

结合 WBE 与 EIS 技术研究环氧涂层下碳钢与铜合金在海水中的电偶腐蚀

李钊¹, 王玲², 刘杰¹, 牟献良², 陆忠海¹

(1.烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005;

2.西南技术工程研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039)

摘要:目的 研究环氧涂层下碳钢与铜合金在海水中的电偶腐蚀行为及涂层整体和局部区域的劣化过程。

方法 使用丝束电极(WBE)技术和电化学阻抗谱(EIS)技术研究丝束电极表面的电流密度分布和涂层阻抗谱演化,同时对比分析碳钢区域与铜合金区域涂层的阻抗谱特征。**结果** 阳极电流峰首先出现在碳钢局部区域,而电流密度较大的阴极电流峰主要集中出现在铜合金区域的边缘。当浸泡至122 h时,铜合金区域的涂层阻抗明显低于碳钢区域的涂层阻抗,且EIS响应出现了Warburg扩散阻抗特征。在浸泡456 h后,单根钢电极发生由阴极向阳极的极性转换。**结论** 涂层下碳钢与铜合金在海水发生电偶腐蚀时,铜合金作为阴极被保护,但铜合金区域的涂层在阴极剥离的作用下加速劣化。在涂层劣化过程中,碳钢区域的涂层缺陷处成为腐蚀反应的阳极区,而主要的阴极区位于铜合金的边缘区域,这与溶解氧的“竞争效应”有关。由于涂层发生阴极剥离现象使得基底金属被腐蚀,从而导致涂层下单根钢电极的电流发生由阴极向阳极的极性转换。

关键词: 丝束电极; 电化学阻抗谱; 环氧涂层; 海水; 碳钢; 铜合金; 电偶腐蚀

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0299-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.036

Studies of Galvanic Corrosion of Carbon Steel/Copper Alloy Couple under Epoxy Coating Exposed to Seawater Using WBE and EIS Techniques

LI Zhao¹, WANG Ling², LIU Jie¹, MU Xian-liang², LU Zhong-hai¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2.Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense, Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to study the galvanic corrosion behaviors of carbon steel/copper alloy couple under epoxy coating and the degradation process of the whole and local area of the coating exposed to seawater. The current density distributions of

收稿日期: 2018-09-20; 修订日期: 2018-11-14

Received: 2018-09-20; Revised: 2018-11-14

基金项目: 装备预研船舶重工联合基金项目(6141B04080206); 山东省自然科学基金项目(ZR2016BQ15); 国防技术基础项目(JSHS2015209C003 & JSHS2015209B001)

Fund: Supported by the Equipment Development Department of Central Military Commission and China Shipbuilding Industry Corporation unite foundation(6141B04080206); Shandong Province Natural Science Foundation(ZR2016BQ15); National Defense Technology Foundation of China(JSHS2015209C003 & JSHS2015209B001)

作者简介: 李钊(1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: LI Zhao(1995—), Male, Master, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 刘杰(1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。邮箱: liujie6573@163.com

Corresponding author: LIU Jie(1983—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: marine corrosion and protection. E-mail: liujie6573@163.com

the WBE and the EIS evolution of the coating on WBE surface were studied by WBE and EIS techniques. Meanwhile, the EIS characteristics of the coating on carbon steel and copper alloy surface were also compared and analyzed. It showed that the anodic current peak first appeared at the local area of carbon steel, while the cathodic current peaks with larger current densities appeared at the edge of the copper alloy area. After 122 h of immersion, the impedance value of the coating on copper alloy surface was obviously lower than that of the coating on carbon steel surface, and the Warburg impedance behavior could be observed in the EIS of the coating on copper alloy surface. The current of the single steel electrode changed from cathodic to anodic when the WBE was immersed for 456 h. In conclusion, when the carbon steel and copper alloy under epoxy coating were electrically coupled in seawater, the copper alloy was protected by carbon steel from corrosion but the degradation processes of the coating on copper alloy surface was accelerated by cathodic delamination. During the degradation processes of the epoxy coating, the local defect area of the coating on carbon steel surface became the anodic area and the main cathodic area was concentrated at the edge of copper alloy area, which was related to the “competition effect” for dissolved oxygen. The reason of the polarity reversals from cathodic to anodic of the single carbon steel electrode may be that the metal was corroded because of cathodic delamination.

KEY WORDS: wire beam electrode; electrochemical impedance spectroscopy; epoxy coating; seawater; carbon steel; copper alloy; galvanic corrosion

当腐蚀电位不等的异种金属材料在海水中搭接使用时,容易形成闭合回路,而引发电偶腐蚀,从而导致电位较低的金属加速腐蚀,电位较高的金属则得到保护^[1-2]。在金属表面涂覆有机涂层,可以有效阻挡氧原子、氯离子等侵蚀性粒子与金属接触,防止金属发生腐蚀反应,从而显著提高金属材料的使用寿命^[3-4]。由于电化学阻抗谱(EIS)技术适用于高阻抗体系的测试,同时能够提供涂层电容、涂层电阻、电荷转移电阻等丰富的涂层和基底金属腐蚀的电化学信息,使得EIS成为研究涂层劣化和失效机理的重要技术手段^[5-11]。

胡吉明等^[12]使用EIS技术研究了LY12铝合金/环氧涂层电极在不同浓度NaCl溶液中的阻抗模型,发现涂层吸水过程决定了金属/溶液界面的电化学阻抗。陈刚等^[13]也通过EIS技术研究了有机硅/SiO₂涂层在3.5% NaCl溶液中的劣化过程,发现有机硅/SiO₂涂层具有良好的耐腐蚀性。然而,EIS技术的局限性在于其只能提供涂层/金属界面的平均信息,无法准确获得涂层局部区域的具体信息。特别是在破损涂层的腐蚀行为研究中,EIS只能反映破损处的腐蚀信息,而涂层其他区域的电化学信息则被掩盖。丝束电极(WBE)技术的出现,弥补了测试技术上的不足,成为研究涂层局部劣化机理的重要技术手段,它由一系列规则排列且彼此分开的微电极组成,每根电极丝既可单独进行电化学测试,又能根据需要进行组合测试。与其他传统电化学技术相比,WBE的显著优点是能够在复杂的表面条件下直接获得局部电化学信息^[14-19]。

Tan等^[20]首次使用WBE技术研究了涂层下碳钢的腐蚀行为,证明了丝束电极技术是研究金属腐蚀不均匀性的有效工具。刘杰等^[21]也联合使用WBE技术和EIS技术研究了涂层下碳钢的腐蚀行为,发现丝束电极总阻抗谱的响应反映了涂层缺陷最严重区域的电极过程特征。WBE技术能够准确获得电极表面的

电位和电流分布,而EIS技术能够获得丰富的涂层/金属界面和基底金属腐蚀的电化学信息,两种技术手段的结合使用有助于深刻理解有机涂层的劣化过程和失效机理。文中结合WBE和EIS技术研究了浸泡在海水中的环氧涂层的劣化过程,分析了涂层整体和局部区域的电流分布以及电化学阻抗谱信息。同时对比研究了碳钢、铜合金区域涂层阻抗模型的变化,获得了碳钢与铜合金发生电偶腐蚀时对涂层性能影响的准确信息。

1 实验

1.1 电极制备

丝束电极由50根Q235碳钢丝及50根B10铜合金丝组成,直径均为1.5 mm,电极丝之间彼此绝缘。用环氧树脂将100根电极密封成10×10矩阵,不同电极之间的距离为1 mm,制备好的丝束电极如图1所示,其中1[#]—50[#]电极碳钢电极,51[#]—100[#]电极为铜合金电极。实验前,用200[#]—1000[#]水磨砂纸逐级

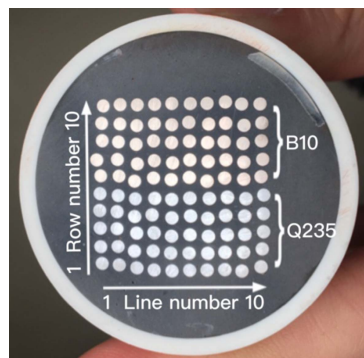


图1 丝束电极照片
Fig.1 Photo of the WBE

打磨电极表面，随后依次用无水乙醇和去离子水清洗，吹干后备用。使用玻璃棒在电极表面涂刷铁红酚醛防锈底漆，在室温下静置 7 d，使其充分固化，待涂层完全固化后，使用 AR-932 测厚仪（连云港金升科技有限公司）测量涂层厚度，为 $(200\pm 10)\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.2 EIS 测试

采用 CHI660E 电化学测试系统（上海辰华仪器有限公司）进行 EIS 测试，正弦波信号幅值为 20 mV，测试频率范围为 $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ 。电解池采用经典的三电极体系，辅助电极为直径 4 mm 的铂铌丝，参比电极为饱和甘汞电极（SCE）。为了获得涂层整体以及碳钢与铜合金表面涂层的阻抗信息，分别将 1[#]—100[#]、1[#]—50[#]、51[#]—100[#]电极进行了组合测试。本次实验所使用的电解液为烟台本地的天然海水，其性质见表 1。采用 ZSimpWin 3.30 和 Origin 8.0 对数据进行处理。

表 1 天然海水的性质
Tab. 1 Properties of the natural seawater

Dissolved oxygen/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	Salinity/%	Conductivity/ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
5.98	8.13	3.24	48.21

1.3 WBE 测试

采用 CST520 丝束电极电位电流扫描仪（武汉科斯特仪器股份有限公司）进行 WBE 测试。不进行电化学测试时，100 根电极彼此连接，以使电子自由流动。进行局部电流测量时，将单根电极断开，其余 99 根电极短接，测量此单电极与其他 99 根电极之间的电偶电流。当单根电极完成电流测试后，电极会自动重新连接到剩余电极，剩余电极依次重复相同的测试程序。所测电流数据通过 Surfer 10.0 作图。

2 结果与讨论

2.1 电极表面电流密度分布和电极总阻抗谱响应演化

不同浸泡时间的丝束电极表面的电流密度分布如图 2 所示。其中正值代表阳极电流密度，对应基底金属的溶解过程；负值代表阴极电流密度，对应溶解氧的还原反应。阴极的氧还原反应不会造成金属的腐蚀，反而生成的 OH⁻会在金属表面形成一层保护膜保护金属。但 OH⁻在涂层/金属界面的过量累积会形成强碱性的腐蚀环境，降低涂层与金属之间的结合

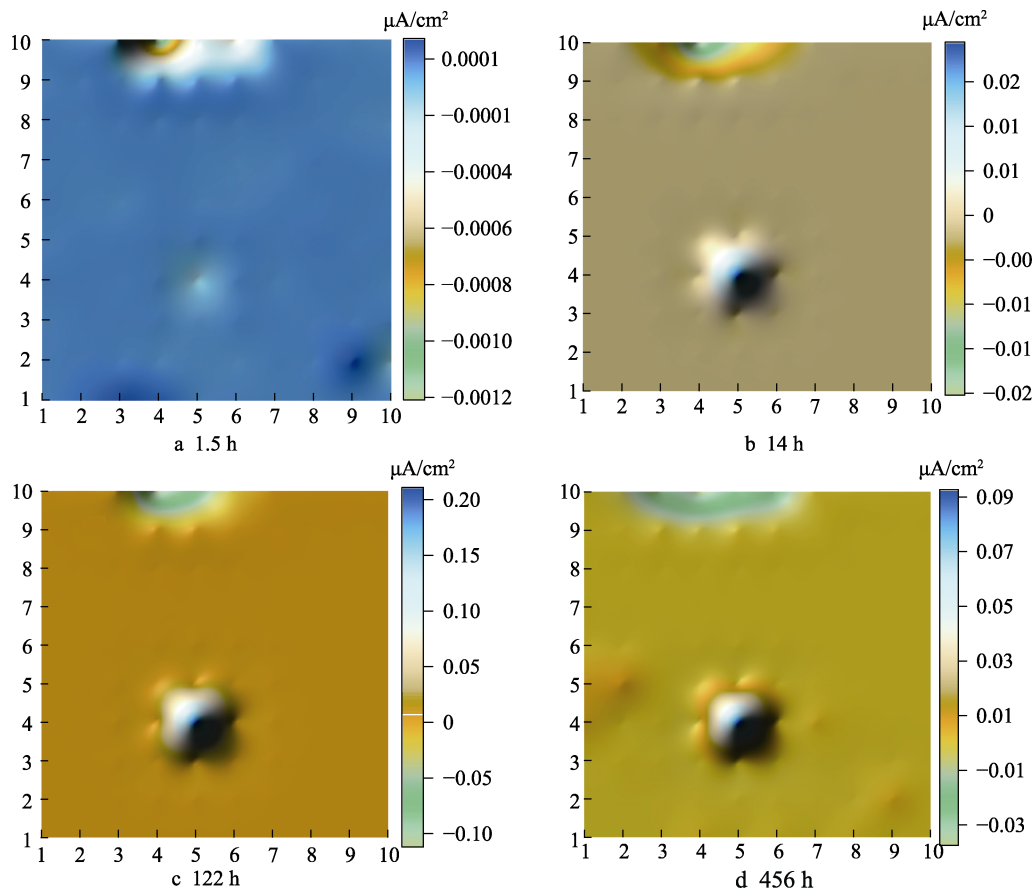


图 2 不同浸泡时间下丝束电极表面的电流密度分布
Fig.2 Current density distributions of the WBE with different immersion times

力,导致涂层从金属表面剥离,这也是造成基体金属腐蚀的重要原因^[22]。

如图 2a 所示,当浸泡 1.5 h 时,由于浸泡时间较短,丝束电极表面大部分区域的电流密度接近 0,位于丝束电极边缘的 93[#]、94[#]、95[#]电极出现了量级较小的阴极电流峰。如图 3a 所示,此时 EIS 响应表现为一个具有高阻抗的单容抗弧,阻抗值为 $3.7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层保护性能良好。浸泡 14 h 时,丝束电极表面的电流密度分布如图 2b 所示,35[#]电极处出现阳极电流峰,电流密度为 $0.019 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,这说明 35[#]电极处的涂层存在微小缺陷。随着浸泡时间的增加,水和 O_2 、 Cl^- 等侵蚀性粒子通过缺陷处逐渐渗入涂层内部,导致涂层局部区域出现了相对较大的阳极电流。同时,位于丝束电极边缘的 96[#]电极处出现了新的阴极电流峰。由图 3a 可知,此阶段涂层阻抗值下降至 $5.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层防护性能有所下降。随着浸泡时间延长至 122 h,35[#]电极处阳极电流密度增大至 $0.21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。如图 3b 所示,此时 EIS 曲线表现为双容抗弧。高频区的时间常数来自涂层电容和涂层电阻的贡献,而低频区的时间常数则来自双电层电容和金属发生腐蚀反应的电荷转移电阻的贡献^[23-24]。当阻抗谱出现第二个时间常数时,说明水已经到达涂层/金属界面,涂层下金属开始发生腐蚀。图 2d 为浸泡 456 h 后丝束电极表面的电流密度分布,35[#]电极的电流密度下降至 $0.071 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,

此阶段涂层的阻抗值出现了增大的现象,第二个时间常数消失。电流密度下降和阻抗增加的原因可能是腐蚀产物堵塞了涂层缺陷处的微孔通道,阻止了水的渗入,延缓了涂层的劣化^[25]。第二个时间常数的消失可能是因为此阶段与涂层阻抗相对应的时间常数和与涂层/金属界面电化学反应相对应的时间常数数量级比较接近,难以分辨^[26]。19[#]、37[#]、42[#]电极出现新的阳极电流峰,说明随着浸泡时间的增加,涂层缺陷增多,水不断到达涂层/金属界面,基底金属腐蚀加剧。92[#]电极处也出现了新的阴极电流峰。由电流密度的分布结果可知,电流密度较大的阴极电流峰在大部分实验周期内出现在丝束电极边缘处,这与 Tan^[27]等使用 WBE 技术研究碳钢局部腐蚀时所发现的现象一致,其原因是在涂层/金属界面发生的阴极还原反应需要消耗海水中的溶解氧: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 。因此丝束电极表面不同位置的电极存在溶解氧的“竞争效应”。92[#]—96[#]电极所在的第 10 行铜合金位于丝束电极的边缘区域,此处溶解氧的“竞争效应”最弱,溶液的氧含量相对充足,从而导致较大阴极电流峰的出现。

浸泡 456 h 后,丝束电极表面的涂层形貌如图 4 所示。由图 4 可知,35[#]电极处出现了明显的锈点,而 47[#]电极处的腐蚀较轻微。这是因为 35[#]电极在大部分实验周期内表现为阳极电流峰,涂层劣化及基底金属腐蚀最为严重。同时可以看到,93[#]、94[#]、95[#]、96[#]电极处涂层出现了明显的剥离现象。涂层产生剥离的原因是:在整个实验过程中,93[#]、94[#]、95[#]、96[#]电极较早地出现了阴极电流峰,在阴极电流的作用下,涂层/金属界面发生了溶解氧的还原反应。其反应产物 OH^- 在涂层/金属界面不断富集,形成了强碱性的腐蚀环境,破坏了涂层与金属间的结合力,导致涂层从金属界面剥离^[28]。涂层的腐蚀形貌与电流密度分布有良好的对应关系。

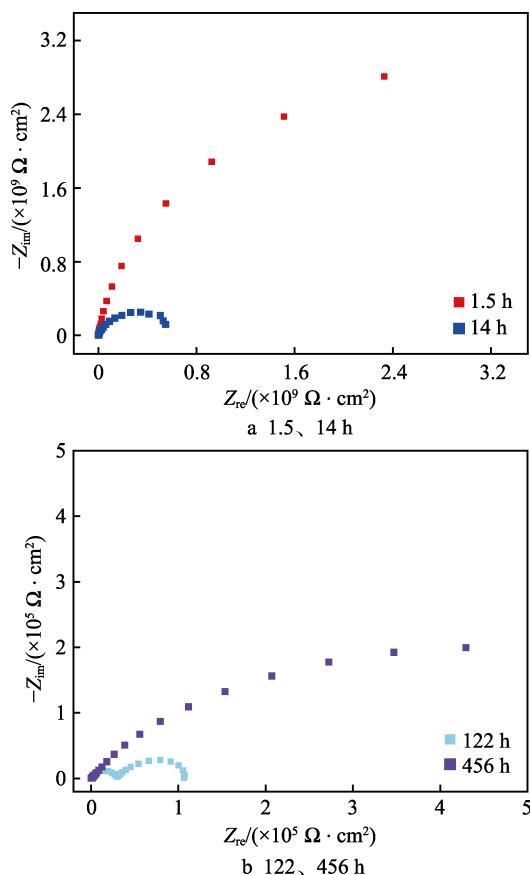


图 3 不同浸泡时间的丝束电极 EIS 响应
Fig.3 EIS of the WBE with different immersion times

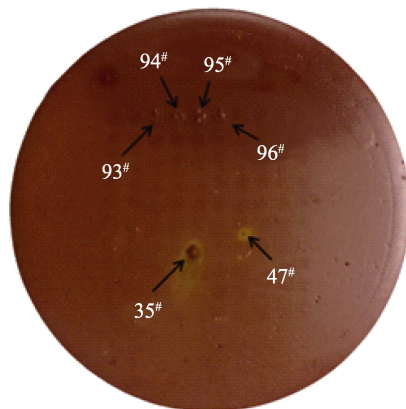


图 4 浸泡 456 h 后丝束电极表面涂层照片
Fig.4 The photo of WBE after immersed for 456 h

2.2 碳钢与铜合金区域涂层的电化学阻抗谱演化

浸泡 14 h 时,碳钢与铜合金区域涂层的 EIS 曲

线如图 5a 所示, 二者的 EIS 响应均表现为一个具有高阻抗的单容抗弧, 阻抗值在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 涂层保持完好。此阶段的 EIS 响应可用图 6a 所示的等效电路进行拟合。为了消除非理想电容对拟合结果造成的影响, 等效电路中的涂层电容和双电层电容采用常相位角元件 CPE 来拟合。其中 R_s 为溶液电阻, C_c 为涂层电容, R_c 为涂层电阻。由图 5b 可知, 浸泡 122 h 时, 碳钢区域涂层的 EIS 响应表现为两个容抗弧, 阻抗模值下降至 $2.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 说明碳钢表面发生了腐蚀反应。该区域涂层的 EIS 响应使用图 6b 中的等效电路进行拟合, 其中 C_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。铜合金区域涂层的 EIS 响应由一个单

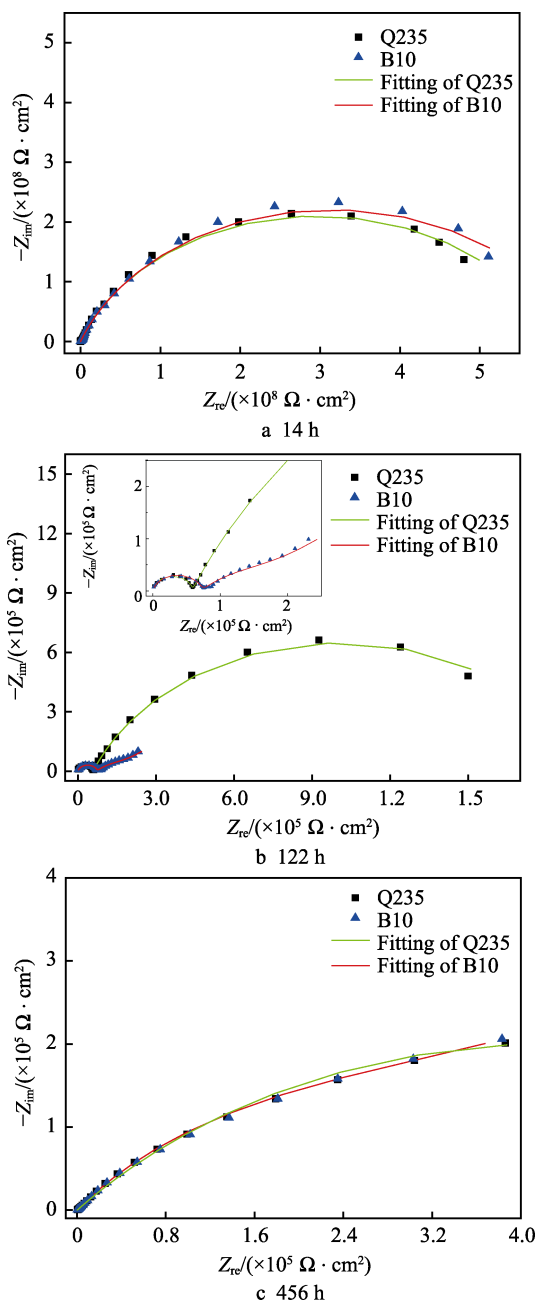


图 5 不同浸泡时间的碳钢与铜合金区域涂层的 EIS 响应
Fig.5 EIS of the coatings on carbon steel and copper alloy surface with different immersion times

容抗弧和一条接近 45° 的扩散尾组成, 阻抗值下降至 $2.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。选择图 6c 中的等效电路能得到较好的拟合效果, 其中 Z_w 代表 Warburg 扩散阻抗。扩散尾的出现是因为涂层局部区域发生了明显的阴极剥离现象, 加快了基底金属的腐蚀, 从而在电极表面形成扩散层, 使得腐蚀反应受传质过程所控制, 同时代表界面腐蚀反应的容抗弧被 Warburg 扩散阻抗所掩盖^[29-30]。与碳钢区域涂层的 EIS 响应相比, 铜合金区域涂层的阻抗值较低, 劣化速度较快。这说明在电偶腐蚀的过程中, 电位较正的铜合金虽然受到碳钢的保护而未发生腐蚀, 但该区域的涂层却在阴极剥离的作用下加速劣化。当浸泡时间延长至 456 h 时, 碳钢区域与铜合金区域涂层的 EIS 响应均可使用图 6d 中的等效电路进行拟合, 其中 Z_o 代表有限层扩散阻抗。此阶段由于涂层已经失效, 代表涂层性能参数的涂层电容 C_c 和涂层电阻 R_c 不再起作用。代表 Warburg 扩散阻抗的扩散尾虽然在阻抗谱中消失, 但并不代表不存在扩散控制过程, 而是扩散的类型可能发生了变化。由于腐蚀产物堵塞了涂层微孔, Warburg 扩散转变为有限层扩散^[31]。

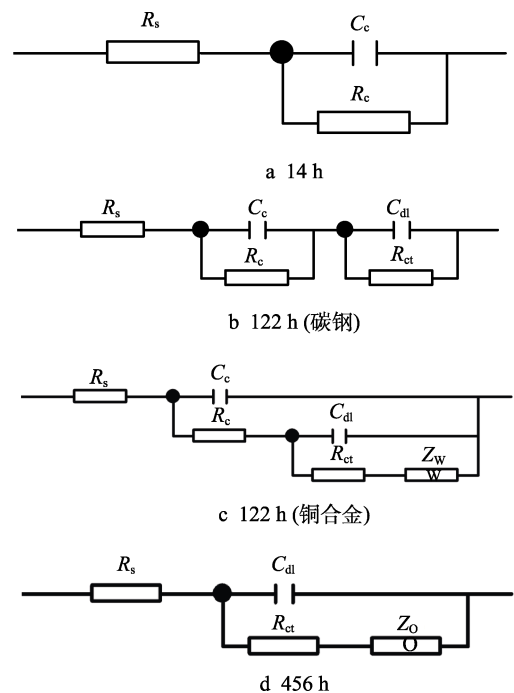


图 6 不同浸泡时间各涂层体系的等效电路
Fig.6 Equivalent circuits of coated system with different immersion times

2.3 涂层下单根电极电流密度随浸泡时间的变化

19#钢电极的电流密度随浸泡时间变化的曲线如图 7 所示。浸泡的前 170 h 内, 由于涂层的良好屏蔽作用, 电流密度接近 0。随着浸泡时间的延长, 电流密度逐渐增大, 最大值为 $-0.018 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 且均为阴极电流。浸泡 456 h 时, 19#电极由阴极电流变为阳极

电流。这是因为 19[#]钢电极在浸泡 194~409 h 期间表现为阴极电流,在阴极电流的作用下 O_2 被还原成 OH^- , OH^- 的富集使得涂层/金属界面形成了强碱性环境,从而使涂层从金属表面剥离。相关研究表明,阴极反应生成的 OH^- 可以使涂层发生阴极剥离区域的 pH 达到 13~14^[22, 32]。由于涂层防护性能下降,从而使得金属发生腐蚀反应,进而导致阳极电流的出现。

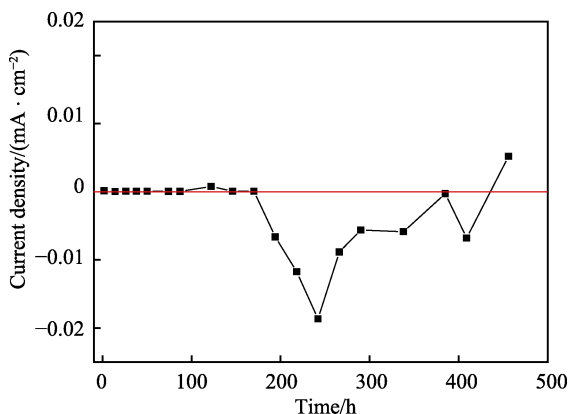


图 7 19[#]电极电流密度随浸泡时间的变化
Fig.7 The current densities of No. 19 electrode with immersion times

94[#]铜合金电极的电流密度随浸泡时间的变化如图 8 所示。在整个实验周期内, 94[#]电极始终表现为阴极电流, 这表明铜合金在碳钢的保护作用下未被腐蚀。随着浸泡时间的增加, 电流密度发生了明显的波动。浸泡的前 100 h 内, 电流密度值较低, 且变化不明显。此后电流密度发生明显波动, 最大值为 $-0.73 \mu A/cm^2$ 。在浸泡 388 h 后, 电流密度波动减小, 这可能是因为铜合金表面富集的 OH^- 使金属表面生成了一层由 Cu_2O 和 $Cu_2O \cdot H_2O$ 组成的保护膜, 使金属进入了钝化状态^[33]。

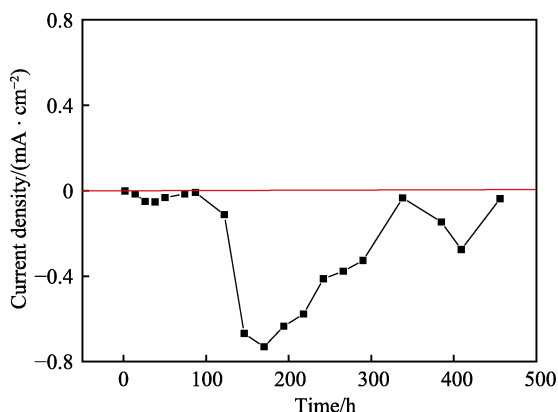


图 8 94[#]电极电流密度随浸泡时间的变化
Fig.8 The current densities of No. 94 electrode with immersion times

3 结论

1) 涂层下碳钢与铜合金在海水中发生电偶腐蚀

时, 碳钢作为阳极被腐蚀, 铜合金作为阴极被保护, 但铜合金区域的涂层由于发生了阴极剥离而加速劣化。

2) 在涂层劣化过程中, 碳钢区域涂层的缺陷处成为腐蚀反应的阳极区, 而主要的阴极区位于铜合金的边缘区域, 这与溶解氧的“竞争效应”有关。

3) 涂层下碳钢区域电流发生由阴极向阳极的极性转换现象。由于阴极还原反应使涂层/金属界面形成强碱性环境, 加速了涂层从金属表面剥离, 使得基底金属被腐蚀, 从而导致阳极电流的出现。

参考文献:

- [1] GLASS G K, ASHWORTH V. The corrosion behaviour of the zinc-mild steel galvanic cell in hot sodium bicarbonate solution[J]. Corrosion science, 1985, 25(11): 971-983.
- [2] 王春丽, 吴建华, 李庆芬. 海洋环境电偶腐蚀研究现状与展望[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(5): 417-420.
WANG Chun-li, WU Jian-hua, LI Qing-fen. Current status and prospects of research on galvanic corrosion in marine environment[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2010, 30(5): 417-420.
- [3] 周立新, 程江, 杨卓如. 有机涂层防腐性能的研究与评价方法[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 375-377.
ZHOU Li-xin, CHENG Jiang, YANG Zhuo-ru. Methods for study and evaluation of anticorrosion performance of organic coatings[J]. Corrosion science and protection technology, 2004, 16(6): 375-377.
- [4] 萧以德, 张三平. 金属和有机涂层在海水环境中的腐蚀与保护性能[J]. 材料保护, 1995, 28(12): 3-5.
XIAO Yi-de, ZHANG San-ping. Corrosion and protection properties of metal and organic coatings in seawater[J]. Materials protection, 1995, 28(12): 3-5.
- [5] LIU J, LI X B, WANG J, 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(7): 1075-1081.
- [6] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99-104.
ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Study and evaluation on organic coating by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Corrosion & protection, 1998, 19(3): 99-104.
- [7] BIERWAGEN G P, TALLMAN D E. Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties[J]. Progress in organic coatings, 2001, 41(4): 201-216.
- [8] ZHU C F, XIE R, XUE J H, et al. Studies of the impedance models and water transport behaviors of cathodically polarized coating[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(16): 5828-5835.
- [9] WANG Z D, LI J, WANG Y, et al. An EIS analysis on corrosion resistance of anti-abrasion coating[J]. Surfaces and interfaces, 2017, 6: 33-39.
- [10] 孙志华, 蔡建平, 刘明, 等. 金属/有机涂层体系环境失效的电化学研究方法[J]. 装备环境工程, 2007, 4(4): 1-5.
SUN Zhi-hua, CAI Jian-ping, LIU Ming, et al. Review on electrochemical investigation methods of environmental failure at metal /organic Interface[J]. Equipment environmental engineering, 2007, 4(4): 1-5.

- [11] MONTAZERI S, RANJBARA Z, RASTEGAR S. A study on effects of viscoelastic properties on protective performance of epoxy coatings using EIS[J]. *Progress in organic coatings*, 2017, 111: 248-257.
- [12] 胡吉明, 张鉴清, 曹楚南. 铝合金表面环氧涂层中水传输行为的电化学阻抗谱研究[J]. *金属学报*, 2003, 39(5): 544-549.
HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. EIS studies of water transport in epoxy coatings coated on LY12 aluminum alloys[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2003, 39(5): 544-549.
- [13] 陈刚, 刘光明, 姚敬, 等. 有机硅/SiO₂ 杂化涂层电化学阻抗研究[J]. *表面技术*, 2008, 37(6): 47-50.
CHEN Gang, LIU Guang-ming, YAO Jing, et al. Study on the electrochemical impedance spectroscopy of silicone/SiO₂ hybrid coating[J]. *Surface technology*, 2008, 37(6): 47-50.
- [14] WANG Y H, LIU Y Y, WANG W, et al. Influences of the three-phase boundary on the electrochemical corrosion characteristics of carbon steel under droplets[J]. *Materials and corrosion*, 2013, 64(4): 309-313.
- [15] WANG Y H, WANG W, LIU Y Y, et al. Study of localized corrosion of 304 stainless steel under chloride solution droplets using the wire beam electrode[J]. *Corrosion science*, 2011, 53(9): 2963-2968.
- [16] MUSTER T H, BRADBURY A, TRINCHI A, et al. The atmospheric corrosion of zinc: The effects of salt concentration, droplet size and droplet shape[J]. *Electrochim acta*, 2011, 56(4): 1866-1873.
- [17] TAN Y J. Experimental methods designed for measuring corrosion in highly resistive and inhomogeneous media[J]. *Corrosion science*, 2011, 53(4): 1145-1155.
- [18] TAN Y J, YU S T. The effects of inhomogeneity in organic coatings on electrochemical measurements using a wire beam electrode. Part I[J]. *Progress in organic coatings*, 1991, 19(1): 89-94.
- [19] LIU J, ZHANG L W, MU X L, et al. Studies of electrochemical corrosion of low alloy steel under epoxy coating exposed to natural seawater using the WBE and EIS techniques[J]. *Progress in organic coatings*, 2017, 111: 315-321.
- [20] TAN Y J, YU S T. The effects of inhomogeneity in organic coatings on electrochemical measurements using a wire beam electrode. Part II[J]. *Progress in organic coatings*, 1991, 19(3): 257-263.
- [21] 刘杰, 王伟, 王佳. 结合 EIS 和 WBE 技术研究环氧涂层劣化[J]. *材料科学与工艺*, 2013, 21(5): 33-39.
LIU Jie, WANG Wei, WANG Jia. Evaluation of the deterioration of epoxy coating by EIS and WBE techniques[J]. *Materials science & technology*, 2013, 21(5): 33-39.
- [22] LENG A, STRECKEL H, HOFMANN K, et al. The delamination of polymeric coatings from steel part 3: Effect of the oxygen partial pressure on the delamination reaction and current distribution at the metal/polymer interface[J]. *Corrosion science*, 1998, 41(3): 599-620.
- [23] WANG B, Li X B, LIU J, et al. Comparison of atmospheric corrosion behavior of Al-Mn and Al-Zn-Mg-Cu alloys in a tropical coastal environment[J]. *Materials and corrosion*, 2018, 69: 888-897.
- [24] SYKES J M, XU Y. Electrochemical studies of galvanic action beneath organic coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2012, 74(2): 320-325.
- [25] 赵洪涛, 陆卫中, 李京, 等. 模拟流动海水条件下无溶剂环氧防腐涂层的失效行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2016, 28(5): 397-406.
ZHAO Hong-tao, LU Wei-zhong, LI Jing, et al. Failure behavior of solvent-free epoxy coating in simulated flowing sea water[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2016, 28(5): 397-406.
- [26] 胡吉明, 张鉴清, 谢德明, 等. 环氧树脂涂覆 LY12 铝合金在 NaCl 溶液中的阻抗模型[J]. *物理化学学报*, 2003, 19(2): 144-149.
HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, XIE De-ming, et al. Impedance models of epoxy coated LY12 aluminum alloys in NaCl solution[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2003, 19(2): 144-149.
- [27] TAN Y J. Wire beam electrode: A new tool for studying localised corrosion and other heterogeneous electrochemical processes[J]. *Corrosion science*, 1999, 41(2): 229-247.
- [28] BI H C, SYKES J. Cathodic delamination of unpigmented and pigmented epoxy coatings from mild steel[J]. *Progress in organic coatings*, 2016, 90: 114-125.
- [29] 张伟, 王佳, 赵增元, 等. 电化学阻抗谱对比研究连续浸泡和干湿循环条件下有机涂层的劣化过程[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2011, 31(5): 329-335.
ZHANG Wei, WANG Jia, ZHAO Zeng-yuan, et al. Comparing the degradation process of organic coatings under continuous soaking and dry-wet circle conditions using EIS[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2011, 31(5): 329-335.
- [30] 刘华剑, 有机涂层下船用钢电偶腐蚀规律研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
LIU Hua-jian. The investigation of galvanic corrosion under the organic coating on sheep steel[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [31] 丁锐, 桂泰江, 蒋建明, 等. 应用 EIS 研究改性无溶剂环氧防腐涂层的防护性能和腐蚀特征[J]. *真空科学与技术学报*, 2017, 37(2): 165-176.
DING Rui, GUI Tai-jiang, JIANG Jian-ming, et al. Electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion behavior of solvent-free epoxy coatings on steel substrate[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2017, 37(2): 165-176.
- [32] KOEHLER E L. The mechanism of cathodic disbondment of protective organic coatings-aqueous displacement at elevated pH[J]. *Corrosion*, 1984, 40(1): 5-8.
- [33] 何建波, 李学良, 林建新. 铜在浓碱溶液中的阳极钝化膜[J]. *中国有色金属学报*, 1997, 7(1): 48-51.
HE Jian-bo, LI Xue-liang, LIN Jian-xin. The anode passivation film of copper in a concentrated alkali solution[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 1997, 7(1): 48-51.