

# 涂层局部破损环氧涂层/碳钢体系干湿循环 腐蚀行为

张文亮<sup>1</sup> 张炫<sup>2</sup> 安百钢<sup>2</sup>

1 中原油田普光分公司 达州 635000

2 辽宁科技大学化学工程学院 鞍山 114051

**摘要** 通过设计模拟腐蚀环境电解池,利用电化学阻抗谱、扫描电镜和傅立叶红外光谱分析,研究处于 3%(质量分数)NaCl 电解质膜下环氧涂层/碳钢体系的干湿循环腐蚀行为。结果表明,涂层破损区域的表面裸露碳钢在第 4 次干湿循环的腐蚀速率达到最大,然后腐蚀速率随干湿循环呈降低趋势。而涂层下碳钢的腐蚀速率在第 6 个干湿循环达到最大,之后逐渐降低并趋于稳定。涂层下碳钢和裸露碳钢表面由于氧扩散差异,导致形成氧浓差电池,使处于敞开液膜下的裸露碳钢成为阳极,其腐蚀速率总是高于涂层下碳钢。由于离子定向迁移或扩散的作用,导致裸露碳钢的中心区域至其边缘腐蚀产物为多层阶梯状分布,而涂层下基体金属腐蚀形貌呈波纹状。

**关键词** 环氧涂层/碳钢体系 干湿循环 腐蚀 裸露碳钢 涂层下碳钢  
中图分类号 TG174

文章编号 1002-6495(2017)02-0178-05

## Wet-dry Cyclic Corrosion Behavior of Epoxy Coating/ Carbon Steel System with Local Coating Damages

ZHANG Wenliang<sup>1</sup>, ZHANG Xuan<sup>2</sup>, AN Baigang<sup>2</sup>

1 Puguang Branch, Zhongyuan Oil Field, Dazhou 635000, China

2 School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China

Correspondent: AN Baigang, E-mail: baigang73@126.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (50801035)

Manuscript received 2016-09-06, in revised form 2016-10-12

**ABSTRACT** The coating/metal system served in atmosphere inevitably suffers from local degradation of coating and thus results in exposure of the metal substrate locally. When there is an electrolyte film formed on such a coating/metal system, it makes metal substrate partly covered by the open electrolyte film, but the nearby metal substrate beneath the coating is covered by an occlusive electrolyte film. Therefore, an electrochemical cell to simulate such system was designed and built up. By using this cell, the corrosion behavior of epoxy coating/carbon steel system by wet-dry cyclic test beneath a thin electrolyte film of 3% NaCl solution was investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy, scanning electronic microscopy and Fourier transformation infrared spectroscopy. The results show that the corrosion rate of the exposed steel reaches the largest value by the 4<sup>th</sup> wet-dry cycle and then gradually decreases, however, the corrosion rate of coated steel reaches maximum by the 6<sup>th</sup> cycle and then decreases slowly to a steady-state with cycles. Because the electrolyte film on the exposed steel is an open form, but that is an occlusive for the metal beneath the coating, thus a corrosion cell of oxygen difference was formed, in which the exposed steel plays as the anode and thus its corrosion rate is always higher

资助项目 国家自然科学基金 (50801035)

收稿日期 2016-09-06 定稿日期 2016-10-12

作者简介 张文亮,男,1974年生,博士,高级工程师

通讯作者 安百钢, E-mail: baigang73@126.com, 研究方向为污染大气环境下金属腐蚀

DOI 10.11903/1002.6495.2016.206

than that beneath coating. Owing to the diffusion and migration of ions occurred between the two type electrolyte films, the corrosion products on the exposed steel present multi-layered ladder-like morphology from the centre to its periphery. However, the corrosion product formed on the steel beneath the coating exhibits ripple morphology.

**KEY WORDS** epoxy coating/carbon steel, wet-dry cycle, corrosion, exposed steel, coated steel

大气腐蚀是金属材料及其构件发生腐蚀失效的一种最普遍的形式,其本质是发生在薄层电解质下的电化学腐蚀过程<sup>[1-3]</sup>。因大气腐蚀造成的直接经济损失约为腐蚀引起总的经济损失的一半。为了抑制或减缓金属的腐蚀,人们针对不同腐蚀环境采用了各种形式的防腐措施,如阴极保护、阳极保护、金属涂覆层,有机防护涂层等。

有机防护涂层在减缓金属材料的大气腐蚀中应用最多最广,有机涂层能不同程度的阻缓水、氧和离子的渗透而发挥防腐的作用。但有机涂层质软、不耐磨。在使用过程中会因为机械力破坏作用发生破损,而且,其随着使用时间的延长发生老化和降解,这些都会导致涂层的剥落,从而使部分基体金属直接暴露于大气,导致基体金属的腐蚀。当涂层由于局部剥落或破损而使基体金属裸露时,其基体金属的大气腐蚀与无涂层保护的金属的大气腐蚀所处的环境不同,无涂层保护的金属,其在大气腐蚀是处于敞开的薄层电解质环境下的电化学腐蚀过程。涂层局部破损的涂层/金属体系,其裸露金属处于敞开电解质层下,而由于毛细吸附作用,涂层下与裸露金属相邻的基体金属表面也会形成电解质薄层,但其为闭塞形式的电解质层,因而对于涂层局部破损区域,基体金属表面上形成的是敞开和闭塞相关联的薄电解质层。然而,目前绝大多数的大气腐蚀研究针对的是金属在单一形式薄层电解质下的腐蚀,如敞开、闭塞电解质层,或在液滴下的腐蚀<sup>[4-6]</sup>,而对于涂层/金属系统在敞开和闭塞薄层液膜关联环境下的腐蚀

行为还未进行系统研究。

本文针对涂层/金属体系在使役过程中不可避免的发生涂层局部破损的实际情况,通过设计模拟电解池,研究涂层局部破损的环氧涂层/碳钢体系在干湿循环下的腐蚀行为特征,以期进一步认识涂层/金属体系的大气腐蚀失效机制。

## 1 实验方法

模拟涂层局部破损的环氧涂层/碳钢体系在关联液膜环境下的腐蚀行为的电解池如图1。工作电极由Q235钢加工制成。分别为直径10 mm的圆碳钢棒和内径14 mm外径18 mm的圆筒形碳钢,将它们安装在尼龙材质的电极台中心(图1)。工作电极侧面都用环氧涂封,只保持上表面裸露作为工作面。两个工作电极之间设有一环形凹槽,凹槽内放置铂丝作为对电极。工作电极表面分别用砂纸打磨,然后抛光除油,乙醇清洗,冷风吹干。之后,圆筒形工作电极表面被仔细的涂上一层环氧树脂(厚度约500 μm),而圆柱型工作电极表面仍然保持裸露于大气。

干湿循环实验利用文献7报道的方法,在圆柱型电极表面形成厚度200 μm的3%NaCl电解质膜。电解池放置在恒湿恒温箱内,相对湿度控制为90%,温度为25 ℃。干湿循环过程是将电解池在恒温恒湿箱内放置19 h,然后取出在室内空气中放置5 h,24 h完成1个干湿循环过程。干湿循环过程中的电化学测量采用三电极系统,在环形凹槽内的环形铂

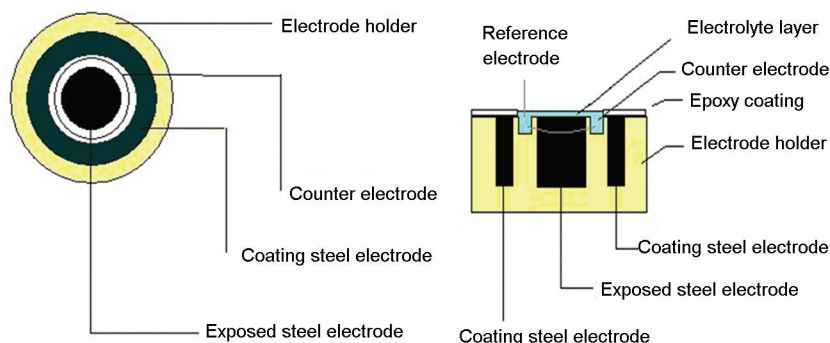


图1 涂层局部破损的环氧涂层/碳钢模拟电解池示意图

Fig.1 Schematic view of an electrochemical cell simulating the coating/metal system with the characteristic of the substrate metal exposed, locally: (a) top view, (b) transverse cross-sectional view

线圈作为对电极,直径0.3 mm的铂针浸在电解质溶液中作为参比电极,圆柱型碳钢和圆筒型碳钢作为工作电极。

电化学测量在CHI604电化学工作站上完成。阻抗谱测量在开路电位下进行,测试频率范 $10^4 \sim 10^2$  mHz,电位干扰幅值10 mV。利用Zview电化学分析软件,通过对阻抗谱拟合获得电荷传递电阻( $R_{ct}$ )等参数。用电荷传递电阻的倒数表示每个干湿循环碳钢的平均腐蚀速率<sup>[8]</sup>。

利用WQF-200傅立叶红外光谱分析(FTIR)腐蚀产物,利用JSM-6480扫描电镜(SEM)分析腐蚀形貌。

## 2 结果与讨论

图2显示了环氧涂层/碳钢体系碳钢腐蚀速率与干湿循环的联系。裸露碳钢的腐蚀速率在第4个干湿循环达到最大值,随后干湿循环腐蚀速率呈降低趋势。表面被中性电解质薄层覆盖的裸露金属腐蚀主要缘于溶解氧的去极化并受氧扩散控制<sup>[9,10]</sup>。然而,腐蚀产物的形成对基体的腐蚀行为也有明显影响。干湿循环初期,裸露碳钢表面形成的腐蚀产物不均匀,可能因电偶腐蚀加速了基体的腐蚀速度。此外,腐蚀产物的性质也明显影响基体金属腐蚀过程。根据第3次干湿循环后裸露碳钢表面腐蚀产物的红外光谱分析(图3),外层腐蚀产物主要为 $\delta$ -FeOOH( $1122\text{ cm}^{-1}$ )和 $\gamma$ -FeOOH( $1020$ 和 $746\text{ cm}^{-1}$ ),而内层腐蚀产物除 $\gamma$ -FeOOH还含有 $\alpha$ -FeOOH( $891\text{ cm}^{-1}$ )。Ma等<sup>[11]</sup>发现在中性电解质中,碳钢表面很快形成 $\gamma$ -FeOOH,一旦电解质呈酸性, $\gamma$ -FeOOH将吸附 $\text{Fe}^{2+}$ 转化成 $\alpha$ -FeOOH。因此,裸露碳钢表面腐蚀产物的

组成特征暗示腐蚀产物下的电解质因处于闭塞环境下可能酸化,电解质的酸化加速了基体碳钢的腐蚀。 $\alpha$ -FeOOH晶体颗粒小且容易形成致密的保护性层,随着 $\alpha$ -FeOOH形成,后续干湿循环碳钢腐蚀速率逐渐降低。值得注意的是,在环氧涂层/碳钢体系的裸露碳钢与涂层下碳钢的交界处,有 $\beta$ -FeOOH( $862$ 和 $688\text{ cm}^{-1}$ )形成。因 $\beta$ -FeOOH通常在高湿度和含有大量Cl<sup>-</sup>的环境中易形成<sup>[12]</sup>,因此界面处腐蚀产物组成特点暗示了Cl<sup>-</sup>在裸露碳钢表面液层与涂层下碳钢表面液层的迁移和扩散。

环氧涂层下的碳钢,其最初腐蚀速率很低,之后随干湿循环腐蚀速率增加,至第6个循环达到最大值。第1个干湿循环的低腐蚀速率归因于涂层良好的保护性,此时电解质仅可能通过在涂层固化过程中溶剂挥发产生的缺陷到达涂层/金属界面,从而使基体发生腐蚀<sup>[13]</sup>。之后,由于腐蚀产物生成导致的涂层和基体金属间的应力而使涂层与碳钢基体间产生缝隙,这种缝隙允许电解质从裸露碳钢表面扩散到涂层/碳钢界面,从而使涂层下的碳钢处于闭塞液膜腐蚀环境,因此,腐蚀速率随干湿循环次数增大。比较第1和第6个干湿循环的阻抗谱(图4),可以发现涂层下碳钢的等效串联电阻从 $128\ \Omega$ 降低到 $20\ \Omega$ 。其说明干湿循环导致涂层/碳钢界面缝隙形成,使电解质扩散到环氧涂层/碳钢界面。

涂层下腐蚀产物的生成对于基体碳钢的腐蚀速率存在两种竞争作用。一方面,涂层下腐蚀产物形成导致的应力破坏涂层的保护性,从而加速基体碳钢腐蚀。另一方面,涂层下的腐蚀产物能够阻塞阳极位,尤其阻碍电解质向涂层下基体碳钢的扩散。在干湿循环初期,腐蚀产物对涂层的破化作用为主,

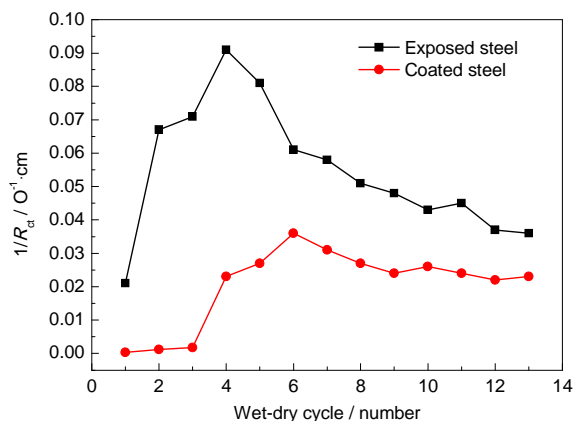


图2 环氧涂层/碳钢体系基体碳钢腐蚀速率随干湿循环的变化

Fig.2 Corrosion rate of steel substrate of the epoxy coating/steel system with the wet-dry cycles

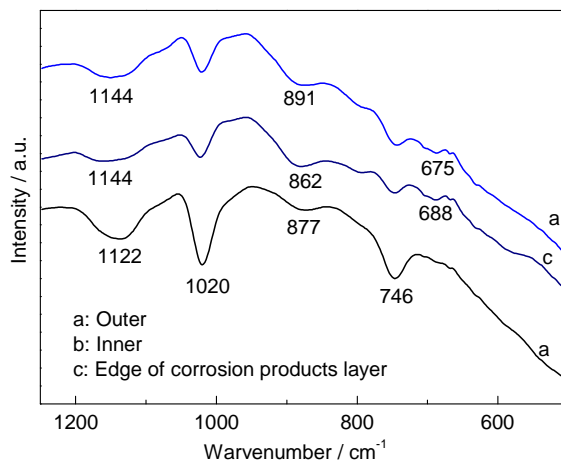


图3 第3次干湿循环后裸露碳钢表面腐蚀产物的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of the corrosion products on the exposed steel surface after the third wet-dry cycles

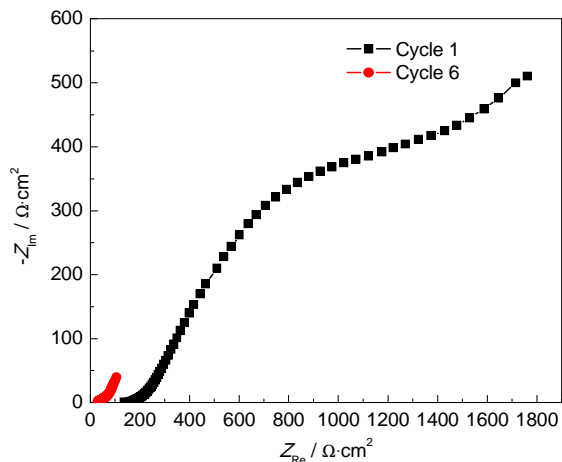


图4 涂层下碳钢在第1和第6个干湿循环下的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance of coated steel for the first and the sixth wet-dry cycle

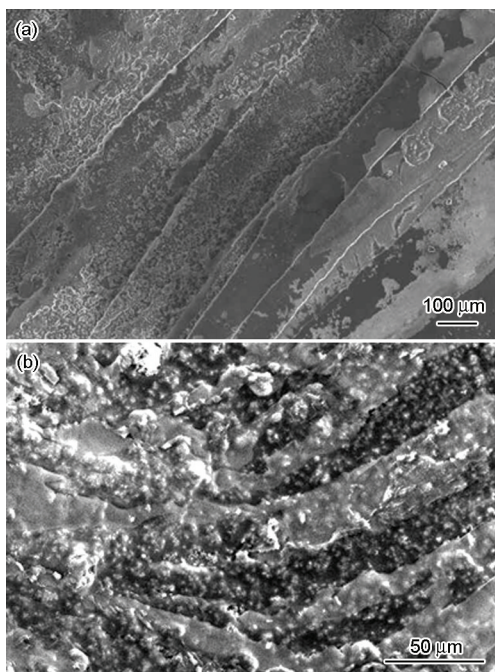


图5 第13次干湿循环后环氧涂层/碳钢体系的SEM像

Fig.5 SEM images of epoxy coating/steel system after the thirteenth cycle: (a) exposed steel, (b) coated steel

涂层下碳钢腐蚀速率随干湿循环增加。在中期,腐蚀产物逐渐形成过程中,其对基体溶解的抑制作用起主导,使腐蚀速率降低。后期,腐蚀产物的两种竞争作用趋于平衡,腐蚀速率随干湿循环呈稳定趋势。

从图2也可看出,涂层下碳钢腐蚀速率总低于裸露碳钢,其一方面是由于环氧涂层的保护作用;另一方面是因为闭塞液膜和敞开液膜间的氧扩散差异,导致氧浓差电池形成。闭塞液膜下的氧扩散困难氧浓度低,使涂层下的基体金属作为阴极,而氧敞

开液膜扩散相对容易,使裸露金属成为阳极,其导致涂层下基体碳钢腐蚀速率低于表面被敞开液膜覆盖的裸露碳钢。

图5给出了第13次干湿循环后,基体碳钢不同区域腐蚀形貌的扫描电镜照片。从裸露碳钢中心到涂层下碳钢呈现明显不同的腐蚀形貌。裸露碳钢表面从中心向外呈现分层和阶梯状,并且腐蚀产物变得致密。而涂层下碳钢腐蚀形貌呈放射性波浪状。这些腐蚀形貌特征部分归因于干湿循环过程腐蚀产物的演化。然而,一个重要的原因可能是离子在裸露碳钢表面电解质层和涂层下碳钢电解质层间的定向扩散和前移,因为这种定向的扩散和迁移导致基体碳钢呈现阶梯状和波浪状的腐蚀形态。

### 3 结论

通过设计一种模拟电解池,研究了涂层局部破损的环氧涂层/碳钢体系的干湿循环腐蚀行为。因涂层的保护作用和氧浓差电池形成,涂层破损区域的裸露碳钢的腐蚀速率总是高于涂层下基体碳钢。干湿循环实验表明,因腐蚀产物的演化,裸露碳钢腐蚀速率在第4个干湿循环达到最大值,之后腐蚀速率逐渐降低。而涂层下碳钢腐蚀,由于腐蚀产物对环氧涂层的保护性破坏和对基体碳钢保护性作用的竞争,在干湿循环初期腐蚀速率逐渐增大,在第六个干湿循环腐蚀速率达最大值,而后降低并趋于稳定。因离子在裸露碳钢表面电解质层与涂层下碳钢表面电解质层间的定向迁移和扩散,裸露碳钢表面从其中心向外呈阶梯状腐蚀形貌,而涂层下碳钢表面呈波纹腐蚀形态。

### 参考文献

- [1] El-Mahdy G A, Nishikata A, Tsuru T. AC impedance study on corrosion of 55% Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers [J]. Corros. Sci., 2000, 42: 1509
- [2] Stratmann M, Streckel H, Kim K T, et al. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-iii. The measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers [J]. Corros. Sci., 1990, 30: 715
- [3] Tsuru T, Tamiya K I, Nishikata A. Formation and growth of microdroplets during the initial stage of atmospheric corrosion [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 2709
- [4] Cheng Y L, Zhang Z, Cao F H, et al. A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 1649
- [5] Dubuisson E, Lavie P, Dalard F, et al. Corrosion of galvanised steel under an electrolytic drop [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 910
- [6] Persson D, Mikhailov A, Thierry D. In situ studies of the corrosion during drying of confined zinc surfaces [J]. Mater. Corros., 2007,

- 58: 452
- [7] Chung K W, Kim K B. A study of the effect of concentration build-up of electrolyte on the atmospheric corrosion of carbon steel during drying [J]. *Corros. Sci.*, 2000, 42: 517
- [8] Cruz R P V, Nishikata A, Tsuru T. AC impedance monitoring of pitting corrosion of stainless steel under a wet-dry cyclic condition in chloride-containing environment [J]. *Corros. Sci.*, 1996, 38: 1397
- [9] Stratmann M, Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-I. Verification of the experimental technique [J]. *Corros. Sci.*, 1990, 30: 681
- [10] Nishikata A, Ichihara Y, Hayashi Y, et al. Influence of electrolyte layer thickness and pH on the initial stage of the atmospheric corrosion of iron [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 1244
- [11] Ma Z C, Wei Y, Zheng X Z, et al. Influence of concentration of  $\text{FeSO}_4$  and pH value on transformation time of lepidocrocite to hematite [J]. *J. Magn. Mater. Devices*, 1998, 29(2): 43  
(马子川, 魏雨, 郑学忠等. Fe(II)浓度及pH值对 $\gamma\text{-FeOOH}$ 相转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时间的影响 [J]. *磁性材料及器件*, 1998, 29(2): 43)
- [12] Ma Y T, Li Y, Wang F H. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content [J]. *Corros. Sci.*, 2009, 51: 997
- [13] Dehri I, Erbil M. The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: An EIS study with a new approach [J]. *Corros. Sci.*, 2000, 42: 969