表面状态和处理对涂层下 A3 钢腐蚀和涂层失效的影响

徐永祥,严川伟,高延敏,张　森,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:采用模拟大气腐蚀装置,用挂片法研究了不同表面处理和表面状态、不同湿度对涂层失效的影响. 通过对基体金属的腐蚀形貌观察,微区元素分析,并结合傅利叶变换红外光谱(FTIR),研究了金属在涂层下的腐蚀产物和涂层结构的变化. 同时探讨了金属在涂层下的腐蚀和涂层失效机理.

关键词:涂层;基体金属;表面处理;磷化;腐蚀
中图分类号:TG172　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1002-6495(2003)04-0208-04

EFFECT OF SURFACE PREPERATIONS BEFORE COATINGS ON UNDERFILM CORROSION AND DEGRADATION OF COATINGS ON A3 STEEL

XU Yong-xiang, YAN Chuan-wei, GAO Yan-min, CHANG Sen, CAO Chu-nan
State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, *China*

ABSTRACT: Effect of various surface preperations before coating processes for A3 steel substrates, including abrading with different emery - papers, polishing, phosphating and nonphosphating on underfilm corrosion and degradation of the coatings were studied by means of exposure in simulated atmospheric corrosion settings. Blister - degree and rust - degree of the samples were evaluated according to the ASTM d714 and D610 specifications respectively. The morphology of the surface after exposure was analysed by SEM and the corrosion products and structure of the coatings were studied by EDAX and FTIR. Mechanism of underfilm corrosion and degredation of the coatings was proposed.

KEY WORDS: coatings; substrate metal; surface treatment; phosphating; corrosion

涂层与基体金属的附着力是涂层与基体金属间物理和化学作用的结果[1]. 机械作用与基体金属的表面形貌有关,一般来说,表面越粗糙,真实表面积越大,可以咬合涂层的锚点就越多. 化学作用是指涂层分子中各种极性基团与金属表面氧化物极性基团之间通过 Van Der Waals 力的结合. 结合活性点的数目与表面污染程度和真实表面积有关,污染程度越小,真实表面积越大,则活性点越多;反之越少. 基体表面存在的尘埃、油垢、锈层、氧化皮、或旧涂层膜等会影响涂层与基体的附着力. 通过打磨或喷砂、喷丸处理可以除去这些表面污染物,使表面平整且有一定的粗糙度;磷化处理还可进一步改善表面状态,进而增加涂层的附着力和表面的抗腐蚀性能.

本文利用挂片法研究了不同表面状态和处理对涂层下 A3 钢基体腐蚀和涂层失效的影响,用 SEM 和 FTIR 对腐蚀形貌和腐蚀产物进行了分析,探讨了腐蚀失效机理.

1 实验方法

流经压缩机的空气,部分空气通过水蒸气发生器,被水蒸气饱和,另一部分通过硅胶,吸收掉其中的水蒸气. 将两部分气体在样品室中混合,通过阀门调节流量,控制样品室中的大气湿度.

Table 1 Composition of phosphatizing solution(g/L)

$Zn(H_2PO_4)_2$	85 %H_3PO_4	$Zn(NO_3)_2$	$NaNO_2$	Accelerants	Additive	Assistant
20.0～40.0	8.0～12.0	10.0～14.0	3.0～5.0	4.0～6.0	3.0～4.0	0.2

收稿日期:2002-04-04 初稿;2002-07-08 修改稿
基金项目:国家自然科学基金资助项目(55971050);国家重点基础研究专项经费资助项目(G19990650)
作者简介:徐永祥(1964 -),男,博士.
Tel:024 - 23845724　23847910　E - mail:xu - yx@263.net.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从 A3 钢板上切割试片,规格 15 mm ×10 mm × 5 mm,成分为(mass %):0.20C,0.009S,0.015P,0.6Mn,0.3Si,余量 Fe.分别用砂纸逐级打磨到 200#,400#,600#,800# 和 1000#;部分样品抛光.丙酮除油,超声波清洗,再用电吹风吹干.涂装前部分样品磷化处理,其中部分还用控制磷化时间使形成不完整磷化膜.另部分直接涂装,所有样品均采用双平行样.磷化液为常温磷化液,组成见表 1.磷化温度 35 ℃,时间 15 min～20 min.根据 GB11376 - 89 检测磷化膜的耐蚀性.控制磷化时间,使一半磷化样品形成不完整的磷化膜.

将清漆和丙酮以 1∶4 调好后浸入样品实行浸涂,得到均匀、完整的涂层,60 ℃固化 24 小时.用千分尺测厚仪测定厚度,干膜厚约 20 μm.将固化好的样品分别放入相对湿度 RH 为 50 %,70 %,100 %的环境中进行挂片.期间为 7,14,28,42 天时定期检查,观察起泡和腐蚀情况.

红外光谱用美国 Nicolet 公司 Magna - IR 560 型傅利叶变换红外光谱仪分析,使用反射式红外显微镜直接进行检测,无需对样品进一步处理.

扫描电子显微镜为荷兰 Philip 公司 XL - 30 FEG型扫描电镜,观测前需对样品喷碳处理.

2 结果与讨论

2.1 暴露实验结果评定

表 2 和表 3 分别为 400# 砂纸打磨的试样在各种实验条件下涂层生锈和起泡等级.从表中可以看出,随湿度的增加,样品的生锈和起泡程度增大.对涂装前 3 种不同的表面状态,磷化膜完整对整个涂层系统最为有利,样品生锈和起泡轻微,其次为未磷化的.磷化膜不完整的表面对涂层系统有不良影响,样品生锈和起泡严重.

磷化是金属在锰、铁、锌、镉等的磷酸盐溶液中,化学沉积一层不溶的磷酸盐覆盖膜的过程.

$$Me(H_2PO_4)_2 \rightarrow Me^{2+} + 2H_2PO_4^- \quad (1)$$

$$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \quad (2)$$

Table 2 Rusting results evaluated according to the ASTM D610 specification

coating	rust - grade								
	no phosphatized			perfect phosphatizing film			unperfect phosphatizing film		
time ,d	RH, %								
	50	70	100	50	70	100	50	70	100
polyurethane									
7	10	10	10	10	10	10	10	10	10
14	10	9	9	10	10	9	10	6	4
28	9	9	6	10	9	9	9	4	2
42	9	7	3	10	9	8	8	2	0
alkyd									
7	10	10	10	10	10	10	10	10	10
14	10	9	8	10	9	9	10	5	3
28	9	8	4	10	8	9	9	3	1
42	9	5	2	10	8	8	8	1	0

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

Table 3 Blistering results evaluated according to the ASTM D714 specification

coating	rust - grade								
	no phosphatized			perfect phosphatizing film			unperfect phosphatizing film		
time ,d	RH, %								
	50	70	100	50	70	100	50	70	100
polyurethane									
7	10	10	10	10	10	10	10	10	8F
14	10	8F	8F	10	8F	8F	10	8M	8M
28	8F	8M	8MD	10	8F	8M	8F	8MD	6MD
42	8F	8MD	6D	10	8M	6MD	8F	6MD	4D
Alkyd									
7	10	10	10	10	10	10	10	10	8F
14	10	8F	8M	10	8F	8F	10	8M	8M
28	8F	8MD	6MD	10	8M	8MD	8F	6MD	6D
42	8F	6D	4D	8F	8MD	6D	8F	6D	2D

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.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-} \quad (3)$$

Fe 与游离的 H^+ 作用,使界面处 pH 值升高:

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H^2 \uparrow \quad (4)$$

随着 pH 值升高,(1),(2),(3)式的离解平衡向右移动,PO_4^{3-} 的浓度升高. 当 PO_4^{3-} 与 Me^{2+} 的浓度达到其溶度积时,即在金属表面析出,形成磷化膜:

$$Me^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow Me_3(PO_4)_2 \downarrow \quad (5)$$

随着磷酸盐膜的逐步完整与致密,磷化速度逐渐降低,最终停止作用,完成磷化过程. 当磷化不完全时,试样表面情况类似于基体上可溶盐污染,因而能够加速涂层起泡和膜下金属腐蚀[2,3].

从表 2 和表 3 还可看出,对所用的两种涂层来说,聚氨酯样品比醇酸样品的起泡和生锈都要轻. 涂层起泡主要是由于水渗透引起的起泡,生锈是腐蚀反应的结果,而氧通过涂层的扩散往往是腐蚀反应的决定步骤[4]. 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[2].

图 1 为不同表面处理对生锈的影响. 可以看出,在实验所用砂纸级别中,磨料颗粒越细,打磨处理的样品生锈程度越轻,起泡程度也符合此规律. 表明较细砂纸打磨的样品表面与涂层的结合力较高. 打磨后的试样在扫描电镜下观察,200# 和 400# 砂纸打磨的虽然有较大的粗糙度,但是表面吸附了较多的碎屑等杂物,而 800# 和 1000# 打磨的试样表面则比较干净. 相对粗糙度来说,表面污染程度的影响可能更为重要.

值得注意的是抛光处理的试样涂层起泡和生锈都比较严重,表明抛光后基体和涂层的结合力不好,这可能是因为抛光膏中的有机物残留而造成的(抛光后的表面润湿性不好).

图 2 为磷化和未磷化的聚氨酯涂层的试样暴露 42 天后生锈等级. 可以看出,除了抛光处理的以外,磷化后腐蚀程度普遍降低,而且粗糙度的影响可以忽略. 抛光的试样磷化后腐蚀程度加剧,仍可能是因为表面有机物的污染而造成磷化不完全. 经用铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$)溶液浸湿的滤纸检测[5],其磷化膜确实存在许多缺陷,而仅仅延长磷化时间并不能使其有较大改善. 为此,除丙酮外,选用了其他溶剂对抛光后的样品清洗除油,结果如图 3 所示. 从图 3 可看出,以三氯乙烯清洗效果最好.

2.2 FTIR分析和 SEM/ EDAX分析

以 400# 砂纸打磨的试样为例,暴露条件 RH100 %. 图 4 为醇酸涂层未磷化试样暴露前和暴露 14 天后的 FTIR 谱,可以看出~3500 cm^{-1} 的 O - H 伸缩振动吸收峰明显加强了,说明水分子在涂层中进行了扩散和吸收. 羰基 C = O 的伸缩振动吸收频率由暴露前的~1740 cm^{-1} 移到了~1712 cm^{-1},表明水分子和羰基 C = O 形成了氢键,引起羰

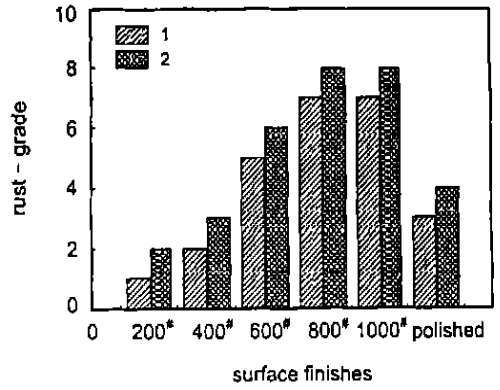


Fig. 1 Rust - grade of non - phosphated samples of various surface finishes after exposure for 42d under RH 100 %, (1) alkyd, (2) polyurethane. Evaluated according to ASTM D610 specification

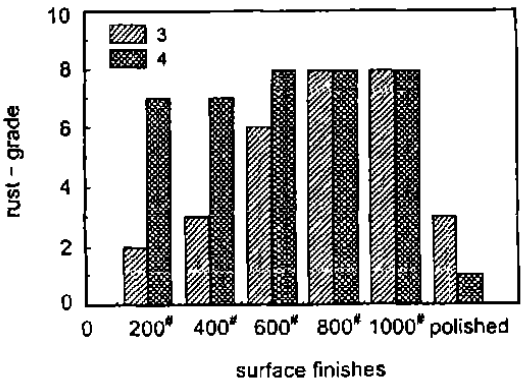


Fig. 2 Rust - grade of polyurethane - coated samples of various surface finishes after exposure for 42d under RH 100 %, (3) non - phosphated (4) phosphated. Evaluated according to ASTM D610 specification

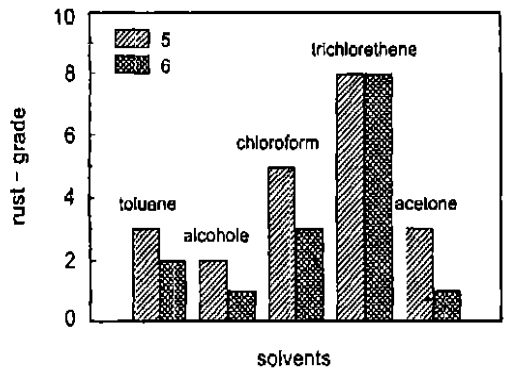


Fig. 3 Rust grade of polyurethane - coated samples polished and cleaned with various solvents. (5) non - phosphated, (6) phospated

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

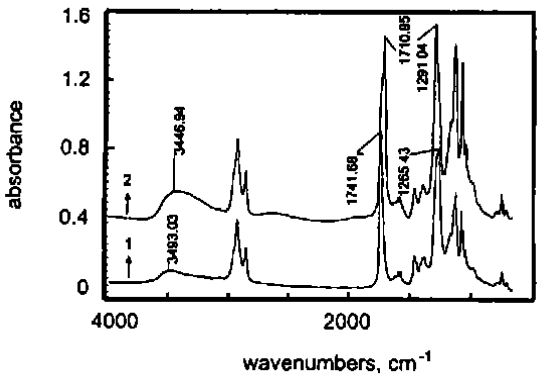


Fig. 4 FTIR spectra of alkyd coating on non - phosphated substrate, (1) before exposure, (2) after 14d exposure

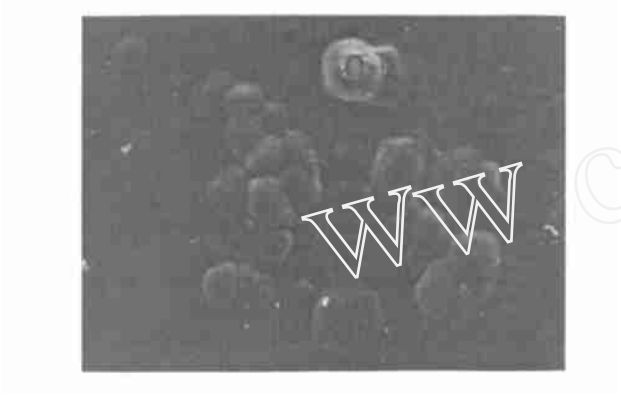


Fig. 5 SEM photo of alkyd coating on non - phosphated substrate after exposure of 14 d, 100 ×

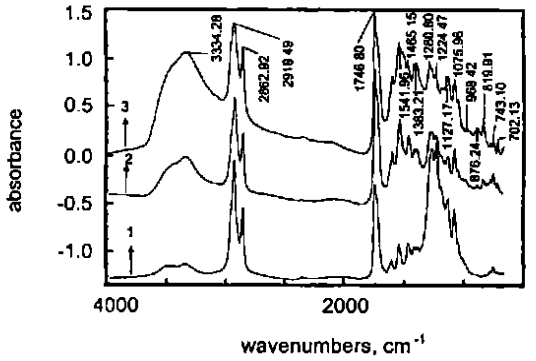


Fig. 6 FTIR spectra of polyurethane coating on partial - phosphated substrate, (1) before exposure, (2) after 28 d exposure (3) after 42 d exposure

基振动频率下降. 同时还可看出,～1265 cm^{-1}的芳香酯的 C - O 伸缩振动频率向高频移动到了～1291 cm^{-1}处,这也是由于水分子和酯羰基形成氢键,通过共轭将诱导效应传递到 C - O 而造成的. 扫描电镜观察此时涂层已有了明显的起泡(图 5),但尚未发生严重腐蚀.

由于水和羰基 C = O 形成氢键,而氢键的健能比正常化学键能小得多,所以很容易被水分子置换,水在涂层中的传输可能有相当部分是通过相互置换的链传递方式进行的. 这就可以解释为什么水在涂层中的传输速度比其他腐蚀介质如氧等要快得多.

图 6 为聚氨酯涂层磷化不完全试样暴露前、暴露 28 天和暴露 42 天的 FTIR 谱,～3500 cm^{-1}的 O - H 吸收带随暴露时间增加而增强,这可能是水分子、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. 羰基吸收已经恢复到正常值～1740 cm^{-1},暴露 28 天比未暴露的和暴露 42 天的强度都要略强,表明涂层先生成了较多的羰基 C = O,随着腐蚀进一步加剧,羰基又发生了断裂. 1541 cm^{-1}～1127 cm^{-1}为一组宽吸收峰,并且随暴露时间增加越来越不易区分,可能是涂层水解各产物以及腐蚀产物碳酸盐吸收峰的重叠形成. ～1280 cm^{-1}的芳香酯的 C - O 伸缩振动明显减弱,说明酯键已经发生了断裂. 在～819 cm^{-1}和 876 cm^{-1}处出现的新的小峰,为碳酸根的平面变角振动频率,其强度随暴露时间增加而增强,说明腐蚀产物确为碳酸盐.

图 7 为聚氨酯涂层磷化不完全试样暴露 42 天后的 SEM 照片. 可以看出,此时涂层已经开始全面起泡,涂层下的腐蚀也开始发生,亮点处即为腐蚀区域. 为了分析腐蚀反应可能机理,我们对开裂的涂层和裸露的亮点进行的 EDAX 分析表明,主要是腐蚀产物铁的氧化物,P 和 Zn(即磷化膜)粘附在涂层上而不是裸露的腐蚀产物上. 这与 Iezzi and Leiderheiser[6]的实验结果一致.

由上述实验分析可以推测涂层下金属腐蚀和涂层失效的机理:首先,水和氧通过涂层向基体渗透,由于水和涂层中的羰基 C = O 能形成氢键,能以相互置换的链传递方式传输,所以传输速度比氧快得多;水到达基体金属后使涂层和基体的结合力下降,

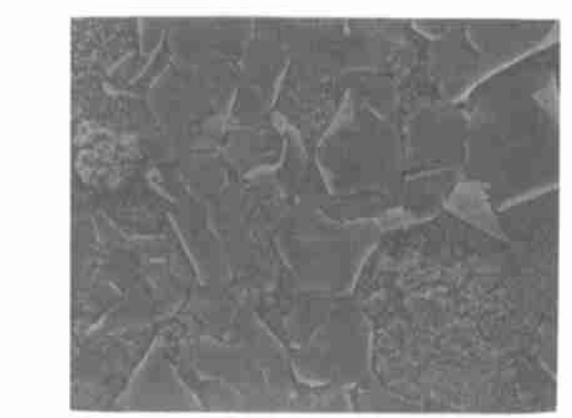


Fig. 7 SEM photo of polyurethane coating after exposure of 42 d, 500 ×

(下转第 230 页)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

于氨基苯甲酸的 N 原子与 O(9)原子的净电荷与缓蚀效率有关,可以推测这类化合物主要通过 O(9)和 N 原子与 Fe 电极界面作用,从而有缓蚀效果.

对于邻氨基苯甲酸,由于 O(9) (C = O)和 N 原子的负净电荷值最大,且这两个原子间相距较近,它们与电极上的 Fe 原子很可能形成螯合物,故缓蚀效率比其它两化合物的要强.

3.2.2 吡啶甲酸化合物 根据前线轨道理论,当吡啶甲酸分子的 E_{HOMO} 越高,越接近金属 Fe 的 E_{LUMO},电子越易从吡啶甲酸分子迁移到金属 Fe 上,从而相互作用越强,缓蚀效率越好. 从表 4 可见,随 α, β, γ-吡啶甲酸的 E_{HOMO} 依次升高,它们的缓蚀效率也增大. 经拟合,相关性很好:

$$\eta = -0.0258 + 0.0430\, E_{HOMO}, \quad \text{相关系数 } r = 0.992 \qquad (2)$$

另外,将表 4 中 O(8) (C = O)净电荷与缓蚀效率拟合,可得:

$$\eta = -0.5065 - 0.0317\, Q_{O(8)}, \quad \text{相关系数 } r = 0.916 \qquad (3)$$

说明 O(8)原子的净电荷与缓蚀效率也有一定的相关性. 推测羧基上的 O(C = O)原子可能起一定的缓蚀作用.

4 结论

1 氨基苯甲酸分子可能是通过 O(9)和 N 原子与金属 Fe 界面形成螯合物,从而起缓蚀作用.

2 吡啶甲酸化合物可能通过前线轨道相互作用传递电子,从而起缓蚀作用. 这是由于两类化合物的分子的结构不同所致.

参考文献:

[1]唐子龙,宋诗哲. 有机缓蚀剂的量子化学研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,1995,15(3):229.

[2]颜肖慈,赵红,罗明道. 金属缓蚀机理的量子化学研究现状与展望[J]. 自然杂志,1998,20(3):134.

[3] Yan Xiaoci, Xia Whnbing, Luo Mingdao, et al., A Quantum Chemistry of Inhibition Properties of Imidazole and Its Derivatives on Iron Surface Corrosion[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2001, 17(3): 305.

[4] Frisch M J, Trucks G W, Pople J A, et al. Gaussian 94[CP/DK]. Revision E.1, Pittsburgh, Gaussian, Inc, PA, 1995.

[5] Pople J A, Beveridge D L. Approximate Molecular Orbital Theory[M]. New York, McGraw-Hill, 1970, 111.

(上接第 211 页)

引起涂层起泡,这样进一步加速了水和氧的渗透;随着氧的到达,基体金属开始腐蚀,引起涂层剥离. 当基体金属上有磷化层时,水和氧通过磷化层的缺陷到达金属表面引起腐蚀;由于腐蚀发生在磷化层和金属之间,所以磷化膜和涂层一起从金属表面剥落.

3 结论

1 基体金属表面粗糙度越小,涂层起泡和金属生锈越轻微,但是当打磨砂纸级别到达 800# 以上时,起泡和生锈程度已经没有太大差别. 而抛光表面与除油所用溶剂关系极大.

2 当形成完整的磷化膜时,能使涂层系统的性能大为改善,涂层起泡和基体生锈都很轻微,而此时粗糙度的影响已经可以忽略. 磷化不完全时,能加速涂层起泡和基体的腐蚀,与基体金属上可溶盐污染情况相类似. 腐蚀发生在磷化膜和金属之间,磷化膜和涂层粘附在一起从基体上剥落.

参考文献:

[1]B R Hinton, P Charlton. The influence of substrate surface finish and contamination on the cathodic delamination of an epoxy-polyamide coating from steel[J]. Corrosion Australasia, 1989, 14 (2): 18.

[2]徐永祥,严川伟,高延敏,等. 聚氨酯涂层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[J]. 中国腐蚀与防护学报,已接收.

[3]徐永祥,严川伟,高延敏,等. 可溶盐污染对膜下 A3 钢腐蚀和涂层失效的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2003,15(3): 137.

[4] M Morcillo. Soluble salts: Their effects on premature degradation of anticorrosion paints[J]. Prog. Org. Coat. 1999, 36: 137.

[5] S Maeda. Steel surface chemistry affecting the performance of the organic coatings[J]. Prog. Org. Coat., 1983, 11: 1.

[6] R A Iezzi, H Leiderheiser, J R. Surface characteristics of cold-rolled steel as they affect paint performance[J]. Corrosion-NACE, 1981, 37(1): 28.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net