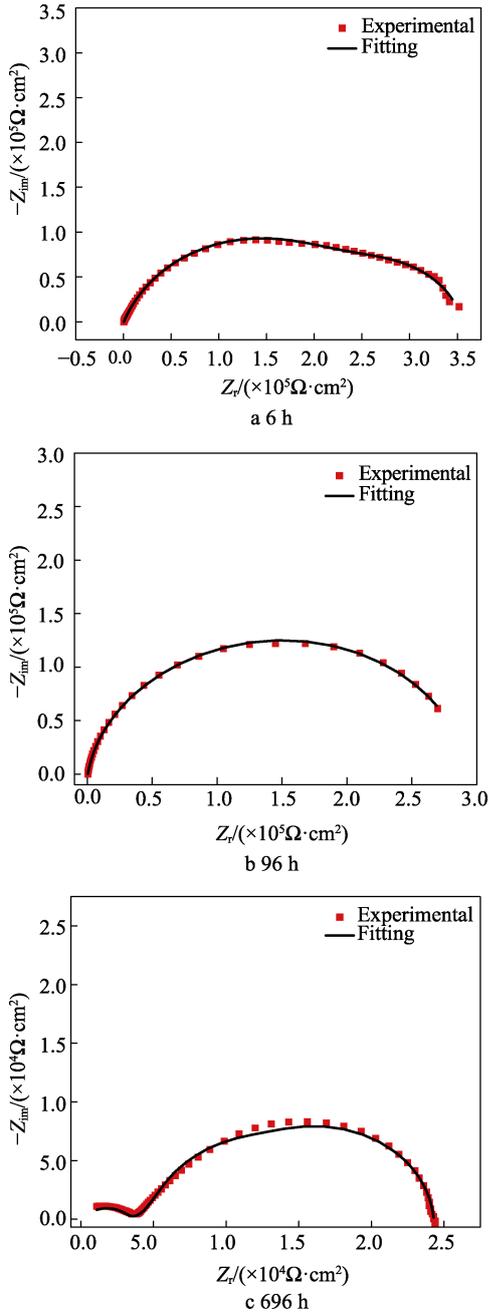


图3 流动海水中人工破损涂层随浸泡时间的 EIS 响应

2.2 电化学阻抗谱参数随时间的变化

人工破损涂层 R_c 、 R_{ct} 随浸泡时间的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可知，流动海水环境中涂层 R_c 、 R_{ct} 值变化规律与静止海水环境相似，呈现前期波动后期稳定的趋势，且相同浸泡周期下流动海水中有有机涂层 R_c 、 R_{ct} 值更小，这与上文中提到的 EIS 响应规律一致。浸泡初期，海水通过破损处和缺陷处渗入涂层，水的介电常数较大，导致 R_c 下降。涂层由于吸水溶胀，导致涂层孔隙减小，涂层吸水量减小， R_c 又出现上升趋势^[20]。随后由于腐蚀产物的生成和脱落现象反复发生，所以 R_c 也再次出现波动，直至涂层

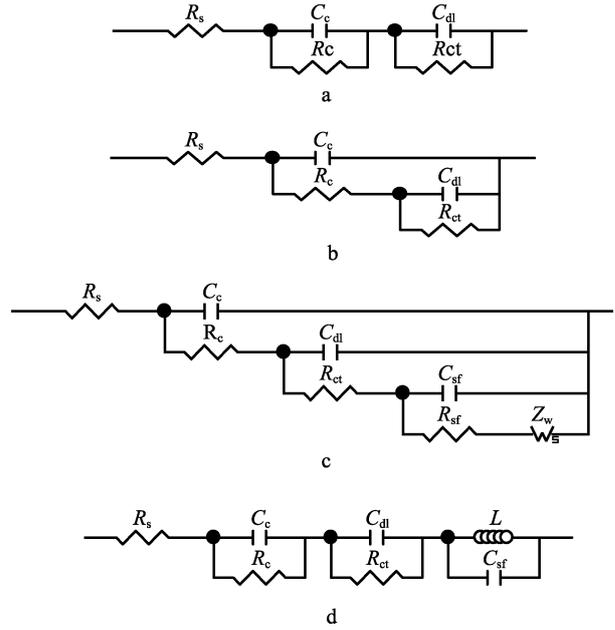


图4 人工破损涂层浸泡在两种海水环境中的 EIS 等效电路

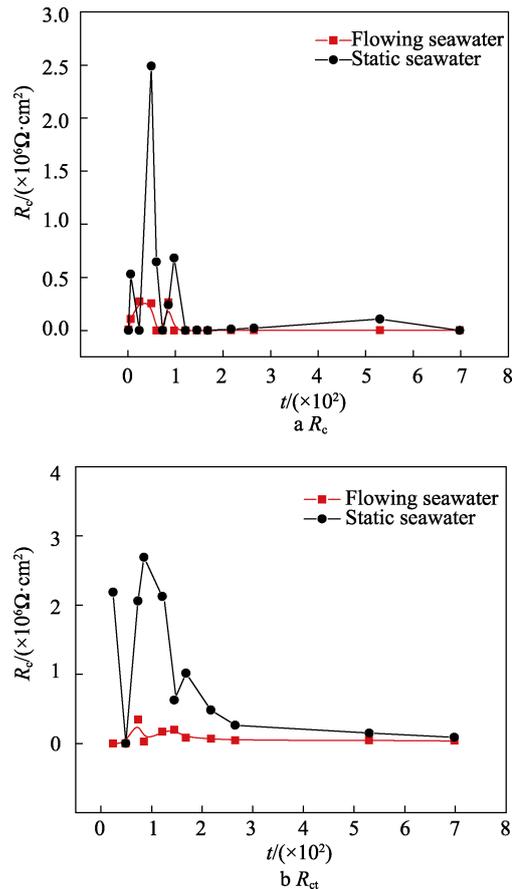


图5 人工破损有机涂层在两种海水环境中 R_c 、 R_{ct} 随浸泡时间的变化

吸水达到饱和， R_c 才进入稳定阶段。 R_{ct} 则代表界面处金属发生腐蚀反应的难易程度。当海水与破损处的基体金属接触后，金属基体发生腐蚀反应， R_{ct} 表现

出下降趋势。随着腐蚀反应的发展，腐蚀产物不断在涂层破损处形成并积累，一定程度上阻碍了腐蚀反应的发生， R_{ct} 随之变大。由于海水冲刷和重力作用导致腐蚀产物脱落，海水与更大面积的金属基体接触， R_{ct} 再次减小。当实验进行到后期时，涂层已经基本失去了保护作用， R_{ct} 也随之进入稳定阶段。静止海水中的 R_c 与 R_{ct} 分别在浸泡 130 h 和 260 h 左右进入稳定阶段，而流动海水中 R_c 与 R_{ct} 分别在浸泡 100 h 和 160 h 后即进入了稳定阶段。这说明流动海水环境加速了海水向涂层内部渗透的速率，涂层劣化更快，涂层下金属基体也更容易发生腐蚀反应。

由人工破损有机涂层的 EIS 响应及电化学参数分析可知，流动海水环境中人工破损有机涂层的劣化过程与静止海水中涂层劣化存在明显的差异。在相同浸泡周期下，流动海水中涂层的劣化速度总是大于静止海水。其原因是海水的流动性使溶解氧不断从外部环境得到补充，溶解氧含量维持在较高水平，其扩散到金属表面的速度较快，加快了阴极氧化还原反应， OH^- 的大量富集使涂层失去附着力，海水更容易与金属基体接触，发生腐蚀反应，腐蚀产物的生成速度加快。流动海水的冲刷作用又使腐蚀产物不断的脱落，暴露出更多的金属基体，涂层下腐蚀反应发生的区域

扩大，加速了涂层劣化。相关研究^[21-22]也表明，氧含量的升高能够使涂层加速从金属界面剥离，导致腐蚀速率增加。

2.3 破损涂层的宏观形貌

两种海水环境中人工破损有机涂层形貌随浸泡时间的变化如图 6 所示。当涂层在静止海水中浸泡 96 h 时，表面开始出现锈点。浸泡 264 h 后，锈点增多，并有部分锈点发展为鼓泡。当浸泡至 696 h 时，静止海水中涂层表面破损处周围出现了明显的鼓泡。流动海水中涂层形貌演变与静止海水中涂层形貌相似，说明涂层的劣化均从破损处开始。二者又有着明显的区别：静止海水中涂层表面的锈点和鼓泡大多围绕在涂层破损处周围，且面积较小；而流动海水中涂层破损处暴露出大面积的金属基体，这些金属基体被腐蚀产物所覆盖，且大量的鼓泡分布在整個涂层表面，破损处周围的鼓泡面积最大。这是因为流动海水最先通过破损处与金属基体接触，使金属发生腐蚀反应。破损处涂层劣化最快，暴露出的金属基体成为局部腐蚀反应的主要阳极区，金属溶解与腐蚀现象严重。当海水也渗透破损处周围的区域和缺陷处时，成为局部腐蚀的阴极区，而阴极反应是扩展腐蚀反应发

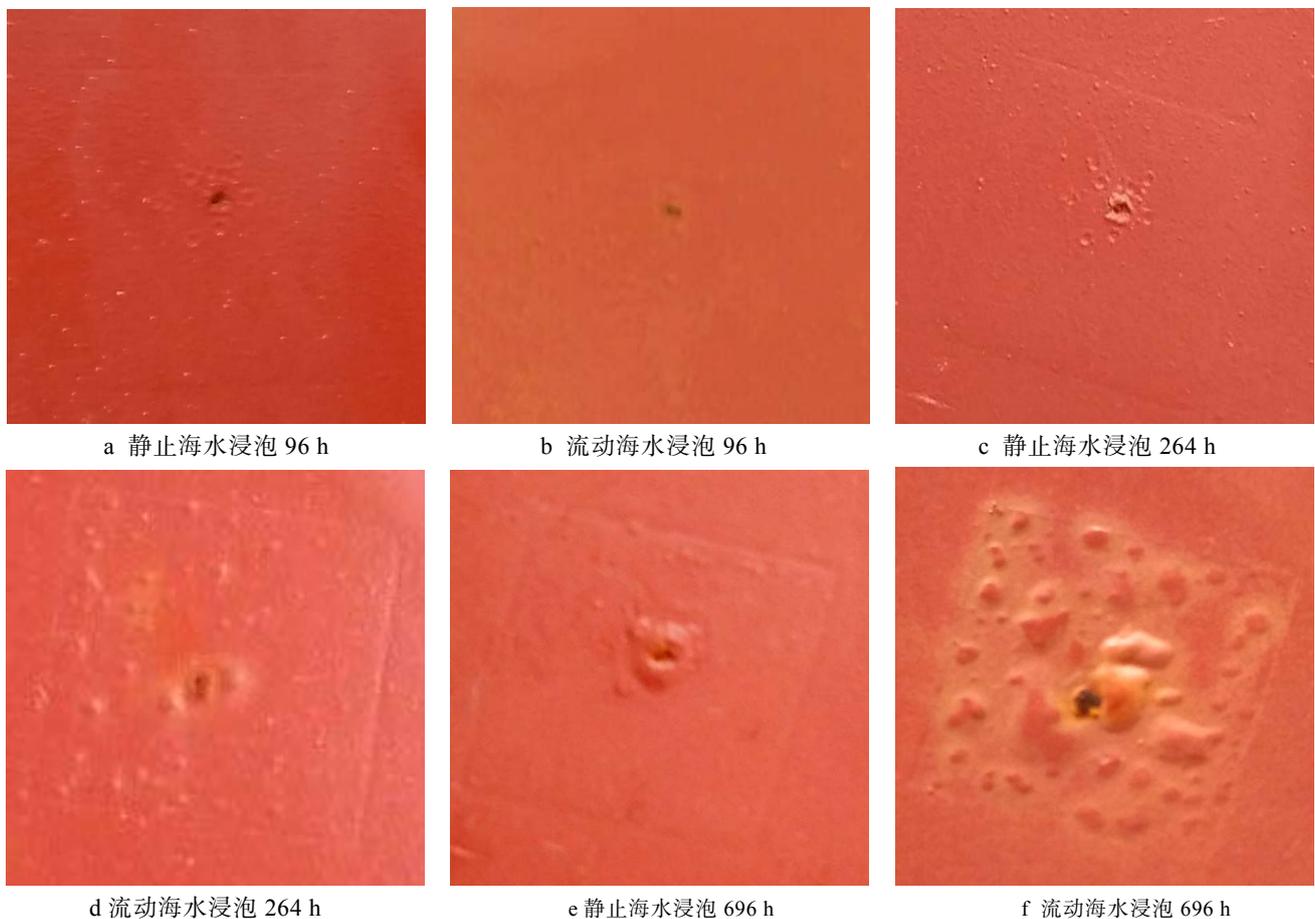


图 6 静止海水与流动海水中涂层形貌随浸泡时间的变化

生的主要步骤^[23-24]。流动海水中溶解氧的含量一直维持在较高的水平,加快了阴极反应,OH⁻的大量富集使涂层/金属界面形成了强碱性的腐蚀环境。涂层与基体金属间的附着力显著降低,海水与金属基体发生腐蚀反应的区域面积更大,腐蚀产物积累得更快,所以鼓泡更加明显,分布范围也更广。

3 结论

1) 当涂层表面存在人工破损时,涂层劣化首先从破损处开展。破损处成为局部腐蚀反应主要的阳极区,破损处周围的区域和涂层内在缺陷处成为扩展腐蚀反应的阴极区。

2) 与静止海水环境相比,流动海水明显加速了人工破损有机涂层的劣化进程。其原因是流动海水的冲刷作用使腐蚀产物在破损处的累积与脱落更加频繁,产物脱落后暴露出更多的新鲜金属基体。同时流动海水中高溶氧量加剧了阳极金属溶解和阴极还原反应,阴极区OH⁻的富集使涂层丧失附着力,涂层下金属腐蚀也更加严重。

参考文献:

- [1] ZHENG Z B, ZHENG Y G, ZHOU X, et al. Determination of The Critical Flow Velocities for Erosion-Corrosion of Passive Materials Under Impingement by NaCl Solution Containing Sand [J]. Corrosion Science, 2014, 88: 187-196.
- [2] WANG Y H, Manual of Anti-corrosion Technology for Paintings[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
- [3] ZINA IM, LYONB S B, HUSSAINB A. Under-film Corrosion of Epoxy-coated Galvanised Steel: An EIS and SVET Study of The Effect of Inhibition at Defects[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52(2): 126-135.
- [4] 张伟, 王佳, 赵增元, 等. 电化学阻抗谱对比研究连续浸泡和干湿循环条件下有机涂层的劣化过程[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(5): 329-335.
- [5] 丁锐, 桂泰江, 蒋建明, 等. 应用 EIS 研究改性无溶剂环氧防腐涂层的防护性能和腐蚀特征[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(2): 165-176.
- [6] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 第1版. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [7] 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.
- [8] LIU J, ZHANG L W, MU X L, et al. Studies of Electrochemical Corrosion of Low Alloy Steel Under Epoxy Coating Exposed to Natural Seawater Using the WBE and EIS Techniques[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 315-321.
- [9] 胡吉明, 张鉴清, 谢德明, 等. 环氧树脂涂覆 LY12 铝合金在 NaCl 溶液中的阻抗模型[J]. 物理化学学报, 2003, 19(2): 144-149.
- [10] 刘杰, 王伟, 王佳. 结合 EIS 和 WBE 技术研究环氧涂层劣化[J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(5): 33-39.
- [11] 赵洪涛, 陆卫中, 李京, 等. 模拟流动海水条件下无溶剂环氧防腐涂层的失效行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(5): 397-406.
- [12] 刘杰, 李相波, 王佳. 在模拟深海高压环境中人工破损涂层的电化学阻抗谱响应特征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 333-337.
- [13] 张源. 阵列电极方法研究破损涂层阴极剥离行为[D]. 山东: 中国海洋大学, 2015.
- [14] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [15] 全宏韬. 两种含导电颗粒的有机涂层的电化学阻抗谱特征[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [16] 屈帅. 几种有机涂层在干湿循环环境下劣化过程的电化学阻抗研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [17] LIU J, ZHANG L W, MU X L, et al. Studies of Electrochemical Corrosion of Low Alloy Steel under Epoxy Coating Exposed to Natural Seawater Using the WBE and EIS Techniques[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 315-321.
- [18] BONORA P L, DEFLORIAN F, FEDRIZZI L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41: 1073-1082.
- [19] 谢德明, 童少平, 胡吉明, 等. 多道富锌基涂层在 NaCl 溶液中的电化学行为研究[J]. 金属学报, 2004, 40(7): 749-753.
- [20] 刘郅媛, 熊金平. 聚天门冬氨酸酯聚脲涂层湿热失效行为的电化学[J]. 化工学报, 2013(8): 2962-2968.
- [21] 丁健, 张伟, 王佳, 等. WBE 技术研究水线区涂层劣化和涂层下金属腐蚀-I[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(5): 464-470.
- [22] 王春丽. 海洋环境复杂耦合体系腐蚀行为研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨工程大学, 2013.
- [23] 赵霞. 有机涂层失效过程的电化学阻抗谱特征研究[D]. 山东: 中国海洋大学, 2007.
- [24] 林中楠. 铁合金在流动海水中的腐蚀行为研究[D]. 辽宁: 大连理工大学, 2009.