

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.06.010

大气环境下环氧涂层的老化行为及防护性能

颜晨曦^{1,2*}, 曹建平¹, 于洋¹

(1. 首钢技术研究院, 北京 100043; 2. 北京科技大学 教育部腐蚀与防护重点实验室, 北京 100083)

摘要: 通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、扫描电镜 (SEM) 及电化学测试等技术, 研究了环氧涂层在不同大气环境中的老化规律及涂层物理性能、腐蚀防护性能的演变。其中环境 1 与环境 2 纬度、平均温度基本相同, 环境 1 的光照强度高于环境 2, 湿度低于环境 2。研究表明: 涂层失光率与黄色指数随光照时间的增加而显著增大。涂层接触角、附着力随光照时间的增加呈下降趋势。光照 12 个月 after 发生明显变化, 环境 1 与环境 2 环氧涂层的接触角由初始的 75.2° 分别下降到 40.5° 和 38.3°, 附着力由最初的 1.7 MPa 分别降低到 0.3 MPa 与 0.2 MPa。随着光照时间的延长, 涂层老化降解明显, 表面出现显微缺陷, 涂层的保护性能降低。光照时间超过 5 个月 after, 环境 1 与环境 2 中环氧涂层电化学阻抗谱都表现出两个时间常数的特征, 说明涂层开始失去保护性能。

关键词: 环氧涂层; 老化行为; 接触角; 防护性能

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A

Aging Behavior and Protective Performance of Epoxy Coating in Atmospheric Environment

YAN Chenxi^{1,2*}, CAO Jianping¹, YU Yang¹

(1. Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043, China; 2. Key Laboratory for Corrosion and Protection, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The aging phenomenon, the evolutions of corrosion protection performance and physical properties were investigated on epoxy coatings by Fourier infrared spectrometer (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical tests in different atmospheric environments. The latitude and average temperature of environment 1 and environment 2 were basically the same, the illumination intensity of environment 1 was higher than that of environment 2, and the humidity was lower than that of environment 2. The results showed that the light loss rate and yellow index of the coating increased significantly with the increase of light duration. The values of contact angle and coating adhesive force declined with the increase of illumination time. After 12 months exposure test, the contact angle of epoxy coating in environments 1 and 2 changed from the initial 75.2° to 40.5° and 38.3°, and the adhesive force changed from 1.7 MPa to 0.3 MPa and 0.2 MPa, respectively. As the illumination time extended, the coating aging degradation was significant, which presented that some microscopic surface imperfections occurred and the protective performance of the coating decreased. After the exposure time exceeded five months, the electrochemical impedance spectra of the epoxy coatings in

收稿日期: 2020-03-06

修回日期: 2020-05-27

作者简介: 颜晨曦, 男, 工程师, 主要从事钢铁材料防护与质量提升工作。email: yanchenxi19930207@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0401205)

both environment 1 and environment 2 showed two time constants, indicating that the coatings began to lose their protective properties.

Keywords: epoxy coating; aging behavior; contact angle; protective property

环氧树脂作为一种常用的防腐涂料,其具有良好的成膜性能与优异的附着力^[1-2],普遍用作涂装金属的底漆,经常和聚氨酯等其他涂料搭配使用,共同组成性能良好的复合涂层^[3-4],在机械、电力、交通、建筑等领域有着十分广泛的应用^[5-7]。但是环氧清漆涂层耐紫外辐照能力较差,当复合涂层中面漆产生破坏,环氧底漆光照在环境中时极易老化和腐蚀。

为更好地研究和理解环氧涂层在中国内陆两种不同环境下,其光照过程中老化行为的变化与防护性能的失效过程,通过研究涂层失光率与黄色指数等老化指标,接触角与附着力等物理性能以及涂层微观形貌与电化学曲线等防护性能,为环氧涂层的老化和防护性能变化规律提供一定理论分析依据与数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料与制备

基材材料为普通碳钢,涂层为双组分的环氧清漆。其他分析纯药品包括:丙酮、无水乙醇、氯化钠。选用样品尺寸:100 mm×75 mm×1 mm,每周期平行试样为3个。试样经240#、400#、500#水砂纸逐级打磨和丙酮除油、超声波清洗、无水乙醇除水处理后,放入干燥器中贮存备用。

根据GB1727-92^[8]制备环氧清漆,清漆涂刷两道,每道厚度约为25 μm,涂装间隔为24 h。涂层初始厚度约为50 μm。通过硅胶将试样的四边和背面进行密封,室温干燥24 h后放入干燥器中备用。

1.2 性能测试

1.2.1 大气暴露实验

在环境1和环境2两个大气光照试验站进行野外暴露实验^[9],试样暴露周期为15 d至1年,共9个周期,光照角度45°。其中环境1与环境2纬度、平均温度基本相同,环境1的光照强度高于环境2,湿度低于环境2。

1.2.2 涂层测试

通过智能型红外光谱仪(Nicolect Nexus 670)测试不同光照时间涂层的红外光谱。测试条件为:工

作电压220 V,扫描范围为400~4000 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹。采用扫描电子显微镜观测不同老化周期涂层表面微观形貌的变化。

为了对涂层光照损失量(原始厚度与光照涂层厚度差)进行统计,利用测厚仪对不同光照周期的涂层进行厚度检测。为保证测试结果的可靠性,每块试样光照前后均测试12个点,同时避开涂层裂纹、鼓泡等失效部位,并得出平均值。测量漆膜老化前后光泽度的变化^[10],实验采用的仪器是XGP系列便携式镜向光泽度计,入射角为60°。参考GB/T 6749-1997^[11],采用Color-Eye XTH型色度计(美国Gretag Macbeth)检测空白试样和老化不同时间后涂膜的黄色指数。每个样品的测试点不少于5个,取平均值。通过测量去离子水在不同实验周期的试样表面的接触角,每个试样测试点为7个,并取平均值。采用PosiTest拉拔式附着力测试仪,测定涂层老化试验前和不同周期的试样涂层与基体界面的结合力,每个试样测试3处,取其平均值。

通过Auto lab电化学工作站及传统三电极电化学装置,进行涂层的电化学交流阻抗(EIS)测试,以评价光照时间对涂层防护性能影响。其中铂丝为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,涂层试样为工作电极,电解质溶液采用1 wt.% NaCl中性溶液(pH=7)。测试前在室温下浸泡30 min以保证体系稳定,测试频率范围10⁵ Hz~10² Hz,正弦波激励信号振幅为10 mV,且每组试样至少有3个平行样。

2 结果与讨论

2.1 涂层厚度变化

图1为环氧清漆涂层在环境1、环境2光照不同时间的涂层厚度损失量变化。经函数拟合,环境1样品膜厚损失量与光照时间的关系为:

$$Y = -1.327 + 0.768t, R^2 = 0.87 \quad (1)$$

环境2样品为:

$$Y = -0.615 + 0.437t, R^2 = 0.93 \quad (2)$$

涂层厚度损失量随光照时间的变化基本呈线性递增趋势,且在2个月内两地的变化量差异不明显。

2个月后,环境2的膜厚损失速度增加平缓,而环境1的膜厚损失量增加显著,均高于且近似是环境2中试样的2倍。表明环境1的强紫外辐照对抗紫外性较差的环氧涂层产生了非常显著的老化降解,导致环氧清漆在光照过程中的流失显著。因此可以看出在长时间条件下,光照强度对涂层厚度损失有明显影响。

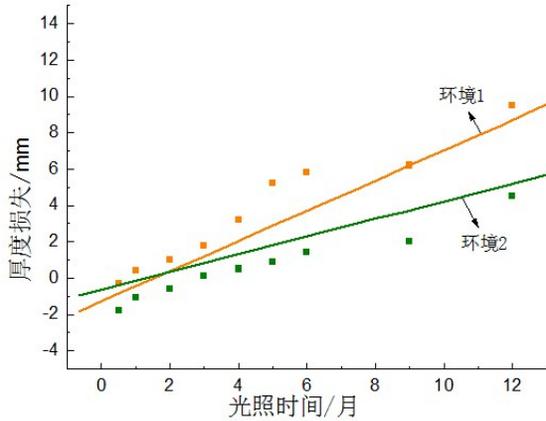


图1 膜厚损失与光照时间的关系

Fig.1 Relationship between film thickness loss and light time

2.2 涂层红外光谱分析

图2是环氧清漆老化前的FTIR光谱。此环氧清漆属于双酚A结构类型,3425 cm⁻¹为羟基-OH伸缩振动峰,2930 cm⁻¹和1390 cm⁻¹为甲基-CH₃对称和不对称伸缩振动峰,2857 cm⁻¹和1462 cm⁻¹属于-CH₂的对称和不对称伸缩振动模式,1609 cm⁻¹和1506 cm⁻¹、828 cm⁻¹为双酚A结构中苯环对位取代吸收峰,1246 cm⁻¹对应芳香族醚键Ar-O-R伸缩振动吸收峰,端基环氧环916 cm⁻¹特征吸收峰不存在,表明已完全固化^[12]。

图3分别是涂层在环境1、环境2不同光照周期后的FTIR。可以看出,环境2试样在光照3、6个月时,羟基3425 cm⁻¹吸收峰增加显著,2926 cm⁻¹亚甲基吸收峰也有明显增加,特别是6个月时强度增加很高,而环境1样品无大变化,这与在此期间两地湿度的差异有关。环境2环境中的高湿度可能导致涂层表面形成了更多的羟基基团,羟基可增加涂层的亲水性。此外,两图表现相似之处为随光照时间的增加,1609 cm⁻¹左肩1655 cm⁻¹处分裂出一小峰并随光照时间增加,吸收逐渐增强表明环氧主链已发生降解,有环氧氧化物出现^[13],1246 cm⁻¹附近的左肩峰和

1103 cm⁻¹处相对强度逐渐衰减,表明涂层中发生醚键分解^[4-6],说明涂层随光照时间的增加而发生破坏。

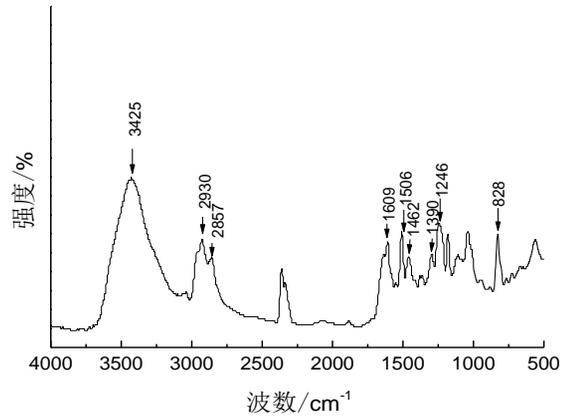


图2 原始条件下环氧清漆的FTIR

Fig.2 FTIR of epoxy varnish under original condition

2.3 涂层失光率分析

图4为环氧清漆涂层在环境1、环境2光照不同时间下失光率的变化。其中失光率的计算公式如下^[14]:

$$\text{失光率}(\%) = \frac{(\text{老化前的光泽} - \text{老化后的光泽})}{\text{老化前的光泽}} \times 100\% \quad (3)$$

由图4可见,随光照时间的增加,环境1、环境2试样的失光率基本上呈线性增加趋势,且在环境1中的前6个月失光率基本上均高于同周期的环境2试样,这与膜厚损失量的变化规律一致。在光照6个月时,环境1试样的失光率接近78%,表明该环境下样品表面光泽度已降至极低的值,之后基本不变。环境2试样则在光照9个月左右也达到与环境1中6个月后相当的失光率值,且随时间继续增加,这可能与环境2地区的高湿度便于涂层表面粉尘的吸附和残留有关^[15]。同时在环境1下,涂层的失光率维持在稳定值,这表明涂层本身的破坏程度对涂层失光率的影响较小。

2.4 涂层黄色指数分析

由于环氧涂层的老化现象与涂层颜色变化相关,因而黄色指数可以用于评价高分子材料质量和老化程度^[16]。图5为环氧清漆涂层户外光照样黄色指数的变化。由图5可见,环氧涂层随光照时间增加,黄色指数变化显著,表明环氧涂层保色能力很差。光照5个月前,两地试样的黄色指数相差不大,环境1下的样品略高于环境2,说明强紫外光对涂层

颜色的影响显著。但6个月后,环境1样品的黄色指数基本达到饱和,维持在20左右,变化很小。而环境2样品的黄色指数急剧增加,大大超过同期环境1试样的黄色指数,9个月后已超过35,之后至12个月时基本保持此饱和值。环境2的大气环境对清漆涂层的颜色影响程度高于环境1,这可能是涂层表面吸附环境中的水分和粉尘有关。

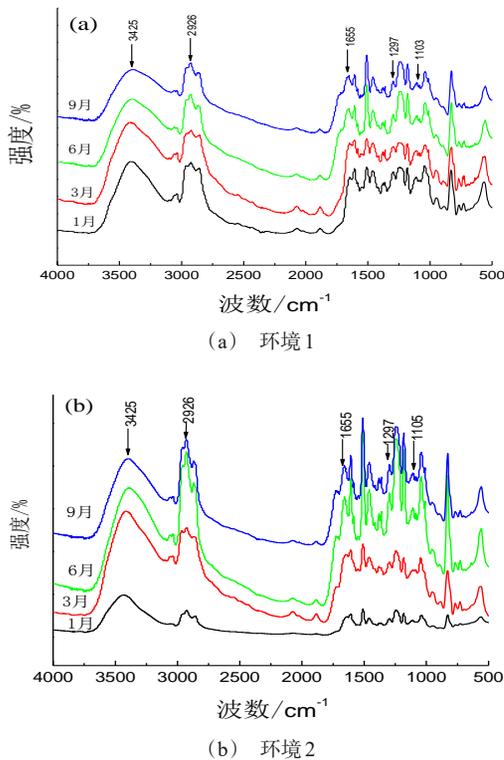


图3 环氧清漆涂层户外暴露实验下的FTIR

Fig.3 FTIR of epoxy varnish coating under outdoor exposure experiments

2.5 涂层接触角分析

由图6可知,两种环境下试样的接触角在暴露1个月后略有增加,但随光照时间的增加,接触角均呈下降趋势,且光照4个月内的环境1中试样的接触角均低于同周期的环境2中试样。光照4个月后,环境2试样的接触角下降显著,反而低于同周期的环境1试样。但9个月时环境2试样的接触角又略高于环境1试样。这种变化表明涂层受环境影响产生了老化降解^[7-8],导致表面粗糙度增加,表面张力增加,接触角减小。随实验周期变化,两地试样的接触角出现波动,这一情况可能是由于受到涂层表面粗糙度、

降解产物的极性、涂层在环境中的吸附情况、户外环境中湿度以及涂层表面质量不均等因素的影响。

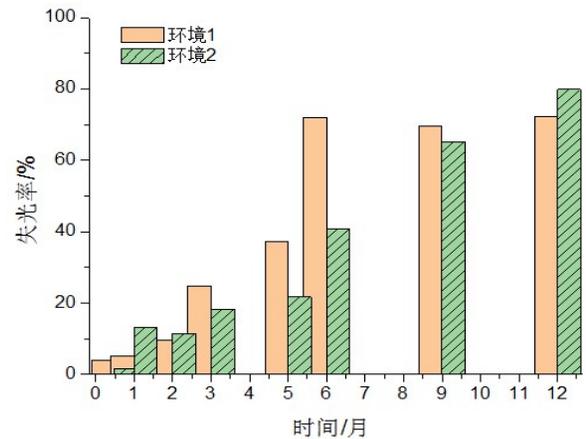


图4 户外暴露实验下失光率与光照时间的关系

Fig.4 The relationship between light loss rate and light time under outdoor exposure

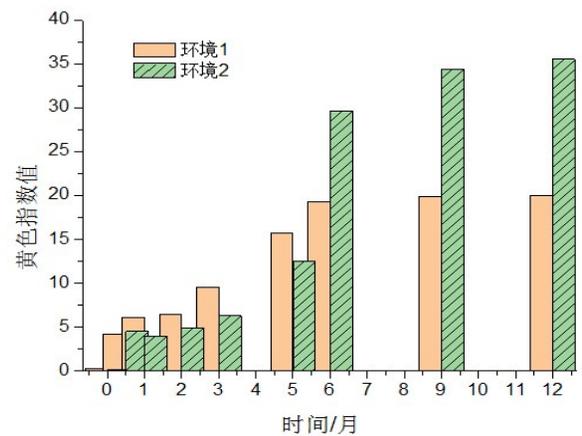


图5 环氧清漆涂层户外光照样的黄色指数与光照时间的关系

Fig.5 The relationship between the yellow index and the illumination time of the epoxy paint coating

2.6 涂层附着力分析

图7为环氧清漆涂层环境1、环境2光照不同时间后附着力的变化。由图7可见,在户外光照15 d时,可能由于交联^[9-13],两地涂层的附着力均出现暂时增加现象。随光照时间的增加,附着力迅速降低,与涂层厚度损失趋势基本吻合。6个月前,环境1试样的附着力均低于同周期环境2试样,当光照至6个月时,由于涂层严重降解老化,表面变脆,两地试样的附着力均降到较低值(约0.3 MPa)。之后至12个月,附着力均处于该低值下,变化不大。环氧清漆涂层附着力的显著降低与环氧涂层的耐紫外线辐照能

力差有关^[11-13]。因此涂层表面老化降解严重,涂层材料的损失减薄,脆性增加,致使孔洞或裂纹等微观缺陷增加,此时有利于水或腐蚀介质的渗入,大大降低了涂层-钢基体界面的附着力^[17]。

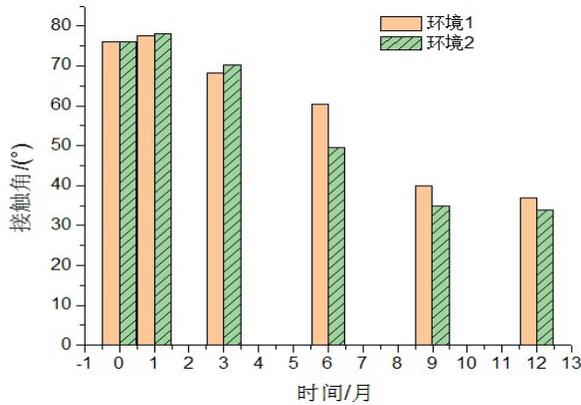


图6 环氧清漆涂层户外暴露实验下的接触角与光照时间的关系

Fig.6 The relationship between contact angle and illumination time of epoxy paint coating under outdoor exposure experiment

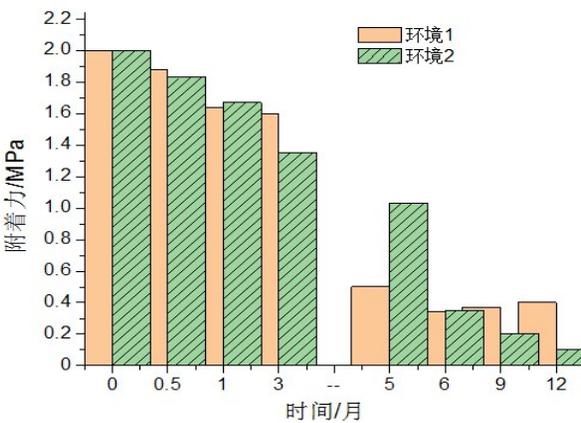


图7 环氧清漆涂层的附着力与光照时间的关系

Fig.7 Relationship between adhesion and illumination time of epoxy paint coating

2.7 涂层微观形貌分析

图8(a)为初始涂层的SEM形貌,涂层表面光滑平整而且致密。图8(b-e)为涂层在环境1、环境2光照不同时间的表面微观形貌。其中环氧涂层在环境1中光照3个月,表面裸露颗粒物直径显著增加,涂层表面粗糙度增大。光照9个月,表面局部区域出现微裂纹,裂纹细小呈针状。试样在环境2中经过光照5个月后的表面十分粗糙,9个月后又出现了大量微裂纹。同时,裂纹不但横向沿涂层表面逐渐扩

展并汇聚割裂涂层表面,而且裂纹还向涂层内部深度方向发展,对涂层整体造成了严重破坏。因此,涂层在环境2中的破坏程度比同期环境1中严重。分析认为:裂纹的形成与环氧涂层耐紫外光辐照性差及老化降解有关。其中,涂层老化降解形成了易挥发的小分子的醇、酮或酸,导致涂层材料的流失^[18],使涂层减薄和收缩,而且耐紫外光辐照性差使得涂层变得越来越脆化,导致微裂纹的产生。在高湿度的环境2下,伴随涂层吸水及解吸挥发,在涂层表面就会产生巨大的内应力,加剧了涂层表面微裂纹的形成和扩展,因此导致了严重的损伤。涂层表面一旦出现微裂纹,使其对环境中的水、氧及腐蚀性离子的屏障性下降,从而加速了涂层的破坏。

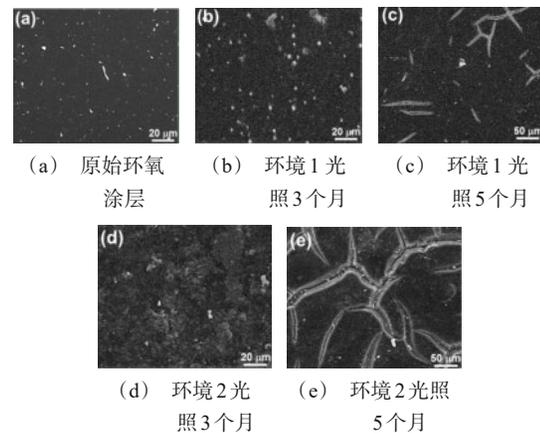


图8 环氧清漆涂层光照不同时间后的表面SEM形貌图

Fig.8 SEM of epoxy varnish coating after different illumination time

2.8 涂层电化学性能分析

随光照时间延长,表面的微裂纹等缺陷增加,这导致涂层在浸泡时水及电解质的快速渗入。图9为3个月及5个月两种环境下环氧涂层在1 wt.%NaCl溶液中浸泡0.5 h后测得的电化学阻抗谱。随光照时间的增加,低频阻抗模($f=0.01$)值变小,防护屏障性下降。两种环境下光照3个月后的试样在很短的浸泡时间内(30 min)表现出两个时间常数,这与表面微观形貌反映的特征相一致。分析认为:涂层表面老化产生显著的微观缺陷(如微孔或裂纹),使得电解质很容易通过涂层进入基体界面处,在局部界面处建立起电化学反应。此时涂层已失去完整性,相当于破损的表面,不能用浸泡初期的一个时间常

数时的低频阻抗模值来反映涂层的屏蔽性能。

相比于环境1中试样,环境2中试样的完整涂层电化学测试表现出较低的防护性。两种环境中的涂层与基体界面表现出显著的电化学反应特征。两种涂层经过光照3个月后的界面电化学反应表现出受扩散控制的韦伯阻抗特征^[18-20]。光照5个月的阻抗谱表现出明显的界面反应电阻特征。这表明随光照时间的延长,涂层表面的微观缺陷如孔洞或裂纹变得显著,使得腐蚀介质能够通过这些缺陷快速到达界面建立起电化学反应。受界面附着性的影响或腐蚀产物阻塞微孔的影响,界面电化学反应的速度减慢。因此,环境2中大气湿度对环氧清漆涂层的防护性影响程度显然高于环境1中强光照辐射因素,这是因为在潮湿的大气环境中,电解质极易通过表面的微观缺陷传输到基体界面而导致基体产生腐蚀。

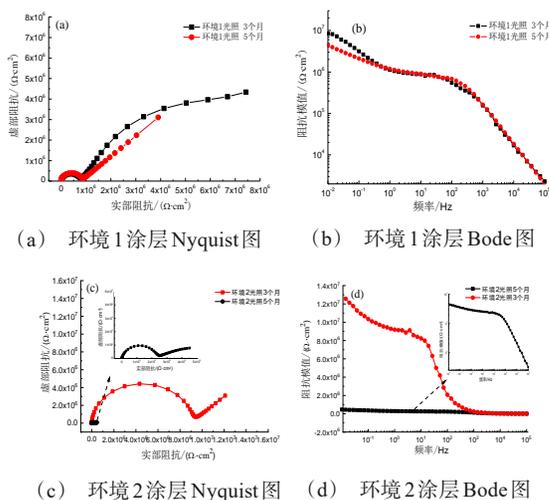


图9 环氧涂层光照3个月及5个月试样在1 wt.% NaCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig.9 EIS of epoxy coated samples tested in 1 wt.% NaCl solution after 3 and 5 months illumination

3 结论

(1)涂层厚度损失随光照时间线性增加,并且长时间辐照条件下,环境1中涂层厚度损失约为环境2的两倍,表明光照强度对涂层厚度损失有明显影响。

(2)红外光谱分析表明环境2对涂层的羟基影响显著,并且随光照时间增加,涂层降解破坏的表现形式为环氧主链分裂、醚键分解及氧化产物的出现。

(3)随光照时间的增加,失光率基本上呈线性增加趋势,且9个月前环境1中涂层的失光率基本上均高于同周期的环境2中涂层,这与涂层膜厚损失量的变化规律相一致。

(4)随光照时间的增加,涂层表面粗糙度明显增加,表面局部出现显微缺陷,降低涂层保护性能,均在阻抗谱中表现出两个时间常数。环境1相比于环境2环氧涂层,大气湿度对环氧清漆涂层的防护性影响程度高于强光照辐射因素。

参考文献

- 王志鹏, 谢众, 李龙, 等. 钢材表面处理工艺对环氧涂层附着力的影响[J]. 全面腐蚀控制, 2013, (11): 65-67. Wang Z P, Xie Z, Li L, et al. Effect of steel surface treatment process on adhesion of epoxy coating [J]. Total Corrosion Control, 2013, (11): 65-67 (in Chinese).
- 颜晨曦, 王胜荣, 张天翼, 等. 海洋大气环境下玻璃鳞片/环氧复合涂层制备及其耐蚀性评价[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(6): 597-602. Yan C X, Wang S R, Zhang T Y, et al. Preparation and corrosion resistance of glass flake/epoxy composite coating in marine atmosphere environment [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(6): 597-602 (in Chinese).
- 刘福春, 韩恩厚, 柯伟, 等. 纳米氧化硅复合环氧和聚氨酯涂料耐磨性与耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(5): 433-438. Liu F C, Han E H, Ke W, et al. Research on the wear resistance and corrosion resistance of nano-silica composite epoxy and polyurethane coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(5): 433-438 (in Chinese).
- 赖小娟, 李小瑞, 王磊, 等. 环氧改性水性聚氨酯乳液的制备及其膜性能[J]. 高分子学报, 2009, 1(11): 1107-1112. Lai X J, Li X R, Wang L, et al. Preparation and properties of epoxy modified waterborne polyurethane emulsions [J]. Acta Polymerica Sinica, 2009, 1(11): 1107-1112 (in Chinese).
- Christopher G, Kulandainathan M A, Harichandran G. Comparative study of effect of corrosion on mild steel with waterborne polyurethane dispersion containing graphene oxide versus carbon black nanocomposites [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 89: 199-211.

- [6] 郝松松, 孙晓峰, 宋巍, 等. 石墨烯改性环氧树脂涂层的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 108-115.
Hao S S, Sun X F, Song W, et al. Preparation and properties of graphene modified epoxy resin coating [J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 108-115 (in Chinese).
- [7] Guo J L, Guo W Y, Xie R J, et al. Development of the solidifier of epoxy resin [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 4(S1): 20-22.
- [8] 中国国家标准化管理委员会. 漆膜一般制备法: GB 1727-1992[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
- [9] 中国国家标准化管理委员会. 涂层自然气候光照试验方法: GB/T 9276-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [10] 中国国家标准化管理委员会. 色漆和清漆不含金属颜料的色漆之20° 60° 85° 镜面光泽的测定: GB/T 9754-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [11] 中国国家标准化管理委员会. 漆膜颜色表示方法: GB/T 6749-1997 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [12] 王海峰, 刘垚, 张进, 等. 端羧基丁腈橡胶改性酚醛型环氧树脂的性能研究[J]. 热固性树脂, 2018, 33(4): 35-39.
Wang H F, Liu Y, Zhang J, et al. Study on the properties of carboxyl-terminated nitrile rubber modified phenolic epoxy resin [J]. Thermosetting Resin, 2018, 33(4): 35-39 (in Chinese).
- [13] 宫晟东, 翟林峰, 谭育远, 等. 有机硅改性环氧丙烯酸阴极电泳漆的制备[J]. 涂料工业, 2013, 43(7): 57-61.
Gong S D, Zhai L F, Tan Y Y, et al. Preparation of silicone modified epoxy acrylic cathode electrophoretic paint [J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(7): 57-61 (in Chinese).
- [14] 刘翔, 丁鹤雁. 户外曝晒与加速老化中航空涂料失光率的研究[J]. 涂料工业, 2000, (2): 1-2.
Liu X, Ding H Y. Study on the gloss loss rate of aviation coatings in outdoor exposure and accelerated aging [J]. Paint & Coatings Industry, 2000, (2): 1-2 (in Chinese).
- [15] 王鹏, 金平, 谭晓明, 等. 基于失光率的飞机涂层自然曝晒与室内加速老化试验当量加速关系[J]. 航空材料学报, 2015, (6): 77-82.
Wang P, Jin P, Tan X M, et al. Equivalent acceleration relationship between natural exposure of aircraft coatings and indoor accelerated aging test based on light loss rate [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015, (6): 77-82 (in Chinese).
- [16] 曹树东. 黄色指数在塑料老化性能评价方面的应用[J]. 齐鲁石油化工, 2006, 34(4): 447-449.
Cao S D. Application of yellow index in plastic aging performance evaluation [J]. Qilu Petrochemical Technology, 2006, 34(4): 447-449 (in Chinese).
- [17] 张寒露, 范育京, 唐聿明, 等. 不同腐蚀环境中几种典型涂层在玻璃钢表面的附着力研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(5): 443-448.
Zhang H L, Fan Y J, Tang Y M, et al. Research on the adhesion of several typical coatings on the FRP surface in different corrosion environments [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(5): 443-448 (in Chinese).
- [18] 胡明涛, 鞠鹏飞, 左禹, 等. 模拟海洋大气环境下铝合金表面锌黄环氧底漆/丙烯酸聚氨酯面漆涂层体系失效过程研究[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 71-76.
Hu M T, Ju P F, Zuo Y, et al. Study on the failure process of zinc yellow epoxy primer/acrylic polyurethane topcoat coating system on aluminum alloy surface under simulated marine atmosphere environment [J]. Surface Technology, 2018, 47(5): 71-76 (in Chinese).
- [19] 张天翼, 柳伟, 范玥铭, 等. 海洋大气环境Cu/Ni协同作用对低合金钢耐蚀性影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(6): 511-518.
Zhang T Y, Liu W, Fan Y M, et al. The effect of Cu/Ni synergy on the corrosion resistance of low alloy steel in the marine atmospheric environment [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(6): 511-518 (in Chinese).
- [20] 张天翼, 吴俊升, 郭海龙, 等. 模拟海水中HSO₃⁻对2205双相不锈钢钝化膜成分及耐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 535-542.
Zhang T Y, Wu J S, Guo H L, et al. Effect of simulated HSO₃⁻ in seawater on the composition and corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel passivation film [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 2016, 36(6): 535-542 (in Chinese).