

深海交变压力对水在环氧涂层中传输行为的影响

田文亮, 孟凡帝, 刘莉, 李瑛, 王福会

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 目的 深入了解有机涂层在深海交变压力环境下的失效机制, 为涂层服役寿命的预测提供指导。方法 利用增重法和电化学阻抗测量技术, 研究常压和深海交变压力条件下水在环氧涂层中的传输行为, 计算不同环境下水的扩散系数, 并分析交变压力对水在涂层中吸水动力学的影响。结果 交变压力加速了水在涂层中的传输过程, 使其扩散机制由常压下的理想 Fick 扩散行为变为非 Fick 扩散, 延长了饱和时间, 增大了涂层饱和吸水率。微观形貌观测发现, 涂层内部填料/基料界面产生了大量裂痕, 是导致水在涂层中扩散机制发生改变的主要原因。结论 交变压力通过压力对水的推动作用及对涂层结构的破坏, 加速了水在涂层中的传输。

关键词: 环氧涂层; 交变压力; 电化学阻抗谱; 水传输

中图分类号: TG174.46 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)03-0089-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.015

Effect of Deep Sea Alternating Hydrostatic Pressure on Diffusion Behavior of Water through Epoxy Coating

TIAN Wen-liang, MENG Fan-di, LIU Li, LI Ying, WANG Fu-hui

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: **Objective** To learn the failure behavior of organic coatings under alternating hydrostatic pressure in deep sea environment and provide guidance for lifetime prediction of the coatings. **Methods** The diffusion behaviors of water under atmospheric pressure and deep sea alternating hydrostatic pressure were investigated by traditional gravimetric method and electrochemical (EIS). The corresponding diffusion coefficients in different environments were calculated and the effect of alternating hydrostatic pressure on the kinetics of water adsorption was also analyzed. **Results** Alternating hydrostatic pressure accelerated the diffusion process of water through the coatings, and the diffusion mechanism was changed from ideal Fick diffusion under atmospheric pressure to non-Fick diffusion under alternating pressure. The saturation time was prolonged and the saturated percent of water adsorption was enlarged by alternating pressure. Microscopic morphology observation showed that a large number of cracks appeared along the pigment/binder interface inside the coatings, which was the main reason for the changes of water diffusion mechanism in the coatings. **Conclusion** Alternating hydrostatic pressure significantly accelerated water diffusion through the coatings by the pushing

收稿日期: 2014-11-14; 修订日期: 2014-12-18

Received: 2014-11-14; Revised: 2014-12-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2014CB643303); 国家自然科学基金(51271187)

Fund: Supported by National Basic Research Program of China (2014CB643303) and the National Natural Science Foundation of China (51271187)

作者简介: 田文亮(1989—), 男, 山东人, 博士研究生, 主要研究方向为海洋腐蚀。

Biography: TIAN Wen-liang(1989—), Male, from Shandong, Ph. D., Research focus: marine corrosion.

通讯作者: 刘莉(1979—), 女, 辽宁人, 博士, 研究员, 研究方向为腐蚀电化学、海洋环境腐蚀。

Corresponding author: LIU Li(1979—), Female, from Liaoning, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion electrochemistry, marine corrosion.

effect on water and deterioration effect on the coating structures.

KEY WORDS: epoxy coating; alternating hydrostatic pressure; electrochemical impedance spectroscopy; water diffusion

随着海洋事业的日益发展,在深海环境下作业的设施越来越多^[1-2]。重防腐涂层是金属材料的主要防护手段之一^[3-5],但是在服役过程中,水会在涂层内部扩散,导致涂层不可避免地发生剥离、起泡等界面反应,进而导致涂层的保护性能丧失^[6-8],因此,研究水在涂层中的传输对于研究有机涂层的失效机制具有重要意义^[9-14]。目前,对于深海交变压力环境下服役的有机涂层的防护性能缺乏系统研究,压力交变环境下水在涂层中的传输行为尚不明确,交变压力对水传输的作用机制尚不清楚。

环氧类涂料是当前应用最为广范的海洋用重防腐涂料,不仅应用于海洋大气和水面环境,而且在深海环境下也得到了广泛应用。文中针对深海压力交变服役环境,研究水在环氧类重防腐涂层中的传输扩散行为,并探讨交变压力对水在涂层内部传输行为的作用机制,旨在深入了解有机涂层在深海交变压力环境下的失效机制,为涂层服役寿命的预测提供指导。

1 实验

1.1 样品及交变压力实验

采用海洋用低碳钢,其成分(以质量分数计)如下: C 0.076%, Si 0.29%, Mn 0.54%, Cr 0.6%, Ni 4.67%, Mo 0.46%, V 0.065%, Fe 余量。将低碳钢材料切割成尺寸 20 mm×20 mm×2 mm 的块状试样,然后用高温环氧树脂封装,表面用砂纸逐级打磨至 240[#],经丙酮、无水乙醇处理后,放入干燥器中待用。

采用片层状玻璃鳞片制备单一填料的涂层体系。将 E-44 环氧树脂与二甲苯(稀释剂)以质量比 10:3 混合均匀,再依次加入占总质量 30% 的玻璃鳞片和 80% 的 TY-650 聚酰胺(固化剂),充分混合并静置,使其完全熟化。

实验中制备了两种样品——电化学样品和自由膜样品。电化学样品的制备方法如下:将熟化的涂料手工刷涂到低碳钢试样表面,经 40℃ 固化 4 h, 60℃ 固化 20 h 后,在室温下(25℃)放置 7 d。自由膜样品的制备方法如下:将熟化的涂料刷涂到硅胶板上,经 40℃ 固化 4 h, 60℃ 固化 2 h 后,进行剥离,然后在 60℃ 固化 18 h,最后在室温下放置 7 d。

交变压力实验在深海环境模拟装置(图 1)中进

行。腐蚀介质为蒸馏水,采用氮气加压的方式。1 个交变周期为:高压 3.5×10^5 Pa 维持 6 h,常压 1×10^5 Pa 维持 6 h。整个浸泡实验共 20 个交变周期。

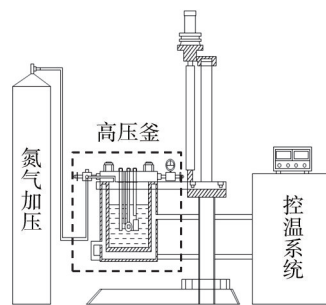


图 1 深海环境模拟装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the deep sea environment simulation device

1.2 测试方法

称重法数据通过称取自由膜样品在不同浸泡时刻的质量得到。样品从溶液中取出后,迅速用吸水纸将表面擦干并称重,每组 3 个样品。涂层的吸水率(Q_t)按公式(1)进行计算:

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

式中: m_0 为样品浸泡前的初始质量; m_t 为样品浸泡一定时间 t 后的质量。

电化学阻抗的原位监测分别在常压和交变压力下进行,采用 Metrohm 公司的 Autolab 电化学工作站及三电极体系。常压下的测试在传统电解池中进行,工作电极为涂层/金属电极,铂电极选为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)选为参比电极;交变压力下的测试在深海环境模拟装置中进行,参比电极采用 Ag/AgCl 电极($E(\text{vs. SCE}) = -0.157$ V)。前期测试表明,这两种不同的参比电极对 EIS 测量结果没有影响。测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。由于该涂层体系为高阻体系,为增加信噪比,正弦波扰动信号设定为 50 mV。EIS 数据经计算机采集后,用 ZSimpWin 软件进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 交变压力下涂层的吸水动力学

通过称重法测试,获得了涂层的吸水率及水在涂

层中的扩散系数等表征水传输行为的参数^[14-15]。从吸水率变化曲线(图 2)可以看出,水在两种环境条件下的传输表现出不同的变化趋势:常压下为初期(0~24 h)快速吸收,中期(24~132 h)缓慢吸收,后期(132~240 h)吸收达到饱和;交变压力下则为初期(0~72 h)快速吸收,后期(72~240 h)缓慢吸收。

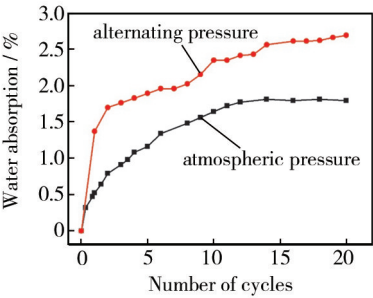


图 2 常压及交变压力下涂层的吸水率变化曲线
Fig. 2 Water absorption rate curves for the free film samples under atmospheric pressure and alternating hydrostatic pressure

为了深入研究水传输的作用机制,对图 2 进行深入分析,作涂层相对吸水率随浸泡时间平方根的变化曲线,如图 3 所示。结果表明,水在常压下的传输符合 Fick 第二扩散的特征——存在线性增长区(阶段 I)和饱和平台区(阶段 II)。在交变压力下的吸水动力学曲线分为前期的 Fick 吸收和后期的非 Fick 吸收。前期首次达到饱和平台区时的吸水率为 2.14%,高于常压下的饱和吸水率(1.8%)。由于交变压力的作用,在初期的 Fick 吸收特征之后又出现了非 Fick 吸收特征,其形状表现为两个连续的 Fick 吸收过程,并且各 Fick 扩散线性增长区的斜率大致相同。

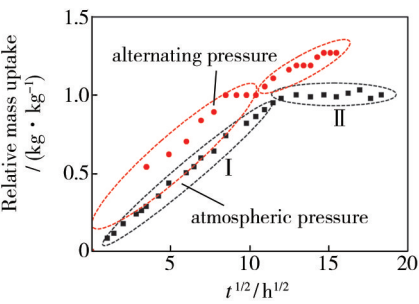


图 3 常压及交变压力下涂层的吸水动力学曲线
Fig. 3 Water absorption- $t^{1/2}$ curves for the coating under atmospheric pressure and alternating hydrostatic pressure

通过公式(2)可计算扩散系数(D):
$$D = \pi \left(\frac{kl}{4} \right)^2 \quad (2)$$

式中: k 为 Fick 扩散线性增长区的斜率; l 为涂层

厚度。水在常压下的扩散系数为 $5.15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,而交变压力下 Fick 吸收阶段的扩散系数为 $9.87 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,约为常压下的两倍,表明交变压力促进了水在涂层中的传输行为。

为研究水在交变压力下的非 Fick 扩散特征,对涂层实验前后的微观形貌进行了观测。扫描电镜照片(图 4)显示,浸泡前,填料与基料紧密结合;在交变压力条件下服役后,沿着填料/基料界面形成了一些裂痕,导致填料与基料之间产生缝隙。原位红外光谱(图 5)显示,在浸泡前后,涂层主要化学基团的特征峰均处在同一位置,即没有分子结构的重组及新化学键(包括氢键)的生成,表明在交变压力下浸泡 240 h 后,涂层化学成分未发生改变,内部也没有结合水的形成。由此认为,水在交变压力下传输行为的改变是由于涂层内部结构遭到破坏而导致的。

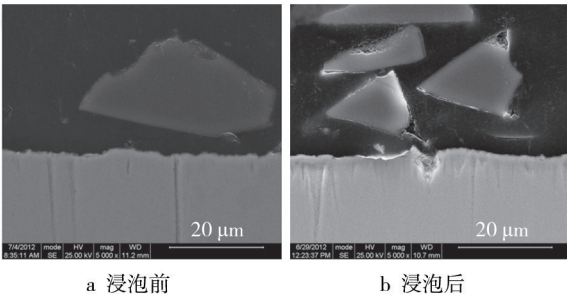


图 4 涂层在交变压力下浸泡前后的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM micro-morphologies of the epoxy coating before and after immersion under alternating hydrostatic pressure: a) before immersion, b) after immersion

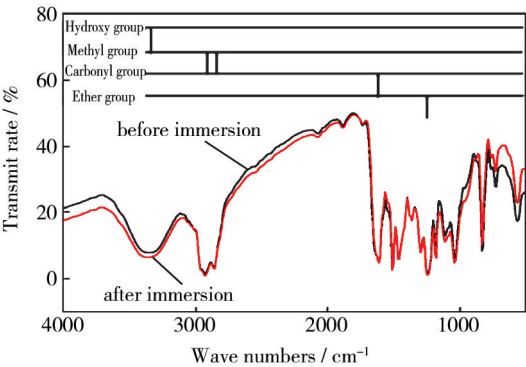


图 5 涂层在交变压力下浸泡 240 h 前后的原位红外光谱
Fig. 5 In-situ FT-IR spectroscopy of the epoxy glass flake coating before and after immersion for 240 h under alternating hydrostatic pressure

水在交变压力下的传输特征不同于常压主要表现在两个方面:1) 快速的水吸收;2) 非 Fick 扩散特征。第一个方面是由于压力的促进作用,使得水在涂

层中迅速传输;第二个方面是由于交变压力对涂层结构的破坏,导致涂层容纳更多的水。涂层在某一时刻 t 总的吸水量 $M(t)$ 可由公式(3)算得:

$$M(t) = M_F(t) + M_R(t) \tag{3}$$

式中: $M_F(t)$ 为 Fick 扩散引起的吸水量; $M_R(t)$ 为涂层内部结构改变引起的吸水量。在初期, $M_R(t)$ 部分可以忽略,所以水传输仍表现出 Fick 扩散的特征;随着交变压力的不断作用, $M_R(t)$ 部分的作用逐渐显著,导致水传输偏离 Fick 扩散特征。

2.2 交变压力下涂层失效的电化学分析

为监测涂层中水的传输扩散行为,对电化学样品进行了原位 EIS 测量。图 6—9 分别为涂层在常压和

交变压力两种条件下的 Nyquist 和 Bode 图,图 10 为涂层对应的拟合等效电路^[16—18]。涂层在常压下的数据具有 4 个阶段的特征:1) 浸泡初期(0 ~ 32 h) 为单容抗弧,水在涂层中传输,等效电路为图 10a;2) 32 ~ 132 h 呈现 Warburg 阻抗弧,Warburg 阻抗的出现归因于玻璃鳞片的阻挡作用,等效电路为图 10b,虽然 Nyquist 图上不明显,但此时用单容抗弧拟合已不能得到很好的拟合结果;3) 当水到达涂层/金属界面后(132 ~ 800 h) 出现双容抗弧(图 10c),电化学腐蚀在界面处发生,电化学反应成为控制步骤;4) 最后的感抗弧阶段(800 h 以后),由于腐蚀产物堆积,造成涂层发生变形而鼓起,等效电路为图 10d。

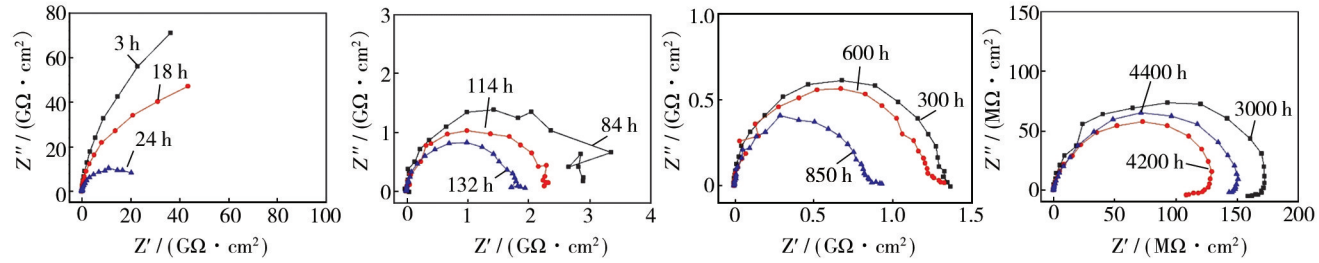


图 6 涂层在常压下浸泡不同时间的 Nyquist 图
Fig. 6 Nyquist diagrams of coatings immersed for different time under atmospheric pressure

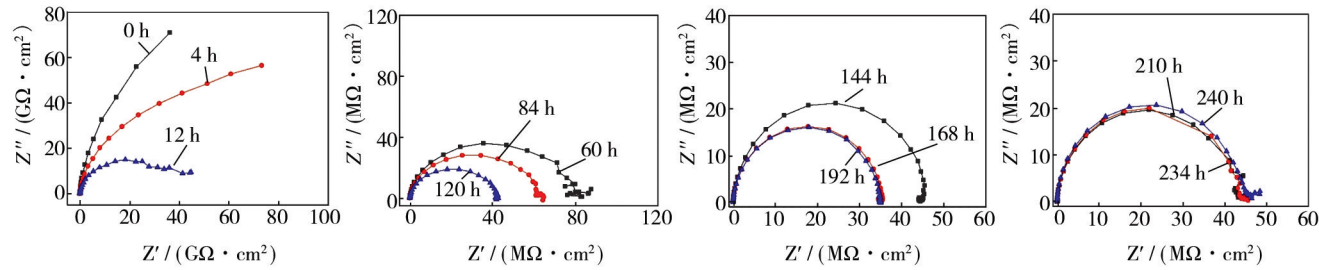


图 7 涂层在交变压力下浸泡不同时间的 Nyquist 图
Fig. 7 Nyquist diagrams of coatings immersed for different time under alternating hydrostatic pressure

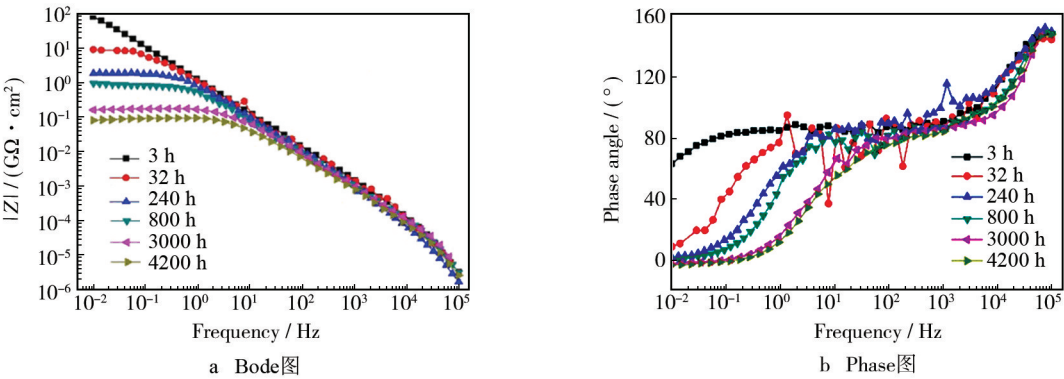


图 8 涂层在常压下浸泡不同时间的 Bode 图及 Phase 图
Fig. 8 Bode diagrams (a) and Phase diagrams (b) of coatings immersed for different time under atmospheric pressure

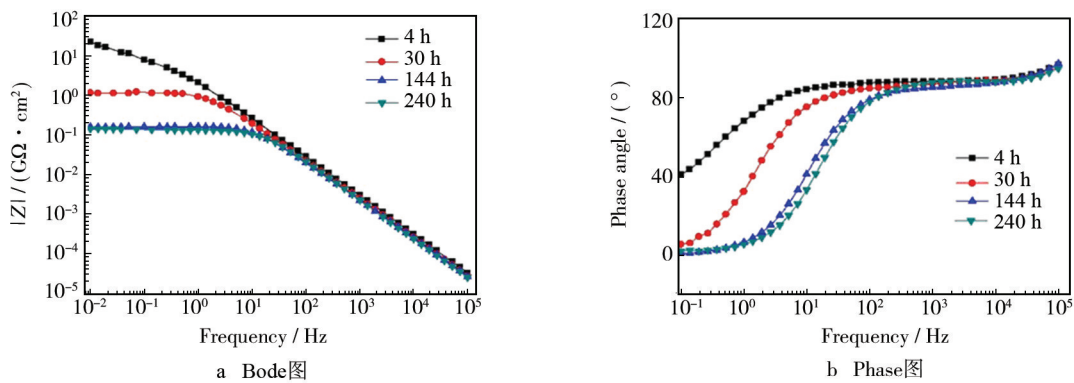


图 9 涂层在交变压力下浸泡不同时间的 Bode 图及 Phase 图

Fig.9 Bode diagrams (a) and Phase diagrams (b) of coatings immersed for different time under alternating hydrostatic pressure

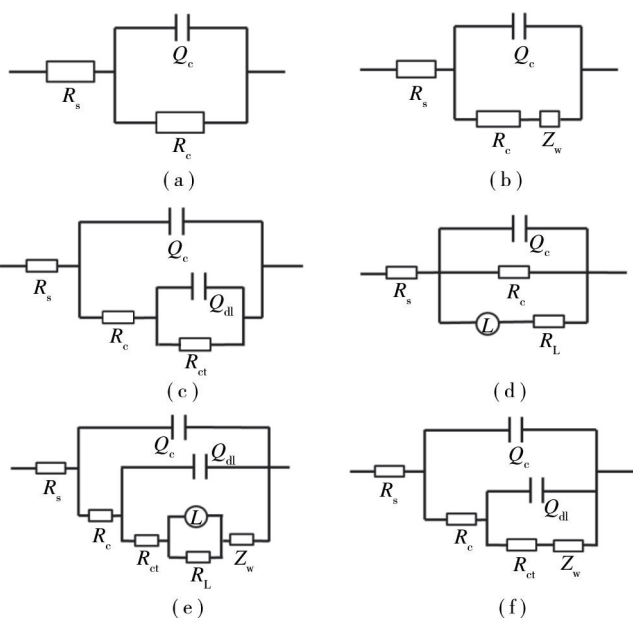


图 10 涂层/金属体系的等效电路

Fig.10 Equivalent circuits for epoxy coating/metal system

涂层在交变压力下的 EIS 在 240 h 内呈现出 4 个与常压下不同的阶段:1)单容抗弧阶段(0~18 h),等效电路为图 10a,表明水在涂层中快速扩散;2)在压力作用下,水快速到达涂层/金属界面并在界面处扩散(18~108 h),产生双容抗弧,等效电路为图 10c;3)氧气到达涂层/金属界面后(108~198 h),电化学反应发生,腐蚀产物在界面处堆积,形成感抗弧,等效电路为图 10e;4)最后,水在腐蚀产物层中的扩散成为控制步骤(198~240 h),因而出现在等效电路为图 10f 的扩散弧。

比较 Bode 图的变化,涂层在交变压力下浸泡 30 h 后的总阻抗值已降为约 $1\times10^9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,浸泡 240 h 后约为 $2\times10^8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$;而在常压下浸泡 30 h 后的总阻抗值为 $1\times10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,浸泡 240 h 后仍保持在 $2\times$

$10^9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。交变压力下涂层阻抗的迅速变化说明了水在涂层中的快速扩散。根据等效电路拟合分析,常压下填料对水传输表现出阻挡作用,而交变压力使填料的阻挡作用消失,促使水快速到达金属基体,并使界面电化学反应发生的时间提前。

从以上分析可以看出,交变压力改变了水在涂层中的传输过程,对应的等效电路模型发生改变(如图 10),加速了水在涂层中的传输,使水快速到达金属基体,加速了涂层的失效。

3 结论

- 1) 交变压力加速了涂层中水的传输与扩散。
- 2) 交变压力改变了涂层水传输时所对应的等效电路模型,加速了涂层阻抗的降低,削弱了填料的阻挡作用,造成涂层提前失效。
- 3) 交变压力主要通过破坏涂层内部结构——填料/基料界面,改变了水在涂层中的扩散行为。

参考文献

[1] SUN Hai-jing, LI Liu, LI Ying, et al. Effect of Hydrostatic Pressure on the Corrosion Behavior of a Low Alloy Steel [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(3): C1—C8.

[2] YANG Yan-ge, ZHANG Tao, SHAO Ya-wei, et al. Effect of Hydrostatic Pressrue on the Corrosion Behaviour of Ni-Cr-Mo-V High Strength Steel [J]. Corrosion Science, 2010, 8 (52): 2697—2706.

[3] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern Approaches to Marine Antifouling Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3642—3652.

- [4] STRATMANN M, FESER R, LENG A. Corrosion Protection by Organic Films[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(8): 1207—1214.
- [5] SHIFLER D A. Understanding Material Interactions in Marine Environments to Promote Extended Structural Life[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(10): 2335—2352.
- [6] YANG X F, TALLMAN D E, BIERWAGEN G P, et al. Blistering and Degradation of Polyurethane Coatings under Different Accelerated Weathering Tests[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(1): 103—109.
- [7] HU Hui-li, LI Ning, CHENG Jin-ning, et al. Corrosion Behavior of Chromium-free Dacromet Coating in Seawater[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1): 219—224.
- [8] RAJA V S, DEVI R G, VENUGOPAL A, et al. Evaluation of Blistering Performance of Pigmented and Unpigmented Alkyd Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 107(1): 1—11.
- [9] SEE S C, ZHANG Z Y, RICHARDSON M O W. A Study of Water Absorption Characteristics of a Novel Nano-gelcoat for Marine Application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(2): 169—174.
- [10] FREDJ N, COHENDOZ S, MALLARINO S, et al. Evidencing Antagonist Effects of Water Uptake and Leaching Processes in Marine Organic Coatings by Gravimetry and EIS[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67(3): 287—295.
- [11] WEL G K V D, ADAN O C G. Moisture in Organic Coatings—A Review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 37(1/2): 1—14.
- [12] KOLEK Z. Characterization of Water Penetration inside Organic Coatings by Capacitance Measurements[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1997, 30(4): 287—292.
- [13] LIU Jie, LI Xiang-bo, WANG Jia, et al. Studies of Impedance Models and Water Transport Behaviours of Epoxy Coating at Hydrostatic Pressure of Seawater[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013(76): 1075—1081.
- [14] NGUYEN V N, PERRIN F X, VERNET J L. Water Permeability of Organic/Inorganic Hybrid Coatings Prepared by Sol-Gel Method: A Comparison between Gravimetric and Capacitance Measurements and Evaluation of Non-fickian Sorption Models[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(2): 397—412.
- [15] DESTRETI M D G, VOGELSANG J, FEDRIZZI L. Water up-take Evaluation of New Waterborne and High Solid Epoxy Coatings. Part I. Measurements by means of Gravimetric Methods[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 37(1/2): 57—67.
- [16] TIAN Wen-liang, LIU Li, MENG Fan-di, et al. The Failure Behaviour of an Epoxy Glass Flake Coating/Steel System under Marine Alternating Hydrostatic Pressure[J]. *Corrosion Science*, 2014, 86: 81—92.
- [17] LIU Ying, WANG Jiang-wei, LIU Li, et al. Study of the Failure Mechanism of an Epoxy Coating System under High Hydrostatic Pressure[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74: 59—70.
- [18] LIU Li, CUI Yu, LI Ying, et al. Failure Behavior of Nano-SiO₂ Fillers Epoxy Coating under Hydrostatic Pressure[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 62: 42—50.

(上接第 46 页)

- [16] 肖葵,董超芳,魏丹,等. 扫描 Kelvin 探针研究破损环氧涂层下碳钢的腐蚀行为[J]. *北京科技大学学报*, 2011(8): 972—977.
- XIAO Kui, DONG Chao-fang, WEI Dan, et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel Under a Defected Epoxy Coating Studied by Scanning Kelvin Probe[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011(8): 972—977.
- [17] LENG A, STRECKEL H, STRATMANN M. The Delamination of Polymeric Coatings from Steel. Part 2: First Stage of Delamination, Effect of Type and Concentration of Cations on Delamination, Chemical Analysis of the Interface[J]. *Corrosion Science*, 1998, 41(3): 579—597.
- [18] SORENSEN P A, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Influence of Substrate Topography on Cathodic Delamination of Anticorrosive Coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2009, 64(2): 142.
- [19] BI H C, SYKES J. Cathodic Disbonding of an Unpigmented Epoxy Coating on Mild Steel under Semi- and Full-immersion Conditions[J]. *Corros Sci*, 2011, 53(10): 34.