

模拟深海压力环境下有机涂料/基底金属腐蚀 电化学行为研究

I. 海水压力对水在涂层中传输行为和涂层防护性能的影响

刘 斌*, 方志刚, 王 涛, 王虹斌

(海军装备研究院, 北京 100161)

摘要: 于实验室模拟深海压力环境,应用电化学阻抗谱(EIS)研究了有机涂料/基底金属的腐蚀电化学行为. 分析海水压力对水在涂层中传输行为和涂层防护性能的影响. 结果表明,与常压海水相比,在高压海水(3.5 MPa)条件下,该涂层具有不同的电化学阻抗特征,主要表现在高压海水加快了涂层的吸水过程,增大了涂层的吸水率,从而加速了涂层的腐蚀失效过程,致使防护性能变差.

关键词: 深海; 压力; 有机涂料; 基底金属; 腐蚀电化学行为

中图分类号: TG174.41

文献标识码: A

海洋约占地球表面积的71%,蕴藏着极其丰富的海底资源,包括石油、天然气、各种矿物质等等^[1]. 深海资源的开发与利用在未来海洋经济发展中占有举足轻重的地位,因而成为世界各国关注的焦点. 然而,海洋又是一种苛刻的腐蚀环境,譬如在海洋中使用钢铁或其它金属材料,倘若不采取有效的腐蚀防护,在不长的时间内就会发生非常严重的腐蚀,导致材料失效和结构损伤. 至今,我国已完成了常用金属材料在不同海域表层常压海水中16年的腐蚀试验研究^[2-3],同时对于涂料/基底金属在表层常压海水中的腐蚀和失效行为也掌握了大量的试验数据^[4-5].

由于表(浅)层常压海水和深层海水(300 m以下的海洋环境)的物理化学性质存在较大差异,主要的腐蚀影响因素如海水溶解氧含量、盐度、温度、pH值等都将随着海水深度的变化而发生变化,尤其是深海区与浅海环境相互区别的标志性变量(如海水静压力的增加及其交替变化),造成这些因素对腐蚀行为的影响机制更加错综复杂. 也因此必然导致材料在深海区和表层常压海水中有其不同的腐蚀行为. 国外的研究^[6-7]已证实不同金属和合金在深海环境条件下的腐蚀行为表现出较大

的差异.

作为金属材料主要防腐蚀技术之一的涂料、涂层,已在各领域成功广泛地应用. 但当涂层的服役环境变更,如由浅海变为深海时,那么由于海水静压力增大,必将导致各种腐蚀性介质如水、氧气和电解质离子等在涂层中的传输行为产生不同于常压海水中的影响,从而引起涂料的防护性能、使用寿命以及涂层下金属腐蚀行为发生明显的变化. 据此而言,开展深海环境条件下涂料/基底金属的腐蚀行为研究是非常必要和有价值的.

本文选择一种典型的、在海洋环境中防腐蚀性能良好、抗海水渗透性强(含片状颜料)以及具有实船应用业绩的环氧树脂防腐蚀涂料作试验. 鉴于深海腐蚀影响因素的复杂性,仅以海水压力作为单因素变量,模拟深海压力环境,研究涂料/基底金属的腐蚀电化学行为,并与常压海水环境下的试验作对比,为深海压力环境下金属涂层的腐蚀电化学行为的进一步深入研究提供依据.

1 实验方法

基底金属采用Q235低碳钢,规格为50 mm × 24 mm × 2 mm,涂装前用水磨砂纸打磨至400#,经丙酮除油,无水乙醇除水后放入干燥箱中待用. 试

验用的防腐蚀涂料为 A、B 双组分型, A 组分主要包含环氧树脂和片状铝粉颜料, B 组分主要包含聚酰胺固化剂。A、B 两组分按比例混合均匀后, 以浸渍挂涂方法涂覆在金属试片上, 室温干燥 15 h 后, 再于 60 °C 干燥箱中干燥 24 h 以加速固化, 然后存放于干燥器皿中备用。涂层干膜厚度为 $320 \pm 20 \mu\text{m}$, 测试面积为 23 cm^2 。

自行设计的深海环境模拟测试装置示意图 1。以 3.5% NaCl 水溶液模拟海水, 用高纯氮气调节模拟海水压力至试验设定压力。试验压力选择常压(0.1 MPa)和高压(3.5 MPa)。

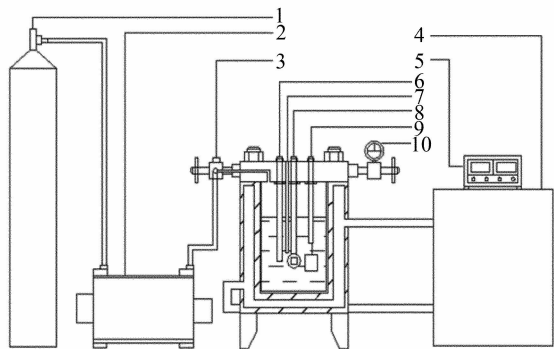


图 1 深海环境模拟测试装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment for simulating deep sea environment
1. high pure nitrogen gas; 2. pressure increasing equipment; 3. gas valve; 4. cooling equipment; 5. electric temperature test equipment; 6. solid phase high pressure reference electrode; 7. thermoelectrical couple; 8. working electrode; 9. Pt electrode

EIS 测量使用 Zahner 电化学工作站, 三电极体系: 研究电极为上述 Q235 低碳钢涂覆电极, 对电极为铂电极 ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$), 选择适合在高压条件下使用的固态 Ag/AgCl 电极作为参比电极 ($E = 0.1967 \text{ V}_{\text{SHE}}$)。频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$, 正弦波扰动信号的振幅依照试验进程调整, 如浸泡初期 (48 h 之内) 由于涂层厚、阻抗很大, 为了提高信噪比, 可采用 100 mV 的振幅。之后随着涂层电阻的减小再逐渐减小振幅到 20 mV。相关数据分析由 ZSimpWin 软件拟合。

2 结果与讨论

2.1 海水压力对水在涂层中传输行为的影响

涂层的吸水率是表征水在涂层中传输行为的

参数之一, 其传输过程一般分为两个阶段^[8-10]。其初期为 Fick 扩散阶段, 即水及其它腐蚀介质等通过扩散渗入到涂层内部, 吸水率迅速增加, 但随着时间延长, 吸水率增加速度逐渐降低; 之后进入扩散平衡阶段, 此时涂层吸水率不随浸泡时间延长发生明显变化, 直至涂层吸水达到饱和状态。

1) 常压海水在涂层中的传输行为

环氧涂层在常压海水中的吸水率随浸泡时间的变化如图 2 所示。由图可知, 0 ~ 132 h 为第 I 阶段, 即 Fick 扩散阶段; 而 132 ~ 480 h 为第 II 阶段, 这时涂层的饱和吸水率约为 1.05% (by mass), 对应的水传输过程达到动态平衡。

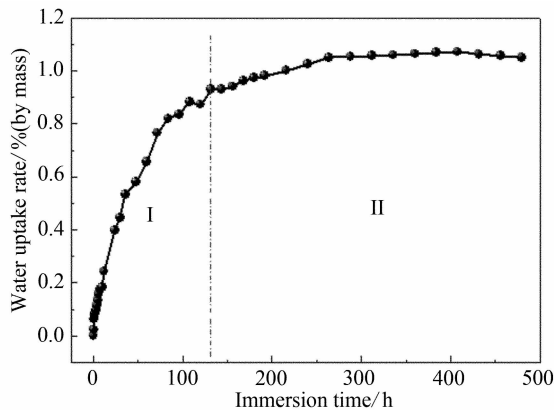


图 2 常压海水中环氧涂层的吸水率随浸泡时间变化

Fig. 2 Variations of the water uptake rate through epoxy coating in normal pressured seawater with immersion time

2) 高压海水在涂层中的传输行为

环氧涂层在高压海水 3.5 MPa 下的吸水率随浸泡时间变化如图 3 所示。此处由于试验周期内浸泡时间较短, 以致水在涂层中的传输仅出现 Fick 扩散, 未达到吸水饱和阶段。据图, 浸泡 120 h 后, 该涂层的吸水率约为 1.18% (by mass)。

以上两种试验结果对比, 可以得出, 不论是常压或者高压, 水在环氧涂层中传输行为的变化趋势基本一致, 表现在涂层吸水率均随浸泡时间延长而增大, 而且在浸泡初期 (12 h 内), 吸水率迅速增加, 尔后变缓。但在整个浸泡过程中, 相同浸泡时间内高压海水 (3.5 MPa) 条件下涂层的吸水率明显高于常压下的, 并且随浸泡时间延长二者差异越大。即如图 3 和图 2 所示, 浸泡 120 h 该涂层吸水率分别为 1.18% 和 1.05% (by mass)。由此表明, 在高压海水中, 涂层表现出了更加快速的吸水

过程和更大的吸水率. 一般而言,涂层的吸水率与介质环境、涂层结构、成分乃至聚合物极性等多种因素有关,但对同一种涂层,之所以出现不同的水传输行为,则主要是受介质环境因素的影响. 原因在于,增大海水压力,不仅增加了水在涂层中的传输动力,同时还可能引起涂层内部结构发生变化,导致涂层吸水率增加和吸水进入饱和阶段的时间延长.

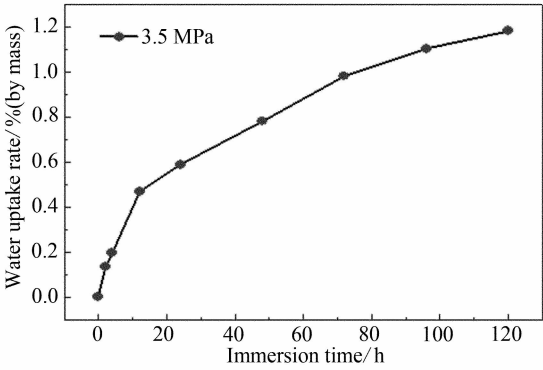


图 3 3.5 MPa 高压海水中环氧涂层吸水率随浸泡时间变化

Fig. 3 Variations of the water uptake rate through epoxy coating in 3.5 MPa pressured seawater with immersion time

2.2 海水压力对涂层防护性能的影响

1) 常压海水中环氧涂层的电化学阻抗

环氧涂层在常压海水中不同浸泡时间的电化学阻抗谱如图 4 所示. 图 5 给出了不同浸泡阶段的等效电路. 由图 4 可见,浸泡初期(a),EIS 谱线出现 1 个时间常数(对应的等效电路如图 5a). 浸泡 10 h,低频端出现 Warburg 阻抗特征,这是由于涂层中颜料的阻挡屏蔽作用造成电解质溶液向涂层内部扩散困难引起的(等效电路如图 5b). 之后随着时间的延长,高频端容抗弧的半径逐渐减小,说明随着海水向涂层中的不断渗透,涂层电阻逐渐减小. 继续延长浸泡时间(71 h 后,b),由于电解质溶液已经渗透到涂层 / 基底金属界面,引发了界面处出现局部腐蚀电化学反应(等效电路如图 5c). 直至浸泡 504 h 后(c),由于腐蚀产物堵塞了原有的扩散通道,传质过程明显受阻并成为反应的控制步骤(等效电路图 5d).

2) 高压海水中环氧涂层的电化学阻抗

环氧涂层在 3.5 MPa 海水中不同浸泡时间的

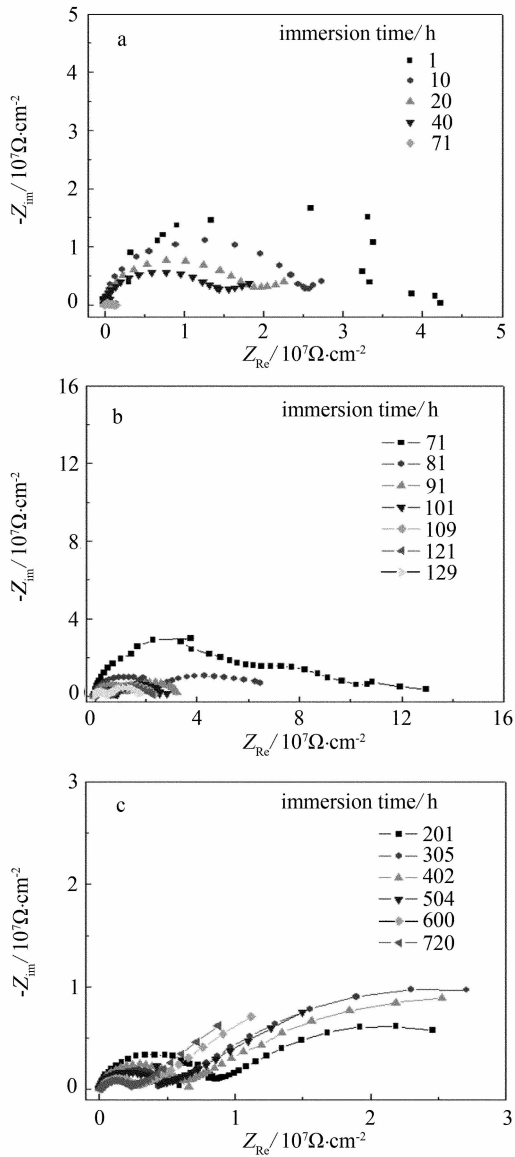


图 4 环氧涂层在常压海水中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig. 4 EIS diagrams of the epoxy coating in normal pressured seawater at different immersion time

电化学阻抗谱如图 6 所示. 由图可见,该阻抗谱与常压海水中的明显不同,表现在:仅浸泡 0.5 h,EIS 就出现了第 2 个时间常数,可知此时已有海水渗透到涂层/基底金属界面,引发了基底金属的局部腐蚀电化学反应(等效电路如图 5c). 随着浸泡时间的延长,第 1 个容抗弧的半径逐渐减小,表征涂层电阻逐渐减小. 与常压下的阻抗谱相比,整个浸泡期间 EIS 表现为双容抗特征,未显示扩散迹象. 据此可以说明,高压海水加速了海水渗透进入涂层和到达涂层/基底金属界面的过程,从而使海水的腐蚀电化学反应传质过程变得更加畅通.

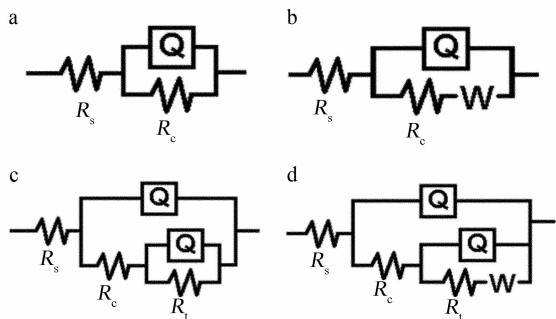


图 5 环氧涂层在常压和高压海水中浸泡不同时间的 EIS 等效电路

Fig. 5 Equivalent circuits of the epoxy coating immersed in normal and high pressured seawater at different immersion time

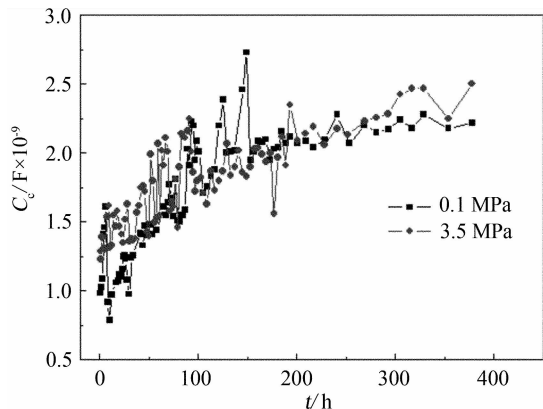


图 7 常压和高压海水中环氧涂层电容随浸泡时间的变化

Fig. 7 Variations of the epoxy coating capacitance with immersion time in normal and high pressured seawater

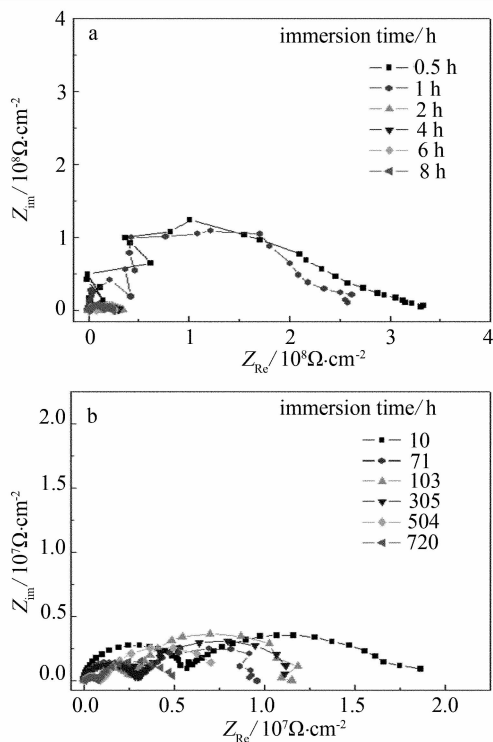


图 6 环氧涂层在 3.5 MPa 高压海水中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig. 6 EIS diagrams of the epoxy coating in 3.5 MPa pressured seawater at different immersion time

参照图5等效电路作阻抗谱数据解析,可分别得出涂层的电容(C_e)和电阻(R_c)的数值,并以此评价涂层的防护性能.涂层电容越大,则其吸水量越多,防护性能越差;涂层电阻越小则渗透进入涂层的电解质溶液越多,或者说其阻挡作用越小,失效程度越快,从而防护性能越差.

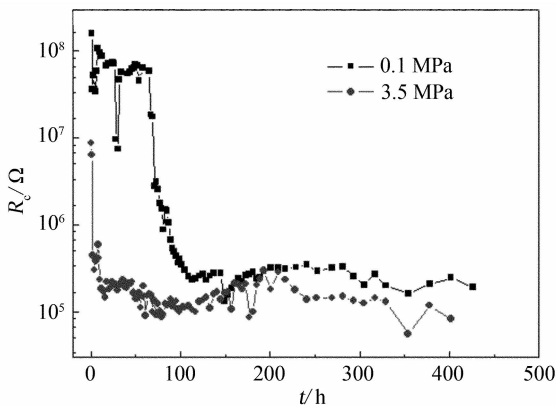


图 8 常压和高压海水中环氧涂层电阻随浸泡时间的变化

Fig. 8 Evolution of epoxy coating resistance with immersion time in normal and high pressured seawater

I. 图7给出常压和高压海水中,上述环氧涂层的 C_e 随浸泡时间的变化.由图可见,浸泡初期(0~50 h),3.5 MPa 海水压力下的 C_e 比常压海水下的值高,之后随浸泡时间延长,二者差别缩小,但在浸泡 250 h 之后,前者 C_e 又明显升高.说明高压海水加快了涂层的吸水过程,加大了涂层的吸水率,使涂层防护性能降低.

II. 图 8 给出常压和高压海水中 R_c 随浸泡时间的变化.由图可见,在整个浸泡周期内,3.5 MPa 海水中的 R_c 明显小于常压海水中的,而且前者的 R_c 于浸泡初期下降速率更快,说明高压海水加速了涂层的失效过程,使涂层的防护性能变差.

3 结 论

在实验室模拟深海压力环境,研究海水压力

对水在环氧涂层中传输行为以及涂层防护性能的影响,主要结论:

- 1) 在相同的浸泡时间内,环氧涂层在高压海水(3.5 MPa)中的吸水率明显高于常压下的. 原因在于海水压力增加,一方面使水在涂层中的传输动力增加,还可能引起涂层内部结构发生变化.
- 2) 在常压和高压海水中环氧涂层表现出明显不同的电化学阻抗特征,说明二者的腐蚀电化学行为也有所不同. 从电容以及电阻的对比分析结果看,高压下加快了涂层的吸水过程,并使涂层的吸水率增加,从而加速了涂层的失效过程,使其防护性能变差.

参考文献(References):

[1] Feng Shi-ze(冯士筌), Li Feng-qi(李凤歧). Instruction of marine science[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999.

[2] Hou Bao-rong(侯保荣). Marine corrosion and protection[M]. Beijing: Science Press, 1997: 59-71.

[3] Wang Guang-yong(王光雍), Wang Hai-jiang(王海江), Li Xing-lian(李兴廉). Corrosion and protection under natural environment[M]. Beijing: Chemical In-

dustry Press, 1997: 91-100.

[4] Wang Guo-ping(汪国平). Ship coating and painting technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[5] Yu Zhao-nian(虞兆年). Anti-corrosion coatings and painting[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

[6] Chinese Association of Corrosion and Protection(中国腐蚀防护学会). Handbook of metal corrosion[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984: 113-130.

[7] Venkatesan R, Venkatasamy M A. Corrosion of ferrous alloys in deep sea environments[J]. British Corrosion Journal, 2002, 37(4): 257-270.

[8] Perez C, Collazo A, Izquierdo M, et al. Characterization of the barrier properties of different paint systems (part I. Experimental set-up and ideal Fickian diffusion)[J]. Progress in Organic Coating, 1999, 36(2): 102-108.

[9] Liu Bin, Li Ying, Lin Haichao, et al. Effect of PVC on the diffusion behavior of water through alkyd coatings[J]. Corrosion Science, 2002, 44(12): 2657-2664.

[10] Liu Bin, Li Ying, Lin Haichao, et al. EIS study on the diffusion behavior of water through epoxy coatings[J]. Corrosion, 2003, 59(9): 817-820.

Electrochemical Behaviors of Organic Coating/Matal Substrate
under Simulated Deep Sea Environment

Part I . Effects of Seawater Pressure on Transportation Behavior of Water Through
Coating and Coating's Protective Performance

LIU Bin, FANG Zhi-gang, WANG Tao, WANG Hong-bin
(Naval Academy of Armament, Beijing 100161, China)

Abstract: By means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the electrochemical behaviors of organic coating/metal substrate were studied under simulated deep sea environment in the laboratory. Effects of seawater pressure on the transportation behavior of water through coating and the protective performance of coating were analyzed. The experimental results showed that, compared to normal pressured seawater, there were different impedance characteristics of coating in 3.5 MPa pressured seawater. The main observations were that high seawater pressure accelerated the process of water uptake and invalidation of coating, increased water absorption, and lowered the anti-corrosion property of coating.

Key words: deep sea; organic coating; substrate metal; electrochemical behavior