

5083 铝合金环氧涂层盐水浸泡失效研究

方志刚¹, 贾芳科^{2,3}, 左禹², 唐聿明², 赵旭辉²

(1. 海军装备研究院, 北京 100029; 2. 北京化工大学 电化学过程与技术
北京市重点实验室, 北京 100029; 3. 中国石油呼和浩特石化公司, 呼和浩特 010070)

摘要: **目的** 研究铝合金基体上环氧涂层在盐水浸泡环境中的电化学阻抗谱变化规律, 揭示涂层失效的原因和机制。 **方法** 采用电化学阻抗谱技术、红外测试、扫描电镜及能谱分析等方法, 研究涂覆在5083 铝合金基体上的环氧涂层在盐水浸泡过程中的裂化过程和失效机制。 **结果** 在3.5% (质量分数) NaCl 溶液的连续浸泡下, 涂层电阻明显下降、电容明显增大, 相应的涂层孔隙率和吸水体积百分数均逐渐增加; 长期浸泡后, 涂层孔隙率和吸水体积百分数均趋于稳定。随着浸泡时间的增加, 涂层表面孔洞等缺陷增多, 保护作用减弱; 涂层内氧元素含量逐渐增加, 碳元素含量逐渐减小; 涂层内有羟基生成和 C—O 键的断裂发生。 **结论** 环氧涂层中环氧官能基团在电解质溶液中发生水解, 水解形成羟基和氨基等亲水基团以及涂层中存在的孔洞等缺陷, 进一步促进电解液的渗透, 加速涂层的劣化。金属基体表面腐蚀反应会促进涂层与基体的剥离, 腐蚀产物在涂层内的累积, 也会导致涂层内孔隙和缺陷增多, 促进涂层劣化。

关键词: 环氧涂层; 5083 铝合金; 电化学阻抗谱; 涂层失效

中图分类号: TG174.46; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)07-0086-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.016

Study on Failure Process of Epoxy Coating on 5083 Aluminum Alloy under Salt Immersing Condition

FANG Zhi-gang¹, JIA Fang-ke^{2,3}, ZUO Yu², TANG Yu-ming², ZHAO Xu-hui²

(1. Naval Academy of Armament, Beijing 100161, China; 2. Beijing Key Laboratory of
Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
3. China Petro Hohhot Petrochemical Company, Hohhot 010070, China)

ABSTRACT: **Objective** To study EIS evolution of 5083 aluminum alloy with epoxy coating under salt immersing condition, and to discuss the failure reason and mechanism of the coating. **Methods** The degradation process and the failure mechanism of an epoxy primer coating on 5083 aluminum alloy in the 3.5% (mass fraction) NaCl solution were investigated by EIS, SEM, EDS and FTIR.

收稿日期: 2015-03-03; 修订日期: 2015-05-05

Received: 2015-03-03; Revised: 2015-05-05

基金项目: 教育部科学技术研究重点资助项目(108129)

Fund: Supported by the Key Project of Science and Technology of Ministry of Education of China (108129)

作者简介: 方志刚(1966—), 男, 湖北人, 高级工程师, 主要从事船舶材料与腐蚀防护研究。

Biography: FANG Zhi-gang(1966—), Male, from Hubei, Senior engineer, Research focus: ship materials, corrosion and protection.

通讯作者: 赵旭辉(1972—), 男, 湖北人, 博士, 副教授, 主要从事材料腐蚀与防护研究。

Corresponding author: ZHAO Xu-hui(1972—), Male, from Hubei, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection.

Results Under continuous immersion condition in the 3.5% (mass fraction) NaCl solution, the coating resistance decreased and the coating capacitance increased along with immersion time. The porosity and water absorptivity of coating also increased with time, but after a long immersion, they showed little change. With increased immersion time, the pores in coating increased, and the coating protection decreased. With increased immersion time, oxygen content in coating increased, while carbon content declined. Due to hydrolysis of epoxy groups in coating, the group —OH was produced and the C—O bond was partly broken. **Conclusion** The degradation of the coating under salt immersion condition was mainly due to the hydrolysis of epoxy groups in electrolyte solution. The hydrophilic groups such as —OH and NH_2^- from the hydrolysis of epoxy groups, as well as the defects of coating such as micro-pores, promoted the electrolyte solution penetration and accelerated the degradation process. Moreover, corrosion of metal substrate can result in disbonding of coating/substrate interface, the accumulation of corrosion products in the coatings also can lead to increase of pores and defects and degradation of the coating.

KEY WORDS: epoxy coating; 5083 aluminum alloy; EIS; coating degradation

5083 铝合金由于具有优良的抗腐蚀性能,广泛用于海事船舶、装甲、汽车等,但在诸如海水等苛刻的腐蚀环境中,仍需采取必要的防护措施。环氧底漆涂层是最常用的防腐涂层之一。长期服役过程中,在腐蚀介质的渗透作用下涂层易受到破坏,当腐蚀介质渗透到涂层下铝合金基体时,会导致铝合金基体表面发生腐蚀反应,促使涂层与基体发生剥离,腐蚀产物也可能导致涂层中孔隙等缺陷增多,最终使涂层性能发生明显劣化。电化学阻抗谱(EIS)技术能非破坏性地连续监测涂层/金属体系的阻抗变化,获得与涂层性能相关的电化学参数以及涂层下金属腐蚀信息,是研究涂层失效机制以及涂层下金属腐蚀机理的重要手段^[1-2]。关于采用 EIS 技术研究涂层失效行为方面的研究报道很多^[2-10],但主要是针对钢铁材料表面涂层,而关于铝合金基体的研究相对较少,特别是针对 5083 铝合金。本文采用 EIS 技术研究涂覆有环氧底漆涂层的 5083 铝合金在 3.5% (质量分数,下同) NaCl 溶液中的阻抗变化规律,结合等效电路分析涂层孔隙率、吸水性等在长期浸泡过程中的变化规律,并结合 SEM、EDS 和 FT-IR 等探讨 5083 铝合金表面环氧涂层在 3.5% NaCl 溶液中的失效机制。

1 实验

金属基材为 4 cm×4 cm×2 mm 的 5083 铝合金,涂料为双组分的 HJ120 改性环氧通用防锈底漆。涂覆前,铝合金试样表面依次用丙酮除油,120#砂纸手工打磨,乙醇和丙酮清洗,干燥。环氧底漆按比例混合熟化后,在 5083 铝合金基底上手工刷涂,室温下充分固化(约放置 24 h)。然后将涂层试样置于干燥皿中 14 d 使其完全干燥。涂层厚度采用涡流涂层测厚仪(时代公司,TT230)进行测试,约为 130 μm。

浸泡腐蚀实验介质为 3.5% NaCl 溶液,实验温度为室温,涂层试样四边用松香石蜡封好,浸泡在溶液中,并使试样顶端在液面下至少 3 cm。

使用 Parstat 2273 电化学工作站进行电化学阻抗谱测试,采用传统的三电极体系,以饱和甘汞(SCE)为参比电极,Pt 为辅助电极,涂覆涂层的铝合金试样为工作电极,其工作面积为 10.17 cm²。阻抗测试条件为:室温,开路电位下交流正弦信号幅值为 10 mV,频率范围为 0.01 ~ 10⁵ Hz。测试介质为 3.5% NaCl 溶液。浸泡初期每隔 24 ~ 48 h,浸泡中后期每隔 100 ~ 200 h,对涂层试样进行电化学阻抗谱测试。采用 ZSimpwin 软件对阻抗谱数据进行解析。

涂层孔隙率根据涂层孔隙电阻按照式(1)估算^[11]:

$$P = \frac{R_{pt}}{R_p}, R_{pt} = \frac{d}{Ak} \quad (1)$$

式中: P 为涂层孔隙率; R_p 为根据阻抗谱解析得到的涂层孔隙电阻; R_{pt} 为假定涂层孔隙率无限大时的理论电阻; d 为涂层厚度; A 为工作面积; k 为电解液电导率(3.5% NaCl 溶液在 25 °C 时的电导率为 0.01 S/m)。

有机涂层吸水体积百分率依据 Brasher-kingsbury 方程进行估算^[12]:

$$X_v = \frac{\lg[C_c(t)/C_c(0)]}{\lg 80} \quad (2)$$

式中: X_v 为有机涂层吸水体积百分数; $C_c(0)$ 和 $C_c(t)$ 分别为初始浸泡时和浸泡时间为 t 时涂层的电容。

涂层试样以及涂层剥离后铝合金基体的表面形貌用 HITACHI S-4700 扫描电镜观察,铝基体表面元素成分用 EDS 分析,涂层在老化过程中结构及组成变化用 Thermo Nexus 8700 红外光谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱测试

环氧底漆涂层试样在 3.5% 氯化钠溶液中浸泡后的 Nyquist 谱如图 1 所示。由图 1 可知,涂层试样的电化学阻抗随着浸泡时间的延长发生了明显的变化,这与电解质溶液向涂层中渗透相关。

在浸泡初期,涂层相当于一个电阻很大、电容很小的绝缘层,但随着浸泡时间延长,电解液不断渗透,涂层电阻减小、电容增大;由于电解液此时尚未渗透到铝合金基体,此时阻抗谱上只能在高频区明显地观察到一个半径很大的容抗弧,且容抗弧半径随浸泡时间延长不断减小,表明涂层电阻随着浸泡时间的延长逐渐降低,如图 1a 所示,相应的等效电路如图 2a 所示,其中 R_e 、 C_e 、 R_s 分别代表涂层电阻、涂层电容、溶液电阻。

随着浸泡实验的持续进行,电解液慢慢向涂层内部渗透,并最终透过涂层到达铝合金基体表面,引起基体表面的腐蚀反应,阻抗谱中包含两个时间常数,如图 1b 所示,此时可用如图 2b 所示的等效电路来描

述,其中 C_{dl} 和 R_{ct} 分别表示铝基体与溶液界面的双电层电容和法拉第反应电阻。

随着涂层试样在溶液中的浸泡时间进一步延长,由于电解液渗透到铝合金基体表面而引起的铝合金腐蚀反应将持续进行,进而导致腐蚀产物不断增多,在涂层内部出现聚集和累积,使涂层中孔洞发生部分堵塞,导致外部腐蚀介质向铝合金基体表面的扩散受到阻滞,可能会出现 Warburg 阻抗,此时阻抗谱如图 1c 所示,可用如图 2c 所示的等效电路来描述,其中 Z_w 代表 Warburg 阻抗。

在长期的浸泡作用下,涂层下金属腐蚀产物过度聚集,涂层中聚合物发生溶胀与水解,必然导致涂层中孔隙和缺陷进一步增多,涂层与金属基体将发生剥离,最终导致涂层对基体的保护作用明显下降甚至完全失效,如图 1d 所示阻抗谱可用图 2d 所示等效电路来描述,其中 R_{sf} 和 C_{sf} 分别表示铝基体表面的腐蚀产物膜电阻和电容,这主要是由于传输速度较慢的氯离子等能与可溶性的腐蚀产物在铝合金基体表面形成氯盐膜等腐蚀产物膜^[9]。

根据图 2 所示不同阶段等效电路模型,利用 ZSimpWin 拟合软件对图 1 所示 Nyquist 图进行解析,可以得到涂层电容和涂层电阻。图 3 即为阻抗解析得

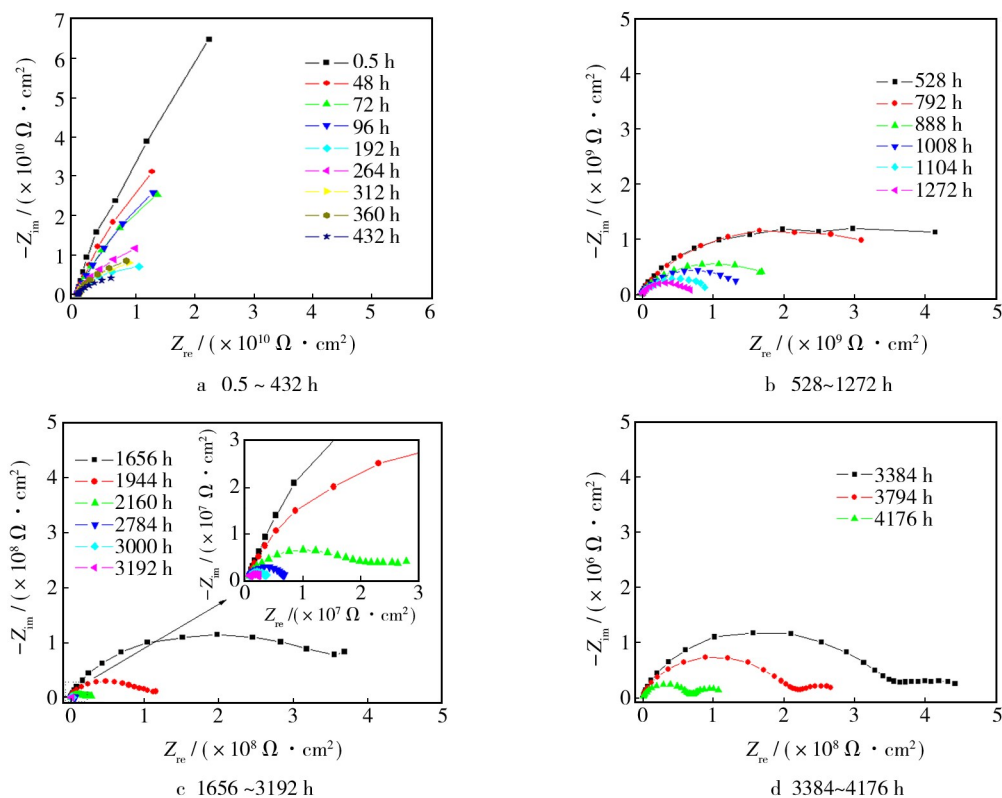


图 1 环氧底漆涂层试样在 3.5% NaCl 溶液浸泡后的 Nyquist 图

Fig. 1 Nyquist diagram of aluminum alloy coated epoxy primer immersed in the 3.5% NaCl solution

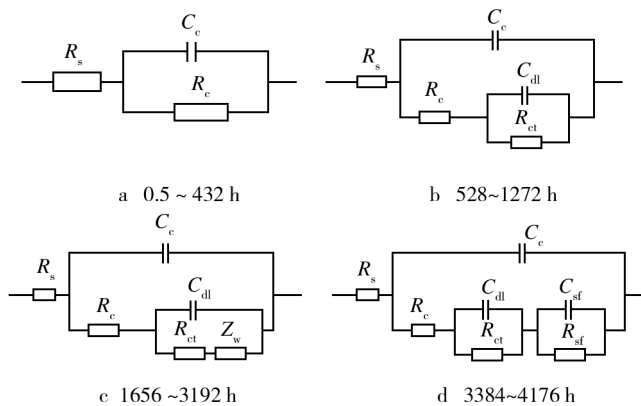


图2 环氧涂层试样在3.5% NaCl 溶液中不同浸泡阶段的模拟等效电路图

Fig.2 Simulated equivalent circuits of epoxy coating samples at different immersion stages in the 3.5% NaCl solution

到的涂层电阻和电容随浸泡时间的变化曲线。由图3可知,随着浸泡时间增加,涂层电阻总体持续下降,屏蔽保护作用明显减弱,从最初的 $3 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降至 $7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 后,基本失效。相应地,随浸泡时间的延长,涂层电容持续增大,但在浸泡的初期阶段,涂层电容的增加速率很快,从0.5~192 h,涂层电容从 $1 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$ 迅速增加到 $3 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$,这主要是由于涂层的介电常数与电解液的介电常数相差很大,少量电解液的渗透就能明显改变涂层电容的值,而随着浸泡的持续进行,电解液不断向涂层内部渗透,并最终导致涂层内电解液趋于饱和。此后,涂层电容缓慢增大,4176 h时涂层电容为 $2 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$ 。这从图4所示涂层孔隙率和吸水率的变化曲线可以更清楚地看出,随着浸泡时间的延长,涂层孔隙率和吸水率皆持续增大,涂层孔隙率从最初 4.47×10^{-1} 增大到 1.89×10^{-5} ,涂层体积吸水率持续增大至0.7%。

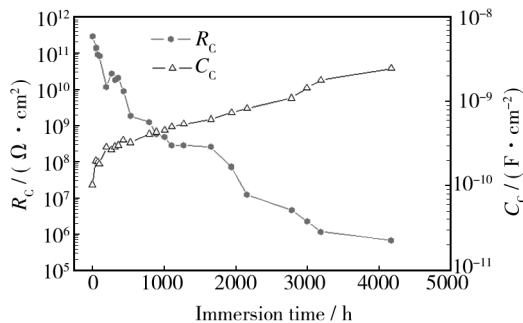


图3 涂层电阻和涂层电容随浸泡时间的变化

Fig.3 Resistance and capacitance of epoxy primer over immersion time

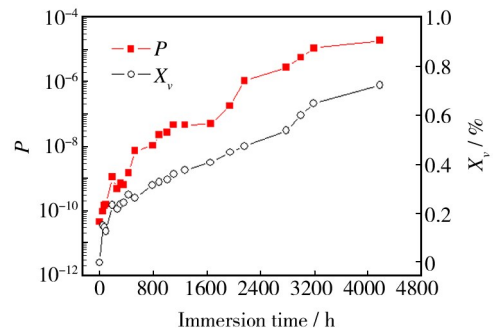


图4 环氧底漆涂层孔隙率和吸水体积百分率随浸泡时间的变化

Fig.4 Changes in the percentage of the porosity and the water uptake of epoxy primer over immersion time

2.2 涂层及铝合金基体表面形貌与成分分析

图5为在3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的环氧底漆涂层试样的表面形貌。从图5a可知,在浸泡前,环氧涂层表面相对均匀致密;但经过3024 h的浸泡实验之后,涂层表面形貌如图5b所示,在涂层表面出现了一些明显孔洞缺陷,这些缺陷会成为腐蚀介质向涂层内部渗透的通道;随着浸泡时间进一步延长(4176 h时),涂层表面孔洞明显增多如图5c所示,涂层基本失去了对铝合金基体的保护作用;浸泡4176 h后,从肉眼可以观察到涂层表面局部区域发生了鼓泡和剥离。将铝合金基体表面鼓泡区域的环氧涂层剥离后,铝合金基体表面的腐蚀产物的表面形貌 SEM 图和元素分析的 EDS 能谱图如图6所示。从图6a可知,腐蚀产物在铝合金表面的分布并不均,表明涂层

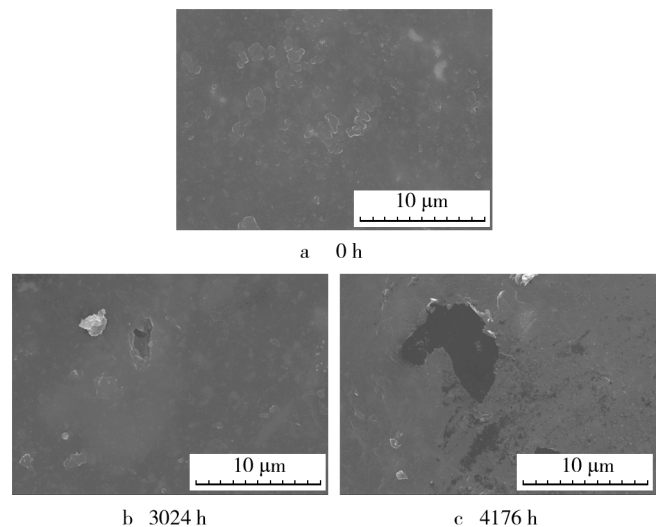


图5 环氧底漆涂层试样在经过不同时间浸泡后的表面形貌

Fig.5 The surface morphology of the epoxy primer coating samples after immersion for different time

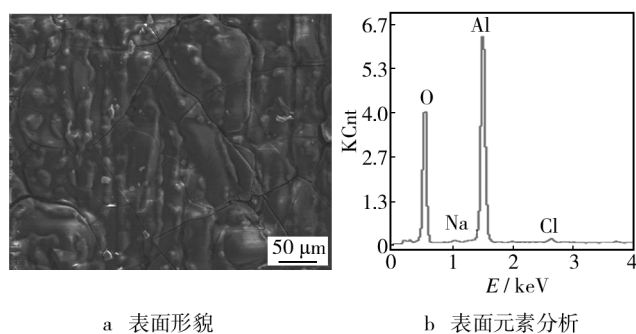


图6 浸泡4176 h后环氧底漆涂层下铝合金基体表面形貌及能谱图

Fig. 6 Corrosion products of aluminum alloy beneath epoxy primer after 4176 hour immersion: a) surface morphology; b) EDS

下铝合金腐蚀并不均匀,这可能与电解液向涂层内部渗透不均匀有关。由图6b可知,铝合金基体表面腐蚀产物主要成分是铝的氧化物,在腐蚀产物中铝和氧元素原子数分数分别约为30.92%和67.82%,存在少量氯和钠元素。

2.3 环氧底漆涂层的红外光谱分析

图7是在3.5% NaCl溶液中浸泡不同时间后,环氧底漆涂层试样的红外光谱图。其中 3427 cm^{-1} 处为—OH特征吸收峰和—NH₂的特征吸收峰; 2923 cm^{-1} 处为甲基的特征吸收峰; 1631 cm^{-1} 处为芳香族苯甲基酰胺的C=O的伸缩振动吸收峰; 1610 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动吸收峰; 1509 cm^{-1} 处为C—N的伸缩振动吸收峰;环氧基中C—O—C的特征吸收峰是 1246 cm^{-1} 和 1029 cm^{-1} ,甲基对位取代环的吸收峰是 820 cm^{-1} 。从图7可以看出, 3427 cm^{-1} 处—OH的特征吸收峰随着浸泡时间延长略有增强,这主要是由于在浸泡过程中环氧基团中的醚键发生水解形成羟基,

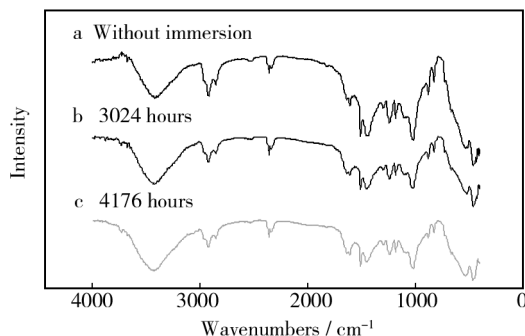


图7 环氧底漆在氯化钠溶液中浸泡后的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of epoxy primer immersed in the 3.5% sodium chloride solution

同时也导致 1246 cm^{-1} 和 1029 cm^{-1} 处醚键的特征吸收峰逐渐减弱。另外,由于环氧树脂固化反应形成的C—N键在浸泡过程中逐渐水解为—OH和—NH₂,导致 1509 cm^{-1} 处C—N的伸缩振动吸收峰也减弱,这同时也会导致—OH吸收峰增强^[13-17]。

根据上述电化学分析、电镜观察和红外分析结果可以看出,在3.5% NaCl溶液的浸泡作用下,环氧涂层中一些官能团会发生水解断裂,而且涂层中树脂也会发生一定的溶胀,导致涂层缺陷和孔隙增多增大;当电解液渗透到涂层达到铝合金基体表面之后,会引起基体表面的腐蚀,随着基体表面腐蚀产物的不断产生和积累,会引起涂层中孔隙和缺陷进一步增多,导致涂层与基体的剥离,而且涂层表面的颜填料粒子发生剥落,出现粉化变色等现象。在经过较长时间的浸泡后,由于腐蚀产物在涂层中的累积有可能引起涂层中孔隙或缺陷发生一定的堵塞,涂层阻抗有一定程度的升高。

3 结论

1) 在3.5% NaCl溶液的连续浸泡下,环氧底漆涂层试样的涂层电阻持续下降,而涂层电容明显持续增大,涂层的孔隙率和吸水体积百分数均逐渐增加,但在经过长时间的浸泡后,涂层孔隙率和吸水体积百分数均趋于稳定。

2) 随着在3.5% NaCl溶液中的浸泡时间延长,环氧底漆涂层表面孔洞增加,涂层保护作用减弱;涂层内氧元素含量逐渐增加,碳元素含量逐渐减小;涂层内有羟基生成和C—O键的断裂发生。当长时间浸泡后,环氧底漆涂层出现明显鼓泡现象,金属基体表面存在以铝氧化物为主的腐蚀产物,此时涂层已失效。

参考文献

- [1] BIERWAGEN G P. The Science of Durability of Organic Coatings: a Foreword[J]. Progress in Organic Coatings, 1987, 15(3):179—195.
- [2] FREDJ N, COHENDOZ S, MALLARINO S. 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.
- [3] ZHOU Q, WANG Y. Comparisons of Clear Coating Degradation in NaCl Solution and Pure Water[J]. Progress in Or-

- ganic Coatings, 2013, 76(11):1674—1682.
- [4] REZAEI F, SHARIF F, SARABI A. Evaluating Water Transport Through High Solid Polyurethane Coating using the EIS Method[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2010, 7:209—217.
- [5] HE S, XIONG J, TANG Y. The Failure Behavior of a Polyurethane Composite Coating in 3.5% NaCl Solution under Ultraviolet Irradiation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(4):1892—1898.
- [6] CONIGLIO N, NGUYEN K. Characterizing Water Sorption in 100% Solids Epoxy Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(9):1168—1177.
- [7] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清. LY12 铝合金/钝化膜/环氧涂层复合电极的腐蚀电化学行为[J]. 金属学报, 2006, 42(5):528—532.
- ZHANG Jin-tao, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing. Electrochemical Behaviours of Corrosion of LY12 Aluminum Alloy/Passivation Film/Epoxy Coatings Composite Electrodes[J]. ACTA Metallurgica Sinica, 2006, 42(5):528—532.
- [8] 胡建平, 刘建华, 张栋. 锌黄环氧酯底漆的电化学阻抗谱特性[J]. 材料保护, 2002, 35(3):25—26.
- HU Jian-ping, LIU Jian-hua, ZHANG Dong. EIS Study of Zinc Yellow Epoxy Ester Primer for Aluminum Alloy[J]. Materials Protection, 2002, 35(3):25—26.
- [9] 胡吉明, 张鉴清, 谢德明. 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.
- HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, XIE De-ming. Impedance Models of Epoxy Coated LY12 Aluminum Alloys in NaCl Solution[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2003, 19(2):144—149.
- [10] ZHANG W, CHEN X, YIN P. EIS Study on the Deterioration Process of Organic Coatings under Immersion and Different Cyclic Wet-dry Ratios[J]. Applied Mechanics Materials, 2012, 161:58—66.
- [11] BRASHER D M, KINGSBURY A H. Electrical Measurements in the Study of Immersed Paint Coating on Metal Comparison between Capacitance and Gravimetric Methods of Estimating Water Uptake[J]. Journal of Applied Chemistry, 1954, 4(2):62—72.
- [12] ARMSTRONG R D. Polymer Protective Coatings the Distinction between Coating Porosity and the Wetted Metal Area[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(14):1799—1801.
- [13] BIERWAGEN G P. Studies of a New Accelerated Evaluation Method for Coating Corrosion Resistance Thermal Cycling Testing[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 39(1):67—78.
- [14] NI X. The Aging Behavior of Polyurethane Adhesive in Medium[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2009, 24(6):892—895.
- [15] PERRIN F X. Artificial Aging of Acrylurethane and Alkyd Paints: Micro-ATR Spectroscopic Study[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 70:469—475.
- [16] SCHOONOVERA J R. Infrared Linear Dichroism Study of a Hydrolytically Degraded Poly[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74:87—96.
- [17] 刘登良. 涂层失效分析方法和工作程序[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- LIU Deng-liang. Methods and Procedure for Failure Analysis of Coatings[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.