

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

胡明涛¹, 鞠鹏飞², 左禹¹, 唐聿明¹, 赵旭辉¹, 元丽丽³

(1.北京化工大学, 北京 100029; 2.上海航天设备制造总厂, 上海 200245;

3.上海航天技术基础所, 上海 201109)

摘要: **目的** 研究 5A06 型铝基材所使用的锌黄环氧底漆/丙烯酸聚氨酯面漆涂层体系的失效过程。**方法** 设计“紫外/冷凝 3 d+中性盐雾 3 d+低温暴露 1 d”为一个周期的实验室循环加速试验, 采用交流阻抗谱法, 结合光泽度、色差值、红外光谱等数据, 研究涂层体系性能。**结果** 循环加速试验进行到 16 周, 该过程中面漆的失光率、色差值上升, 达到轻微失光等级和轻微变色等级。面漆的表面形貌及涂层的低频阻抗发生明显变化, 第 12 周时在光学显微镜下明显可见微小鼓泡, 涂层 0.1 Hz 阻抗保持在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上, 但此后鼓泡数量增加, 部分鼓泡破损, 颜填料流出; 第 14 周时, 0.1 Hz 阻抗下降到 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 此后鼓泡数量进一步增加, 部分鼓泡处面漆脱落; 第 16 周时, 0.1 Hz 阻抗下降到约为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。**结论** 丙烯酸聚氨酯面漆树脂基体特征官能团、聚合物链发生断裂, 面漆的完整性遭到破坏, 这可能与紫外线照射相关。这将加速涂层中腐蚀性介质(如水、氧和侵蚀性氯离子)渗透, 促进涂层的失效。

关键词: 丙烯酸聚氨酯; 锌黄环氧; 失光率; 色差值; 交流阻抗; 失效

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0057-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.009

Failure Process of Zinc Yellow Epoxy/ Acrylic Polyurethane Composite Coating for Aluminum Alloy under Simulated Marine Environment

HU Ming-tao¹, JU Peng-fei², ZUO Yu¹, TANG Yu-ming¹, ZHAO Xu-hui¹, QI Li-li³

(1.Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2.Shanghai Aerospace Equipments Manufacture, Shanghai 200245, China; 3.Shanghai Precision Metrology and Testing Research Institute, Shanghai 201109, China)

ABSTRACT: The work aims to study the failure process of a composite coating system composed of zinc yellow epoxy primer and acrylic polyurethane topcoat used in 5A06 aluminum substrate. The laboratory cyclic accelerated test with a cycle of “UV/condensation for 3 days, neutral salt spray for 3 days and low temperature exposure for 1 day” was designed. The performance of the composite coating was studied by adopting AC impedance spectroscopy and measuring gloss, color difference and

收稿日期: 2017-11-27; 修订日期: 2018-03-14

Received: 2017-11-27; Revised: 2018-03-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51401127, 51771122); 上海市青年科技启明星计划(16QB1401100, 15QB1401500)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51401127, 51771122) and Shanghai Rising-star Program(16QB1401100, 15QB1401500)

作者简介: 胡明涛(1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机涂层失效机制。

Biography: HU Ming-tao(1992—), Male, Master, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 赵旭辉(1972—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。

Corresponding author: ZHAO Xu-hui(1972—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: corrosion and protection.

IR. At 16 cycles of the cyclic accelerated test, the gloss loss and color difference of the topcoat increased to the level of slight loss of gloss and slight discoloration. The surface morphology of the topcoat and the impedance module changed obviously. At 12 cycles, small blister was observed obviously in the optical microscope, but the impedance module at 0.01 Hz of the coating remained above $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. From 12th cycles, the number of blisters increased and some of broken blisters caused the out flowing of pigment. At 14 cycles, the impedance module at 0.01 Hz lowered to $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The blisters continuously increased and part of them peeled off. At 16 cycles, the impedance at 0.01 Hz lowered to $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The breakage of characteristic functional groups and polymer chains of the resin matrix of acrylic polyurethane topcoat, and incompleteness of the coating may be caused by UV irradiation and accelerate the permeation of the corrosive medium such as water, oxygen and corrosive chloride, thus resulting in coating failure.

KEY WORDS: acrylic polyurethane topcoat; zinc yellow epoxy primer; gloss loss rate; color variation; EIS; failure

丙烯酸聚氨酯涂层由于兼有聚氨酯优异的防腐蚀性能和丙烯酸树脂的耐候性而被广泛使用^[1-3], 其搭配具有钝化、缓蚀和屏蔽作用的环氧锌黄底漆, 可以对在恶劣气候条件下使用的轻金属材料(如铝合金等)提供较好的防护。但涂层对基材的防护是有限度的, 它在恶劣环境下服役时, 失效过程不可避免, 因此研究其失效机理, 判断涂层劣化程度及防护能力, 预测涂层服役寿命显得尤为重要。

一般来说, 自然气候曝晒实验可以较为真实地反映涂层的失效情况。杨丽霞等^[4]研究了丙烯酸聚氨酯涂层在拉萨、武汉两种不同大气环境下的失效过程, 指出在拉萨的强太阳辐射环境下, 丙烯酸聚氨酯涂层更快地发生降解, 对腐蚀介质屏蔽性能的降低导致基体金属更快发生腐蚀。卢琳等^[5]研究了光老化对丙烯酸聚氨酯/钢板界面附着力的影响, 指出在紫外辐射较强的拉萨地区, 涂层湿附着力下降更快。Merlatti 等^[6]研究了双组分聚氨酯涂料在法国 Pipady、Bandol 和美国 Kure Beach 的自然老化试验, 探讨了光降解同漆膜光泽度、硬度等的关系。但是上述方法对于涂层失效过程的评价与研究存在实验周期过长的问題, 因此室内加速老化实验被广泛采用。如耿舒等^[7]通过实验室紫外加速老化实验, 模拟丙烯酸聚氨酯涂层在我国西部高原地区强烈太阳辐射环境下的失效行为, 指出涂层对紫外线的吸收是导致面漆老化降解的主要原因。李倩倩等^[8]针对丙烯酸聚氨酯涂层设计了紫外光老化、湿热老化和盐雾试验, 并在海南万宁近海地区进行现场投样试验, 探讨了实验室循环加速试验跟自然环境老化试验的相关性。

本工作针对 5A06 型铝合金所使用的锌黄环氧底漆/丙烯酸聚氨酯面漆涂层体系, 设计了紫外/冷凝-中性盐雾-低温暴露的实验室循环加速老化试验, 模拟我国海南高温、高湿、强太阳辐射和高盐分的海洋大气环境, 主要采用交流阻抗技术, 结合面漆的失光率、色差值检测、FTIR 测试、微观形貌分析、附着力测试等手段, 研究了涂层体系的失效过程。

1 实验

1.1 涂层制备

试样基材为 100 mm×50 mm×3 mm 的 5A06 型铝合金, 其表面经喷砂 ($\text{Sa}2^{1/2}$) 及除油处理后, 喷涂佳尔科 H06-2 锌黄环氧底漆和佳尔科 S04-60 军车绿丙烯酸聚氨酯半光磁漆, 涂层总厚度为 $(40 \pm 7) \mu\text{m}$, 底漆厚度为 $(18 \pm 3) \mu\text{m}$, 面漆厚度为 $(22 \pm 3) \mu\text{m}$ 。

1.2 加速试验方法

根据 ISO 20340—2003 《色漆和清漆——海上平台及相关结构防护涂料体系的性能要求》中的测试方法, 参考表 1 的加速试验进行测试。

表 1 循环加速实验
Tab.1 Cyclic Accelerated Test

Time	Items of test	Condition
Day 1— Day 3	UV/condensation	4 h UV (60 °C, 0.68 W/m ²)/4 h condensation (50 °C)
Day 4— Day 6	Neutral salt spray	5%NaCl solution Spray quantity: 1~2 mL/(h·80 cm ²)
Day 7	Exposure to low temperature	(-20±2) °C

上述实验所用仪器包括 B-UV-II 型紫外光耐候试验箱(上海一恒科学仪器有限公司)、LYW-025 型盐雾腐蚀试验箱(上海一恒科学仪器有限公司)和海信 BCD-203FH 型冰箱。

1.3 检测方法

1) 交流阻抗。采用普林斯顿公司生产的 2273 电化学测试系统, 测试频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz, 交流正弦波信号振幅为 20 mV。测试采用三电极体系, 以

铂电极为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，试样为工作电极，测试的工作面积为 10 cm^2 ，电解质溶液为 5%NaCl 溶液。

2) 光泽度和色差值。采用深圳市三恩驰 (3nh) 科技有限公司生产的 NR200 型高品质便携式电脑色差仪、HG268 型三角度 (20° 、 60° 、 85°) 光泽度仪进行测试。

3) FTIR。采用德国布鲁克 TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪检测涂层面漆老化不同程度后的基团变化。

4) 光学显微照片。采用艾尼提 (Anyty) 3R-MSV500 型便携式视频数码显微镜观察，放大倍数有 60 倍、200 倍两个档位。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸聚氨酯面漆的老化行为

2.1.1 涂层微观形貌分析

图 1 为涂层体系在加速试验过程中表面形貌变化的光学显微照片，可以看出，加速试验前漆膜颜色鲜明，有一定光泽，之后一直到第 8 周，平整度、光泽、色泽有一定程度下降；12 周后，漆膜上观察到一处鼓泡；14 周后，漆膜上出现多处鼓泡，部分鼓泡处可以观察到暗黄、红色物质渗出，可能是铬黄、铁红等颜料的流出；16 周后，观察到一处鼓泡面漆脱落，黄色底漆露出。

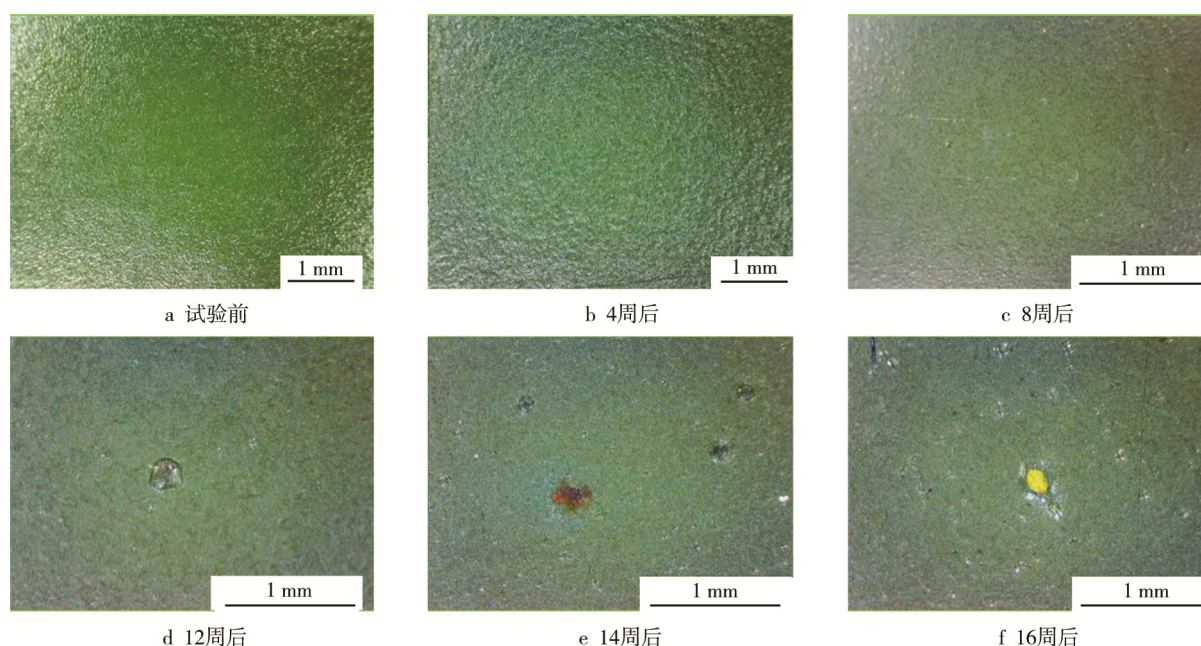


图 1 面漆在不同试验周期下的光学显微照片

Fig.1 Optical micrograph of topcoat after different test periods: (a)Before the test; (b) 4weeks later; (c)8 weeks later; (d) 12 weeks later; (e)14 weeks later; (f)16 weeks later

2.1.2 失光率与色差值分析

图 2 是不同试验周期下军车绿丙烯酸聚氨酯面漆的失光率及色差值变化趋势。由失光率变化曲线可以看出，随着试验周期的延长，失光率呈现逐渐上升的趋势，失光率在第 15 周 (105 d) 后达到 18.9%，按照 GB/T 1766—2008 中关于漆膜失光等级的评定方法，属于轻微失光 (2 级)。需要指出的是，实验一周后的失光率为 -5.8%，这可能是因为 3 d 的紫外线照射尚不足以使漆膜发生明显的失光，而且光泽度的测定是在每个周期低温暴露试验结束之后，此时面漆漆膜为湿膜，而水分的存在使得漆膜光泽度有所上升，因此得到负值的失光率。

由图 2 中色差值变化曲线可以看出，色差值始终在缓慢上升，在第 7 周 (42 d) 后达到 2.6，在第 15

周 (105 d) 后达到 5.3。按照 GB/T 1766 中关于漆膜变色等级的评定方法，属于轻微变色 (2 级)。

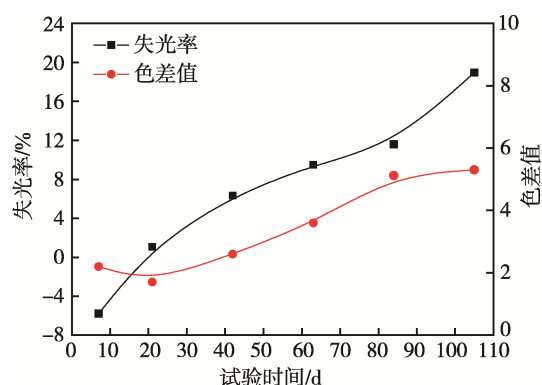


图 2 不同试验时间后涂层试样表面的失光率及色差值
Fig.2 Gloss loss and value of color variation of the coated samples after different test periods

2.1.3 FTIR 分析

图 3 是涂层试样经过不同周期试验后表面漆膜的红外谱图。从图 3a 可以看出, 2858、2930 cm^{-1} 处对应 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 在前期有一定减少; 3423 cm^{-1} 处为缔合氢键的 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰部分重叠而增宽的多重吸收峰。由于聚氨酯丙烯酸树脂内存在大量分子键、分子内氢键, 且氢键的长短、强弱也不尽相同, 因此其伸缩振动峰出现在较宽的频率范围内, 此处的解析存在一定困难和不准确性。从图 3b 可以看出, 1734、1688、1633 cm^{-1} 处对应为酯基 $-\text{NHCOO}-$ 中羰基 $-\text{C}=\text{O}$ 的吸收振动峰, 且峰强逐渐减弱; 1524、1452、1384 cm^{-1} 处分别对应 $\text{O}-\text{CH}$ 、亚甲基、甲基的特征峰, 峰强也逐渐减弱; 在 1200~1076 cm^{-1} 范围内, 峰强减弱、峰面积减小比较明显。

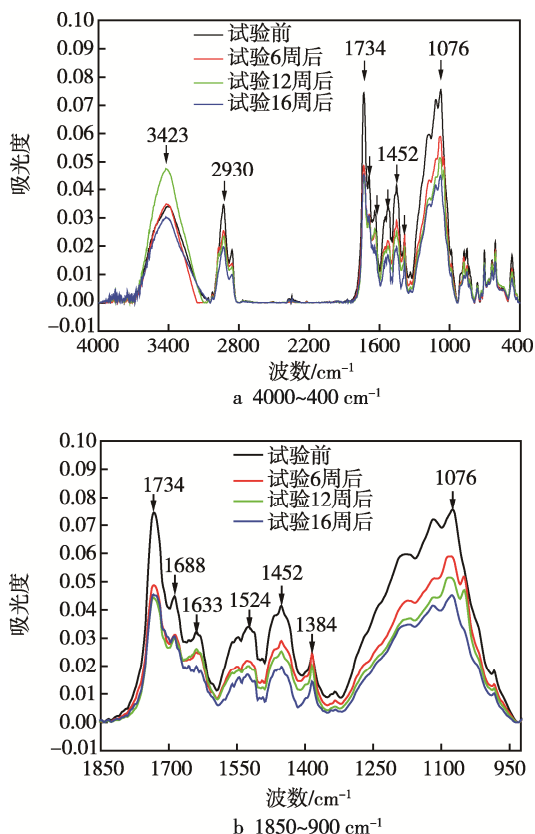


图 3 涂层试样经不同周期试验后表面漆膜的 FTIR 谱图
Fig.3 FTIR spectrogram of topcoat on coated samples after different test periods

综上所述, 涂层体系在经过不同周期试验后, 试验表面漆膜特征官能团、聚合物链逐渐发生断裂, 导致涂层生成孔隙并扩大, 表面漆膜的完整性遭到破坏。这可能与丙烯酸聚氨酯面漆在紫外线照射等作用下的老化降解有关。对于丙烯酸聚氨酯在紫外线照射下的老化降解机理, 前人已经做了较多的研究工作^[7,9-11], 一般认为其降解有两种方式, 其反应机理和最终产物

见图 4。而酯基的降解也对应了图 3b 红外光谱中 1734、1688、1633 cm^{-1} 处羰基 $-\text{C}=\text{O}$ 的吸收振动峰的减弱。

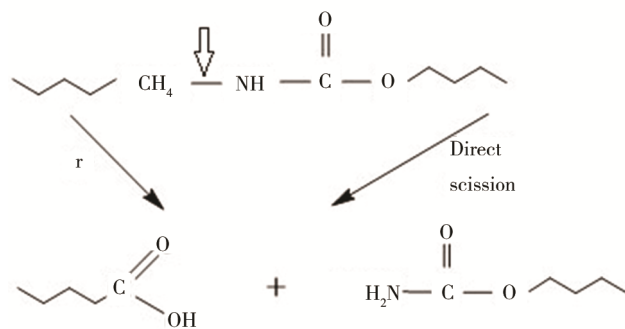


图 4 丙烯酸聚氨酯紫外光降解机理
Fig.4 Degradation mechanism of UV-light for acrylic polyurethane

2.2 交流阻抗数据分析

2.2.1 交流阻抗数据整体分析

用 EIS 法研究涂层在多环境因素下的腐蚀与失效已经取得了许多有意义的成果^[12-14]。本文通过研究涂层体系在多因素循环加速老化试验下的电化学阻抗谱的变化, 探讨了涂层体系劣化过程中的电化学特征。图 5 是不同周期试验后涂层体系的 Nyquist 图、Bode 图, 可以看出: 加速试验前 13 周, Nyquist 图均表现为单一容抗弧的一部分, 说明涂层体系的屏蔽性能很好; 从第 14 周开始, Nyquist 图出现第二段容抗弧, 且第一段容抗弧半径减小很多, 第二段容抗弧半径较大, 说明涂层体系的屏蔽性能下降, 推测已有腐蚀介质渗透到底漆/铝合金基材界面, 并发生腐蚀反应; 15 周、16 周后, 两段容抗弧的半径均不断减小, 推测腐蚀反应在加剧。从 Bode 图 (图 5c) 中亦可以看出, 前 13 周, 涂层体系在 0.01 Hz 下的阻抗模值 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 始终保持在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上, 第 16 周后, $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 下降到约为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

2.2.2 等效电路拟合分析

针对不同周期试验后的涂层试样, 参考文献 [15-16], 选取如图 6 所示的几种等效电路图进行模拟, 得到相应的拟合参数并进行分析。其中 R_s 代表溶液电阻, R_c 代表涂层电阻, C_c 代表涂层电容, R_t 代表金属基体表面的腐蚀反应电阻, C_{dl} 代表金属/溶液界面的双电层电容。为了消除非理想电容的影响, 涂层电容和界面腐蚀反应的双电层电容均使用常相位角原件 CPE 代替。

图 6a 为前 13 周期选取的等效电路图, 结合面漆的光学显微照片可知, 虽然在第 12 周时面漆出现一

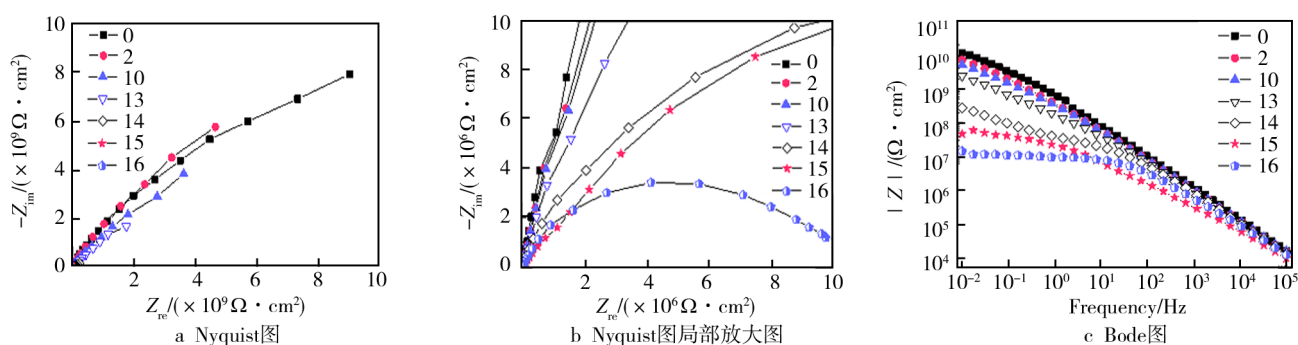


图 5 不同试验周期下涂层体系 Nyquist 图与 Bode 图

Fig.5 Nyquist and Bode graph of coating system after different test periods: (a) Nyquist graph; (b) partial enlarged Nyquist graph; (c) Bode graph

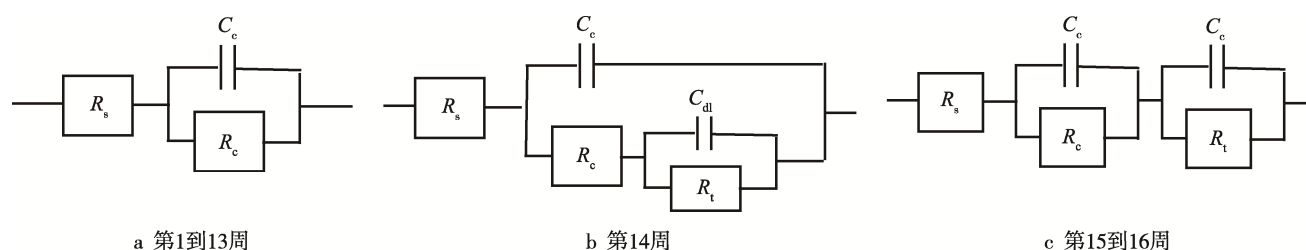


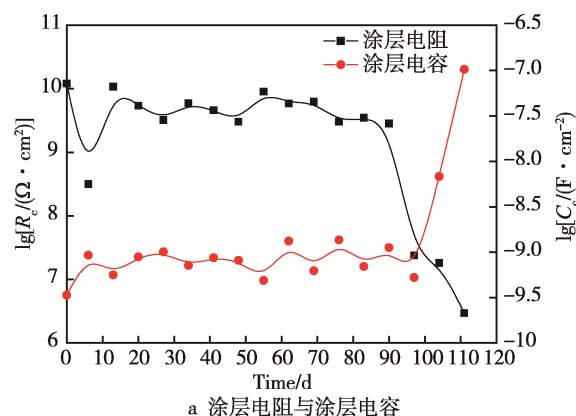
图 6 不同周期试验后涂层试样的等效电路示意图

Fig.6 Equivalent circuit diagram of coated samples after different test periods: (a) 1st to 13th weeks; (b) 14th weeks; (c) 15th to 16th weeks;

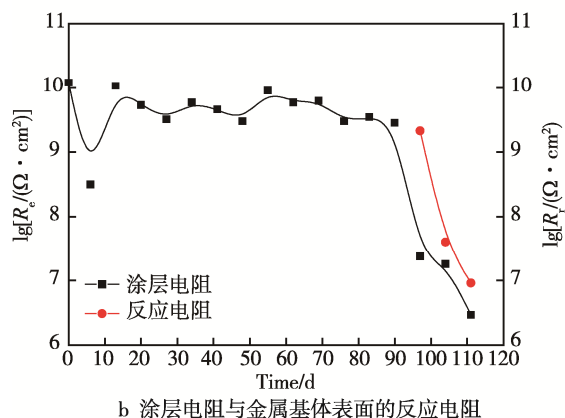
处鼓泡,但此时腐蚀介质应该仍未穿过底漆,涂层仍表现为一个电阻很大、电容很小的隔绝层,对基材起到了很好的保护作用。图 6b 为第 14 周选取的等效电路图,此时涂层体系已经出现多处鼓泡,推测铝合金基材上发生了局部腐蚀。第 15、16 周选取了图 6c 等效电路,结合面漆的光学显微照片,推断此时涂层体系的鼓泡数量较多,且有部分发生破裂,甚至有少数鼓泡处的面漆脱落,水分、氧和侵蚀性的氯离子等很容易经过这些孔隙到达金属基体,推测铝合金的腐蚀由局部向全面发展。

图 7a 展示了涂层电阻、涂层电容的变化趋势。涂层电阻、涂层电容与水分对涂层的渗透程度密切相关^[17]。涂层电阻随着水分向涂层不断渗透而降低,涂层电容则增加。可以看出在前 13 周,涂层电阻、电容均没有明显的变化。从第 14 周开始,涂层鼓泡数量增加,部分鼓泡破损并有颜填料露出,而第 15、16 周后这一过程仍在加剧,甚至有鼓泡处的面漆脱落,水分渗透更充分,因此涂层电容快速上升,电阻迅速下降。

图 7b 展示了涂层电阻与基体金属腐蚀反应极化电阻的变化趋势,可见基体金属腐蚀反应开始后,反应电阻同涂层电阻一样快速下降,这也说明了随着孔隙结构的增多,腐蚀介质渗入底漆/金属界面更容易,腐蚀反应的阻力变小,腐蚀加剧。



a 涂层电阻与涂层电容



b 涂层电阻与金属基体表面的反应电阻

图 7 涂层体系的涂层电容与涂层电阻及金属基体表面反应电阻的变化趋势

Fig.7 Variation trend of coating capacitance and coating resistance in coating system (a) and reaction resistance on metal substrate surface (b)

3 结论

1) 铝合金基体所使用的环氧锌黄底漆/丙烯酸聚氨酯面漆涂层体系,在紫外/冷凝-中性盐雾-低温暴露的实验室循环加速试验下,丙烯酸聚氨酯面漆受紫外线照射等作用发生老化反应,树脂基体发生降解、流失,颜填料露出,有孔隙结构生成并扩大成鼓泡,面漆平整度下降,失光率、色差值上升。

2) 水、氯化钠、氧气等侵蚀性介质通过面漆的孔隙结构、鼓泡渗透到底漆、基材,涂层的屏蔽性能大幅度下降,低频阻抗在后期快速下降,结合拟合电路图,推测铝合金基体发生了局部腐蚀。

参考文献:

- [1] HU Jian-wen, GAO Jin, LI Xiao-gang, et al. An Investigation of UV Photo-degradation on Acrylic Polyurethane Varnish Coatings[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 29(5): 371-375.
- [2] 罗振华, 蔡键平, 张晓云, 等. 耐候性有机涂层加速老化试验研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(3): 31-35.
LUO Zhen-hua, CAI Jian-ping, ZHANG Xiao-yun, et al. Progress in Study of Accelerated Test for Anti-weathering Organic Coatings[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2003, 32(3): 31-35.
- [3] 林宏升, 罗敏, 陈宇豪, 等. 高耐候丙烯酸聚氨酯涂层的防腐性能[J]. 材料保护, 2015, 48(9): 47-49.
LIN Hong-sheng, LUO Min, CHEN Yu-hao, et al. Anti-corrosion Performance of Highly Weather Resistant Acrylic Polyurethane Coating[J]. Materials Protection, 2015, 48(9): 47-49.
- [4] 杨丽霞, 李晓刚, 张三平. 丙烯酸聚氨酯涂层在我国典型大气环境下的老化历程[J]. 环境技术, 2006, 24(6): 19-22.
YANG Li-xia, LI Xiao-gang, ZHANG San-ping. Aging Course of Acrylic Polyurethane Coating Exposed in Representative Atmosphere of Our Country[J]. Environmental Technology, 2006, 24(6): 19-22.
- [5] 卢琳, 胡建文, 李晓刚, 等. 光老化对丙烯酸聚氨酯/钢板界面附着力的影响[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 94-99.
LU Lin, HU Jian-wen, LI Xiao-gang, et al. Effect of Photo Degradation on the Adhesion at Acrylic Polyurethane Varnish/Steel Interface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 94-99.
- [6] MERLATTI C, PERRIN F X, ARAGON E, et al. Natural and Artificial Weathering Characteristics of Stabilized Acrylic-urethane Paints[J]. Polymer Degradation & Stability, 2008, 93(5): 896-903.
- [7] 耿舒, 高瑾, 李晓刚, 等. 丙烯酸聚氨酯涂层的紫外老化行为[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(6): 752-757.
GENG Shu, GAO Jin, LI Xiao-gang, et al. Aging Behaviors of Acrylic Polyurethane Coatings During UV Irradiation[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31(6): 752-757.
- [8] 李倩倩, 李晖, 郑会保, 等. 丙烯酸聚氨酯涂层万宁近海地区自然老化历程与机理[J]. 涂料工业, 2016, 46(3): 12-18.
LI Qian-qian, LI Hui, ZHENG Hui-bao, et al. Natural Aging Process and Mechanism of Acrylic Polyurethane Coating in Wanning Coastal Area[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(3): 12-18.
- [9] 王玲, 高瑾, 李晓刚, 等. 光辐射对丙烯酸聚氨酯涂层防腐保护性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(2): 152-155.
WANG Ling, GAO Jin, LI Xiao-gang, et al. Effect of Photo-radiation on Anti-corrosion and Protection Performance of Acrylic Polyurethane Coating[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(2): 152-155.
- [10] IRIGOYEN M, ARAGON E, PERRIN F X, et al. Effect of UV Aging on Electrochemical Behavior of an Anticorrosion Paint[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(3): 259-264.
- [11] PERRIN F X, IRIGOYEN M, ARAGON E, et al. Artificial Aging of Acrylurethane and Alkyd Paints: A Micro-ATR Spectroscopic Study[J]. Polymer Degradation & Stability, 2000, 70(3): 469-475.
- [12] ZOU F, THIERRY D. Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy for Studying the Degradation of Organic Coatings[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(20-22): 3293-3301.
- [13] KURZWEIL P, FISCHLE H J. A New Monitoring Method for Electrochemical Aggregates by Impedance Spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1-2): 331-340.
- [14] 郑天亮, 张华, 王轩, 等. 用 EIS 法研究丙烯酸聚氨酯涂层的光老化性能[J]. 航空学报, 2007, 28(3): 714-718.
ZHENG Tian-liang, ZHANG Hua, WANG Xuan, et al. Research on the Photo-aging of Acrylic Polyurethane Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2007, 28(3): 714-718.
- [15] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [16] 张鉴清. 富锌涂层的电化学阻抗谱特性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(3): 175-180.
ZHANG Jian-qing. On EIS Displays of Zinc Rich Coatings[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1996, 16(3): 175-180.
- [17] 张金涛. 有机涂层中水传输与涂层金属失效机制的电化学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
ZHANG Jin-tao. Electrochemical Investigation on Water Transport Behavior of Organic Coatings and Degradation Mechanism of Coated-metals[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.