

# 可溶盐污染对涂层下 A3 钢腐蚀和涂层失效的影响

徐永祥 严川伟 高延敏 曹楚南

中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016

**摘要** 利用挂片实验研究了 8 种可溶盐对涂层下金属腐蚀和涂层失效的影响规律. 对 A3 钢基体,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的腐蚀促进作用接近,  $\text{FeSO}_4$  的影响略大于前几种可溶盐, 而  $\text{NaCl}$  的影响略小.  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  只对涂层起泡有较大促进作用, 对腐蚀的影响较小.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  对起泡和腐蚀均有较大的促进作用, 而  $\text{ZnCl}_2$  则有一定的抑制腐蚀作用. 傅里叶变换红外光谱分析表明水分子和涂层分子的羰基  $\text{C}=\text{O}$  形成氢键. 扫描电镜和 X-射线能谱分析表明可溶盐阴离子集中存在于表面的深坑中, 对腐蚀的阳极反应(金属溶解)起加速作用.

**关键词** 涂层 可溶盐 A3 钢基体 腐蚀 失效

**中图分类号** TG172 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2003)03-0137-04

## EFFECT OF SOLUBLE SALTS ON UNDERFILM CORROSION AND FAILURE OF COATINGS OF A3 STEEL

XU Yongxiang, YAN Chuanwei, GAO Yanmin, CAO Chu 'nan

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,  
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

**ABSTRACT** Effect of 8 soluble salts on underfilm corrosion and failure of the coatings of A3 steel was studied by means of exposure. The results show that the acceleration of  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and  $\text{FeSO}_4$  to corrosion of A3 steel substrate are all considerable, but that of  $\text{NaCl}$  is a little less than those of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; and that of  $\text{FeSO}_4$  is slightly greater than those of the former.  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  accelerates greatly blistering of the coatings and affects relatively less the corrosion of the substrate.  $\text{ZnCl}_2$ , however, has no harmful effect either on corrosion of the substrate or on degradation of the coatings, and even has some inhibiting effect on corrosion of the substrate. Polyurethane coating provides better protection than alkyd coating. FTIR analysis shows that H-bond is formed between the water molecule and the  $\text{C}=\text{O}$  group of the coatings. And therefore the water can permeate through the coatings much faster than  $\text{O}_2$ . SEM and EDAX analysis showed that the anions of the soluble salts exist in the pits of the surface and accelerate the anodic reaction.

**KEY WORDS** coatings, soluble salts, A3 steel substrate, corrosion, degradation

基体金属上可溶盐污染是影响涂层下金属腐蚀和涂层失效的重要因素, 而可溶盐污染又是不可避免的. Morcillo 认为可溶盐的来源至少有 8 种<sup>[1]</sup>.

迄今为止, 研究较多的是氯化物和硫酸盐对涂层下金属腐蚀和涂层失效的影响<sup>[2~6]</sup>, 而对其他可溶盐的研究较少. 本文通过挂片法研究了醇酸和聚

氨酯涂层下 A3 钢基体上 8 种可溶盐污染对腐蚀失效的影响. 用扫描电镜(SEM)对腐蚀形貌进行了观察, 用 EDAX 和 FTIR 分析了腐蚀产物的组成和结构. 得到了上述 8 种可溶盐对腐蚀失效的影响规律.

### 1 实验方法

试片从 A3 钢板上切割, 其成分为 (mass %): 0.20 C; 0.009 S; 0.015 P; 0.6 Mn; 0.3 Si; 余量为 Fe. 试片规格 10 mm × 5 mm × 2 mm, 用 400<sup>#</sup>, 800<sup>#</sup>, 1000<sup>#</sup> 砂纸逐级打磨, 抛光, 丙酮除油, 超声波清洗, 再用电吹风吹干, 放入干燥器中备用.

可溶盐用分析纯 (AR) 试剂  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 FeSO<sub>4</sub> ,用 3 次蒸馏水分别配成 10<sup>-1</sup>mol/L 和 10<sup>-2</sup>mol/L 的溶液.

醇酸清漆和聚氨酯清漆为天津灯塔股份有限公司售.用丙酮稀释,比例清漆 丙酮 = 1 4.

样品抛光后将待测表面浸入可溶盐溶液中 5min,取出,电风吹干.然后浸入清漆溶液中浸涂.同时制备不被可溶盐污染的空白试样.样品放入烘干箱 60 烘干 24 小时使之充分固化,用千分尺测厚仪测定厚度,干膜厚度约为 20 μm.

样品固化完全后放入相对湿度 RH100 % 的环境中暴露,分别为 7,14,28,42 天,暴露期间定期检查,根据 ASTM D610 和 ASTM D714 标准评定生锈和起泡等级.

暴露后的样品用扫描电镜观察表面形貌,扫描电镜为荷兰 Philip 公司 XL - 30 FEG 型扫描电镜.观测前需对样品喷碳处理.

红外光谱分析用美国 Nicolet 公司 MGA IR - 560 型傅利叶变换红外光谱仪,使用反射红外显微镜直接对样品进行检测.无需对样品进一步处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 暴露实验结果评定

表 1 为样品在相对湿度 RH100 % 环境中暴露 7,14,28,42 天后根据 ASTM D610 标准对生锈等级的评定.表 2 为样品在相对湿度 RH100 % 环境中暴露 7,14,28,42 天后根据 ASTM D714 标准对起泡等级的评定.ASTM D610 标准的生锈等级越高,表示腐蚀程度越低.ASTM D714 标准的起泡等级越高,表示起泡程度越低.

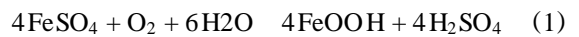
水在涂层中和羰基 C = O 形成氢键,水的扩散

可以链传递方式进行,比氧快得多.因此涂层最初起 泡主要是由于水引起的渗透起 泡<sup>[7]</sup>,而生锈是腐蚀反应的结果<sup>[1]</sup>.在所使用的污染盐溶液中,NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaNO<sub>3</sub> 的 pH 值都在 6 ~ 7 之间,Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 的 pH 值大于 7,FeSO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub> 的 pH 值小于 7,但由于可溶盐的污染量很小,水解所能提供的氢离子有限,所以腐蚀的阴极反应将主要是氧还原反应.涂层/金属界面的氧浓度取决于涂层对氧的渗透性,已有研究表明,极性高的交联剂对氧有优良的阻挡能力,对水的渗透性却很高;而非极性的交联剂正好相反<sup>[3,4]</sup>.氧虽然能透过涂层,但是其浓度不足以支持象裸露基体金属表面那样的腐蚀反应<sup>[5]</sup>,而界面水的浓度往往超过腐蚀反应所需的浓度<sup>[6,7]</sup>.因此,氧通过涂层的扩散往往是腐蚀反应的 决定步骤.

从醇酸树脂和聚氨酯树脂的分子结构分析,无论是对水还是对氧的阻挡能力,聚氨酯都要比醇酸好<sup>[7]</sup>.从表 1 和 2 的结果可以看出,无论起泡程度还是生锈程度,聚氨酯涂层都要比醇酸涂层低.

从表 1 的结果分析,NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、FeSO<sub>4</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 对腐蚀的影响都很严重,程度也近似,相比之下 FeSO<sub>4</sub> 略微严重一些,而 NaCl 略轻微一些.

由于空气中 SO<sub>2</sub> 的污染,FeSO<sub>4</sub> 的存在非常普遍.其加速腐蚀的机理可能为:



只要水和氧不断地得到供应,铁锈就会不断地生成.总反应:

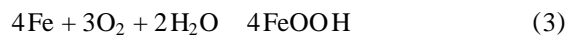


Table 1 Rusting results evaluated according to ASTM D610 specification

coating time, d	rust- grade	water - soluble salt concentration, mol/L		NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		NaNO <sub>3</sub>		FeSO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub> Cl		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		ZnCl <sub>2</sub>		blank	
		10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>		
polyurethane																					
	7	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	14	6	7	6	7	6	7	7	8	5	6	6	7	8	9	10	10	10	10	10	
	28	2	3	2	2	2	3	3	6	2	3	2	3	3	7	10	10	10	10	10	
	42	1	1	0	1	0	1	1	4	0	1	0	1	1	6	10	10	10	10	10	
Alkyd																					
	7	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	14	6	7	5	6	5	5	6	8	5	5	6	6	7	8	10	10	10	10	10	
	28	2	2	2	3	2	2	3	6	2	2	2	3	3	6	10	10	10	10	10	
	42	0	1	0	1	0	1	1	4	0	1	0	1	1	4	9	10	10	10	10	

Note: ASTM D610 Specification defines a numerical rusting scale of rusted surface, expressed as area percentage: 10, <0.01 %; 9, <0.03 %; 8, <0.1 %; 7, <0.3 %;

6, <1 %; 5, 3 %; 4, 10 %; 3, 16 %; 2, 33 %; 1, 50 %; 0, 100 %

Table 2 Rusting results evaluated according to ASTM D610 specification

coating time / d	rust- grade	water- soluble salts concentration, mol/L		NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		NaNO <sub>3</sub>		FeSO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub> Cl		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		ZnCl <sub>2</sub>		blank	
		10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>		
polyurethane																					
7		8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	10	10	10
14		8D	8MD	8D	8MD	8D	8MD	8D	8D	8D	8D	8MD	8D	8D	8D	8D	8F	8F	10	10	10
28		2D	6MD	2D	4MD	2D	6MD	2D	6D	2D	6D	2D	4MD	2D	6D	6D	8D	8D	10	10	10
42		-	-	-	-	-	-	-	4D	-	-	-	-	-	-	8D	8D	10	10	10	10
Alkyd																					
7		8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	10	10	10
14		6D	8MD	6D	6MD	8D	8MD	8D	6D	8D	8MD	8D	8D	8D	8D	8D	8D	8D	10	10	10
28		2D	4MD	2D	4MD	2D	4MD	2D	4D	2D	4MD	2D	4D	2D	4D	6D	6D	6D	10	10	10
42		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4D	4D	8F	10	10	10

Note: ASTM D714 size on a numerical scale from 10 to 0, in which no. 10 represents no blistering. Blistering standard no. 8 represents the smallest size blister easily seen by the unaided eye. Blistering standards nos. 6, 4, and 2 represent progressively larger sizes. Frequency: D, dense; MD, medium dense; M, medium; F, few.

FeSO<sub>4</sub> 很容易被氧化 (FeSO<sub>4</sub> 污染样品时能观察到迅速变黑). 相对于上述几种盐, NaNO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 对腐蚀的影响稍微微. 而 ZnCl<sub>2</sub> 对腐蚀没有不利影响, 甚至有一定的抑制作用.

对可溶盐污染的涂层系统来说, 水对涂层的渗透压与可溶盐在水中的溶解度有关. 可溶盐的溶解度: ZnCl<sub>2</sub> (394.4) >> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (194.4) > NaNO<sub>3</sub> (86) > NH<sub>4</sub>Cl (37.4) NaCl (36.3) > FeSO<sub>4</sub> (27.3)

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (25.2) > Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (19.9) 硫酸钠, 渗透压的大小顺序与此相同. 从表 2 可以看出, 除 ZnCl<sub>2</sub> 外, 涂层起泡程度基本符合这个顺序.

ZnCl<sub>2</sub> 对腐蚀和起泡影响轻微的原因可能为: 1) ZnCl<sub>2</sub> 易水解, 其水解产物碱式氯化锌的溶解度很小, 使对水的渗透压减小; 2) ZnCl<sub>2</sub> 污染后形成的腐蚀产物 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> 溶解度非常小<sup>[1,8]</sup>, 阻碍了腐蚀的进一步发生.

2.2 FTIR 分析和 SEM 分析

图 1 为醇酸涂层 NaCl 污染的样品暴露 14 天的 SEM 照片, 可以看出涂层已经有肉眼可见的起泡, 但此时涂层尚未破裂, 涂层下腐蚀也不明显. 此时 FTIR 分析主要是涂层的信息, FTIR 分析结果表明, 涂层经过吸水已经引起了结构变化, C=O 伸缩振动向低频移动, 形成了水和羧基氢键<sup>[7]</sup>.

图 2 为醇酸涂层 NaCl 污染的样品暴露 28 天后的 FTIR 谱. 样品暴露 28 天后, 涂层结构有了较大的变化, 在 3300 cm<sup>-1</sup> 处有非常强的吸收带, 这是水分子、涂层水解产物中的羟基以及腐蚀产物中的羟基共同作用的结果. 1730 cm<sup>-1</sup> 的羰基 C=O 伸缩振动变弱, 表明羰基发生了断裂. 1388 cm<sup>-1</sup> ~ 1557 cm<sup>-1</sup> 变为不易区分的宽峰, 可能是腐蚀产物碳酸盐

和涂层的吸收峰共同重叠形成的. 1600 cm<sup>-1</sup> 的苯环吸收峰 ~ 也变得不明显. ~ 1270 cm<sup>-1</sup> 芳香酯的 C-O 伸缩振动明显减弱, 说明酯键已经发生了断裂. 在 ~ 830 cm<sup>-1</sup> 处出现一个新的小峰, 为碳酸根的平面变角振动频率, 表明腐蚀产物确有碳酸盐.



Fig. 1 SEM photo of alkyd coating after 14d exposure under RH 100%, x100

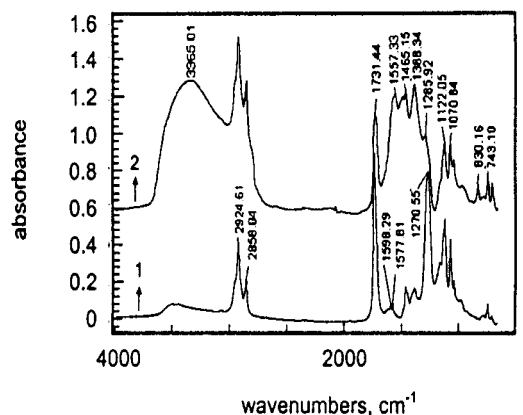


Fig. 2 FTIR spectra of NaCl - contaminating sample coated with alkyd varnish, (1) before exposure, and (2) after 28d exposure under RH 100%

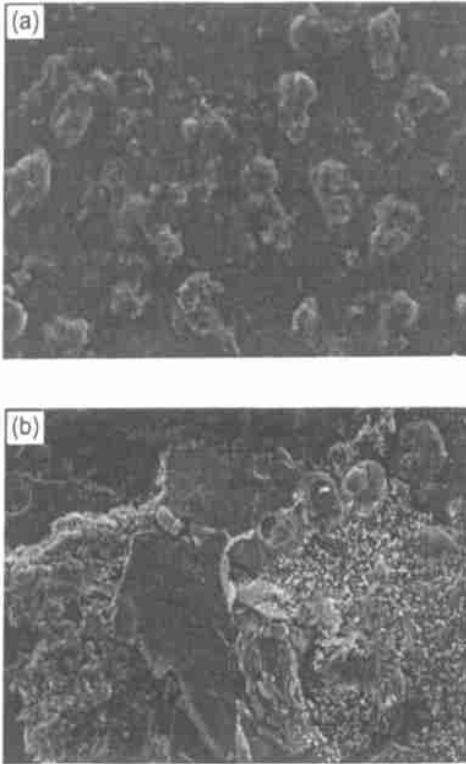
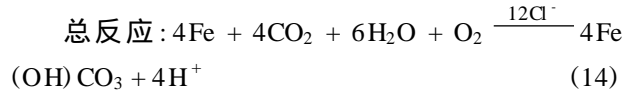
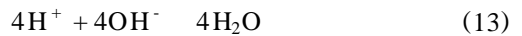
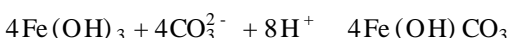
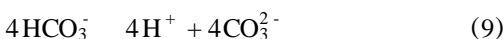
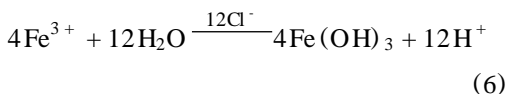


Fig. 3 SEM photo of NaCl - contaminating sample coated with alkyd varnish, (a) after 28 d exposure under RH 100 % ( $\times 100$ ) and (b) after 42 d exposure under RH 100 % ( $\times 200$ )

图 3a 为 NaCl 污染的样品暴露 28d 的 SEM 照片. 此时肉眼已可看出, 涂层大面积起泡, 涂层下全面腐蚀, 涂层已经完全失去了保护作用. 由图 3b 暴露 42 天后的 SEM 照片可以看到, 涂层发生了破裂, 腐蚀严重的区域涂层已经完全剥落. 此时样品表面大部分为腐蚀产物所覆盖, 但仍可以找到裸露的基体金属(暗点部位). 图 3b 中亮点和暗点的 EDAX 分析结果表明, 亮点处除了残留的有机物和少量的  $\text{Na}^+$  离子, 主要为铁的氧化物, 而暗点处主要为 Fe, 表明暗点为腐蚀反应的阳极. 亮点部位没有测到  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  集中存在于暗点部位, 表明其参与阳极反应. 由此可以推测氯化物加速腐蚀反应的机理:



由于  $\text{Cl}^-$  的参与, 阳极区呈酸性, 使铁的溶解更加容易, 铁的溶解(形成  $\text{Fe}^{2+}$ )主要以  $\text{H}^+$  为去极化剂; 对应阴极的存在, 使得  $\text{Fe}^{2+}$  进一步在阳极放电, 形成腐蚀产物. 阴极区为和阳极相邻的周围区域. 由式(11)可看出, 有  $\text{Cl}^-$  参与时, 阴极区主要是氢气鼓泡. 但是可溶盐的污染量很小, 在没有  $\text{Cl}^-$  参与的阴极区域, 仍为  $\text{O}_2$  的去极化反应(12), 阴极区为强碱性. 已有报道, 阴极区域 pH 值可达 13~14, 其前沿甚至高于 14<sup>[14]</sup>, 这种强碱性亦可导致涂层从基体上剥离. 随着反应的进行, 剥离面积不断扩大, 阳极也随之不断向各个方向和纵深扩展.

### 3 结论

1. 对醇酸涂层/A3 钢和聚氨酯涂层/A3 钢两种系统来说, 基体上可溶盐污染对基体金属腐蚀的影响顺序:  $\text{FeSO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl} \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3 \quad \text{NaNO}_3 > > \text{ZnCl}_2$ . 对涂层起泡的影响顺序为:  $\text{NaNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3 \quad \text{NH}_4\text{Cl} > \text{FeSO}_4 \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \text{Na}_2\text{SO}_3 \quad \text{NaCl} > > \text{ZnCl}_2$ .

2. 可溶盐阴离子集中存在于基体金属表面的深坑中, 对阳极反应起催化加速作用.

### 参考文献:

- [1] M Morcillo. Prog. Org. Coat., 1999, 36:137
- [2] H Gross. Materials Performance, 1983, 10:28
- [3] M Morcillo, F J Rodriguez, J M Bastidas. Prog. Org. Coat., 1997, 31:245
- [4] M Morcillo, L S Hernandez, J Simancas, et al. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1990, 73:24
- [5] W Funke. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1979, 62:63
- [6] Sguruviah. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1970, 53:669
- [7] 徐永祥, 严川伟, 高延敏等. 聚氨酯和醇酸涂层下锌基体上可溶盐污染对金属腐蚀和涂层失效的影响. 中国腐蚀与防护学报, 已接收.
- [8] 严川伟, 高天柱, 史志明等. 金属学报, 2000, 36(3):272
- [9] J J Ritter, J Kruger. Corrosion Control by Organic Coatings Edited by H. Leidheiser Jr., Houston, Texas, Natl. Assn. Corrosion Engrs., 1981.