

环氧涂层在低温、紫外环境下的失效行为对比研究

祁晓玉¹, 王焘², 魏力², 范才全¹, 崔中雨^{1*},
满成¹, 王昕¹, 崔洪芝¹

(1. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100;
2. 中国极地研究中心 (中国极地研究所), 上海 200136)

摘要: **目的** 研究环氧富锌涂层 (EP-Zinc)、环氧耐磨快干涂层 (EP-WR) 在紫外和低温 2 种环境下的失效行为和机理。**方法** 以 Q235 钢为金属基底, 分别用喷枪喷涂涂层在基体表面, 将喷涂好的上述 2 种涂层材料放入干燥箱 (60 °C) 中保持 1 d, 然后将涂层放在室温条件下 6 d, 以确保涂层内部的有机溶剂完全挥发。在紫外线 (UV) 辐射和低温 2 种实验环境下, 通过电化学阻抗测试、红外光谱测试、表面表征 (扫描电镜)、附着力测试等方法研究环氧涂层的失效行为及机理。**结果** 2 种涂层在紫外和低温环境下的防护功能均有所下降。在紫外环境下, EP-Zinc 和 EP-WR 涂层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 分别降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在低温环境下, 2 种涂层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 均剧烈降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在低温环境下, 环氧涂层主要因其热膨胀系数与金属基体存在较大差异, 导致涂层与基体的体积变化出现差异, 产生应力, 从而失效。紫外环境改变了涂层表面的化学结构, 导致涂层表面出现孔洞、裂纹等微观缺陷。**结论** 在低温环境下, 主要因物理因素的变化导致涂层失效。强紫外线环境破坏了涂层的交联结构, 使得涂层的韧性下降、脆性上升, 涂层表面产生了数量众多的微缺陷, 并加速了涂层的失效。相较于低温环境, 紫外辐照对基体与涂层界面结合强度的损害更明显, 附着力明显降低。

关键词: 环氧涂层; 极地; 低温; 紫外; 失效

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)12-0408-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.12.035

Failure Behavior of Epoxy Coatings in Low Temperature and Ultraviolet Environment

QI Xiao-yu¹, WANG Tao², WEI Li², FAN Cai-quan¹, CUI Zhong-yu^{1*},
MAN Cheng¹, WANG Xin¹, CUI Hong-zhi¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China;

2. Polar Research Institute of China, Shanghai 200136, China)

ABSTRACT: The failure behavior and mechanism of epoxy zinc-rich coatings (EP-Zinc) and epoxy wear-resistant fast drying

收稿日期: 2022-12-02; 修订日期: 2023-02-21

Received: 2022-12-02; Revised: 2023-02-21

基金项目: 装备预研领域基金 (80922010601)

Fund: Project of Equipment Pre-research Field Fund of China (80922010601)

引文格式: 祁晓玉, 王焘, 魏力, 等. 环氧涂层在低温、紫外环境下的失效行为对比研究[J]. 表面技术, 2023, 52(12): 408-418.

QI Xiao-yu, WANG Tao, WEI Li, et al. Failure Behavior of Epoxy Coatings in Low Temperature and Ultraviolet Environment[J]. Surface Technology, 2023, 52(12): 408-418.

*通信作者 (Corresponding author)

coatings (EP-WR) in ultraviolet (UV) and low temperature environments were studied in this work. The Q235 steel was used as the base material, and the coating was sprayed on the substrate surface with an airbrush. The two coating systems were put into a drying oven and kept at 60 °C for 1 day, and then were placed at the room temperature for 6 days to ensure that the organic solvent inside the coating was completely volatilized. The failure behavior and mechanism of epoxy coatings were studied by means of ultraviolet radiation and low temperature exposure, open circuit potential test, electrochemical impedance test, infrared spectrum test, surface characterization (SEM), and adhesion test. The results showed that the failure of the epoxy coating failed in the low temperature environment was mainly due to the large difference between the thermal expansion coefficient and the metal substrate, which resulted in the stress caused by the difference in volume between the coating and the metal substrate. The EP-WR coating produced tiny holes on the coating surface, resulting in the unsmooth coating surface. The ultraviolet (UV) environment changed the chemical structure of the coating surface, leading to the formation of the holes, cracks, and other microscopic defects within the coating. The electrochemical test results showed that the protection ability of the two coatings decreased in the ultraviolet (UV) and low temperature environment. The open circuit potential of the two coatings decreased and fluctuated with the extension of aging time, indicating that the electrochemical activity of the system increased, and the protection performance decreased. In the ultraviolet (UV) environment, the modulus values of the EP-Zinc and EP-WR coating decreased to $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. In the low temperature environment, the modulus values of the two coatings decreased to $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. In addition, adhesion played an important role in the failure behavior analysis of coatings. In the low temperature environment, the adhesion of the EP-Zinc coating decreased from 5.92 MPa to 4.97 MPa, and that of the EP-WR coating decreased from 6.51 MPa to 4.94 MPa. This indicated that the damage to the interfacial bonding strength between the coating and the substrate was relatively small in the low temperature environment. In the ultraviolet (UV) environment, the adhesion of EP-Zinc and EP-WR coatings had similar changes, and both of them showed a large decrease with the extension of ultraviolet irradiation time, among which the EP-Zinc coating adhesion decreased from 5.92 MPa to 2.02 MPa and the EP-WR coating adhesion decreased from 6.51 MPa to 3.44 MPa. FT-IR results showed that both EP-Zinc and EP-WR epoxy coatings produced similar characteristic peaks in 1 708-1 736 cm^{-1} in the UV environment, which was the stretching vibration peak of carbonyl group in saturated aldehydes, ketones and acids, indicating that aging occurred. However, no new bond was formed in the low temperature environment. The failure of coatings in low temperature environment is mainly caused by the change of physical factors, and the failure of coatings in ultraviolet environment is mainly due to the change of chemical factors.

KEY WORDS: epoxy coating; polar regions; low temperature; ultraviolet; failure

南北极地区富含大量的石油和天然气资源, 自 20 世纪以来, 各国对南极地区的研究开发投入呈现逐年增加的趋势。我国目前在极地开发装备及科考站建设中主要采用低合金钢, 对于低合金钢的防护, 最广泛、最有效的方法是在金属表面涂覆有机涂层^[1-3]。在普通室外环境中, 涂层能阻碍金属表面与腐蚀介质接触, 有效解决金属腐蚀问题。在南极极端复杂的自然环境下, 有机涂层的防护效果不能达到预期。迄今为止, 大多数研究仅限于涂层在室温环境下的防腐性能, 针对有机涂层在低温环境下失效行为的研究罕有文献报道。

在极端环境下, 涂层的失效形式可表现为开裂、粉化、剥离、溶胀等多种形式, 而引起涂层发生上述失效现象的原因既有物理因素又有化学因素。有机涂层的完全失效一般以剥离脱落为表现形式, 这与涂层/基体的界面结合强度息息相关, 与金属的结合强度较大的涂层不易发生鼓泡、脱落等失效行为, 具有更长的服役寿命^[4-5]。Zhai 等^[6]指出, 界面结合强度不理

想的有机涂层在严酷环境中不仅达不到好的防腐效果, 反而会加速腐蚀进程。Funke 等^[7]强调了涂层附着在基材上的重要性, 甚至提出“黏合就是性能”这个概念, 指出良好的附着力是影响涂层服役寿命的关键因素。由此可见, 增大涂层与金属基体的界面结合力对提升涂层的防护性能有着重要意义。

在众多有机涂层种类中, 环氧涂层凭借其优异的耐腐蚀性, 同时其分子链中含有大量的羟基和醚键, 针对多种金属基材表面均有良好的附着力, 它在环境温度下的可固化性等优异性能更适合服役于极端低温环境。孙议祥等^[8]等通过盐雾试验、低温-盐雾交替试验模拟研究了实际服役环境 (-10 °C) 下低温固化 AMT-GO/EP 复合涂层在常温和低温环境下的防腐性能。研究发现, 在环氧涂层中添加一定量的氧化石墨烯, 可以提高低温固化涂层的交联密度, 能够有效阻碍腐蚀介质的渗透, 从而提高涂层的防腐性能。常将富锌类涂料作为配套底漆涂层, 它在海洋大气环境下具有良好的耐腐蚀性能, 金属锌的电负性较高, 拥

有较负的电极电势,相对于钢铁它具有更活泼的化学性质。当涂层的服役环境中富含水时,水会透过涂层的微缺陷结构向金属基材渗透,此时涂料中作为阳极的锌会被优先腐蚀掉,从而保护基材。赵书彦等^[9]通过盐雾实验,模拟研究了海洋环境下添加纳米 SiO₂ 的纳米复合环氧富锌涂层的耐腐蚀性能,结果显示,涂层在基体上具有良好的附着力和内聚力,其防腐蚀性能显著。

文中选取南极地区低温和紫外 2 个典型的环境特征因素,通过测量开路电位、电化学交流阻抗、光泽度和色差等研究 Q235 钢金属表面分别喷涂环氧富锌涂层 (EP-Zinc) 和环氧耐磨快干涂层 (EP-WR) 后失效过程中的电化学行为和物化性能,结合扫描电镜和红外光谱研究对比 2 种涂层在低温和紫外环境中的失效特征及机理。

1 试验

1.1 基体材料

实验以 Q235 钢为金属基底材料。用于测试电化学阻抗谱 (EIS) 和附着力的试样尺寸为 80 mm×50 mm×2 mm,用于形貌测试的试样尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm。所有材料都依次用 60[#]、150[#]、240[#]、400[#] 的 SiC 砂纸进行打磨,然后用丙酮超声清洗,经除油后用去离子水洗净,最后将试样放入干燥箱中烘干备用。

1.2 涂层制备

选用的 2 种涂料均为树脂/硬化剂双组分体系。在制备 EP-Zinc 涂层时,按照树脂与硬化剂的体积比为 3:1 配制,并用磁力搅拌 1 h,使其充分混合,之后加入与硬化剂组分体积相同的二甲苯稀释剂继续搅拌 10 min,使其稀释均匀。EP-WR 涂层按照树脂与硬化剂的体积比为 3.5:1 配制,其余步骤与 EP-Zinc 涂层相同。上述 2 种涂层体系均用喷枪喷涂制备。将喷涂好的上述 2 种涂层体系放入干燥箱 (60 ℃) 中保持 1 d,然后将涂层放入室温条件下 6 d,以确保涂层内部的有机溶剂完全挥发。使用美国 Delelsko 公司生产的 PosiTector 6000 涂层测厚仪测量制备好的涂层样品的厚度,将用来测试的所有涂层样品的干膜厚度均控制在 (100±10) μm 内。制备涂层所用的化学试剂详见表 1。

表 1 2 种有机涂层的基本参数

Tab.1 Basic parameters of two kinds of organic coatings

System	Resin/hardener ratio	Time of stirring	Diluent
EP-Zinc	3:1	1 h	C ₈ H ₁₀
EP-WR	3.5:1	1 h	C ₈ H ₁₀

1.3 测试与表征

1) 低温环境试验。采用高低温试验箱 (LRHS-225D-LJS),设置恒温-40 ℃的低温环境,研究涂层各项性能的变化情况。将完全固化的 EP-Zinc 和 EP-WR 涂层试样表面的杂质用去离子水清洗干净,并吹干,之后置于低温箱 (-40 ℃,恒温) 中。

2) 紫外环境试验。为了研究紫外辐射对涂层老化性能的影响,采用紫外光耐候气候试验箱 (LRHS-NZY) 模拟紫外环境,采用 340 nm 单一波长光源。紫外环境模拟实验分为 2 个步骤循环进行: A 步骤,紫外光照 4 h,将光照强度设置为 0.68 W/(m²·nm),将温度设置为 (60±3) ℃; B 步骤,冷凝阶段,冷凝时间 4 h,将温度设置为 (50±3) ℃,在冷凝阶段会有去离子水凝结在涂层表面。上述实验参数设置参考 GB/T 23987—2009^[10] 执行。

3) 电化学性能测试。测试使用的电化学工作站的型号为 AUTOLAB PGSTAT 302 N。采用传统的三电极体系测试,以尺寸为 20 mm×20 mm 的铂片为辅助电极 (CE),以饱和甘汞电极为参比电极 (RE),以涂层/金属体系为工作电极 (WE),工作电极的实际测试面积为 1 cm²。测试过程在 Faraday 屏蔽箱中进行。在室温下,将待测涂层试样浸泡在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中,进行 30 min 的开路电位测试,以保证试样表面达到稳定状态。测试 EIS 在开路电位下进行,测试频率范围为 10⁵~10⁻² Hz。在测试前期,施加 50 mV 振幅 (rms) 的正弦扰动电压,以保证一定的信噪比,待阻抗模值降至 10⁹ Ω·cm² 时,将振幅 (rms) 调整为 20 mV。

4) 附着力测试。附着力拉拔测试步骤根据 ISO 4624—2016^[11] 执行。将铝锭 (直径为 20 mm) 用强力胶附着在涂层表面,并将涂层与铝锭放入 50 ℃烘箱中 24 h,使强力胶完全固化,然后取出涂层,用于拉拔测试。

5) 傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析测试。采用型号为 Nicolet iN10 的傅里叶红外光谱测试仪观测涂层的化学结构变化情况。将待测试的涂层制成粉末状固体,采用溴化钾压片测试。采用的光谱记录段为 500~4 000 cm⁻¹,扫描次数为 32,数据分辨率为 4 cm⁻¹。

6) 表面形貌测试。利用扫描电子显微镜 (FEI Quanta 250) 对涂层腐蚀形貌进行表征,测试工作电压为 20 kV,采用二次电子模式分析样品的表面形貌。

2 结果及分析

2.1 涂层电化学性能分析

EP-Zinc 和 EP-WR 有机涂层在不同环境下的开路电位 (OCP) 随时间的变化如图 1 所示。OCP 通常用于评估涂层的腐蚀趋势。开路电位越正,表示腐蚀

倾向越低^[12]。2 种涂层的开路电位均随着时间的延长逐渐降低, 并出现一定波动, 表明随着时间的延长, 腐蚀趋势更明显, 防护性能逐渐下降。如图 1a 所示, EP-Zinc 涂层在 18 d 时开路电位出现正移现象, EP-WR 涂层在 15 d 时也出现类似现象。这可能与环氧涂层在紫外环境下存在后固化现象有关, 减缓了涂层失效的趋势。在低温环境下, 2 种涂层的开路电位随时间的变化如图 1b 所示。随着时间的延长, 2 种涂层的开路电位均明显负移, 这是由于低温环境导致涂层表现损伤, 介质渗入, 导致表面活化, 开路电位出现显著降低。同时, 电位的局部正移与涂层在环境试验中的自修复有关, 部分区域涂层的修复导致局部

完整性升高, 提高了开路电位。EP-Zinc 涂层和 EP-WR 涂层在低温环境下均呈现随着时间的延长腐蚀倾向更显著的趋势。

在紫外环境下, EP-Zinc 和 EP-WR 有机涂层的电化学阻抗谱随时间的变化过程如图 2 所示。EP-Zinc 涂层的失效过程可以分为 2 个阶段: 第 1 阶段 0~15 d, 此时 Nyquist 图显示出容抗弧的特征, Bode 图中阻抗模值的数量级高达 10 次, 只显示了 1 个时间常数, 表明腐蚀性介质并未穿过涂层与金属发生电化学反应, 其阻隔性能较好, 所以选用如图 3a 所示的等效电路进行拟合; 第 2 阶段 18~24 d, 此时 Nyquist 图的圆弧半径明显减小, EIS 图显示出带有 Warburg 阻

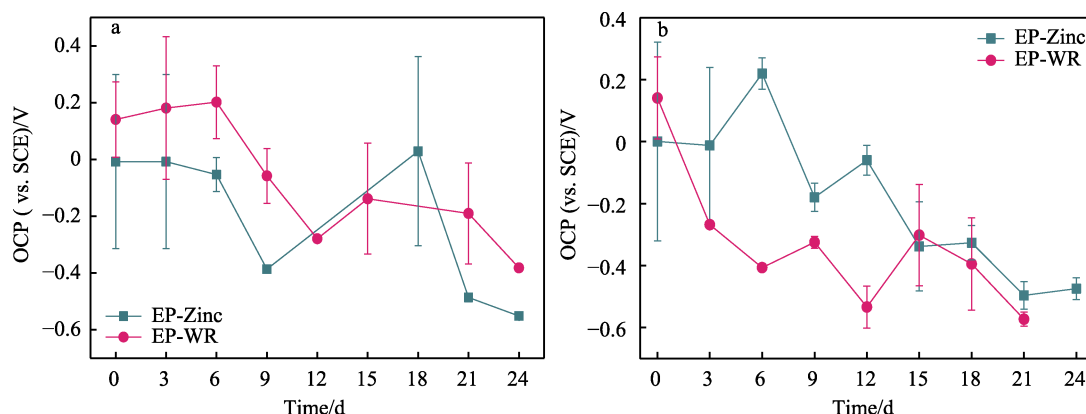


图 1 在紫外 (a) 和低温 (b) 环境下 2 种有机涂层的 OCP 值随时间的变化

Fig.1 Evolution of OCP with time of organic coatings in UV environment (a) and low-temperature (b) environments

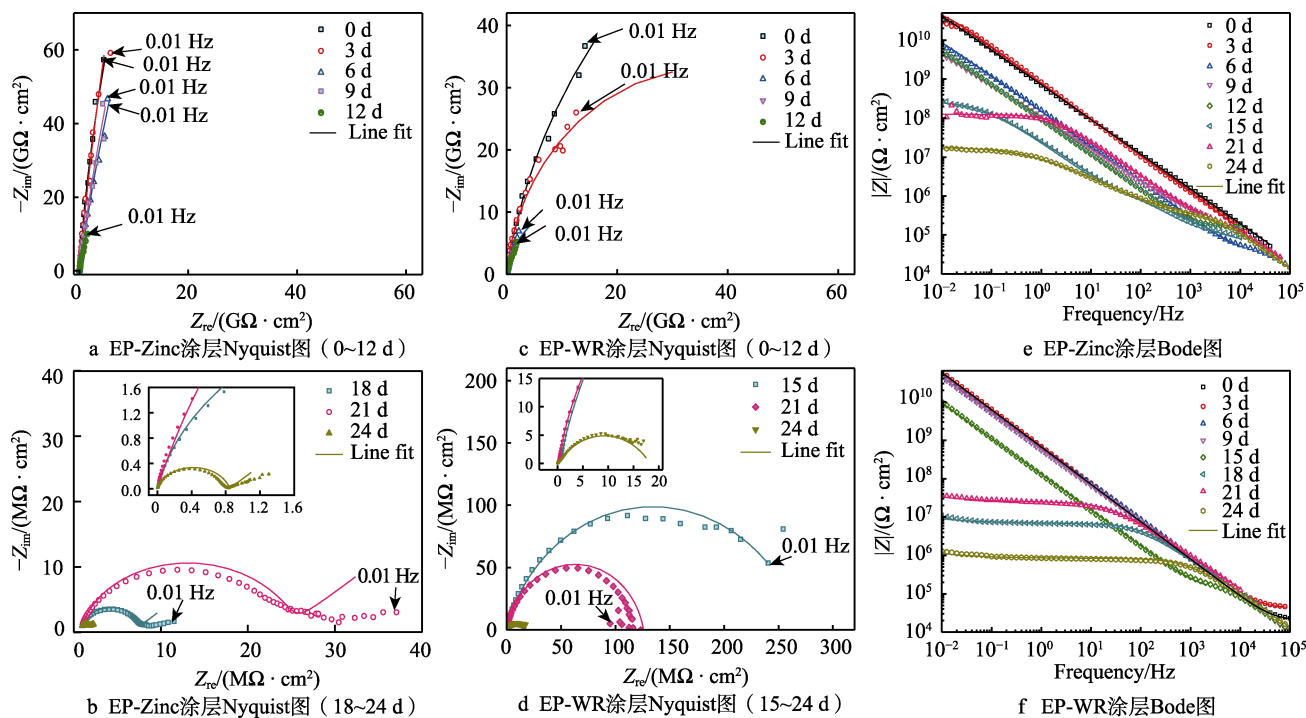


图 2 紫外环境实验不同时间后涂层的 EIS 结果

Fig.2 Impedance spectra of coatings after aging in UV environment for different time: a) Nyquist plots of EP-Zinc (0-12 d); b) Nyquist plots of EP-Zinc (18-24 d); c) Nyquist plots of EP-WR (0-12 d); d) Nyquist plots of EP-WR (15-24 d); e) Bode plots of EP-Zinc; f) Bode plots of EP-WR

抗的单容抗弧特征,表明腐蚀行为的控制步骤已经从电荷转移过程转变为扩散过程,且阻抗模值降至 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明此时涂层已基本失效,所以选用如图 3b 所示的等效电路进行拟合。EP-WR 涂层的 Nyquist 图的变化过程也分为 2 个阶段:第 1 阶段 0~12 d,其图谱特征与 EP-Zinc 涂层的第 1 阶段相似;第 2 阶段 15~24 d,其 Nyquist 图的阻抗弧半径显著减小,但未出现扩散控制行为,表明已有腐蚀介质穿过涂层,并与金属发生电化学反应,该阶段选用如图 4b 所示的等效电路进行拟合。值得注意的是,在 Bode 图中,EP-Zinc 涂层在 21 d 时的模值出现了小幅回升,原因可能有 2 个:一是腐蚀产物的堆积减缓了腐蚀介质的渗透;二是环氧涂层在紫外环境下存在后固化过程,延缓了涂层进一步劣化的趋势。

在低温环境下,EP-Zinc 涂层和 EP-WR 涂层的

EIS 变化趋势如图 4 所示。曲线的变化特征表明,EP-Zinc 涂层的失效过程可以分为 2 个阶段:第 1 阶段 0~12 d,表现为一个半径非常大的容抗弧,其 Bode 图中阻抗模值的数量级为 10 次,说明此时涂层具有较好的防护性能;第 2 阶段 15~21 d,此时 Nyquist 图的圆弧半径明显减小,模值的数量级降至 6 次,采用如图 3c 所示的等效电路取得了较好的拟合效果。可见,在浸泡测试过程中腐蚀介质快速渗透涂层,并到达涂层/金属界面,形成了腐蚀微电池,发生了电化学反应,涂层的防护性能明显下降。值得注意的是,在 18 d 时测得的图谱相较于 15 d 时,其圆弧半径变大,这可能是因在低温环境下 EP-Zinc 涂层存在自修复现象。EP-WR 涂层的 Nyquist 图变化过程如图 4c 所示,与 EP-Zinc 涂层曲线特征相似,EP-WR 涂层的失效过程也分为 2 个阶段。在 Bode 图中,涂层的阻

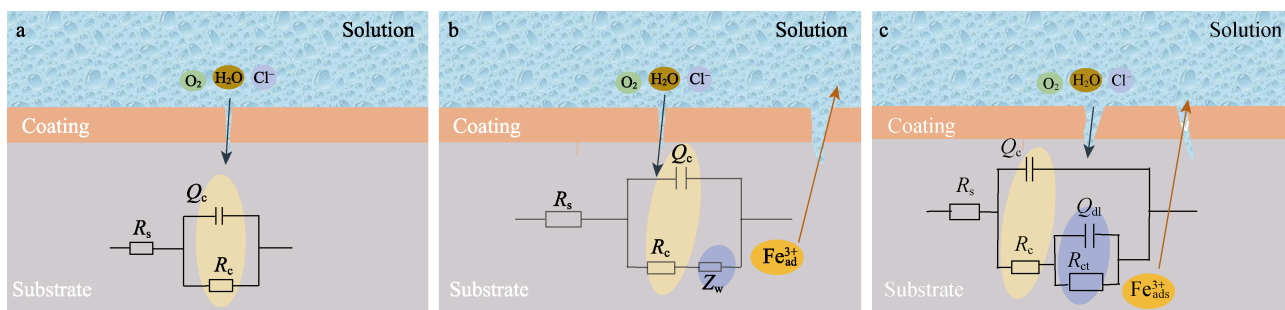


图 3 紫外及低温实验用于拟合 EIS 图谱的等效电路模型

Fig.3 Electrical equivalent circuits of UV and low-temperature tests used for fitting EIS spectra

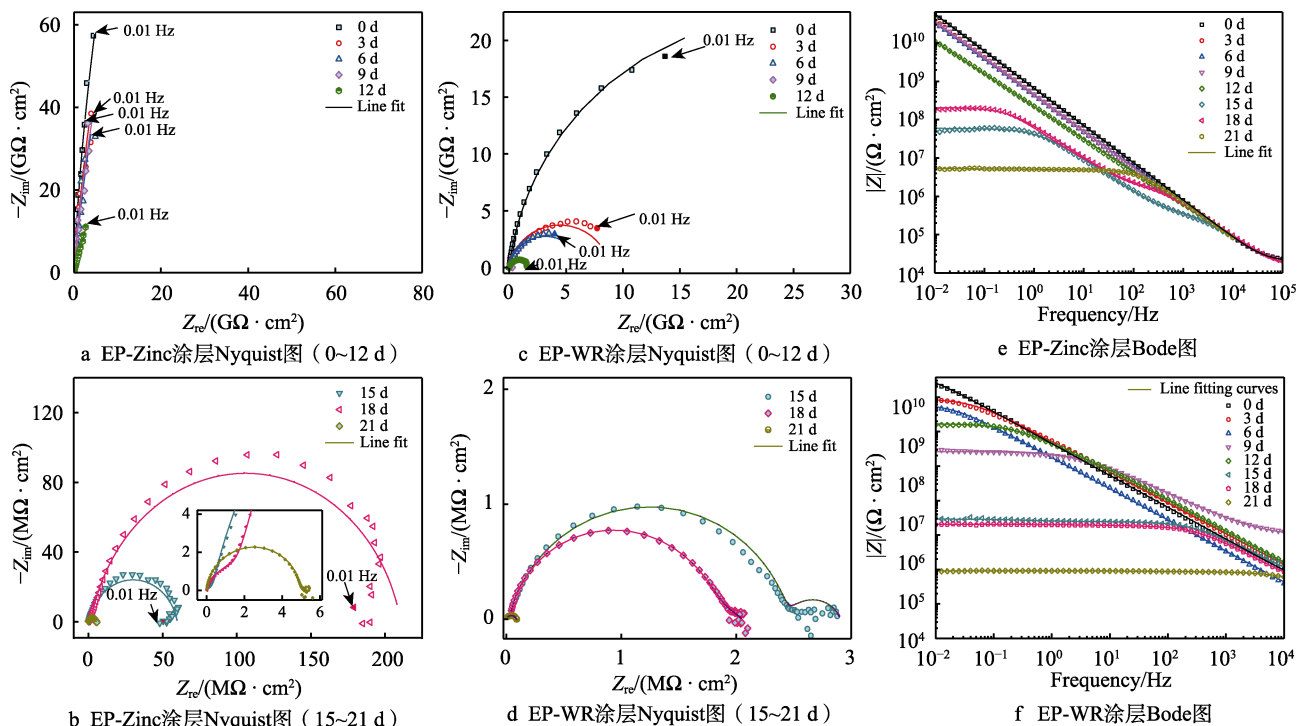


图 4 低温环境实验不同时间后涂层的 EIS 结果

Fig.4 Impedance spectra of coatings after aging in low temperature environment for different time: a) Nyquist plots of EP-Zinc (0~12 d); b) Nyquist plots of EP-Zinc (15~21); c) Nyquist plots of EP-WR (0~12 d); d) Nyquist plots of EP-WR (15~21 d); e) Bode plots of EP-Zinc; f) Bode plots of EP-WR

抗模值 $|Z|$ 与 $\lg f$ 在整个频率范围内的斜率约为 -1 时,涂层具有良好的屏蔽性能^[13-14]。在低频范围内开始时出现一个平台,随着时间的延长,平台的频率范围逐渐扩大,且起始点向高频区移动,这种现象表明涂层的失效程度越来越高。

阻抗测试结果等效电路拟合图如图 3 所示。将测得的 EIS 数据采用不同的等效电路模型拟合,其中, R_s 、 R_c 、 Q_c 、 Q_{dl} 、 R_{ct} 、 Z_w 分别表示溶液电阻、涂层电阻、常相位角原件 (CPE)、双电层电容、电荷转移电阻、Warburg 阻抗。

在 2 种环境下,2 种涂层的 R_c 均随着时间的延长显著降低。在紫外环境下,EP-Zinc 和 EP-WR 有机涂层的 R_c 变化趋势如图 5a 所示。2 种涂层的 R_c 在 0~24 d 时剧烈下降。 R_c 可以定量且直观地反映 2 种涂层阻隔性能的变化情况,该结果证实,紫外线辐射对涂层电阻具有很大的破坏作用,使涂层的阻隔性能严重下降。EP-Zinc 和 EP-WR 涂层的 R_c 在低温环境下分别在 21 d 和 24 d 时下降了 7 个和 5 个数量级,2 种涂层都失去了良好的防护能力。

在紫外环境下,EP-Zinc 和 EP-WR 有机涂层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 变化趋势如图 6 所示。在 0 d 时,2 种有机涂

层都具有非常高的模值,均高于 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在 24 d 时,EP-Zinc 和 EP-WR 涂层的模值分别降至 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右,表明涂层已失去良好的防护能力。在低温环境下,EP-Zinc 涂层和 EP-WR 涂层的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 随时间的变化趋势如图 6b 所示。通常,在低频下阻抗模量 Z 用于量化由涂层产生的耐蚀性,并且更高的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 表明涂层具有更优异的耐蚀性^[12, 15-16]。在 0 d 时,EP-Zinc 和 EP-WR 涂层都具有非常高的模值,数量级均达到了 10 次。然而,在 21 d 时,2 种涂层模值的数量级均剧烈下降 5 个。值得注意的是,2 种涂层都在低温处理 15 d 时表现出明显的下降趋势,较前一周下降了 2 个数量级。由此来看,在 15 d 时涂层的物理结构可能遭受了较大破坏,导致其耐蚀性下降。 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 在 $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之间,表明涂层的耐腐蚀性良好^[17-18],然而 2 种涂层的模值在 21 d 时都降至 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 附近,表明涂层已失去良好的防护性能。

2.2 涂层红外光谱分析

在紫外和低温环境下,EP-Zinc 和 EP-WR 的傅里叶红外光谱变化情况如图 7 所示。EP-Zinc 涂层在

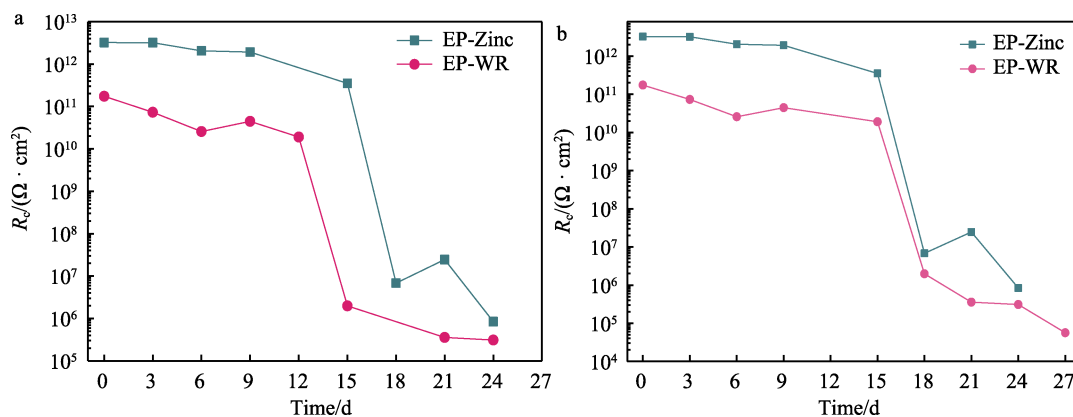


图 5 紫外 (a) 和低温环境 (b) 下涂层电阻 R_c 随时间的变化

Fig.5 Change of coating resistance R_c as a function of aging time in UV (a) and low-temperature (b) environments

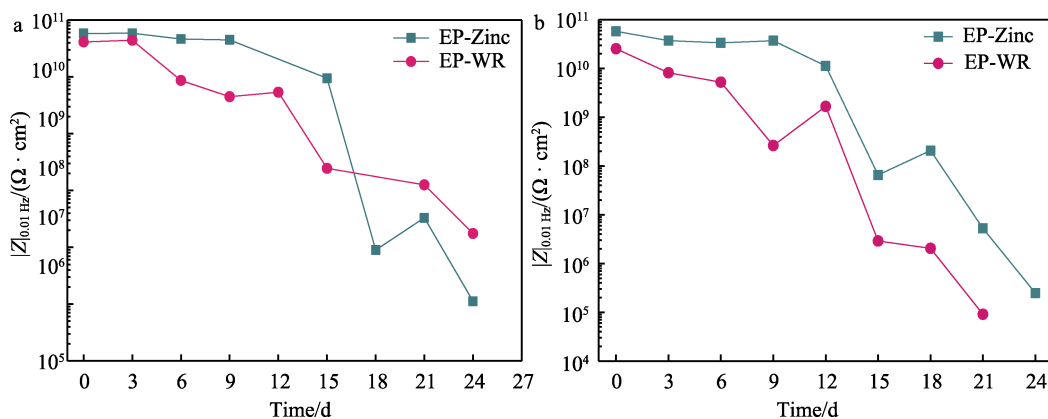


图 6 紫外 (a) 和低温 (b) 环境下 EP-Zinc 涂层和 EP-WR 涂层 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 随时间的变化

Fig.6 Evolution of $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ of EP-Zinc and EP-WR with aging time in UV (a) and low-temperature (b) environments

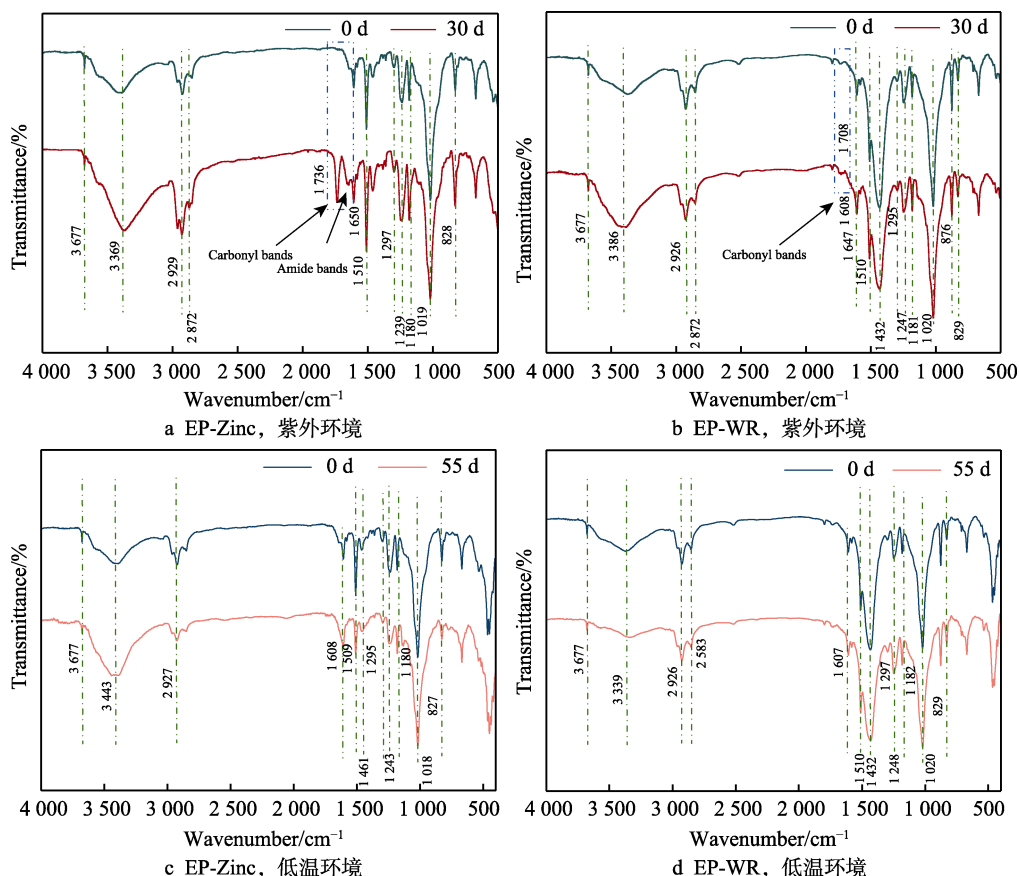


图7 紫外和低温环境下 EP-Zinc 和 EP-WR 的傅里叶红外光谱变化

Fig.7 FT-IR spectra of EP-Zinc and EP-WR after aging in UV and low-temperature environments:
a) EP-Zinc, UV environment; b) EP-WR, UV environment; c) EP-Zinc, low temperature environment; d) EP-WR, low temperature environment

经过紫外试验 30 d 后,在 1650 cm^{-1} 处酰胺基团的伸缩振动峰范围有所展宽,并且峰强也有所增加,这可能是因生成了新的酰胺基团。与此同时,在 $2872\sim 2929\text{ cm}^{-1}$ 处亚甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰的范围有所收窄,这可能是因为该特征峰被反应消耗。研究表明,氨基基团上与 α 位氮原子相连的 $\text{C}-\text{H}$ 易被氧化,从而产生新的酰胺基团^[19-21]。在 $1708\sim 1736\text{ cm}^{-1}$ 处,EP-Zinc 和 EP-WR 环氧涂层都出现了相似的特征峰,该峰为饱和醛、酮、酸中羰基伸缩振动峰^[22]。表明 2 种环氧涂层的化学结构在紫外环境下均发生了变化。与此同时,在图 7a 中 1297 cm^{-1} 和图 7b 中 1295 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰的范围都有所收窄,说明羰基的形成可能与 $\text{C}-\text{N}$ 键的断裂有关。在低温环境下,EP-Zinc 和 EP-WR 涂层的傅里叶红外光谱测试结果如图 7c~d 所示。在相同位置既无分子结构的重排,也无新化学键(氢键)的形成,因此低温环境未改变 EP-Zinc 和 EP-WR 的化学结构。

2.3 涂层形貌分析

在紫外环境下,EP-Zinc 和 EP-WR 涂层表面 SEM 的变化情况如图 8 所示。由图 8a 可知,在 0 d 时 EP-Zinc 涂层表面较平整,无明显缺陷产生。观察图

8b 发现,在紫外环境下 30 d 时,EP-Zinc 涂层表面发生了显著变化,产生了数量较多的孔洞,涂层不致密,表面变得很稀疏。对比图 8c、d 可以发现,在紫外环境下 30 d 时,EP-WR 涂层的表面结构出现断裂,其表面不再平整且致密,产生了许多空隙、裂缝。在低温环境下,EP-Zinc 和 EP-WR 涂层的微观形貌随时间的变化情况如图 9 所示。通过观察图 9a~c 可知,EP-Zinc 涂层表面较平整,其表面存在较多的金属锌填料,无明显缺陷产生。在低温环境下,EP-WR 涂层在 30 d 后的情况如图 9d 所示,涂层局部出现了微小孔洞,不再平整。原因可能在低温环境下,有机涂层与金属基底的热膨胀系数存在差异,导致二者体积变化也产生了差异,在涂层局部薄弱区域产生了应力,从而形成缺陷。

2.4 涂层附着力分析

EP-Zinc 和 EP-WR 涂层在不同环境下的附着力随时间的变化情况如图 10 所示。通过观察图 10a~b 可知,EP-Zinc 和 EP-WR 涂层的附着力变化情况类似,均随着紫外辐照时间的延长出现大幅下降的现象。其中,EP-Zinc 涂层的附着力从 5.92 MPa 降至 2.02 MPa ,EP-WR 涂层的附着力从 6.51 MPa 降至

3.44 MPa。在附着力测试过程中, 2 种环氧涂层均呈现出明显的脆化现象, 说明紫外环境使得环氧涂层的韧性下降、脆性增大, 这与紫外环境下环氧涂层的表面化学结构变化有关。EP-Zinc 和 EP-WR 涂层在低温

环境下的附着力随时间的变化情况如图 10c~d 所示。2 种涂层的附着力变化情况类似, 均未出现附着力大幅下降的现象。其中, EP-Zinc 涂层的附着力从 5.92 MPa 降至 4.97 MPa, EP-WR 涂层的附着力从 6.51 MPa 降

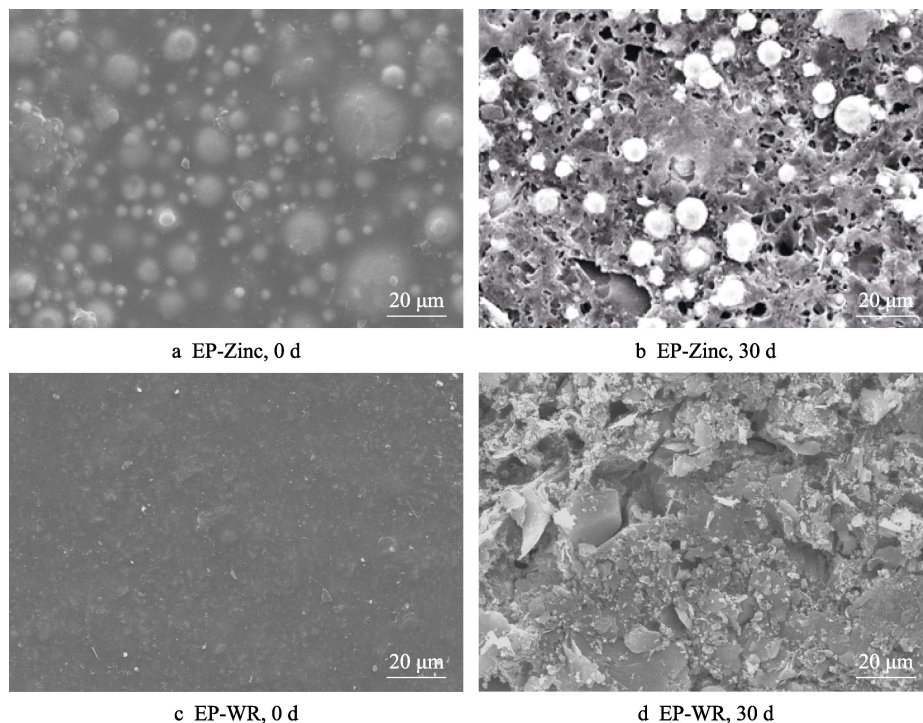


图 8 紫外环境下 EP-Zinc 和 EP-WR 的 SEM 微观形貌随时间的变化
Fig.8 Morphologies of EP-Zinc and EP-WR coatings after aging in UV environment for different time

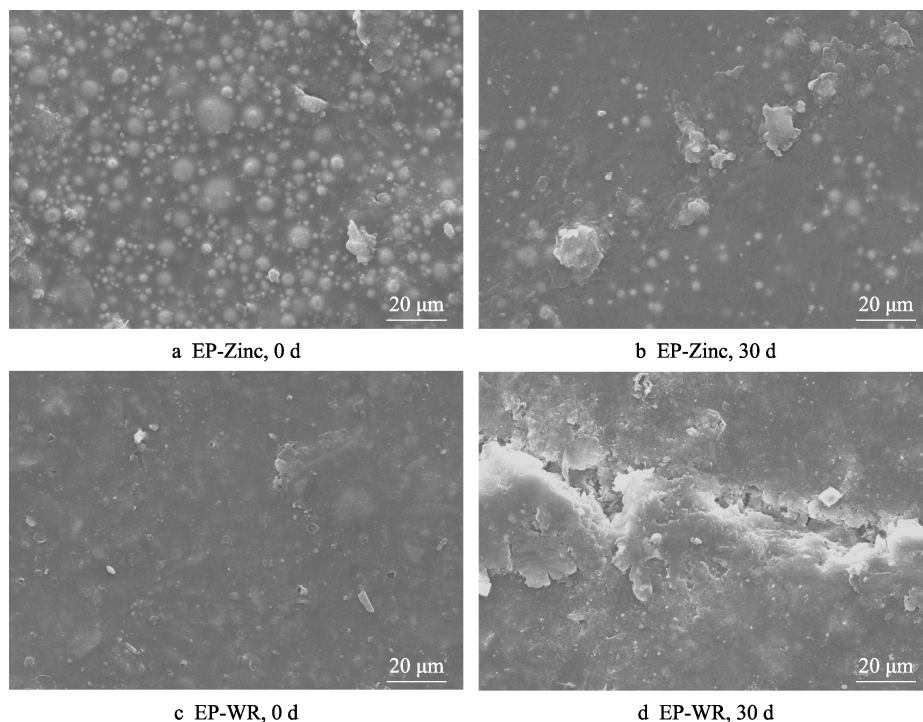


图 9 低温环境下 EP-Zinc 和 EP-WR 的微观形貌随时间的变化
Fig.9 Morphologies of EP-Zinc and EP-WR coatings after aging in low temperature environment for different time

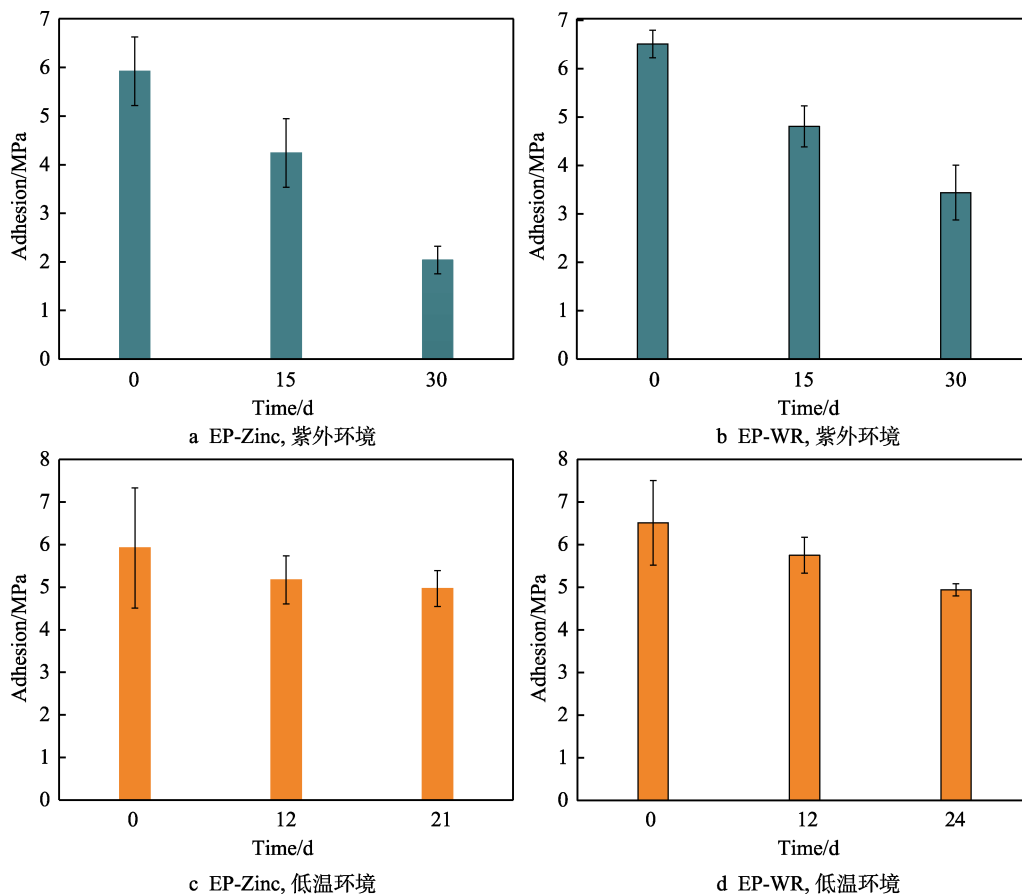


图 10 紫外和低温环境下 EP-Zinc 和 EP-WR 的附着力随时间的变化

Fig.10 Variations of adhesion of EP-Zinc and EP-WR coatings after aging in UV and low temperature environments for different time: a) EP-Zinc, UV environment; b) EP-WR, UV environment; c) EP-Zinc, low temperature environment; d) EP-WR, low temperature environment

至 4.94 MPa, 表明低温环境单独作用对涂层与基体的界面结合强度的损害较小。总体来说, 附着力在低温环境下较稳定, 轻微下降。

2.5 讨论

低温和强紫外辐照是极地环境的典型特征, 也是影响涂层在极地环境下服役性能的关键。文中实验结果表明, 2 种涂层在单独的紫外和低温环境下具有不同的失效机理。强紫外线环境破坏了涂层的交联结构, 使得涂层的韧性下降、脆性上升, 在微观上, EP-Zinc 涂层表面出现了数量较多的孔洞, 在 EP-WR 涂层表面观察到许多裂纹和微孔。在低温环境下, 由于有机涂层与金属基底的热膨胀系数存在差异, 使得二者体积的变化产生了差异, 导致涂层局部薄弱区域产生了应力, 从而形成缺陷。在微观上, EP-WR 涂层局部出现了微小孔洞, 涂层局部表面不再平整。在笔者前期实验室模拟极地环境工作中发现, 在交变环境下, 紫外线改变了 2 种涂层表面的化学结构, 导致涂层表面出现孔洞、裂纹等微观缺陷; 腐蚀介质通过这些缺陷加速向涂层渗透, 之后腐蚀性介质在低温下冻结, 低温引起体积变化, 形成了更多缺陷^[23]。

笔者前期在南极中山站现场暴露的环氧树脂涂

层失效研究中发现, 在极地环境下涂层的失效主要由低温、强紫外线与其他环境因素协同作用所致。南极的强紫外线环境破坏了涂层的交联结构, 使得涂层老化, 从而导致其缺陷增多, 并使涂层失光、失色。这与文中室内模拟环氧涂层实际服役环境所得出的结论一致。同时, 南极的低温环境使得涂层中分子链收缩, 运动单元的活动能力明显下降, 且涂层的内应力增大, 导致涂层的韧性下降, 从而产生了裂纹等缺陷。此外, 南极的强风天气会对涂层表面造成物理损伤, 这也是涂层失效的诸多环境因素之一^[24]。

涂层与金属之间的附着力是影响涂层使用寿命的关键因素^[25]。在实际室外服役及交变环境下, 涂层的失效皆是多种因素协同作用的效果。文中研究了单因素下 2 种涂层的使用寿命, 结果表明, 单独的低温环境并不能导致涂层显著失效, 极地环境下的强紫外辐照及紫外与低温的协同作用对涂层的失效起着主导作用。

3 结论

研究了 EP-Zinc 和 EP-WR 涂层在低温、紫外单独作用下的失效行为, 可以得出以下结论。

1) 2 种涂层在低温环境下主要因物理因素的变化而失效。这是由于 EP-Zinc 和 EP-WR 涂层的热膨胀系数与金属基体存在较大差异, 导致涂层与基体体积的变化不同, 从而产生应力, 使得涂层产生了数量较多的微缺陷, 涂层的电阻等电化学参数出现明显下降趋势。2 种涂层的附着力损失较小, 说明单独低温环境因素不是导致南极地区涂层脱落的主要环境因素。

2) 2 种涂层在紫外环境下主要因化学因素变化而失效。这是由于 EP-Zinc、EP-WR 涂层的化学结构均发生了变化。由于化学键断裂等因素造成涂层表面出现了数量众多的微缺陷, 因而涂层的电阻等电化学参数的下降趋势明显。光降解导致涂层脆化, 使得 EP-Zinc 和 EP-WR 涂层的附着力下降。

参考文献:

- [1] ZHENG S, BELLIDO-AGUILAR D A, HUANG Y, et al. Mechanically Robust Hydrophobic Bio-based Epoxy Coatings for Anti-corrosion Application[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 363: 43-50.
- [2] CUI M, REN S, ZHAO H, et al. Polydopamine Coated Graphene Oxide for Anticorrosive Reinforcement of Waterborne Epoxy Coating[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 255-266.
- [3] CHRYSANTHOS M, GALY J, PASCAULT J-P. Preparation and Properties of Bio-based Epoxy Networks Derived from Isosorbide Diglycidyl Ether[J]. *Polymer*, 2011, 52(16): 3611-3620.
- [4] 王瑞, 侯荣国, 张玉龙, 等. 喷砂工艺参数对不锈钢表面环氧涂层结合力的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(19): 1410-1414.
WANG Rui, HOU Rong-guo, ZHANG Yu-long, et al. Effects of Sandblasting Conditions for Stainless Steel on Adhesion of Epoxy Coating Painted Thereon[J]. *Electroplating & Finishing*, 2022, 41(19): 1410-1414.
- [5] MOMBER A W, IRMER M, GLUECK N. Performance Characteristics of Protective Coatings under Low-temperature Offshore Conditions. Part 1: Experimental Set-up and Corrosion Protection Performance[J]. *Cold Regions Science And Technology*, 2016, 127: 76-82.
- [6] ZHAI Z, FENG L. Effect of Oxygen Plasma Treatment on Bonding Strength of Epoxy Coating on Steel Substrate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 36-41.
- [7] FUNKE W. Corrosion Tests for Organic Coatings. A Review of Their Usefulness and Limitations[J]. *Journal of The Oil and Colour Chemists's Association*, 1979, 62(2): 63-67.
- [8] 孙议祥, 王尧, 满成, 等. 低温固化 AMT-GO/EP 复合涂层的制备及防腐性能研究[J]. *表面技术*, 2022, 51(7): 169-175.
SUN Yi-xiang, WANG Yao, MAN Cheng, et al. Preparation and Protection Performance of AMT-GO/EP Coating Cured at Low Temperature[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(7): 169-175.
- [9] 赵书彦, 童鑫红, 刘福春, 等. 环氧富锌涂层防腐性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2019, 39(6): 563-570.
ZHAO Shu-yan, TONG Xin-hong, LIU Fu-chun, et al. Corrosion Resistance of Three Zinc-rich Epoxy Coatings[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2019, 39(6): 563-570.
- [10] GB/T 23987—2009, 色漆和清漆 涂层的人工气候老化曝露 曝露于荧光紫外线和水[S].
GB/T 23987-2009, Paints and Varnishes-Exposure of Coatings to Artificial Weathering-Exposure to Fluorescent UV Lamps and Water[S].
- [11] ISO 4624-2016, Paints and Varnishes-Pull-off Test for Adhesion[S].
- [12] SUN W, WANG L, WU T, et al. Synthesis of Low-electrical-conductivity Graphene/pernigraniline Composites and Their Application in Corrosion Protection[J]. *Carbon*, 2014, 79: 605-614.
- [13] HADDADI S A, RAMAZANI A S A, MAHDAVIAN M, et al. Mechanical and Corrosion Protection Properties of a Smart Composite Epoxy Coating with Dual-Encapsulated Epoxy/Polyamine in Carbon Nanospheres[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(8): 3033-3046.
- [14] TIAN W, LIU L, MENG F, 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.
- [15] CHHETRI S, SAMANTA P, MURMU N C, et al. Anticorrosion Properties of Epoxy Composite Coating Reinforced by Molybdate-Intercalated Functionalized Layered Double Hydroxide[J]. *Journal of Composites Science*, 2019, 3(1): 11.
- [16] QIAN M, SOUTAR A M, TAN X H, et al. Two-part epoxy-siloxane Hybrid Corrosion Protection Coatings for Carbon Steel[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 5237-5242.
- [17] DENG S, WU J, LI Y, et al. Effect of *Bacillus Flexus* on the Degradation of Epoxy Resin Varnish Coating in Seawater[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(1): 315-328.
- [18] BIERWAGEN G P, HE L, LI J, et al. Studies of a New Accelerated Evaluation Method for Coating Corrosion Resistance-thermal Cycling Testing[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 39(1): 67-78.
- [19] DAO B, HODGKIN J, KRSTINA J, et al. Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. II. Chemistry of Thermal Aging in a Structural Composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(4): 3221-3232.
- [20] BOCKENHEIMER C, FATA D, POSSART W. New Aspects of Aging in Epoxy Networks I Thermal aging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(1): 361-368.
- [21] 刘福伟. 环氧防护涂层紫外辐照条件下微结构演化研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2014: 108.

- LIU Fu-wei. Study on Microstructure Evolution of Epoxy Protective Coatings under UV Irradiation Conditions[D]. Wuhan: Wuhan University, 2014: 108.
- [22] MAILHOT N, MORLAT-THEIAS S, OUAHIOUNE M, et al. Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1 Photo- and Thermo-Chemical Mechanisms[J]. Macromolecular Chemistry And Physics, 2005, 206(5): 575-584.
- [23] YU M, FAN C, GE F, et al. Anticorrosion Behavior of Organic Offshore Coating Systems in UV, Salt Spray and Low Temperature Alternation Simulated Arctic Offshore Environment[J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102545.
- [24] 满成, 国景一, 孙议祥, 等. 典型防护涂层体系在南极大气环境中的失效行为研究[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 27-35.
- MAN Cheng, GUO Jing-yi, SUN Yi-xiang, et al. Failure Behaviour of Some Classical Protective Coatings in Antarctic Environments[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 27-35.
- [25] BOUALI A C, ANDRE N M, CAMPOS M R S, et al. Influence of LDH Conversion Coatings on the Adhesion and Corrosion Protection of Friction Spot-joined AA2024-T3/CF-PPS[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 67: 197-210.
- [24] 满成, 国景一, 孙议祥, 等. 典型防护涂层体系在南极

责任编辑: 彭颀

(上接第 378 页)

- [22] SHIPWAY P H, HOGG J J. Wear of Bulk Ceramics in Micro-scale Abrasion—The Role of Abrasive Shape and Hardness and Its Relevance to Testing of Ceramic Coatings[J]. Wear, 2007, 263(7/8/9/10/11/12): 887-895.
- [23] MA Shao-hua, LI Xiao-dong, WANG Han-xiang, et al. Experimental and Simulation Study on Anti-erosion Properties of Ductile Materials[J]. Aip Advances, 2022, 12(2): 025224.
- [24] AHMED D A, YERRAMALLI C S. Experimental and Computational Analysis of the Erosion Behaviour of Unidirectional Glass Fiber Epoxy Composites[J]. Wear, 2020, 462/463: 203525.
- [25] BEN-AMI Y, LEVY A. Absorbed Shear Energy during Solid Particle Impact on Ductile Surface[J]. Wear, 2016, 368: 162-172.
- [26] ZANG Xue-rui, CAO Xue-wen, ZHANG Jun, et al. Investigation of Surface Damage of Ductile Materials Caused by Rotating Particles[J]. Wear, 2022, 488/489: 204185.
- [24] AHMED D A, YERRAMALLI C S. Experimental and Computational Analysis of the Erosion Behaviour of

责任编辑: 蒋红晨

(上接第 398 页)

- [19] 方志刚. 四种典型牺牲阳极在干湿交替环境中的性能评价[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 31-34.
- FANG Zhi-gang. Performance Evaluation of Four Typical Sacrificial Anodes under Wet-Dry Cyclic Environment[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 31-34.
- [20] 小海. 不同饱和度砂土电阻率特性试验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020: 24-25.
- XIAO Hai. Experimental Study on Resistivity Characteristics of Sand with Different Saturation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020: 24-25.
- [21] 罗大明, 牛荻涛. 基于钢筋锈蚀的混凝土结构耐久性评定[J]. 工业建筑, 2022, 52(10): 1-8.
- LUO Da-ming, NIU Di-tao. Durability Evaluation of Concrete Structure Based on Steel Bar Corrosion[J]. Industrial Construction, 2022, 52(10): 1-8.
- [22] GB/T 17848—1999, 牺牲阳极电化学性能试验方法[S]. GB/T 17848-1999, Test Methods for Electrochemical Properties of Sacrificial Anodes[S].
- [23] 张东方, 方翔, 范志宏, 等. 溴化锂改性导电砂浆的导电性能及其在腐蚀防护中的应用效果[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(5): 8-12.
- ZHANG Dong-fang, FANG Xiang, FAN Zhi-hong, et al. Conductivity of Lithium Bromide Modified Conductive Mortar and Its Application Effect in Corrosion Protection[J]. Corrosion & Protection, 2021, 42(5): 8-12.
- [24] BS EN ISO 12696-2016, Cathodic Protection of Steel in Concrete[S].
- [25] 唐维斌. 钢筋混凝土结构中 Zn-Al 合金牺牲阳极材料的电化学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020: 51-52.
- TANG Wei-bin. Electrochemical Performance of Zn-Al Alloy Sacrificial Anode Material in Reinforced Concrete Structure [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020: 51-52.
- [26] NACE SP0290-2007, Impressed Current Cathodic Protection of Reinforcing Steel in Atmospherically Exposed Concrete Structures[S].
- [23] 张东方, 方翔, 范志宏, 等. 溴化锂改性导电砂浆的导

责任编辑: 彭颀