

无溶剂环氧煤焦沥青涂层在土壤中的电化学行为

孙振业, 梁成浩, 黄乃宝

(大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要: **目的** 研究无溶剂环氧煤焦沥青涂层在饱和水含量土壤中的电化学行为。**方法** 将无溶剂环氧煤焦沥青涂层涂覆在 Q235 碳钢上, 测试不同厚度和不同埋设时间涂层的开路电位和交流阻抗谱图, 探索涂层厚度和埋设时间对涂层电化学行为的影响。利用 SEM 分析基体表面腐蚀产物的元素组成, 探索侵蚀性物质是否到达基体表面参与腐蚀历程。**结果** 涂覆 200 μm 厚涂层的 Q235 碳钢的稳定开路电位约为 -0.37 V , 与裸 Q235 钢相比, 自腐蚀电位正移了 0.28 V 。随着涂层厚度的增加, 开路电位呈上升趋势, 容抗弧半径增大, 涂层对侵蚀性溶液的屏蔽阻挡能力提高。随着在土壤中埋设时间的延长, 容抗弧半径减小, 吸水率增大, 涂层的防护性能有所下降, 但低频阻抗模值仍高达 $8.8 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。能谱分析显示, Q235 碳钢表面未出现 Cl^- 等侵蚀性物质。**结论** 无溶剂环氧煤焦沥青涂层在土壤环境中是有效的屏蔽层, 可对 Q235 碳钢基体起到有效的防护作用。

关键词: 无溶剂环氧煤焦沥青涂层; 土壤; Q235 碳钢; 电化学行为; 电化学阻抗谱; 开路电位

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)03-0095-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.016

Electrochemical Behavior of Solvent-free Coal Tar Epoxy Coating in Soil

SUN Zhen-ye, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao

(Transportation Equipments and Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

ABSTRACT: **Objective** The electrochemical behavior of the solvent-free epoxy coal tar coating was investigated in the soil solution of saturated water content. **Methods** The solvent-free epoxy coal tar coating was applied on Q235 steel, the open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy of the coatings at different thicknesses and different buried time were tested, and the effects of coating thickness and buried time on the electrochemical behavior of the coating were explored. SEM analysis of the elemental composition of corrosion products on the substrate surface were used to explore whether the aggressive substances reached the substrate surface and was involved in the corrosion. **Results** The stable open circuit potential of Q235 steel with a coating thickness of $200\ \mu\text{m}$ was about -0.37 V , and the corrosion potential shifted positively by about 0.28 V as compared to that of the Q235 bare steel. With the increase of coating thickness, the open circuit potential showed a rising tendency, the capacitance arc radius

收稿日期: 2015-01-31; 修订日期: 2015-02-17

Received: 2015-01-31; Revised: 2015-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(21276036); 中央高校基本科研业务费专项资金(3132014323)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21276036) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (3132014323)

作者简介: 孙振业(1989—), 男, 山东人, 硕士生, 主要研究方向为金属材料腐蚀与表面改性。

Biography: SUN Zhen-ye(1989—), Male, from Shandong, Master graduate student, Research focus: corrosion and surface modification of metallic materials.

通讯作者: 梁成浩(1951—), 男, 辽宁人, 教授, 主要研究金属腐蚀与防护。

Corresponding author: LIANG Cheng-hao(1951—), Male, from Liaoning, Professor, Research focus: corrosion and protection of metallic materials.

increased, and the shielded blocking ability of the coating in aggressive solutions was improved. The protective performance of the coating declined, the capacitance arc radius reduced and water absorption increased with the prolonging buried time in soil, but the low-frequency impedance modulus value still reached up to $8.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The energy spectrum analysis showed that no corrosive substances such as Cl^- appeared on the surface of Q235 steel. **Conclusion** The solvent-free coal tar epoxy coating in soil solution could effectively form a shielding layer and provided an effective protection for Q235 carbon steel.

KEY WORDS: solvent-free epoxy coal tar coating; soil; Q235 carbon steel; electrochemical behavior; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); open circuit potential

随着我国工业化进程的不断发展和对能源需求的日益增加,铺设了大量埋地输油、输气和输水钢质管道及各种地下设施。在防止埋地管线的腐蚀和穿孔方面,涂层防护成为了最有效的方法之一^[1]。涂层防护性能的优劣直接关系到埋地管线的服役寿命。环氧煤焦沥青涂料是 20 世纪 60 年代出现的一类防腐涂料^[2],综合了煤焦沥青的耐酸、耐碱、耐水性能和环氧树脂的附着力、机械强度、耐溶剂性能^[3-4],但是由于存在固化时间长、涂层易出现针孔、施工工艺复杂、涂膜薄等缺陷,工程应用受到制约。无溶剂环氧煤焦沥青涂料是在溶剂型环氧煤焦沥青涂料的基础上发展的新产品,不仅简化了环氧煤焦沥青覆盖层的涂装工艺,而且固化后的涂层没有针孔,保障了覆盖层的防腐性能^[5]。目前对无溶剂环氧煤焦沥青涂料的组成、施工方法、检验及在防腐涂料领域中的应用已有报道^[6],但有关其涂层在土壤环境中的电化学行为研究报道较少。

土壤腐蚀的影响因素很多,譬如土壤质地、透气性、松紧度^[7-8]、导电性、含水量、温度、电阻率、溶解离子的种类和数量、pH 值、氧化还原电位、有机质和微生物等^[9]。目前的研究认为,土壤含水量和氯离子浓度是影响土壤腐蚀的主要因素^[10]。文中主要考察不同厚度的无溶剂环氧煤焦沥青涂层在模拟腐蚀性土壤环境中的电化学行为。

1 实验

采集大连海事大学校园内距地表 1 m 深处的土壤为腐蚀介质,土样经自然干燥、研磨及 110 ℃ 干燥 3 h 处理。实验采用含 40% H_2O 和 0.6% Cl^- (均为质量分数)的土壤介质^[11-12],以加快材料腐蚀。干土壤中 Cl^- 的质量分数为 0.03%。

金属基底材料为 Q235 碳钢,其化学成分(以质量分数计)为: C 0.19%, Mn 0.46%, Si 0.28%, S 0.043%, P 0.040%, Fe 余量。无溶剂环氧煤焦沥青涂料由厦门双瑞船舶涂料有限公司提供。将钢板切

割成 30 mm×30 mm 的样品,采用美国-RDS 型漆膜制备器涂覆 200,400,600,800,1000 μm 厚的涂膜。待涂膜干燥完全后,用 MIKROTEST IV 型磁性涡流自动测厚仪测定厚度,所测厚度误差范围在 20 ~ 30 μm 。试样保留工作面积为 1 cm^2 ,其余部分用绝缘胶涂封。

在 CHI660D 型电化学工作站上进行电化学实验,采用三电极体系:上述涂漆碳钢为工作电极,饱和硫酸铜溶液为参比电极,Pt 电极为辅助电极。测试开路电位时,时间为 3600 s。测试电化学阻抗谱时,正弦波信号在浸泡初期为 50 mV,涂层体系稳定后定为 20 mV,试验温度为室温,测量频率范围为 10 mHz ~ 100 kHz。测定结果利用 ZSimp Win 软件进行解析,所有电化学阻抗谱测试均在腐蚀电位下进行。采用 SUPRA 55 SAPPHIRE 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层从基底金属剥离的形貌,并用其自带的能谱分析腐蚀产物。

2 结果与讨论

图 1 为涂层厚度不同的试样在 40% H_2O +0.6% Cl^- 土壤中埋设 45 d 后的开路电位曲线。为作对比,同时给出了无涂层 Q235 碳钢的开路电位。从图 1 可以看出,涂层厚度 200 μm 的试样稳定开路电位约为 -0.37 V,而裸 Q235 钢的稳定开路电位降至 -0.65 V,前者比后者正约 0.28 V。这表明在浸泡初期,涂层作为一种隔绝层,具有对侵蚀性介质的屏蔽阻挡能力,有效阻滞了溶液渗入至碳钢基体与涂层的界面。无防护的 Q235 碳钢与 H_2O , Cl^- 等侵蚀性介质直接接触,由于阳极区面积大,使得阴极/阳极面积比小,因此碳钢腐蚀加剧,开路电位负移。随着涂层厚度的增加,开路电位正移,涂层厚度 1000 μm 的试样开路电位增至 -0.02 V。这说明涂层随着厚度的增加,对侵蚀性介质的屏蔽阻挡能力提高。

图 2 为涂层厚度不同的试样在 40% H_2O +0.6% Cl^- 土壤中埋设 45 d 后的 Nyquist 谱图。交流阻抗图呈现出单容抗弧,高频区为压扁的直径较大的圆

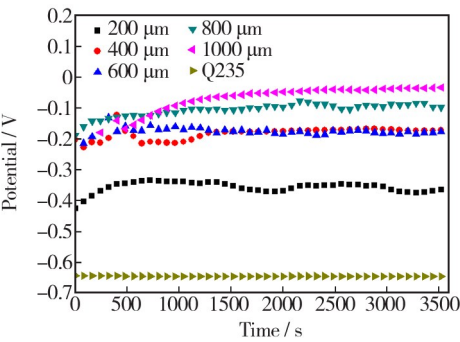


图 1 涂层厚度不同的试样埋设 45 d 后的开路电位

Fig.1 Open circuit potential curves of samples with solvent-free coal tar epoxy coating of different thickness buried in 40% H₂O+0.6% Cl⁻ soil for 45 days

弧,低频区则近似为直线。高频反映涂层反应电阻的变化,低频反映电荷电阻的变化。200 μm 厚度涂层的阻抗值为 $1.7\times10^8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,1000 μm 厚度涂层的阻抗值增至 $6.2\times10^9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这表明随着涂层厚度的增加,容抗弧增大,涂层对腐蚀介质的阻抗能力增强。该结果与图 1 的结论相一致。

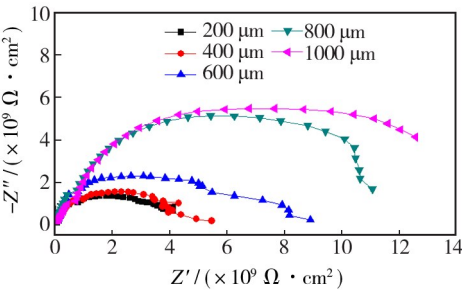


图 2 涂层厚度不同的试样埋设 45 d 后的 Nyquist 谱图

Fig.2 Nyquist plots of of samples with solvent-free coal tar epoxy coating of different thickness buried in 40% H₂O+0.6% Cl⁻ soil for 45 days

上述分析表明,相比之下,200 μm 厚的无溶剂环氧煤焦沥青涂层防护性能较低,故对其进行电化学阻抗谱测试,进一步考察耐蚀性能。图 3 为涂层厚度 200 μm 的试样在 40% H₂O+0.6% Cl⁻ 土壤中埋设不同时间后的交流阻抗谱图。由图 3a 可以看出,随着无溶剂环氧煤焦沥青涂层在土壤中浸泡时间的延长,容抗弧半径逐渐减小。这表明随着侵蚀性介质逐渐深入到涂层中,电阻逐渐减小,但仍为高阻抗的单一容抗弧。

低频阻抗模值(0.001 ~ 0.01 Hz)被用于评价涂层的失效性能,其值保持在 $10^8\sim10^9\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 时,涂层具有良好的防腐性能;其值低于 $10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 时,表

明涂层的防护能力已经下降;其值降低到 $10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 时,涂层失效^[13]。从 Bode 图谱(图 3b)可观察到,随着涂层埋设时间的延长,低频阻抗模值逐渐下降。譬如埋设 1 d 时,低频阻抗模值为 $8.6\times10^8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,而埋设 180 d 时为 $8.8\times10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这说明涂层作为一个屏蔽层,形成的空间致密结构阻挡了侵蚀性介质的渗透,有效地隔绝了腐蚀介质与基体的直接接触。由阻抗谱曲线可知,无溶剂环氧煤焦沥青涂层符合浸泡初期的规律^[13],涂层对基体有良好的防护作用。

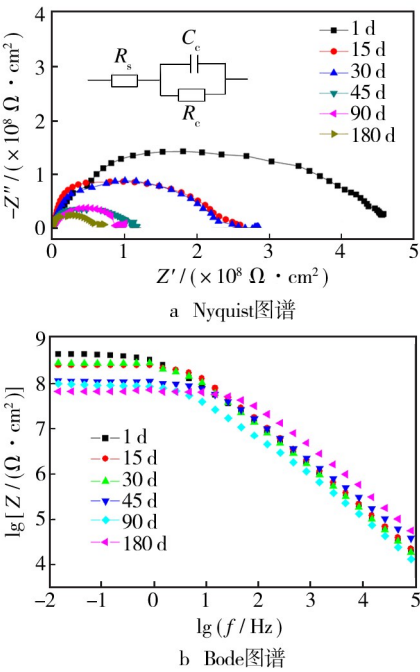


图 3 涂层厚度 200 μm 的试样埋设不同时间后的交流阻抗图谱

Fig.3 EIS plots of solvent-free coal tar epoxy coating with a thickness of 200 μm buried in 40% H₂O+0.6% Cl⁻ soil for different time

由于水的介电常数远远大于一般有机涂层干膜的介电常数,因此涂层在吸水后,介电常数将增大,导致电容增加。在腐蚀初期,涂层的吸水体积百分率 β 与涂层电容之间关系式为^[14]:

$$\beta=\frac{\lg\left(C_t/C_0\right)}{\lg 80}$$

式中:80 是水在 25 ℃ 的介电常数; C_0 、 C_t 分别是埋设前和埋设 t 时间后的涂层电容,可通过图 3a 中标出的等效电路拟合 Nyquist 图而算出。

200 μm 厚无溶剂环氧煤沥青涂层的吸水率随时间的变化曲线如图 4 所示。可以看出,涂层埋设时间从 0 增至 45 d 时,吸水率上升至 0.254 体积百分比,呈现为初期快速增长阶段,即第一阶段的 Fick 扩散

过程^[15]。之后,涂层吸水率逐渐达到近似饱和,到90 d时吸水率为0.257 体积百分比,此时为第二阶段的稳定期,即水含量的饱和期。90 d后,随着埋设时间的进一步延长,涂层吸水率呈现升高的趋势,180 d时达到0.35 体积百分比,进入第三阶段的宏观渗透期,即涂层吸水饱和后,溶液中的有害离子及氧通过涂层向金属界面处传输、积聚,使涂层抗渗透能力下降。

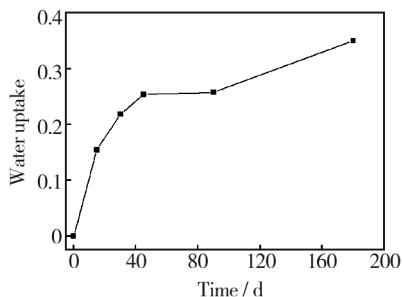


图4 200 μm厚涂层的吸水率随埋设时间的变化

Fig. 4 Variation of water absorption of solvent-free coal tar epoxy coating with a thickness of 200 μm along with the buried time

图5示出涂层厚度200 μm试样在土壤中埋设180 d后,剥离涂层的碳钢表面扫描电镜照片及能谱分析结果。从图5a可以看出,碳钢表面凹凸不平,呈现山丘状花纹^[16],这是涂覆涂层前进行喷砂处理和涂层剥离时出现的划痕,并没有出现锈蚀现象。能谱

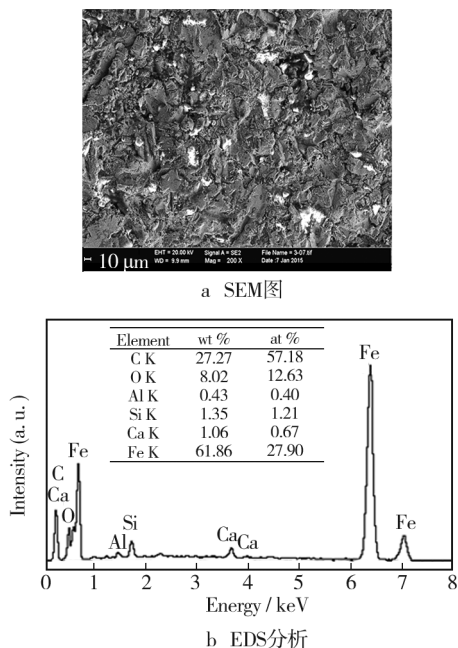


图5 剥离涂层的碳钢表面形态及能谱分析

Fig. 5 SEM image and EDS analysis of the carbon steel surface after disbonding of the solvent-free coal tar epoxy coating

分析(图5b)表明,剥离涂层的碳钢表面主要由C、O、Al、Si、Ca和Fe元素组成。其中,氧的质量分数仅为8.02%,而空白试样的氧质量分数为5.54%,说明涂层剥离后,碳钢表面发生了轻微的氧化。检测中没有发现Cl元素,表明H₂O和Cl⁻等侵蚀性物质没有到达基体表面,涂层在埋设180 d之后仍对金属基体有着良好的防护性能。

3 结论

1) 随着无溶剂环氧煤焦沥青涂层厚度的增加,开路电位呈上升趋势,交流阻抗图谱的容抗弧半径逐渐增大,说明涂层厚度的增加提高了其对侵蚀性物质的屏蔽阻挡能力。

2) 200 μm厚的无溶剂环氧煤焦沥青涂层在土壤中随着埋设时间的延长,吸水率呈升高的趋势,阻抗模值逐渐下降,埋设180 d时的低频阻抗模值仍达到 $8.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明涂层形成了有效的屏蔽层,对基体有着良好的防护作用。

参考文献

- [1] 龚敏,张婷,熊娟,等. 油气运输管道防腐层的抗阴极剥离性能[J]. 表面技术,2012,41(1):30—32.
GONG Min, ZHANG Ting, XIONG Juan, et al. A Performance Research of Cathodic Disbonding of the Anticorrosive Coating in Oil and Gas Transport Buried Pipelines[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 30—32.
- [2] 刘小平,李泉明,杨雪梅. 无溶剂环氧煤焦沥青防腐涂料[J]. 涂料工业,1998,28(5):33—36.
LIU Xiao-ping, LI Quan-ming, YANG Xue-mei. Solventless Coal-tar Epoxy Anti-corrosive Coatings[J]. Coatings Industry, 1998, 28(5): 33—36.
- [3] 张莉,张东,但贵萍. 浅析环氧煤焦沥青涂料的研究现状及进展[J]. 涂料技术与文摘,2009,30(10):22—25.
ZHANG Li, ZHANG Dong, DAN Gui-ping. Review on Coal Tar Epoxy Coatings[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2009, 30(10): 22—25.
- [4] 姚竞迪,梁成浩,黄乃宝,等. 有机涂层耐阴极剥离的影响因素研究进展[J]. 表面技术,2014,43(3):137—143.
YAO Jing-di, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao, et al. Research Progress in Influencing Factors of Cathodic Disbondment of Organic Coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 137—143.
- [5] 廖宇平,李志勇. 长输管道外防腐层的应用与存在的问

- 题[J]. 油气储运, 2005, 24(4): 36—39.
- LIAO Yu-ping, LI Zhi-yong. Problem and Application on External Coating of Long-distance Pipeline[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2005, 24(4): 36—39.
- [6] RADHAKRISHNAN S, SONAWANE NARENDRA, SIJU C R. Epoxy Powder Coatings Containing Polyaniline for Enhanced Corrosion Protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64: 383—386.
- [7] OGUZIE E E, AGOCHUKWU I B, ONUCHUKWU A I. Monitoring the Corrosion Susceptibility of Mild Steel in Varied Soil Textures by Corrosion Product Count Technique[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84(1): 1—6.
- [8] LOPEZ E, OSELLA A, MARTINO L. Controlled Experiments to Study Corrosion Effects Due to External Varying Fields in Embedded Pipelines[J]. Corrosion Science, 2006, 48(2): 389—403.
- [9] 赵麦群, 雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 94—97.
- ZHAO Mai-qun, LEI A-li. Metal Corrosion and Protection[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 94—97.
- [10] 董超芳, 李晓刚, 武俊伟, 等. 土壤腐蚀的实验研究与数据处理[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3): 154—160.
- DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, WU Jun-wei, et al. Review in Experimentation and Data Processing of Soil Corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(3): 154—160.
- [11] 刘文霞, 孙成. 土壤中阴离子对碳钢腐蚀的影响[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(6): 10—13.
- LIU Wen-xia, SUN Cheng. Effects of Different Cathodic Ions on the Corrosion of Carbon Steel in Soils[J]. Total Corrosion Control, 2006, 20(6): 10—13.
- [12] GUILLAUMIN V, LANDOIT D. Effect of Dispersion Agent on Paint on Steel Studied by Scanning Acoustic Microscopy and the Degradation of a Water Borne Impedance[J]. Corrosion Science, 2002, 44(1): 179—189.
- [13] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科技出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qin. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [14] JAGTAP S D, TAMBE S P, CHOUDHARI R N. Mechanical and Anticorrosive Properties of Non Toxic Coal-tar Epoxy-alternative Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2014(77): 395—402.
- [15] 李玮, 左禹, 熊金平, 等. 不同表面处理条件下复合涂层体系失效过程的EIS特征[J]. 化工学报, 2008, 59(2): 420—425.
- LI Wei, ZUO Yu, XIONG Jin-ping, et al. EIS Study of Multi-layer Organic Coatings on Steel with Different Surface Pretreatments[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(2): 420—425.
- [16] 黄钰, 程西云, 彭美华, 等. Zn-Al 伪合金涂层的耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 35—39.
- HUANG Yu, CHENG Xi-yun, PENG Mei-hua, et al. Corrosion Resistance of Arc Sprayed Zn-Al Pseudo-alloy Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 35—39.
-
- (上接第80页)
- [67] SEYFOORI A, MIRDAMADI S, SEYEDRAOUFI Z S, et al. Synthesis of Biphasic Calcium Phosphate Containing Nano-structured Films by Micro Arc Oxidation on Magnesium Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 142: 87—94.
- [68] 宋影伟, 单大勇, 韩恩厚. 一种实现镁合金表面微弧氧化膜原位封孔的溶液及制备微弧氧化膜的方法: 中国, 201310223968. 6[P]. 2013-06-04.
- SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, HAN En-hou. An Implementation of Magnesium Alloy Surface Micro-arc Oxide Film in Situ Sealing Solution and Preparation Method of Micro-arc Oxidation Film: China, 201310223968. 6[P]. 2013-06-04.