

# 饮用水水质对缺陷涂层腐蚀行为的影响

杨敏娜, 卢琳, 高瑾, 李晓刚

(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

**摘要:** **目的** 研究带缺陷环氧富锌涂层在不同水质的饮用水模拟溶液中的腐蚀机理, 为饮用水输水管内壁涂层的选用提供建议。 **方法** 采用电化学阻抗谱(EIS)研究涂层浸泡过程中的电化学行为, 分别采用扫描电子显微镜(SEM)、EDS能谱仪和拉曼光谱对腐蚀产物的形貌和成分进行分析。 **结果** 在含 $\text{Ca}^{2+}$ 较多的溶液中, 缺陷处形成了致密的水垢, 并在水垢附近形成了双层锈结构; 在含 $\text{Ca}^{2+}$ 较少的溶液中, 垢的生长受到限制, 缺陷处布满黄锈, 并且起泡现象严重。 **结论** 涂层在硬度较小的溶液中具有更好的抗渗性; 而在硬度较大的溶液中更容易形成粗大而紧密堆积的碳酸钙柱状晶, 覆盖在缺陷处形成水垢, 阻碍涂层的阴极剥离和阴极起泡过程。对于输送软水的饮用水管道, 内壁涂层的防划伤是关键; 对于输送硬水的饮用水管道, 内壁涂层的抗渗能力是关键。

**关键词:** 涂层; 腐蚀; 饮用水; 缺陷; 剥离

**中图分类号:** TG172.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2015)03-0041-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.007

## Effects of Drinking Water Hardness on Corrosion Mechanism of Defected Coating

YANG Min-na, LU Lin, GAO Jin, LI Xiao-gang

(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** **Objective** The corrosion mechanism of defected zinc rich epoxy coating was studied in simulated drinking water with different hardness, which will be valuable for the selection of the coating used in the inner wall of drinking water pipes. **Methods** The electrochemical behavior of the coating during the immersion was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The morphology and composition of corrosion products were investigated by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and Raman spectra. **Results** The results showed that the sample immersing in the solution containing higher concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  were protected by incrustation covering the defect, which delayed the process of cathodic disbonding. In the solution containing lower concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ , the coating blistered around the defect because of the loose accumulation of the corrosion products. **Conclusion** The coating had better permeability resistance in soft water while had better cathodic disbonding resistance in hard water. Some suggestion for the application of coatings in drinking water was given at last.

**KEY WORDS:** coating; corrosion; drinking water; defect; delamination

收稿日期: 2014-12-02; 修订日期: 2015-01-18

Received: 2014-12-02; Revised: 2015-01-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51133009); 科技部基础性工作专项(2012FY113000)

Fund: Supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China(51133009) and the National Science and Technology Basic Project of the Ministry of Science and Technology of China (2012FY113000)

通讯作者: 卢琳(1977—), 女, 山东人, 博士, 副教授, 主要从事涂层及高分子材料老化与防老化等方面的研究。

Corresponding Author: LU Lin(1977—), Female, from Shandong, Doctor, Associated professor, Research focus: coatings & aging and anti-aging polymer materials.

目前大多数输水管道为钢铁结构,通常会与服役环境中的氧、水、电解质离子等介质发生化学、电化学或者物理作用,使得构件在远未达到使用寿命时失效,导致巨大的国民经济损失,甚至威胁人们生命安全<sup>[1-3]</sup>。为了保证饮用水输运的质量和效率,其内壁需要进行有效的防护处理,以保证饮用水输送过程中的水质,目前应用最为广泛的就是涂层技术<sup>[4-6]</sup>。其中,金属涂层主要依赖于阴极保护作用,而有机涂层则依靠屏蔽作用。

涂层在施工使用过程中难免会有各种各样的破损,从而加速失效,而失去防护层的管道内壁因腐蚀释放各种污染性离子,给水质安全带来了巨大的隐患。特别是在我国大力开展“直饮水”工程的今天,对饮用水的水质提出了更高的要求。“直饮水”是可供人们直接饮用的自来水,为无污染、无退化(充满生命力)、符合人体生理需要的弱碱性水质<sup>[7-8]</sup>。这一工程的开展无疑对我国的饮用水输送管网及防护体系、涂层评估等提出了更高的要求。

目前市面上用于饮用水输水管内壁防护的涂层种类繁多,在实际施工应用中对于涂层体系的选择也

没有统一的标准可供参考。文中针对缺陷涂层,研究其在两种不同水质的饮用水模拟溶液中的腐蚀机理,拟为饮用水输水管内壁涂层的选用提供建议。

## 1 实验

### 1.1 饮用水模拟溶液

表 1 为根据我国某两座城市自来水水质报告<sup>[9-10]</sup>,提取出的饮用水中几种常见阴阳离子的指标数据。城市 1 为硬水,城市 2 为软水。根据数据配制出符合 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》的饮用水模拟溶液 1 和 2,分别对应城市 1 和 2 的饮用水,并测试其 pH 值。溶液 1 的配方及性质为:CaSO<sub>4</sub> 170 mg/L, MgCO<sub>3</sub> 105 mg/L, CaCl<sub>2</sub> 111 mg/L, NaNO<sub>3</sub> 59.3 mg/L, NaHCO<sub>3</sub> 67.2 mg/L;硬度(按照 CaCO<sub>3</sub> 计)350 mg/L, pH = 7.5。溶液 2 配方及性质为:MgSO<sub>4</sub> 72 mg/L, CaCl<sub>2</sub> 83.25 mg/L, NaNO<sub>2</sub> 44.36 mg/L, NaHCO<sub>3</sub> 104.5 mg/L;硬度(按照 CaCO<sub>3</sub> 计)135 mg/L, pH = 7.3。

表 1 城市自来水主要离子含量特征  
Tab.1 Main ion content of tap water in city 1

城市	pH	硬度(CaCO <sub>3</sub> 计) /(mg · L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> /(mg · L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (N 计) /(mg · L <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (N 计) /(mg · L <sup>-1</sup> )
城市 1	7.5 ~ 7.99	121 ~ 348	23.9 ~ 135	16.7 ~ 75.9	1.8 ~ 9.2	
城市 2	7.3	135	64.9	67		9

### 1.2 涂层制备

基板为 75 mm×50 mm×1 mm 的 Q235 片状冷轧钢板,表面用 150#砂纸打磨,并用丙酮除油后备用。

涂料采用环氧富锌漆,将涂料、固化剂和稀释剂按质量比 63 : 9 : 7 混合,搅拌均匀后熟化 20 min。手工涂刷后待其表干,置于 50 ℃烘箱中烘干。参照标准 GB/T 13452.2—2008《色漆和清漆 漆膜厚度的测定》,采用 QNix 4500 测厚仪测试涂层厚度;参照标准 GB/T 5210—85《涂层附着力的测定法 拉开法》,采用 PosiTest 拉拔式附着力测试仪测试涂层附着力。测得涂层厚度平均值约为 40 μm,附着力平均值约为 8 MPa。用雕刻刻刀在涂层表面划出长 20 mm、宽 150 μm 的划痕,作为涂层缺陷。

### 1.3 性能测试与表征

采用浸泡实验,结合电化学阻抗谱技术(EIS)研

究涂层在介质中的腐蚀。通过 Nikon D200 数码相机和 Quanta 250 环境扫描电子显微镜对涂层试样的宏观和微观形貌进行观察;运用 LabRam HR Evolution 型拉曼光谱仪对腐蚀产物进行成分分析,镜头为 50 倍长焦,氦离子激光器激发波长为 532 nm,光束直径 2 μm;运用 EDS 能谱仪(EDAX 10+, USA)确定不同形貌产物的元素组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 完好涂层的 EIS 测试结果对比

将完好涂层分别浸泡在两种模拟溶液中,在测试的 21 天内,其开路电位均正移,如图 1a 所示,但在溶液 2 中电位更高,即发生腐蚀的趋势更小。图 1b 的低频阻抗模值变化曲线表明,随着浸泡时间的延长,完好涂层在溶液 2 中的阻抗模值下降后,又小幅回

升,浸泡 21 天的阻抗模值比在溶液 1 中大 1 个数量级。由此可见,完好涂层在溶液 2 中具有更好的抗渗性。

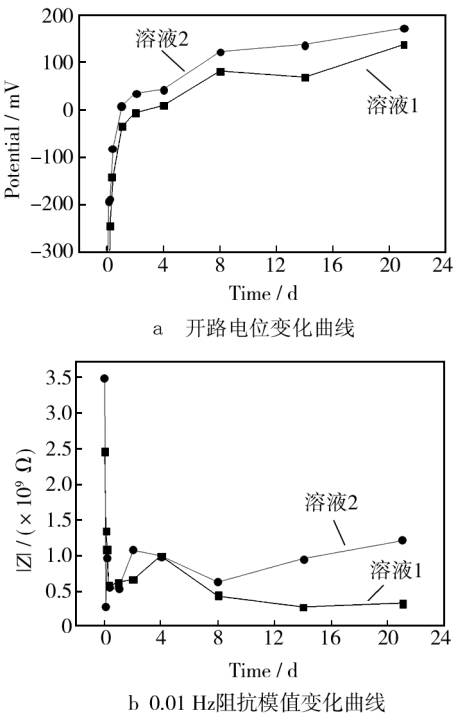


图 1 完好涂层试样在两种溶液中的 EIS 测试结果  
Fig. 1 Open circuit potential (a) and impedance module at frequency of 0.01 Hz versus (b) immersing time in solution 1 and 2 for intact coating sample

## 2.2 缺陷涂层在两种溶液中的腐蚀形貌对比

### 2.2.1 宏观形貌

缺陷涂层试样分别在两种模拟溶液中浸泡 21 天后的表面宏观形貌如图 2 所示。图 2a 显示,涂层在溶液 1 中浸泡后未出现起泡现象,腐蚀产物仅在缺陷处堆积,并未向缺陷两侧的涂层下扩展。图 2b 显示,浸泡在溶液 2 中的涂层起泡现象非常严重,将 F 处拱起的涂层挑破后,可以看到泡下堆积着大量的锈蚀产物,如图 2d 所示。另外,从腐蚀产物的颜色分析,在两种溶液中的情况也有很大不同。在溶液 2 中,腐蚀产物为单一的黄锈,用细针轻轻刮去表层黄锈(D 处),观察到下层锈蚀产物仍以黄锈为主,只夹杂着很少量的白色物质,并未观察到有黑色锈蚀产物;在溶液 1 中,产物有白、黄、黑三种颜色,刮去上层物质后,发现 B 处黄锈下层为黑锈,C 处黑锈下基体表面覆盖有少量黄锈,而 A 处白色物质下为光亮的金属基板,无任何锈蚀迹象。

### 2.2.2 微观形貌

图 3 为试样在溶液 1 中浸泡 17 天后缺陷处腐蚀

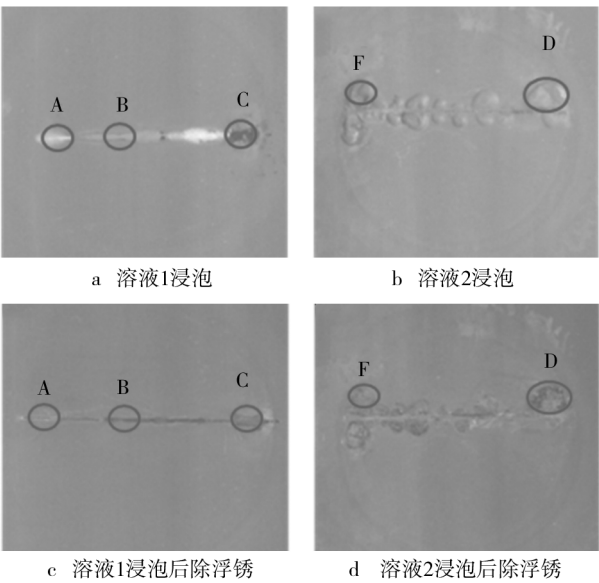


图 2 缺陷涂层试样浸泡后的表面宏观形貌  
Fig. 2 Surface morphologies of the defected coating after 21-day immersions : a) in solution 1, b) in solution 2, c) rust removal for solution 1, d) rust removal for solution 2

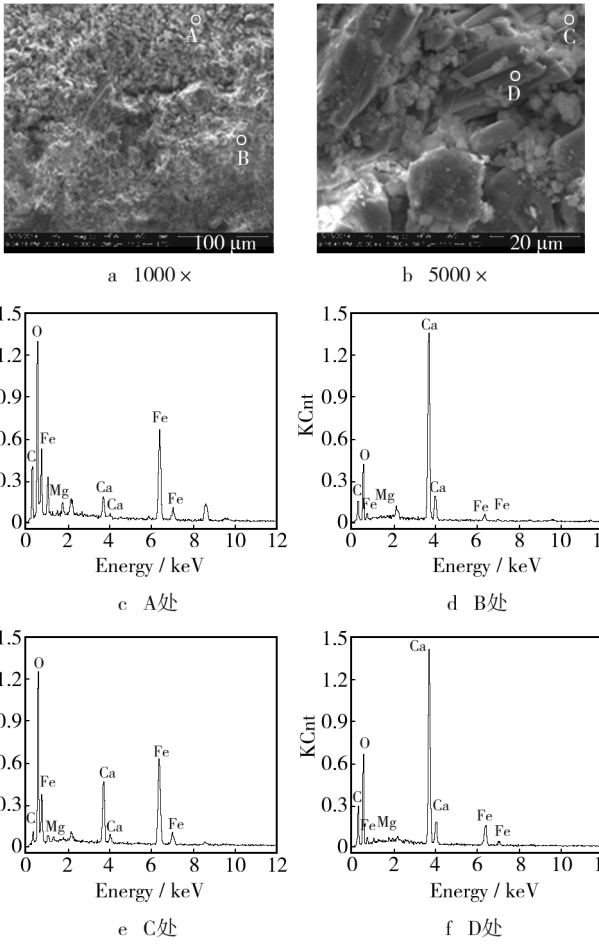


图 3 缺陷涂层试样在溶液 1 中浸泡后的 SEM 形貌及 EDS 能谱  
Fig. 3 SEM micrograph and EDS energy spectrum of defected coating after 17 days immersion in solution 1

产物的SEM形貌及其EDS能谱图。从图3b可以看出,溶液1中涂层破损处的腐蚀产物形貌主要有两大类:一类呈较小的球状颗粒,从能谱(图3e)分析来看,球状腐蚀产物中含有大量的Fe和O元素,而Ca和Mg元素的含量较少,可推测其主要为Fe的腐蚀产物;另一类腐蚀产物为较粗的柱状晶,且晶柱生长较为充分,能谱图(图3f)显示,柱状晶中以Ca元素为主,几乎不含Fe元素,可见其主要为溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 结晶析出的产物。另外,从图3a的较低倍照片中可以看出,腐蚀产物堆积较为紧密,出现了结块现象,能谱图显示板块处含有大量的Ca元素(见图3d)。由此可以推测,在腐蚀过程中,溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 结晶析出形成水垢,堵塞在疏松的锈蚀孔隙中,结成致密的板块,阻挡了溶液的渗透。

图4为试样在溶液2中浸泡17天后缺陷处腐蚀产物的SEM形貌及其EDS能谱图。图4中仍然可以观察到球状和柱状晶两种形态的腐蚀产物,其中球状产物含Fe元素较多,而柱状产物含有大量的Ca元素,这与在溶液1中的情况相似。不同的是,图4a显示在溶液2中的腐蚀产物堆积较为疏松,含Ca柱状晶细而短,并且间距较大。含Ca柱状晶生长受限导致缺陷处在溶液2中没有形成致密的水垢,溶液中的离子较易从缺陷处向两边涂层下扩散,这与之前的宏观形貌分析结果吻合。

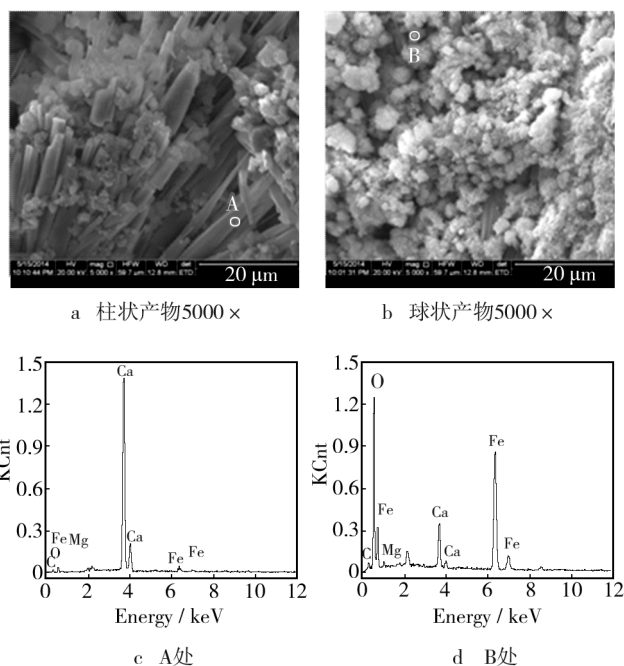


图4 涂层试样在溶液2中浸泡后的SEM形貌及EDS能谱  
Fig. 4 SEM micrograph and EDS energy spectrum of defected coating after 17 days immersion in solution 2

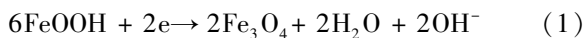
## 2.3 缺陷涂层的腐蚀产物成分对比

结合2.2小节中的腐蚀产物形貌分析,可以推测白色物质为钙的化合物,黄锈和黑锈均为铁的腐蚀产物。根据Reddy等人的报道<sup>[11]</sup>,缺陷涂层在腐蚀介质中会形成双层锈结构,外层为疏松的黄色铁锈 $\text{FeOOH}$ ,内层为致密的黑色铁锈 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。因此可以推断,黄锈的主要成分为 $\text{FeOOH}$ ,黑锈可能为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。为了进一步确定腐蚀产物的具体成分,对图2中A、B、C、D四处进行了拉曼光谱分析,结果见图5。根据文献<sup>[12]</sup>,方解石( $\text{CaCO}_3$ )在常温下的拉曼光谱如图6所示。本实验测得白色腐蚀产物的拉曼光谱含有 $151, 280, 1085 \text{ cm}^{-1}$ 特征峰,见图5a,与 $\text{CaCO}_3$ 的拉曼峰 $155, 282, 1087 \text{ cm}^{-1}$ 相一致,因此判断白色产物为 $\text{CaCO}_3$ 。杨晓梅等<sup>[13]</sup>列出了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的拉曼特征峰位置,即 $298, 319, 420, 560, 680, 1322 \text{ cm}^{-1}$ ,图5c中黑锈的拉曼峰 $322, 1323 \text{ cm}^{-1}$ 与之吻合,可见黑色铁锈的成分为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。拉曼光谱中的 $383, 476 \text{ cm}^{-1}$ 两个峰代表晶体结构中 $\text{Fe—O—Fe}$ 和 $\text{—OH}$ 基团的存在<sup>[14]</sup>。Clark等<sup>[15]</sup>给出了黄色铁氢氧化物 $\text{FeO}(\text{OH})_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的拉曼峰,即 $244, 299, 384, 412, 476, 543 \text{ cm}^{-1}$ ,图5b中的 $381, 478 \text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰和图5d中的 $386, 476 \text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰均能与之对应,说明在两种模拟溶液中浸泡得到的黄色铁锈均为 $\text{FeOOH}$ 。

## 2.4 分析讨论

根据腐蚀产物形貌和成分的差异,可以推测在两种饮用水模拟溶液中有着完全不同的腐蚀机理。

对于在溶液1中的涂层试样,其阴阳极反应均在缺陷处发生。缺陷处裸露的基体首先发生局部腐蚀,阳极反应为Fe氧化成 $\text{Fe}^{2+}$ ,阴极反应为 $\text{O}_2$ 还原生成 $\text{OH}^-$ ,缺陷处便生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,然后被氧化成黄色铁锈 $\text{FeOOH}$ 。与此同时,阴阳极反应的发生使溶液中生成了新的阴阳离子(主要为 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ),打破了溶液中可沉淀物的溶解平衡,促使溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 沉淀析出。由于溶液1中 $\text{Ca}^{2+}$ 含量达 $90 \text{ mg/L}$ ,含量较高,其沉淀能够充分结晶生长并紧密堆积,形成水垢覆盖在缺陷处。此时结垢处贫氧,未结垢处富氧,形成氧浓差电池。临近水垢处的金属基体发生阳极反应,无垢处的黄色铁锈 $\text{FeOOH}$ 发生阴极反应,被还原成黑色铁锈 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,其反应方程式如(1)式<sup>[15]</sup>。因此,在水垢周围会出现黄锈和黑锈的双锈层结构。



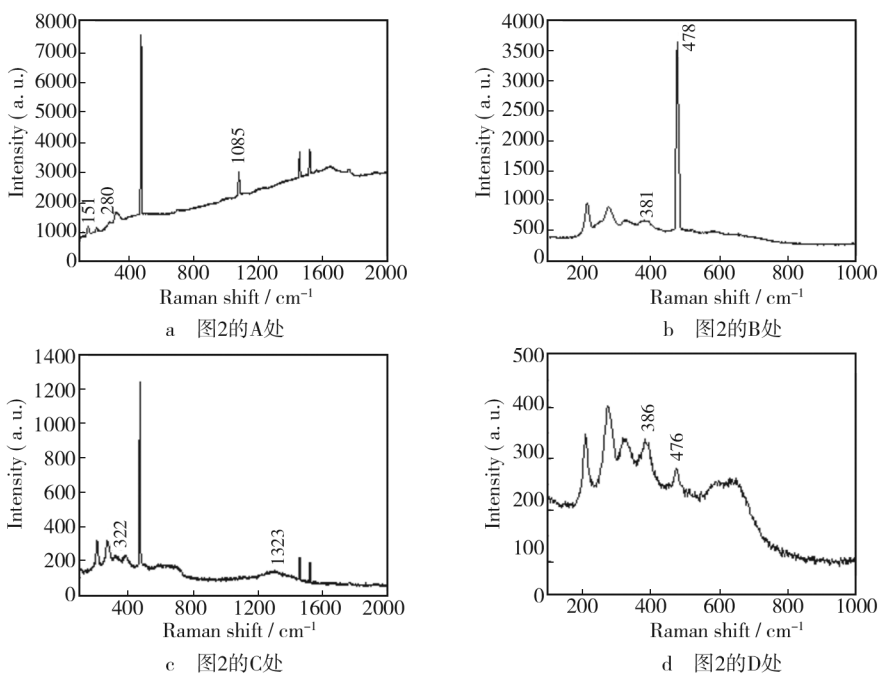


图 5 图 2 中各处不同腐蚀产物的拉曼光谱测试结果  
Fig. 5 Raman spectra of different corrosion products shown in Fig. 2

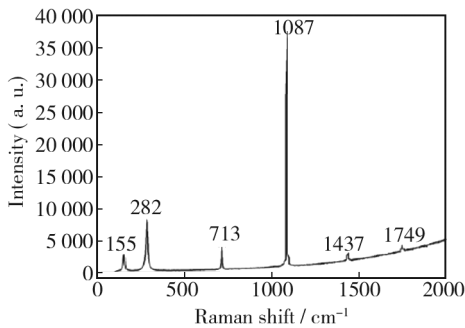


图 6 方解石在常温常压下的拉曼光谱<sup>[12]</sup>  
Fig. 6 Raman spectra of calcite at ambient temperature and pressure<sup>[12]</sup>

研究表明, 阴极剥离过程分为诱导期和剥离期。在诱导期, 缺陷处并未与完好涂层/金属界面建立起腐蚀原电池, 离子以扩散方式传输<sup>[17]</sup>; 在剥离期, 阳离子在涂层/金属界面的传输是阴极剥离速率的决定步骤<sup>[18]</sup>。由此推断, 水垢在诱导期就已形成, 覆盖在缺陷处成为致密的保护层, 阻挡溶液渗入, 从另一个角度来说, 也阻碍了阳离子向涂层/金属界面处的传输, 延缓了阴极剥离过程。

对于在溶液 2 中的涂层试样, 由于溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  含量较少, 只有溶液 1 中钙含量的  $1/3$ , 不足以提供充分的  $\text{Ca}^{2+}$  促使柱状晶形核长大, 因而柱间间隙较大, 结构疏松, 无法形成具有保护作用的致密水垢。诱导期结束后, 溶液中的阳离子沿着涂层/金属界面传输, 使

得反应的阳极区由缺陷处向涂层下扩展, 涂层开始发生阴极剥离。阴极气泡通常发生在阴极剥离之后, 起泡点一般是界面处的薄弱点<sup>[19]</sup>。在缺陷处被先前的腐蚀产物  $\text{FeOOH}$  覆盖后, 薄弱点成为电位较低处, 发生阳极反应, 薄弱点附近区域发生阴极反应, 腐蚀产物便在薄弱点处生成。腐蚀产物的堆积及其在渗透压作用下的吸水作用导致涂层鼓泡。

### 3 结论

通过对比缺陷涂层浸泡在两种不同硬度的饮用水模拟溶液中的腐蚀形貌特征, 发现饮用水的硬度影响着带缺陷涂层的腐蚀行为, 具体表现为:

- 1) 完好涂层在硬度较小的溶液中具有更好的屏蔽作用。
- 2) 在硬度较小的溶液中, 黄色铁锈  $\text{FeOOH}$  在缺陷处堆积。由于溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  含量较少, 无法形成致密的  $\text{CaCO}_3$ 。随着阳离子沿涂层/金属界面传输, 涂层发生阴极剥离, 随后在界面的薄弱点处发生阴极起泡。
- 3) 在硬度较大的溶液中更容易形成粗大而紧密堆积的  $\text{CaCO}_3$  柱状晶, 覆盖在缺陷处形成水垢, 阻碍涂层的阴极剥离和阴极起泡过程。同时水垢覆盖处成为贫氧区, 无垢处作为富氧区, 部分黄锈  $\text{FeOOH}$  发生阴极反应被还原成黑色的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 从而出现双层锈

结构。

4) 对于输送软水的饮用水管道,内壁涂层的划伤是关键;对于输送硬水的饮用水管道,内壁涂层的抗渗能力是关键。

## 参考文献

- [1] 樊冠球. 解决自来水管道的电化学腐蚀问题迫在眉睫[J]. 给水排水动态, 2013(5):23—26.  
FAN Guan-qiu. Urgency of Solving Electrochemical Corrosion Problem of Tap Water Pipe[J]. Water & Wastewater Information, 2013(5):23—26.
- [2] 陈自强, 薛永爱, 程广兴. 软化水输水管道腐蚀原因的探讨[J]. 化学清洗, 1995(4):22—25.  
CHEN Zi-qiang, XUE Yong-ai, CHENG Guang-xing. A Discussion on the Reasons of Corrosion in the Feed Softening Water Pipe[J]. Chemical Cleaning, 1995(4):22—25.
- [3] 韩文瑞. 供水管道腐蚀的危害及防治技术[J]. 黑龙江科技信息, 2007(12):227.  
HAN Wen-rui. Harm and Prevention and Control Technology of Water Supply Pipeline Corrosion[J]. Science and Technology Information of Heilongjiang, 2007(12):227.
- [4] 岳跃法, 方倩, 阮景阳, 等. 无溶剂环氧饮水管路防腐涂层的制备及性能研究[J]. 中国涂料, 2013(4):43—46.  
YUE Yue-fa, FANG Qian, RUAN Jing-yang, et al. Preparation and Properties Study of Solvent-free Epoxy Anti-corrosion Coatings Applied in Drinking Water Pipes[J]. China Coatings, 2013(4):43—46.
- [5] 王哲, 王恩辉. 新疆某长距离供水工程输水管道防腐设计[J]. 西北水电, 2013(4):43—44.  
WANG Zhe, WANG En-hui. Design of Corrosion Protection of One Long-distance Water Conveyance Pipeline in Xinjiang[J]. Northwest Hydropower, 2013(4):43—44.
- [6] 赵森龙, 王润生, 王春光. 无溶剂液态环氧涂层管与涂塑钢管内防腐层的比较[J]. 全面腐蚀控制, 2013(6):1—4, 46.  
ZHAO Sen-long, WANG Run-sheng, WANG Chun-guang. Solvent-free Liquid Epoxy-coated Pipe and Plastic Pipe Comparison of the Coating[J]. Total Corrosion Control, 2013(6):1—4, 46.
- [7] 陈新, 丁堂堂, 于在升. 我国管道直饮水现状的调研报告[J]. 中国给水排水, 2001(9):32—34.  
CHEN Xin, DING Tang-tang, YU Zai-sheng. An Investigation Report of Current Situation of Direct Drinking Water Pipeline in Our Country[J]. China Water & Wastewater, 2001(9):32—34.
- [8] 董延军, 王琳, 李杰, 等. 新丰江直饮水工程对推进民生水利建设的重要性[J]. 水利发展研究, 2009(6):51—55.  
DONG Yan-jun, WANG Lin, LI Jie, et al. The Importance of Xinfengjiang Direct Drinking Water Project for Promoting the Construction of Water Conservancy of the People's Livelihood[J]. Water Resources Development Research, 2009(6):51—55.
- [9] 陈远鸣, 陈国光, 张立尖, 等. 世界六大城市自来水水质比较[J]. 净水技术, 2003(4):1—3.  
CHEN Yuan-ming, CHEN Guo-guang, ZHANG Li-jian, et al. Comparison of the Drinking Water Quality of Six Metropolises in the World[J]. Water Purification Technology, 2003(4):1-3.
- [10] 北京市自来水集团. 2012 年自来水集团市区出厂水水质指标(106 项)检测结果[EB/OL]. (2013-01-07) [2014-08-15]. [http://www.bjwatergroup.com.cn/351/2013\\_1\\_7/351\\_6143\\_1357539796765.html](http://www.bjwatergroup.com.cn/351/2013_1_7/351_6143_1357539796765.html).  
Beijing Waterworks Group. Test Results of Urban Effluent Water Quality Index (106 Item) in 2012 by Beijing Waterworks Group[EB/OL]. (2013-01-07) [2014-08-15]. [http://www.bjwatergroup.com.cn/351/2013\\_1\\_7/351\\_6143\\_1357539796765.html](http://www.bjwatergroup.com.cn/351/2013_1_7/351_6143_1357539796765.html).
- [11] REDDY B, SYKES J M. Degradation of Organic Coatings in a Corrosive Environment: A Study by Scanning Kelvin Probe and Scanning Acoustic Microscope[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52(4):280—287.
- [12] 刘川江, 郑海飞. 高温高压下方解石相转变的拉曼光谱原位实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012(2):378—382.  
LIU Chuan-jiang, ZHENG Hai-fei. In situ Experimental Study of Phase Transition of Calcite by Raman Spectroscopy at High Temperature and High Pressure[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012(2):378—382.
- [13] 杨晓梅. 钢大气腐蚀锈层的激光拉曼光谱研究[J]. 光散射学报, 2007(2):134—137.  
YANG Xiao-mei. The Research of Raman Spectrum on Steel Rusty Layer from Atmosphere Corrosion[J]. The Journal of Light Scattering, 2007(2):134—137.
- [14] THIERRY D, PERSSON D, LEYGRAF C, et al. In-situ Raman Spectroscopy Combined with X-ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1988, 135(2):305—310.
- [15] CLARK R J H, CURRI M L. The Identification by Raman Microscopy and X-ray Diffraction of Iron-oxide Pigments and of the Red Pigments Found on Italian Pottery Fragments[J]. Journal of Molecular Structure, 1998, 440(1):105—111.

- [4] STRATMANN M, FESER R, LENG A. Corrosion Protection by Organic Films [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39 (8): 1207—1214.
- [5] SHIFLER D A. Understanding Material Interactions in Marine Environments to Promote Extended Structural Life [J]. *Corrosion Science*, 2005, 47 (10): 2335—2352.
- [6] YANG X F, TALLMAN D E, BIERWAGEN G P, et al. Blistering and Degradation of Polyurethane Coatings under Different Accelerated Weathering Tests [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77 (1): 103—109.
- [7] HU Hui-li, LI Ning, CHENG Jin-ning, et al. Corrosion Behavior of Chromium-free Dacromet Coating in Seawater [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472 (1): 219—224.
- [8] RAJA V S, DEVI R G, VENUGOPAL A, et al. Evaluation of Blistering Performance of Pigmented and Unpigmented Alkyd Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 107 (1): 1—11.
- [9] SEE S C, ZHANG Z Y, RICHARDSON M O W. A Study of Water Absorption Characteristics of a Novel Nano-gelcoat for Marine Application [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65 (2): 169—174.
- [10] FREDJ N, COHENDOZ S, MALLARINO S, et al. 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.
- [11] WEL G K V D, ADAN O C G. Moisture in Organic Coatings—A Review [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 37 (1/2): 1—14.
- [12] KOLEK Z. Characterization of Water Penetration inside Organic Coatings by Capacitance Measurements [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1997, 30 (4): 287—292.
- [13] LIU Jie, LI Xiang-bo, WANG Jia, et al. Studies of Impedance Models and Water Transport Behaviours of Epoxy Coating at Hydrostatic Pressure of Seawater [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013 (76): 1075—1081.
- [14] NGUYEN V N, PERRIN F X, VERNET J L. Water Permeability of Organic/Inorganic Hybrid Coatings Prepared by Sol-Gel Method: A Comparison between Gravimetric and Capacitance Measurements and Evaluation of Non-fickian Sorption Models [J]. *Corrosion Science*, 2005, 47 (2): 397—412.
- [15] DESTRETI M D G, VOGELSANG J, FEDRIZZI L. Water up-take Evaluation of New Waterborne and High Solid Epoxy Coatings. Part I. Measurements by means of Gravimetric Methods [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 37 (1/2): 57—67.
- [16] TIAN Wen-liang, LIU Li, MENG Fan-di, 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.
- [17] LIU Ying, WANG Jiang-wei, LIU Li, et al. Study of the Failure Mechanism of an Epoxy Coating System under High Hydrostatic Pressure [J]. *Corrosion Science*, 2013, 74: 59—70.
- [18] LIU Li, CUI Yu, LI Ying, et al. Failure Behavior of Nano-SiO<sub>2</sub> Fillers Epoxy Coating under Hydrostatic Pressure [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 62: 42—50.

(上接第 46 页)

- [16] 肖葵,董超芳,魏丹,等. 扫描 Kelvin 探针研究破损环氧涂层下碳钢的腐蚀行为 [J]. *北京科技大学学报*, 2011 (8): 972—977.
- XIAO Kui, DONG Chao-fang, WEI Dan, et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel Under a Defected Epoxy Coating Studied by Scanning Kelvin Probe [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011 (8): 972—977.
- [17] LENG A, STRECKEL H, STRATMANN M. The Delamination of Polymeric Coatings from Steel. Part 2: First Stage of Delamination, Effect of Type and Concentration of Cations on Delamination, Chemical Analysis of the Interface [J]. *Corrosion Science*, 1998, 41 (3): 579—597.
- [18] SORENSEN P A, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Influence of Substrate Topography on Cathodic Delamination of Anticorrosive Coatings [J]. *Prog Org Coat*, 2009, 64 (2): 142.
- [19] BI H C, SYKES J. Cathodic Disbonding of an Unpigmented Epoxy Coating on Mild Steel under Semi- and Full-immersion Conditions [J]. *Corros Sci*, 2011, 53 (10): 34.