

# 干热大气环境中涂层材料失效行为研究进展

李慧艳<sup>1</sup>, 方月华<sup>2</sup>, 肖葵<sup>1</sup>, 何刚<sup>2</sup>, 郭春云<sup>2</sup>, 董超芳<sup>1</sup>, 李晓刚<sup>1</sup>

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083
2. 新疆吐鲁番自然环境试验研究中心, 新疆吐鲁番 838200

**摘要** 西部干热大气环境中, 涂层材料的腐蚀磨损失效行为直接关系到各种机械、车辆等的使用寿命。西部沙漠干热大气环境的典型特点是昼夜温差大、紫外线辐射强度高、沙尘量大风速大等, 这种恶劣的环境对涂层材料的耐蚀性提出更高的要求。本文根据西部地区典型气候特征, 结合相关研究报道, 主要介绍了近几年国内外学者对高温差、高辐照、高沙尘等恶劣自然环境对涂层材料的破坏作用的研究进展, 并总结出3种环境条件下涂层材料的失效机制。高温差条件下, 涂层材料的主要失效机制为涂层和基体膨胀系数改变、涂层组织结构改变, 以及发生热腐蚀等; 高辐照条件下涂层材料的主要失效机制为涂层材料分子吸收能量发生降解; 高沙尘条件下涂层材料的主要失效机制为风沙切削挤压变形等。本文综述了干热大气环境下涂层材料的失效行为研究进展, 以期涂层材料在干热大气环境中的服役行为为进一步研究提供数据支持。

**关键词** 大气; 涂层; 腐蚀; 磨蚀; 失效

**中图分类号** TG174.4

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.34.014

## Progress of Failure Behavior of Coatings in Hot and Dry Atmosphere Environment

LI Huiyan<sup>1</sup>, FANG Yuehua<sup>2</sup>, XIAO Kui<sup>1</sup>, HE Gang<sup>2</sup>, GUO Chunyun<sup>2</sup>, DONG Chaofang<sup>1</sup>, LI Xiaogang<sup>1</sup>

1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2. Xinjiang Turpan Natural Environmental Test Research Center, Turpan 838200, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, China

**Abstract** In the western dry and hot atmosphere environment, the corrosion and abrasion behavior of coatings has a direct bearing on the service life of all kinds of machinery, vehicles and others. The western desert environment is characterized by the large temperature difference between day and night, the high UV strength, and the large amount of dust, which poses a high requirement with respect to the corrosion resistance of coatings. This paper reviews the research progress related with the corrosion and abrasion of coatings in bad natural environments of high temperature difference, high irradiation intensity and large quantities of dust. The following conclusions are drawn. In the high temperature difference environment, the failure is mainly due to the changes in the expansion coefficient and the structural changes of the coatings. In the high irradiation intensity environment, the failure is mainly due to the coating materials degradation because of their molecule absorption energy. In the dust environment, the failure is mainly due to the coating materials deformation under the actions of sand cutting and compression. This review may help the further research of the service behavior of coatings in dry and hot atmosphere environment.

**Keywords** atmosphere; coating; corrosion; abrasion; failure behavior

### 0 引言

随着西部大开发的进行, 一些基础建设和重大工程建设

对材料的耐蚀性要求日益提高。应用材料在恶劣的干热沙漠环境中的腐蚀数据及服役行为规律的研究, 为西部建设的发

收稿日期: 2012-09-18; 修回日期: 2012-10-31

基金项目: 国家科技基础条件平台项目(2005DKA10400)

作者简介: 李慧艳, 博士研究生, 研究方向为金属材料腐蚀与防护, 电子信箱: lihuiyan0802@126.com; 董超芳(通信作者), 教授, 研究方向为金属材料腐蚀与防护, 电子信箱: cfdong@ustb.edu.cn

展提供有效的数据支持。然而,裸材的耐蚀性相对有限,涂层材料的高耐蚀性弥补其不足,在工程建设中得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。

对于涂层材料,太阳辐照、大气相对湿度以及大气中Cl<sup>-</sup>污染物对其老化破坏起着极为重要的作用<sup>[3-5]</sup>。西部的拉萨、敦煌等地区,典型的气候特征是海拔高、太阳辐射强度大、气温较高、湿度较小且风力较大<sup>[6-7]</sup>。这种高辐照、高温差、高沙尘、低湿度的复合环境,对涂层材料的耐蚀性提出了更高的要求。已有研究表明,沙漠大气环境虽然干燥、少雨,但由于空气尘降物中的盐类物质较高,Cu、Zn、Al、不锈钢和金属涂层的腐蚀破坏反而比中、东部的湿热、亚湿热城市大气严重<sup>[8]</sup>。

表1列出了典型干热沙漠地区的主要气候特征。年平均最高气温都超过40℃,全年日照时数超过3000h,约为青岛等湿润海洋气候的2倍,而年降雨量却仅为青岛的1/10。这些地区环境恶劣,涂层材料腐蚀和磨蚀等失效现象亟待解决。国内外研究涂层材料在干热大气环境中的服役行为方面取得一定进展,以期为西部建设提供数据支持。本文主要综述了干热大气环境中涂层材料腐蚀与磨蚀行为研究进展。

表2 东西部典型地区敦煌和武汉地区2004年全年温度变化(单位:℃)

Table 2 The temperature changes in Dunhuang and Wuhan in 2004 (Unit: °C)

月份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
敦煌	-7.5	-1.1	6.2	16.0	19.8	24.0	25.8	22.7	17.5	8.2	1.6	5.4
武汉	3.8	10.9	12.0	18.9	22.0	24.7	29.2	27.8	24.5	18.5	13.5	6.7

敦煌和武汉地区全年温度变化。可以看出,敦煌地区全年温度变化远高于武汉地区。

高温对涂层材料的破坏作用主要表现在:由热应力失配引起的失效、由界面处缺陷和热生长氧化物引起的失效等。高温能加快大多数反应的速度,从而加速涂层材料的降解,加速基体的腐蚀。方华等<sup>[9]</sup>以Q235为基体,采用电弧喷涂技术喷涂铝涂层,并采用浸泡法和电化学测试方法研究了铝涂层在3.5%NaCl溶液中阻抗谱随温度的变化规律,结果表明在25—85℃,随温度升高,腐蚀产物溶解度升高,涂层中孔隙处的腐蚀产物不断溶解,使涂层孔隙变大,铝涂层氧化膜对腐蚀介质的隔离能力减弱,涂层电阻降低,腐蚀介质入侵,加剧腐蚀的进行。

温度交替大幅变化,对涂层的影响主要表现在以下方面:(1)温度高低交替变化,反复改变涂层与基体的膨胀系数,在反复的“热胀冷缩”过程中,使涂层与基体发生开裂或者涂层形成裂纹并不断扩展;(2)温度升高或者降低,涂层组织结构发生变化,高分子链断裂或者重新交联,从而从本质上改变了涂层的成分,造成涂层失效;(3)温度差异较大时,超出涂层的使用温度,使涂层发生氧化或热腐蚀等<sup>[11-13]</sup>。

Kalin等<sup>[14]</sup>通过PVD/CVD方法在钢球和磁盘表面沉积a-C:H涂层加TiN夹层,并通过摩擦试验研究了该涂层在20、80、150℃3种温度条件下加入基油和1%减磨剂的基油后

表1 典型的干热沙漠地区的气候特征

Table 1 Climatic characteristics of the typical hot and dry desert areas

地点	年平均 最高气温 /°C	年平均 最低气温 /°C	全年日照 时数/h	年降雨量 /mm	年蒸发量 /mm
敦煌	40	-24	3247	40	2486
吐鲁番	47	-30	3200	17.7	3600
若羌	43	-21	3103	26	2845
凤凰城	40	7	3876	20	—

## 1 温度对涂层材料失效行为的影响

中国西部干热地区,昼夜、四季温差较大,极端最高温度超过40℃,极端最低温度约-25℃,温差达到几十度,这种恶劣的高温差环境对涂层的耐蚀性能提出更高的要求<sup>[9]</sup>。无论温度过高或者过低,都会严重破坏材料性能。表2为2004年

的摩擦性能,研究发现涂层在室温发生氧化,说明在较低温度下,涂层也能与添加剂发生反应。在较高温度下,极压添加剂与涂碳层互相作用,生成一个摩擦层,其硫/磷比率为有添加剂条件下的1/4。随温度升高,涂层摩擦力增大,磨损程度加重。而加入环氧树脂或者抗磨损添加剂,磨损程度减轻。

Lin等<sup>[15]</sup>采用气体等离子喷涂技术,以不锈钢为基底,制备了纳米与传统含3%TiO<sub>2</sub>的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层,并通过摩擦试验研究对比两种涂层从室温到600℃的性能特点,结果表明室温时两种涂层磨损表面都形成了一层TiO<sub>2</sub>保护层,磨损率较低;而温度升高,两种涂层的磨损表面脆性破坏加重。随温度升高,涂层的耐蚀性下降。但在高温区,纳米涂层的磨损率小于传统涂层,纳米涂层具有更好的耐磨性和机械性能,故涂层的显微结构对其耐蚀性产生重要影响。

Nusier等<sup>[16]</sup>对ZrO<sub>2</sub>涂层进行200—1200℃的高温热循环试验,分别进行25次、50次、75次热循环试验后发现随着循环次数的增加,TGO层厚度增大,裂纹生长明显且数量明显增多。而温度较低会促使涂层中的杂质形成熔点较低的硫酸盐共晶物,从而降低出现热腐蚀的温度区间。

## 2 辐照强度对涂层材料失效行为的影响

西部地区紫外线辐射强度较高,部分地区达到4级以上,而且日照时数较长,平均年日照时数约3200h。这对涂层材料

的抗光老化性能提出更高的要求。太阳光主要由可见光、红外光和紫外光组成,虽然紫外光只占太阳光的 3%,但其能量较高,对涂层材料的破坏作用非常严重。所以,高辐照环境对涂层材料的影响作用主要表现为紫外线照射对涂层材料的破坏。涂层材料应用过程中发现,紫外线照射下,涂层使用一段时间后会发生失光、褪色、泛黄、开裂甚至脱落等失效现象。其主要机制是紫外线具有的能量为 314—419kJ/mol,而一般化学键离解能量为 167—418kJ/mol,涂层分子吸收光能,发生能级跃迁,最终分子链断裂,涂层老化降解。紫外线破坏了涂层的光滑度和光泽,导致表面粗糙,疏水性下降,水分子的入侵从而加速腐蚀的发展<sup>[17]</sup>。

Asmatulu 等<sup>[18]</sup>进行了纳米复合涂层紫外线暴露试验,结果显示纳米复合涂层在紫外线照射下暴露 0d 时,涂层与水的接触角在 85°—89°之间;而暴露 16d 后,接触角大大减小,甚至低至 11°,此时涂层吸收更多的水分,促进腐蚀的进行,提高材料的降解率。而且暴露更长的时间,涂层出现微裂纹,发生严重破坏。而加入碳纳米管(MWCNT),能填补涂层缝隙,有效封锁紫外线,从而阻止微裂纹的产生。

朱永华等<sup>[19]</sup>研究了纳米 TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸涂层的抗紫外光作用,结果表明在一定范围内,随着纳米 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,纳米复合涂层对紫外光的吸收率呈上升趋势,抗紫外线性能增强。其主要原因在于通过表面改性作用,使纳米 TiO<sub>2</sub> 在紫外照射的过程中表现出低的光催化活性,从而对紫外光有很好的散射作用和吸收作用。

Mallegol 等<sup>[20]</sup>研究了镀锌钢板在自然暴露条件下和普通实验室加速腐蚀试验条件下的腐蚀情况,结果发现,自然条件下钢板表面起泡,而实验室条件下不起泡。在实验室加速实验条件下,外加紫外照射,钢板表面起泡,说明紫外线对镀锌涂层腐蚀破坏作用显著。

### 3 沙尘对涂层材料失效行为影响

西部地区另一典型气候特征为沙漠型气候。沙漠地区的高风沙环境对涂层的破坏作用严重,主要表现为风沙流冲蚀磨损的破坏过程。首先,沙漠地区的尘土分为砂土和浮土两类。而砂土颗粒较大,通常在发生大沙尘的天气,在高风速带动下,对暴露在外的涂层材料产生冲击破坏作用。浮土比砂土更细更黏,浮土的物质成分主要是高硬度的石英和斜长石,其余为方解石、绿泥石、云母等。浮土地带车辆周围空气的含尘浓度极大,距地面越高空气含尘浓度越小而尘土中细尘所占比例越大,浮土对车辆和工程机械的磨损更为严重。

然而,不同风沙流速和角度对涂层的破坏作用也不同。风沙流速度越大,涂层的冲蚀失重量越大,近似呈指数关系。风沙流角度对涂层的磨蚀也有影响。在低角度冲蚀下,涂层主要受微切削和裂纹萌生、扩展共同作用,所以要求涂层有更高的硬度;而在高角度冲蚀下,涂层主要受冲蚀挤压变形作用,所以对涂层具有更高的韧性。大多涂层具有低强度高

韧性,故在低角度下,受切削作用磨损更严重<sup>[21]</sup>。

郝负洪等<sup>[21]</sup>提出了适合于钢结构涂层冲蚀磨损程度评价计算公式:

$$\omega_t = \omega_a + \omega_c = \frac{1}{2} \frac{m_s (v \sin \alpha)^2}{\eta} + \frac{m_s (v \cos \alpha)^2 \sin n \alpha}{\phi} \quad 0 < \alpha \leq \alpha_0 \quad (1)$$

$$\omega_t = \omega_a + \omega_c = \frac{1}{2} \frac{m_s (v \sin \alpha)^2}{\eta} + \frac{m_s (v \cos \alpha)^2}{\phi} \quad \alpha_0 < \alpha \leq \frac{\pi}{2} \quad (2)$$

式中, $\omega$  为磨损程度; $m_s$  为冲蚀试件的有效沙尘质量,g; $v$  为风速或流速; $\alpha_0$  为最大磨蚀临界角; $n$  为无量纲常数; $\eta$  为变形冲蚀磨损能耗系数,cm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>; $\phi$  为切削冲蚀磨损能耗系数,cm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>。利用公式可以分析计算不同条件下涂层的冲蚀磨损质量损失,为风沙环境中钢结构涂层评价提供有效手段。

新疆地区使用的沙漠车发动机,存在严重的磨粒磨损问题。马雪丽等<sup>[22]</sup>按照 GB/T 1768—79(89)实验标准对氯磺化聚乙烯涂料、氯化橡胶涂料、高氯化聚乙烯涂料和脂肪族聚氨酯涂料进行耐磨实验,结果发现聚氨酯涂料中的氨酯键中的氢原子使高分子链间形成了氢键,从而提高了涂膜的耐磨性和韧性。

Rossi 等<sup>[23]</sup>研究了沙漠中的沙粒对有机涂层防腐性能的影响,结果表明磨蚀程度与沙粒的形状尺寸有关。沙粒尺寸越大,沙粒中方解石含量越少,磨损破坏程度越严重;沙粒形状呈圆滑趋势,其磨损破坏越轻;沙粒越粗糙,磨损划痕越不均匀。

### 4 结语

高温差条件下,涂层的失效机制主要是:涂层与基体的膨胀系数改变,使涂层与基体发生开裂或者涂层形成裂纹并不断扩展;温度升高或者降低,涂层组织结构发生变化,造成涂层失效;超出涂层的使用温度,使涂层发生氧化或热腐蚀等。高辐照条件下,涂层的失效机制主要是:涂层分子吸收光能,发生能级跃迁,最终分子链断裂,涂层老化降解。高沙尘条件下,涂层的失效机制主要是:风沙流对涂层的微切削作用和冲蚀挤压变形作用。

西部地区,在新型太阳能电池领域、风能发电领域、石油管道等方面涂层材料都得到广泛应用。而涂层材料的服役行为,直接关系到各重大工程的寿命。为此,各界研究者正在努力解决涂层材料在干热环境中的腐蚀和磨蚀问题。

### 参考文献 (References)

- [1] Song F M. Predicting the chemistry, corrosion potential and corrosion rate in a crevice formed between substrate steel and a disbonded permeable coating with a mouth[J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 107—115.
- [2] Zhao W, Wang Y, Han T, et al. Electrochemical evaluation of corrosion resistance of NiCrBSi coatings deposited by HVOF[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 184(1): 118—125.
- [3] Tidblad J. Atmospheric corrosion of metals in 2010—2039 and 2070—2099[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 55: 1—6.
- [4] Muharemovic A, Behlilovic N, Turkovic I, et al. Functional relationship

- between cathodic protection current/potential and duration of system deployment in desert conditions [J]. *Advances in Engineering Software*, 2011, 42(6): 359-367.
- [5] Kim H, Mitton D B, Latanision R M. Corrosion behavior of Ni-base alloys in aqueous HCl solution of pH 2 at high temperature and pressure [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 801-809.
- [6] Salman A B, Howari F M, El-Sankary M M, et al. Environmental impact and natural hazards on Kharga Oasis monumental sites, Western Desert of Egypt[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2010, 58(2): 341-353.
- [7] Hamdy H, El-Naby A. High and low temperature alteration of uranium and thorium minerals, Um Ara Granites, south Eastern Desert, Egypt[J]. *Ore Geology Reviews*, 2009, 35(3-4): 436-446.
- [8] 萧以德, 王光雍, 李晓刚, 等. 中国西部地区大气环境腐蚀性及其材料腐蚀特征[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2003, 23(4): 248-255.  
Xiao Yide, Wang Guangyong, Li Xiaogang, et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2003, 23(4): 248-255.
- [9] Smith B J, Warke P A, McGreevy J P, et al. Salt-weathering simulations under hot desert conditions: agents of enlightenment or perpetuators of preconceptions[J]. *Geomorphology*, 2005, 67(1-2): 211-227.
- [10] 方华, 程靖, 彭立涛, 等. 热喷涂铝涂层在 3.5%NaCl 溶液中阻抗谱随温度变化规律的研究[J]. *科学技术与工程*, 2011, 11(15): 3417-3421.  
Fang Hua, Cheng Jing, Peng Litao, et al. *Science Technology and Engineering*, 2011, 11(15): 3417-3421.
- [11] 杨文冬, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 高温防护涂层的研究进展及发展趋势[J]. *材料保护*, 2009, 42(1): 40-43.  
Yang Wendong, Huang Jianfeng, Cao Liyun, et al. *Materials Protection*, 2009, 42(1): 40-43.
- [12] Krumpiegel T, Meerkamm H, Fruth W, et al. Amorphous carbon coatings and their tribological behaviour at high temperatures and in high vacuum[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120-121: 555-560.
- [13] Capek J, Hreben S, Zeman P, et al. Effect of the gas mixture composition on high-temperature behavior of magnetron sputtered Si-B-C-N coatings[J]. *Surface and Coatings*, 2008, 203(5-7): 466-469.
- [14] Kalin M, Roman E, Vizintin J. The effect of temperature on the tribological mechanisms and reactivity of hydrogenated, amorphous diamond-like carbon coatings under oil-lubricated conditions[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(7-8): 3644-3652.
- [15] Lin X, Zeng Y, Ding Cn, et al. Effects of temperature on tribological properties of nanostructured and conventional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3wt% TiO<sub>2</sub> coatings [J]. *Wear*, 2004, 256(11-12): 1018-1025.
- [16] Nusier S Q, Newaz G M, Chaudhury Z A. Experimental and analytical evaluation of damage processes in thermal barrier coatings[J]. *Solids and Structures*, 2000, 37(18): 2495-2506.
- [17] 韩文礼, 徐忠萃, 王雪莹, 等. 紫外线对有机涂层的破坏机理及应对措施[J]. *石油工程建设*, 2007, 33(2): 18-20.  
Han Wenli, Xu Zhongping, Wang Xueying, et al. *Petroleum Engineering Construction*, 2007, 33(2): 18-20.
- [18] Asmatulu R, Mahmud G A, Hille C, et al. Effects of UV degradation on surface hydrophobicity, crack, and thickness of MWCNT-based nanocomposite coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(3): 553-561.
- [19] 朱永华, 王书亮, 姚敬华, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸涂层的抗紫外光作用[J]. *功能材料*, 2005, 36(10): 1607-1612.  
Zhu Yonghua, Wang Shuliang, Yao Jinghua, et al. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(10): 1607-1612.
- [20] Mallegol J, Poelman M, Olivier MG. Influence of UV weathering on corrosion resistance of prepainted steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 61(2-4): 126-135.
- [21] 郝负洪, 邢永明, 杨诗婷. 风沙环境下钢结构表面涂层冲蚀行为与侵蚀机理研究[J]. *摩擦学学报*, 2010, 30(1): 26-31.  
Hao Yunhong, Xing Yongming, Yang Shiting. *Tribology*, 2010, 30(1): 26-31.
- [22] 马雪丽, 金兰, 胡延新. 沙漠油田用外防腐涂料的筛选 [J]. *油气田地面工程*, 1995, 18(3): 47-48.  
Ma Xueli, Jin Lan, Hu Yanxin. *Oil-Gasfield Surface Engineering*, 1995, 18(3): 47-48.
- [23] Rossi S, Deflorian F, Risatti M. Reduction of corrosion protection properties of organic coatings due to abrasive damage produced by natural sands[J]. *Wear*, 2006, 261(7-8): 922-931.

(责任编辑 朱宇)

· 学术动态 ·



## “2013 年全国高分子学术论文报告会”征文

由中国化学会高分子学科委员会主办, 东华大学承办的“高分子, 让生活更美好”——2013 年全国高分子学术论文报告会将于 2013 年 10 月 12—16 日在上海举行。

**征稿范围:** 高分子合成; 高分子理论、计算与模拟; 高分子结构与性能; 高分子表征; 分子组装与超分子聚合物; 功能高分子; 光电功能高分子; 医用高分子; 生物高分子与天然高分子; 高分子复合体系; 先进纤维; 高性能树脂; 阻燃高分子; 高分子加工与成型; 高分子与工业; 高分子教育。

**截稿日期:** 2013 年 6 月 15 日。

**联系电话:** 021-67792954, 021-67792362。

**电子邮箱:** polymer2013@dhu.edu.cn。

**大会网站:** www.polymer.cn/polymer2013/。