

涂层界面失效过程的 ESPI 无损检测方法

高瑾¹⁾✉, 申琳¹⁾, 冯海翔^{1 2)}, 姜洪霞¹⁾, 李晓刚¹⁾

1) 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083 2) 中海油常州涂料化工研究院, 常州 213016

✉ 通信作者, E-mail: g.jin@163.com

摘 要 基于激光电子散斑干涉技术(ESPI)对涂层失效过程的电子散斑干涉技术检测平台进行设计搭建,在不破坏涂层前提下,观察到浸泡失效过程中涂层的原位、实时和动态干涉条纹,并对其进行优化处理。将原位、实时观察到的条纹与零时刻条纹图像相减后进行计算机二值化处理,得到反映涂层失效信息的位置、实时及动态图像。针对环氧色漆/碳钢涂装体系,证实了电子散斑干涉技术分析的有效性,并根据其检测图像的变化,将环氧涂层的浸泡过程分为三个阶段:初期没有斑点,涂层完好;中期出现模糊的斑点,涂层防护作用下降;后期出现清晰的黑色大斑点,涂层丧失防护能力。实现了涂层/金属界面失黏、膜下金属腐蚀微观发展过程原位、实时和动态的无损检测。

关键词 钢腐蚀; 环氧涂层; 失效; 无损检验; 电子散斑干涉技术

分类号 TG174.3

ESPI nondestructive testing for coating interface failure

GAO Jin¹⁾✉, SHEN Lin¹⁾, FENG Hai-xiang^{1 2)}, JIANG Hong-xia¹⁾, LI Xiao-gang¹⁾

1) Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) CNOOC Academy of Changzhou Coating Chemical Industry, Changzhou 213016, China

✉ Corresponding author, E-mail: g.jin@163.com

ABSTRACT A detection platform of coating failure processes was designed and constructed on the basis of laser electronic speckle pattern interferometry (ESPI). In situ, real-time and dynamic speckle interference fringes were observed and optimized without destroying the coating. An image of coating failure information was acquired by subtracting the zero moment stripe from the in situ and real-time stripes observed and binarizing the results. An experiment of the epoxy color paint/carbon steel system demonstrated the validity of ESPI. According to the ESPI image change, the immersion process of the epoxy color paint coating was divided into three stages: no spots in the initial stage, several blurry spots in the second stage and many clear spots in the last stage. As a result, we successfully realize the in situ, real-time and dynamic nondestructive testing of the coating interface failure and the microcosmic progress of under-film metal corrosion.

KEY WORDS steel corrosion; epoxy coatings; failure; nondestructive testing; electronic speckle pattern interferometry

涂料涂装技术以其经济、简便、有效等优点在金属防腐领域中得到了最广泛的应用,而涂层的失效直接影响设备的安全运行,因此对涂装金属腐蚀失效行为的研究具有重要的意义。目前针对涂装膜下金属腐蚀常用的研究方法有电化学阻抗技术(EIS)、局部电化学阻抗技术(LEIS)等,但它们都是通过测量电极溶液

界面电化学信号来检测涂装金属腐蚀状态的研究方法^[1-2],无法反映某一时刻的微观界面失黏和腐蚀的原位信息,不能对涂层的微观失效过程进行实时、动态和原位观测。

电子散斑干涉技术(ESPI)是双光束散斑干涉技术的发展,其原理是利用干涉散斑场的相关条纹来检

测双光束波前之间的相位变化,利用取像系统和计算机系统实现光学信息的记录和处理,并能实时显示相关条纹和相位图。在变形场测量时,电子散斑干涉技术具有无损、精度高、非接触和实时显示的特点,适应生产检测的高精度、快速和自动化要求,因此在无损检测中得以应用^[3]。利用电子散斑干涉技术观测图像微小的变化,可以研究物体内部缺陷及其位置。

近年来,人们对电子散斑干涉技术在金属腐蚀过程的动态原位在线观测方面的应用进行了探讨,王梅丰等^[4-5]研究了1Cr18Ni9Ti不锈钢、304不锈钢和TC4钛合金早期点蚀过程,观测到腐蚀产物的扩散行为,验证了电子散斑干涉技术图像的变化与点蚀发生、发展的对应性,这也为涂层界面失效过程的动态检测提供了可行性。对于浸泡过程中的涂层,在腐蚀介质的作用下会发生局部微区失黏、腐蚀产物的萌生和扩展,原位观测这些涂层/金属界面微观失效的发生发展对涂层失效行为的研究非常重要。但是,涂层失效初期界面微观失效对涂层表面状态影响很小,很难被观测到,更难以对其发展过程进行原位跟踪;并且涂层膜下失黏及膜下金属腐蚀微观状态一般需要将涂层剥离后进行微观观察,无法在不损伤涂层的前提下得到涂层膜下失黏及膜下金属腐蚀状态。电子散斑干涉技术方法的实时、无损且高精度特点为这一问题的解决提供可能。本文尝试将电子散斑干涉技术应用到涂层失效行为研究中,针对3.5% NaCl溶液浸泡下的环氧色漆/碳钢涂装体系,在不破坏涂层的前提下,实时、动态且原位地提取涂层失效全过程的干涉条纹,利用激光电子散斑干涉技术成功实现涂层失效过程实时、动态和原位的无损观测。

1 试样制备与实验方法

1.1 色漆涂层试样的制备

实验研究对象为环氧涂层/碳钢体系,其中基材采用Q235钢,环氧树脂为北京航材百慕新材料技术工程股份有限公司生产的双组份环氧树脂色漆,漆膜厚为25 μm左右。

1.2 涂层失效过程电子散斑干涉技术检测装置的设计和搭建

电子散斑干涉技术检测采用对离面位移较为敏感的迈克耳逊干涉光路。如图1所示,检测装置包括干涉光路系统、试样浸泡系统、图像采集系统和数据处理系统。所有元器件都通过磁力支架固定在光学隔振平台上,并用有机玻璃罩罩住,以防止外界对其的干扰。氦氖激光器(波长为632.8 nm,功率为5 mW)发出的激光首先通过20倍扩束镜扩束,然后经过分束器分为一束平行的物光和一束平行的参考光。试样浸泡系统放在物光侧成像透镜之前,试样表面与物光垂直。携带

有涂层状态等信息的物光与平行的参考光在分束棱镜处发生干涉之后被图像采集系统电荷耦合元件(CCD)图像传感器接受并由计算机进行显示和处理。电子散斑干涉技术试验装置实物图见图2。

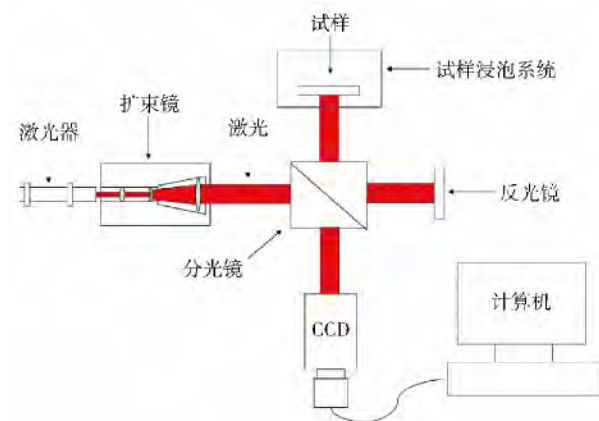


图1 电子散斑干涉实验装置的光路图

Fig. 1 Light path diagram of the experimental device of electronic speckle pattern interferometry

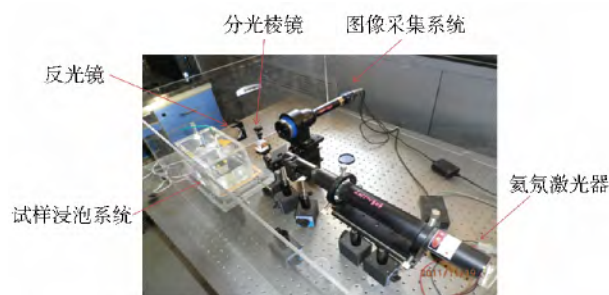


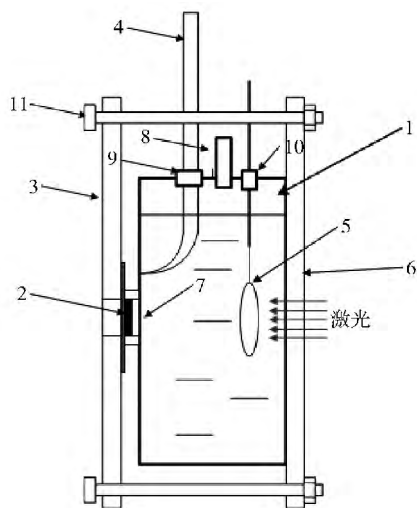
图2 电子散斑干涉实验装置的实物图

Fig. 2 Real figure of the experimental device of electronic speckle pattern interferometry

动态原位观测浸泡涂层的界面失效过程要求涂层全程浸在氯化钠溶液中。考虑到研究中对涂层失效过程进行电化学实时联测的需要,本研究自行设计了包含参比电极、辅助电极等在内的试样浸泡系统,如图3所示。

1.3 涂层失效过程电子散斑干涉技术检测方法

将所制涂层全程浸于3.5%氯化钠溶液中(图3),调整好涂层位置后打开光路,设置激光器波长等参数;利用电子散斑干涉技术原位、实时和动态地提取图像,并利用图像采集系统和计算机系统将携带有涂层失效信息的相关条纹图像原位、实时地显示出来。在此基础上,利用电子散斑干涉技术视频化和数字化存储、计算机实时图像记录等特点^[6],采用图像相减技术,利用BMP Edit软件,把在浸泡过程中动态实时采集的试样散斑条纹图像与在浸泡零时刻采集的反映初始试样状态的散斑条纹图像相减,所得到的图像变化信息即为这一时间涂层/基材界面的破坏信息,以实现涂层失



1—有机玻璃容器; 2—密封垫片; 3—试样挡板; 4—参比电极; 5—铂丝环; 6—透明窗口; 7—试样窗口; 8—加液口; 9—参比电极口; 10—铂丝环口; 11—螺栓

图3 试样浸泡系统

Fig.3 Specimen immersion system

效行为实时、动态和原位的无损观测。为了更直观地显示涂层失效的具体位置,还要对相减后的图像进行二值化计算机优化处理^[7]。

2 结果与讨论

2.1 散斑干涉条纹的观察、优化滤波处理

相干光照射物体表面得到颗粒状无规则的明暗图像,称为光斑图样,物体表面的信息包含在光斑图样中,因此需找出光斑图样与物体表面形貌之间的定量关系,以便分析物体变形或物体内部缺陷及其位置等信息^[8]。

为了有效观察到散斑干涉条纹,需要降低参考光的强度,使其与物光的强度相近。本实验用涂有相同色漆的钢板代替反光镜作为参考光的反射物,得到清晰的明暗相间条纹。图4即为观察到的涂层干涉条纹。

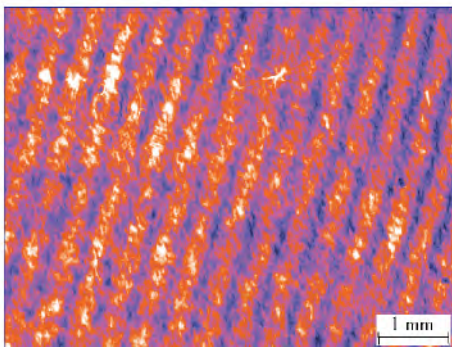


图4 涂层干涉图像

Fig.4 Speckle pattern image of the coating

由于散斑场是由物体表面漫反射产生的,因此散

斑对应条纹中包含大量的随机脉冲干扰,这是散斑图像中噪声的一个固定来源。此外,在散斑图像的采集过程中还存在着量化噪声、信道噪声以及明光照射、震动等带来的噪声。由于散斑条纹图像中大量噪声的存在,因此其图像对比度差,边界不清楚,无背景。为使得图像条纹更加清楚,便于后续的结果计算,需要进行滤波,消除噪声。

目前常用的图像处理方法是进行均值滤波处理和中值滤波处理。

(1) 均值滤波。均值滤波是基于图像局部统计信息对图像进行滤波的方法,其应用广泛^[9]。它是在当前点周围取一个方形或圆形的滤波窗口,再用窗口内像素的平均值取代当前点的灰度值。领域的大小要根据噪声点的大小(通常有 3×3 、 5×5 和 7×7 ,有时还要有更大)进行选择。该法操作简单,但由于领域平均使边缘处的灰度差趋向均匀,因此会引起边缘模糊效应。

从图5可以看出,图像经过均值滤波后噪点明显较少,滤波半径越大,但图像变得比较模糊,条纹的边界也越来越不清晰。

(2) 中值滤波。中值滤波是用像素点领域灰度值的中值来代替该像素点的灰度值。该方法在去除脉冲等噪声的同时又能保留图像边缘细节。这是因为它不依赖那些领域内与典型值差别很大的值,可对图像中的某些细节起到保护作用^[10]。

由图6可以看出,中值滤波能很好地消除图像上的噪点,相对于均值滤波而言,中值滤波能更好地保留信号的细节,但滤波能力不如均值滤波。

2.2 利用电子散斑干涉技术观测环氧色漆涂层失效过程的有效性分析

图7为色漆试样在浸泡过程中不同时间观察到的散斑干涉图像。图7(a)~(c)分别为浸泡开始、浸泡4 d和浸泡8 d后的散斑干涉图像。可以看出,浸泡不同时间,散斑干涉条纹发生变化,在某一时刻观测到的激光散斑干涉条纹反映了此时涂层的表面及界面状态,但条纹信息非常强烈,浸泡过程涂层变化的信息不明显。因此,为了更直观地观察涂层的变化程度,把不同时刻观察到的散斑干涉图像与零时刻相减,去除未发生变化的图像信息,得到的图像就反映了这一时间段内腐蚀介质对涂层造成的失效信息。为了更清晰地显示涂层的变化,还需对相减后的图像进行二值化计算机优化处理,图像变为黑白两色,可更直观显示涂层微观变化的具体位置。浸泡8 d的散斑干涉图像与零时刻图像相减并经二值化处理后的图像见图8。

图9为色漆涂层浸泡8 d后的表面形貌。图8和图9对比可以看出,在浸泡8 d后,干涉条纹经处理后的图像所出现的黑色斑点与涂层三维立体显微照片上

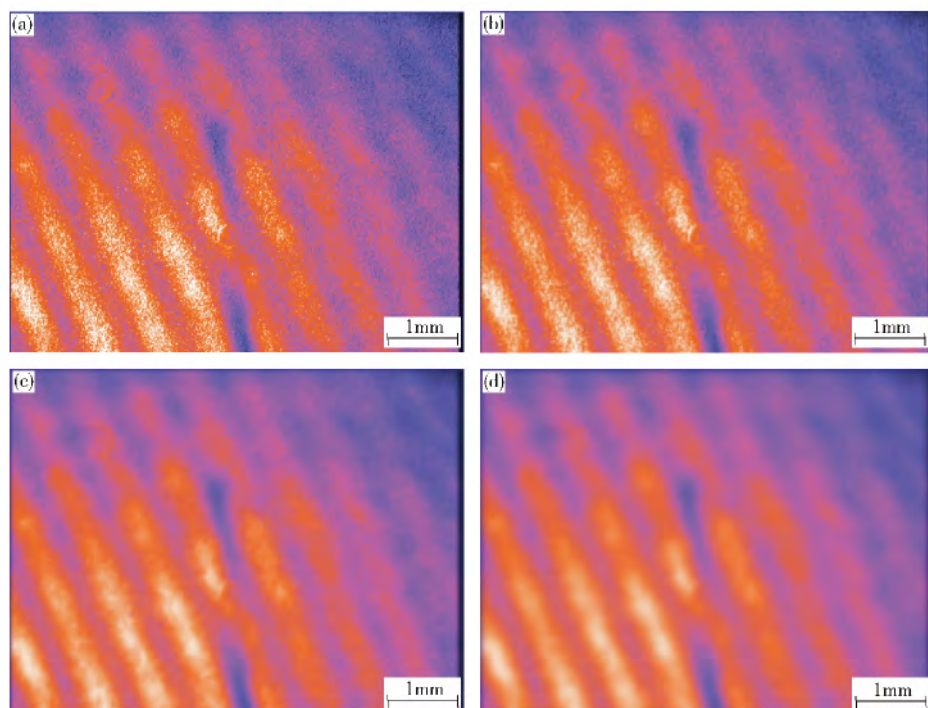


图5 均值滤波处理图像. (a) 原始图片; (b) 滤波半径为1; (c) 滤波半径为3; (d) 滤波半径为5

Fig. 5 Images after mean filtering: (a) original image; (b) filtering radius of 1; (c) filtering radius of 3; (d) filtering radius of 5

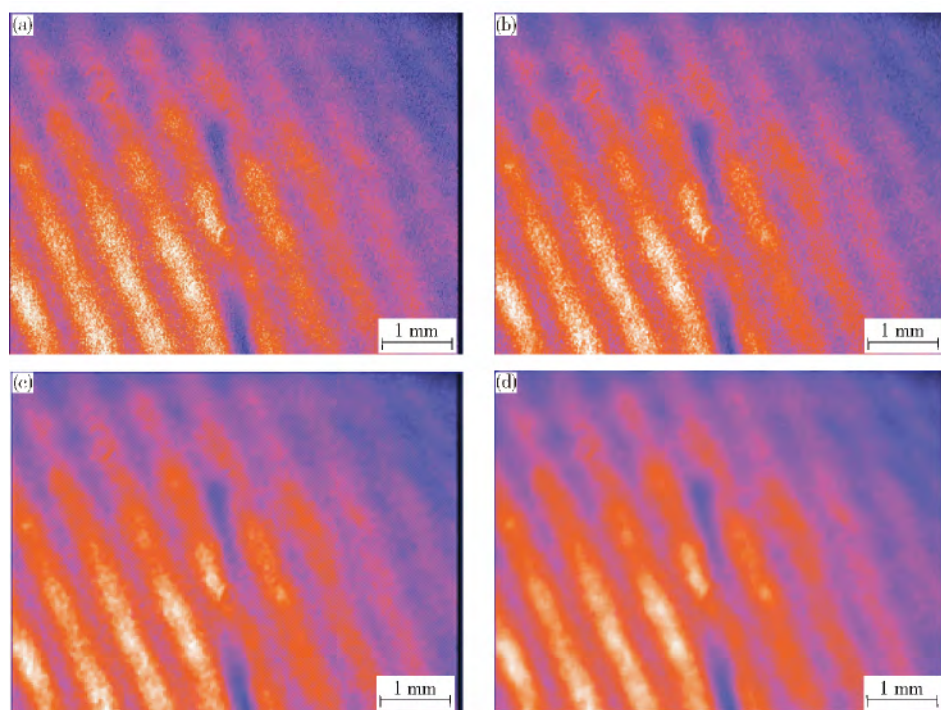


图6 中值滤波图像. (a) 原始图片; (b) 滤波半径为1; (c) 滤波半径为3; (d) 滤波半径为5

Fig. 6 Images after median filtering: (a) original image; (b) filtering radius of 1; (c) filtering radius of 3; (d) filtering radius of 5

的失效点有着很好的对应,而此时肉眼观察涂层表面完好,看不到这些失效点.这说明利用激光散斑干涉技术能够实时清晰有效地观察到涂层在浸泡过程中所产生的微观局部失效.

2.3 环氧色漆涂层失效全过程的电子散斑干涉技术检测

在上述分析研究基础上,针对色漆涂层进行了失效行为的全过程实时、动态电子散斑干涉技术观测.

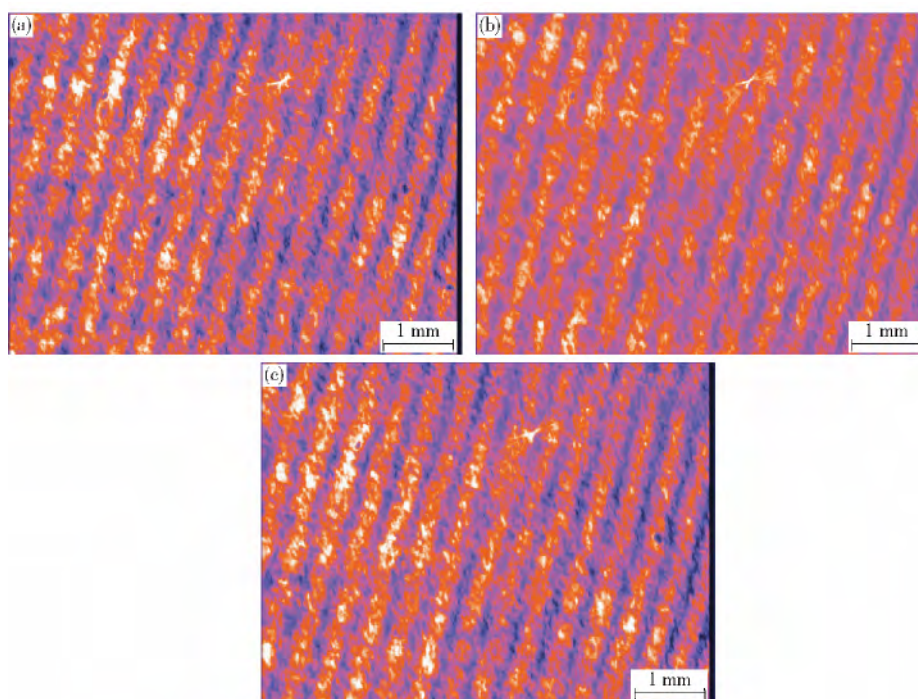


图 7 涂层浸泡不同时间的散斑干涉图像. (a) 0 d; (b) 4 d; (c) 8 d

Fig. 7 Speckle pattern images of the coating immersed in liquid for different time: (a) 0 d; (b) 4 d; (c) 8 d

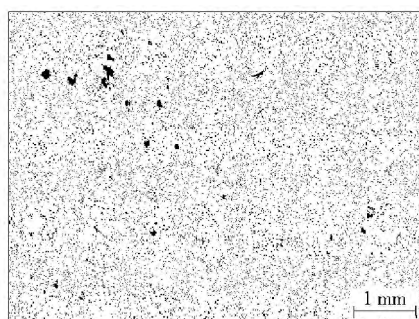


图 8 处理后的图像

Fig. 8 Image after processing

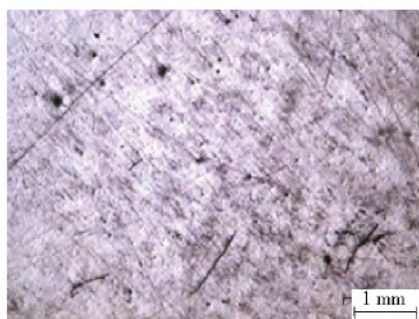


图 9 浸泡 8 d 后涂层表面形貌

Fig. 9 Surface appearance of the coating immersed in liquid for 8 d

本文无法将整个涂层失效过程的全部图像列入,为了便于分析阐述涂层界面失效过程,选取了典型浸泡时刻(2、4、6、8、10 和 15 d)所得到的图像,分析色漆涂层失效行为。

图 10 为涂层浸泡不同时间后干涉条纹与零时刻条纹相减、再经二值化处理的结果。依据 ESPI 图像的演变特征,可将涂层的浸泡过程分成三个阶段:涂层完好阶段、膜下腐蚀阶段和涂层起泡失效阶段。

(1) 基于电子散斑干涉技术涂层浸泡初期分析。有机涂层是一种隔绝层,通过阻止或延缓水溶液、介质渗透到基底金属/涂层界面达到保护金属免受腐蚀的目的。虽然水溶液能够通过涂层高分子的分子空隙渗透到涂层/金属界面,但这需要一个漫长过程。我们称这个时期为浸泡初期(渗透期)。

图 10(a) 为涂层浸泡 2 d 后的处理图像。电子散斑干涉技术的灵敏度很高,外界振动以及涂层表面粗糙度发生的变化都会引起散斑图像发生改变。图中显示出密密麻麻的细小点,但没有较明显的斑点,图像基本不变,说明此阶段还基本处于浸泡初期(渗透期),涂层/金属界面没有发生明显的失黏和腐蚀,涂层依然完好。

(2) 基于电子散斑干涉技术涂层浸泡中期分析。随着浸泡时间的增加,介质渗透到涂层/金属的界面,在介质作用下发生涂层/金属界面失黏,并形成腐蚀微电池,发生腐蚀电化学反应。腐蚀产物(OH^- 和金属氧化物)会进一步破坏涂层与基底金属之间的结合,产生膜下微区腐蚀,但此时涂层表面还没有出现肉眼能观察到的宏观小孔。我们称这个时期为浸泡中期(涂层失黏及膜下腐蚀萌生发展期)。

图 10(b) ~ (d) 分别为涂层浸泡 4、6 和 8 d 的处理

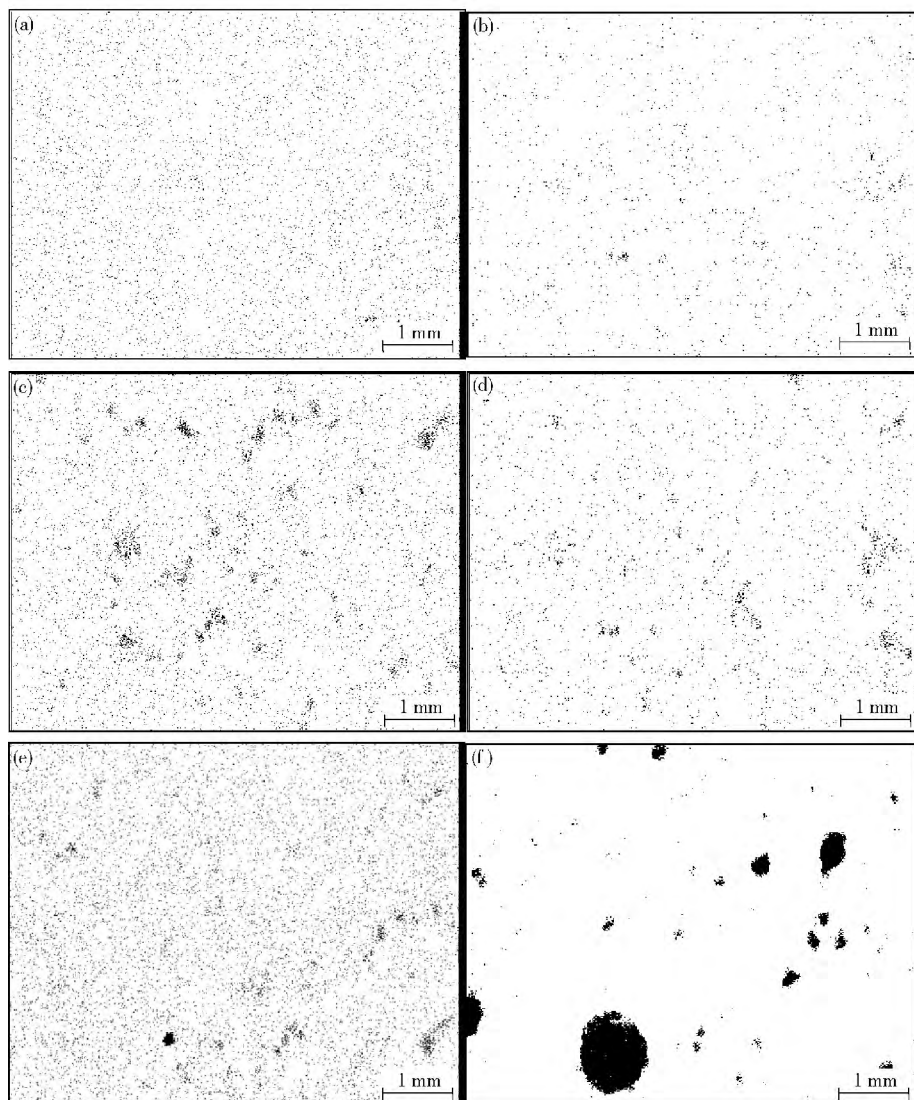


图10 涂层浸泡不同时间处理后图像。(a) 2 d; (b) 4 d; (c) 6 d; (d) 8 d; (e) 10 d; (f) 15 d

Fig. Images after processing of the coating immersed in liquid for different time: (a) 2 d; (b) 4 d; (c) 6 d; (d) 8 d; (e) 10 d; (f) 15 d

图像。图像中出现一些模糊的斑点。4 d 开始隐约出现一些比较大的斑点,但不明显,说明涂层的屏蔽作用正在减弱。腐蚀性介质已经通过涂层的薄弱处与基体金属相接触,涂层/金属界面发生微小区域的失黏和膜下腐蚀。从图 10(c) 和(d) 可以看到,随着浸泡时间的增长,图像上模糊斑点的区域逐渐变多变大,说明涂层/金属界面发生失黏和膜下腐蚀的区域不断扩大增加,涂层的防护作用在逐渐下降。此时通过肉眼还无法观察到涂层表面的变化,说明可以用电子散斑干涉技术原位、实时和动态观测涂层/金属界面失黏及膜下金属腐蚀微观发展过程。

(3) 基于电子散斑干涉技术涂层浸泡后期分析。随着溶液不断向涂层中渗透和涂层/金属界面失黏和膜下腐蚀的不断发展,涂层表面出现宏观的起泡和锈蚀等缺陷。我们称这个时期为浸泡后期(宏观失效期)。

图 10(e) 和(f) 分别为涂层浸泡 10 d 和 15 d 的处理图像。图 10(e) 出现很清晰的黑点,图 10(f) 图像黑点进一步扩大和增加。此时通过肉眼也可以观察到涂层表面已经产生起泡、锈点等宏观失效,说明此时涂层已经失去其防护作用。

3 结论

(1) 基于激光电子散斑干涉原理,对防腐领域中涂层失效过程的电子散斑干涉技术检测平台进行设计搭建。针对环氧色漆/碳钢涂装体系浸泡过程,在不破坏涂层的前提下观察到原位、实时和动态的散斑干涉条纹,并对其进行优化处理。将原位和实时观察到散斑干涉条纹与零时刻条纹图像相减后进行二值化处理,可以得到反映涂层浸泡失效过程的原位、实时和动态的图像信息。

(2) 基于电子散斑干涉技术图像分析,结合涂层

失效机制, 可以将色漆涂层的浸泡失效过程分为三个阶段: 浸泡初期, 图像上没有斑点, 说明涂层完好, 处于介质渗透过程; 浸泡中期, 图像上出现模糊的较大斑点, 并不断增加, 无宏观锈点和起泡现象, 涂层完好, 介质渗入到涂层/金属界面, 发生微观界面失黏膜下腐蚀; 浸泡末期(宏观失效期) 图像上出现清晰的黑色大斑点, 锈点起泡宏观可见, 说明涂层完全丧失防护能力。

(3) 电子散斑干涉技术分析实现了涂层/金属界面失黏和膜下金属腐蚀微观发展过程原位、实时和动态的无损观测。

参 考 文 献

- [1] Zhang J Q, Cao C N. Study and evaluation on organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *Corros Prot*, 1998, 19(3): 99
(张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99)
- [2] Xia Y, Cao F H, Chang L R, et al. Corrosion electrochemical behavior of macro and micro area of carbon steel and weathering steel under rust layer. *Chem J Chin Univ*, 2013, 34(5): 1246
(夏妍, 曹发和, 常林荣, 等. 锈层下碳钢和耐候钢的微区和宏观腐蚀电化学行为. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1246)
- [3] Mi H L. Speckle pattern interferometry technique based on laser and its application in measured displacement. *Laser J*, 2013, 34(5): 23
(米红林. 基于激光的散斑干涉术及其测量中的应用. 激光杂志, 2013, 34(5): 23)
- [4] Wang M F, Li X G, Du N, et al. Direct evidence of initial pitting corrosion. *Electrochem Commun*, 2008, 10(7): 1000
- [5] Wang M F, Du N, Li X G, et al. Initial stage monitoring of pitting corrosion of 1Cr18Ni9Ti stainless steel in sodium chloride solution using ESPI. *Corros Prot*, 2009, 30(1): 29
(王梅丰, 杜楠, 李晓刚, 等. 激光电子散斑干涉技术监测 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在氯化钠溶液中的早期点蚀行为. 腐蚀与防护, 2009, 30(1): 29)
- [6] Sun Y G. *Research of Electronic Speckle Pattern Interferometry Technology and Fringe Pattern Information Extraction* [Dissertation]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011
(孙衍国. 电子散斑干涉技术及条纹图信息提取的研究[学位论文]. 南京: 南京航空航天大学, 2011)
- [7] Wang M F, Du N, Li X G, et al. Monitoring initial pitting corrosion of 45 steel in $\text{NaHCO}_3\text{--NaCl}$ solution by ESPI. *J Chin Soc Corros Prot*, 2009, 29(3): 210
(王梅丰, 杜楠, 李晓刚, 等. 利用电子散斑干涉技术研究 45 碳钢在 $\text{NaHCO}_3\text{--NaCl}$ 体系中的早期点蚀行为. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(3): 210)
- [8] Ye M Y. *The Study of Corrosion Behavior of Typical Metals by Electric Speckle Pattern Interferometry* [Dissertation]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2011
(叶明阳. 激光电子散斑干涉技术研究典型金属的腐蚀行为[学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2011)
- [9] Wang K J, Xiong X Y, Ren Z, et al. Highly efficient mean filtering algorithm. *Appl Res Comput*, 2010, 27(2): 434
(王科俊, 熊新炎, 任桢, 等. 高效均值滤波算法. 计算机应用研究, 2010, 27(2): 434)
- [10] Zhao G C, Zhang L, Wu F B. Application of improved median filtering algorithm to image de-noising. *J Appl Opt*, 2011, 32(4): 678
(赵高长, 张磊, 武风波. 改进的中值滤波算法在图像去噪中的应用. 应用光学, 2011, 32(4): 678)